

生物模倣によるポテンシャルエネルギー駆動ヒートポンプの開発

研究代表者 名古屋工業大学大学院工学研究科工学専攻 准教授 石井 大佑

1. 緒言

ヒートパイプは自動車のエンジン内や空調機器、小型電子機器等、冷却を伴う多くの工業製品に用いられている。しかし、ヒートパイプ内の液体循環効率の低下に伴い、冷却効率が低下するという問題が生じている。本研究は、この問題を解決するための糸口となる省エネルギーかつ高効率な液体輸送プロセスを、海と陸の境界部に生息する境界生物のフナムシの脚にある表面構造由来のポテンシャルエネルギーで駆動する液体輸送構造を模倣した微細金属ブレード配列流路により実現することを目的とする。具体的には、模倣流路構造をもつ微細金属ブレード配列構造を掘削や成形法により作製し、その微細構造により発現する表面張力の指向性をヒートポンプ内部の液体循環に最適化する。ヒートパイプの循環液の液体循環輸送に特化した微細構造が実現できれば、高効率冷媒循環システムが実現可能となり、省エネルギーかつ高性能な冷却機構を達成できる。

2. 結果

2. 1 液体輸送の指向性を可能とする微細構造の設計および試作

三軸走査装置に先端のサイズが数 10 μm スケールのニードルを取り付け、一定の間隔でポリエチレン基板に打ち込む事で多孔の配列構造をもつ鋳型を作製した。精密卓上型 3 軸ロボット (RAP3-171707, COMS 社) に装着した形状の異なるニードルを用い、ポリエチレン基板に微小な穴隙構造の配列を作製し鋳型とした。先端の形状は円錐状と三角錐状のニードルを用いた。作製した多孔構造は、精密卓上型 3 軸ロボットの走査プログラムを変えることにより、多孔構造間の距離や深さを変化させた。

微細突起構造への転写素材として、シリコーン樹脂である KR-112 (信越化学工業) やポリジメチルシロキサン (PDMS) を使用した。KR-112 は 3 次元網目構造で構成されたシリコーン樹脂の一種である。KR-112 の利点として、柔軟性、耐薬品性、透明性、生体適合性や金属との吸着力などが挙げられる。柔軟性が高いことにより、鋳型から剥離する時や外部からの衝撃等に対しても、構造の破損を抑えることができる。また、耐薬品性が高いことから、様々な液体に対しても、損傷を少なく液体を輸送することができる。PDMS も同様の特徴を示すが、PDMS を用いる場合にはヘキサンのような試料の粘性制御や硬化剤濃度調整による硬化制御が必要である。本研究で実施した鋳型法による多様な表面微細突起構造を有した高分子樹脂シート作製法の一例を図 1 に示す。

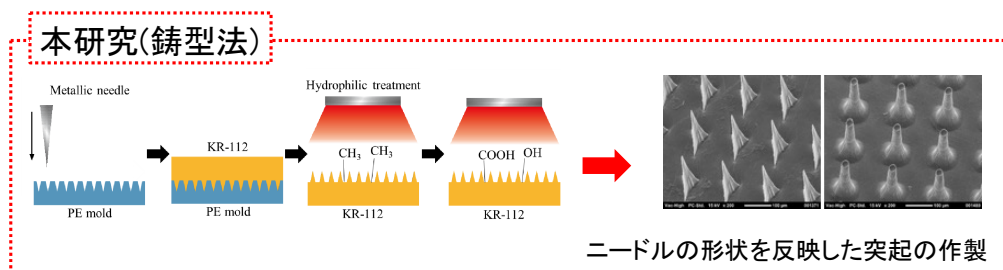


図1 多様な表面微細突起構造を有した高アスペクト比高分子樹脂シート作製の一例

作製した鋳型と微小突起構造の表面構造について、デジタルマイクロスコープ (VHX-2000, KEYENCE 社) および走査型電子顕微鏡 (JCM-5000, JEOL 社) で観察を行った。走査型電子顕微鏡で観察を行う時、各サンプル表面をマグネトロンスパッタ装置 (MSP-1S, 真空デバイス社) で金薄膜をコーティングした。金薄膜の膜厚は 30 nm で、金をコーティングすることで、走査型電子顕微鏡の観察時に、チャージアップを防ぎ、二次電子の発生効率を向上させることができる。

突起先端径 $10\mu\text{m}$ ・突起高さ 100 または $200\mu\text{m}$ でアスペクト比が 10 または 20 の円錐状突起構造の作製結果を図 2 に示す。2 種類の高さの異なる構造において、濡れ特性の最適化を調査するために突起同士の中心間距離を $80, 100, 150, 200, 250\mu\text{m}$ と変化させた合計 10 種類を作製した。

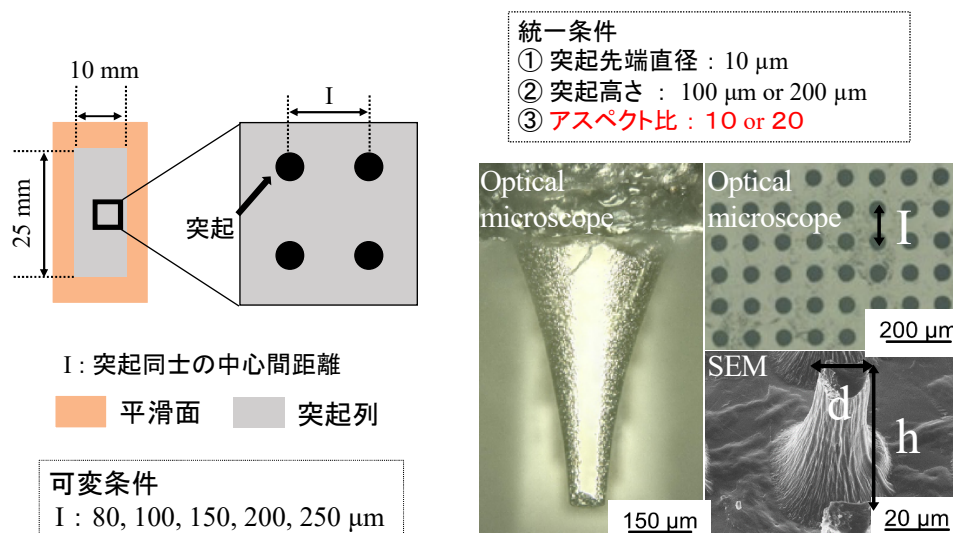


図2 突起先端径 $10\mu\text{m}$ の円錐型ニードルで作製した円錐状微細構造

突起先端径 $5\mu\text{m}$ ・突起高さ 100 または $200\mu\text{m}$ でアスペクト比が 20 または 40 の円錐状突起構造の作製結果を図 3 に示す。2 種類の高さの異なる構造において、濡れ特性の最適化を調査するために突起同士の中心間距離を $30, 80, 100, 150, 200, 250\mu\text{m}$ と変化させた合計 12 種類を作製した。

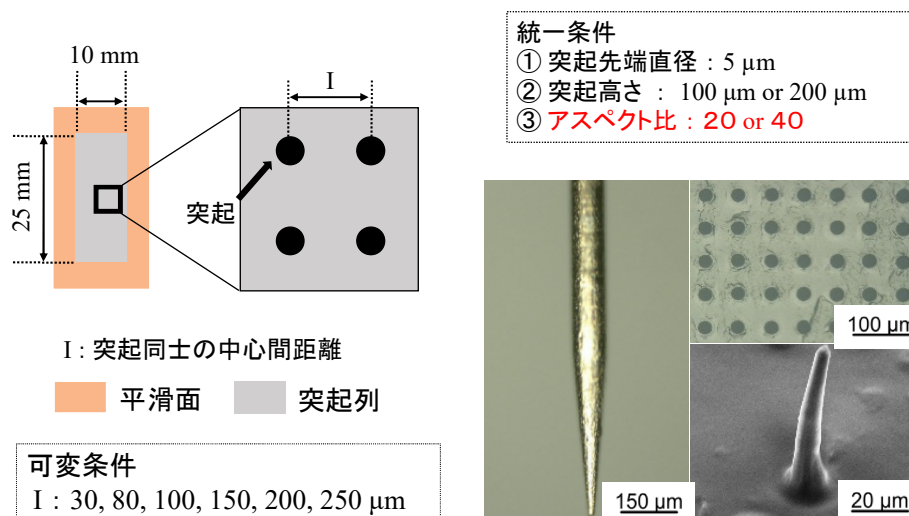


図3 突起先端径 5 μm の円錐型ニードルで作製した円錐状微細構造

最小突起先端幅 5 μm ・短軸辺の長さ 50 μm ・突起高さ 250 μm でアスペクト比が約 50（先端幅に対して）または 5（短軸辺に対して）の三角錐状突起構造の作製結果を図 4 に示す。濡れ特性の最適化を調査するために短軸辺方向および長軸辺方向の突起同士の中心間距離を図中に示すように変化させた 3 種類、および、その突起配列の周期を半周期ずらした合計 6 種類を作製した。

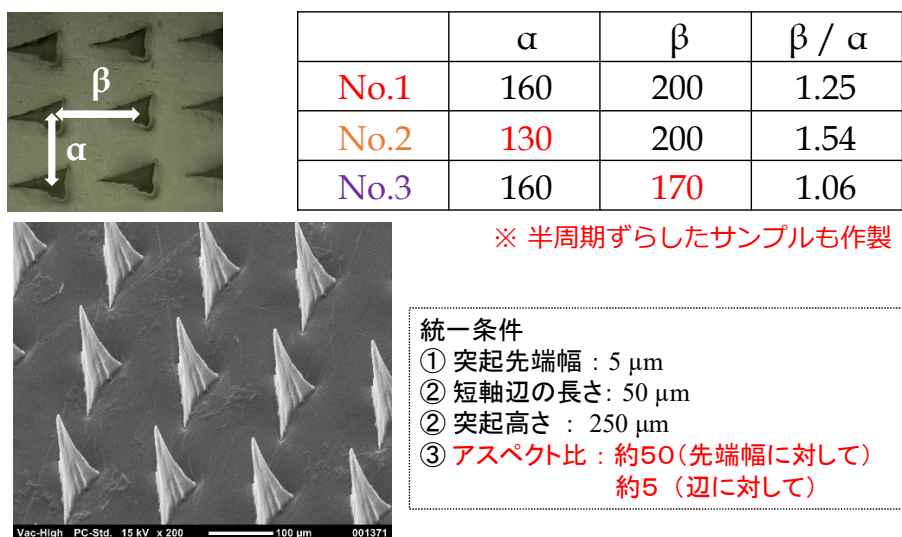


図4 最小突起先端幅 5 μm の三角錐型ニードルで作製した円錐状微細構造

また、フォトリソグラフィにより図 5 に示す先端突起長さ 50 μm ・突起高さ 30 μm でアスペクト比が 0.6 の円柱状および角柱状突起構造を作製した。

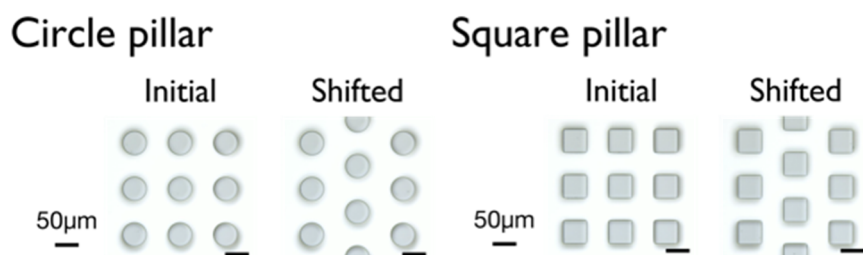


図5 フォトリソグラフィで作製した円柱状および角柱状の微細構造

2. 2 液体輸送の指向性を確認するための後処理法

液体輸送の指向性の向上を目指した後処理は、表面の親水性・疎水性の割合を変化させて他微細構造表面の大気中の動的濡れ挙動で評価可能かを検討した。表面処理は、液相法により自己組織化単分子膜 (SAM 膜) を形成した。SAM による表面修飾手順を図6に示す。はじめに、基板のシリコンウェハおよびエポキシ樹脂で形成された微細構造と金被膜の付着性を向上させるために、酸素プラズマ照射処理を5分間行い、微細構造をもつシリコンウェハの表面を酸化した。酸化処理後、突起側面にも被覆されるように基板を軽く傾斜させた状態で、30秒間金イオンスパッタリングを行った後、基板の向きを変え、再度30秒間金イオンスパッタリングを行った。30秒間の金スパッタリングにおける、金被膜の厚さは15nmとなるため、2回終了時の金被覆の厚さは約30nmとなる。金被覆した基板を、末端官能基のみ異なる2種類のアルカンチオール1mMエタノール溶液の混合溶液10mLに6時間以上静置した後、エタノールで十分に洗浄し、乾燥させた。なお、2種類のアルカンチオールは、成膜時の末端が-OHとなるHS(CH₂)₁₁OH (11-Mercapto-1-undecanol : A) と、-CH₃となるHS(CH₂)₁₁CH₃ (1-Dodecanethiol : B) を用いた。アルカンチオールの混合比率は、図中に示す通りである。

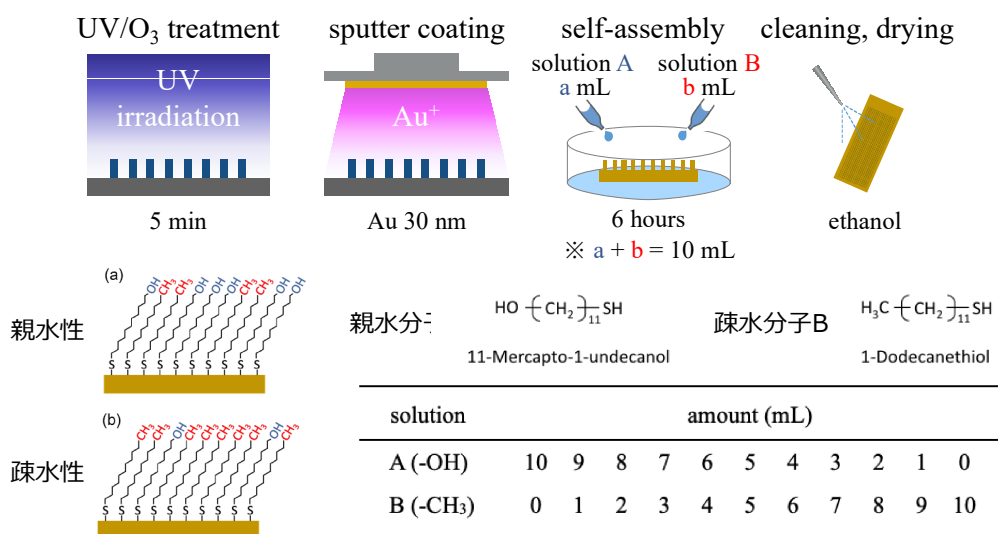


図6 液体輸送の指向性の向上を目指した自己組織化単分子膜による表面処理法

平滑なシリコンウェハについて、大気中での水の静的接触角、滑落角、ヒステリシスを測定した結果を図 7 に示す。その結果、疎水性溶液 B の割合が増加することで、静的接触角が大きくなり、自己組織化単分子膜を形成することで表面組成を制御できることが示された。また、転落角測定の結果から、親水性と疎水性が複合している表面組成では、水の動きが悪いことが示唆された。

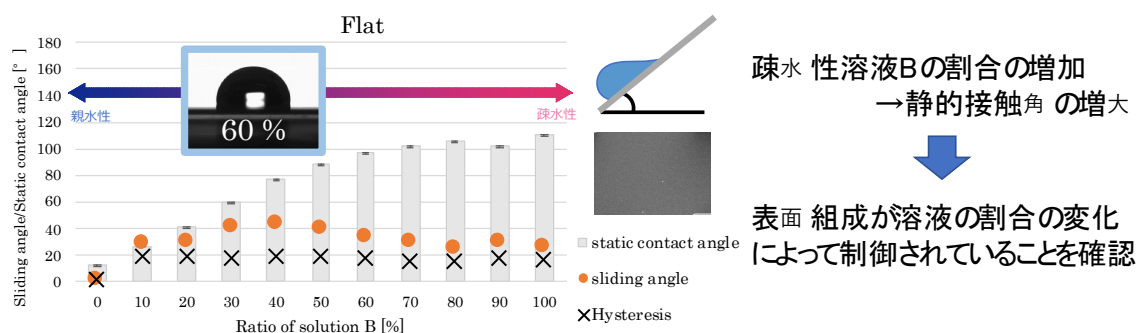


図 7 シリコンウェハの自己組織化単分子膜による表面処理での濡れ特性制御の結果

続いて、平板状の微細突起構造が配列している基板について、大気中での水の静的接触角、滑落角、ヒステリシスを測定した結果を図 8 に示す。微細構造によって、表面濡れ特性がより親水性、または、より疎水性に変化する事が確認された。また、転落角測定の結果から、親水性と疎水性が複合している表面組成では、水が付着して除去できない結果となり、動的接触角も強調されていることが示唆された。

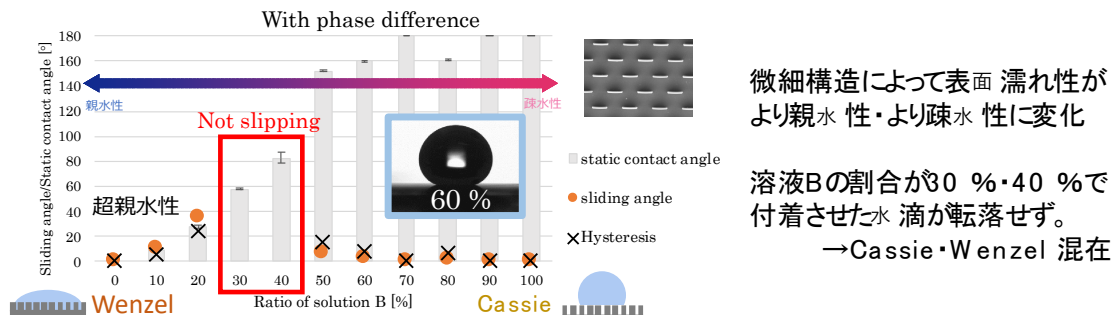


図 8 微細突起構造の自己組織化単分子膜による表面処理での濡れ特性制御の結果

2. 3 液体輸送の指向性を有する金属突起構造の作製

別の処理方法として、微細突起構造の表面へ無電解めっきによる酸化金属被膜の形成を行った方法を図 9 に示す。2. 1 で作製した PE 鋳型を用いて、めっき触媒を含んだシリコーン樹脂により微細構造を作製する。めっき触媒（トップ TFAC キュタリスト A, 奥野製薬工業株式会社）とシリコーンを 2 : 8 の重量比で混合させ、攪拌機で十分に攪拌した後、真空乾燥機を用いて真空条件下で十分に溶液内の気泡を除去し、PE 鋳型上に薄く塗

布する。塗布したシリコーン樹脂は2日間静置して完全に硬化させた後、先に塗布した触媒混合シリコーン樹脂を完全に覆うように触媒を含まないシリコーン樹脂を十分量塗布し、2日間静置して完全に硬化させる。完全に硬化したことを確認してから、微細構造を破損させないよう慎重に鋳型から剥離した。作製したシリコーン樹脂の微細構造基板の表面を真空紫外光（VUV）エキシマランプによる表面改質技術を利用して10分間の親水化を施した後、ガラス板に基板を両面テープで固定し、触媒活性溶液（トップTFACキャタリストB，奥野製薬工業株式会社）に室温で5分間浸漬し、表面に存在している触媒を活性化させた。溶液温度を60℃に設定した無電解めっき溶液（トップケミアロイB-1，奥野製薬工業株式会社）に1時間浸漬した。この時、ニッケルの析出に伴い発生する水素の気泡は、スポイトで吸っためっき溶液を基板に吹きかけることで、適宜除去する。規定時間後、基板表面にニッケル薄膜が形成された後に精製水で基板を洗浄した。表面に形成されたニッケル薄膜と基板の構造はデジタルマイクロスコプ及び走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、表面に均一な酸化ニッケル被膜が形成されていた。無電解めっき溶液の温度を90℃まで上昇させて、金属析出速度を速めた場合には、表面に過剰なニッケル金属粒が析出したため、表面での金属析出速度を綿密に制御する必要があった。

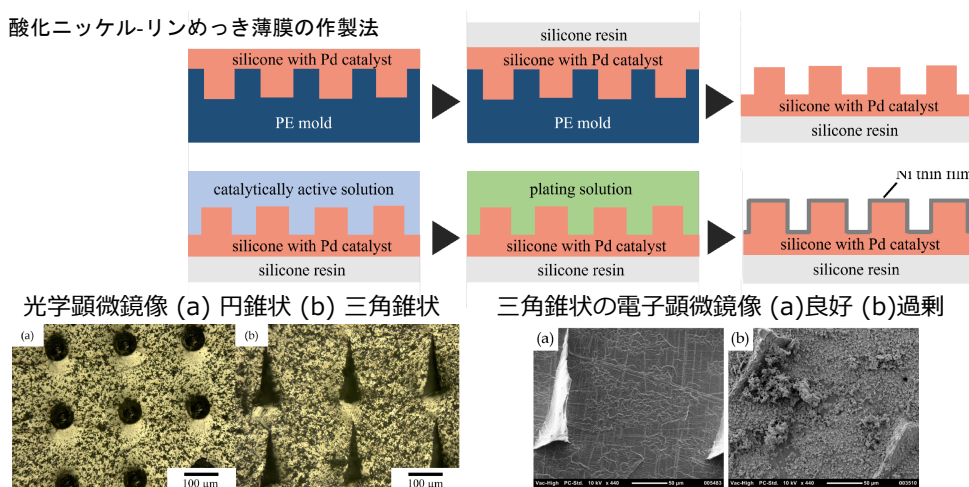


図9 微細突起構造の無電解めっきによる酸化皮膜形成処理の方法と表面観察の結果

別の方法として、2.1で作製したPE鋳型または二重転写により作製したシリコーン鋳型の多孔内部に電鍍・加熱鋳造により酸化ニッケル構造物または酸化パラジウム構造物を作製することで表面処理することを試みた。電鍍は電気めっき時の電流を流す時間により金属析出膜を厚くしていく事である。加熱鋳造は、シリコーン鋳型の多孔内部で溶融金属を冷却固化させる事である。電鍍による鋳型の多孔構造を転写した酸化ニッケル構造物の作製法および表面観察の結果を図10に示す。三角錐の多孔の形状が反映した高アスペクト比の三角錐状微細突起配列構造が作製できていることが確認された。

三角錐状の3D立体構造解析

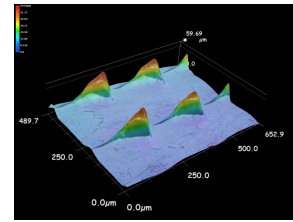
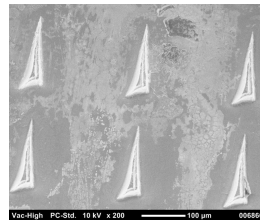
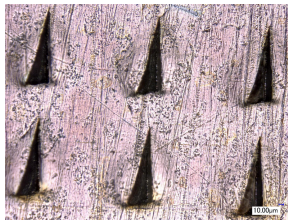


図 10 電鋳による表面組成が制御された微細突起構造の作製法と表面観察の結果

2. 4 表面張力駆動の構造機能表面のスクリーニング

指向性の優位方向の輸送速度は構造の形状および配列によって制御可能である。指向性の優位性を明確化する液拡散測定は、図 11 に示したセットアップを用い、重力に抗して液体が上昇する速度を計測した。CCD カメラで撮影した動画を Image J を用いて解析し、経過時間 t に対する輸送距離 l をプロットした。解析ソフト R を用いて、このプロットの近似曲線を作製し、 τ ($\tau = \varepsilon\mu\Delta P_c/k(\rho g)^2$) と L ($L = \Delta P_c/\rho g$) から ΔP_c と $\varepsilon\mu/k$ を算出した。輸送距離 l が短い時輸送速度 $\dot{l}$ は $\Delta P_ck/\varepsilon\mu$ に支配されているため、 $\Delta P_ck/\varepsilon\mu$ を液体輸送速度の定量値とした。

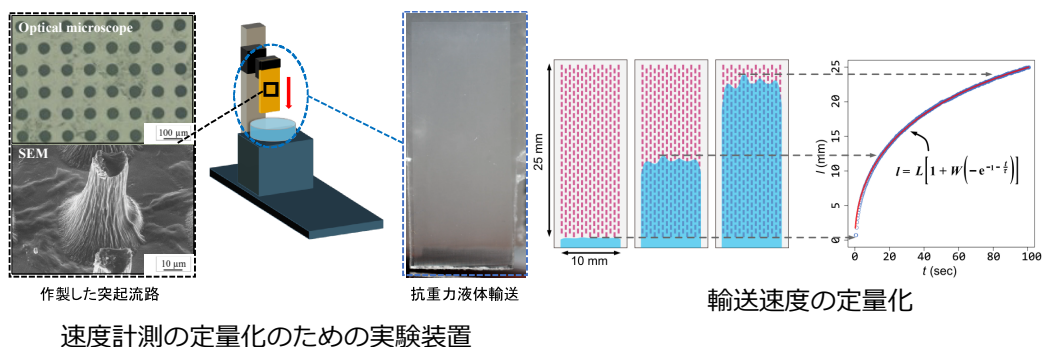


図 11 液体上昇速度の定量値の計測方法

2. 1 で作製した突起先端径 $5\ \mu\text{m}$ または $10\ \mu\text{m}$ でアスペクト比が 20 または 10 の円錐状突起構造の抗重力方向への液体上昇の解析結果を図 12 に示す。D は輸送速度の定量値で、I は突起の中心間距離である。このグラフは X 軸の値が小さいほど流路内に突起が密に配列しており、Y 軸の値が大きいほど液体上昇速度が大きい。突起高さが $100\ \mu\text{m}$ で作製した場合、どちらの流路でも突起中心間距離が $100\ \mu\text{m}$ より狭すぎる時、および、広すぎる時に液体輸送速度の減少が確認された。この結果は、これまでに得られているフォトリソグラフィで作製したアスペクト比が 5 以下の微細突起配列構造と同様の結果となり、アスペクト比にかかわらずに流路断面の突起高さと同突起間隔がつくる形状が正方形の時に最大の輸送速度となった。抗重力方向へ液体が輸送される際、進行方向の駆動力はラプラス圧である。ラプラス圧は曲率半径に反比例し、突起間の距離が狭い程大きくなる。しか

し、突起間の距離が狭くなる程、粘性抵抗は増大する。つまり、突起間隔が広すぎる場合にはラプラス圧の減少で液体輸送速度が減少し、突起間隔が狭すぎる場合には粘性抵抗の増加により液体輸送速度が減少することが示唆された。

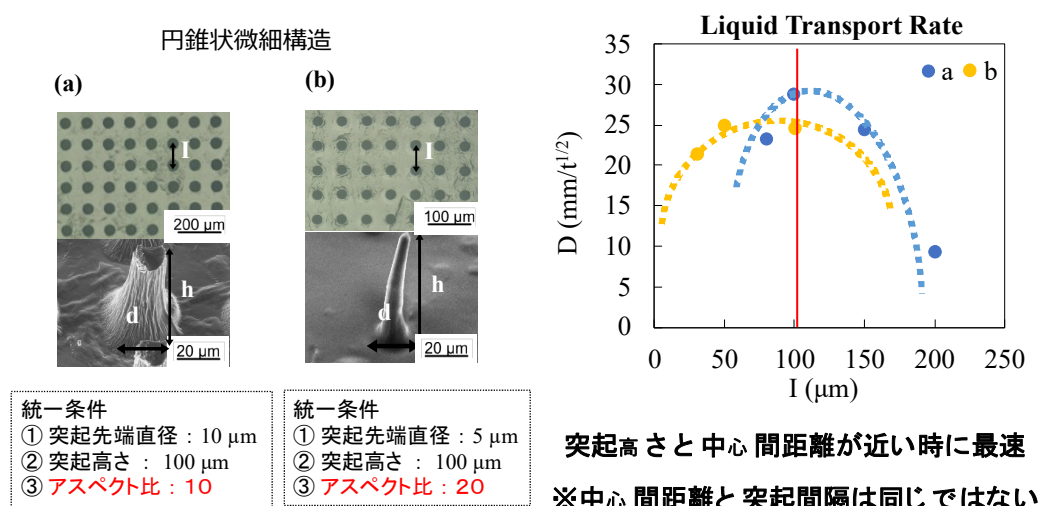


図 12 円錐状突起構造の液体上昇速度の解析

突起中心間距離 200μm の円錐状突起構造を用い、有機色素溶液の充填率評価を行った。溶媒が水の場合の有機色素にはコンゴーレッド（和光純薬工業）を用い、エタノールの場合にはアクリジンオレンジ（和光純薬工業）を用いた。液体充填率の解析結果を図 13 に示す。グラフの X 軸は底面からの流路の高さ、Y 軸は測定した液体充填率である。まず、水とエタノールに共通する傾向として、底面からの流路の高さが高くなるほど、液体の充填率は減少した。また、輸送初期段階では底面付近の液体充填率が 100% となり、突起高さ全体に液体が充填されていた。

水とエタノールの液体充填率評価から、液体の充填の仕方の違いを表面張力と揮発性の観点から考察した。水とエタノールでは、水のほうが表面張力は高い。底面部分の液体充填率増加に関しては、表面張力の高い液体のほうがより効果が大きく、付着するエリアが広がる。また、水はラプラス圧が大きく、エタノールは小さくなる。よって、水は突起間の液体の受け渡しの際により多くの液体を輸送でき、エタノールは少量の液体しか輸送できない。以上のことから抗重力方向の液体輸送に関して、表面張力の高い液体は比較的高速且つ充填率を少しずつ減少させながら輸送し、表面張力の低い液体は、微細構造間にゆっくり浸透し、充填率が急激に減少し薄く引き伸ばされていくような挙動で輸送されることが解明された。

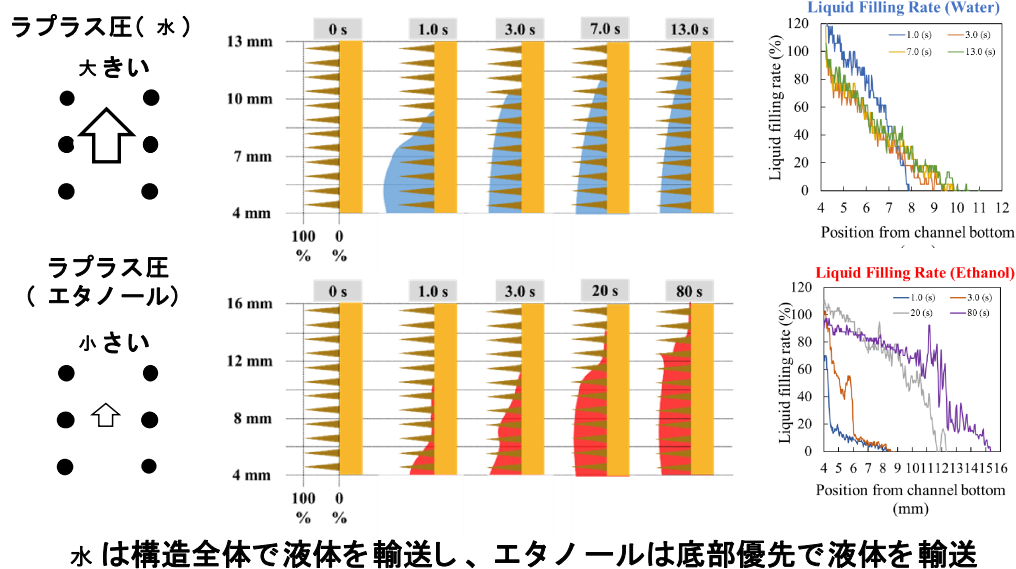


図 13 円錐状突起構造の液体充填率の解析

2. 5 微細金属突起構造の液体拡散挙動

次に、円錐状と三角錐状の突起構造の液体拡散挙動の定量測定を行い、突起形状と液体拡散方向の異方性を評価した。ヘキサデカン 1 μL の上方からの着液 2 秒後の濡れ形状を図 14 に示す。三角錐状突起構造は、三角形の頂点が左向きになる様に測定を行った。その結果、円錐状突起構造の濡れ形状は、正方形となり等方的に液体輸送された。

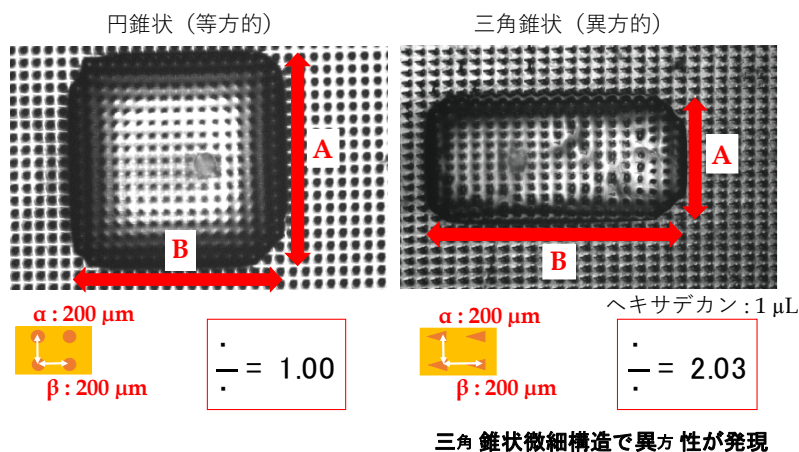


図 14 円錐状および三角錐状突起構造の液体拡散挙動の解析

横軸方向の液端から液端までの距離を B、縦軸方向の液端から液端までの距離を A とすると、 $B/A=1.00$ となり拡散方向に異方性は無い。円錐状突起は、上方から見ると円形のため突起形状による異方性は発現しない。突起配列は正方のため、拡散後の濡れ形状は正方形となる。一方で、三角錐状突起構造による濡れ形状は、横軸を長辺とする長方形となり

異方的に液体輸送された。 $B/A=2.03$ となり、縦方向に対して横方向へ 2 倍近く液体輸送された。突起の形状が等方的な場合、液体は等方的に輸送されることが円錐状の突起構造からわかっている。しかし、三角錐状の突起構造は異方的な形状をしているため、液体は異方的に輸送された。また、液体の拡散方向は三角錐状突起を上から見た時の頂点の向きとは逆方向に優先的に拡散した。三角錐状突起構造を用いることで、異方性のある液体輸送を実現することができることが示唆された。

上述したように、微細突起形状を三角錐状にすることで液体拡散の異方性を明らかにしている。酸化金属被覆により表面修飾した場合にも同様に異方性が発現するかを確認した結果を図 15 に示す。無電解めっき後に電気めっきにより三角錐状の酸化ニッケル突起構造と電鍍で作製した三角錐状の酸化ニッケル突起構造における、エタノール拡散形状測定により異方性を比較した。めっきにより作製した突起構造は突起以外の表面に析出している金属微粒子も拡散因子となり、 $B/A=1.53$ と異方性の度合いが低かった。一方で、電鍍により作製した突起構造では、 $B/A=3.43$ と非常に大きな異方性を示した。以上の結果から、高アスペクト比の三角錐状突起形状を正確に作製し、表面処理により親液性を高めることで、液拡散の異方性を実現できることがわかった。

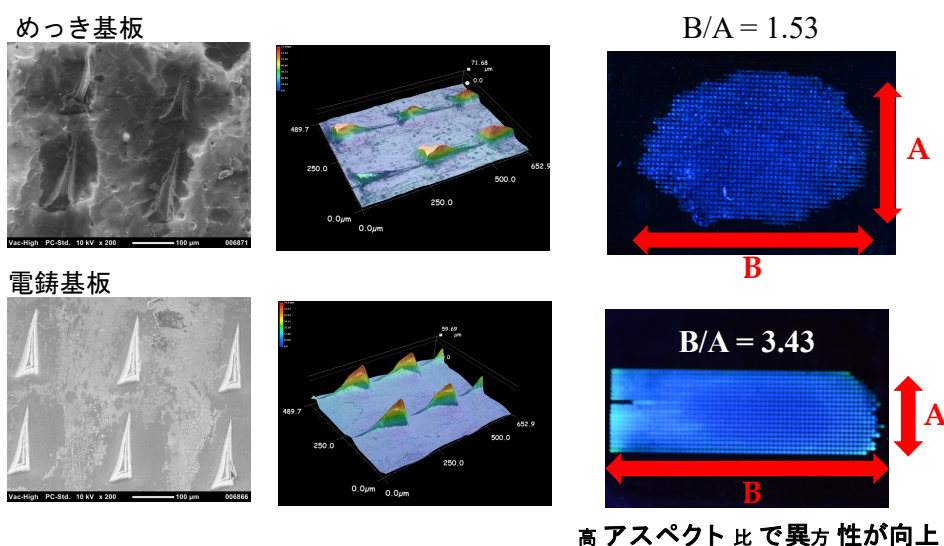


図 15 酸化金属表面をもつ三角錐状突起構造の液体拡散挙動の解析

3. 結言

フナムシ模倣構造を有する金属基板の新規作製法の創造を目標とし、前章の手法で作製したニッケル薄膜上に電解めっきを行うことで厚めっきを施し、実際に金属基板の作製を試みた。また、新規作製法を用いて作製した基板で水、エタノールの 2 種類の液体を使用し、液滴の濡れ形状を測定した。そしてその液滴形状と、現在工業で使用されている電気鍍造を用いて作製した基板での液滴形状を、画像、算出したアスペクト比の二つの観点から比較することで、金属基板の新規作製法を評価した。

金属製のフナムシ模倣基板について、無電解めっきによって生成したニッケル薄膜を利用し、電解めっきを行うことで金属薄膜の厚みを増加させることで、微細な模倣突起構造を有した金属基板の作製に成功した。この基板を光学顕微鏡で確認すると、基板表面に設計通り三角錐状の突起が存在していることが確かめられた。また、電子顕微鏡を用いて観察すると、三角錐状突起の突起長や形状が不均一であることが明らかになった。

次に、電解めっきによる厚めっきを応用して作製した金属模倣基板でも、液体の輸送方向を制御可能かの検証を行ったところ、三角錐状突起を有する金属基板は先行研究と同じく、異方的な濡れ性を発現した。この異方的な濡れ性は、滴下した液滴の濡れ形状から算出したアスペクト比の平均値が 1.4 以上という比較的大きな値を示したことによって裏付けられた。しかし、金属基板では親水化处理による表面の親水性の持続時間が短く、水を用いた測定では濡れの範囲が時間経過とともに著しく縮小した。一方で、表面張力の低いエタノールを用いた測定では、然程時間経過による濡れ範囲の縮小が確認されず、良好な輸送距離と異方性が確かめられた。

また、工業使用されている電気鋳造という手法で作製した金属基板と、新規作製法による金属基板を比較したところ、次のことが明らかになった。①両金属基板において、滴下した液滴は異方的に拡がった。②液滴形状のアスペクト比は厚めっき基板で 1.53、電鋳基板で 3.43 と大きな差が生じ、電鋳基板の方が優れた濡れの異方性を示した。③濡れの異方に差異が生じた要因として、厚めっき基板は突起形状や突起長が不均一で、三角錐以外の突起形状が多く存在したのに対し、電鋳基板の突起は、形状は三角錐状、突起長も均一であった。以上より、突起形状が液体の輸送方向の制御において非常に重要な役割を果たしており、設計した通りの突起形状を作製することが肝要であることが確かめられた。さらに新規作製法では、フナムシ模倣金属基板の作製には成功したが、突起形状の制御においては改善の余地が存在している。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成を受けて実施したことをここに記し、深甚なる謝意を表します。