

令和元年5月18日現在

機関番号：34416
 研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2016～2018
 課題番号：16H06054
 研究課題名(和文)ベナール対流を利用した酸化物薄膜パターンニング：分子デザインの導入による新展開

 研究課題名(英文) Spontaneous pattern formation induced by Benard-Marangoni convection for sol-gel-derived metal oxide films: Effect of molecule design of precursor materials

 研究代表者
 内山 弘章 (UCHIYAMA, HIROAKI)

 関西大学・化学生命工学部・准教授

 研究者番号：10551319
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者の独自技術である「ベナール対流を利用した酸化物薄膜のパターンニング」における新たな試みとして、「分子デザインの導入によるパターン制御の精密化」およびそれを活用した「高機能酸化物薄膜の創製」を目指して研究を行った。
 期間全体を通じて、分子量の大きい金属アルコキッドを用いることでより大きいベナール対流由来のパターンが形成すること、また、金属アセチルアセトナート錯体を原料とすることで新たな自己組織化現象が発現することを見出した。これは、自己組織化を利用したパターンニングによって「高機能酸化物薄膜の創製」を目指す上で、重要な知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ゾル-ゲル法で作製される酸化物薄膜の表面においてベナール対流により自発的に発生する「セル状パターン」の「サイズ・形状・配列性」をより精密に制御することが可能となった。また、原料の分子構造デザインの導入により、新たな自己組織化現象が発現することを見出した。本手法により、「無機材料の高い屈折率、高い導電性、高強度」と「精密に制御されたパターン」を合わせ持つ薄膜材料を容易に作製することが可能となる。本手法は、「光学素子」「電子デバイス」「バイオ」などのナノスケールのパターンニングが求められる様々な分野において、大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)： We improved the spontaneous pattern formation induced by Benard-Marangoni convection triggered by solvent evaporation. Here, we attempted to control more precisely the pattern size by the molecule design of the precursor materials of sol-gel-derived ceramic films. Cell-like patterns of 1.0-1.5 μm in height and of ca. 20 μm in width were spontaneously formed on the surface of ceramic films prepared by sol-gel dip-coating process. We found that the size of the cell-like patterns induced by Benard-Marangoni convection increased with increasing molecule size of the precursor materials, which could be caused by the higher surface tension. Moreover, novel pattern formation was observed on ceramic films obtained from metal-acetylacetonate complexes, where dendrite patterns formed with decreasing substrate withdrawal speed. These results are beneficial for the development of novel self-organization triggered by solvent evaporation.

研究分野：無機材料化学

キーワード：分子デザイン 自己組織化 ゾル ゲル薄膜 酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温度・湿度等の環境に応じた物質の自発的な集合・配列を利用し、ナノ・マイクロスケールの構造体を組み上げる「自己組織化プロセス」が世界的に注目を集めている。ボトムアップ技術である「自己組織化プロセス」は、大面積にわたり複雑かつ精密な微細構造を材料に付加することができるため、リソグラフィ、ナノインプリントに代表されるトップダウン技術に代わる新たなパターンニング技術として期待されている。

薄い層状の液体表面には、しばしば「Bénard 対流」と呼ばれるミクロンオーダーの対流が発生する。この対流は自発的に秩序化し、「Bénard セル」と呼ばれる高さ数 μm 、幅数 $100 \mu\text{m}$ のセル状パターンが形成される(図1)。この「Bénard 対流」によるパターン形成は、液体中の表面張力、熱、濃度の勾配が原因となって生じる「物理的な自己組織化現象」であり、物質の種類やスケールを問わないため、様々な物質系に適用することができる。

溶液を出発物質とする酸化膜作製プロセスにおいて、基材表面上に塗布した前駆体溶液中に「Bénard 対流」が生じると、表面にセル状パターンをもつ薄膜が得られる。酸化膜表面に「Bénard セル」のような規則的に配列した凹凸パターンを付加することで、「無反射などの光学特性」や「超撥水・超親水などの濡れ性」といった、表面構造に由来する特異的な機能の発現が期待できる。

アルコキシド溶液のように揮発性溶媒(主にアルコール)を含む溶液から溶媒が蒸発する場合、液面に熱ゆらぎにより局所的に蒸発速度が高くなる領域が発生する。この領域において溶液の濃縮および気化冷却により溶液の表面張力が局所的に増大することで、溶液表面近傍に表面張力の不均一性が生じる。それが駆動力となり、溶液表面に Bénard 対流が発生する(図2a)。

申請者は、アルコキシド溶液から作製される酸化膜を対象として、Bénard 対流による自発的な表面パターン形成に及ぼす“アルコール溶媒の揮発性および表面張力の影響”に着目し、調査を進めてきた。その過程で、“高い表面張力を有する不揮発性アルコール(グリセリンなど)”を共溶媒として添加することで、揮発性の主溶媒が蒸発する際に生じる表面張力の不均一性が強調され、Bénard 対流によるパターン形成が促進されることを見出した。この結果は、溶媒蒸発時に「基材上に残留する不揮発成分の表面張力」が、薄膜表面に形成する「セル状パターンのサイズ」を制御するための重要な因子であることを強く示唆している。

「不揮発成分の表面張力」は、前述のように“共溶媒の添加”によってある程度の制御は可能である。しかし、より幅広いパターンサイズの制御を目指す上では、“不揮発成分の主成分である金属アルコキシドおよびその反応物”の表面張力のコントロールが不可欠である。

以上より、申請者は Bénard 対流の発生に適した表面張力の高い分子構造をもつ金属アルコキシドをデザインすることが、パターンサイズのより精密な制御につながる、という考えに至った。

2. 研究の目的

申請者が提唱する新規な自己組織化プロセスである「Bénard 対流を利用した酸化膜のパターンニング」における新たな試みとして、「分子デザインの導入によるパターン制御の精密化」およびそれを活用した「高機能酸化膜の創製」を目指した。

ゾル-ゲル法により作製される酸化物を対象とし、原料である金属アルコキシドの分子構造を Bénard 対流の発生に適した形にデザインすることで、対流により膜表面に生じる「セル状パターン」の「高さ・幅」および「凹凸形状」のより精密な制御を試みた。また、分子構造をデザインした前駆体を用いた際の Bénard 対流とは異なる自己組織化現象の発現の可能性についても併せて検討した。薄膜材料において表面構造に由来する特異的な機能を発現させることで、本手法を“高機能薄膜材料の作製を可能とする次世代コーティング技術”として展開することを目的とした。

3. 研究の方法

ゾル-ゲル法により作製される酸化物を対象とし、出発原料である「金属アルコキシドの分子デザイン」により「Bénard 対流により形成される酸化膜の表面パターン」を制御するための指針を構築するために、以下の2点を検討した。

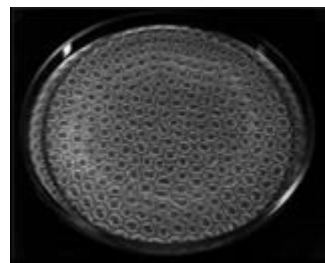


図1. シリコン油表面に生じた Bénard セル (出典: 理化学辞典第5版)

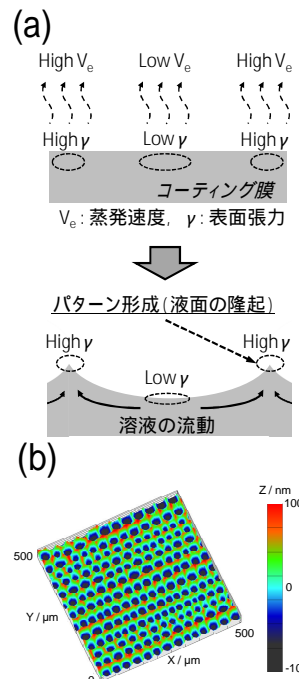


図2. (a) Bénard-Marangoni 対流の発生、(b) 薄膜表面に生じたセル状パターン

Bénard 対流のコントロールに向けた金属アルコキシドの分子デザイン

溶媒蒸発時に基材上に残留するコーティング層の主成分は“金属アルコキシドおよびその反応生成物”である。したがって、金属アルコキシドの分子構造を Bénard 対流の発生に最適な形にデザインすることで、より幅広くパターンサイズ・形状をコントロールできる可能性がある。

ここでは、金属アルコキシドの「アルコキシル基の変換」「配位子との錯体形成」「多成分の複合化」を行い、“より大きな表面張力の不均一性をもたらす前駆体分子”の合成を試みた。また、得られたアルコキシドについて、「単結晶 X 線構造解析」「表面張力の測定」により、“分子構造・結晶構造と表面張力の関連性”を系統的に調査した。

薄膜表面に形成されるセル状パターンのサイズ・形状の制御

Bénard 対流の強さは、その駆動力である“溶媒蒸発時に液面に生じる表面張力の不均一性”によって決まる。そのため、セル状パターンのサイズをコントロールするためには、液面の「表面張力勾配」をより精密に制御することが求められる。

ここでは、“検討項目”で得られた金属アルコキシド”と“表面張力の異なる種々のアルコール溶媒”を組み合わせたコーティング液を用いることで、表面張力の不均一性をコントロールし、Bénard 対流により形成される表面パターンのサイズ・形状のより精密な制御を試みた。

アルコキシドとアルコールの組み合わせによっては、「Bénard 対流」由来のものとは異なる新たなパターンが生じることも期待できる。

4. 研究成果

Bénard 対流のコントロールに向けた金属アルコキシドの分子デザイン

「複数の金属アルコキシドの複合化」による“分子構造デザイン”の検討として、「Ni-Ti 系および Zn-Sn 系複合アルコキシドの合成」を行った。まず Ni-Ti 系において、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ と $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ から既報の化合物である $\text{Ni}_2\text{Ti}_2(\text{acac})_4(\text{OEt})_8$ を合成した。その構造を基に Zn-Sn 系において、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ と $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ から類似の構造を持つ $\text{ZnSn}_2(\text{acac})_3(\text{O}^i\text{Pr})_5\text{O}$ の合成に成功した。

また、金属 Mo を各種アルコール中で電気分解することで Mo 系アルコキシドを合成し、それを $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ と複合化することで Mo-Ti 系アルコキシドの合成を試みた。まず、Mo をメタノール中で電気分解することで $\text{MoO}(\text{OMe})_4$ を合成し、それをイソプロパノール中で有機修飾することで $\text{MoO}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ を得た。この Mo アルコキシドを $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ と複合化することで新規な Mo-Ti 系複合アルコキシドを得ることに成功した。現時点では、この Mo-Ti 系アルコキシドの構造は $\text{Ti}_6\text{Mo}_6\text{O}_{22}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}(\text{O}^i\text{PrOH})_2$ と推定できている。正確な分子構造は、単結晶 X 線構造解析により現在、解析中である。

薄膜表面に形成されるセル状パターンのサイズ・形状の制御

ベナール対流は、薄い層状の液体表面から溶媒が揮発する際に液面近傍に生じる「表面張力の不均一性」が原因となって発生する。このとき、溶媒蒸発時に「基材上に残留する不揮発成分の表面張力」が、「表面張力の不均一性」を決定するための重要な因子となる。表面張力の異なる各種金属アルコキシド溶液 ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ および $\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$) およびそのアセチルアセトナート錯体から作製される酸化物膜において、原料の違いがベナール対流によって発現するセル状パターンのサイズ・形状に及ぼす影響を調査し、その結果、キレート化させたアルコキシドを金属源に用いることでよりサイズの大きい表面パターンの形成を誘導することに成功した(図 3)。また、詳細なメカニズムは検討中であるが、Al 系アルコキシドを用いることで、他の金属アルコキシドよりも大きいパターンが形成することを見出した(図 4)。これは、「分子デザイン」によって、ベナール対流の発生に適した金属源を得ようとする本研究の目的を遂行する上で、重要な知見で



図 3. $\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ のアセチルアセトナート錯体から作製した薄膜表面に生じたセル状パターン

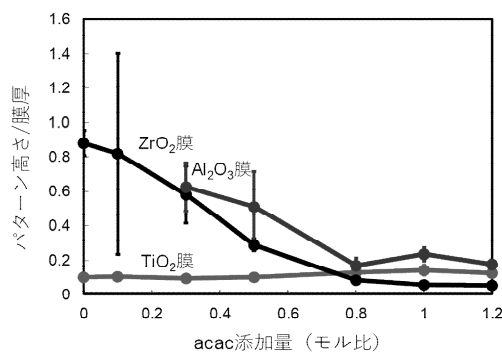


図 4. アセチルアセトナート錯体から作製した薄膜表面に生じたセル状パターンの高さ

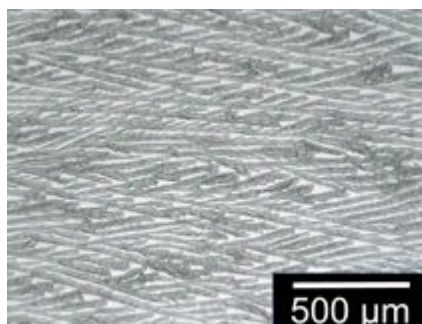


図 5. Al アセチルアセトナートから作製した薄膜表面に生じたデンドライト状パターン

ある。

また、の「金属アルコキシドの分子デザイン」において得られた二成分系複合アルコキシドがアセチルアセトネート錯体であることから、それらを原料に用いた場合を想定し、同様の錯体である「Al アセチルアセトネート」から作製した薄膜表面のパターンの形成について調査を行った。その結果、Bénard 対流由来のものとは異なる、錯体の結晶成長に起因するデンドライト状パターンが膜表面に形成することを見出した(図5)。これは従来には見られない新しい自己組織化現象といえる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

H. Uchiyama, T. Bando and H. Kozuka, "Effect of the amount of H₂O and HNO₃ in Ti(OC₃H₇)₄ solutions on the crystallization of sol-gel-derived TiO₂ films", *Thin Solid Films*, **査読あり**, 669, 2019, 157-161, DOI:10.1016/j.tsf.2018.10.050.

S. Yamazaki, H. Uchiyama and H. Kozuka, "Additive-free alkoxide-water-alcohol solutions as precursors for crystalline titania thin films", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **査読あり**, 87, 2018, 537-543, DOI:10.1007/s10971-018-4715-x.

T. Ito, H. Uchiyama and H. Kozuka, "Evaporation-driven deposition of ITO thin films from aqueous solutions with low-speed dip-coating technique", *Langmuir*, **査読あり**, 33, 2017, 5314-5320, DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00823.

H. Uchiyama, K. Isobe and H. Kozuka, "Preparation of porous CuO films from Cu(NO₃)₂ aqueous solutions containing poly(vinylpyrrolidone) and their photocathodic properties", *RSC Adv.*, **査読あり**, 7, 2017, 18014-18018, DOI: 10.1039/c6ra26590a.

N. Amano, M. Takahashi, H. Uchiyama and H. Kozuka, "Transferability and adhesion of sol-gel-derived crystalline TiO₂ thin films to different types of plastic substrates", *Langmuir*, **査読あり**, 33, 2017, 947-953, DOI:10.1021/acs.langmuir.6b04142.

H. Kozuka, M. Takahashi, K. Niinuma and H. Uchiyama, "Fabrication of highly crystalline oxide thin films on plastics: Sol-gel transfer technique involving high temperature process", *J. Asian Ceram. Soc.*, **査読あり**, 4, 2016, 329-336, DOI:10.1016/j.jascr.2016.06.003.

[学会発表](計17件)

内山 弘章、低速ディップコーティングによる有機物フリー金属塩水溶液からの酸化物薄膜の作製、日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム、2018年9月5~7日、名古屋工業大学(愛知)

加藤 将仁、内山 弘章、ゾル-ゲル法による NiO-TiO₂ 系薄膜の作製およびエレクトロクロミック特性の評価、日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム、2018年9月5~7日、名古屋工業大学(愛知)

加藤 将仁、内山 弘章、ゾル-ゲル法による NiO-TiO₂ 系エレクトロクロミック膜の作製、日本ゾル-ゲル学会第16回討論会、2018年8月6~7日、関西大学(大阪)

中村 佳樹、内山 弘章、低速ディップコーティングによる金属塩水溶液からの Sn ドープ WO₃ エレクトロクロミック膜の作製、日本ゾル-ゲル学会第16回討論会、2018年8月6~7日、関西大学(大阪)

中村 佳樹、内山 弘章、低速ディップコーティングによる Sn ドープ WO₃ エレクトロクロミック膜の作製、日本セラミックス協会関西支部第13回学術講演会、2018年7月27日、姫路・西はりま地場産業センター(兵庫)

内山 弘章、中村 佳樹、幸塚 広光、低速ディップコーティングによる Sn ドープ WO₃ 薄膜の作製およびエレクトロクロミック特性の評価、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年 3 月 15~17 日、東北大学(宮城)

内山 弘章、水野 佑実子、幸塚 広光、低速ディップコーティングによる難溶性金属塩水溶液からの MoO₃ 薄膜の作製、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年 3 月 15~17 日、東北大

学（宮城）

H. Uchiyama, T. Matsui and H. Kozuka, Spontaneous pattern formation induced by Bénard-Marangoni convection for sol-gel-derived titania dip-coating films, 19th International Sol-Gel conference, Sep. 3-8, 2017, Belgium

内山 弘章、田中 優士、水口 翔太、幸塚 広光、種々の有機物を含むアルコキシド溶液から作製されるチタニア薄膜の結晶化に及ぼす昇温速度の効果、日本ゾル - ゲル学会第 15 回討論会、2017 年 8 月 7～8 日、大阪府立大学（大阪）

加藤 将仁、内山 弘章、幸塚 広光、低速ディップコーティングによる金属塩水溶液からのチタニア薄膜の作製：水蒸気処理がチタニア薄膜の結晶化に及ぼす影響、日本ゾル - ゲル学会第 15 回討論会、2017 年 8 月 7～8 日、大阪府立大学（大阪）

内山 弘章、田中優士、水口翔太、幸塚広光、アルコキシド溶液から作製される TiO₂ 薄膜の結晶化に及ぼす昇温速度の効果、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月 17～19 日、日本大学（東京）

内山 弘章、加藤 将仁、幸塚広光、低速ディップコーティングによる TiOSO₄ 水溶液からの TiO₂ 薄膜の作製：水蒸気処理が TiO₂ 薄膜の結晶化に及ぼす影響、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月 17～19 日、日本大学（東京）

五十嵐 聖士郎、内山 弘章、幸塚 広光、超低速ディップコーティングによる金属塩水溶液からの BiVO₄ 光陽極薄膜の作製、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月 7～9 日、広島大学（広島）

内山 弘章、坂東 貴裕、幸塚 広光、アルコキシド溶液から作製されるチタニアゲル膜の低温焼成による結晶化・緻密化に及ぼす H₂O 量の効果、日本ゾル - ゲル学会第 14 回討論会、2016 年 8 月 8～9 日、早稲田大学（東京）

内山 弘章、五十嵐 聖士郎、伊藤 峻、幸塚 広光、超低速ディップコーティングによる金属塩水溶液からの WO₃ 光電極薄膜の作製、日本セラミックス協会関西支部第 11 回学術講演会、2016 年 7 月 29 日、大阪大学（大阪）

五十嵐 聖士郎、内山 弘章、幸塚 広光、超低速ディップコーティングによる金属塩水溶液からの BiVO₄ 薄膜の作製と光陽極特性の評価、日本セラミックス協会関西支部第 11 回学術講演会、2016 年 7 月 29 日、大阪大学（大阪）

坂東 貴裕、内山 弘章、幸塚 広光、アルコキシドを原料とするゾル - ゲル法により作製される TiO₂ ゲル膜の結晶化に及ぼす H₂O 量の効果：低温焼成における結晶化挙動の調査、日本セラミックス協会関西支部第 11 回学術講演会、2016 年 7 月 29 日、大阪大学（大阪）

6 . 研究組織

(1)研究分担者

・該当なし

(2)研究協力者

・該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。