

# 研究報告書

## 「ナノ超空間中の流動を利用した吸着と結晶化制御による新機能開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: Easan Sivaniah

### 1. 研究のねらい

ファウリングは触媒表面、バイオ機能表面、熱交換器、分離膜やマイクロ流路デバイスなど他分野において経年劣化の原因となる現象で、表面科学を用いた根本的解決が期待されている。従来は接触角に代表される静的状態の指標を元にした表面設計の戦略が立案されてきた。ところが、ファウリングは液体の流動・拡散にともなうファウラントの固液界面への輸送と付着が本質であって、流体的観点からの考察なしにファウラントの完全な制御は考えられない。幸いなことに近年の表面極近傍の測定技術の進展によって、表面での現象の詳細な追跡が可能になった。本課題では、材料の形状によって表面と内部の流体運動がコントロールできるという発想に基づき研究を進めた。すなわち、どのような流動・流速でも表面に向かって流速がゼロに漸近していく平坦な表面を持つ材料とは異なり、もし適当な形状が表面近傍の流体運動を誘起すれば、表面に近づいても流速がゼロにならず、ファウラントの付着も防ぐことができる。この際、表面の形状で表面直上の流速をコントロールするのみならず、多孔構造で材料内部の流動とそれが外部の流速に及ぼす影響も考慮して研究を進めた。このように動的観点から流動とファウリングの解析を実施し、付着を本質的にコントロールするための材料のデザインに提案を行うことを目標とした。同時に本研究の要求する性能を持つ新規多孔体の開発を進めた。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

ファウリングは流動化における界面-溶液相互作用という描像に基づいて、その解析のために in-situ での測定技術の確立を目指した。環境となる流速測定として全反射蛍光顕微鏡 (TIRF) を用いた粒子流速測定を、また直接ファウラントの付着や物性を測定する手法として QCM を計画した。多孔構造をはじめとする機能性表面のモデルとして表面に数十から数百 nm の凹凸の作製を試みた。コロイドやブロックコポリマーの相分離をテンプレートしたパターンを TIRF の基板となるガラスや QCM の基板となるクォーツ (Qz) の上に作製するより、ガラスや Qz 上の電極に直接ナノリソグラフィによるエッチングを適用してパターン作製を場合に精度が高い測定結果が得られた。作製した表面を流速が制御出来るように設計したセルにマウントして流速測定をおこなったところ平坦な疎水性表面において数十 nm スリップを観測した。パターンとして例えば 150nm 周期のストライプの速度を測定した所、スリップの効果に加えてパターンに誘起された流動を観測することに成功した。同様なパターンを持つ表面に QCM を用いて流動下でのファウラントの付着を測定することに成功した。以上の測定はナノスケールのパターン上の流速・付着現象としては最高精度の結果を達成している。

一方、抗ファウリング効果が期待される新規多孔構造の開発を進めており、その一つとして見出した層状多孔体作製手法 Collective Osmotic Shock(COS)によって、様々な機能を容易に多孔体に付与することに成功した。COS は光で架橋可能な高分子共重合体薄膜に光の定在波のパターンを転写することで部分的かつ周期的に架橋をおこなった後、薄膜を溶媒で膨潤させ選択的に破壊(Crazing)することで周期的多孔構造に変化することを明らかにした。この手法はトップダウンの干渉パターン転写とボトムアップの Crazing による自己組織化を上手く組み合わせた点が多孔構造やフォトニック結晶の作製手法として画期的で、従来の技術と比較してはるかに簡単に欠陥の全くない多孔体を短時間で大面積に作製出来る。本手法は単純であるから他分野への応用・展開も容易で、多孔構造を活かした超撥水表面、層状周期性を利用した光学的応用などを初めとする高性能な応用をすでに実現している。

### 研究テーマ1 「ファウリングの in-situ 測定」

顕微鏡を用いて蛍光微粒子の速度を測定することで界面近傍の流速測定が測定できる。特に全反射蛍光顕微鏡(TIRF)を使用すれば光の照射範囲が表面から数百 nm に制限されてバックグラウンド微粒子の発光由来のノイズを低減できる。TIRF 用に凹凸をもつモデル表面の作製手法としてこれまでにボトムアップ型作成手法として溶媒に分散した微粒子を堆積させる手法やブロック共重合体のテンプレートを使用して SiO<sub>2</sub> や TiO<sub>2</sub> 表面を試作した。一方トップダウン型アプローチとして、フォトリソグラフィによって直接ガラス上にパターンを描画することを試みた。ガラス上に製膜したレジストに電子ビームでパターンを描画して、リアクティブイオンエッチング(RIE)をもちいてパターンをガラスに転写した。図 1(a)は 100nm のストライプ状の溝を 200nm 周期で作製したものである。流速測定に十分な 3mmx4mm という大面積にほとんど欠陥も無くパターンを作製することに成功した。その両方の表面を用いて速度測定を比較した結果、ボトムアップ型の材料は基準点となる表面の高さが長周期でゆらぎ、液体の深さと流速の関係を計算する目的では誤差が大きくなることが判明した。一方トップダウン型では高さの誤差が十分に抑制されて十分な精度が得られることが分かった。

そのトップダウン型パターン上の流速測定を行い、平坦な面上の流速と比較した(図 1(b))。X 軸は表面からの距離で、元のガラスの表面を原点として溝状パターンの底面はマイナスになる。パターンは 50nm のストライプ状の溝が 150nm 周期を持ち流速に平行もしくは垂直に配置されたもので、ストライプと平坦の両表面とも接触角測定では完全濡れを示した。両表面上のチャンネルの流量は等しい。実線のフィッティングの外挿によると、平坦面上は  $z=30\text{nm}$  で流速がゼロになりスリップが存在しない事を示す。一方ストライプ上の流速は約 100nm の slip length を観測した。溝がある表面は「元の表面」と「溝の底面」の二重の底面を持つ。溝の内部にはプローブである 100nm の蛍光微粒子は侵入出来ないが、フィッティングの外挿によって速度は計算できる。図 1(b)では「表面」で流速が  $6\ \mu\text{m/s}$  程度を示し、 $z=-100\text{nm}$  付近で速度がゼロになることが分かる。これは溝の深さ 100nm のスケールと一致して、表面の形状の効果が確認できる。もう一つのストライプが垂直なほうはスリップの効果に加えてパターンに誘起された特徴的な流動プロファイルを確認できる。我々の知る限り、数百 nm のパターンを mm オーダーで作製して、粒子流速法で測った初めての結果である。

ファウリング測定のための QCM フローセルの開発に成功した。このセルは流速、温度制御機

能や顕微鏡観察用の窓も備えている。TIRF を用いた流速測定と完全に対一に対応する表面を QCM に適応するため、Qz の電極を直接エッチングして電極の金属によってパターンを作製する着想を得た。ナノリソグラフィーの適用によって数十 nm の欠陥の無いパターンを Qz 上の Si 電極に 10x10mm の大面積で作製することに成功した。電極の共振抵抗の増大が懸念されたが問題なく Qz が発振してファウラントの重量測定に成功した。この手法はファウラントの測定のみならず、QCM を用いた表面科学の測定一般に応用可能と考えられる。このセルを使ってファウリングの測定を行った。ファウラントとして PEG や Pluronic F-127 (PEG-PPO-PEG) を測定している。基板の疎水性に比例して PEG と Pluronic 吸着量が増大していることを確認した。続いて多孔体やパターンを持つ表面として本グループの発見した層状多孔構造である COS やブロックコポリマーをテンプレートとしたパターン表面上への Pluronic の吸着量を測定することに成功した。ファウラントがパターンより小さい場合、吸着量が流速に依存しないことを明らかにした。

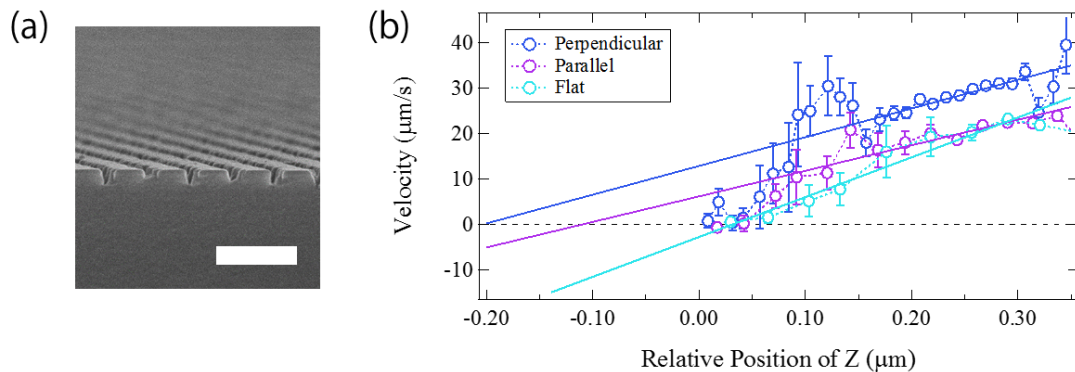


図1 モデル界面上の流速の測定 (a) ナノリソグラフィーによってエッチングされたガラス表面 スケールバーは400nm (b) TIRFを用いた粒子流速法によって測定された平坦な表面とストライプ状パターン上の速度プロファイル

## 研究テーマ2 「新規多孔体作製手法 COS の開発」

Collective Osmotic Shock(COS)は UV 架橋な部分から構成されるブロックコポリマーへの UV 照射と溶媒による膨潤・空孔形成の 2 ステップからなる手法で、最終的に層状の構造を持つ多孔体が作製される。層状の構造が UV 照射による架橋・分解の際に高分子薄膜内に来る定在波に依存するという仮説を立て、その検証を行った (研究成果 1)。UV の波長や入射角度の調節による定在波の周期の変更によって層状多孔体の層間隔が変化することが明らかになった。COS 構造の周期の導入は光の波長という外部場によるトップダウンアプローチで、自己組織化による多孔体に見られるような欠陥が無い。既存の手法と比較して簡単に多孔体を短時間で大面積に作製出来るうえに、UV を照射した領域のみ多孔体に変化するので、フィルムを塗布したあと特定の領域だけに COS 構造を導入できる。COS 構造の応用として、層状の多孔構造を活かして摩擦が進行しても Cassie State が次々と表面が現れる超撥水表面を作製した。また、高度な層状周期性を利用した光学的応用などを実現した。

### 3. 今後の展開

流動下におけるパターン上へのファウリングの研究を進めてきて、これまでに主に流速と付着量の測定技術の開発と、ファウリングの舞台となる表面の作製に重点を置いて研究を進めてきた。今後はより流動とパターンの相関が強く現れると予想されるパターンの大きさとファウリングの大きさが競合する領域でファウリングの研究を進めていく。流速とファウリングの関係を実験的研究にあたって、流速測定と QCM に全く同一のナノ構造を用いることができるのは大きな強みであり、ナノレベルでのファウリングの制御の実現を目指す。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

流動化でのファウリングを解析するという目標を実現するために、in-situでの測定が不可欠であると考えて流速と付着重量の測定技術の開発に挑んだ。数十 nm のパターンをもつ表面における溶液のスリップや、多孔体表面のファウリングと流速の相関などの in-situ 測定に成功した。これによって流速とファウリングの直接比較可能になり、ファウリング研究の足掛かりができた。一方、実際に流速制御による抗ファウリング性の直接的な証拠を観測するには至っていない。しかしながら、本研究で確立した QCM の測定技術は新規性があり、ファウリングのみならず表面科学一般において有用で、研究の継続によって近日中に当初の目標が達成できると確信している。また多孔構造の作製中に、COSが外部場の制御でサイズ制御可能であることとCOSの原理が普遍性をもつことを見出した。これによって COS 構造の作製のために選択できる材料が飛躍的に増えた。したがって本研究は原理の解明から出発したが、その普遍的かつ簡易な性質によって商業的応用の一歩手前まで到達した。現在、COS 構造をマトリックスとして様々な機能をドーピングによって付与する応用研究に取り組んでおり、新規性のある空間空隙構造制御技術として様々な応用が確立できると期待している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

研究開始の比較的早い段階で COS 材料の形成原理を解明し、独自の表面流速計測技術を用いて、アンチファウリングに関する研究成果をまとめました。さらに、その原理を拡張した光学材料としての応用展開にも着手し、COS 材料の新たなポテンシャルを提示し、当初の研究計画を上回る成果が得られました。

研究の進め方においても、研究進展に合わせて方向性をフレキシブルに変更するなど、研究マネジメントを適切に行えたと思います。シンプルな実験で材料の応用可能性を広く示したことも評価に値します。また、件数は多くはありませんが、さきがけ研究者と共同研究が展開され、その成果が論文発表等で結実しています。

今後、一般的な材料への拡張、流路応用や構造色描画など、応用面での研究展開を予定されていますが、COS 材料でなければ達成できない応用事例を示すことが重要になります。既存材料の厚い壁を考えるとハードルは高いと思いますが、辛抱強い応用探索を期待しています。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. J. R. C. Smirnov, M. Ito, M. E. Calvo, C. López-López, A. Jiménez-Solano, J. F. Galisteo-López, P. Zavala-Rivera, K. Tanaka, H. Míguez\* and E. Sivaniah\* (\*corresponding authors), *Adv. Opt. Mater.* **3**, 1633 (2015)
2. B. Ghalei, K. Sakurai, Y. Kinoshita, K. Wakimoto, A. P. Isfahani, Q. Song, K. Doitomi, S. Furukawa, H. Hirao, H. Kusuda, S. Kitagawa, and E. Sivaniah\* (\*corresponding author), *Nat. Energy* **2**, 17086 (2017)
3. Q. Song, S. Jiang, T. Hasell, M. Liu, S. Sun, A. K. Cheetham, E. Sivaniah\*, and A. I. Cooper\* (\*corresponding authors), *Adv. Mater.* **28**, 2629 (2016)
4. S. Jiang, Q. Song, A. Massey, S. Y. Chong, L. Chen, S. Sun, T. Hasell, R. Raval, E. Sivaniah, A. K. Cheetham, and A. I. Cooper, *Angew. Chemie – Int. Ed.* **56**, 9391 (2017)
5. J. Duan, M. Higuchi, J. Zheng, S. I. Noro, I. Y. Chang, K. Hyeon-Deuk, S. Mathew, S. Kusaka, E. Sivaniah, R. Matsuda, S. Sakaki, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 11576 (2017)

### 特許出願

#### (2) 研究期間累積件数: 1 件

#### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

##### 主要な学会発表

1. M. Ito, and E. Sivaniah: Hierarchic Porous Structure by Using Osmotic Shock and UV-Laser Interference, The 10th SPSJ International Polymer Conference, EPOCAL TSUKUBA, Tukuba Japan, Dec. 2-5, 2015
2. 伊藤真陽、Easan Sivaniah: 浸透圧ショックと UV 干渉を利用した階層的多孔構造の作製、東北大学 2015 年 9 月 15 日~17 日
3. Easan Sivaniah: Universal Method of Making Hierarchic Porous Structure by Using Osmotic Shock and UV-Laser Interference, International Symposium Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter, Kyoto university, Kyoto, Japan Sep. 23 - 26, 2015