

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-513462
(P2015-513462A)

(43) 公表日 平成27年5月14日(2015.5.14)

| | | |
|-----------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| BO1J 19/00 (2006.01) | BO1J 19/00 311B | 4G075 |
| BO1J 19/08 (2006.01) | BO1J 19/08 Z | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2014-559879 (P2014-559879)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年10月21日 (2014. 10. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/042327
 (87) 国際公開番号 W02013/130118
 (87) 国際公開日 平成25年9月6日 (2013. 9. 6)
 (31) 優先権主張番号 61/605, 133
 (32) 優先日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596060697
 マサチューセッツ インスティテュート
 オブ テクノロジー
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州021
 39ケンブリッジ, マサチューセッツ・ア
 ヴェニュー・77
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (72) 発明者 アナンド, スシャント
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02
 145, サマービル, ブロードウェイ
 433エー, アpartment 54

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面上における凝縮を修正するための物品および方法

(57) 【要約】

本明細書に説明される物品および方法は、表面上のテクスチャ(102)をマイクロ/ナノ加工し、テクスチャ特徴(102)間の空間をそれらの間またはそれらの中に安定して保持された含浸液(106)で充填することによって、表面上の凝縮を操作する方法を提供する。この物品および方法は、水の液滴または他の凝縮相(101)が、マイクロメートルサイズ範囲内でさえ、表面から容易に発散し、それによって、凝縮種と凝縮表面との間の接触を向上させることを可能にする。滴状凝縮は、比較的に高表面張力を有する含浸(二次)液(106)、さらにより好ましくは、高表面張力および低粘度の両方を有する含浸液の使用によって向上されることが分かっている。

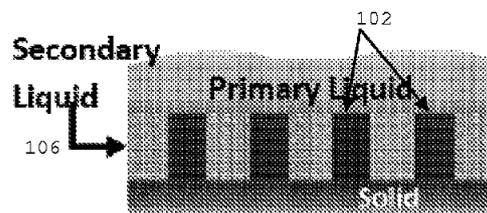


FIG. 1c

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体含浸表面を含む物品であって、

前記表面は、前記表面上における凝縮および/または前記表面上における凝縮物の発散を助長または阻止するように構成され、前記表面は、固体基板上的特徴のマトリクスと含浸液とを含み、前記特徴は、それらの間またはそれらの中に含浸液を安定して含むように十分に近接して離間されている、物品。

【請求項 2】

前記含浸液は、以下のような空気に対する表面張力 σ_a を有し、

$$(\sigma_{wa} - \sigma_w) < \sigma_a < (\sigma_{wa} + \sigma_w)$$

式中、 σ_{wa} は、空気または他の周囲ガスに対する前記凝縮物の表面張力であり、 σ_a は、空気または他の周囲ガスに対する前記含浸液の表面張力であり、 σ_w は、前記含浸液と前記凝縮物との間の界面張力である、請求項 1 に記載の物品。

10

【請求項 3】

式 (a) から (d) のうちの 1 つ以上が該当し、

$$(a) \quad (\sigma_{wa} - \sigma_w) < \sigma_a < (\sigma_{wa} + \sigma_w)、$$

$$(b) \quad \sigma_s / \sigma_w < [1 + (\sigma_w / \sigma_w) ((r - 1) / (r -))]、$$

$$(c) \quad \sigma_a / \sigma_{wa} > [1 - \sigma_w / \sigma_{wa}]、および$$

$$(d) \quad \sigma_a / \sigma_{wa} < [1 + \sigma_w / \sigma_{wa}]、$$

式中、 σ_{wa} は、空気または他の周囲ガスに対する前記凝縮物の表面張力であり、 σ_a は、空気または他の周囲ガスに対する前記含浸液の表面張力であり、 σ_w は、前記含浸液と前記凝縮物との間の界面張力であり、 σ_s は、前記含浸液と前記固体基板との間の界面張力であり、 σ_w は、前記凝縮物と前記固体基板との間の界面張力であり、 r は、前記固体基板の突出面積に対する前記固体基板の実際の表面積の比率であり、 σ は、前記凝縮物に触れる前記固体基板の前記表面積の割合である、請求項 1 または 2 に記載の物品。

20

【請求項 4】

(a)、(b)、(c)、および (d) の全てが該当し、前記含浸液は、前記凝縮物上に拡散せず、前記凝縮物は、前記含浸液に取って代わらず、かつ前記凝縮物は、膜状凝縮において、前記含浸液上に拡散しない、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の物品。

30

【請求項 5】

前記表面は、凝縮および/または前記表面上における凝縮物の発散を助長するように構成され、前記含浸液は、前記凝縮物の表面張力の約 30% ~ 約 95% の表面張力を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の物品。

【請求項 6】

前記含浸液は、前記凝縮物の表面張力の約 33% ~ 約 67% の表面張力を有する、請求項 5 に記載の物品。

【請求項 7】

前記凝縮物は、水である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の物品。

【請求項 8】

前記含浸液の表面張力は、約 24 ダイン/cm ~ 約 49 ダイン/cm である、請求項 7 に記載の物品。

40

【請求項 9】

前記含浸液は、Krytox-1506、イオン液体 (例えば、BMI-IM)、テトラデカン、ペンタデカン、cis-デカリン、 α -プロモナフタレン、 β -クロロナフタレン、ジヨードメタン、オレイン酸エチル、 o -プロモトルエン、ジヨードメタン、トリプロモヒドリン、フェニルカラシ油、4 臭化アセチレン、および EMI-Im ($C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2$) から成る群から選択される少なくとも 1 つの部材を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の物品。

【請求項 10】

50

前記含浸液は、約 500 cP 以下の粘度を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の物品。

【請求項 11】

前記含浸液は、約 100 cP 以下の粘度を有する、請求項 10 に記載の物品。

【請求項 12】

前記含浸液は、約 50 cP 以下の粘度を有する、請求項 11 に記載の物品。

【請求項 13】

前記含浸液は、約 20 mmHg 以下の室温蒸気圧を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の物品。

【請求項 14】

前記特徴のマトリクスは、階層構造を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の物品。

【請求項 15】

前記階層構造は、ナノスケールの特徴をその上に含むマイクロスケールの特徴である、請求項 14 に記載の物品。

【請求項 16】

前記特徴は、実質的に均一な高さを有し、前記含浸液は、前記特徴間の空間を充填し、かつ、前記特徴の上部を覆って前記特徴を少なくとも約 5 nm の厚さの層でコーティングする、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の物品。

【請求項 17】

前記特徴は、細孔または他のウェルを画定し、前記含浸液は、前記特徴を充填する、請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の物品。

【請求項 18】

前記含浸液は、前記特徴の上部に安定薄膜を形成する、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の物品。

【請求項 19】

前記マトリクスは、約 1 マイクロメートル ~ 約 100 マイクロメートルの特徴間間隔を有する、請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の物品。

【請求項 20】

前記特徴は、柱、粒子、ナノニードル、ナノガラス、および無作為幾何学形状特徴から成る群から選択される少なくとも 1 つの部材を含む、請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の物品。

【請求項 21】

前記物品は、電場または電束を前記液体含浸表面に与えるために構成されている複数の離間された電極を含む、請求項 1 ~ 20 のいずれかに記載の物品。

【請求項 22】

前記物品は、凝縮器である、請求項 21 に記載の物品。

【請求項 23】

前記固体基板は、炭化水素、ポリマー、フルオロポリマー、セラミック、ガラス、繊維ガラス、および金属から成る群から選択される、1 つ以上の部材を含む、請求項 1 ~ 22 のいずれかに記載の物品。

【請求項 24】

前記固体基板は、コーティングである、請求項 1 ~ 23 のいずれかに記載の物品。

【請求項 25】

前記固体基板は、本質的に疎水性である、請求項 1 ~ 24 のいずれかに記載の物品。

【請求項 26】

表面上における凝縮物（一次液体）の凝縮および/または発散を向上させる方法であって、前記方法は、前記表面を含浸液（二次液体）で含浸することを含み、前記表面は、固体基板上の特徴のマトリクスと前記含浸液とを含み、前記特徴は、それらの間またはそれらの中に前記含浸液を安定して含むために十分に近接して離間されている、方法。

【請求項 27】

10

20

30

40

50

前記表面は、前記含浸液が、式 (a) から (d) のうちの 1 つ以上が該当するように構成および / または選定され、

$$(a) \quad (\sigma_{w a} - \sigma_{o w}) < \sigma_{o a} < (\sigma_{w a} + \sigma_{o w})、$$

$$(b) \quad \sigma_{o s} / \sigma_{w s} < [1 + (\sigma_{o w} / \sigma_{w s}) ((r - 1) / (r -))]、$$

$$(c) \quad \sigma_{o a} / \sigma_{w a} > [1 - \sigma_{o w} / \sigma_{w a}]、および$$

$$(d) \quad \sigma_{o a} / \sigma_{w a} < [1 + \sigma_{o w} / \sigma_{w a}]、$$

式中、 $\sigma_{w a}$ は、空気または他の周囲ガスに対する前記凝縮物の表面張力であり、 $\sigma_{o a}$ は、空気または他の周囲ガスに対する前記含浸液の表面張力であり、 $\sigma_{o w}$ は、前記含浸液と前記凝縮物との間の界面張力であり、 $\sigma_{o s}$ は、前記含浸液と前記固体基板との間の界面張力であり、 $\sigma_{w s}$ は、前記凝縮物と前記固体基板との間の界面張力であり、 r は、前記固体基板の突出面積に対する前記固体基板の実際の表面積の比率であり、 $\sigma_{o a}$ は、前記凝縮物に触れる前記固体基板の前記表面積の割合である、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

(a)、(b)、(c)、および (d) の全てが該当し、前記二次液体は、前記一次液体上に拡散せず、前記一次液体は、前記二次液体に取って代わらず、前記一次液体は、膜状凝縮において、前記二次液体上に拡散しない、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記二次液体は、前記一次液体上の前記二次液体の拡散係数 S が負であるように選定され、 $S = \sigma_{w a} - \sigma_{o a} - \sigma_{o w}$ であり、式中、 $\sigma_{w a}$ は、空気または他の周囲ガスに対する前記凝縮物の表面張力であり、 $\sigma_{o a}$ は、空気または他の周囲ガスに対する前記含浸液の表面張力であり、 $\sigma_{o w}$ は、前記含浸液と前記凝縮物との間の界面張力である、請求項 2 6 から 2 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 0】

前記二次液体は、前記二次液体が前記一次液体と部分的混和性を有することにより、本質的に前記一次液体から成る一次相の表面張力が低下され、前記拡散係数 S が負であるように選定される、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

電場または電束を前記表面の少なくとも一部に印加することをさらに含む、請求項 2 6 から 3 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 2】

複数の離間された電極を介して、前記電場または電束を印加することを含み、前記電極は、前記含浸液全体を通して電荷を散在させるように分散されている、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記表面は、請求項 1 から 2 5 のいずれかに記載の物品の液体含浸表面である、請求項 2 6 から 3 2 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

本願は、米国仮特許出願第 6 1 / 6 0 5 , 1 3 3 号 (2 0 1 2 年 2 月 2 9 日出願) を基礎とする優先権、および利益を主張する。該出願は、その全体が参照により本明細書に援用される。

【0002】

(政府支援)

本願発明は、アメリカ国立科学財団によって授与された第 C B E T 0 9 5 2 5 6 4 号に基づく政府支援によってなされた。

【0003】

(技術分野)

本発明は、概して、表面からの液滴発散を向上または阻止する、物品および方法に関する

10

20

30

40

50

る。より具体的には、ある実施形態では、物品および方法は、表面のマイクロまたはナノスケールのテクスチャ内に二次液体を封入または含浸することによって、表面上の凝縮を操作するために提供される。

【背景技術】

【0004】

蒸気は、表面が、所与の圧力において、飽和温度を下回って冷却される場合、表面上で凝縮する。凝縮相は、液体膜および/または液体の液滴または島状構造として、表面上に成長し得る。凝縮は、多くの産業用途において有用であるが、ある用途では、液滴発散を助長することによって、表面上の凝縮液体の膜状蓄積を阻止または防止することが有用である。

10

【0005】

凝縮が望ましい用途の場合、膜の形成(すなわち、膜状凝縮)は、膜が、凝縮表面と凝縮種との間の熱伝達のための熱障壁として作用し得るので、有害であり得る。この制限を克服するために、表面は、凝縮相が、液滴または島状構造(すなわち、滴状凝縮)の形態で表面上に成長するように修正され得る。滴状凝縮下では、液滴は、周期的に、合体および発散し、広露出表面を凝縮種と接触させたままにし、それによって、膜状凝縮より2~10倍の熱伝達係数を提供する。凝縮の滴状機構下では、170~300kW/m²の高熱流束が、達成され得る。

【0006】

滴状凝縮を助長するための表面の修正は、例えば、コーティング(例えば、ジオオクタデシルジスルフィドまたはオレイン酸)、イオン注入技法、およびマイクロ/ナノ構造を伴うテクスチャ加工された表面を使用して実装されてきた。そのような修正の共通目的は、大接触角を用いて、凝縮表面上に液滴の形成を助長することである。例えば、ナノ/マイクロ構造を用いてテクスチャ加工された表面を使用して得られる超疎水性表面は、接触線ピン固定を最小限にし得る。図1aを参照すると、テクスチャ加工された表面(例えば、表面の頂部または柱上部102)と接触する、ミリメートル滴101は、最小限の接触を用いて、容易に発散され得る。しかしながら、大接触角を呈する表面上でさえ、凝縮相(例えば、水)は、接触線が表面にピン固定され得るので、容易に発散しないことがある。例えば、図1bを参照すると、凝縮液滴は、Wenzel状態(例えば、凝縮相104が、表面の頂部または柱上部102より下に浸入される)を形成し得、液滴のピン固定解除は、容易に達成可能ではなく、その結果、液滴は、容易に発散しない。

20

30

【0007】

表面上の凝縮を操作(例えば、助長または阻止)するための改良された物品および方法の必要性がある。例えば、液滴の最小ピン固定を伴う滴状凝縮を助長する、強固な表面の必要性がある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本明細書に説明される物品および方法は、表面上のテクスチャをマイクロ/ナノ加工し、テクスチャ特徴間の空間をそれらの間またはそれらの中に安定して保持された含浸液で充填することによって、表面上の凝縮を操作する方法を提供する。この物品および方法は、水の液滴または他の凝縮相が、例えば、マイクロメートルサイズ範囲内でさえ、表面から容易に発散または滲出し、それによって、表面の熱伝達係数を向上させることを可能にする。滴状凝縮は、マイクロおよび/またはナノ構造を用いてテクスチャ加工された表面を使用し、比較的至高表面張力を伴う含浸(二次)液体、さらにより好ましくは、高表面張力および低粘度の両方を伴う含浸液を有することによって向上されることが分かっている。

40

【0009】

さらに、ある実施形態では、凝縮が生じる熱力学的条件は、含浸された表面上または封入二次液体内への電場の印加によって操作されることができる。

50

【0010】

この物品および方法は、凝縮器、飛行機の翼、ブレード、タービン、パイプライン、加湿器、除湿機、霧採取器および回収器等を含む、凝縮を伴う種々のデバイスに用途を有する。

【0011】

図1cを参照すると、ある実施形態では、表面テクスチャ内に含浸された（すなわち、それを封入する）二次液体106を含むことによって、物品および方法は、表面上の凝縮を操作する。二次液体は、表面テクスチャを封入し、それによって、凝縮相が、Wenzel状態に達することを防止する。液体は、ガスと異なり、広範囲の圧力にわたって、非圧縮性であるので、凝縮相浸入は、以前の非封入または非含浸表面とともに使用されるように、ナノスケールのテクスチャを要求せずに、比較的大きなマイクロテクスチャを用いてさえ防止されることができ、加えて、二次層は、凝縮相の液滴移動度を大幅に増加させる。二次液体における凝縮液滴の移動度増加は、液滴が表面から容易に発散することを可能にする。高液滴接触角を要求する、以前の超疎水性表面と異なり、本明細書に説明される表面を用いて達成される高液滴移動度は、液滴接触角から独立する。さらに、種々の実施形態では、凝縮相が表面上に形成し得る温度は、含浸された表面上または封入二次液体内への電場の印加によって操作される。その結果、滴状凝縮は、所与の圧力に対して飽和温度を上回る温度によって誘発されることができ、滴状凝縮および/または液滴発散率は、所与の過冷却温度において有意に向上され得る。

10

【0012】

一側面では、本発明は、その上における凝縮および/またはその上における凝縮物の発散を助長または阻止するように構成される、液体含浸表面を含み、該表面は、特徴のマトリクスおよび含浸液を含み、該特徴は、それらの間またはそれらの中に含浸液を安定して含むように十分に近接して離間されている、物品を対象とする。一実施形態では、含浸（二次）液体の表面張力は、含浸液が、凝縮相（一次液体、すなわち、凝縮物）上に拡散せず、凝縮相が、含浸液上に膜を拡散および形成させないようなものである。熱力学的に、この制限は、以下によって与えられ、

20

$$\left(\gamma_{w_a} - \gamma_{o_w} \right) < \gamma_{o_a} < \left(\gamma_{w_a} + \gamma_{o_w} \right) \quad (1)$$

式中、 γ_{w_a} は、空気に対する一次液体の表面張力であり、 γ_{o_a} は、空気に対する含浸液の表面張力であり、 γ_{o_w} は、一次液体に対する含浸（二次）液体の表面張力である。

30

【0013】

ある実施形態では、表面は、凝縮および/またはその上における凝縮物の発散を助長するように構成され、含浸液は、凝縮物の表面張力の約30%～約95%の表面張力を有する。ある実施形態では、含浸液は、凝縮物の表面張力の約33%～約67%の表面張力を有する。ある実施形態では、凝縮物は、水である。ある実施形態では、含浸液の表面張力は、約24ダイン/cm～約49ダイン/cmである。ある実施形態では、含浸液は、Krytox-1506、イオン液体（例えば、BMI-IM）、テトラデカン、ペンタデカン、cis-デカリン、-プロモナフタレン、-クロロナフタレン、オレイン酸エチル、o-プロモトルエン、ジヨードメタン、トリプロモヒドリン、フェニルカラシ油、4臭化アセチレン、および/またはEMI-Im(C₈H₁₁F₆N₃O₄S₂)である（または、それらを含む）。ある実施形態では、含浸液は、約500cP以下の粘度を有する。ある実施形態では、含浸液は、約100cP以下の粘度を有する。ある実施形態では、含浸液は、約50cP以下の粘度を有する。ある実施形態では、特徴のマトリクスは、階層構造を含む。例えば、ある実施形態では、階層構造は、ナノスケールの特徴をその上に含むマイクロスケールの特徴である。本明細書に添付の付属書類に説明される液体含浸表面の特徴は、ある実施形態では、加えて、前述の物品の液体含浸表面内に含まれることが想定される。

40

【0014】

別の側面では、本発明は、表面上における凝縮物の凝縮および/または発散を向上させる方法であり、含浸液を用いて表面を含浸することを含み、該表面は、特徴のマトリクス

50

および含浸液を含み、該特徴は、それらの間またはそれらの中に含浸液を安定して含むために十分に近接して離間されている、方法を対象とする。ある実施形態では、本方法はさらに、電場または電束を表面の少なくとも一部に印加し、凝縮物の凝縮および/または発散を向上させることを含む。ある実施形態では、表面は、前述の液体含浸表面のうちの1つである。

【0015】

別の側面では、本発明は、その上における凝縮および/またはその上における凝縮物の発散を助長または阻止するように構成される、液体含浸表面を含み、該表面は、固体基板上の特徴のマトリクスと含浸液とを含み、該特徴は、任意の配向において、それらの間またはそれらの中に含浸液を安定して含むように十分に近接して離間されている、物品を対象とする。ある実施形態では、含浸液は、 $(\gamma_{wa} - \gamma_{ow}) < \gamma_{oa} < (\gamma_{wa} + \gamma_{ow})$ であるような、空気に対する表面張力 γ_{oa} を有し、式中、 γ_{wa} は、空気または他の周囲ガスに対する凝縮物の表面張力であり、 γ_{oa} は、空気または他の周囲ガスに対する含浸液の表面張力であり、 γ_{ow} は、含浸液と凝縮物との間の界面張力である。ある実施形態では、式 (a) から (d) のうちの1つ以上が該当し、

- (a) $(\gamma_{wa} - \gamma_{ow}) < \gamma_{oa} < (\gamma_{wa} + \gamma_{ow})$ 、
 (b) $\gamma_{os} / \gamma_{ws} < [1 + (\gamma_{ow} / \gamma_{ws}) ((r - 1) / (r - \quad))]$ 、
 (c) $\gamma_{oa} / \gamma_{wa} > [1 - \gamma_{ow} / \gamma_{wa}]$ 、および
 (d) $\gamma_{oa} / \gamma_{wa} < [1 + \gamma_{ow} / \gamma_{wa}]$ 、

式中、 γ_{wa} は、空気または他の周囲ガスに対する凝縮物の表面張力であり、 γ_{oa} は、空気または他の周囲ガスに対する含浸液の表面張力であり、 γ_{ow} は、含浸液と凝縮物との間の界面張力であり、 γ_{os} は、含浸液と固体基板との間の界面張力であり、 γ_{ws} は、凝縮物と固体基板との間の界面張力であり、 r は、固体基板の突出面積に対する固体基板の実際の表面積の比率であり、 \quad は、凝縮物に触れる固体基板の表面積の割合である。

ある実施形態では、含浸液が、凝縮物上に拡散せず、凝縮物が、含浸液に取って代わらず、かつ凝縮物が、膜状凝縮において、含浸液上に拡散しないように、(a)、(b)、(c)、および(d)が全て、該当する。ある実施形態では、表面は、凝縮および/またはその上における凝縮物の発散を助長するように構成され、含浸液は、凝縮物の表面張力の約30%~約95%の表面張力を有する。ある実施形態では、含浸液は、凝縮物の表面張力の約33%~約67%の表面張力を有する。ある実施形態では、凝縮物は、水である。

ある実施形態では、含浸液の表面張力は、約24ダイン/cm~約49ダイン/cmである。ある実施形態では、含浸液は、Krytox-1506、イオン液体(例えば、BMI-IM)、テトラデカン、ペンタデカン、cis-デカリン、 \quad -プロモナフタレン、 \quad -クロロナフタレン、ジヨードメタン、オレイン酸エチル、o-プロモトルエン、ジヨードメタン、トリプロモヒドリン、フェニルカラシ油、4臭化アセチレン、およびEMI-Im(C₈H₁₁F₆N₃O₄S₂)から成る群から選択される少なくとも1つの部材を含む。ある実施形態では、含浸液は、約500cP以下の粘度を有する。ある実施形態では、含浸液は、約100cP以下の粘度を有する。ある実施形態では、含浸液は、約50cP以下の粘度を有する。ある実施形態では、含浸液は、約20mmHg以下の室温蒸気圧を有する。ある実施形態では、特徴のマトリクスは、階層構造を含む。ある実施形態

では、階層構造は、ナノスケールの特徴をその上を含むマイクロスケールの特徴である。ある実施形態では、特徴は、実質的に均一な高さを有し、含浸液は、特徴間の空間を充填し、特徴の上部を覆って、特徴を少なくとも約5nmの厚さの層でコーティングする。ある実施形態では、特徴は、細孔または他のウェルを画定し、含浸液は、特徴を充填する。ある実施形態では、含浸液は、特徴の上部に安定薄膜を形成する。ある実施形態では、マトリクスは、約1マイクロメートル~約100マイクロメートルの特徴間間隔を有する。ある実施形態では、特徴は、柱、粒子、ナノニードル、ナノグラス、および無作為幾何形状特徴から成る群から選択される少なくとも1つの部材を含む。ある実施形態では、物品は、電場または電束を液体含浸表面に与えるために構成されている複数の離間された電極を含む。ある実施形態では、物品は、凝縮器である。ある実施形態では、固体基板は、

ある実施形態では、物品は、凝縮器である。ある実施形態では、固体基板は、

10

20

30

40

50

炭化水素、ポリマー、フルオロポリマー、セラミック、ガラス、繊維ガラス、および金属から成る群から選択される、1つ以上の部材を含む。ある実施形態では、固体基板は、コーティングである。ある実施形態では、固体基板は、本質的に疎水性である。

【0016】

別の側面では、本発明は、表面上における凝縮物（一次液体）の凝縮および/または発散を向上させる方法であって、表面を含浸液（二次液体）で含浸することを含み、該表面は、固体基板上の特徴のマトリクスと含浸液とを含み、該特徴は、任意の配向において、それらの間またはそれらの中に含浸液を安定して含むために十分に近接して離間されている、方法を対象とする。ある実施形態では、表面は、以下のように、含浸液が、式(a)から(d)のうちの一つ以上が該当するように構成および/または選定され、

$$(a) \quad (\gamma_{wa} - \gamma_{ow}) < \gamma_{oa} < (\gamma_{wa} + \gamma_{ow}),$$

$$(b) \quad \gamma_{os} / \gamma_{ws} < [1 + (\gamma_{ow} / \gamma_{ws}) ((r - 1) / (r - \gamma_{os} / \gamma_{ws}))],$$

$$(c) \quad \gamma_{oa} / \gamma_{wa} > [1 - \gamma_{ow} / \gamma_{wa}], \text{ および}$$

$$(d) \quad \gamma_{oa} / \gamma_{wa} < [1 + \gamma_{ow} / \gamma_{wa}],$$

式中、 γ_{wa} は、空気または他の周囲ガスに対する凝縮物の表面張力であり、 γ_{oa} は、空気または他の周囲ガスに対する含浸液の表面張力であり、 γ_{ow} は、含浸液と凝縮物との間の界面張力であり、 γ_{os} は、含浸液と固体基板との間の界面張力であり、 γ_{ws} は、凝縮物と固体基板との間の界面張力であり、 r は、固体基板の突出面積に対する固体基板の実際の表面積の比率であり、 $\gamma_{os} / \gamma_{ws}$ は、凝縮物に触れる固体基板の表面積の割合である。ある実施形態では、二次液体が、一次液体上に拡散せず、一次液体が、二次液体に取って代わらず、一次液体が、膜状凝縮において、二次液体上に拡散しないように、(a)、(b)、(c)、および(d)が全て、該当する。ある実施形態では、二次液体は、一次液体上の二次液体の拡散係数 S が、 $S = \gamma_{wa} - \gamma_{oa} - \gamma_{ow}$ の場合、負であるように選定され、式中、 γ_{wa} は、空気または他の周囲ガスに対する凝縮物の表面張力であり、 γ_{oa} は、空気または他の周囲ガスに対する含浸液の表面張力であり、 γ_{ow} は、含浸液と凝縮物との間の界面張力である。ある実施形態では、二次液体は、二次液体が、一次液体と部分的混和性を有し、本質的に、一次液体から成る、一次相の表面張力が、低下され、拡散係数 S が、負であるように選定される。ある実施形態では、本方法はさらに、電場または電束を表面の少なくとも一部に印加することを含む。ある実施形態では、本方法は、複数の離間された電極を介して、電場または電束を印加することを含み、電極は、含浸液全体を通して、電荷を散在させるように分散される。ある実施形態では、表面は、前述の実施形態のいずれか1つの物品の液体含浸表面である。

【0017】

本発明の所与の側面に関して説明される実施形態の要素は、本発明の別の側面の種々の実施形態において使用され得る。例えば、ある独立請求項に従属する従属請求項の特徴は、他の独立請求項のいずれかの装置および/または方法において使用されることができることが想定される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

本発明の目的および特徴は、以下に説明される図面および請求項を参照することによって、より理解され得る。

【図1】図1aは、本発明の例証的实施形態による、一次液体がマイクロ構造の上部に載っている Cassie 状態における、固体表面（例えば、超疎水性表面）上の一次液体（例えば、凝縮相）の概略図である。図1bは、本発明の例証的实施形態による、液体が、実質的に、表面上の至る所に凝集し得、大液滴が、浸入された状態のままである Wenzel 状態における、固体表面（例えば、超疎水性表面）上の一次液体（例えば、凝縮相）の概略図である。図1cは、本発明の例証的实施形態による、マイクロテクスチャ内の一次液体浸入およびピン固定を防止するために、二次液体が固体表面の表面テクスチャ内に含浸された、固体表面（例えば、超疎水性表面）上の一次液体（例えば、凝縮相）の概略図である。

10

20

30

40

50

【図 2】図 2 は、本発明の例証的实施形態による、柱上部のイオン液体の非湿潤液滴の存在によって示されるように、乾燥柱上部を伴う、イオン液体が含浸され、OTS 処理されたシリコンマイクロ柱アレイのSEM（走査電子顕微鏡）画像である。

【図 3】図 3 は、本発明の例証的实施形態による、それぞれ、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 、および 1 の幅、縁間隔、および縦横比を伴う、疎水性正方形柱のアレイを有する、超疎水性表面上の水蒸気の凝縮の一連の ESEM（環境走査電子顕微鏡）画像を含む。

【図 4】図 4 は、特定の固体表面に対して、一次液体に関連して二次液体を選定するための例示的ガイドである。この型マップは、油、水、および固体表面の表面エネルギーを関連させ、その比率に基づいて、一次液体の懸濁液滴が封入された表面上に留まるであろう状態を予測する。

【図 5】図 5 は、本発明の例証的实施形態による、2 つのタイプの二次液体で含浸された表面上の滴状凝縮を描写する、一連の写真を含む。

【図 6】図 6 は、本発明の例証的实施形態による、液滴が二次液体の薄膜によって被覆されたためである可能性が高い、50% 相対湿度下で蒸発しなかった水液滴の ESEM 画像である。

【図 7 A】図 7 a は、本発明の例証的实施形態による、2 つのタイプの二次液体で含浸された表面上の凝縮された水液滴によって被覆された表面の割合を比較したプロットである。

【図 7 B】図 7 b は、本発明の例証的实施形態による、2 つのタイプの二次液体で含浸されたOTS 処理されたシリコンマイクロ柱アレイ表面に対する単位面積あたりの水液滴の数を比較したプロットである。

【図 8】図 8 は、本発明の例証的实施形態による、イオン液体が含浸され、OTS 処理されたシリコンマイクロ柱アレイ上の液滴の凝縮を描写する、一連の画像である。

【図 9 A】図 9 a は、本発明の例証的实施形態による、柱上部のイオン液体（BMI-IM）の非湿潤液滴の存在によって示される、乾燥柱上部を伴う、イオン液体で含浸され、OTS 処理されたシリコンマイクロ柱アレイの SEM 画像である。

【図 9 B】図 9 b は、本発明の例証的实施形態による、イオン液体によって完全に封入されたOTS 処理され、ナノテクスチャ加工されたマイクロ柱表面の SEM 画像である。

【図 10】図 10 は、本発明の例証的实施形態による、イオン液体によって完全に封入されたナノテクスチャ加工されたマイクロ柱アレイ上の液滴の凝縮を描写する、一連の画像である。

【図 11 A】図 11 a は、本発明の例証的实施形態による、3 つの異なる試料、すなわち、素地金試料、懸濁液滴を形成する、二次液体で含浸された正方形マイクロ柱（SMP）アレイ表面、および懸濁液滴を形成する、二次液体で含浸されたナノテクスチャ加工されたマイクロ柱（NG-SMP）アレイに対する液滴サイズに関する液滴速度のプロットである。

【図 11 B】図 11 b は、本発明の例証的实施形態による、異なるサイズの液滴が、懸濁液滴を形成する、二次液体で含浸されたナノテクスチャ加工されたマイクロ柱（NG-SMP）アレイ上でどのように移動するのかを示す、プロットである。主 Y - 軸は、異なるサイズの液滴によってとられる角度を示し、0 度は、重力に沿っていることを示し、180 度は、重力方向と反対の液滴移動を示す。副軸は、変位時間（液滴直径 / 液滴速度）を示し、各液滴がそのサイズに対する距離を移動するための時間を与える。変位時間が短いほど、液滴がより高い移動度を有することを示す。

【図 12】図 12 は、本発明の例証的实施形態による、イオン液体によって含浸され、電子束または電流に暴露されたマイクロテクスチャ加工された表面上の液滴の優先的凝縮の画像を含む。

【図 13】図 13 は、本発明の例証的实施形態による、イオン液体で含浸され、OTS 処理されたシリコンマイクロ柱アレイ上の液滴の凝縮を描写する、一連の画像を含む。

【図 14】図 14 は、本発明の例証的实施形態による、電子ビームに暴露された、イオン液体で含浸され、OTS 処理されたシリコンマイクロ柱アレイ上の液滴の凝縮を描写する

10

20

30

40

50

、2つの一連の画像を含む。

【図15A】図15aは、本発明の例証的实施形態による、凝縮液滴が、イオン液体で含浸され、OTS処理されたシリコンマイクロ柱アレイ上の異なる電子ビーム電圧液滴に対して形成される、影響の領域を示す、プロットである。

【図15B】図15bは、本発明の例証的实施形態による、電子ビーム(15kVおよび1.7nA)に暴露された、イオン液体で含浸され、OTS処理されたシリコンマイクロ柱アレイ上の電子ビームの焦点から、半径方向距離に沿った凝縮液滴のサイズ変動を示す、プロットである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

請求される発明の装置、物品、方法、およびプロセスは、本明細書に説明される実施形態からの情報を使用して開発される変形および適応を包含することが想定される。本明細書に説明される装置、物品、方法、およびプロセスの適応および/または修正は、当業者によって行なわれ得る。

【0020】

説明全体を通して、装置および物品が、具体的構成要素を有する、含む、または備えるように説明される場合、あるいはプロセスおよび方法が、具体的ステップを有する、含む、または備えるように説明される場合、加えて、列挙された構成要素から本質的に成る、またはそれから成る、本発明の装置および物品が存在し、列挙された処理ステップから本質的に成る、またはそれから成る、本発明によるプロセスおよび方法が存在することが想定される。

【0021】

ステップの順序またはある作用を行なうための順序は、本発明が動作可能のままである限り、重要ではないことを理解されたい。さらに、2つ以上のステップまたは作用が、同時に行なわれ得る。

【0022】

例えば、背景セクションにおける任意の刊行物の本明細書における言及は、その刊行物が、本明細書に提示される請求項のいずれかに関する先行技術としての役割を果たすことの許容ではない。背景セクションは、明確にする目的のために提示されるものであり、任意の請求項に関する先行技術の説明として意図されるものではない。

【0023】

液体含浸表面は、米国特許出願第13/302,356号「Liquid-Imregnated Surfaces, Methods of Making, and Devices Incorporating the Same」に説明されており、その開示は、参照することによって、全体として本明細書に組み込まれる。

【0024】

ある実施形態では、マイクロスケールの特徴が、使用される(例えば、1ミクロン~約100ミクロンの特性寸法)。ある実施形態では、ナノスケールの特徴が、使用される(例えば、1ミクロン未満、例えば、1nm~1ミクロン)。

【0025】

図2を参照すると、ある実験例において、マイクロテクスチャ加工された表面が、イオン液体で封入または含浸された。表面は、シリコンから作製され、10 μ m離間された10 μ mの柱202の正方形パターンを含み、オクタデシルトリクロロシラン(OTS)で事前処理された。封入は、イオン液体の液滴を堆積および拡散させ、次いで、過剰イオン液体を重力を介して表面から排出させることによって行なわれた。描写されるように、イオン液体のメニスカスプロファイル204が、明白に見える。封入は、液体が、表面に強力に接着され、蛇口下の水噴出で噴霧された後でも、逃散しなかったほど、非常に強固であった。他の実施形態では、二次液体が、浸漬コーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング等の他の方法を使用して、マイクロテクスチャ加工された表面内に封入されることができると。

10

20

30

40

50

【0026】

前述のように、滴状凝縮を助長するための以前のアプローチは、超疎水性表面を利用し、凝縮相と超疎水性表面との間の接触面積を低減させる。具体的には、凝縮相は、マイクロ/ナノ表面テクスチャの上部に静置し、空気を凝縮液滴の下に捕捉されたままにし、それによって、液滴と凝縮表面との間の接着を低下させ得る。しかしながら、実際の用途では、超疎水性表面は、多くの制限を保有する。

【0027】

例えば、凝集 (nucleation) の間、液相または気相は、下にある表面上で凝縮相 (液体または固体) に変換される。この変換は、ある相から別の相への分子の遷移を伴い、したがって、凝集の開始は、ナノメートルスケールで始まり得る。ある実施形態では、表面上に凝集する液滴は、通常、超疎水性表面のナノ/マイクロ構造の特徴サイズ (例えば、表面上の柱または細孔の長さスケール) よりはるかに小さい。さらなる凝縮に応じて、液滴は、表面構造に対して浸入された状態となる、またはその状態に留まり得る状態に成長する。したがって、図3を参照すると、既存の液滴がその表面上に導入されるときに Cassie-Baxter 型を呈する表面は、凝縮の間、Wenzel 型における液滴を呈し得る。種々の実施形態では、超疎水性表面上での凝縮の間、Wenzel 型を達成する結果として、そのような液滴のヒステリシスの著しい増加、その結果、表面から発散するその能力の低下が示される。図3に描写される表面は、疎水性にするためにフルオロシランで処理された。しかしながら、図から分かるように、液滴 302 は、「浸入された状態」にあり、正方形柱の上部に載っている代わりに、正方形柱 304 間の領域内に存在または常駐する。

10

20

【0028】

ある実施形態では、二次液体で封入または含浸されたマイクロ構造を伴う表面は、二次液体と不混和性の液滴を発散させる能力の明らかな向上を示す。(例えば、二次液体の) 粘度は、これらの表面からの液滴の発散能力に影響を及ぼす重要な要因であることが分かっている。種々の実施形態では、二次液体での封入または含浸表面は、凝縮表面からの凝縮相の発散率を劇的に向上させる。この向上は、二次液体の適切な選択肢および/または所与の二次液体に対する表面テクスチャの設計を通して達成され得る。

【0029】

ある実施形態では、二次液体は、凝縮特性が向上した表面を提供するように選定される。一実施形態では、二次液体の選択肢は、一次凝縮相の材料特性に付随する。例えば、凝縮相に対する二次液体の望ましい特徴として、不混和性または部分的混和性 (その重量の < 5%)、非反応性、および/またはより低い表面張力が挙げられる。ある実施形態では、より高い表面張力が、好ましい。ある実施形態では、二次液体と一次液体の部分的混和性は、一次液体に関する二次液体の拡散係数 S が負となり、それによって、二次液体が、一次相にわたって拡散しないような一次液体の表面張力の変化をもたらし、 S は、式2によって定義される。

30

$$S = \frac{\sigma_{wa} - \sigma_{aa} - \sigma_{aw}}{\sigma_{aw}} \quad (2)$$

その拡散係数が、部分的混和性に応じて変化し、水に対する二次液体として使用され得る、そのような液体のいくつかの実施例として、1, 1-ジフェニル-エタン、ベンゼン、イオン液体 (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル) イミド) 等が挙げられる。例えば、純水は、72ダイン/cmの表面張力を有し、イオン液体 (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル) イミド) と正の拡散係数 (22ダイン/cm) を有する。しかしながら、該イオン液体の 1.3% 重量/体積の添加は、水の表面張力を 42ダイン/cmに変化させ、水上のイオン液体 (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタン)スルホニル) イミド) の拡散係数は、-8ダイン/cmとなり、したがって、凝縮水は、それによって被包されることなく、該イオン液体の表面上に滴状様式で形を成す。

40

【0030】

現在、低粘度二次液体で含浸された表面は、高粘度二次液体で含浸されたものよりはる

50

かに高速で水液滴を発散させることが分かっている。例えば、ある実験では、低粘度（10 cSt）を有する二次液体で含浸された表面上に堆積された10 μl液滴は、高粘度（1000 cSt）を有する二次液体で含浸された表面の液滴発散速度の約100倍の速度で液滴を発散させる。本実施例では、両表面とも、同一の角度（水平から約30°）に傾斜された。ある実施形態では、二次液体の粘度は、約10 cSt～約1000 cStである。しかしながら、表面上の凝縮の成長の場合、二次液体の選択肢はまた、表面張力等の二次液体の追加のパラメータの考慮を要求し得る。

【0031】

図4を参照すると、数学的マップが、ある実施形態における、所与の固体表面上の特定の一次液体とともに使用されるべき二次液体の選択肢を導くために開発されている。固体表面に対する凝縮相の表面エネルギー（ σ_w ）に対する固体表面に対する封入液体の表面エネルギー（ σ_o ）の比率が、以下のようなものであるとき、

$$\sigma_o / \sigma_w < [1 + (\sigma_w / \sigma_o) ((r - 1) / (r - \theta))] \quad (3)$$

封入された表面に導入されると、一次液体は、封入された表面の上部に懸濁されたままであり、二次（封入）液体に取って代わらないことが分かっている。式（3）では、 r は、突出面積に対する実際の面積の比率であり、 θ は、凝縮物に触れる固体の面積割合である。しかしながら、以下が該当するとき、

$$\sigma_o / \sigma_w > [1 + (\sigma_w / \sigma_o) ((r - 1) / (r - \theta))] \quad (4)$$

一次液体は、二次液体に取って代わり、固体表面上にピン固定されることが分かっている。同様に、二次液体および一次液体の表面エネルギーが、以下のようなものであるとき、

$$\sigma_a / \sigma_w < [1 - \sigma_w / \sigma_a] \quad (5)$$

二次液体は、凝縮一次液体上に拡散し、それによって、それを被包するであろうことが分かっている。さらに、以下が該当するとき、

$$\sigma_a / \sigma_w > [1 - \sigma_w / \sigma_a] \quad (6)$$

二次液体は、一次液体を被包することができない。加えて、また、一次相が、膜状凝縮の形態において、二次膜の上部に拡散しないことが有益である。このために、二次液体は、二次および一次液体の表面エネルギーが、以下を満たすように選定されるべきである。

$$\sigma_a / \sigma_w < [1 + \sigma_w / \sigma_a] \quad (7)$$

図5を参照すると、凝縮プロセスは、異なる表面張力および同様の粘度を有する二次液体で封入または含浸された表面上では、有意に異なり得る。図5の画像の上の行では、描写される表面は、25で17ダイン/cmの表面張力を有する一方、式（2）におけるその拡散係数 S が、6ダイン/cmである、真空油（KRYTOX 1506）で含浸される。画像の下の方では、描写される表面は、25で37ダイン/cmの表面張力を有する一方、前述のように、水中のその拡散係数が、-8ダイン/cmである、イオン液体（1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）で含浸される。画像内に示される明るい白色正方形スポットは、10 μm離間された10 μmの柱である。図中に示される暗い黒色スポットは、表面上の水液滴凝縮である。これらの画像はそれぞれ、同一の倍率において、ESEM内で同じ条件（すなわち、圧力約800 Pa、および温度約3.7）下で撮影された。描写されるように、かなり多くの凝縮が、水に対して正の拡散係数を有する液体で含浸された表面上より、水に対して負の拡散係数を有する液体で含浸された表面で観察された。

【0032】

ある実施形態では、滴状凝縮は、比較的到高表面張力を有する二次液体の使用を通して最大限にされる。一実施形態では、凝縮相の表面張力と比較して、二次液体の表面張力は、凝縮相の表面張力の約30%～約95%、または好ましくは、凝縮相の表面張力の約33%～約67%である。例えば、凝縮相が、水（表面張力約73ダイン/cm）であるとき、二次液体の表面張力は、好ましくは、約24ダイン/cm～約49ダイン/cmである。ある実施形態では、一次凝縮相よりはるかに低い表面張力を伴う二次液体の選定は、凝縮相の液滴によって作られる巨視的接触角を増加させ、それによって、液滴移動度を増加させ得る。しかしながら、図6を参照すると、二次液体のはるかに低い表面張力は、一

次相上の二次液体の式(2)における拡散係数 S が正であり、それによって、凝縮プロセスに対する障壁として作用し得るので、二次液体602を凝縮相604上に乗り上げさせ、それを被覆させ得る。一実施形態では、この障壁は、より高い表面張力を伴う二次液体を選定することによって、克服または最小限にされる。言い換えると、より高い表面張力を伴う二次液体は、凝縮相を被覆し、凝縮および/または凝縮熱伝達に対する障壁として作用する可能性が低くいであろう。別の実施形態では、この障壁は、部分的混和性が、一次相の表面張力を低減させ、その結果、拡散係数が負となるように、一次相との部分的混和性を有する二次液体を選定することによって、克服または最小限にされる。

【0033】

図7aおよび7bを参照すると、実験が、異なる表面張力を有する二次液体で含浸された表面上の凝縮相(例えば、水)の液滴成長を調査するために行なわれた。二次液体のうちの一つは、水と負の拡散係数(-8ダイン/cm)を有するイオン液体であった。他の二次液体は、低表面張力を有し、水と正の拡散係数(6ダイン/cm)を有する真空油であった。これらの二次液体は両方とも、ほぼ同じ粘度を有し、また、凝縮相(すなわち、水、25で表面張力=72ダイン/cm)の表面張力より低い表面張力を有する。しかしながら、負の拡散係数液体に対する水液滴の成長率は、液滴占有面積によって示されるように、正の拡散係数液体上の水液滴の成長率よりはるかに高い(図7a)。真空油の場合に観察される凝縮の減少は、凝縮プロセスの間の凝縮相(水液滴)の周囲の膜の形成に起因し得る。これは、型マップ(図4)において使用される記号表示に従って、プロットでは、被包された懸濁液滴凝縮として特徴付けられる。一実施形態では、被包された懸濁液滴凝縮はまた、水が凝縮する新しい凝集部位の形成の減少によっても顕著であり、また、水液滴間の合体を阻止し、時間に伴う単位面積あたりの液滴の数の形成において、図7bに描写されるように、有意に低い凝縮率につながる。

【0034】

二次液体は、マイクロ構造の下に空気にとって代り、それによって、液滴がWenzel型に到達することを防止することによって発散を向上させ得るが、凝縮を通して形成される大液滴は、依然として、マイクロテクスチャ加工された表面上で低移動度を示し得る。例えば、図8は、本発明のある実施形態による、素地マイクロ柱804を伴う、テクスチャ加工された表面上の液滴802の一連の画像を含む。二次液体の使用は、固体表面と凝縮相との間の接触領域を減少させる(例えば、液滴は、完全Wenzel型ではない)が、大液滴は、依然として、表面上にピン固定された状態のままであり得る。

【0035】

図9aを参照すると、ある実施形態では、液体含浸表面上の凝縮液滴の低移動度は、マイクロ構造上の液滴ピン固定から生じ、二次液体は、不在である902。しかしながら、現在、このピン固定挙動は、表面上の既存のマイクロ構造上に別の高さの階層構造を導入することによって、劇的に減少され得ることが分かっている。実施例として、図9bを参照すると、素地正方形柱904上にナノテクスチャを追加することは、毛細管圧力の非常に大きな力により、二次液体が柱全体を湿潤させる結果をもたらし得る。

【0036】

図10は、ある実施形態による、マイクロテクスチャ加工された表面上への別の高さの階層の導入によってもたらされる、凝縮に及ぼす影響を示す、一連の写真を含む。描写される実施例では、正方形マイクロ柱上へのナノテクスチャの導入は、イオン液体によるマイクロ柱の完全封入をもたらし、それによって、一次凝縮相(水)と凝縮表面との間の接触点として以前に作用していた領域を排除した。描写される液滴は、非常に高い移動度を示し、巨視的液滴さえ、表面に沿って、迅速に移動する。

【0037】

図11aおよび11bを参照すると、ある実験において、凝縮水液滴の移動度が、ナノテクスチャ加工されたマイクロ柱において測定され、非常に高い発散率が、観察された。水の毛細管長(約2.7mm)より小さいサイズを伴う液滴は、これらの表面上では、約0.2~2mm/sの速度で移動することができることが分かった。図11aから、金表

10

20

30

40

50

面上の液滴移動度は、約 $0 \mu\text{m}/\text{s}$ であり、水と負の拡散係数を有する液体で封入されたマイクロテスチャ加工された表面上では、液滴移動度は、約 $20 \sim 50 \mu\text{m}/\text{s}$ であることが示される。しかしながら、正方形マイクロ柱上へのナノテスチャの添加および水と負の拡散係数を有する液体での該表面の封入に応じて、 30 ミクロンサイズの液滴さえ、約 $200 \mu\text{m}/\text{s}$ の速度で移動することができる。さらに、封入されたナノテスチャ加工されたマイクロ柱上の液滴の移動度は、重力に対抗する方向に移動することができるので、重力によって影響を受けない（図 11b）。

【0038】

ある実施形態では、この発散効果は、所与の柱サイズに対して、マイクロ柱アレイ間の柱間隔を増加させることによって、および/または所与のアレイ面積に対して、柱サイズを減少させることによって、増大または改良される。例えば、封入された流体の暴露される表面積に対する暴露されるテスチャ表面積の比率を低下させることは、液滴の発散速度を増加させ得る。凝縮液滴の発散挙動に及ぼす同様の効果は、異なる柱間隔を伴う、イオン液体によって完全に封入されたナノテスチャ加工されたマイクロ柱上で観察される。

10

【0039】

ある実施形態では、固体表面および二次液体に対する種々の基準は、最適液滴発散を提供する。例えば、固体表面および二次液体は両方とも、好ましくは、凝縮液体の表面エネルギーより低い表面エネルギーを有する。また、固体表面は、好ましくは、それらの間またはそれらの中に液体の安定した含有あるいは含浸を提供するように、十分に接近して離間された特徴のマトリクスを含む。さらに、一実施形態では、液体を安定して含むために要求される粗度の量は、化学的に同じ平滑表面上のその液体の湿潤能力に依存する。例えば、液体が、平滑表面上にゼロ接触角を形成する場合、その液体は、テスチャを伴わない場合でも、安定膜を形成し得る。しかしながら、テスチャは、依然として、膜上に追加の安定性を提供し得る。さらに、前述のように、二次液体表面張力は、好ましくは、二次液体が凝縮相を覆って拡散しないように、凝縮相に対して十分に低い。

20

【0040】

ある実施形態では、凝縮相が、水であるとき、好適な二次液体として、KRYTOX-1506、イオン液体（例えば、BMI-IM）、テトラデカン（ $\gamma = 26.86$ ダイン/cm）、ペンタデカン（ $\gamma = 27.07$ ダイン/cm）、cis-デカリン（ $\gamma = 32.2$ ダイン/cm）、p-プロモナフタレン（ $\gamma = 44.4$ ダイン/cm）、ジヨードメタン（ $\gamma = 50.8$ ダイン/cm）、EMI-Im（ $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ ）（ $\gamma = 41.6$ Dyne/cm）、m-クロロナフタレン（ $\gamma = 41.8$ ダイン/cm）、オレイン酸エチル（ $\gamma = 31.0$ ダイン/cm）、o-プロモトルエン（ $\gamma = 41.5$ ダイン/cm）、フェニルカラシ油（ $\gamma = 36.16$ ダイン/cm）等が挙げられる。凝縮相は、表面上で凝縮可能な任意の材料であり得る。例えば、凝縮相は、水、アルコール、水銀、ガリウム、冷媒、およびそれらの混合物であり得る。

30

【0041】

ある実施形態では、異種凝集を介した凝縮成長を伴うシステムの自由エネルギー G は、以下のように与えられる。

40

【0042】

【数8】

$$\Delta G = \left[-\frac{4\pi r^3 n_L kT}{3} \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right) + 4\pi r^2 \sigma_{LV} \right] f(m), \text{ ここで、 } f(m) = \frac{(m^3 - 3m + 2)}{4} \quad (8)$$

式中、 r は、液滴半径であり、 n_L は、液体の単位体積あたりの基板（固体表面）上の凝縮液滴の数であり、 p は、蒸気圧（部分的圧力）であり、 p_∞ は、温度 T における飽和蒸気圧であり、 σ_{LV} は、液体-蒸気界面エネルギーであり、 k は、Boltzmannの定数である。パラメータ m は、 $m = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LV}$ によって与えられる界面

50

エネルギーの比であり、式中、 s_{SV} 、 s_{SL} は、それぞれ、基板 - 蒸気界面エネルギーおよび基板 - 液体界面エネルギーである。

【0043】

そのようなシステムの場合、無作為熱運動下でともに収集される水分子の集合が、成長を維持するための臨界サイズに到達する必要がある。平坦表面上の臨界サイズの成長初期の異種凝集に対する自由エネルギー障壁 ΔG^* および対応する凝集率は、以下のよう

【0044】

【数9】

$$\Delta G^* = \frac{\pi \sigma_{LV} r^{*2}}{3} (2 - 3m + m^3); J = J_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (9)$$

10

式中、 r^* は、以下の式(10)において与えられる臨界半径であり、 J は、凝集率(# / (sec * m³)) であり、 J_0 は、凝集率定数(# / (sec * m³)) である。

【0045】

パラメータ m は、 $m = (s_{SV} - s_{SL}) / \sigma_{LV}$ によって与えられる界面エネルギーの比であり、式中、 s_{SV} 、 s_{SL} は、それぞれ、基板 - 蒸気および基板 - 液体界面エネルギーである。臨界半径は、次いで、Kelvinの式によって定義されることができる。

【0046】

【数10】

20

$$\ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right) = \frac{2\sigma_{LV}}{n_L k T r^*} \quad (10)$$

式(9)を参照すると、エネルギー障壁は、接触角の増加に伴って増加し得る。その結果、より高い過冷却度が、所与の圧力において、超疎水性表面上のこの障壁を克服するために要求され得る。

【0047】

種々の事例では、固体上の凝集実験は、式(9)によって予測されるものより凝集に対してはるかに低いエネルギー障壁を実証した。特定の理論によって拘束されることを所望するわけではないが、これは、表面の高表面エネルギー斑およびナノスケールの凹部が、凝集部位として作用し得るので、ナノスケールの不均一性および粗度による可能性が高い。しかしながら、固体基板上の凝縮の開始に関する制御はほとんど存在しないであろう。一実施形態では、表面エネルギーの空間制御は、優先的凝集を制御するための方法の1つである。

30

【0048】

固体基板と比較して、液体表面は、一般に、非常に平滑かつ均質であり、液体上の水の凝集は、したがって、従来理論に非常に合致し得る。その結果、凝集部位の不在下では、疎水性液体は、霜凝集または凝縮に対して、固体によって提示されるエネルギー障壁よりはるかに高いエネルギー障壁を呈し得る。したがって、超疎水性表面のテクスチャ内への液体の含浸は、これらの領域内における凝集を防止し得る。

40

【0049】

ある実施形態では、封入された液体内の凝集は、電流の通過によって制御される。エアロゾル上の凝縮の場合、自由エネルギー障壁は、エアロゾル粒子がそれらの上に電荷を有する場合、劇的に低下され得る。式(8)において与えられる自由エネルギーは、イオンまたは荷電粒子の場合、以下のように表され得、

【0050】

【数 1 1】

$$\Delta G = \left[-\frac{4\pi r^3 n_L kT}{3} \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right) + 4\pi r^2 \sigma_{LV} \right] f(m) + \frac{q^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) \quad (11)$$

式中、 q は、単位電荷であり、 ϵ は、誘電定数であり、 r_0 は、コアイオンの半径である。

【0051】

一実施形態では、封入された液体内における凝集は、液体を電荷に曝すことによって制御される。実施例として、図12を参照すると、電流が、封入または二次液体を伴うマイクロテクスチャ加工された表面を通して通過されると、凝集部位が、電流が通過された領域下でのみ、優先的に生成され得る。描写される実験では、電流は、ESEM内の非常に小さい領域1202（約40×40μm²）上に集中された。倍率が減少されると、凝縮が、電子ビームに暴露された領域下でのみ、生じたことが観察された。

10

【0052】

さらに、凝縮は、理論的推定値によって予測されるものをはるかに下回る熱力学的条件下でも、電子束が通過された領域において達成されることができ。例えば、圧力800Paにおける飽和温度は、約3.6°Cである。しかしながら、ある実験では、電子束に暴露された領域では、凝縮は、5.4°Cでさえ、生じたことが分かった。電子束の不在下では、実験は、凝縮が、試料の温度が約0°Cであるときでも、ナノテクスチャ加工されたマイクロ柱アレイを伴う表面上で開始されなかったことを示した。

20

【0053】

図13を参照すると、別の実験では、水が、ゼロ度以下の温度でも、液体のままであり、氷への水の凝集が、含浸された表面上で抑制されたことを示す。実験における試料温度は、-4°Cであったが、液滴は、氷の特性を示さなかった。代わりに、観察された成長および合体挙動は、より高い温度における液体水凝縮に対して観察されたものと同一の属性を有していた。

【0054】

いくつかの実施形態では、凝集部位は、(i)電子束が試料を通して通過される深度、および/または(ii)電子束の量を制御することによって、劇的に改変される。例えば、一式の実験では、試料内の電子束の深度は、ESEM内において、電子ガンのビーム電圧を増加させることによって増加され、電子束は、電子ガンのビーム電流を増加させることによって増加された。図14aを参照すると、凝縮表面（二次液体を伴う）が、試料内の電荷のより深い貫通をもたらす条件に暴露されると、凝縮は、ナノテクスチャの有無にかかわらず、優先的に、マイクロ柱の近傍で生じる。しかしながら、図14bを参照すると、試料が、二次液体と凝縮種との間の界面のより近くに分散される電荷をもたらす条件に暴露されると、凝集部位の数は、劇的に向上され、これは、凝縮をさらに向上させる。図14aおよび14bでは、「EHT」は、電子高張力を指し、走査電子顕微鏡内に印加される電圧の量を制御する。ある実施形態では、凝集開始および凝縮率の制御は、広範囲の印加電圧（例えば、1~300kV）およびビーム電流（例えば、少なくとも10ピコアンペア）にわたって行なわれるが、これは、電気条件を生成するために使用されるツールに依存し得る。印加電圧およびビーム電流の最大値は、二次液体の誘電破壊が生じ得る、限界値によって決定される。

30

40

【0055】

いくつかの実施形態では、所与の面積上にはけられる電束の影響は、はるかに大きい面積に拡散し、凝縮は、これらのより大きな面積内で観察され得る。図15aを参照すると、あるスポットにおける集束ビームの影響が、かけられた電束によって実際に影響を受ける領域を示す、影響円の観点から与えられる。例えば、一式の実験では、ESEM内における電子ガンのビーム電圧が増加されるにつれて、電子ビームは、非常に小さい領域（約10×10μm²）に集中され、その影響が、10分の暴露後に記録された。図15aを

50

参照すると、水の凝縮が、はるかに大きな区画（ビーム電圧30 kVにおいて約400 X 400 μm^2 ）において生じることが観察された。ある実施形態では、かけられた電束は、時間に依存し得る、封入液体内の電荷の飛散をもたらし得る。図15bを参照すると、電子ビームが、5分間、非常に小さい領域（約10 X 10 μm^2 ）上に集中され、ビーム電圧が、15 kVであった一方、ビーム電流は、1.7 nAであった。凝縮は、より大きな区画（約70 X 70 μm^2 ）において生じたことが観察され、凝縮液滴のサイズは、電子ビームが集束した点から離れて、ほぼ線形に減少することが分かった。これは、電荷が、時間に伴って、封入液体内に分散することを指す。ある実施形態では、この現象は、凝縮器を設計するために使用されることができ、電極は、互から既知の距離において設置されることができ、各電極は、封入液体内に人工的に散在された電荷を生成するために、電

10

【0056】

本明細書に説明される装置、物品、方法、およびプロセスは、以前の超疎水性表面に勝るいくつかの利点を提供する。例えば、本アプローチは、新しく凝集された液滴がWenzel状態を達成することを防止することによって、液滴のピン固定を最小限かつ排除し得る、表面をもたらす。本アプローチはまた、凝縮相の発散率の向上を可能にし、毛細管長未満のサイズ

【0057】

【数12】

$$(\lambda_c = \sqrt{\gamma/\rho g})$$

20

を伴う液滴は、容易に発散され得る。また、以前の超疎水性表面は、脆弱性の高縦横比ナノ構造により、耐久性問題に悩まされる。しかしながら、二次液体で含浸された表面のアプローチを用いることで、低縦横比マイクロスケール特徴でも、多くの用途に十分であり得、したがって、同様の液滴発散特性を伴う以前の超疎水性表面よりはるかに機械的に耐久性があり得る。さらに、本明細書に説明されるアプローチを用いて、通常または典型的表面テクスチャ（すなわち、特殊加工方法によって調製されていないテクスチャ）でも、水を容易に発散させることができる表面に変換され得る。

【0058】

本明細書に説明されるアプローチは、また、有利には、電荷または電束の使用を通して、凝縮につながる熱力学的条件を制御可能である。したがって、凝集開始温度、凝縮率等が、試料を電子束または電荷に曝すことによって制御され得る。電束または電場は、合体および発散を向上させるように、液滴を向かわせるために使用され得る。例えば、非常に小さい液滴（例えば、< 1 mm）が、電場の使用を通して発散するように強制され得る。

30

【0059】

本明細書に説明される装置、物品、方法、およびプロセスは、液滴凝縮の制御が望ましい種々の用途において使用され得る。例えば、本明細書に説明されるアプローチを使用して、蒸気タービンの製造業者は、水液滴によって生じ、蒸気内に捕捉され、タービンブレードに衝突し、膜を形成し、それによって、電力出力を低下させる、湿気誘発効率損失を低減させ得る。同様に、発電所および脱塩プラントにおける凝縮器は、本アプローチを使用して、滴状凝縮熱伝達を促進させ得る。いくつかの実施形態では、氷結防止および曇り防止デバイスが、本明細書に説明される表面を組み込み、その表面上における凝縮を抑制し得る。航空機および風力タービンに関しても、これらのアプローチは、表面上に衝突する水液滴の接触時間を短縮するために使用され得る。これは、液滴が凍結することを防止し、かつ、例えば、空気力学的性能を劣化させることを防止するために望ましくあり得る。噴霧器を製造または利用する産業では、液滴を離散するための本明細書に説明される表面の能力は、機関、農業、および製薬産業における用途のための新しい噴霧器を生成するために使用されることができ、種々の実施形態では、これらのアプローチは、建物または他の構造において利用され、表面、内部パネル等上に湿気を形成することを防止し、それによって、菌類または孢子形成を最小限にし得る。

40

50

【 0 0 6 0 】

本明細書に説明される実施形態における固体基板として、例えば、任意の本質的に疎水性、撥油性、および/または金属親和性材料あるいはコーティングが挙げられ得る。例えば、固体として、炭化水素、例えば、アルカン、およびフルオロポリマー、例えば、テフロン（登録商標）、トリクロロ（1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロオクチル）シラン（TCSS）、オクタデシルトリクロロシラン（OTS）、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリクロロシラン、フルオロPOSS、および/または他のフルオロポリマーが挙げられ得る。固体のための追加の可能性として考えられる材料またはコーティングとして、セラミック、ポリマー材料、フッ素化材料、金属間化合物、および複合材料が挙げられる。ポリマー材料として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロアクリル酸、フルオロエタン、フルオロシリコン、フルオロシラン、修正炭酸塩、クロロシラン、シリコン、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、および/またはそれらの組み合わせが挙げられ得る。セラミックとして、例えば、炭化チタン、窒化チタン、窒化クロム、窒化ホウ素、炭化クロム、炭化モリブデン、炭窒化チタン、無電解ニッケル、窒化ジルコニウム、フッ化二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化タンタル、窒化タンタル、ダイヤモンド状炭素、フッ化ダイヤモンド状炭素、および/またはそれらの組み合わせが挙げられ得る。金属間化合物として、例えば、ニッケルアルミナイド、チタンアルミナイド、および/またはそれらの組み合わせが挙げられ得る。

10

【 0 0 6 1 】

明細書に説明される特徴のマトリクスは、物理的テクスチャまたは表面粗度である。特徴は、フラクタルを含む無作為であり得るか、またはパターン化され得る。ある実施形態では、特徴は、マイクロスケールまたはナノスケールの特徴である。例えば、特徴は、約100ミクロン未満、約10ミクロン未満、約1ミクロン未満、約0.1ミクロン未満、または約0.01ミクロン未満の長さスケールL（例えば、平均細孔直径、または平均突出高さ）を有し得る。ある実施形態では、特徴は、柱または他の突出、例えば、球状または半球状突出を含む。丸みを帯びた突出は、鋭い固体縁を回避し、液体縁のピン固定を最小限にするために好ましくあり得る。特徴は、例えば、リソグラフィ、自己アセンブリ、および堆積等の機械的および/または化学方法を含む、任意の従来の方法を使用して、表面に導入され得る。

20

【 0 0 6 2 】

本明細書に説明される実施形態における含浸液は、例えば、油系または水系（すなわち、水性）であり得る。ある実施形態では、含浸液は、イオン液体（例えば、BMI-IM）である。可能性として考えられる含浸液の他の実施例として、ヘキサデカン、真空ポンプ油（例えば、FOMBLIN（登録商標）06/6、KRYTOX（登録商標）1506）シリコン油（例えば、10cStまたは1000cSt）、フッ化炭素（例えば、ペルフルオロ-トリフェニルアミン、FC-70）、ずり減粘流体、ずり増粘流体、液体ポリマー、溶解ポリマー、粘弾性流体、および/または液体フルオロPOSSが挙げられる。ある実施形態では、含浸液は、液体金属、誘電流体、強磁性流体、磁気粘性（MR）流体、電気粘性（ER）流体、イオン流体、炭化水素液体、および/またはフッ化炭素液体である（または、それらを含む）。一実施形態では、含浸液は、ナノ粒子の導入に伴って、ずり増粘性となる。ずり増粘含浸液は、浸入を防止し、例えば、衝突液体からの衝撃に抵抗するために望ましくあり得る。

30

40

【 0 0 6 3 】

表面からの含浸液の蒸発を最小限にするために、概して、低蒸気圧（例えば、20mmHg未満、10mmHg未満、5mmHg未満、1mmHg未満、0.1mmHg未満、0.001mmHg未満、0.00001mmHg未満、または0.000001mmHg未満）を有する含浸液を使用することが望ましい。ある実施形態では、含浸液は、-20 未満、-40 未満、または約-60 未満の氷点を有する。ある実施形態では、含浸液の表面張力は、約15mN/m、約20mN/m、または約40mN/mである。ある実施形態では、含浸液の粘度は、約10cSt~約1000cStである。

50

【0064】

含浸液は、液体を固体に塗布する任意の従来の技法を使用して、表面に導入され得る。ある実施形態では、コーティングプロセス、例えば、浸漬コーティング、ブレードコーティング、またはローラコーティングが、含浸液を塗布するために使用される。他の実施形態では、含浸液は、液体材料が表面（例えば、パイプライン内）を越えて流動することによって、導入および/または補充され得る。含浸液が塗布された後、毛細管力が、液体を定位置に保持する。毛細管力は、特徴間距離または細孔半径の逆数にほぼ対応し、特徴は、表面の移動にかかわらず、かつ表面上の空気または他の流体の移動にかかわらず（例えば、表面が、空気が突入する航空機の外側表面上、またはそれを通して流動する油および/または他の流体を伴うパイプライン内にある場合）、液体が定位置に保持されるように設定され得る。ある実施形態では、ナノスケールの特徴が、使用され（例えば、1ナノメートル～1マイクロメートル）、強い動的力、物体力、重力、および/または剪断力が、例えば、高速流動パイプライン内、飛行機上、風力タービンブレード上等で使用される表面の場合、液体膜を除去する脅威を与え得る。小型特徴はまた、強固かつ衝撃に抵抗を提供するために有用であり得る。

10

【0065】

2011年11月22日出願の米国特許出願第13/302,356号「Liquid-impregnated Surfaces, Methods of Making, and Devices Incorporating the Same」（弁理士整理番号MIT-206）は、参照することによって、全体として本明細書に組み込まれる。2011年8月5日出願の米国仮特許出願第61/515,395号もまた、参照することによって、全体として本明細書に組み込まれる。

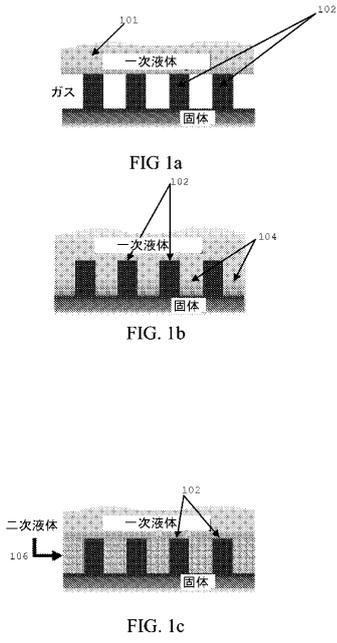
20

【0066】

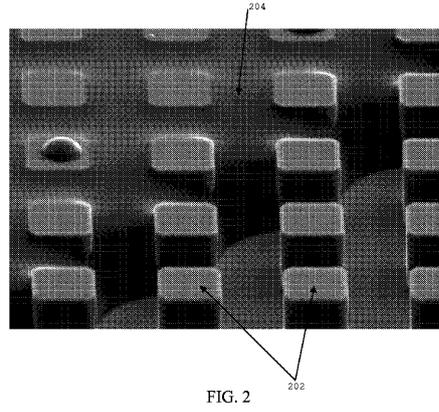
（均等物）

本発明は、特に、具体的好ましい実施形態を参照して図示および説明されたが、形態および詳細における種々の変更が、添付の請求項によって定義される本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本明細書で行なわれ得ることは、当業者によって理解されるはずである。

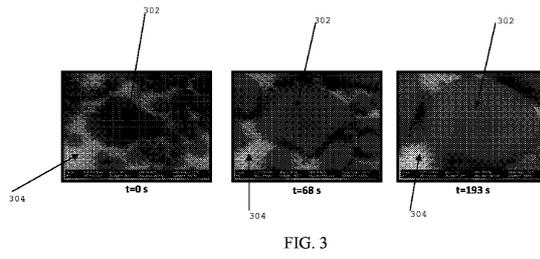
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

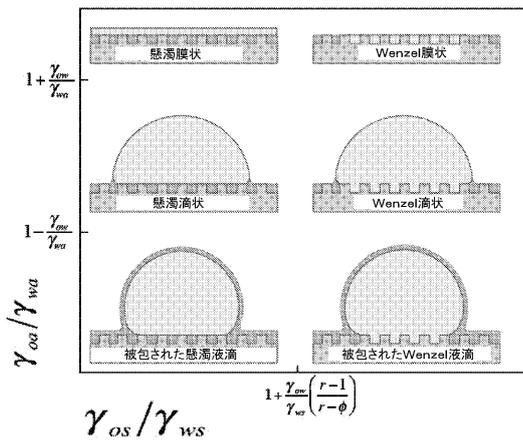


FIG. 4

【 図 6 】

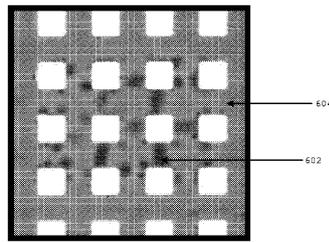


FIG. 6

【 図 5 】

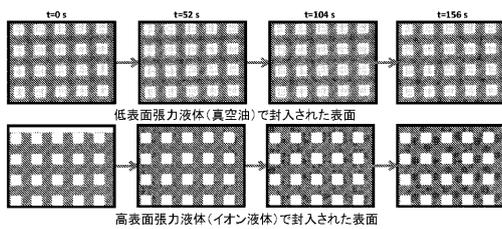


FIG. 5

【 図 7 A 】

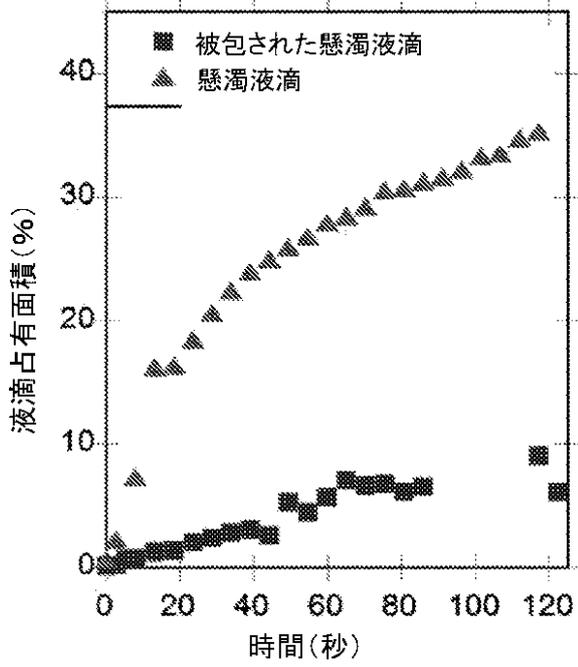


FIG. 7a

【 図 7 B 】

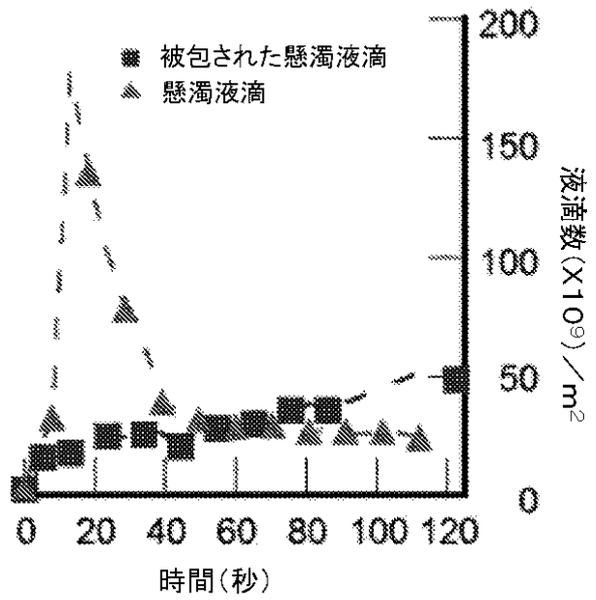


FIG. 7b

【 図 8 】

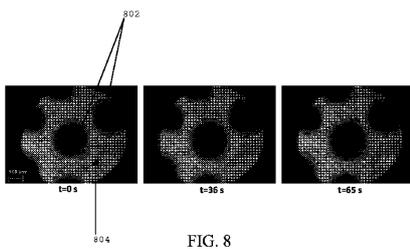


FIG. 8

【 図 10 】

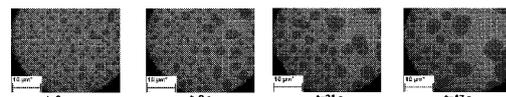


FIG. 10

【 図 9 A 】

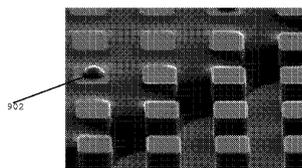


FIG. 9a

【 図 11 A 】

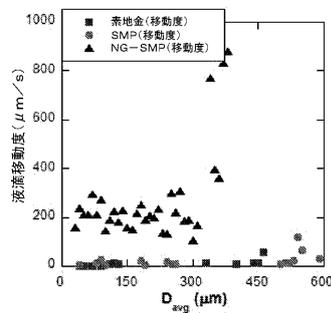


FIG. 11a

【 図 9 B 】

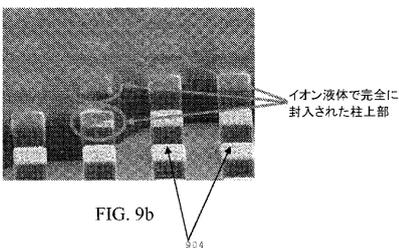


FIG. 9b

【 図 1 1 B 】

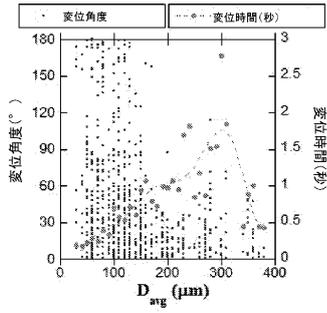


FIG. 11b

【 図 1 2 】

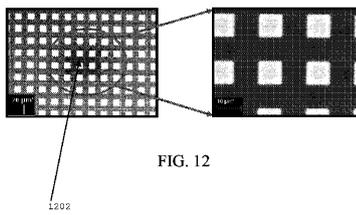


FIG. 12

【 図 1 3 】

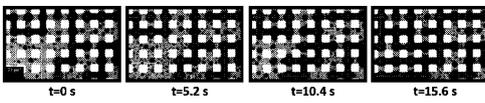


FIG. 13

【 図 1 5 B 】

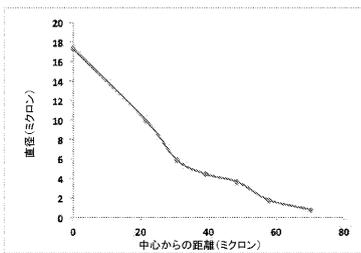


FIG. 15b

【 図 1 4 】

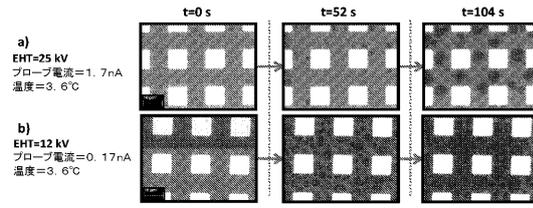


FIG. 14

【 図 1 5 A 】

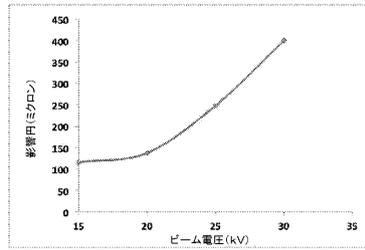


FIG. 15a

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/US2012/042327 |
|---|

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B08B17/06 B64D15/00 C09D5/16 F03D11/00 C04B111/20 ADD. | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B08B B64D C09D F03D C04B | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | TAK-SING WONG ET AL: "Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity", NATURE, vol. 477, no. 7365, 22 September 2011 (2011-09-22), pages 443-447, XP055025132, ISSN: 0028-0836, DOI: 10.1038/nature10447 the whole document ----- -/-- | 1-33 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 10 May 2013 | | Date of mailing of the international search report 16/05/2013 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Petrucci, Luigi |

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/US2012/042327 |
|---|

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | LAFUMA A ET AL: "Slippery pre-suffused surfaces", EUROPHYSICS LETTERS: A LETTERS JOURNAL EXPLORING THE FRONTIERS OF PHYSICS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 96, 56001, 3 November 2011 (2011-11-03), pages P1-P4, XP020214166, ISSN: 0295-5075, DOI: 10.1209/0295-5075/96/56001 the whole document | 1-33 |
| X | DAVID QUÉRÉ: "Non-sticking drops; Non-sticking drops", REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 68, no. 11, 7 September 2005 (2005-09-07), pages 2495-2532, XP020084626, ISSN: 0034-4885, DOI: 10.1088/0034-4885/68/11/R01 paragraph [03.3] - paragraph [3.3.3]; figure 19 | 1,26,33 |
| T | J. DAVID SMITH ET AL: "Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces", SOFT MATTER, vol. 2013, no. 9, 17 December 2012 (2012-12-17), pages 1772-1780, XP055061725, ISSN: 1744-683X, DOI: 10.1039/c2sm27032c the whole document | 2,3,27, 29,30 |
| T | TING-HSUAN CHEN ET AL: "A wettability switchable surface by microscale surface morphology change", JOURNAL OF MICROMECHANICS & MICROENGINEERING, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 17, no. 3, 6 February 2007 (2007-02-06), pages 489-495, XP020120025, ISSN: 0960-1317, DOI: 10.1088/0960-1317/17/3/010 the whole document | 21,22,31 |
| E | WO 2013/022467 A2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]; DHIMAN RAJEEV [US]; SMITH J DAVID) 14 February 2013 (2013-02-14) the whole document | 1-33 |
| | ----- -/-- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/042327

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| E | WO 2012/100099 A2 (HARVARD COLLEGE [US]; AIZENBERG JOANNA [US]; AIZENBERG MICHAEL [US]; K) 26 July 2012 (2012-07-26) the whole document ----- | 1-33 |
| E | WO 2012/100100 A2 (HARVARD COLLEGE [US]; AIZENBERG JOANNA [US]; HATTON BENJAMIN [US]; ING) 26 July 2012 (2012-07-26) the whole document ----- | 1-33 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/042327

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| WO 2013022467 A2 | 14-02-2013 | US 2013032316 A1 US 2013034695 A1 WO 2013022467 A2 | 07-02-2013 07-02-2013 14-02-2013 |
| WO 2012100099 A2 | 26-07-2012 | WO 2012100099 A2 WO 2012100100 A2 | 26-07-2012 26-07-2012 |
| WO 2012100100 A2 | 26-07-2012 | WO 2012100099 A2 WO 2012100100 A2 | 26-07-2012 26-07-2012 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 パクソン, アダム ティー.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02139, ケンブリッジ, パール ストリート 48

(72)発明者 スミス, ジョナサン デイビッド

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02139, ケンブリッジ, アルバニー ストリート
143, アパートメント 226

(72)発明者 パラナシ, クリパ ケイ.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02420, レキシントン, フレッチャー アベニュー
31, ユニット 5

Fターム(参考) 4G075 AA30 BB10 BD13 CA14 CA51 DA02 DA18 EB50 EC21 FA05
FB02 FB04 FB06 FB11 FB12 FC20