

アルミニウムの陽極酸化による液滴輸送表面の形成

東京都立大学 都市環境学部
環境応用化学科

教授 柳下 崇

目次

I. 研究の概要	3
II. 研究の成果	32
III. 総括と今後の展望	35
IV. 謝辞	37

I. 研究の概要

Al の陽極酸化による細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナの作製と濡れ性傾斜表面への応用

1. はじめに

濡れ性が連続的に変化した濡れ性勾配を有する表面では、水滴が自発的に濡れ性の低い方から濡れ性の高い方に移動する¹⁻³。このような表面は、液滴輸送のためのポンプがいらぬ分析チップをはじめ様々な応用が期待できる^{4,5}。濡れ性勾配を用いて液滴輸送を行うための基板作製に関する研究はこれまでも様々な手法が提案されている⁶⁻⁸。例えば、Whitesidesらは、基板表面に、密度を連続的に変化させて疎水性分子を修飾すると、濡れ性勾配を有する表面が得られることを報告している⁹。また、Liuらは、リソグラフィ技術を用いて親水性表面と疎水性表面を楔形に形成すると、表面の相対的な濡れ性制御が可能となり濡れ性勾配を形成することができることを明らかにしている¹⁰。このような手法で作製された濡れ性勾配を有する表面に水滴を形成すると、接触角の高い方から低い方に自発的に移動することも確かめられている。しかし、これらの方法では、大面積かつ簡便に濡れ性傾斜表面を作製することが難しく、得られた表面の応用範囲も制限されるといった問題点があった。

基板表面の濡れ性制御を行う手法の一つに、基板表面に微細パターンを形成する手法がある¹¹⁻¹³。微細構造が形成された表面では、フラットな表面と比較して、高い撥水性や親水性を示すことが知られている。また、表面の濡れ性は、基板表面の微細構造に依存して変化するため、表面構造の最適化によって接触角が150度を超える超撥水表面や接触角が5度以下の超親水表面を作製することもできる^{14,15}。これまでも、スパッタ法やゾルゲル法など、様々な方法で微細構造の形成を行い、濡れ性が制御された表面が形成されてきた¹⁶⁻¹⁸。その中でも、金属の陽極酸化法は、シンプルな装置を用いて大面積の基板の処理が可能であるため、金属基板表面の濡れ性を効率的に制御するための手法として有効である。これまでも、Alの陽極酸化によって超撥水や超親水特性を示す表面の形成が可能となることが数多く報告されてきた。Alを酸性電解液中で陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナは、ナノメートルスケールの細孔がハニカム状に配列したナノホールアレイ構造を有しており、陽極酸化条件を変化させることによって、細孔径をナノメートルスケールで精密に制御することが可能である¹⁹⁻²²。陽極酸化ポーラスアルミナが示す濡れ性は細孔径に依存して変化すると考えられるため²³、細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナの作製が可能になれば、濡れ性傾斜表面への応用が期待できる。しかしながら、これまでに、細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナの作製を行った例はなく、その作製プロセスは確立されていない。

本報告では、Alの陽極酸化とウェットエッチングを組み合わせた手法によって細孔径が連続的に変化した陽極酸化ポーラスアルミナの形成を試みた結果について示す²⁴。また、得

られた表面での液滴輸送挙動についての検討も併せて行った。本プロセスによれば、細孔径の精密な制御を行うことで、濡れ性傾斜表面の幅や、接触角変化の範囲も高度に制御可能になると期待でき、基板表面の濡れ性変化の程度が液滴輸送挙動に与える影響について詳細な検討を行うことができる。本報告は、Al の陽極酸化プロセスに基づいて初めて濡れ性傾斜表面の形成と液滴の自発輸送について検討を行ったものである。本手法を用いれば、Al 基盤の表面に簡便に濡れ性傾斜構造の導入が可能になるため、ラボオンチップをはじめ様々な応用が期待できる。

2. 実験

実験プロセスを図1に示す。本研究では、細孔径の精密な制御を行うことを目的に、既報のテクスチャリングプロセスによって理想配列ポーラスアルミナを作製した。理想配列ポーラスアルミナでは、細孔径の均一性が高く細孔配列の欠陥がないため、微細構造が形成された基板表面が示す濡れ挙動を理解する上で理想的な表面であると言える。Al 板を 20 vol% 過塩素酸と 80 vol% エタノールの混合溶液中、浴温 0°C において、 0.1 A cm^{-2} の定電流密度条件下において 4 分間電解研磨を行った。この表面に 500 nm 周期で突起が規則配列したモールドを押し付け、窪みパターンを形成した。表面に形成された各窪みは陽極酸化の際に細孔発生の開始点として機能するため、細孔が理想配列したポーラスアルミナを得ることができる。本実験では、細孔径変化に加えて、表面構造の変化を行うために二種類の方法で陽極

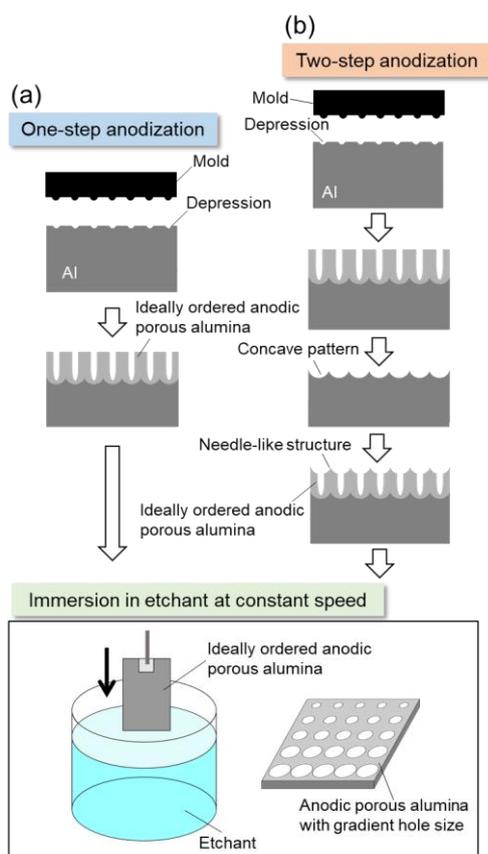


図1 実験プロセス. (a) one-step anodization 法, (b) two-step anodization 法

酸化を行い理想配列ポーラスアルミナを作製した. 一つ目の方法では, テクスチャリングを行った Al 板を, 0.1 Mリン酸, 0 度, 200 Vにおいて 15 分間陽極酸化することで, 表面がフラットな理想配列ポーラスアルミナを得た (図 1 a). もう一つの方法では, 窪み形成を行った Al 板を, 0.1 Mリン酸, 0 度, 200 Vにおいて 10 分間陽極酸化したのち, クロム酸リン酸を用いて得られた酸化皮膜を溶解除去した. この操作によって, ポーラスアルミナの裏面構造に対応したディンプルパターンが表面に形成された Al 板を得た. 酸化皮膜を溶解除去した Al 板に同一条件下で 15 分間再陽極酸化を行い, 表面に大きなラフネスを有する理想配列ポーラスアルミナを得た (図 1 b). この方法で作製されたポーラスアルミナは, 細孔の表面がラッパ状に広がっていることに加え, 3 つの細孔の中心部分が針状にとがった構造を有する. そのため, 一回の陽極酸化で得られる理想配列ポーラスアルミナは表面がフラットであるのに対して, 二回の陽極酸化で得られる理想配列ポーラスアルミナの表面構造は, ラフネスが大きなホールアレー構造となる. 二種類の方法で得られた理想配列ポーラスアルミナは, 10 wt%リン酸水溶液に, ディッピングマシンを用いて一定速度で浸漬させた. ポーラスアルミナの細孔径はエッチング時間を変化させることで制御することが可能であるが, エッチャントに試料を連続的に浸漬することによって試料表面のエッチング時間に傾斜をかけることが可能となるため, 細孔径の連続的な変化を実現できる. 得られた試料は, 1.1 wt%オクタデシルトリクロシランを含む n-ヘキサデカン溶液に 5 分間浸漬し, クロロフォルムとエタノールを用いて洗浄を行った後, 100°Cで 1 時間加熱処理を行うことで疎水化処理を施した. 得られた試料の表面構造は, 電子顕微鏡によって評価した. また, 試料表面の撥水性は, 接触角系を用いて評価した.

3. 結果および考察

図 2 には, one-step anodization と two-step anodization のそれぞれの方法で作製した陽極酸化ポーラスアルミナの SEM 像を示す. 図 2 (a)(b)に示した, 表面の傾斜像及び, 表面部分の断面像より, one-step anodization では, フラットな表面形状を有するナノホールアレー構造が形成されているのに対して, two-step anodization では, 細孔上部がラッパ状に大きく広がっていることに加えて, 3 つの細孔の中心部分に凸構造が形成されてる様子が観察された. このような表面構造の違いは, 陽極酸化に用いた Al の表面構造に大きく依存したものである. 表面から 500 nm 以上深い部分では, どちらの試料も細孔径は 200 nm であり, 内部の構造の違いは見られなかった.

図 3 には, one-step anodization と two-step anodization のそれぞれの方法で作製した理想配列ポーラスアルミナをエッチャントに一定速度で浸漬しエッチングを行った結果を示す. 浸漬速度は, $12 \mu\text{m s}^{-1}$ とした. 理想配列ポーラスアルミナは, その規則構造から構造色を呈するが, エッチャントに試料を一定速度で浸漬した部分では, 色が均一ではなく連続的に変

化している様子が観察された。試料の各部分を SEM 観察した結果、細孔径が連続的に変化

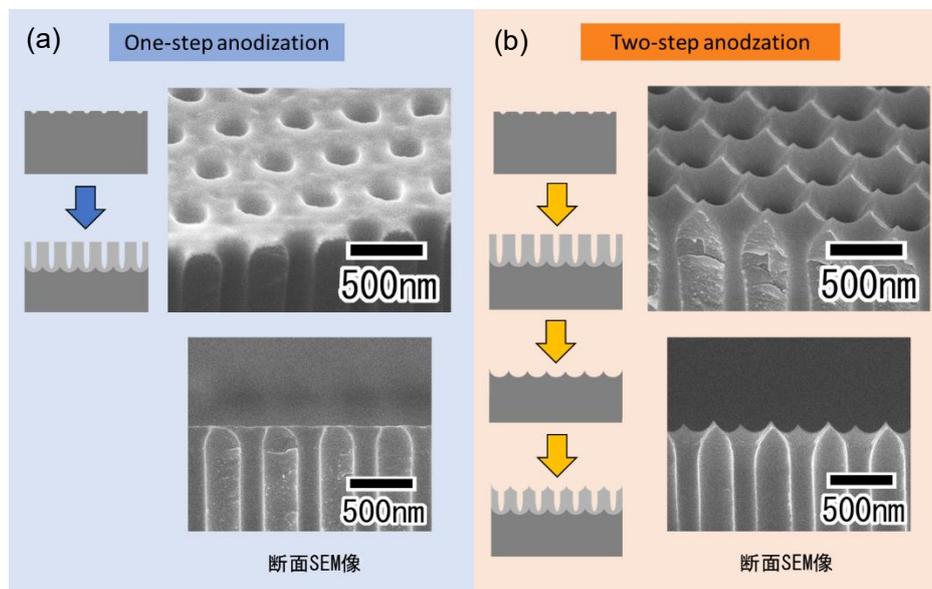


図2 (a)one-step anodization と(b)two-step anodization によって作製した理想配列ポーラスアルミナ

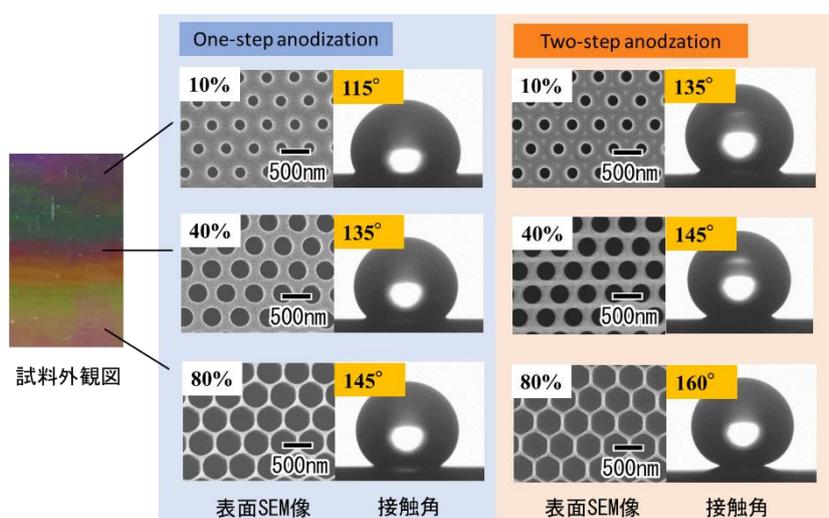


図3 細孔径が連続的に変化した理想配列ポーラスアルミナ

し、表面部分における細孔が占める割合であるポロシティーの値が 10%から 80%まで変化している様子が観察された。3 種類の空隙率を有する試料を別途作製し、水滴の接触角を測定したところ、空隙率の大きい方が、接触角が大きくなり疎水性を示すことが分かった。また、開口率が同じ場合には、two-step anodization 法によって作製した試料の方が、one-step anodization 法で作製した試料に比べて、より高い接触角を示す様子も確認された。これは、two-step anodization で作製した試料の表面ラフネスが、one-step anodization で作製した試料

に比べて大きいためであると考えられる。

図4には、one-step anodization と two-step anodization で作製したそれぞれの理想配列ポーラスアルミナにおける、ポロシティーと水滴の静的接触角の関係を調べた結果を示す。どちらの試料においても、ポロシティーが大きくなるのに伴い、接触角が直線的に増加している様子が観察できる。また、いずれのポロシティーにおいても、two-step anodization で作製した試料のほうが、one-step anodization で作製した試料よりも高い接触角を示す様子が確認された。ポロシティーが大きくなるほど、両者の差が小さくなった理由は、エッチングにより細孔径が拡大されるとともに表面の溶解も進行するため、陽極酸化後に見られた表面ラフネスの差が減少したためであると考えられる。

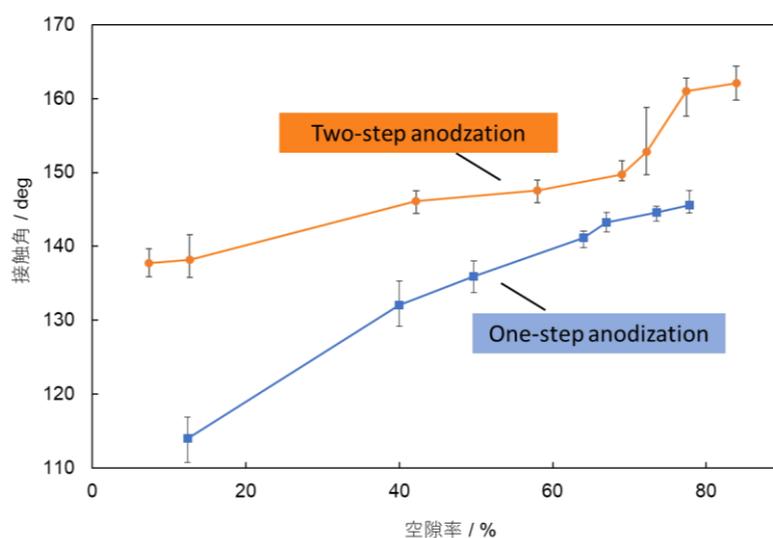


図4 空隙率と接触角の関係

図5には、細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナ表面での水滴の移動挙動を観察した結果を示す。実験には one-step anodization と two-step anodization で作製した試料を用い、濡れ性傾斜の幅は2 mm、ポロシティーの変化は10–80%になるように実験条件を調整した。図5(a)には、各試料の上に形成した水滴の挙動をカメラで動画撮影し、各時間における静止画を切り出した結果である。実験に用いる水滴の量は、7 μ Lとした。図5(a)に示した写真より、どちらの基板上でも、水滴がポロシティーの高い方から低い方に自発的に動いている様子が観察された。この結果は、Alの陽極酸化プロセスが、液滴を自発的に移動させるための濡れ性傾斜表面の形成手法として利用できることを示している。図5(b)には、one-step anodization と two-step anodization で作製した各試料での、液滴の移動距離を測定した結果を示す。両社のポロシティー変化量は揃えてあるが、表面構造の違いから各試料の水滴接触角の変化の様子は異なるものであった。one-step anodization の試料は115–146度、two-step anodization の試料は、137–162度であった。図5(b)より、one-step anodization の試料に比べ、two-step anodization で作製した試料の方が二倍程度、水滴の移動距離が高い様子

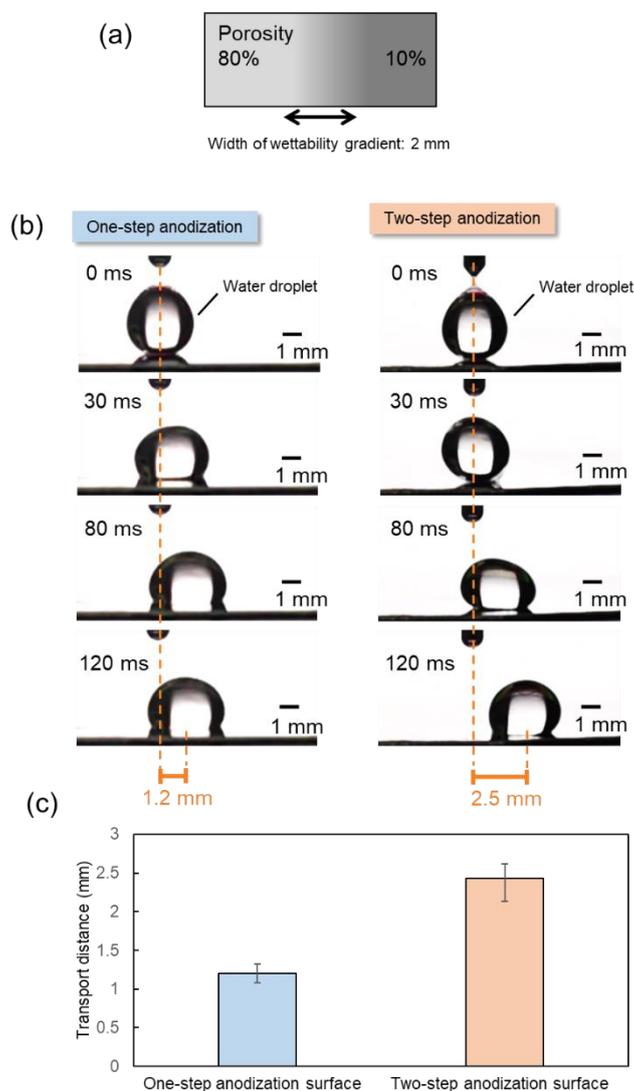


図5 (a) 試料の模式図, (b) 各表面での水滴が自発的に移動する様子, (c) 水滴移動距離の比較

が確認された。この結果は、表面の空隙率が同じであっても、濡れ性変化の様子が異なると、水滴の移動挙動に大きな差が生じることを示している。

図6には濡れ性傾斜表面において水滴接触角の変化量が、水滴移動挙動に与える影響を調べた結果を示す。実験には、図5の実験においてより水滴が移動した two-step anodization の方法で作製した試料を用いた。全ての試料では、細孔径が連続的に変化する幅を 2 mm と固定して、接触角の変化の様子が異なる 3 種類の試料を作製した。エッチャントへの一定速度での浸漬を行う前に、試料全体をあらかじめ、145, 80, 0 分間エッチングを行うことで、

接触角の変化の範囲が、150–160度、145–160度、140–160度に制御されたポーラスアルミナの作製を行った。得られた試料の表面で、水滴移動距離の測定を行った結果、接触角の変化量が大きいほど、水滴の移動距離も大きくなる様子が確認された。この結果は、濡れ性傾斜構造を形成した幅が同じ場合には、接触角の変化量が大きいほど、水滴移動時の駆動力が大きくなることを示している。

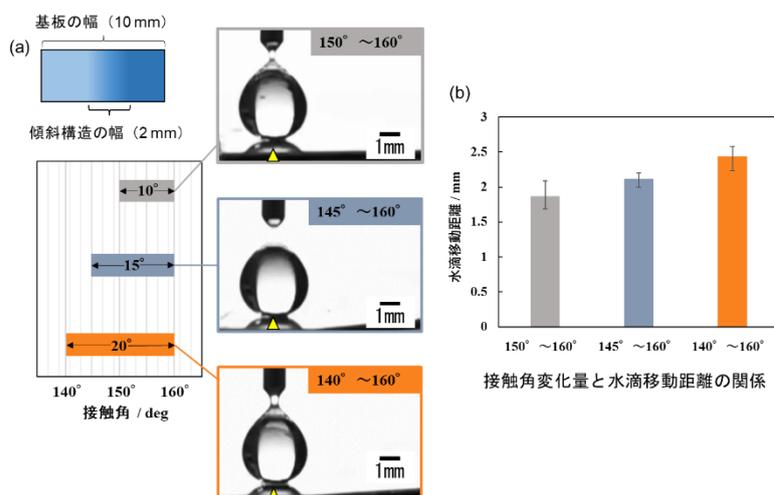


図 6 (a) 濡れ性傾斜構造の制御, (b) 濡れ性変化が水滴移動距離に与える影響

次に、接触角の変化量を 10 度、幅を 2 mm と固定したさいに、試料表面の濡れ性が液滴の移動挙動に与える影響を調べた結果を図 7 に示す。実験には、two-step anodization で作製した試料全体をあらかじめ、0, 145 分間エッチングを行うことで、接触角の変化の範囲が、140–150 度、150–160 度に制御されたポーラスアルミナの作製を行った (図 7(a))。図 7(b) には、それぞれの基板上での水滴の移動挙動を調べた結果を示す。どちらの試料も接触角の変化量は 10 度と同じであるが、水滴の移動挙動には大きな違いがみられた。接触角の変化範囲が 140–150 度の試料では、ほとんど液滴が移動しなかったのに対して、接触角の変化範囲が 140–150 度の試料では 2 mm 程度液滴が移動する様子が観察された。この結果を調べるために、理想配列ポーラスアルミナのポロシティー変化が、動的接触角に与える影響を調べた結果を図 7(c) に示す。図 7(c) に示したグラフより、空隙率が大きくなるとともに、前進接触角も後退接触角も大きくなる様子が観察できる。前進接触角は、静的接触角と近い値を示したが、後退接触角は、ポロシティーが低い場合には静的接触角に比べて 50 度以上低い値を示した。図 7(d) には、前進接触角と後退接触角の差であらわされる接触角ヒステリシスとポロシティーの関係を示す。ポロシティーが 70% 以下の場合には、接触角ヒステリシスの値は 40 度以上と高く、ポロシティーが 75% 以上になると、接触角ヒステリシスの値が 5 度以下まで低下することが分かった。この結果は、静的接触角の変化範囲が 140–150 度の試料では、接触角ヒステリシスが 40 度以上であったのに対し、150–160 度で接触角が変化した試料では、接触角ヒステリシスが 10 度以下であることを示している。一般に接触角

ヒステリシスが高い表面では、水滴は基板表面で動きづらく、滑落角も高くなることが知られている。そのため、接触角の変化量が同じ 10 度であったにもかかわらず、液滴移動挙動に大きな差が生じたのは、接触角ヒステリシスの値で示される、基板表面での水滴の移動のしやすさが原因であると考えられる。今後、Al の陽極酸化技術に基づいて、液滴の移動距離を増加させるためには、濡れ性傾斜特性を有しつつ、接触角ヒステリシスが低い表面構造の実現が重要であることが示された。

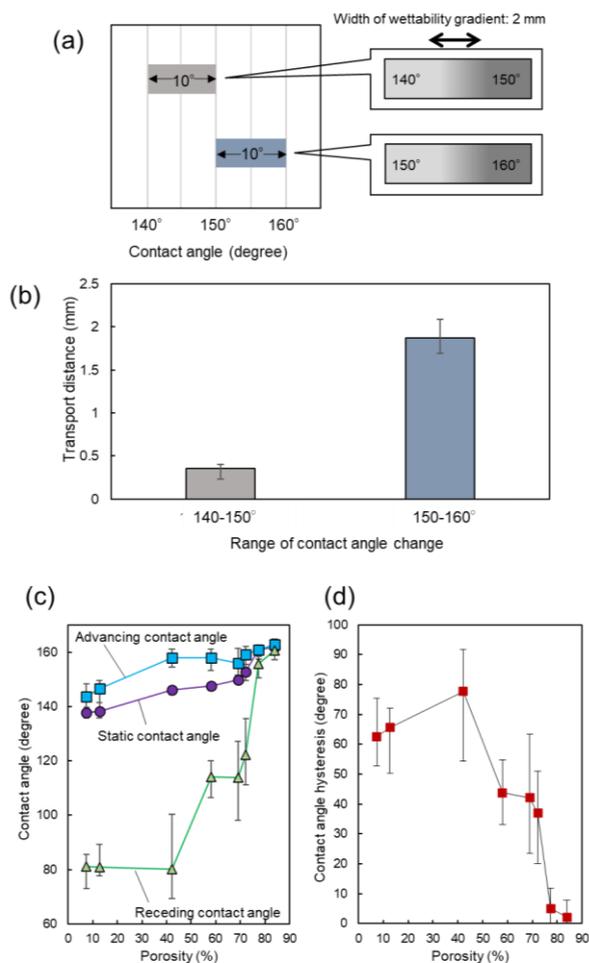


図 7 (a) 作製した構造の模式図, (b) 濡れ性傾斜構造の変化が水滴移動距離に与える影響, (c) 空隙率と動的接触角の関係, (d) 空隙率と接触角ヒステリシスの関係

図 8 には、細孔中心間距離を変化させた理想配列ポーラスアルミナにおいて、表面のポロシティが濡れ性に与える影響を調べた結果を示す。細孔中心間距離が異なる三種類の理想配列ポーラスアルミナの作製には、突起周期が 200, 500, 1000 nm のモールドを用いた。200 nm 周期理想配列ポーラスアルミナの作製は、0.05 M シュウ酸浴、0 度、80 V の条件下で行った。また、1000 nm 周期の理想配列ポーラスアルミナは、0.2 M クエン酸と 2 mM リン酸を含む混酸浴、16 度、400V の条件下で作製した。すべての試料は、two-step anodization

によって作製した。図 8(a)には、細孔中心間距離が異なる三種類のポーラスアルミナにおいて、ポロシティーを 20%と 80%に調節した際の試料の表面SEM像を示す。いずれの試料においても、サイズの均一な細孔が理想配列したポーラスアルミナが形成されている様子が観察できる。図 8(b)には、ポロシティーと静的接触角の関係を調べた結果を示す。全ての試料において、ポロシティーが大きくなるのに伴い、静的接触角のあたいが大きくなっている様子が観察できる。また、細孔中心間距離が変化した場合でも、ポロシティーと接触角の関係は大きく変化していないこともわかる。この結果は、陽極酸化ポーラスアルミナが示す静的接触角の値は、細孔中心間距離の変化には影響を受けず、ポロシティーのみに影響を受けることを示している。

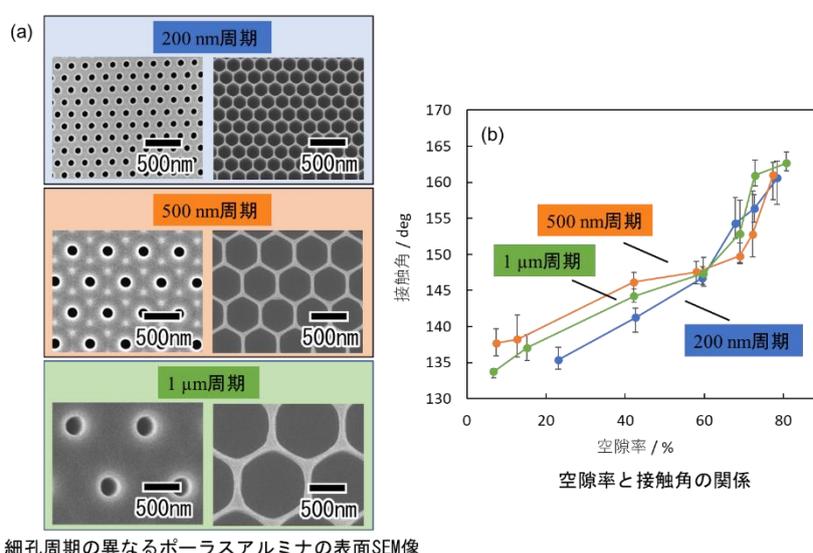


図 8 (a) 細孔中心間距離が異なる理想配列ポーラスアルミナ, (b) 空隙率と接触角の関係

図 9 には、細孔中心間距離を変化させた試料において、液滴の移動挙動を調べた結果を示す。全ての試料は、濡れ性傾斜の幅を 2 mm と固定し、接触角が 135–160 度の範囲で連続的に変化するように、ポロシティーを調整した (図 9(a))。図 9(b)には、各表面に形成した水滴の移動挙動を観察した結果を示す。どの表面においても、接触角が高い方から低い方に向かって水滴が自発的に移動する様子が観察された。図 9(c)には、各表面での水滴の移動距離をまとめた結果を示す。図より、濡れ性傾斜の様子をそろえた試料では、細孔中心間距離によらず、液滴の移動距離はほぼ同程度である様子が観察された。以上の結果より、ホールアレー構造に基づいて濡れ性傾斜表面を形成した場合、液滴の自発的な移動挙動は、細孔中心間距離には依存せず、表面が示す接触角のみに依存することが示された。

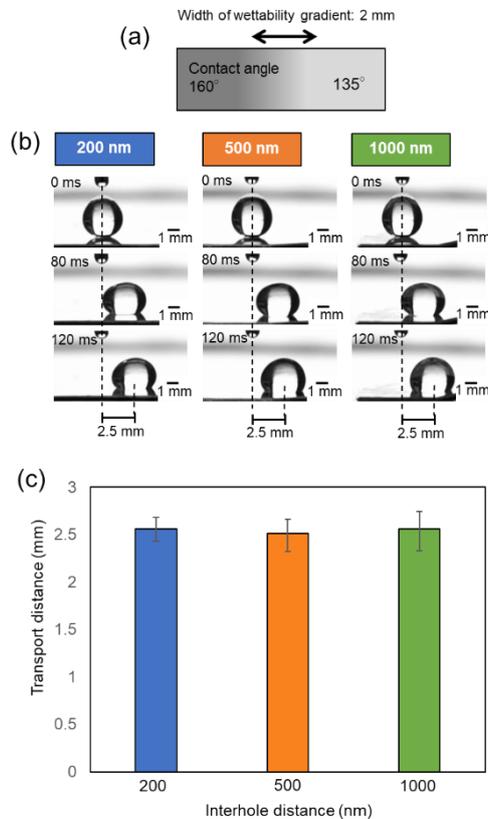


図9 (a) 作製した構造の模式図, (b) 細孔中心間距離が異なる基板の上に形成した水滴の移動挙動, (c) 細孔中心間距離と水滴移動距離の関係

4. おわりに

陽極酸化ポーラスアルミナをリン酸水溶液中に一定速度で浸漬することによって、細孔径が連続的に変化したホールアレー構造の形成が可能であった。本プロセスでは、浸漬速度や初期細孔径など、各種パラメーターの変化を行うことで得られる細孔径変化量や傾斜構造形成領域の幅が制御可能であった。細孔径が異なる理想配列ポーラスアルミナ表面で、水滴の接触角測定をした結果、細孔径が大きくなるほど、接触角も大きくなる様子が観察された。すなわち、細孔径が連続的に変化した陽極酸化ポーラスアルミナ表面は、濡れ性が連続的に変化した表面として機能することが示された。陽極酸化プロセスにもとづいて形成された濡れ性傾斜表面では、水滴が濡れ性の低い方から高い方に向かって自発的に動く様子が観察された。濡れ性傾斜量や濡れ性を変化させて水滴の移動挙動を観察した結果、基板表面の濡れ性が水滴の移動距離に大きな影響をあたえることが分かった。また、濡れ性の傾斜構造を形成した試料においても、接触角ヒステリシスが大きい表面では、水滴の移動距離は小さくなった。この結果は、水滴の自発的な移動挙動には、濡れ性傾斜だけでなく接触角ヒ

ステリシスも大きな影響を与えることを示している。手法で得られた濡れ性傾斜表面は、液滴輸送ポンプフリーの分析チップをはじめ様々な機能性デバイスへの応用が期待できる

参考文献

1. Lv, P.; Zhang, Y.; Han, D.; Sun, H. Directional Droplet Transport on Functional Surfaces with Superwettabilities, *Adv. Mater. Interfaces* 2021, 8, 2100043.
2. Li, J.; Song, Y.; Zheng, H.; Feng, S.; Xu, W.; Wang, Z. Designing biomimetic liquid diodes. *Soft Matter*, 2019, 15, 1902.
3. Gulfam, R.; Chen, Y. Recent growth of wettability gradient surfaces. *Research*, 2022, 2022, 9873075.
4. Ody, T.; Panth, M.; Sommers, A. D.; Eid, K. F. Controlling the motion of ferrofluid droplets using surface tension gradients and magnetoviscous pinning, *Langmuir*, 2016, 32, 6967.
5. Zheng, Y.; Bai, H.; Huang, Z.; Tian, X.; Nie, F.; Zhao, Y.; Zhao, Y.; Jiang, L. Directional water collection on wetted spider silk, *Nature*, 2010, 463, 640.
6. Stamatopoulos, C.; Milionis, A.; Ackerk, N.; Donati, M.; Vallée, P. L.; Rohr, P. R.; Poulikakos, D. Droplet self-propulsion on superhydrophobic microtracks. *ACS Nano*, 2020, 14, 12895.
7. Hou, Y.; Xie, W.; Yu, L.; Ca,acho, L. C.; Nie, C.; Zhang, M.; Haag, R.; Wei, Q. Surface roughness gradients reveal topography-specific mechanosensitive responses in human mesenchymal stem cells. *Small*, 2020, 16, 1905422.
8. Okada, K.; Miura, Y.; Chiya, T.; Tokudome, Y.; Takahashi, M. Thermo-responsive wettability via surface roughness change on polymer-coated titanate nanorod brushes toward fast and multi-directional droplet transport, *RSC Adv.*, 2020, 10, 28032.
9. Chaudhury, M. K.; Whitesides, G. M. How to make water run uphill. *Science*, 1992, 256, 1539.
10. Liu, C.; Sun, J.; Li, J.; Xiang, C.; Che, L.; Wang, Z.; Zhou, X. Long-range spontaneous droplet self-propulsion on wettability gradient surfaces. *Sci. Rep.*, 2017, 7, 7552.
11. Dwng, X.; Mammen, L.; Butt, H.; Vollmer, D. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating. *Science*, 2012, 335, 67.
12. Su, B.; Tian, Y.; Jiang, L. Bioinspired interfaces with superwettability: from materials to chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 1727.
13. Wang, H.; Wang, K.; Lu, H.; Parkin, I. P.; Zang, X. Flexible and strong robust superhydrophobic monoliths with antibacterial property. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2020, 1, 4856.
14. Wu, M.; Ma, B.; Pan, T.; Chen, S.; Sun, J.; Silver-nanoparticles-colored cotton fabrics with tunable colors and durable antibacterial and self-healing superhydrophobic properties. *Adv. Func. Mater.* 2016, 26, 569.
15. Nishimoto, S.; Bhushan, B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *RSC Adv.*, 2013, 3, 671.

16. Tadanaga, K.; Morinaga, J.; Matsuda, A.; Minami, T. Superhydrophobic–superhydrophilic micropatterning on flowerlike alumina coating film by the sol–gel method. *Chem. Mater.* 2000, 12, 590.
17. Shirtcliffe, N. J.; McHale, G.; Newton, M. I.; Perry, C.C. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams, *Langmuir*, 2003, 19, 5626.
18. Jafari, R.; Menini, R.; Fazaneh, M.; Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2010, 257, 1540.
19. Nakayama, K.; Tsuji, E.; Aoki, Y.; Habazaki, H. Fabrication of superhydrophobic hierarchical surfaces for low-surface-tension liquids. *RAC Adv.* 2014, 4, 30927.
20. Vengatesh, P.; Kulandainathan, M. A. Hierarchically ordered self-lubricating superhydrophobic anodized aluminum surfaces with enhanced corrosion resistance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 1516.
21. Lee, W.; Park, B. G.; Kim, D. H.; Ahn, D. J.; Park, Y.; Lee, S. H.; Lee, K. B. Nanostructure-dependent water-droplet adhesiveness change in superhydrophobic anodic aluminum oxide surfaces: from highly adhesive to self-cleanable. *Langmuir*, 2010, 26, 1412.
22. Kikuchi, T.; Onoda, F.; Iwai, M.; Suzuki, R. Influence of sub-10 nm anodic alumina nanowire morphology formed by two-step anodizing aluminum on water wettability and slipping behavior. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 546, 149090.
23. Buijnsters, J. G.; Natalia, R. Z.; Tsyntaru, N.; Celis, J. Surface wettability of macroporous anodized aluminum oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 3224.
24. Yanagishita, T.; Boushi, Y. Preparation of Anodic Porous Alumina with Gradient Hole Size for Directional Droplet Transport. *Langmuir*, 2023, 39, 862–869.

陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列が濡れ性傾斜および水滴移動挙動に与える影響

1. はじめに

濡れ性が連続的に変化した表面に水滴の形成を行うと、水滴の両端の接触角差が駆動力となり、接触角が大きいところから接触角が小さいところに向かって水滴が自発的に移動する。そのため、濡れ性勾配を有する基板は、水滴を自発的に移動させることがもとめられるマイクロ流体デバイスや分析用チップなど、様々なデバイスに応用することができる。我々は、これまでに、Al の陽極酸化技術に基づいて、濡れ性傾斜表面が作製できることを報告した。Al を酸性電解液中で陽極酸化すると、ナノハニカム構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナが形成される¹。陽極酸化後のポーラスアルミナは親水性であるが、疎水性分子で表面修飾を行えば、微細構造に基づく撥水表面として機能する²⁻⁵。このような陽極酸化ポーラスアルミナが示す撥水特性は、細孔中心間距離が一定であれば細孔径に依存して変化する。なぜなら、細孔径が大きくなるほど、陽極酸化ポーラスアルミナ表面で空気が占める割合が増大し、結果として撥水性が高くなるためである。我々は、これまでに、エッチングによって細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナの作製を行うと、濡れ性が連続的に変化した表面が得られることを報告した。得られた表面に、水滴を形成すると、濡れ性の低い方から濡れ性の高い方に向かって液滴が自発的に移動する挙動も観察された。先の報告では、理想的な表面構造を有するポーラスアルミナを用いてモデル実験を行うために、モールド用いたテクスチャリングプロセスによるくぼみ形成とそれに続く陽極酸化処理によって得られる理想配列ポーラスアルミナを出発材料として検討を行った。理想配列ポーラスアルミナは、サイズおよび形状が著しく均一な細孔が **hexagonally** に理想的に配列した表面であることに加え、細孔径をナノメートルスケールで高精度に制御可能であることから、幾何学構造に基づいて発現する基板表面の濡れ性の検討を行う上で、理想的な表面であるといえる^{6,7}。しかし、本プロセスでは得られる理想配列ポーラスアルミナのサイズは、Al 表面への窪み形成に用いるモールドのサイズで制限されるため、大面積化が難しいといった問題点がある。

本報告では、Al の陽極酸化プロセスに基づいて大面積の濡れ性傾斜表面の形成を行うことを目的に、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列規則性が濡れ性傾斜表面の形成に与える影響について検討を行った。細孔配列規則性が制御された陽極酸化ポーラスアルミナの作製には、自己組織化プロセスを用いた。Al を最適化された条件下で陽極酸化すると、各細孔は自己組織化的に規則配列を形成する。このとき、細孔配列規則性は、陽極酸化時間が長くなるほど、規則性が高くなるため、陽極酸化の時間を変化させることによって、細孔配列規則性が異なる陽極酸化ポーラスアルミナを作製することができる⁸。陽極酸化ポーラスアルミナを用いて撥水表面の形成を行った研究は、これまでも、数多く報告されてきているが、細孔配列規則性と撥水性の関係について調べた検討はない⁹⁻¹¹。ここでは、陽極酸化

ポーラスアルミナの細孔配列規則性が、濡れ性傾斜特性に与える影響、さらには、その表面に形成した水滴の自発的な移動距離に与える影響について調べた。加えて、本報告では、濡れ性傾斜幅が液滴移動距離に与える影響についても検討した。また、濡れ性傾斜構造の組み合わせによって液滴移動方向の制御を行った結果についても併せて示す。本プロセスは、マイクロ流体デバイスや分析チップ、水を集めるためのデバイスのほか、撥水や除雪などのために様々なアルミニウム製品の表面に自発的な水滴輸送挙動を付与する手法としての応用が期待できる。

2. 実験

図1に実験プロセスの概要図を示す。本検討では、出発材料として、純度が99.99%のAl板を用いた。Al板を、20 vol%過塩素酸と、80 vol%エタノールの混合電解液中で、 0.1 A cm^{-1} の定電流条件下で4分間電解研磨を行った。その後、Al板を、0.1 M リン酸、200 V、0度において、30分または14分間陽極酸化した。得られた酸化皮膜を、1.8wt%クロム酸と6wt%リン酸を含む溶液中で、浴温70度の条件下で、60分エッチングを行うことで解除去し、窪みパターンが形成されたAl地金を得た。Al地金表面に形成される窪みパターンは、溶解除去した皮膜裏面の細孔配列に対応したものとなる。窪みパターンが形成されたAl板は、再度、1回目と同一の条件下において、15分間陽極酸化を行い陽極酸化ポーラスアルミナを得た。細孔径変化が水滴接触角に与える影響を調べるために、得られたポーラスアルミナを、10 wt%リン酸に、25から170分間浸漬し細孔径を調節した。その後、オクタデシルトリクロロシランを含むn-ヘキサデカン中に5分間浸漬し、クロロフォルムとエタノールで洗浄した後、150度で1分間熱処理を行うことで、ポーラスアルミナ表面に疎水化処理を施した。得られたポーラスアルミナ表面の濡れ性は、接触角計を用いて評価した。

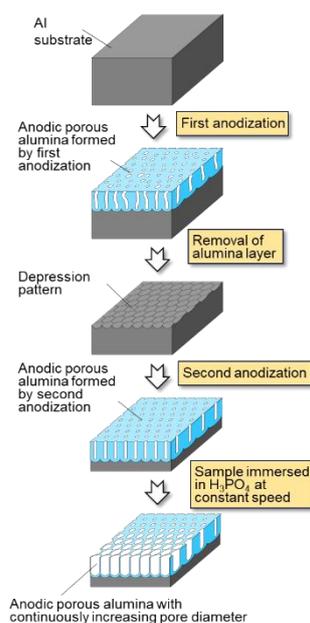


図1 実験プロセス

細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナの作製は、陽極酸化した試料を 10 wt%リン酸水溶液、30 度に一定速度で浸漬することにより行った。陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径は、リン酸水溶液の浸漬時間で制御することができるため、試料をリン酸水溶液に一定速度で浸漬することによって、細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナの作製を行うことができる。本手法によって形成されたポーラスアルミナの表面は、オクタデシルトリクロロシランを用いて疎水化処理を施した。得られた試料の表面に水滴を設置し移動した距離の測定を行った。本検討で作製した試料は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果および考察

図2に、細孔配列規則性が異なる陽極酸化ポーラスアルミナの作製結果を示す。図2(a)と2(b)は自己組織化プロセスにより作製を行った陽極酸化ポーラスアルミナである。それぞれ、一段目の陽極酸化時間は、(a)30分と(b)14時間とした。また、図2(c)は比較のために、テクスチャリングプロセスで作製した高規則性ポーラスアルミナを示す。各SEM像より、近接する細孔の数をカウントしてヒストグラムを作製した結果も示す。近接する細孔数が6個となる割合が高いほど、細孔配列は六方細密充填構造に近くなるため、細孔配列規則性が高いと言える。各ヒストグラムより、近接する細孔数が6個となる割合が、(a)45、(b)70、(c)100%と変化しており、これらの結果は、SEM像から観察される細孔配列規則性の様子と良い対応を示した。図2(d)には、規則性が異なるポーラスアルミナにおいて、エッチング時間と水滴接触角の関係を示す。細孔配列規則性が高いポーラスアルミナでは、細孔径と細孔形状均一性が高いのに対して、細孔配列規則性が低い試料では、細孔サイズや細孔形状、隣接する細孔同士の間隔に分布幅がある。同一の条件下で作製されたポーラスアルミナの溶解性は細孔配列依存性に関わらず一定であるため、ここでは、各試料の濡れ性を細孔径ではなく、エッチング時間によって整理した。図2(d)より、エッチング時間が長くなるほど、水滴接触角が大きくなっている様子が観察される。エッチング時間が同じであれば、いずれの試料もほぼ、同程度の水滴接触角を示す様子が観察された。この結果は、陽極酸化ポーラスアルミナ表面が示す濡れ性は、細孔配列に依存せず、ほぼ同程度となることが示された。

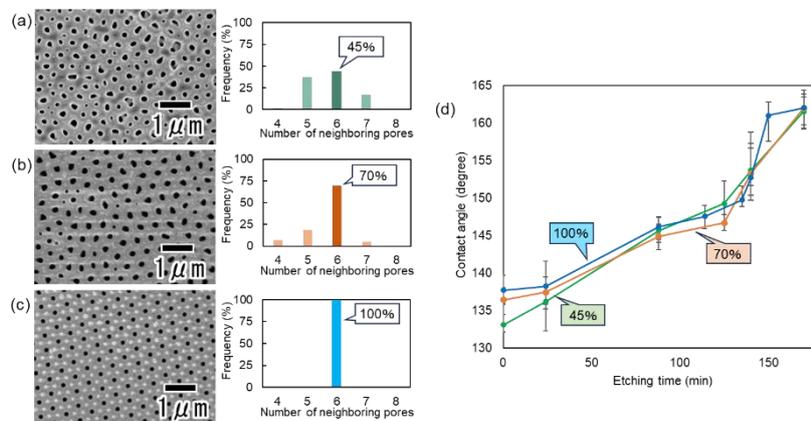


図2 細孔配列規則性が濡れ性に与える影響

図3(a)には、自己組織化プロセスで作製した陽極酸化ポーラスアルミナを用いて、濡れ性傾斜表面の形成を行った結果を示す。実験には、一段目の陽極酸化時間が、14時間の試料を用いた。試料のエッチングは、細孔径の変調する幅が2mmになるように、リン酸水溶液の浸漬スピードを $12\ \mu\text{m}\ \text{min}^{-1}$ に設定した。エッチングを行った各部分で観察した表面SEM像より、細孔径が連続的に変化している様子が観察できる。得られた試料の細孔が最も小さい部分の接触角は、135度、細孔径が最も大きな部分は、160度であった。図3(b)には、細孔径が連続的に変化した陽極酸化ポーラスアルミナ表面に水滴を形成した際の水滴の移動挙動を観察した結果を示す。水滴が、濡れ性の低いところから高いところに向かって自発的に移動している様子が観察された。この時の水滴の移動距離は、2.5mmであった。

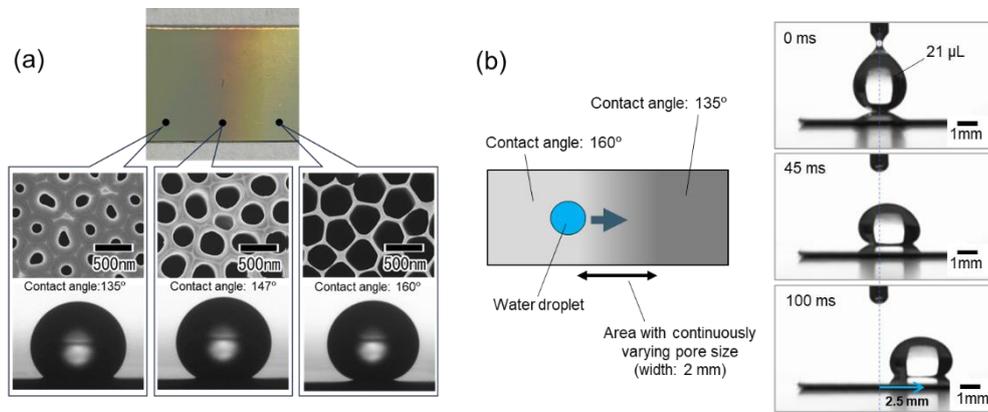


図3 (a)細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナ. (b) 水滴の自発的な移動

図4には、細孔配列規則性が異なる陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造として濡れ性傾斜表面を形成し、水滴の移動距離の比較を行った結果を示す。全ての試料は、2mmの幅で水滴接触角が160度から135度の範囲で変化するようにエッチング条件を制御した。近接する細孔数の割合が、45, 70, 100%のポーラスアルミナを用いて検討を行った結果、液滴の移動距離はどれも約2.5mmであった。この結果は、Alの陽極酸化プロセスで形成される濡れ性傾斜表面では、液滴の移動距離は細孔配列規則性の影響は受けず、基板の濡れ性のみ依存することが示された。

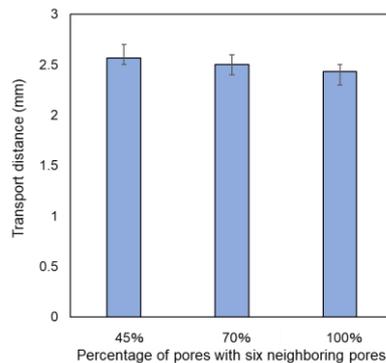


図4 細孔配列規則性と水滴移動距離の関係

図5には、濡れ性傾斜特性を有する陽極酸化ポーラスアルミナ基板表面に形成した水滴の量が移動距離に与える影響を調べた結果を示す。実験には、それぞれ、7, 11, 21 μL の水滴を形成し移動距離の測定を行った。実験結果より、水滴の量が多い方が移動距離も大きい様子が確認された。詳細については、現時点で不明であるが、液滴量が多い方が、基板に設置した際の液滴の両端部分の接触角差が大きくなるため、より大きな駆動力が得られるのではないかと考察している。

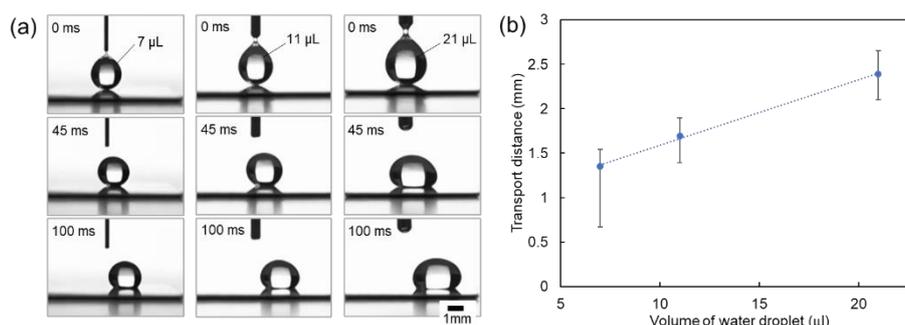


図5 水滴量が自発的な移動距離に与える影響

図6(a)には、細孔径が連続的に変調する幅を変化させた試料の観察結果を示す。陽極酸化を行った試料を、リン酸水溶液に12, 27, 53 $\mu\text{m s}^{-1}$ の速度で浸漬することにより、細孔径の変調幅が2, 4, 8 mmになるように調整した。いずれの試料も、細孔径が微細な部分と大きい部分の接触角は、それぞれ、135, 160 度になるように調整した。エッチングが進行していない細孔径が小さい部分では、濃い灰色を呈しているのに対して、エッチングが十分に進行し細孔径が拡大された部分では、薄い灰色をしている様子が観察された。試料をリン酸水溶液に浸漬する速度が遅いほど、境界部分の色変化が緩やかになっている様子が観察できる。図6(b)には、傾斜構造を形成した幅を1 mm から8 mmに制御した基板にたいして、20 μL の水滴を表面に設置し、自発的な移動距離の測定を行った結果を示す。いずれの試料においても、水滴は、水滴接触角が160 度となる部分に設置した。図より、濡れ性傾斜の幅が大きくなるのにしたが、水滴の移動距離が小さくなっている様子が観察できる。この結果は、濡れ性傾斜幅が小さい方が水滴設置時の両端の接触角差が小さくなるため、大きな駆動力が得にくくなるためだと考察できる。また、ナノハニカム構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナでは、細孔径が小さくなるのに伴い、前進接触角と後退接触角の差で表される接触角ヒステリシスの値が大きくなることもわかっている。接触角ヒステリシスが大きい表面では、水滴は付着しやすくなり、基板上の水滴の動きやすさが低下する。濡れ性傾斜幅が大きい表面では、接触角差が小さいために液滴移動の駆動力が小さいうえに、移動に伴い接触角ヒステリシスが大きく液滴が移動しにくくなるために、自発的な移動が制約されるため、移動距離が短くなったと考察している。

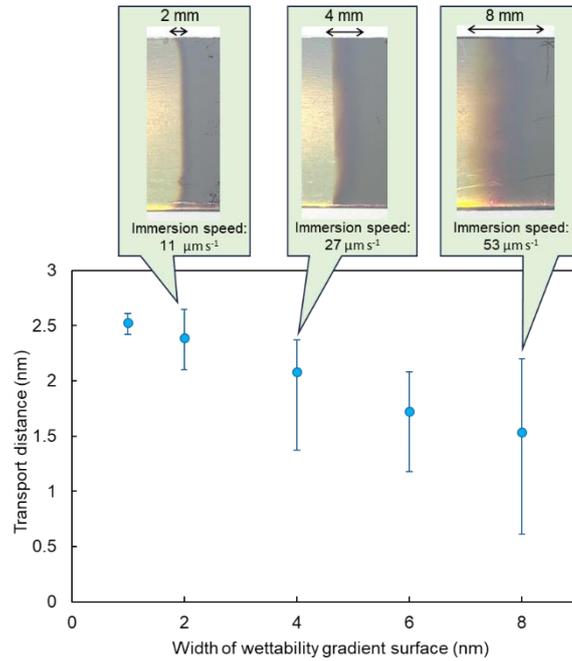


図6 濡れ性傾斜幅が液滴移動距離に与える影響

図7には、陽極酸化ポーラスアルミナに二回エッチングを行い、細孔径が中心から両端にかけて連続的に大きくなる基板の作製を行った結果を示す。試料のエッチングは、試料の片側から中心部分まで一定速度でリン酸水溶液に浸漬した後、試料の上下を入れ替えて、再度リン酸水溶液に一定速度で浸漬することによって細孔径の変調構造を作製した。図7(a)には、試料の外観および表面SEM像を示す。両側から中心部にかけて資料の色が変化している様子が観察できる。また、試料両端の細孔径が大きく、中心部分の細孔径が小さくなっている様子が観察された。得られた試料の両端及び中心部分の接触角は、それぞれ、160、135度であり、各変調部分の幅は2 mmであった。図7(b)には、試料の両端に同時に水滴を形成した際の液滴の移動挙動を観察した結果を示す。両側から水滴が中心部分に移動し合す

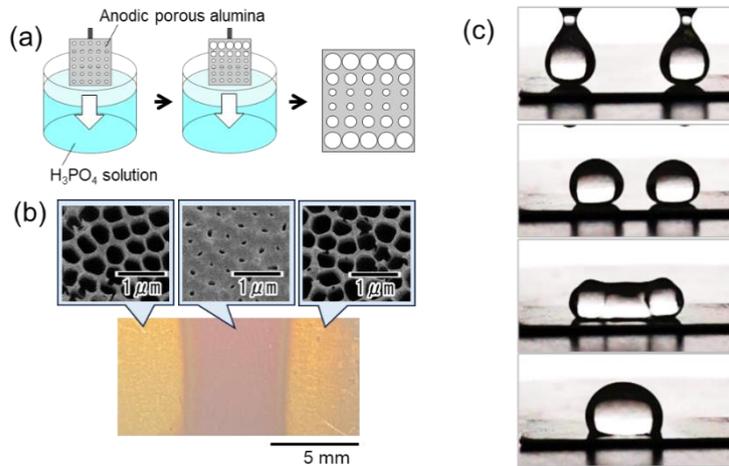


図7 (a) 実験模式図, (b) 試料外観, (c) 両側に水滴を形成した様子
の様子を観察された。この結果より、本プロセスでは、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径
の変調方向を任意の方向に制御することで、基板上的水滴を任意の方向に移動させること
ができることが示された。

4. おわりに

細孔配列規則性が異なる陽極酸化ポーラスアルミナを用いて、細孔径と水滴接触角の関
係を調べた結果、陽極酸化ポーラスアルミナが示す接触角の最大値と最小値は、細孔配列に
よらず同一であり、エッチング時間を変化させることによって、接触角が連続的に変化す
ることが示された。この結果は、陽極酸化ポーラスアルミナが示す水滴の接触角は、細孔配列
規則性にはよらず、細孔径にのみ依存して変化することを示している。加えて、細孔配列規
則性が異なる陽極酸化ポーラスアルミナを出発構造として、細孔径が連続的に変化した濡
れ性傾斜表面を形成し、各表面に水滴を形成した結果、自発的な水滴移動距離に大きな違い
はなかった。この結果からも、陽極酸化ポーラスアルミナが示す表面の濡れ性は、細孔配列
規則性に依存しないことが確かめられた。Al の陽極酸化によって形成された濡れ性傾斜表
面に形成する水滴の液量を変化させると、液量が多く、水滴サイズが大きい方がより、移動
距離が大きくなる様子が観察された。この結果は、液滴サイズが大きい方が、液滴両端の接
触角差が大きくなるため、液滴移動のための駆動力が大きくなるためであると考察してい
る。また、陽極酸化ポーラスアルミナの濡れ性傾斜幅と水滴移動距離を調べた結果、濡れ性
傾斜幅が広くなると、水滴移動距離が短くなる結果が得られた。この結果は、濡れ性傾斜幅
が広くなると、基板上に形成した水滴の両端の接触角差が小さくなるため液滴駆動力が低
下することに加えて、ナノハニカム構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナでは、細孔径が
小さくなるほど、接触角ヒステリシスが大きくなり水滴の付着力が大きくなるためである
と考察している。一つの陽極酸化ポーラスアルミナに対して二方向からエッチングを行う
ことによって作製した中心から両端にむかって細孔径が大きくなった基板に水滴形成を行
うと、両端から中心に向かって水滴が移動し、2つの水滴が合一する基板が形成できた。こ
の結果より、本プロセスによれば、任意の方向に水滴を移動させるための基板が作製でき
ることが示された。本プロセスによって作製された濡れ性傾斜構造を有する陽極酸化ポーラ
スアルミナは、様々な応用が期待できる。

参考文献

1. Zhuang, J.; Zheng, J. Directional Droplet Transport Behavior on Gradient Wettability Wedge Track with Extreme Wettability Contrast. *Chem. Eng. Sci.*, 2024, 283, 119382.
2. Ody, T.; Panth, M.; Sommers, A. D.; Eid, K. F. Controlling the motion of ferrofluid droplets using surface tension gradients and magnetoviscous pinning, *Langmuir*, 2016, 32, 6967.
3. Zheng, Y.; Bai, H.; Huang, Z.; Tian, X.; Nie, F.; Zhao, Y.; Zhao, Y.; Jiang, L. Directional water

collection on wetted spider silk, *Nature*, 2010, 463, 640.

4. Stamatopoulos, C.; Milionis, A.; Ackerk, N.; Donati, M.; Vallée, P. L.; Rohr, P. R.; Poulikakos, D. Droplet self-propulsion on superhydrophobic microtracks. *ACS Nano*, 2020, 14, 12895.
5. Hou, Y.; Xie, W.; Yu, L.; Ca,acho, L. C.; Nie, C.; Zhang, M.; Haag, R.; Wei, Q. Surface roughness gradients reveal topography-specific mechanosensitive responses in human mesenchymal stem cells. *Small*, 2020, 16, 1905422.
6. Okada, K.; Miura, Y.; Chiya, T.; Tokudome, Y.; Takahashi, M. Thermo-responsive wettability via surface roughness change on polymer-coated titanate nanorod brushes toward fast and multi-directional droplet transport, *RSC Adv.*, 2020, 10, 28032.
7. Sung, J.; Lee, H. M.; Yoon, G. H.; Bae, S.; So, H. One-Step Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Wettability Gradient Using Three-Dimensional Printing. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 2022, 10, 85–96.
8. Chaudhury, M. K.; Whitesides, G. M. How to make water run uphill. *Science*, 1992, 256, 1539.
9. Liu, C.; Sun, J.; Li, J.; Xiang, C.; Che, L.; Wang, Z.; Zhou, X. Long-range spontaneous droplet self-propulsion on wettability gradient surfaces. *Sci. Rep.*, 2017, 7, 7552.
10. Yanagishita, T.; Boushi, Y. Preparation of Anodic Porous Alumina with Gradient Hole Size for Directional Droplet Transport. *Langmuir*, 2023, 39, 862–869.
11. Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, 1995, 268, 1466–1468.

ポーラスアルミナを用いたナノインプリントによる濡れ性傾斜表面の形成

1. はじめに

濡れ性が連続的に変化した表面に水滴を形成すると、水滴両端の接触角の違いから Laplace force が生じ、撥水性が高いほうから低いほうに向かって水滴が自発的に移動する。このような表面は、microfluidic device や water harvesting, heat transfer enhancement への応用が期待されている。私たちは、これまでに、Al の陽極酸化に基づいて濡れ性傾斜表面が作製できることを報告してきた。Al を酸性水溶液中で陽極酸化すると、円柱状の細孔がハニカム状に配列したナノホールアレイ構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナを得ることができる。陽極酸化ポーラスアルミナの表面は、アルミナとエアシリンダ（細孔）のモザイク構造からなるため、その表面が示す濡れ性はその細孔径に依存して変化する。そのため、細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナの作製を行うと、濡れ性傾斜表面が得られることを明らかにした。本手法は、細孔径の制御によって表面の接触角を精密に制御できることに加え、大面積化も可能であるといった特徴がある。これまでの検討の結果、得られた濡れ性傾斜表面では、水滴が自発的に移動する様子も観察されている。本プロセスは、アルミニウム材の表面に水滴が自発的に移動する機能を付与する方法として有効であるが、適用可能な材料が Al に制限されるため応用が制限されるといった問題点があった。

私たちは、これまでに、陽極酸化ポーラスアルミナが、基板表面にナノピラーを形成するためのナノインプリントモールドとして有効であることを報告している¹⁴。ナノインプリントによって得られるポリマーピラーの直径や高さは、ポーラスアルミナの構造制御を行うことで制御することができる⁵。これまでの検討の結果、ポリマーピラーアレイが示す水滴接触角は、ナノピラーの直径で制御できることが明らかになっている。もし、細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナを用いてナノインプリントを行えば、基板の表面に直径が連続的に変化したポリマーピラーアレイの形成が可能になると考えられる。このようにして得られた直径が連続的に変化したポリマーピラーアレイは、濡れ性傾斜特性を有すると考えられるために、水滴を自発的に移動させるための表面としての利用が期待できる。本プロセスによれば、様々な製品に濡れ性傾斜に基づく水滴の自発的に移動する機能の付与が実現できる。本報告では、細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナをモールドとしたナノインプリントによって、濡れ性傾斜特性を有するポリマーピラーアレイの作製を行った結果を示す。また、得られた表面の自発的な水滴移動挙動についても評価した結果をも示す。ポーラスアルミナとナノピラーアレイの表面構造は、どちらも material（アルミナやポリマー）と空気からなるモザイク構造とみなすことができる。ナノホールナノピラーアレイ構造では、空気が占める表面が、material が占める表面によって分断されている。一方で、ナノピラーアレイ構造では、material が占める表面が空気が占める表面によって分断されている。つまり、両者の構造は互いに反転構造の関係となる。そこで、ナノホールアレイ構造

とナノピラーアレイ構造の違いが水滴の自発的な移動に与える影響についても併せて検討した。

2. 実験

本研究では、ナノインプリントによって得られるナノピラーアレイの直径や配列を精密に制御するため、テクスチャリングプロセスによって作製される理想配列陽極酸化ポーラスアルミナをナノインプリント用モールドとして用いた。実験には、純度 99.99% の Al 板を用いた。Al 板は、テクスチャリングによるくぼみ形成を容易にするため、あらかじめ 400 度で 1 時間、真空条件下でアニール処理した。アニール処理した Al 板は、20 vol% 過塩素酸と 80 vol% エタノールの混合溶液中、0 度において、 0.1 A cm^{-1} の条件下で 4 分間電解研磨処理を施した。陽極酸化初期に細孔発生の開始点として機能するくぼみパターンを形成するために、突起が $1 \mu\text{m}$ 周期で六法配列したパターンを有する Ni モールドを、150 度、 2000 kg cm^{-2} 条件下でオイルプレスを用いて Al に押し付けた。くぼみパターンを形成した Al 板は、0.4 M クエン酸と 1.6 mM リン酸を含む水溶液中、16 度、400 V の条件下で 300 秒間陽極酸化したのち、1.8 wt% クロム酸と 6 wt% リン酸を含む水溶液、70 度に 4 時間浸漬し、酸化皮膜を溶解除去し、皮膜底部の細孔配列に対応するディンプルパターンを得た。酸化皮膜を溶解除去した後の Al 板に再度同一条件下で 330 秒間陽極酸化を行った。これまでの我々の検討において、200 V を超える電圧条件下で陽極酸化を行う際に、くぼみの深さやサイズにばらつきがあると陽極酸化初期において皮膜成長速度の不均一さを引き起こすことが分かっている。ナノインプリントによって高さの揃ったポリマーナノピラーアレイを作製するためには、深さが均一なポーラスアルミナモールドの作製が必須である。Ni モールドを用いたテクスチャリング処理では、モールドを繰り返し利用すると突起が消耗し、Al 表面に形成されるくぼみの形状に若干のばらつきが生じる。そのため、本研究では、テクスチャリング処理した Al 板への短時間の陽極酸化と脱膜の工程を含む二段階の陽極酸化を行うことによって、Al 表面に均一な形状のくぼみを形成した。得られた理想配列ポーラスアルミナの細孔径を連続的に変化させるために、50 度に調整した 20 wt% リン酸に、ディップコーターを用いて一定速度で浸漬した。作製したポーラスアルミナモールドは、ナノインプリントを行う前に、フルオロアルキルシラン（オブツール DSX, ダイキン工業）を用いて離型処理した。ナノインプリントによるポリマーピラーアレイの形成には、光硬化性アクリルモノマー（PAK-02, 東洋合成工業）を用いた。ポーラスアルミナモールド上に、光硬化性モノマーを滴下し、その上にスライドガラスを設置し、窒素雰囲気下において、UV 光を 5 分間照射した。UV 光照射によってモノマーが固化したのち、モールドを剥離することによりスライドガラス上にポリマーピラーアレイを得た。作製したポリマーピラーアレイは、表面を疎水化するためにオクタデシルトリクロロシランで表面修飾を行った。疎水化処理に先駆けて、ポリマーピラーには酸化オスミウムのコーティングを行った。その後、試料をプラズマに 2 分間さらした後に、40 度のホットプレート上でオクタデシルトリクロロシラン $200 \mu\text{L}$ と n-

ヘキサデカン 4000 μL の混合溶液に 10 分間浸漬した。試料を四塩化炭素およびエタノールに 5 分間ずつ浸漬した後、水 (4500 μL 程度) を入れた金属シャーレ中に試料を入れ、ふたをして 150 度に設定したホットプレート上で 2 時間熱処理をした。得られたポリマーピラーアレイの水滴接触角は、接触角計を用いて評価した。ナノピラーの直径が水滴接触角に与える影響を評価する際には、直径が連続的に変化したナノピラーアレイではなく、試料全面において直径が均一なナノピラーアレイを作製した。作製したポリマーピラーアレイ上で水滴が自発的に移動する様子は、カメラ (RX100 VI, SONY) を用いた動画撮影により評価した。

3. 結果および考察

図 1 に、ポーラスアルミナモールドを用いたナノインプリントによって形成されたナノピラーの直径が水滴接触角に与える影響について調べた結果を示す。図 1a にナノインプリントに用いたポーラスアルミナモールドの SEM 像を示す。サイズの均一な円柱状の細孔が 1 μm 間隔で理想的に配列している様子が観察できる。図 1a に示したポーラスアルミナモールドの細孔径と細孔深さは、それぞれ、320 nm, 1.7 μm であった。図 1b にナノインプリントによって得られたポリマーピラーアレイの SEM 像を示す、ポーラスアルミナモールドの構造に対応した直径のそろったポリマーピラーが 1 μm 周期で理想配列した構造を形成することが可能であった。得られたポリマーの直径および高さは、それぞれ、320 nm, 1.5 μm であった。ポリマーピラーの直径や高さが、ポーラスアルミナモールドの細孔径に比べて若干小さいのは、光硬化性アクリルモノマーが重合収縮する際に体積収縮が起こったためである。図 1c に、ポリマーピラー表面の空隙率と水滴接触角の関係を示す。図より、ポリマーピラーの直径が小さく、空隙率が高くなるほど、水滴接触角が高くなる様子が観察できる。この結果は、我々の過去の報告とも良い対応を示した。

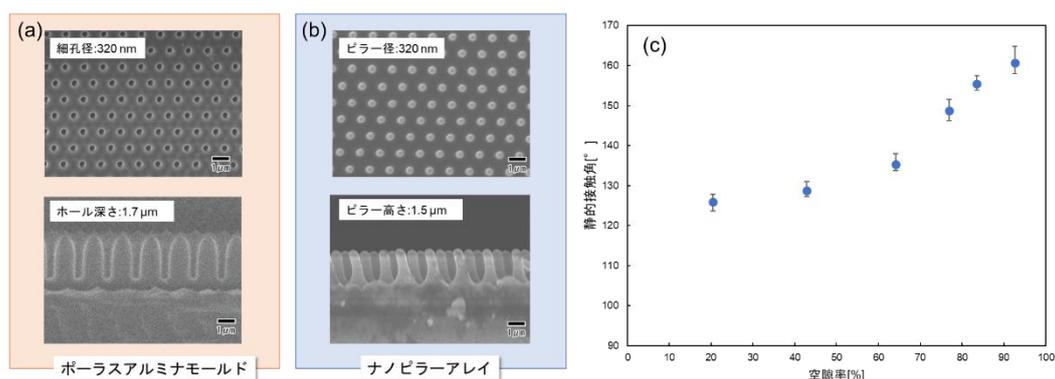


図 1 (a) ポーラスアルミナモールド, (b) ポリマーピラーアレイ, (c) ポリマーピラーアレイの空隙率と接触角の関係

図 2 には、ナノインプリントによって得られたポリマーピラーアレイの写真と SEM 像を

示す。ポリマーピラーアレイも、その規則構造から構造色を呈し、ポーラスアルミナモールドと同様に色の連続的な変化が観察された。SEM 像より、ナノインプリントによって形成されたポリマーピラーの直径は連続的に変化している様子が観察された。以上の結果より、ポーラスルミナを用いたナノインプリントによって、直径が連続的に変化したポリマーピラーアレイが形成できることが示された。

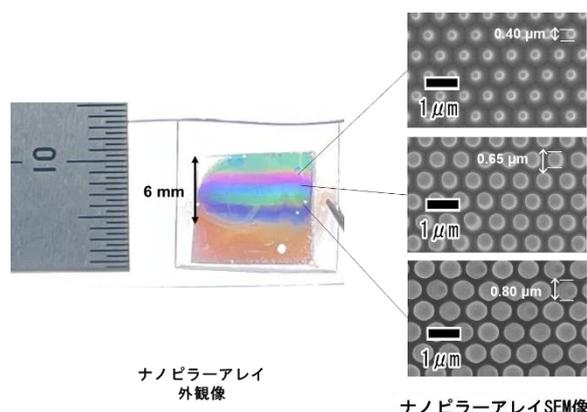


図2 直径が連続的に変化したポリマーナノピラーアレイ

図 3 a には、水滴接触角が 155 度を示した、直径 350nm のピラーアレイ上に水滴を滴下した結果を示す。水滴は同じ位置にとどまり移動する様子は観察されなかった。図 4b には、直径が連続的に変化したポリマーピラーアレイ上に水滴形成を行った結果を示す。実験に用いたポリマーピラーの直径は 350 nm から 980 nm に連続的に変化しており、水滴接触角は、155 から 125 度に連続的に変化した。ポリマーピラーアレイの表面に水滴形成を行った結果、接触角が大きい面から小さい面に向かって水滴が 2mm 移動する様子が観察された。以上の結果より、濡れ性が連続的に変化したポリマーピラーは水滴を自発的に輸送する表面として機能することが確かめられた。

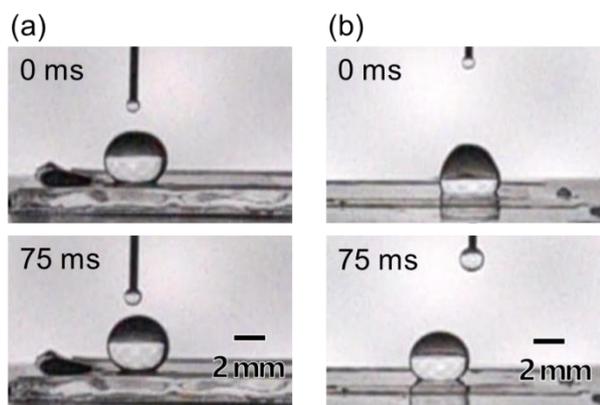


図3 ポリマーナノピラーアレイ上の水滴。(a) 接触角 155 度で傾斜構造無し。(b)傾斜構造形成

我々は、これまでに、濡れ性が連続的に変化したホールアレイ構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナの表面で水滴が自発的に移動することを確認している。今回、その反転構造であるピラーアレイ構造も濡れ性傾斜構造を導入することで、水滴が自発的に移動する表面として機能することを明らかにした。ここでは、両者の構造が、水滴の接触角や水滴の移動挙動に与える影響を調べた結果を示す。図4には、ナノホールアレイ構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナと、ナノインプリントによって形成されたポリマーピラーアレイにおける、空隙率と水滴接触角の関係を示す。いずれの試料もオクタデシルトリクロロシランで表面修飾を行っているため、アルミナとポリマーで素材は違うが平滑な表面での接触角はいずれも110度であった。また、ホールアレイ構造とピラーアレイ構造の周期はどちらも1 μm である。図4に示したグラフより、両者は、構造に大きな違いがあるが、空隙率にたいして水滴接触角のプロットを行うと、構造の違いによる差は見られなかった。この結果は、周期が1 μm のナノホールアレイ構造とナノピラーアレイ構造では、水滴の静的接触角に空隙率が最も影響を与えることを示している。

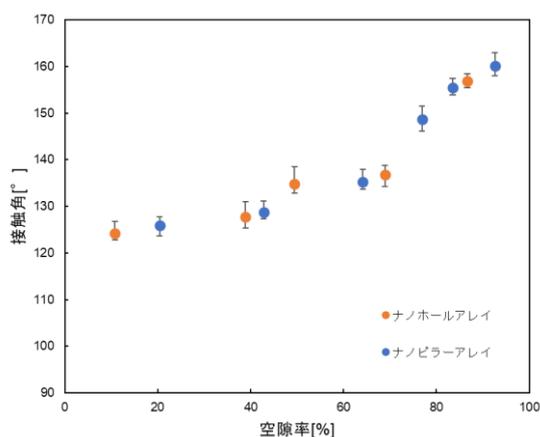


図4 ナノホールアレイとナノピラーアレイの空隙率が接触角に与える影響

図5には、ナノホールアレイとナノピラーアレイの両者において、接触角が155から125度に連続的に変化する表面を作製し、水滴が自発的に移動する距離を測定した結果を示す。図5aには、濡れ性が変化する傾斜幅を6 mmとなるように表面構造の制御を行い、水滴接触角が155度のところに水滴形成を行い移動距離を測った結果を示す。いずれの表面も濡れ性傾斜は同程度であるにもかかわらず、水滴が移動する距離に大きな違いがみられた。図5bには、接触角の変化範囲を155から125度として、傾斜幅を変化させた際の水滴移動距離を測長した結果を示す。ポーラスアルミナモールドの細孔径拡大の際のリン酸水溶液への浸漬速度を80, 120, 160 $\mu\text{m s}^{-1}$ とすることにより、各試料の傾斜構造の幅を4, 6, 8 mmに制御した。いずれの傾斜幅においても、ナノピラーアレイの方がナノホールアレイに比べて水滴移動距離が長い様子が観察できる。また、いずれの試料においても傾斜構造の幅が6 mmのときに水滴移動距離が最も長くなった。傾斜構造の幅が8と長くなると水滴移動距離

が短くなった理由は、試料表面に形成した水滴両端の接触角差が小さくなるため移動のための駆動力が低下したためであると考えている。また、傾斜構造の幅が 4 mm と短いときにも、水滴移動距離が短くなる様子が観察された。

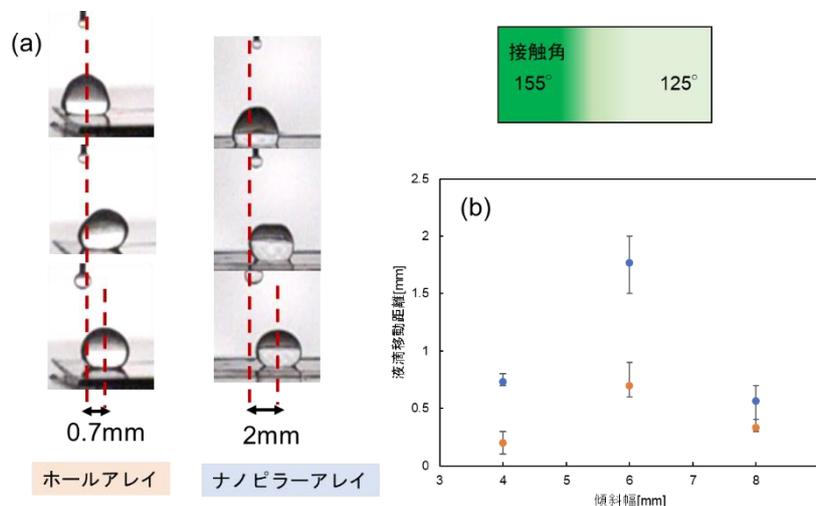


図 5 (a) 水滴移動挙動の比較, (b)傾斜構造幅が水滴移動距離に与える影響

ナノホールアレイ構造とナノピラーアレイ構造において液滴移動距離に違いが生じた原因を調べるために、各表面で動的接触角の測定を行った。図 6 には、空隙率に対する接触角ヒステリシスの関係を示す。接触角ヒステリシスは、前進接触角と後退接触角の差で示される値であり、基板表面での水滴の滑落性や付着力を示す指標である。接触角ヒステリシスの値が低いほど、基板表面に形成された水滴は、付着力が小さく、基板上で動きやすくなる。ナノホールアレイ構造とナノピラーアレイ構造では、空隙率に対する静的接触角の値は同程度であったのに対し、接触角ヒステリシスの値には大きな違いが観察された。どちらの試料表面でも空隙率が小さくなるほど、接触角ヒステリシスは大きくなった。また、接触角ヒステリシスの値は、空隙率によらず、ナノピラーアレイ構造の方がナノホールアレイに比べて小さい値を示していた。この結果は、同じ静的水滴接触角を示す表面であっても、ナノホールアレイに比べて、ナノピラーアレイの方が水滴の接着力が小さいことを示している。ナノホールアレイとナノピラーアレイの表面は、どちらも、素材と空気の層からなるモザイク構造を有している。ナノホールアレイ構造では、素材部分が連続的につながっている構造であるのに対して、ナノピラーアレイ構造は素材部分が空気の層で分断された構造となる。この構造の違いが、接触角ヒステリシスの差として現れたと考えている。つまり、接触角ヒステリシスが小さいナノピラーアレイの方が、水滴の付着力が小さいために、ナノホールアレイ表面に比べて、水滴移動距離が長くなったと考えている。また、図 5b に示した濡れ性傾斜の幅が 4 mm のときに液滴の移動距離が小さくなった理由は、試料表面に形成した水滴両端の接触角差が大きいため、水滴移動のための駆動力は大きいものの、少しの移動で、接触角ヒステリシスが大きく、水滴付着力が高い部分に水滴が移動するため、移動距離が短

くなくなったと考えている。

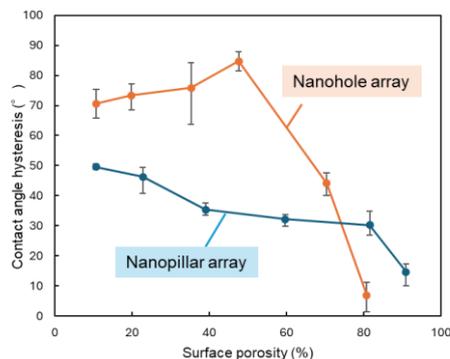


図6 空隙率と接触角ヒステリシスの関係

4. おわりに

細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナをモールドとしたナノインプリントによって、直径が連続的に変化したポリマーナノピラーアレイが作製された。得られたポリマーナノピラーアレイの水滴接触角を測定すると、濡れ性が連続的に変化している様子が確認された。直径が連続的に変化したポリマーピラーアレイの表面に水滴を形成すると自発的に移動する様子が観察された。ホールアレイ構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナと、ポリマーナノピラーアレイを用いて濡れ性傾斜構造を作製し、水滴の移動挙動を測定した。両者の濡れ性変化範囲は同程度になるように制御したが、ポリマーナノピラーアレイの方がナノホールアレイ構造を有するポーラスアルミナに比べて、水滴移動距離が長かった。この理由は、各表面の動的接触角の違いが影響していると考えている。両者の試料表面で接触角ヒステリシスの測定を行った結果、ナノピラーアレイの方がナノホールアレイに比べて空隙率によらず、低い値を示すことが分かった。この結果は、静的接触角が同じ時にはナノピラーアレイの方が、ナノホールアレイに比べて水滴付着力が小さいことを意味している。つまり、濡れ性傾斜によって水滴を移動させるためには、接触角ヒステリシスが低く、水滴付着力が低い表面構造が適している。

参考文献

1. Yanagishita, T.; Murakoshi, K.; Kondo, T.; Masuda, H. Preparation of Superhydrophobic Surfaces with Micro/Nano Alumina Molds. *RSC Advances*, 2018, 8, 36697–36704.
2. Yanagishita, T.; Kondo, T.; Masuda, H. Preparation of Renewable Antireflection Moth-Eye Surfaces by Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina Molds. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 2018,
3. Yanagishita, T.; Hidaka, T.; Suzuki, M.; Masuda, H. Polymer Lenses with Antireflection Structures Prepared Using Anodic Porous Alumina Molds. *Journal of Vacuum Science &*

Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2016, 34.

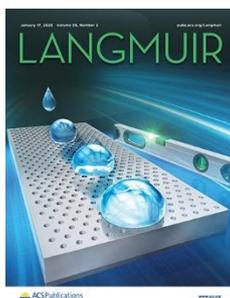
4. Yanagishita, T.; Nishio, K.; Masuda, H. Polymer Through-Hole Membrane Fabricated by Nanoimprinting Using Metal Molds with High Aspect Ratios. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2007, 25, L35–L38.
5. Yanagishita, T.; Yoshida, M.; Masuda, H. Renewable Superhydrophobic Surfaces Prepared by Nanoimprinting Using Anodic Porous Alumina Molds. *Langmuir*, 2021, 37, 10573–10578.

II. 研究の成果

【原著論文】

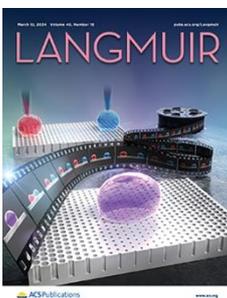
1. Preparation of anodic porous alumina with gradient hole size for directional droplet transport
T. Yanagishita and Y. Boushi, *Langmuir*, 39, 862 (2023).

[Supplementary Cover Art]



2. Investigation of conditions for preparation of ordered nanohole arrays by anodization of iron substrates with depression patterns
Y. Osada and T. Yanagishita*, *J. Electrochem. Soc.*, 170, 063510 (2023).
3. Control of water droplet transport using anodic porous alumina with wettability gradient
Y. Boushi and T. Yanagishita, *Langmuir*, 40, 5455 (2024).

[Supplementary Cover Art]



【学会発表】

1. 傍士陽太, 柳下 崇
細孔径が連続的に変調した陽極酸化ポーラスアルミナの形成と濡れ性評価
軽金属学会第 144 回春季大会, 2023 年 5 月, 香川
2. T. Yanagishita and Y. Boushi (Invited lecture)
Fabrication of anodic porous alumina with wettability gradient
ICSE 2023, 2023 年 11 月, 釜山
3. 内村 美咲, 柳下 崇
陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノインプリントによる濡れ性傾斜表面の形成と評価
表面技術協会第 150 回講演大会, 2024 年 9 月, 北見

【受賞】

1. 傍士陽太, 細孔径が連続的に変調した陽極酸化ポーラスアルミナの形成と濡れ性評価, 軽金属学会第 144 回春期大会 (2023 年 5 月 13 日, 香川大学)
2. 内村美咲, 陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノインプリントによる濡れ性傾斜表面の形成と評価, 表面技術協会 第 150 回講演大会 (2024 年 9 月 13 日, 北見工業大学)

III. 総括と今後の展望

本研究において、Al の陽極酸化によって作製されたポーラスアルミナの細孔径を精密に制御すると、表面の濡れ性制御が可能であり、その細孔径を連続的に変化させれば、水滴を自発的に移動させるための濡れ性傾斜表面が作製できることが示された。このような表面が示す濡れ性は、細孔配列規則性や細孔中心間距離にも依存しないことがわかり、工業的な応用にも適用できる可能性を確認することができた。しかし、現時点で、水滴が移動する距離は数 mm と短く、本技術を用いて、マイクロチップや水滴捕集デバイスなど各種応用を実現するためには、水滴の移動距離を延長することが課題となる。水滴移動距離の延長に関して得られた予備的知見としては、表面に対する水滴の付着力が移動距離に大きな影響を与えるといった点である。前進接触角と後退接触角の差で示される接触角ヒステリシスの値は、水滴の滑落性に大きな影響を与えることが知られている。接触角ヒステリシスの大きな表面では、表面に対する水滴の付着力が大きいため水滴の滑落角も大きくなる。一方で、接触角ヒステリシスが小さい表面では、水滴付着力が小さいために滑落角も小さくなる。これまでの検討において、接触角の変化範囲が同じ濡れ性傾斜表面において、接触角ヒステリシスの変化を行うと、接触角ヒステリシスが小さい表面の方が水滴の移動距離が長くなることが確認されている。他方、ナノスケールの構造とマイクロスケールの構造からなる複合表面では、水滴と表面の間にトラップされる空気の層が増えるために、接触角ヒステリシスが小さくなることが分かっている。よって、今後は、Al の陽極酸化にもとづいて作製されるナノマイクロ階層構造を利用した濡れ性傾斜の作製を行うことによって、長距離にわたって水滴が自発的に移動する表面の実現を目指し検討を進めていきたい。

IV. 謝辭

本研究は、2022 年度に公益財団法人軽金属奨学会課題研究として採択していただき、助成を受けて行われました。採択して頂いた当初は、A 1 の陽極酸化によって、濡れ性が連続的に変化した表面が作製できるといったアイデアとプリミティブな実験結果しかありませんでしたが、本助成によって、基礎から若干の応用まで研究を精力的に進めることができました。また、私的なこととなりますが、本研究を足掛かりに、本助成期間中に准教授から教授に昇任し研究室を主催することもでき、今後、ますます研究を進展させて頂くための基盤づくりを行うことができました。関係各位の皆様方に、心より感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、共同研究者として研究にかかわって頂いた研究室の学生である、傍士陽太 氏、内村美咲 氏の協力に厚くお礼申し上げます。

最後に、公益財団法人軽金属奨学会の今後の益々の発展を祈念致しております。

2025 年 4 月
柳下 崇