

ぬれ・表面張力を用いる流体制御とその工学的応用

宇都宮大学工学部応用化学科 佐藤正秀

1. はじめに

最近の超撥水（油）性・超親水（油）性材料開発の進展とともに、消費者の目に触れる商品にも表面ぬれ性制御技術を応用したものが数多く出現している。例えば、フッ素化シランカップリング処理による超撥水性自動車フロントガラス、光触媒酸化チタン薄膜をコートした曇らない洗面鏡、超疎水性材料と排水溝の幾何学形状を巧みに組み合わせた水切れの良いユニットバス床材、表面ラフネス効果による超撥水・非着雪性の高分散疎水性シリカナノ粒子含有塗膜などがすぐに思いつく。

一方、液体表面近傍の濃度差あるいは温度差に起因する表面張力差により発生する流れ（マランゴニ対流）は、界面攪乱などで化学工学でも馴染みの深い現象であるが、ぬれ現象と異なり、この現象を積極的に生かしたものは、消費者向けの商品はもとより、一般人には目立たない？工業プロセスにおいてもほとんどない。その数少ない例の一つが、Philips社の Leenaars らが開発したマランゴニ乾燥(Marangoni drying)[1]である。これは半導体 Si ウェハ洗浄プロセスの最終乾燥工程で、IPA 蒸気を固 (Si ウェハ) -液 (超純水) 界面に吹き付けて、メニスカスから液バルクへ向かう濃度差マランゴニ対流を発生させることで、ウェハ表面の Na イオン等の水溶性残留物量の著しい低減を実現したプロセスであり、Intel の CPU に代表される 90nm 以下の超微細リソグラフィーを実現可能にした、数多くの「隠れた」要素技術のうちの一つである。

ところで、このマランゴニ乾燥は、超親水性といっても過言ではない半導体 Si ウェハ基板表面での固液界面現象の応用であった。また濃度差マランゴニ効果の例としてよくあげられる「酒の涙」(tear of wine)現象も、学生がよく行く居酒屋の内壁に油性の汚れが残っているコップではなく、良く教育されたウエイターがいる高級バーで丁寧に洗われ内壁が親水性になったワイングラスでみられる現象である。これらの例からもわかるように、ある系におけるマランゴニ効果発現の有無や程度の違いは、対象液体が接する固体表面ぬれ性の違いに大きく影響される場合が多い。そしてこのことを積極的に応用すれば、表面ぬれ性の制御によってマランゴニ効果の程度も制御でき、またおのおの単独では流体ハンドリングに用いるのには弱く不安定であっても、うまく組み合わせると相乗的效果により流体ハンドリングに適用出来る強く安定な効果を生み出す可能性がある。

我々はこのような考えに基づいて、ここ 10 年近く表面ぬれ性と表面張力制御による流体ハンドリングの可能性について検討を行ってきた。ここでは、以下に示す 3 つの研究：

1. 微小重力環境でのぬれ／表面張力利用による液滴移動操作, 2. 蒸気凝縮熱伝達係数の大幅な改善がはかれるぬれ性勾配をもつ銅表面の創製, 3. 表面張力異常性を増幅する金属ナノ粒子分散水溶液系の開発とヒートパイプへの応用, のそれぞれについて内容と結果などを報告する。

2. ぬれ性勾配・温度勾配を有する表面改質基板上での液滴の挙動 [2, 3]

シランカップリング試薬による表面改質反応を制御することで, 表面改質基濃度に2次元的空间分布をもたせた固体表面を Chemical gradient surface と呼ぶ。この表面は, そもそもはタンパク質や細胞等のバイオマテリアルと基板表面との相互作用を把握するために考え出されたものであるが [4], 1992 年に Chaudhury と Whitesides が n-decyltrichlorosilane(DTS)との反応で形成された疎水性改質基濃度勾配により表面ぬれ性の勾配をもたせた Si 基板上で, 水滴がぬれ性勾配に沿って自発的に運動することを報告し [5], 重力や外部からのエネルギーの供給の必要がない流体ハンドリングの可能性が示された。1997 年に東北大学反応科学研究所 (現多元物質科学研究所) から宇都宮大学に転任した当初に私が所属した故 遠藤 敦教授の研究室では, この Chaudhury らの研究に着目し, 東北大学工学部鈴木 睦教授 (現名誉教授) の研究室と微小重力環境での流体ハンドリングへの適応可能性について共同研究を行っていた [6]。そこで, この研究を発展させた形で, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltrichlorosilane(PDTS)との反応によりぬれ性勾配を形成させたガラス基板で, 航空機による短時間 (20 秒程度) 微小重力環境下での単一液滴の挙動について検討を行った [2, 3]。

Fig. 1 に温度勾配を有する親油性 Octadecyltrichlorosilane(ODS)処理ガラス基板と疎油性 PDTS 処理ガラス基板でのシリコンオイル液滴の挙動を示す。親油性 ODS 処理面では気-固-液 3 相接触線が拡張する抵抗が非常に小さく, 非常に弱い温度差マランゴニ対流でも, 表面張力の小さな高温部から大きな低温部へ液滴が拡張していく。一方, 疎油性(前進接触角=63 度)PDTS 処理面では, 拡張抵抗が ODS 処理面よりも大きく, 液表面近傍で生じた流れはそのまま液下部に潜り込んでいき, 液は静止したままであった。これらの結果より, 疎液性面ではぬれ性勾配を, 親液性面では温度勾配をそれぞれ利用すれば, 液滴の長距離・高速の移動が可能になることが予想される。Fig. 2 に PDTS 勾配および温度勾配と PDTS 勾配を同時に与えたガラス表面でのシリコンオイル液滴の挙動を示すが, 温度勾配と PDTS 勾配を共に有する表面の液滴移動速度は, 液滴表面の温度差により生じる表面張力差対流により液滴が拡張され両端の接触角差が大きくなるために, 濡れ性勾配のみを有する表面におけるそれと比べて著しく増加した。

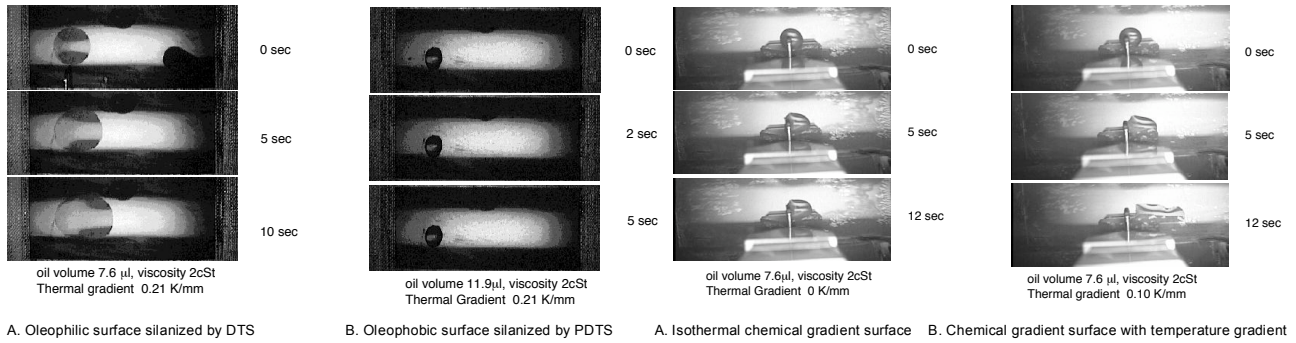


Fig. 1 Effect of surface wettability on the motions of droplets induced by temperature gradient.

Fig. 2 Motion of the droplet on the surface with wettability gradient.

3. ぬれ性勾配をもつ銅表面の創製と蒸気凝縮伝熱面への応用[7, 8]

蒸発・凝縮の相変化を伴う伝熱工学では、古くから伝熱面のぬれ性の違いが蒸発・沸騰熱伝達係数に大きな影響を与えることが知られており[9]、前項で示したぬれ性勾配、温度勾配下での液滴移動現象の、長寿命蒸気滴状凝縮伝熱面への応用が考えられる。Chaudhuryらは ODS 処理でぬれ性勾配をもたせた Si 蒸着銅表面での蒸気凝縮熱伝達係数を実測し通常の滴状凝縮面以上の伝熱効率の向上がはかれることを示した[10]。しかしながら彼らの用いた方法では、熱伝導性の低い Si 膜を銅表面へ導入することが必要である。そこで我々は、彼らとは別の発想／原理によるぬれ性勾配をもつ長寿命蒸気滴状凝縮銅伝熱面の開発を試みた。すなわち、表面ラフネスの違いにより表面ぬれ性が変化する現象[11]に着目し、電解還元とチオール自己組織化膜(SAM)被覆により、銅表面にぬれ性勾配を形成させる新規な方法を提案した[7]。この表面のぬれ性は、電解還元の進行度および被覆されるチオールの種類を変えることによって制御可能であった。ぬれ性勾配をもつチオール被覆銅表面は、電解還元により表面ラフネスの分布をつけた酸化膜フリーの銅表面へ、ただちに疎水性の 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanethiol(PFDT)および親水性の Mercuptoethanol(MEO)のエタノール溶液を塗布することで形成が可能であった。さらに、この表面を用いて水蒸気凝縮実験を行った結果、周囲の小液滴との合一により成長した凝縮水滴が、高い疎水性を有する領域から親水部へ向かって自発的に移動した。

この現象は、熱交換器やヒートパイプなど、気-液相変化を含む伝熱操作における、伝熱促進への適用可能性があるものと考えられる。そこで次に、表面／界面張力勾配による液滴移動の応用として、ぬれ性勾配をもつ銅冷却伝熱面への、凝縮水滴またはエタノール／水混合液滴の挙動について検討を行った[8]。先に示したと同様の方法で作成した、疎液性から親液性にいたるぬれ性勾配をもつ表面での蒸気凝縮の可視化実験結果を Fig. 3 に示す。これより、初期に発生した多数の微小液滴が、互いの合一、成長を経てある程度大きくなった後に、より親水性の高い箇所へ移動する様子がわかる。また、Fig. 4 に示す凝縮熱伝達係数の測定より、この表面は単純な疎液性表面よりも高い伝熱能力を有することがわ

かった。

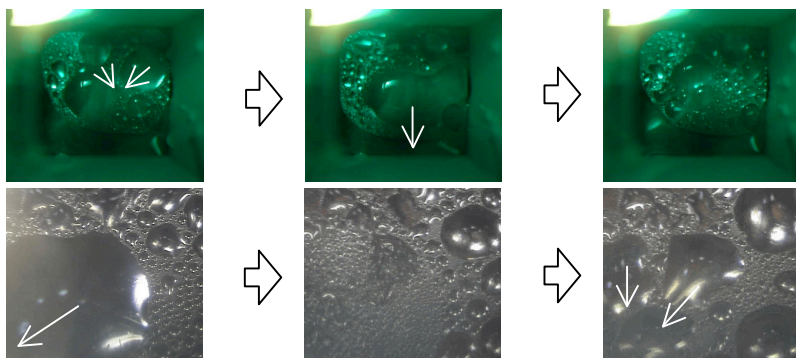


Fig. 3. Motion of condensate droplets on PFDT-MEO covered copper surface with wettability gradient ($C = 0.53$).

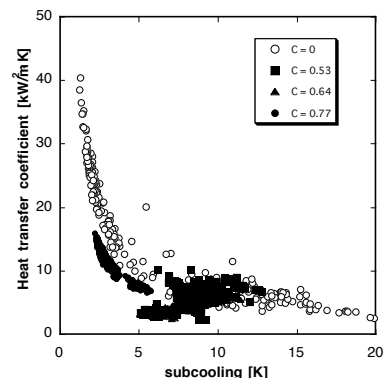


Fig. 4. Heat transfer characteristics of PFDT-MEO coated copper condensing surface.

Nano-Self-Rewetting 流体[12-14, 21-23]

前述のように、相変化を伴う伝熱操作へのチオール SAM 膜に代表される表面改質技術の利用は、伝熱素子の小型・高性能化実現に有用と考えられる。しかしながら、車のウィンドウ撥水剤やワックスの例を考えればすぐわかるように、「撥水・親水（液）効果はどのくらい持つのか？」という質問に、「1年」と答えることは出来ても、「10年」とは答えることが出来ないのが現状である。そこで、相変化を伴う伝熱操作においても、1. で示した微小重力実験と同様に、ぬれの効果に加えて表面張力の効果により伝熱効率の向上が図れれば、現実の系に対応出来る程度の安定な高効率伝熱面を構築できるのではないか？この考えに沿って「表面」だけではなく「流体」にも着目すると、出てくる答えが阿部により開発された Self-rewetting 流体[15]である。通常の液体は温度増加とともに表面張力が減少するが、C4 以上の長鎖アルコール類や塩化アルキルアンモニウムの水溶液では、その表面張力がある温度で最小値をとり、それ以上では温度とともに増加することが知られている[16-18]。この流体の表面近傍で発生するマランゴニ流れの方向は、通常とは逆の低温部→高温部であり、伝熱面の低温部から高温部に自発的に供給可能な熱輸送流体が出来る可能性がある。これを Self-rewetting 流体と呼び、ヒートパイプ作動液などへの応用が検討されている[11, 15]。

一方、数十 nm 以下の粒子径をもつ金属超微粒子のコロイド分散溶液が優れた熱輸送特性を有することが 1995 年に Choi により実験的に明らかにされ、このようなコロイド分散系をナノ流体(nano-fluid)と名付けて以来 [19]、種々の金属/金属酸化物超微粒子を含むナノ流体の伝熱特性とヒートパイプなどの伝熱素子への応用が検討されている。

この2つの流体を組み合わせれば、微小領域における熱/物質輸送促進に適用出来る、低温部から高温部への自発的流れの発生可能なナノ流体の創製の可能性がある。そこで、

我々はまず手始めに、Fig. 5 に示す球状で粒径 5nm 程度の希薄な金／白金ナノ粒子分散水溶液に Butanol (BuOH)や Dodecylammonium chloride (DAC)を添加した系の表面張力(γ)の温度(T)依存性を調べた[12, 20, 21]。その結果を Fig. 6 に示すが、正の温度依存性を呈する領域が低温側にシフトし、かつ $d\gamma/dT$ が数〜十倍程度大きくなることわかる。ナノ粒子の粒径分布の温度依存性を動的光散乱によって調べたところ、正の表面張力温度依存性が現れる温度（約 35-40℃）付近で粒子径の急激な変化が生じていることがわかり、この結果からナノ粒子添加による正の表面張力温度依存性の増幅 Fig. 7 に示すような機構で説明出来るものと思われる。現在、銀ナノ粒子分散系[13]やヒートパイプ作動流体としての応用[14, 23]についても検討を行っている。

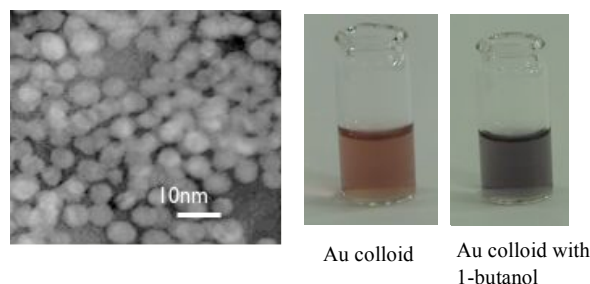


Fig. 5 TEM image and solution colors of borohydride reduced Au colloids.

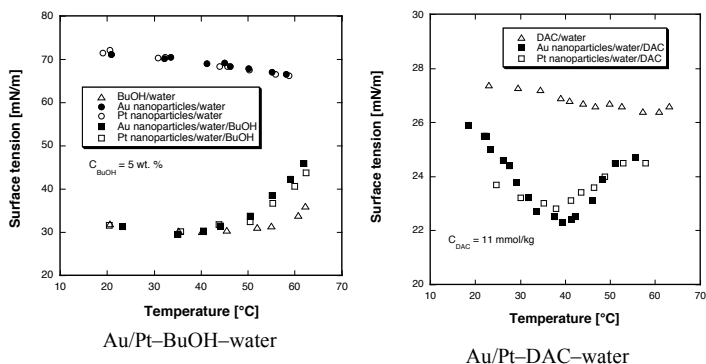


Fig. 6 Surface tension as a function of temperature for Au/Pt nano-fluids containing BuOH/DAC.

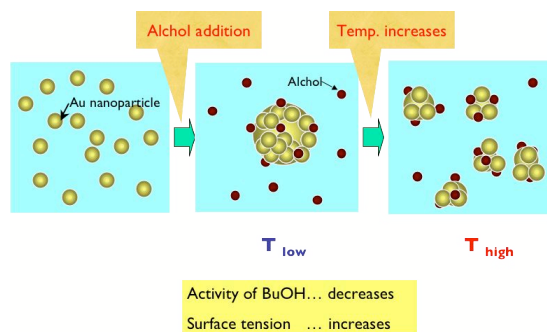


Fig. 7 Tentative mechanism of acceleration of surface tension anomaly induced by Au nanoparticles.

おわりに

我々がこれまでに行なった、ぬれ・表面張力を利用する流体制御とその工学的応用に関する研究について述べた。最後に示した応用例である、ヒートパイプ等のサーマルデバイスは、ノートPCや携帯電話に代表される、最近の超小型でかつ高発熱密度箇所をもつ電子機器を安定に（快適に）使う要素技術となりつつある。産総研など他機関との共同研究を通じて、特異な表面張力現象を利用した高性能サーマルデバイス実用化の一端を担うことが出来れば、望外の喜びである。また、まだ萌芽構想の段階であるが、マイクロリアクタ等の微小空間への流体供給・制御方法にどうにかこうにかして応用することが出来ないか、ということを考えている最中であり、ご意見、ご提案等頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) A. F. Leenaars, H. A. M. Huethorst and J. J. van Oekel : *Langmuir*, **6**, 1701-1703(1990)
- 2) M. Sato, K. Araki, M. Matsuura, K. Hasegawa and A. Endo: *Proc. 2nd Pan-Pacific Basin Workshop on Microgravity Sci.* Paper IF-1123(2001)
- 3) M. Sato, K. Yoshida, R. Kikuta, K. Hasegawa and A. Endo : *Proc. Regional Symp. Chem. Eng. 2001* (2001)
- 4) T. G. Ruardy, J. M. Schakenraad, H. C. van der Mei and H. J. Busscher: *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 3-30 (1997)
- 5) M. J. Chaudhury and G. M. Whitesides : *Science*, **256**, 1539-1541 (1992)
- 6) 鈴木睦, 遠藤敦, 山下善之, 佐藤正秀, 野中利之, 長谷川和寿, 菊田良, 川崎和憲, 太田和男, 多田敏宏, 川崎晴彦: パラボリックフライトー航空機微小重力実験結果報告ー, **8(1)**, 17-25(1997)
- 7) 佐藤正秀, 秋元啓太, 竹内睦, 長谷川和寿, 鈴木昇, 高嶋裕圭, 遠藤敦: 化学工学論文集, **31**, 138-143(2005)
- 8) M. Sato, K. Akimoto, N. Suzuki, Y. Takasaki and A. Endo : *Proc. 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCCHE)*, Kitakyushu, Japan (Oct. 17-21, 2004)
- 9) J. C. Chen : *J. Heat Trans.*, **125**, 549-566(2003)
- 10) S. Daniel, M. J. Chaudhury and J. C. Chen : *Science*, **291** , 633-636 (2001)
- 11) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii; *Langmuir*, **12**, 2125-2127 (1996)
- 12) 佐藤正秀, 飯村兼一, 増山紗織, 古澤毅, 鈴木昇, 高橋美咲 : 特願 2006-44332 号
- 13) M. Sato, W. Matsuyama, M. Takahashi, S. Mashiyama, Y. Kobayashi, K. Iimura, T. Furusawa, K. Hasegawa, N. Suzuki and Y. Abe : *Proc. 8th International Heat Pipe Symposium (8IHPS)*, Kumamoto, Japan(発表予定)(Sep. 2006)
- 14) Y. Abe, K. Tanaka, M. Mochizuki, M. Sato, N. di Frabcescantonio and R. Savino : *Proc. 8th International Heat Pipe Symposium (8IHPS)*, Kumamoto, Japan(発表予定)(Sep. 2006)
- 15) Y. Abe, *Thermal Sci. Eng.*, **12**, 9-18(2004)
- 16) R. Vochten and G. Petre, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 320-327(1973)
- 17) K. Motomura et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 32-38(1981)
- 18) J. G. Legros, *Acta Astronautica*, **13**, 697-703(1986)
- 19) 例えば S. U. S. Choi, *ASME-FED*, **231**, 99-105(1995) など
- 21) 増山紗織, 佐藤正秀, 飯村兼一, 高橋美咲, 古澤毅, 鈴木昇 : 第 58 回コロイド及び界面化学討論会講演要旨集(2006)
- 22) 佐藤正秀, 増山紗織, 飯村兼一, 高橋美咲, 古澤毅, 鈴木昇 : 化学工学会第 37 回秋季大会講演要旨集(2006)
- 23) 阿部宣之 : 日本マイクログラビティ応用学会誌, **23**, 80-87(2006)