様　式　C－19、F－19－1、Z－19　(共通)

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 30 年　 6 月　 1 日現在

機関番号：２３２０１
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2016～2017
課題番号：１６Ｋ１４０８５

研究課題名（和文）弾性曲率空間場の精密ナノ構造制御による全方位型メカニカル微小発電素子の開発

研究課題名（英文）Development of wrinkle-typed environmental nanogenerator by the precise control of ZnO nanostructure

研究代表者
遠藤　洋史（Endo, Hiroshi）

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：９０４５５２７０

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,900,000円

研究成果の概要（和文）：酸化亜鉛(ZnO)は約3.4 eVのバンドギャップエネルギーをもつn型半導体であり、多様な光学・電気・磁気特性を示すことから透明導電膜や色素増感太陽電池、そして環境発電デバイスなど幅広く応用が期待されている。本研究ではリンクル型環境発電デバイス開発に向けた基礎的知見を得るために、傾斜蒸着を取り入れ、低温液相プロセスによりZnOナノロッドアレイをリンクル片面に位置選択的に構築し、ロッド成長時間の違い等における異方的な表面濡れ性等を検討した。

研究成果の概要（英文）：We prepared the site-selective growth of ZnO nanorod arrays on wrinkled-poly (dimethylsiloxane) (PDMS) substrate by glancing angle deposition. Moreover, we established the site-selective growth fabrication method and investigated the wettability of the substrate.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：リンクル　座屈不安定性　　PDMS　ZnOナノロッド　表面濡れ性

１．研究開始当初の背景

酸化亜鉛(ZnO)は約 3.4 eV のバンドギャップエネルギーをもつｎ型半導体であり、多様な光学・電気・磁気特性を示すことから透明導電膜や色素増感太陽電池、そして環境発電デバイスなど幅広く応用が期待されている。また化粧品や医薬品としても用いられていることから、毒性がなく環境・生体適合性が高い材料である。デバイス設計においては、精密なナノ構造制御可能なボトムアップ手法が有用であり、特にナノロッドやナノワイヤーなどの一次元ナノ構造体は異方性や比表面積の観点から他の次元構造体にはない特長を示す。表面濡れ性制御もまた、材料設計において重要な位置付けである。特に異方的な濡れ性を示す動植物は多数存在し、それらを応用する試みが行われている。なかでも、表面座屈を誘起して得られるストライプ状の微細凹凸構造(リンクル構造)は簡便に異方構造を作製できる手法である。曲率構造を有しており、そのリンクル溝内をマイクロ流路としても活用できる。しかしながら、リンクル１波長分の表面修飾や形状制御を積極的に行う研究例は少ない。

２．研究の目的

本研究ではリンクル型環境発電デバイス開発に向けた基礎的知見を得るために、傾斜蒸着を取り入れ、低温液相プロセスにより ZnO ナノロッドアレイをリンクル片面に位置選択的に構築し、ロッド成長時間の違い等における異方的な表面濡れ性等を検討した。

３．研究の方法

PDMS 基板(10×20×2 mm)を伸張しながら、短時間のプラズマ処理を施し、銀蒸着を行った。その後伸張を解放することによりリンクル構造を構築した(図 1)。この作製した構造を別の PDMS 基板に転写し、傾斜蒸着法を施すことにより、リンクル構造の片面に金属を蒸着させた。その後、低温液相プロセスにより、金属が付着したリンクル構造の片面から選択的に ZnO ナノロッドアレイを成長させた(図 2)。作製した構造について SEM を用いて表面・断面解析を行った(図 3)。また、濡れの異方性について動的及び静的触角測定を行い評価した。

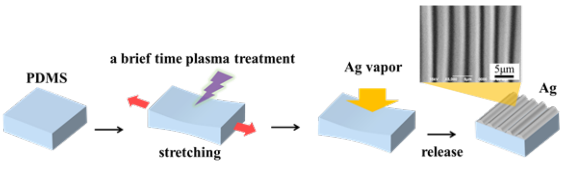

図１：リンクル作製プロセス

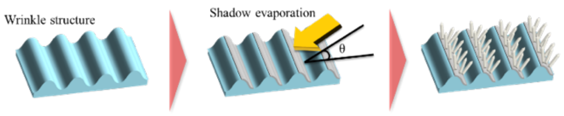

図 2：傾斜蒸着を利用した ZnO 配向制御

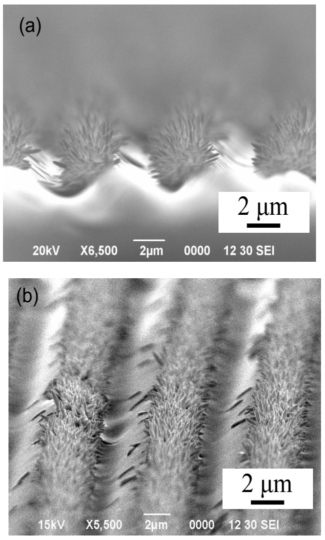

図 3：リンクル片面から成長した ZnO ナノロッドアレイの SEM 画像

４．研究成果

(1) リンクル構造への傾斜蒸着

リンクル構造に傾斜蒸着を行うと、影になる領域には蒸着されず、一部分領域のみに蒸着することができる。SEM 像のコントラストの差より蒸着領域 (A%) を観察し、傾斜角を変化させた際に蒸着領域がどのように変化するのかを実験及び理論値から検討した結果、傾斜角によって蒸着領域を制御できることが分かった(図 4)。

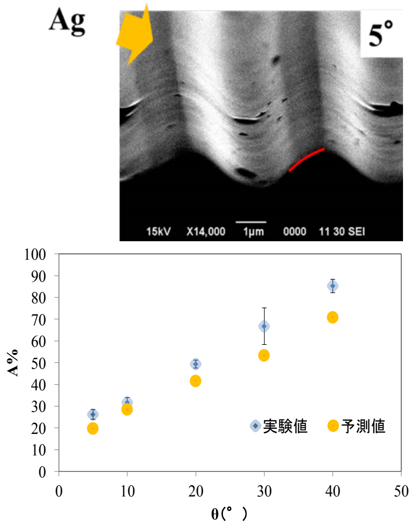

図 4：傾斜蒸着領域の SEM 画像と予測/実験値

(2) 低温液相プロセスによる ZnO ナノロッド成長

銀傾斜蒸着を施した基板を低温液相プロセスにより ZnO ナノロッドを成長させた。銀の立方最密充填と亜鉛の六方最密充填との格子整合が高いため、ZnO の核が優先的に生成し、銀表面で ZnO がヘテロエピタキシャル成長した結果と考えられる。一方、銀が蒸着されていない PDMS 表面は、高い疎水性のために核の吸着が起きにくく、ZnO が成長しなかったと考えられる。

(3) 濡れ性評価

片面系、全面系、傾斜蒸着のみのリンクル基板、フラット基板で静的接触角をそれぞれ比較した。修飾なしの場合は 121° 程度だったものが、ナノロッドを修飾することで全面系の場合 140° 、片面系の場合 152° と高撥水表面になった。これは、単なるリンクル基板の場合、液体が固体表面と完全に接触した状態である Wenzel 状態であったものが、ナノロッドを修飾することで空気をトラップした Cassie 状態になったためと考えられる。また液滴を転落させる方向を、片面系の場合液滴がロッドに刺さる方向をピン方向、逆をリリース方向としそれぞれの転落角を測定した(図 5)。その結果、片面系にのみ、方向性による転落角の有意差が見られた。このことから、ZnO ナノロッドが片面から成長している異方的な幾何学的特徴が、濡れの異方性を発現させていることが分かった。

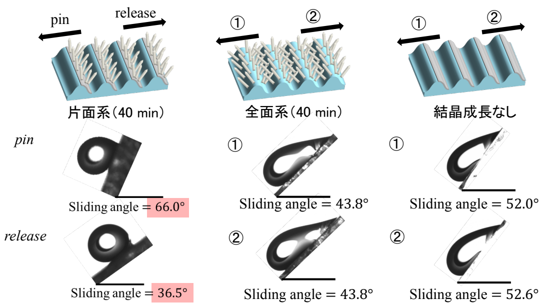

図 5：各 ZnO ナノロッドアレイの転落角

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）

(1) 遠藤洋史“座屈不安定性を利用したエラストマー表面への微細リンクル形成と機能化” *日本ゴム協会誌* Vol.90, 333-337 (2017) 査読無 https://doi.org/10.2324/gomu.90.333

(2) 遠藤洋史“微細リンクル加工技術を基盤とした表面制御” *接着の技術* Vol.36, 1-6 (2016) 査読無 https://www.adhesion.or.jp/journal/gijutsushi

(3) 遠藤洋史“微細リンクル精密加工技術を基盤とした多機能性フィルムの開発” *プラスチックス* Vol.67, 44-51 (2016) 査読無 http://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=3721

〔学会発表〕（計 13 件）

(1) 河口祐太・遠藤洋史「電界紡糸法による超撥水伸縮性を指向したエラストマー不織布の作製」日本機械学会 北陸信越支部学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 福井工業大学(2018 年 3 月 2 日)

(2) 遠藤洋史「微細リンクル精密加工技術を基盤とした表面制御」日本接着学会 接着のための表面制御と分析(招待講演), 大崎ゲートシティー(2017 年 12 月 19 日)

(3) 遠藤洋史「傾斜蒸着を利用したヤヌス型 ZnO ナノロッド配向リンクルフィルムの作製と異方的濡れ性機能の発現」平成 29 年度高分子学会北陸支部研究発表会, 新潟大学(2017 年 11 月 18-19 日)

(4) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術を基盤とした機能性材料開発」RC271「高密度エレクトロニクス実装における信頼性評価と熱制御に関する研究分科会」第 17 回(招待講演), 日本機械学会会議室 (2017 年 11 月 17 日)

(5) 遠藤洋史「微細リンクル加工技術を基盤とした機表面機能化」第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(招待講演), 岐阜大学(2017 年 11 月 11-12 日)

(6) 遠藤洋史「傾斜蒸着を利用したヤヌス型 ZnO ナノロッド配向リンクルフィルムの作製と異方的濡れ性機能の発現」第 66 回高分子討論会, 愛媛大学(2017 年 9 月 20-22 日)

(7) H. Endo「Bio-Inspired Multifunctional Surface Wrinkling Based on Mechanical Buckling Instability」Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science, セビリア(2017 年 5 月 17 日-19 日)

(8) H. Endo「Bio-inspired multifunctional surface wrinkling based on mechanical buckling instability」5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials,, リスボン(2017年3月6日-10日)

(9) H. Endo「Bio-Inspired Multifunctional Surface Wrinkling Based on Mechanical Instability」MRS 2016 Fall Meeting, ボストン(2016年11月27日-12月2日)

(10) H. Endo「Nature Inspired Multi-functional Wrinkle Film Based on Buckling Instability」N.I.C.E. 2016, ニース(2016年10月16-19日)

(11) 木村亨・伊村芳郎・河合武司・遠藤洋史「リンクル構造を用いた ZnO ナノロッドの位置選択的成長基板の作製」第 65 回高分子討論会, 神奈川大学(2016 年 9 月 14-16 日)

(12) H. Endo「Bio-inspired Multifunctional Wrinkled Film Based on Mechanical Buckling Instability」ISAMR2016(招待講演), Sun Moon Lake (2016年8月11-14日)

(13) H. Endo「Bioinspired Multifunctional Wrinkle Surface」CIMTEC 2016, ペルージャ(2016年6月5-9日)

〔その他〕
ホームページ等
http://www.pu-toyama.ac.jp/gakubu/engineer/2013/03/13/19/

６．研究組織
(1)研究代表者
遠藤　洋史（ENDO, Hiroshi）
富山県立大学・工学部機械システム工学科・准教授
研究者番号：９０４５５２７０

(2)連携研究者
真田　和昭（SANADA, Kazuaki）
富山県立大学・工学部機械システム工学科・教授
研究者番号：２０３６３８７２

佐々木　信也（SASAKI, Shinya）
東京理科大学・工学部機械工学科・教授
研究者番号：４０３５７１２４

松崎　亮介（MATSUZAKI, Ryosuke）
東京理科大学・理工学部機械工学科・准教授
研究者番号：２０４５２０１３

河合　武司（KAWAI, Takeshi）
東京理科大学・工学部工業化学科・教授
研究者番号：１０２２４７１８