

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04548

研究課題名（和文）高濃度ナノフルイドの動的界面挙動に関するメゾスコピック解析

研究課題名（英文）Mesoscopic analysis of dynamic interfacial behavior of dense nanofluids

研究代表者

塚田 隆夫（Tsukada, Takao）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10171969

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ポリジメチルシロキサン（PDMS）で表面修飾したSiO₂ナノ粒子をPDMS中に分散した懸濁液を対象として、懸濁液滴がSi基板上を拡張する際にコンタクトライン前方に存在する先行薄膜のナノスケール膜厚分布を位相シフトエリプソメータにより観察し、ナノ粒子の存在の影響について検討した。また、溶媒蒸発時の表面修飾ナノ粒子の構造形成の数値シミュレーションを実施し、溶媒蒸発過程及び蒸発後の粒子多層膜の構造に及ぼす有機溶媒、修飾有機分子の種類およびその表面修飾率の影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノフルイドは、3Dプリンティングやプリントエレクトロニクス用の高濃度低粘性ナノインクへの応用等、電気・電子、自動車、医療等々の様々な分野への応用が期待される新たな機能性流体材料である。ナノフルイドの応用技術、例えば、プリントエレクトロニクスにおけるパターン線幅やパターン形状の高精度化には、ナノフルイドの動的濡れ性の解明は不可避の課題である。本研究で得られた成果は、このような課題解決に当たって、有用な知見を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, in-situ observation of the microscopic wetting behavior of a suspension droplet consisting of polydimethylsiloxane (PDMS) and PDMS-modified SiO₂ nanoparticles was performed by a phase-shifting ellipsometer when the droplet moved on a Si substrate, and the effect of the presence of nanoparticles on the contact angle and the thickness distribution of precursor film near the contact line were investigated. In addition, numerical simulations for the structure formation of surface-modified nanoparticles during solvent evaporation were carried out, and the effects of organic solvents, surface modifiers and the surface density of the modifiers on the structures of nanoparticles during and after solvent evaporation were clarified.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノフルイド コンタクトライン 位相シフトエリプソメトリ 先行薄膜 ナノ粒子 構造形成 数値シミュレーション

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

金属や金属酸化物等のナノ粒子を高濃度に分散した懸濁液であるナノフルイドは、3D プリンティングやプリンテッドエレクトロニクス用の高濃度低粘性ナノインクへの応用等、電気・電子、自動車、医療等々の様々な分野への応用が期待される新たな機能性流体材料である。また、ナノフルイドは、化学工学会の年会や秋季大会においてシンポジウム等が企画されているように（例えば、第47回秋季大会特別シンポジウム「ナノフルイド技術とその応用」(2015)）、応用面だけでなく、新しい学術分野としても注目されている。

このようなナノフルイドの応用技術、特に塗布工程に関わる重要な現象の一つに、気/液/固3相接触線（コンタクトライン）の移動、すなわち動的濡れ性がある。動的濡れ性は、プリンテッドエレクトロニクスにおけるパターン線幅やパターン形状の精度を決定する重要な因子であり、溶媒の物性、ナノ粒子自体のサイズや特性だけでなく、ナノ粒子/ナノ粒子間、ナノ粒子/溶媒間、ナノ粒子/基板間相互作用に基づくナノフルイド中のナノ粒子の構造（凝集・分散構造等）に強く依存するものと考えられる。しかし、ナノ粒子の構造を考慮したうえでのナノフルイドの動的濡れ性、特にコンタクトライン近傍のメソスコピック領域におけるメニスカスの形状やその動的挙動を系統的に研究した例はない。

2. 研究の目的

本研究では、不揮発性、揮発性ナノフルイドを対象とし、ナノフルイドのコンタクトライン近傍におけるナノ、メソスケールのメニスカス、特にコンタクトライン前方に存在する先行薄膜の形状やその動的挙動について、さらにナノフルイド中のナノ粒子の構造形成について実験・理論の両面から解明することを目的とする。実験では、不揮発性溶媒に表面修飾ナノ粒子を分散したナノフルイドを対象とし、Si 基板上に滴下した際のコンタクトライン近傍のメニスカス形状の動的挙動を、位相シフトエリプソメータを用いたその場観察により明らかにする。理論面では、揮発性有機溶媒に表面修飾ナノ粒子を分散したナノフルイドを対象として、溶媒蒸発過程におけるナノ粒子の構造形成の数値シミュレーションを実施し、溶媒蒸発時および蒸発完了後のナノ粒子の構造形成に及ぼす溶媒や修飾鎖の種類、修飾率等の影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 位相シフトエリプソメータの開発およびコンタクトライン近傍のその場観察

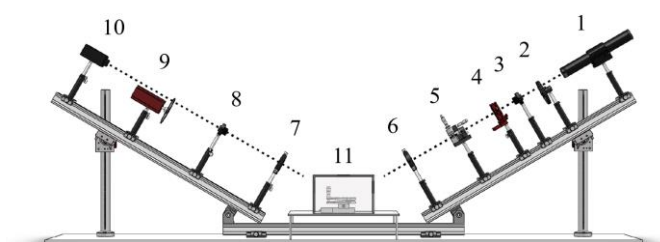
本研究では、既存の偏光解析法（エリプソメトリ）に位相シフト技術を導入した位相シフトエリプソメータを開発した。図1に開発した位相シフトエリプソメータの概略図を示す。位相シフトエリプソメータでは、光源から出射されたレーザー光を所定の偏光状態とし、試料に入射・反射させる。このとき、基板や液体の種類、液膜の厚さなど試料の状態に応じて光の偏光・位相状態が変化する。この反射光の偏光・位相状態を各種偏光素子で制御しつつ、カメラを用いて画像を取得する。位相シフト技術の原理に則って取得した画像を画像処理することで、二次元の膜厚分布が得られる。本研究では、三枚の画像を使用する位相シフト技術プログラムを開発し、薄膜の膜厚分布を取得した。

開発した位相シフトエリプソメータの妥当性を評価するために、Si 基板上に約1 nmから85 nmの膜厚のSiO₂ 薄膜を製膜した試料を用意し、その膜厚分布を測定した。比較には、高精度な膜厚計測が可能な分光エリプソメータの市販製品UVISEL（堀場製作所）を用いた。分光エリプソメータを用いた膜厚計測では、試料の中心付近四点の測定を行い、比較を行った。

さらに、コンタクトライン近傍のメソスコピック領域におけるメニスカス形状の観察実験として、先行研究で多く用いられてきたSi 基板上に滴下したポリジメチルシロキサン（PDMS）液滴を対象とした実験を行った。試料には20 cStのPDMS、およびPDMSで表面を修飾したSiO₂ ナノ粒子（一次粒径：14 nm、日本アエロジル）をPDMSに3 wt%添加した懸濁液（以下、PDMS懸濁液と呼ぶ）を用いた。得られたコンタクトライン近傍の膜厚分布を用いて、先行薄膜の長さを評価し、ナノ粒子添加の影響を検討した。

(2) 溶媒蒸発過程における表面修飾ナノ粒子の構造形成に関する数値シミュレーション

本研究では、個々の粒子の運動について運動方程式を解くことにより追跡する離散要素法に基づいた液相三次元粒子運動シミュレータSNAP-Lを用いて、有機溶媒の蒸発に伴う表面修飾ナノ粒子の動的挙動の数値シミュレーションを実施した。粒子に作用する力としてvan der Waals力、接触力、ブラウン揺動力、流体抵抗力、縦・横毛管力、粒子表面の修飾鎖による相互作用



- | | | |
|------------------------|-----------------------|--------------|
| 1. He-Ne laser | 5. Spatial filter | 9. Polarizer |
| 2. ND filter | 6. Collimate lens | 10. Camera |
| 3. Half wave plate | 7. Imaging lens | 11. Sample |
| 4. Glan-Thompson prism | 8. Quarter wave plate | |

図1 開発した位相シフトエリプソメータの概略図

力を考慮した。なお、溶媒蒸発に伴いナノ粒子は気液両相と接触する場合があるため、以上の相互作用力の評価には気液両相の影響を考慮した。粒子は球形で、修飾鎖層の厚さ（有機分子鎖長）は一様であると仮定し、修飾率は修飾鎖層中の修飾鎖の体積分率とした。粒子は粒径 $d=25$ nm の CeO_2 、溶媒はシクロヘキサンとトルエン、修飾鎖はデカン酸、テトラデカン酸、オレイン酸とし、溶媒と CeO_2 間の接触角を 18 度とした。領域サイズは x, y 方向を $17d$ 、 z 方向を $10d$ とし、初期液面高さを $10d$ 、粒子数を 1002、初期粒子体積分率を 0.182 とした。 x, y 方向に周期境界条件を適用し、 $z=0$ の x - y 平面には CeO_2 の基板を想定した。溶媒蒸発は液面高さ H を一定速度 (0.01 m/s) で低下させることで表現した。また、修飾鎖層同士が接触する場合、その二粒子は接触していると定義した。

4. 研究成果

(1) 位相シフトエリプソメータの開発およびコンタクトライン近傍のその場観察

図 2 に位相シフトエリプソメータを用いて Si 基板上的 SiO_2 薄膜 (膜厚 50 nm) の膜厚分布を測定した結果を示す。図 2 に示すように位相シフトエリプソメータを使用することで二次元的な膜厚分布が得られた。また、位相シフトエリプソメータおよび分光エリプソメータで得られた平均膜厚は、それぞれ $52.0 \text{ nm} \pm 1.05 \text{ nm}$ および $51.6 \text{ nm} \pm 0.10 \text{ nm}$ であり、良い一致を示した。なお、位相シフトエリプソメータの測定結果は、分光エリプソメータの測定結果よりも大きな標準偏差を示した。これは分光エリプソメータの測定精度が高いことも一因であるが、測定点数が大きく異なることに起因する。すなわち、分光エリプソメータの測定点は 4 点であったのに対し、位相シフトエリプソメータでは 700×480 点 (333600 点) の測定点で膜厚が得られており、その測定点数が大きく異なるためである。他の膜厚の試料においても同様に良い一致が得られたことから、位相シフトエリプソメータの妥当性を確認できたと考える。

図 3 に純 PDMS、PDMS 懸濁液の各液滴を Si 基板上に滴下した後の各時間におけるコンタクトライン付近の s 波と p 波の位相差分布の可視化画像を示す。干渉縞模様の領域 (画像右側の領域) が液膜であり、もう一方 (画像左側) の領域は基板を示している。また、エリプソメータでは光は試料に斜めに入射させるため (本実験条件において入射角は 70 度)、図 3 に示す可視化画像も液滴を斜めから観察した画像となる。PDMS 懸濁液は純 PDMS よりも拡張速度が遅くなり、また、膜厚分布や膜厚勾配に違いが表れた。具体的には、コンタクトライン付近における膜厚勾配が純 PDMS よりも PDMS 懸濁液は小さい。一方で、コンタクトラインから液滴中心に向かうにつれ、PDMS 懸濁液の膜厚勾配は純 PDMS よりも大きくなった。

図 4 に測定した膜厚分布から算出したキャピラリー数 ($Ca = \mu U / \sigma$, μ : 粘度, U : 接触線の拡張速度, σ : 表面張力) と先行薄膜長さの関係を示す。ここで示す先行薄膜長さは、接触線からその前方の膜厚 10 nm となる点までの液膜の拡張方向の長さを示している。図 4 より PDMS 懸濁液は純 PDMS と同様の傾向があることが示された。これはナノ粒子がサブマイクロからマイクロメートルの凝集体を形成し (動的光散乱法により測定)、ナノレベルの先行薄膜領域には存在できなかったためと考えられる。また、懸濁液の先行薄膜長さにはばらつきが存在するが、これは PDMS 内部のナノ粒子の構造により、先行薄膜形状が大きく変わる可能性を示唆している。

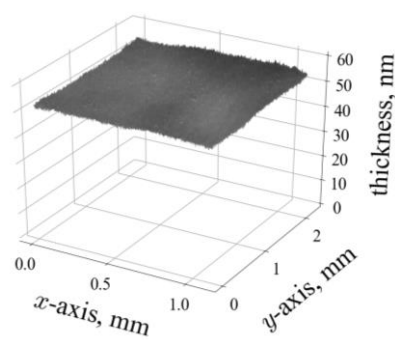


図 2 Si 基板上に製膜した SiO_2 薄膜の二次元膜厚分布の測定結果

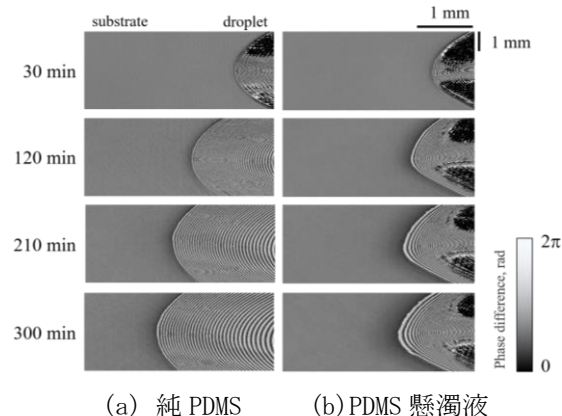


図 3 Si 基板上的 PDMS および PDMS 懸濁液のコンタクトライン近傍の観察結果

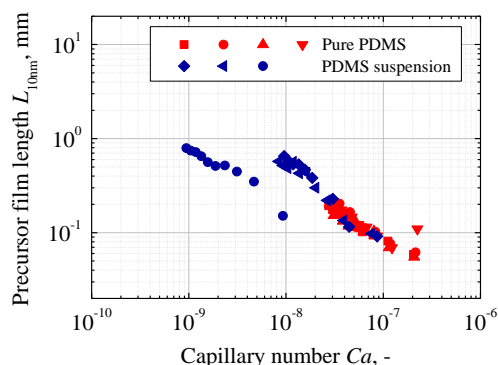


図 4 Si 基板上に滴下した PDMS および PDMS 懸濁液の先行薄膜長さ

(2) 溶媒蒸発過程における表面修飾ナノ粒子の構造形成に関する数値シミュレーション

図5に修飾率が0.5, 0.7のオレイン酸修飾ナノ粒子系の溶媒蒸発に伴う構造形成過程のスナップショットを示す。溶媒はトルエンであり、粒子の色は配位数を表す。いずれの修飾率においても、 $H/d = 7.5$ では、粒子の配位数は0~4であり、粒子は分散する。また、液面が表面粒子層よりも下にある $H/d = 3$ において、構造は規則的である。しかし、溶媒蒸発後の $H/d = 0$ では、0.5の場合は構造が規則的であるのに対し、修飾率が0.7の場合には、表面の構造が不規則となった。これは、修飾率が高い場合、修飾鎖による強い斥力によって、規則性が低下するためである。

溶媒蒸発後 ($H/d = 0$)の粒子多層膜の二次元構造の規則性を評価するために、構造パラメータ Ψ_m を利用する。 Ψ_m は $[0, 1]$ で定義され、値が1の時、全粒子が正 m 角形を形成することを表し、式(1)により求められる。

$$\Psi_m = \left| \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \frac{1}{n_b^j} \sum_{\langle kl \rangle} \exp(im\theta_{kl}) \right| \quad (1)$$

ここで、 N_p は全粒子数、 n_b^j は粒子 j と接触する二粒子の組み合わせの数、 $\langle kl \rangle$ は接触する二粒子 k, l の全ての組み合わせ、 θ_{kl} は粒子 j の中心から粒子 k および粒子 l の中心を結んだ2つのベクトルのなす角、 i は虚数単位を表す。ナノ粒子は溶媒蒸発後に四層の多層膜を形成するため、各層の構造パラメータ Ψ_4, Ψ_6 の平均値を算出して規則性を評価した。なお、全粒子が面心立方構造を形成する場合は Ψ_4 が1に、六方最密構造の場合は Ψ_6 が1になる。図6にオレイン酸修飾ナノ粒子の修飾率と多層膜の Ψ_4, Ψ_6 の関係を示す。 Ψ_4 も Ψ_6 も修飾率0.5の方が修飾率0.2における値より大きい。また、修飾率0.5では Ψ_4 が支配的だが、修飾率0.7では Ψ_6 が支配的となる。

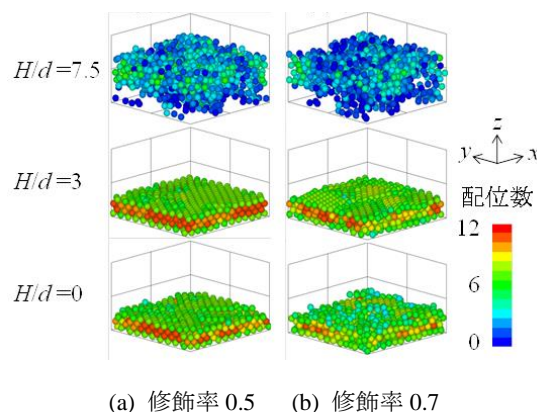


図5 各修飾率における溶媒蒸発に伴う構造形成過程のスナップショット

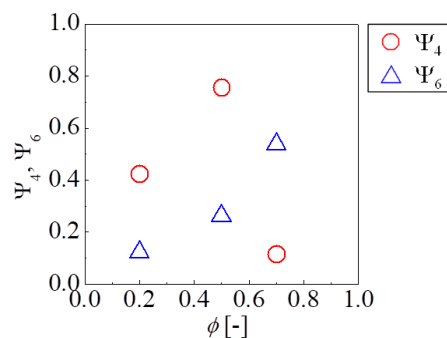


図6 修飾率 ϕ と多層膜の構造パラメータの関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. S. Usune, T. Takahashi, M. Kubo, E. Shoji, T. Tsukada, O. Koike, R. Tatsumi, M. Fujita, T. Adschiri, “Numerical simulation of structure formation of surface-modified nanoparticles during solvent evaporation”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, in press.
2. S. Usune, M. Kubo, T. Tsukada, O. Koike, R. Tatsumi, M. Fujita, S. Takami, T. Adschiri, “Numerical simulations of dispersion and aggregation behavior of surface-modified nanoparticles under shear flow”, Powder Technology, 査読有, Vol. 343, 2019, pp. 113-121.
DOI: doi.org/10.1016/j.powtec.2018.10.057
3. E. Shoji, A. Komiya, J. Okajima, M. Kubo, T. Tsukada, “Three-step phase-shifting imaging ellipsometry to measure nanofilm thickness profiles”, Optics and Lasers in Engineering, 査読有, Vol. 112, 2019, pp. 145-150.
DOI: doi.org/10.1016/j.optlaseng.2018.09.005
4. S. Usune, M. Ando, M. Kubo, T. Tsukada, K. Sugioka, O. Koike, R. Tatsumi, M. Fujita, S. Takami, T. Adschiri, “Numerical simulation of dispersion and aggregation behavior of surface-modified nanoparticles in organic solvents”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 査読有, Vol. 51, 2018, pp. 492-500.
DOI: doi.org/10.1252/jcej.17we197

[学会発表] (計 13 件)

1. 庄司衛太, 米村建哉, 金子峻大, 久保正樹, 塚田隆夫, 小宮敦樹, “位相シフトエリブソメータによる固体基板上液滴のナノスケール濡れ挙動の可視化計測”, 化学工学会第84年会, 2019年3月15日, 芝浦工業大学(東京)

2. 薄根真, 高橋太郎, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫, 小池修, 辰巳怜, 藤田昌大, 阿尻雅文, “溶媒蒸発に伴う表面修飾ナノ粒子系の構造形成に及ぼす溶媒と修飾鎖の影響の数値解析”, 化学工学会第 84 年会, 2019 年 3 月 15 日, 芝浦工業大学 (東京)
3. S. Usune, M. Kubo, E. Shoji, A. Komiya, T. Tsukada, “A study on flow characteristics of suspensions of surface-modified nanoparticles using numerical simulations”, The 15th International Conference on Flow Dynamics, 2018 年 11 月 8 日, 仙台国際センター (仙台)
4. 豊田慎一郎, 薄根真, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫, 小池修, 辰巳怜, 藤田昌大, 阿尻雅文, “せん断流中における表面修飾ナノ粒子の分散・凝集挙動と粒子-平板間相互作用の相関の数値解析”, 平成 30 年度化学系学協会東北大会, 2018 年 9 月 16 日, 秋田大学 (秋田)
5. 薄根真, 高橋太郎, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫, 小池修, 辰巳怜, 藤田昌大, 阿尻雅文, “溶媒蒸発に伴う表面修飾ナノ粒子の構造形成機構の数値解析”, 第 55 回伝熱シンポジウム, 2018 年 5 月 31 日, 札幌コンベンションセンター (札幌)
6. 庄司衛太, 米村建哉, 小宮敦樹, 久保正樹, 塚田隆夫, “位相シフトエリプソメータ開発とナノ薄膜の膜厚分布の可視化計測”, 化学工学会第 83 年会, 2018 年 3 月 14 日, 関西大学 (吹田)
7. S. Usune, M. Kubo, E. Shoji, A. Komiya, T. Tsukada, “A study on flow characteristics of high concentration nanofluids using a coupled particle-fluid flow simulation”, The 14th International Conference on Flow Dynamics, 2017 年 11 月 2 日, 仙台国際センター (仙台)
8. S. Usune, M. Kubo, T. Tsukada, O. Koike, M. Fujita, T. Adschiri, “Numerical investigation of rheological properties of nanofluids containing organic modified nanoparticles”, AIChE Annual Meeting, 2017 年 10 月 31 日, Minneapolis Convention Center (MN, USA)
9. 高橋太郎, 薄根真, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫, 小池修, 辰巳怜, 藤田昌大, 阿尻雅文, “溶媒蒸発に伴う表面修飾ナノ粒子の構造形成に関する数値シミュレーション”, 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年 9 月 22 日, 名古屋大学 (名古屋)
10. 米村建哉, 庄司衛太, 小宮敦樹, 久保正樹, 塚田隆夫, “位相シフトエリプソメトリによる液滴コンタクトライン近傍のミクروسコピック計測”, 化学工学会東北支部, 宮城化学工学懇話会第 19 回先端研究発表会, 2017 年 5 月 29 日, 東北大学 (仙台)
11. S. Usune, M. Kubo, T. Tsukada, O. Koike, M. Fujita, T. Adschiri, “Numerical Investigation of Dispersion/Aggregation Behaviors of Organic Modified Nanoparticles in Nanofluids under Shear Flow Conditions”, The 4th International Forum on Heat Transfer, 2016 年 11 月 4 日, 仙台国際センター (仙台)
12. 高橋太郎, 薄根真, 久保正樹, 塚田隆夫, 小池修, 藤田昌大, 阿尻雅文, “乾燥中における有機修飾ナノ粒子を含むコロイド分散液の構造形成に関する数値シミュレーション”, 平成 28 年度化学系学協会東北大会, 2016 年 9 月 11 日, いわき明星大学 (いわき)
13. 薄根真, 久保正樹, 塚田隆夫, 杉岡健一, 小池修, 藤田昌大, 阿尻雅文, “有機修飾ナノ粒子を含むナノ流体の分散・凝集挙動ならびにレオロジー特性の数値シミュレーション”, 第 53 回伝熱シンポジウム, 2016 年 5 月 25 日, グランキューブ大阪 (大阪)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：阿尻 雅文
 ローマ字氏名：Adschiri, Tadafumi
 所属研究機関名：東北大学
 部局名：材料科学高等研究所
 職名：教授
 研究者番号 (8 桁)：60182995

研究分担者氏名：小宮 敦樹
 ローマ字氏名：Komiya, Atsuki
 所属研究機関名：東北大学
 部局名：流体科学研究所
 職名：准教授
 研究者番号 (8 桁)：60371142