親水性・撥水性の表面科学 ～超親水性・超撥水性と動的撥水性～*

中 島 章^{*1}

Surface Wettability Control ～ Superhydrophilicity, Superhydrophobicity and Dynamic Hydrophobicity～

Akira NAKAJIMA^{*1}

^{*1}Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

(Received May 22, 2015, Accepted August 19, 2015)

Wettability control of a solid against a liquid is widely investigated in industry for application to daily life because it can produce various physical and chemical phenomena related to solids and liquids, achieving beneficial purposes. Recent researches revealed that static and dynamic wettability are affected by nano-scale surface characteristics on the solids, and the importance of the viewpoint from materials science is gradually increasing in this topic. This paper presents a short review of the studies on the superhydrophilicity of TiO₂ photocatalyst, processing and properties of superhydrophobic materials, and control of dynamic hydrophobicity, mainly of the past decade of our group.

1. 緒 言

固体表面の濡れは、一般に接触角で評価、比較される。接触角は固体と液体のなす角のうち、液体を含む側の角度として定義され、接触角が高いものは撥水性が高く（親水性が低く）、接触角が低いものは撥水性が低い（親水性が高い）。また、接触角が極端に小さく、ほぼ0°となる状態を一般に超親水性と呼び、接触角が大きく、150°以上となる状態を一般に超撥水性と呼ぶ（但しこれらの用語は厳密な学術的定義があるわけではない）。平滑で均質な固体表面のマクロな濡れ性は、以下に示すような Young の式により記述され、表面エネルギーを低下させることにより理論上到達可能な接触角は、115°程度である¹⁾。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

ここで γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} はそれぞれ固体-気体、固体-液体、液体-気体間の単位面積あたりの表面（界面）自由エネルギーであり、 θ は接触角である。

一方、固体表面と水との相互作用を低減する目的で、工業的に広く用いられる撥水処理において、近年接触角測定による“静的”な撥水性に加え、液滴の移動性、すなわち“動的”な撥水性の重要性が認識され始めている。とりわけ傾斜した表面における水滴の転落挙動は、視認性確保や防錆の観点から、各種の輸送機械や建物に用いる材料の設計において重要な特性になっている。固体表面からの液滴除去性能を評価する際には、転落角（ある質量の水滴を固体表面にのせ、固体表面を徐々に傾斜させていった際に、水滴が転落を開始する最小の傾斜角）が広く用いられているが、これは時間の概念を含まず、表面エネルギーのバランスやその限界を示す熱力

Fig. 1 Criteria of surface hydrophobicity.

学的な濡れ指標であり、静的濡れ性の1つである。固体表面上での液滴の転落速度のような、時間の概念を含む濡れ指標は、動的濡れ性と呼ばれている¹⁾ (Fig. 1)。高い接触角を有する表面が優れた動的撥水性を与えるとは必ずしも限らず、動的濡れ性は、静的な濡れ性とは寄与する因子やその程度が異なるため、両者の特性を同時に満足するためには、固体表面の構造や組成の精密な設計・制御が必要になる。本稿では筆者らが各種の親水・撥水性表面を用いて行ったこれまでの研究の中から、特に超親水・超撥水と動的撥水性に関する内容の一部を紹介する。

2. 酸化チタンの光誘起超親水性

超親水性表面に水を落とすと、水滴が果てしなく広がっていき、そのまま乾いてしまう。超親水性は Young の式から明らかのように（上記のような濡れの状態は、厳密には Young の式が成立しないとも言えるのだが）、固体の表面エネルギーが水に対して十分に高い場合や、後述するように、親水的な表面に粗さや多孔性を加えることにより実現する。この性質は、古くから接着性能の向上や帯電の防止に有効であることが知られていたが、酸化チタン (TiO₂) 光触媒の登場により、数多くの新しい機能が明らかになっている。

酸化チタンはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3つ

* 平成25年1月23日 日本真空学会2015年1月研究例会・日本表面科学会第84回表面科学研究会で発表

^{*1} 東京工業大学大学院 理工学研究科 材料工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

の多形を有する酸化物半導体である。このうちルチルは高温型、アナターゼが低温型で相転移温度は概ね600–800°Cである。これらの結晶の骨格はTiO₆八面体が連結しており、価電子帯を形成するのは酸素の2p軌道であり、伝導帯を形成するのはチタンの3d軌道である。酸化チタンは水の酸化還元電位を挟む形で電子励起が起こるため、水を光分解(Honda-Fujishima 効果²⁾)することが可能であるが、還元電位は水素より僅かに低い程度であるのに対し、酸化電位は工業的に用いられる酸化剤である塩素やオゾンよりもはるかに高く、このため極めて強い酸化力を有する。バンドギャップは約3 eVでルチルのバンドギャップはアナターゼに比べて上下に0.1 eV程度小さい。酸化チタンにそのバンドギャップに相当する波長(アナターゼでは380 nm程度)以下の波長をもつ紫外光を照射すると、電子励起により内部に電子とホールが生成する。この電子とホールは表面の水や酸素と反応して・OH、O₂⁻、・HO₂などの各種の活性種を生成し(ホールの一部は表面捕捉正孔としてそのまま表面に残留しているという説もある)、これらの活性種によりほとんど全ての有機物が分解される。この強い酸化力は環境浄化への応用が様々な分野で検討されている。

1990年代に入り、Watanabeらは光半導体である酸化チタン(TiO₂)に紫外線を照射すると、水接触角が0°まで高度に親水化する事実を報告した(Fig. 2)³⁾。この現象は光誘起超親水性と呼ばれ、この発見により、固体表面に対して従来技術よりも高耐久な超親水性の付与が可能になった。固体表面の濡れ性は材料固有の性質であって、ある濡れ性の固体表面を長期間任意の濡れ状態に維持することは、一般に困難であるが、酸化チタンは、間欠的な光照射さえあれば高度な親水性が長期間持続する初めての材料であり、このことは産業界のニーズと様々な点で整合したことから急速な実用化に繋がった。今日この技術は、ガラスや鏡、医療用内視鏡⁴⁾など透明性や視認性が必要な部材への水滴や曇りの防止などのほか、油成分の汚れを落ちやすくセルフクリーニング効果(油のついた超親水表面を水に入れると超親水表面と油の界面に水が浸透して油を浮き上がらせて落ちやすくする。この効果を水中撥油と呼ぶことがある)の付与などに用いられており、他にも水冷装置の効率向上⁵⁾や印刷⁶⁾等の分野へも応

Fig. 2 Photoinduced wettability conversion of TiO₂ surface under UV illumination.

用が期待されている。

このように酸化チタンの光誘起超親水性は実用化が先行したが、光誘起超親水性の発現機構については、酸化チタン表面に付着した有機系のガスや汚れが光照射により酸化分解され、酸化物本来の高い表面エネルギーを持つ表面が露出するためとする説⁷⁾と、紫外線照射により酸化チタン表面が水を吸着しやすくなる構造変化を起こすためとする説⁸⁾があり、現在も議論が続いている。我々はルチルの焼結体と単結晶を用いた検討から、親水化の比較的初期(水接触角が10°付近まで)は、光触媒効果による汚れ分解の寄与が大きく、高度な親水性(水接触角が10°以下)に至る際には、酸化チタン自身の構造変化の寄与が考えられることを報告している⁹⁾。一般に酸化チタンが超親水化するには、1 mW/cm²程度の紫外線強度で数十分程度を要するが、酸化チタンを高感度化し、従来よりも弱い紫外線強度で親水化させる手法は種々検討されており、①ブリッジング酸素の配向¹⁰⁾、②他の半導体や材料との組み合わせ^{11,12)}、③面内応力の負荷¹³⁾等の手法が報告されている。

プローブ顕微鏡を用いた検討から、高度な親水性を示す酸化物表面では、構造化した粘性の高い水の層が形成されていることが報告されている¹⁴⁾。このような水層が送水管表面等に形成されれば、流動界面が固体/水界面から水/水界面となり、流動抵抗を低減できると考えられる。このことは酸化チタンをコーティングした管を用いて実証されており、レイノルズ数が5000を超えるような、通常であれば乱流に入る流速領域においても、層流状態が維持されることが明らかになっている¹⁵⁾。一方マイクロ流路のような細い管では、流速を高くできないため層流に入りやすく、異なる液を内部で混合するためには、一般に長い距離を流すことが必要となる。このような流路に酸化チタンをコーティングし、部分的に光照射を行うと、局所的な濡れの違いを導入でき、管内にオリフィスなどを用いることなく短距離で液体の混合が可能となる(Fig. 3)¹⁶⁾。酸化チタンの光誘起超親水性は、静的な濡れ(セルフクリーニング、視認性向上)でも、動的な濡

Fig. 3 Mixing length of water and 0.01 M methylene blue solution in the microchannel (inset picture) coated with TiO₂ under various UV illumination conditions and flow rates; UV_{all}: UV illumination was conducted onto entire microchannel, No UV: UV was not illuminated, and UV_{partial}: UV illumination was conducted onto microchannel partially.

れ（流動性制御）でも省エネルギー技術や安全確保に寄与できる、優れた濡れ制御の技術と言える。

3. 超撥水表面の作製と高性能化

固体表面での Young の式は、その固体が平滑・均質であり、かつ剛性率の高い物質でないと成立しない。固体表面の不均一には物理的なもの（表面粗さ）と化学的なもの（化学組成の不均一）がある。Wenzel は粗さを有する固体表面での濡れを以下のような式で表記した¹⁷⁾。

$$\cos \theta' = r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} = r \cos \theta \quad (2)$$

θ と θ' はそれぞれ平滑面と粗面とから得られる接触角であり、 r は実際の表面積の見かけの表面積に対する比（この値のことを一般に Wenzel のラフネスファクターと呼ぶ）である。この式は、粗さを有する表面における濡れでは固体の表面エネルギーの寄与が大きくなり、親水的なものはより親水的に、撥水性のものがより撥水的になることを示している。ただし粗さが大きくなると r が大きくなり、 $\cos \theta'$ が 1 以上になるため、撥水性表面においては、比較的表面粗さが小さい場合でないと成立しない。

Cassie らは固体表面が 2 種類の物質（相 1 と相 2）の複合表面になる際の接触角を濡れ仕事から考察し、以下のような式を誘導した¹⁸⁾。

$$\cos \theta'' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

ここで θ'' は複合表面の接触角、 f_1, f_2 と θ_1, θ_2 はそれぞれ相 1 と相 2 の固液界面での面積分率とそれぞれの接触角である。 f_2 は $(1-f_1)$ に等しい。撥水性固体の表面粗さを徐々に大きくしていくと、やがて固体-液体界面に空気が噛み込むようになり、撥水性が向上する。このような状態は固体表面と液滴との接触面が固体と気体の複合表面であるとみなすことができ、水と空気の接触角を 180° と仮定すると、固体表面の接触角を以下のような式で記述できる。

$$\cos \theta'' = f \cos \theta + (1-f) \cos 180^\circ = f \cos \theta + f - 1 \quad (4)$$

f 、 θ はそれぞれ水との表面での固体の面積分率と、平滑固体表面での接触角を示している。粗さが小さい場合には一般に Wenzel モードが支配的になるが、粗さが大きくなるに従い、Cassie モードへと移行していくことが知られている。超撥水状態で水滴がコロコロ転がるのは、この Cassie モードでの撥水状態であり、固体と液体の実質的な接触面積の割合が著しく低減される（ f 値が小さくなる）ことで、高い接触角と円滑な液滴の移動が実現する。Cassie の式は本来は化学的な複合体に対して得られたものであるが、今日では専ら粗さの大きな撥水表面の濡れの記述に用いられている。これら Wenzel の式と Cassie の式は、様々な視点から問題点の指摘や、修正の提案がなされている¹⁹⁻²⁴⁾が、撥水性能と表面構造の対応付けに関する一次近似としては、適用可能である。

しかしながら、Cassie モードと Wenzel モードは、熱力学的に安定なものが常に具現化するとは、必ずしも限らない。

Cassie モードから Wenzel モードへの濡れ性の転移は、応力²⁵⁾、蒸発²⁶⁾、結露²⁷⁻²⁹⁾、振動³⁰⁾などにより生じることが報告されている。これらのモード転移現象は、各モード間のポテンシャル障壁を越えうだけのエネルギーが外場から与えられたり、水滴の蒸発など粗さと水滴の大きさの相対関係が変化する場合に起こる。このような変化を濡れモード転移 (wetting mode transition) と呼ぶ (Fig. 4)。

接触角が 150° を越える超撥水状態は、前述のように平滑表面の表面エネルギーを低下するだけでは実現できず、表面粗さと低表面エネルギーの組み合わせを行うことで、初めて可能となる。表面粗さの付与には、シリカ粒子や PTFE 粒子、あるいはガラスビーズなどのフィラーの添加、エッチング処理、有機ガスのプラズマ重合、フッ素系粒子と金属イオンの同時メッキ、ワックス類の凝固、金属表面の陽極酸化、熱温水中での溶解再析出、CVD、昇華材料の添加、分相、エンボス加工、切削等の機械加工、微粒子の凝集形態制御などが用いられている。また低表面エネルギーの付与は、フルオロアルキルシラン (FAS：おもに塩素型かメトキシ型)、フルオロポリマー、有機ポリマー、ワックス、その他各種フッ素系化合物等の低表面エネルギー物質をコーティング、混合、あるいは重合などを行うことにより行われている¹⁾。この表面は水滴除去、着雪防止³¹⁾、流動抵抗低減³²⁾、抗菌³³⁾、ノイズ低減³⁴⁾などで優れた特性を示し、様々な応用が考えられている。最近では、冷却過程での凝結水がこの表面で自発的に跳躍し³⁵⁾、その現象が外部電界により著しく促進されることも見いだされた (Fig. 5)³⁶⁾。この現象は、結露した水滴が合一する際に、合一前後での表面エネルギーの余剰分の一部（大部分は粘性流動に伴い熱エネルギーとして散逸する）が水滴の運動エネルギーとなることで生じ、熱交換器の結露や氷結の防止効果も期待されている。

我々は昇華剤の添加、ナノ粒子の分散性制御、アルコキシドの分相誘起、スプレーパイロリシス、水熱処理³⁷⁻³⁹⁾、スクリーン印刷等により、粗さを持つ表面を作製し、必要に応じて撥水性シラン処理することにより、様々な超撥水コーテ

Fig. 4 Wetting mode transition of a 80 nL water droplet during evaporation.

Fig. 5 Spontaneous water droplet jumping from superhydrophobic surface during condensation.

ィングを開発している．特に昇華剤添加法では，得られる表面粗さが可視光の波長以下となり，視覚的に透明な超撥水コーティングとなる．またこれらのプロセスに，酸化チタン粒子，カーボン粒子，コロイダルシリカ，若しくは表面凹凸構造を持つ特殊フィルム等を，原材料の一部や基材に用いることにより，超撥水性表面に，セルフクリーニング機能，導電性，明度向上機能，高い硬度⁴⁰⁻⁴⁴⁾などを付与することができる．昇華剤添加法で得られた超撥水コーティングを用いて，表面構造と静的撥水性との関係を詳細に解析した結果，小さい転落角を示す超撥水性表面では，Cassie モードの寄与が大きいことが明らかになっている⁴⁵⁾．さらにこのようなランダムな粗さ形状を持つ高度な撥水性表面での Cassie モードの安定性は，水滴の大きさと表面組成に依存する^{46,47)}．また，規則的な凹凸構造を有する様々な撥水表面を作製したところ，水滴の転落角が表面構造に強く依存するとともに，転落角が小さい表面の設計には，固体の接触角の向上とともに，表面上の三重線（固体-液体-気体界面が形成する線）の長さや方向を効果的に設計することが有効であることが明らかになっている⁴⁸⁾．

超撥水表面を水中に入れると，表面が銀色に輝いている様子が観察できる．これは粗さのある撥水性表面に空気が保持されているためで，この空気層の存在は界面の流動抵抗を大幅に減少させる（ただし空気層が高流速流体などにより剥がされると，本来の粗さを持つ表面が露出するため，流動抵抗が大幅に増大する¹⁵⁾）．我々はこの空気層の安定性について詳細に検討し，空気層の安定性は固体の表面粗さの大きさと表面エネルギーに依存すること，薄い空気層であっても必ずしも簡単には除去されないことを実験的に示した^{49,50)}．

また，湿雪と乾雪（雪は水と氷と空気の複合体であり，この2つは雪の中の水分の量で切り分けられる）について検討し，乾雪では超撥水表面上での着雪率，落雪開始積雪量がともに小さく，湿雪では，超撥水表面上での着雪率は小さいものの，落雪開始積雪量が大きくなることを実験的に明らかにし，これらは雪から固体表面への水の移動の起こりやすさに起因していることを示した^{51,52)}．

超撥水表面には様々な機能が確認されているが，実用化に繋がった事例は限定的である．この最大の原因は，長期耐久性の不足であり，超撥水性は屋外での暴露で徐々に劣化してくることが広く知られている⁵³⁾．この理由は様々であるが，1) 表面の凹凸構造への汚れの物理的な噛み込み，2) 水より表面エネルギーの低い油質の汚れや生物由来の有機物汚れの付着，3) 撥水处理を実施した場合，撥水剤の離脱，4)

固い物質の衝突等による表面構造の破壊，5) 静電気（表面を撥水化するために広く用いられる炭化フッ素系物質は帯電系列で最も負であり，極めて帯電しやすい）による汚れの付着，などが原因と考えられている．これらのうち，2) は酸化チタン光触媒を微量添加すること^{31,42)}，4) は，大きさの異なる複数の粗さを組み合わせて表面を設計すること⁴⁰⁾，5) は，導電性を持たせること⁴³⁾で一定の改善が見られることが明らかになっている．また近年は，空気層の部位に油を含浸したウツボカズラ状の表面も開発されており，この表面では傷がついてもオイルが濡れ広がることで撥水性能を急激に低下させない特性を有することが報告されている⁵⁴⁾．この表面は外部電場で水滴を移動させることも可能であり，固体と液体を用いた新しい形の複合材料として注目されている⁵⁵⁾．

4. 撥水性固体表面での動的濡れ性

固体表面での転落における水滴の動的挙動の評価には，水滴の移動速度だけでなく，その形状変化や内部の流動状態も考慮する必要がある．我々は高速度カメラの動画処理アルゴリズムを独自に開発し，「全自動液滴転落挙動解析システム」を製作した．さらに，このシステムに粒子画像流速計測法を組み合わせることにより，転落する水滴の内部流動の可視化と，転落時の液滴の速度の，滑り/回転比率の計測が可能になった⁵⁶⁾．その概略を **Fig. 6** に示す．試験水滴に， $3\ \mu\text{m}$ の蛍光粒子（組成：ポリスチレン，密度： $1.05\ \text{cm}^3/\text{g}$ ，励起波長： $542\ \text{nm}$ ，発光波長： $612\ \text{nm}$ ）を $0.06\ \text{wt}\%$ で水に分散させたもの（サスペンション）を用い，液滴を正確には量り取る分注ロボット，液滴中央の粒子の断面像を作り出すための Ar シートレーザーの光学系（強度， $1000\ \text{mW}$ ；波長， $488\ \text{nm}$ と $512\ \text{nm}$ ），高速度カメラをそれぞれ図のように配置している．液滴内の蛍光粒子は，主に $512\ \text{nm}$ の波長で励起され，液滴内に光の断面（粒子による濃淡像）を作る．液滴が転落する時の中央部の断面像を， $1024 \times 1024\ \text{pixel}$ の解像度をもつ高速度カメラで撮影した．高速度カメラのレンズの前面には，散乱した光を透過しないように，カラーガラスフィルターを設置した．各 pixel が輝度とその分散の情報をもち，一定時間後に同一視野で pixel をサーチすることで速度ベクトルを求め，内部流動評価（可視化と速度分布計測）が可能となる．

平滑で組成が均一な固体表面に付着した液滴の着滴径が毛管長（重力と表面張力の効果が同等になる液滴の大きさ）以下である場合，重力が液滴の形状に与える歪の効果は無視でき，液滴は真球を切断した形状とほぼ同等とみなせる．一方，表面組成に分布がある場合，その表面上での水滴では三重線の形状に変化が現れ，静的・動的濡れ性には，分布の形状に応じた異方性が見られるようになる^{57,58)}．表面に粗さや化学組成の不均一が存在する場合，これらの部位は三重線の移動を妨げる抵抗として働き（この現象を一般にピンニングと呼ぶ），転落角の上昇や転落加速度の低下を引き起こす⁵⁹⁾だけでなく，水滴の氷結や蒸発にも影響を及ぼす⁶⁰⁻⁶²⁾．

Chen らは界面活性剤をコーティングした雲母表面での接触角ヒステリシス（水滴の前進接触角の余弦と後退接触角の

余弦の差 ($\Delta \cos \theta$) で、転落角の正弦と比例関係になる⁶³⁾。従って $\Delta \cos \theta$ の値が大きいと、水滴の転落角が大きくなる) の計測からその起源について、1) 表面の粗さや化学組成の不均一、2) 表面分子の溶媒和とその時間依存性、3) 表面分子の液滴の移動に伴う分子配向、などがあるとしている⁶⁴⁾。しかしながらこれらの因子の接触角ヒステリシスへの寄与の程度は必ずしも明確になっておらず、実際には材料により異なると考えられる。また、固体と液滴の着液面の内部に濡れ性の違いが存在したとしても、三重線上に対象部分が存在しない場合は、接触角はほとんど影響を受けることはない⁶⁵⁾。さらに、Cassie の式 (式(3)) は、2 種類の異なる表面エネルギーを持つ平滑表面の濡れの記述にも適用可能であるが、この式は固体表面での第 2 相の大きさが液滴に対

して相対的に大きくなると成立しにくくなる⁶⁶⁾。このように、撥水性固体表面内での表面組成の分布や配置の、静的・動的濡れ性への効果は、表面組成の違いの程度、液滴に対する不均一部位の相対的な大きさ、面内の量、形状、分布の均一性などにより複雑に変化する。従来の動的撥水性に関する検討は、固体表面の情報が不足していたり、測定条件が異なっているために、固体表面と静的・動的撥水性との関係について、系統的な知見を得ることに必ずしも十分に繋がっていない。

我々は前述の「全自動液滴転落挙動解析システム」と共に、シリコン基板表面に各種撥水性シランの自己組織化単分子膜を高度な平坦度 (算術表面粗さで 0.2 nm 以下) でコーティングする技術を開発し、液滴の転落挙動に及ぼす表面組成、分子構造、表面シラン濃度、組成分布、液体の粘性、液体の質量等の影響を検討した⁶⁷⁻⁷¹⁾。この平滑コーティングを用いることにより、物理的な不均一要素である「表面粗さ」の効果を低減することができ、撥水表面での化学的不均一性の影響を広範囲で調査することが可能になった。検討の結果、撥水表面のナノレベルでの粗さや組成の不均一性は、接触角にはほとんど影響を及ぼさないが、転落角、転落 (加) 速度を大きく変化させることが示された。特にフォトリソグラフィーを用いた実験では、興味深い事実が得られたので以下に紹介する。

本検討では CVD 法で平滑な撥水性アルキルシランコーティングを作製し、これに対しフォトリソグラフィー法により、異なる大きさの親水部位を分布させ、その上で水滴の転落挙動を調査した⁷²⁾。親水部位のサイズが異なる試料を 4 種類作製し、円形の欠陥を正六角形状に配置し、撥水部分に

Fig. 6 Schematic illustration of the particle image velocimetry system.

Fig. 7 Contact angle hysteresis(left) and sliding velocity(right) of water droplets onto hydrophobic surfaces with different hydrophilic regions.

対する親水部分の面積比率は各表面において一定としている (Fig. 7). 従って Cassie の式により, すべての表面で接触角は同じである. 作製した各コーティング上での接触角ヒステリシスは, 親水部位の大きさが大きくなるにつれて大きくなった. このことは, 親水部位の大きさが大きいほど水滴が転落しづらいということを示している. この結果は, 転落時の三重線部分における力の釣り合いを解析した結果と一致しており⁷³⁾, 三重線の移動過程で, 親水部位間に生じる三重線の変形の大きさが影響を与えることが考えられる. 一方, 各コーティング上での転落速度は, 親水部位のサイズが大きくなるにつれて速くなった. このことは転落開始後の水滴に作用する抵抗力は, 親水部位のサイズが大きいほど小さいことになる. このことは前述した接触角ヒステリシスにおける傾向とは相反するものであり, 液滴の転落開始時と転落中では, 固体表面の親水部位から生じる抵抗の効果が異なることを示している. 液滴移動時に固体表面付近に生じる抵抗力の欠陥サイズ依存性に関するシミュレーションから, 転落速度に関しては, 親水部位と撥水部位の境界の長さが影響を与えることが考えられている. 液滴の形状が円形から三角形になると, さらに特徴的な異方性が出ることも確認されている⁷⁴⁾. これらのことは, 転落角と転落速度では支配する固体内の部位が異なることを示しており, 化学組成の分布を工夫することで, 静的撥水性と動的撥水性をある程度独立に制御できる可能性を示唆するものである.

撥水性表面での“表面粗さ”や“化学組成”の影響を詳細に検討するには, 固体の表面特性のうち, 検討項目以外の要素を固定する必要がある. しかしながら例えば固体の表面粗さを変えた場合, 一般に表面組成や表面形状も変化してしまうため, その影響に対する厳密な議論が行えない. 我々は, 測定液滴サイズを, 従来より広範囲 ($\mu\text{L} \sim \text{pL}$) で検討することで, これらの表面構造と液滴との相対的な大きさの関係を変化させ, 様々な検討を行った. その結果, マクロな水滴の転落挙動と微小水滴の蒸発挙動で, 不均一部位(親水部位)による三重線の拘束が影響する共通点が存在することや⁷⁵⁾, 三重線の近傍では, 固体, 液体, 気体のうち2相間の界面張力に加え, これら3相が関与する力(線張力: line tension)が作用し, この線張力は静水圧の影響を受けるため, 液滴が大きくなるとその寄与が無視できなくなること⁷⁶⁻⁷⁸⁾が明らかになった.

5. 今後の展望

組成や粗さの配列や表面形状が, 静的, 動的撥水性に及ぼす影響の理解には, 従来の界面科学だけでなく, 液体の内部流動をも加味した流体力学的視点からの考察が必要となる. “流体力学”, “ソフトマター物理”, “表面・界面科学”でそれぞれ得られている知見を結びつけて因果関係を理解することは, これらの分野を包括した新たな学問領域の創出に繋がる可能性がある. 濡れの対象となる流体は, 固体にはない柔軟性と変化の大きさを持ち, 新しい機能表面やデバイスに発展できる可能性を秘めている. 今後この分野の知見の更なる蓄積と, 従来の検討内容を有機的に結びつける新たな科学の構築が望まれる.

- 1) A. Nakajima: NPG Asia Materials, **3** (2011) 49.
- 2) A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238** (1972) 37.
- 3) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: Nature, **388** (1997) 431.
- 4) T. Ohdaira, H. Nagai, K. Sunada and K. Hashimoto: Surg Endosc. **21** (2007) 333.
- 5) Y. Takata, S. Hidaka, J. M. Cao, M. Masuda, T. Ito, T. Watanabe and M. Shimohigoshi: *Proceedings of the 3rd European Thermal Sciences Conference*, Heidelberg, Germany, **2** (2000) 797.
- 6) S. Nishimoto, A. Kubo, K. Nohara, X. Zhang, N. Taneichi, T. Okui, Z. Liu, K. Nakata, H. Sakai, T. Murakami, M. Abe, T. Komine and A. Fujishima: Appl. Surf. Sci., **255** (2009) 6221.
- 7) T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald and J. T. Yates: J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 15454.
- 8) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: Adv. Mater., **10** (1998) 135.
- 9) K. Okudaira, T. Kato, T. Isobe, S. Matsushita, T. Kogure and A. Nakajima: J. Photochem. Photobiol. A. Chem., **222** (2011) 64.
- 10) T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto: Phys. Chem. Chem. Phys., **6** (2004) 1359.
- 11) M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto and T. Watanabe: Adv. Mater., **12** (2000) 1923.
- 12) K. Pruthiarenun, T. Isobe, S. Matsushita, J. Ye and A. Nakajima: Mater. Chem. Phys., **144** (2014) 327.
- 13) A. Miyamura, K. Kaneda, Y. Sato and Y. Shigesato: Thin Solid Films, **516** (2008) 4603.
- 14) M. P. Goertz, J. E. Houston and X.-Y. Zhu: Langmuir, **23** (2007) 5491.
- 15) M. Sakai, M. Nishimura, Y. Morii, T. Furuta, T. Isobe, A. Fujishima and A. Nakajima: J. Mater. Sci., **47** (2012) 8167.
- 16) M. Sakai, Y. Morii, D. Kobayashi, T. Furuta, T. Isobe, S. Matsushita, A. Fujishima and A. Nakajima: Appl. Surf. Sci., **265** (2013) 925.
- 17) R. N. Wenzel: Ind. Eng. Chem., **28** (1936) 988.
- 18) A. B. D. Cassie and S. Baxter: Trans. Faraday Soc., **40** (1944) 546.
- 19) J. Drelich, J. D. Miller, A. Kumar and G. M. Whitesides: Colloid Surf. A, **93** (1994) 1.
- 20) J. T. Woodward, H. Gwin and D. K. Schwartz: Langmuir, **16** (2000) 2957.
- 21) N. A. Patankar: Langmuir, **19** (2003) 1249.
- 22) A. Marmur: Langmuir, **19** (2003) 8343.
- 23) J. Long, M. N. Hyder, R. Y. M. Huang and P. Chen: Adv. Coll. Int. Sci., **118** (2005) 173.
- 24) M. Nosonovsky: Langmuir, **23** (2007) 9919.
- 25) A. Lafuma and D. Quéré: Nature Mater., **2** (2003) 457.
- 26) M. Nosonovsky and B. Bhushan: Nano Lett., **7** (2007) 2633.
- 27) K. A. Wier and T. J. McCarthy: Langmuir, **22** (2006) 2433.
- 28) C. Dorrier and J. Rühe: Langmuir, **23** (2007) 3820.
- 29) T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe and A. Nakajima: Langmuir, **26** (2010) 13305.
- 30) E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman and M. Erlich: Langmuir, **23** (2007) 6501.
- 31) K. Takai, H. Saito and G. Yamauchi: *Proceedings of the Composites: Design for Performance*, Lake Louise, Canada (1997) 220.
- 32) D. M. Huang, C. Sendner, D. Horinek, R. R. Netz and L. Bocquet: Phys. Rev. Lett., **101** (2008) 226101.
- 33) X. Zhang, L. Wang and E. Levänen: RSC Adv., **3** (2013) 12003.
- 34) K. Miyajima and K. Tanabe: *Technical Report of IEICE, EMCJ2000*, (2000) 51 [in Japanese].
- 35) C. Lv, P. Hao, Z. Yao, Y. Song and X. Zhang: Appl. Phys. Lett., **103** (2013) 021601.

- 36) K. Yanagisawa, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita and A. Nakajima: *Appl. Surf. Sci.*, **315** (2014) 212.
- 37) A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Adv. Mater.*, **16** (1999) 1365.
- 38) A. Nakajima, C. Saiki, K. Hashimoto and T. Watanabe: *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** (2001) 1975.
- 39) K. Takeda, M. Sasaki, N. Kieda, K. Katayama, T. Kako, K. Hashimoto, T. Watanabe and A. Nakajima: *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** (2001) 2131.
- 40) A. Nakajima, K. Abe, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Thin Solid Films*, **376** (2000) 140.
- 41) M. Sakai, H. Kono, A. Nakajima, X. Zhang, H. Sakai, M. Abe and A. Fujishima: *Langmuir*, **25** (2009) 14182.
- 42) A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi and A. Fujishima: *Langmuir*, **16** (2000) 7044.
- 43) M. Sasaki, N. Kieda, K. Katayama, K. Takeda and A. Nakajima: *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 3717.
- 44) A. Nakajima, Z. Yoshimitsu, C. Saiki, K. Hashimoto and T. Watanabe: in *Ceramic Processing Science IV*, Ceramic Transactions, ed. S. Hirano, G. L. Messing, and N. Claussen (American Ceramic Society, Ohio, U.S.A, 2001) 323.
- 45) M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Langmuir*, **16** (2000) 5754.
- 46) T. Furuta, T. Isobe, M. Sakai, S. Matsushita and A. Nakajima: *Appl. Surf. Sci.*, **258** (2012) 2378.
- 47) T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe and A. Nakajima: *Langmuir*, **26** (2010) 13305.
- 48) Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *Langmuir*, **18** (2002) 5818.
- 49) M. Sakai, T. Yanagisawa, A. Nakajima, Y. Kameshima and K. Okada: *Langmuir*, **25** (2009) 13.
- 50) M. Sakai, A. Nakajima and A. Fujishima: *Chem. Lett.*, **39** (2010) 482.
- 51) T. Kako, A. Nakajima, Z. Kato, K. Uematsu, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110** (2002) 186.
- 52) T. Kako, A. Nakajima, H. Irie, Z. Kato, K. Uematsu, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 547.
- 53) T. Verho, C. Bower, P. Andrew, S. Frassila, O. Ikkala and R. H. A. Ras: *Adv. Mater.*, **23** (2011) 673.
- 54) T. -S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg: *Nature*, **477** (2011) 443.
- 55) Y. Tsuruki, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita and A. Nakajima: *J. Mater. Res.*, **29** (2014) 1546.
- 56) M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima and A. Nakajima: *Rev. Sci. Instruments*, **78** (2007) 045103.
- 57) M. Morita, T. Koga, H. Otsuka and A. Takahara: *Langmuir*, **21** (2005) 911.
- 58) T. Kako, A. Nakajima, H. Irie, Z. Kato, K. Uematsu, T. Watanabe and K. Hashimoto: *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 547.
- 59) J. -H. Song, M. Sakai, N. Yoshida, S. Suzuki, Y. Kameshima and A. Nakajima: *Surf. Sci.*, **600** (2006) 2711.
- 60) S. Suzuki, A. Nakajima, N. Yoshida, M. Sakai, A. Hashimoto, Y. Kameshima and K. Okada: *Chem. Phys. Lett.*, **444** (2007) 37.
- 61) S. Suzuki, A. Nakajima, N. Yoshida, M. Sakai, A. Hashimoto, Y. Kameshima and K. Okada: *Langmuir*, **23** (2007) 8674.
- 62) T. Furuta, A. Nakajima, M. Sakai, T. Isobe, Y. Kameshima and K. Okada: *Langmuir*, **25** (2009) 5417.
- 63) C. G. L. Furmidge: *J. Colloid Sci.*, **17** (1962) 309.
- 64) Y. L. Chen, C. A. Helm and J. N. Israelachvili: *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 10736.
- 65) L. Gao and T. J. McCarthy: *Langmuir*, **23** (2007) 3762.
- 66) A. Marmur and E. Bittoun: *Langmuir*, **25** (2009) 1277.
- 67) S. Suzuki, A. Nakajima, M. Sakai, Y. Sakurada, N. Yoshida, A. Hashimoto, Y. Kameshima and K. Okada: *Chem. Lett.*, **37** (2008) 58.
- 68) Y. Sakurada, S. Suzuki, M. Sakai, A. Nakajima, Y. Kameshima and K. Okada: *Chem. Lett.*, **37** (2008) 688.
- 69) S. Suzuki, A. Nakajima, M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida, Y. Kameshima and K. Okada: *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2008) 3414.
- 70) S. Suzuki, A. Nakajima, Y. Sakurada, M. Sakai, N. Yoshida, A. Hashimoto, Y. Kameshima and K. Okada: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **82** (2009) 3.
- 71) S. Suzuki, M. Sakai, N. Yoshida, A. Hashimoto, Y. Kameshima, K. Okada and A. Nakajima: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **83** (2010) 499.
- 72) T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita and A. Nakajima: *Langmuir*, **27** (2011) 7307.
- 73) M. Reyssat and D. Quéré: *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 3906.
- 74) A. Nakajima, Y. Nakagawa, T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe and S. Matsushita: *Langmuir*, **29** (2013) 9269.
- 75) T. Furuta, A. Nakajima, M. Sakai, T. Isobe, Y. Kameshima and K. Okada: *Langmuir*, **25** (2009) 5417.
- 76) T. Furuta, A. Nakajima, M. Sakai, T. Isobe, Y. Kameshima and K. Okada: *Chem. Lett.*, **38** (2009) 580.
- 77) T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe and A. Nakajima: *Langmuir*, **25** (2009) 11998.
- 78) T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe and A. Nakajima: *Chem. Lett.*, **38** (2009) 1092.