

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760554

研究課題名(和文)ベナール対流を利用した新規な酸化物薄膜パターニング技術の開発

研究課題名(英文)Development of novel technique for patterning of ceramic thin films based on Benard convection

研究代表者

内山 弘章 (UCHIYAMA, Hiroaki)

関西大学・化学生命工学部・助教

研究者番号：10551319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、「ベナール対流を利用した新規な酸化物薄膜のパターニング技術」の確立を目指して研究を行った。ゾル-ゲル法により作製される酸化物を対象とし、コーティング条件が「セル状パターンの形成」に与える影響を調査した。

期間全体を通じて、「コーティング時の温度の上昇」および「コーティング液の表面張力の増大」によって表面パターンの高低差が増大することが分かった。また、「コーティング速度の減少」によって、ベナール対流とは異なる溶液の流動に由来する新規なパターン形成が生じることが分かった。

これらの結果は、「自己組織化を利用した新規な酸化物薄膜のパターニング技術」の確立を目指す上で、重要な知見である。

研究成果の概要(英文)：We suggested the spontaneous pattern formation induced by Benard-Marangoni convection as a novel patterning process of sol-gel-derived ceramic films. Cell-like micropatterns were spontaneously formed on the surface of silica films prepared via dip-coating process, where the surface patterns were linearly arranged parallel to the substrate withdrawal direction. Such highly-ordered micropatterns were achieved by Benard-Marangoni convection and the unidirectional flow of the coating solution on the substrate during dip-coating. We found that the size of the cell-like patterns induced by Benard-Marangoni convection increased with increasing coating temperature and surface tension of coating solutions. Moreover, novel pattern formation induced by capillary force was observed with decreasing substrate withdrawal speed. These results are beneficial for the development of novel self-organization triggered by solvent evaporation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：自己組織化 セラミックス ゾル-ゲル薄膜

1. 研究開始当初の背景

薄い層状の液体表面には、しばしば「ベナール対流」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、「ベナールセル」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。この「ベナール対流」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物薄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「ベナール対流」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。「セル状パターンの形状・サイズの制御法」を確立することができれば、「ベナール対流」を利用したこの自己組織化プロセスを、新規な薄膜パターンニング技術とすることができる。

2. 研究の目的

本研究では、ゾル-ゲル法により作製される酸化物(SiO_2 、 TiO_2)を対象とし、ベナール対流により膜表面に生じる「セル状パターン」の「高低差・幅」および「凹凸形状」をコントロールすることにより、ベナール対流を利用した酸化物薄膜パターンニング技術の確立を目指した。

また、酸化物薄膜に表面パターンを施すことで、表面構造に由来する「超撥水・超親水などの濡れ性」の発現について検討を行った。

3. 研究の方法

「ベナール対流を利用した新規な薄膜パターンニング技術」を確立するために、以下の3点を検討した。

(1) ディップコーティング時に発生するセル状パターンのサイズ制御

基材表面に塗布された液膜に生じる「ベナール対流」のサイズは「溶媒の蒸発速度」「溶液の流動性」および「液層の厚さ(膜厚)」の影響を受ける。前駆溶液のディップコーティングによって作製される SiO_2 、 TiO_2 薄膜において、「溶液組成」「コーティング時の温度」「基板引き上げ速度」が「セル状パターンの高低差・幅」に与える影響を調査した。

(2) 「表面パターンをもつ薄膜」の「親水性・撥水性」の評価

(1)で得られた「ベナール対流由来のセル状パターンを有する酸化物薄膜」において、特異なパターンに由来する「親水性・撥水性」の評価を行った。

(3) 新規パターンの探索

ディップコーティングによって作製される SiO_2 薄膜において、コーティング時の基材

上の液膜のその場観察を行い、「溶液組成」「コーティング時の温度」「基板引き上げ速度」が「基材上の溶液の流動」に与える影響を調査することで、「新規パターン形成の可能性」について検討を行った。

4. 研究成果

(1) ディップコーティング時に発生するセル状パターンのサイズ制御

コーティング時の温度の影響

ゾル-ゲルで作製される SiO_2 薄膜を対象として、セル状パターンのサイズに「コーティング時の温度」が与える影響を調査した。温度を $25 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて薄膜を作製した結果、「コーティング時の温度」が上昇するとベナール対流の原因である溶媒蒸発が促進され、パターンの高低差が増大することが分かった。従来の室温でのコーティングではパターンの高低差が $50 \sim 200 \text{ nm}$ に限られていたのに対して、「コーティング時の温度」の調整により $50 \text{ nm} \sim 1.5 \mu\text{m}$ までの高低差制御が可能になった(図1)。また、対流が促進されたことで、単位面積あたりの対流数が増え、パターン幅が減少することが分かった。

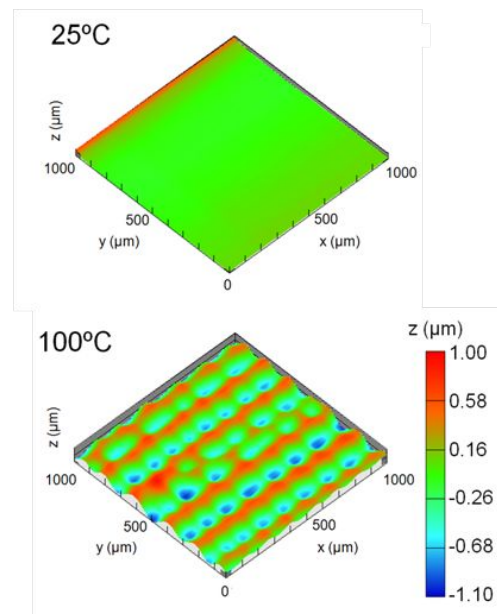


図1. コーティング時の温度を変化させて作製したシリカ膜上に形成したセル状パターン

コーティング液の粘度の影響

ゾル-ゲルで作製される SiO_2 薄膜を対象として、コーティング液中の「溶媒量」を変え、「溶液粘度」を変化させて薄膜を作製した。その結果、「溶液粘度」が上昇することで、ディップコーティング中にゾルが下方へ安定に流動するようになり、より配列性の高い「セル状パターン」が得られることが明らかになった(図2)。

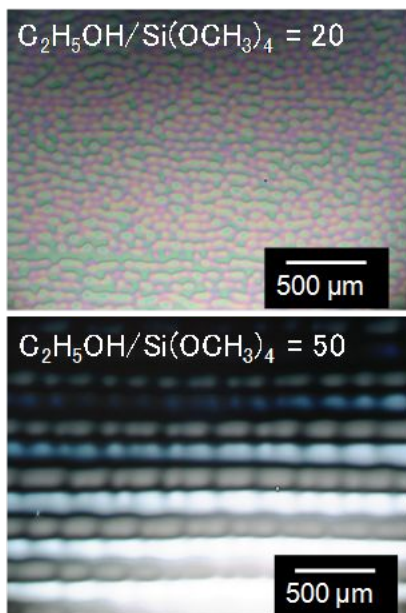


図2. 溶媒量(C₂H₅OH/Si(CH₃)₄)を変化させて作製したシリカ膜上に形成したセル状パターン

コーティング液の表面張力の影響

ゾル-ゲルで作製されるTiO₂薄膜を対象として、セル状パターンのサイズに「コーティング液の表面張力」が与える影響の調査を行った。表面張力が比較的低い2-プロパノール(表面張力:22.9 mN/m)を溶媒とするアルコキシド溶液に表面張力が高い液体成分としてプロピレングリコール(表面張力:38.6 mN/m)を滴下することで、表面張力の異なるコーティング液を調製した。このコーティング液から薄膜を作製した結果、「コーティング液の表面張力」の増大によってベナール対流による溶液の流動が促進され、膜表面に生じるパターンの高低差が増大することが分かった。従来のコーティングではパターンの高低差は膜全体の厚さの半分程度が限界であったが、表面張力の大きい液体を添加することで膜厚とほぼ同程度の深さのパターンが得られることが分かった。

期間全体を通じて、「コーティング時の温度」および「コーティング液組成」の制御によって、「ベナール対流によって生じるセル状パターン」のサイズ・配列性がコントロールできることが明らかになった。これらの結果は、「自己組織化を利用した新規な酸化物薄膜のパターニング技術」の確立を目指す上で、重要な知見である。

(2)「表面パターンをもつ薄膜」の「親水性・撥水性」の評価

(1)で得られた「セル状パターン」を有するSiO₂薄膜を対象として、薄膜の「親水性・撥水性」の調査を目的とした水の接触角測定を行った。その結果、「セル状パターン」を

薄膜表面に付加することで、水の接触角がわずかに低下する(親水性が向上する)ことが明らかになった。しかしながら、セル状パターンのサイズ・規則性と接触角の間に明確な相関関係は見られなかった。

「セル状パターン」と「膜の親水性・撥水性」の関係についてはさらなる調査が求められる。

(3) 新規パターンの探索

ディップコーティングによって作製されるSiO₂薄膜において、「新規パターン形成の可能性」について検討を行った。コーティング時の基材上の液膜のその場観察を行い、「溶液組成」「コーティング時の温度」「基板引き上げ速度」が「基材上の溶液の流動」に与える影響を調査した。その結果、0.1 cm min⁻¹以下の超低速条件でコーティングを行うことで、ベナール対流とは異なる溶液の流動が生じ、「基板引き上げ方向に垂直な筋状パターン」が生じることが見出された(図3)。

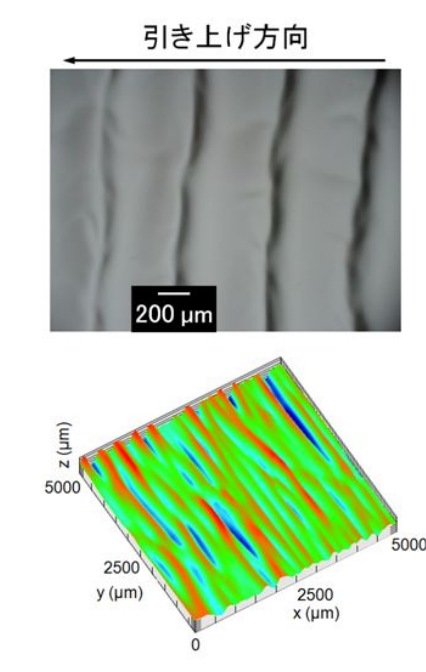


図3. 超低速条件で作製したシリカ膜上に形成した筋状パターン

1 cm min⁻¹以下の「超低速条件」で膜のコーティングを行う場合、主にコーティング中において基板表面に付着したコーティング液から溶媒が蒸発するようになる。この場合、液面付近のメニスカスの先端部分において溶液の濃縮により表面張力が上昇するため、メニスカス先端に溶液が引き上げられる「Capillary rise」と呼ばれる現象が生じるようになる。この「Capillary rise」による溶液の流動によって、液面にそって膜厚の大きい凸部が成長していき、結果として「基板引き上げ方向に垂直な筋状パターン」が形成されることが明らかになった。

この「Capillary rise」によるパターン形成は、従来のゾル-ゲル薄膜のパターニングに関する研究では報告されていない新規な自己組織化現象であり、「自己組織化を利用した新規な酸化物薄膜のパターニング技術」の確立を目指す上で、重要な知見である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

Hiroaki Uchiyama、Ryosuke Sasaki、Hiromitsu Kozuka、Evaporation-driven self-organization of photoluminescent organic dye-doped silica-poly(vinylpyrrolidone) hybrid films prepared by low-speed dip-coating、Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects、査読あり、453、2014、1-6 DOI:10.1016/j.colsurfa.2014.03.066

Hiroaki Uchiyama、Daisuke Shimaoka、Hiromitsu Kozuka、Spontaneous pattern formation based on the coffee-ring effect for organic-inorganic hybrid films prepared by dip-coating: effects of temperature during deposition、Soft matter、査読あり、8、2012、11318-11322 DOI:10.1039/c2sm26328a

Hiroaki Uchiyama、Yuto Mantani、Hiromitsu Kozuka、Spontaneous formation of linearly arranged microcraters on sol-gel-derived silica-poly(vinylpyrrolidone) hybrid films induced by Bénard-Marangoni convection、Langmuir、査読あり、28、2012、10177-10182 DOI:10.1021/la3020332

[学会発表](計 17件)

内山 弘章、榮木 孝夫、松井 忠幸、幸塚 広光、ゾル-ゲルコーティング膜における Bénard-Marangoni 対流による自発的なパターン形成に及ぼす溶液の表面張力の効果、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 17~19 日、慶應義塾大学 (神奈川)

内山 弘章、佐々木 亮祐、幸塚 広光、マイクロパターンを有する色素ドーブシリカ薄膜の超低速ディップコーティングによる作製、第 52 回セラミックス基礎科学討論会、2014 年 1 月 9~10 日、ウインクあいち (名古屋)

Hiroaki Uchiyama、Daisuke Shimaoka、Ryosuke Sasaki、Hiromitsu Kozuka、

Spontaneous pattern formation on organic-inorganic hybrid films prepared at extremely low substrate withdrawal speeds、17th International Sol-Gel Conference 2013、Aug. 25 - 30、2013、Madrid. Spain

Hiroaki Uchiyama、Daisuke Shimaoka、Ryosuke Sasaki、Hiromitsu Kozuka、Spontaneous pattern formation on sol-gel-derived dip-coating films prepared at extremely low substrate withdrawal speeds、The 8th International Symposium in Science and Technology at Kansai University 2013、Aug. 21-23、2013、Osaka (Kansai University)

佐々木 亮祐、内山 弘章、幸塚 広光、超低速ディップコーティングにより作製される色素ドーブシリカ薄膜における自発的なマイクロパターン形成、日本ゾル-ゲル学会第 11 回討論会、2013 年 8 月 1~2 日、広島大学 (広島)

松井 忠幸、内山 弘章、幸塚 広光、Bénard-Marangoni 対流によりゾル-ゲルディップコーティング膜に形成されるマイクロパターンの形状に及ぼす溶液組成の効果、日本ゾル-ゲル学会第 11 回討論会、2013 年 8 月 1~2 日、広島大学 (広島)

内山 弘章、佐々木 亮祐、幸塚 広光、超低速ディップコーティングにより作製されるゾル-ゲル薄膜における自発的なマイクロパターン形成、日本セラミックス協会 関西支部第 8 回学術講演会、2013 年 7 月 26 日、龍谷大学 (京都)

内山 弘章、ゾル-ゲル法で作製されるコーティング膜における自発的なパターン形成、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17~19 日、東京工業大学 (東京)

内山 弘章、佐々木 亮祐、幸塚 広光、低速ディップコーティングにより作製される色素ドーブシリカ・ポリビニルピロリドンハイブリッド薄膜における自発的なマイクロパターン形成、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17~19 日、東京工業大学 (東京)

内山 弘章、松井 忠幸、幸塚 広光、Bénard-Marangoni 対流によりゾル-ゲルディップコーティング膜に形成されるパターンの形状に及ぼす溶液組成の効果、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17~19 日、東京工業大学 (東京)

Hiroaki Uchiyama、Yuto Mantani、Hiromitsu Kozuka、Self-organization of linearly-arranged cell-like patterns on sol-gel dip-coating films induced by Bénard-Marangoni convection、2012 Materials Research Society Fall Meeting、Nov. 25 - 30、2012、Boston、USA

Hiroaki Uchiyama、Yuto Mantani、Hiromitsu Kozuka、Spontaneous Formation of Micrometer-Scaled Cell-like Patterns on Alkoxide-Derived Silica Films induced by Bénard-Marangoni Convection、2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes、October 8-12、2012、Miskolc、Hungary

内山 弘章、嶋岡 大介、幸塚 広光、低速ディップコーティングにより作製されるゾル-ゲル薄膜における自発的なマイクロパターン形成、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月19~21日、名古屋大学(名古屋)

Hiroaki Uchiyama、Yuto Mantani、Hiromitsu Kozuka、Spontaneous formation of linearly-arranged microcraters on alkoxide-derived silica films induced by Bénard-Marangoni convection、August 29-September 1、2012、7th International Symposium in Science and Technology、Penang、Malaysia

内山 弘章、萬谷 裕人、幸塚 広光、Bénard-Marangoni 対流を利用したシリカ-ポリビニルピロリドンハイブリッド膜のマイクロパターンニング、日本ゾル-ゲル学会第10回討論会、2012年7月26~27日、慶應義塾大学(神奈川)

内山 弘章、萬谷 裕人、幸塚 広光、ゾル-ゲルディップコーティング膜における Bénard-Marangoni 対流による自発的なパターン形成、日本セラミックス協会関西支部第7回学術講演会、2012年7月13日、神戸大学(兵庫)

Hiroaki Uchiyama、Yuto Mantani、Hiromitsu Kozuka、Spontaneous formation of micrometer-scaled cell-like patterns on sol-gel films induced by Bénard-Marangoni convection、The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics、June 26-28、2012、Yokohama、Japan

[その他]

ホームページ等

<http://www.kumse.kansai-u.ac.jp/LABHPF1LE/ceramics/top.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内山 弘章 (UCHIYAMA, Hiroaki)

関西大学・化学生命工学部・助教

研究者番号：10551319