

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14843

研究課題名(和文)水の表面張力が駆動する薄膜リンクル構造の変形現象に関する研究

研究課題名(英文)Study on the water-induced deformation of wrinkle patterns in thin films

研究代表者

永島 壮(Nagashima, So)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80800317

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文): 圧縮変形下の薄膜に生じるリンクルパターンが注目されている。本研究は、水滴の接触により薄膜リンクルパターンがフォールドパターンへと変態する現象に着目し、その発生機構の解明と制御指針の獲得を目的として実施した。顕微鏡その場観察実験を基軸とした研究により、水滴の表面張力に起因した接線力が薄膜表面に作用して圧縮ひずみの増大をもたらし、リンクル・フォールド変態を誘起することを明らかにした。さらに、薄膜の厚さと親水性が現象の制御因子であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、水という普遍物質を活用した新たなナノ加工技術の開発に結びつくものである。安全性と利便性に優れ、単一面内におけるリンクルとフォールドの共存を可能にする。機能特性の複合化・高度化をもたらすため、従来の方法論では実現困難な機能表面の創製、機能デバイスの開発ならびに新規研究分野の開拓に繋がる。以上の点において、学術的意義および社会的意義を有する。

研究成果の概要(英文): Spontaneous formation of wrinkle patterns in compressed thin films has attracted much attention. Recently, we have uncovered a phenomenon in which wrinkles transition into folds when a water droplet comes in contact with the wrinkles. However, the underlying mechanism remains to be elucidated. In this study, through in-situ microscope observations, we have revealed that the capillary forces of water help to increase the local compressive strains, which causes the water-induced wrinkle-to-fold transitions to occur. Furthermore, we have shown that the transitions can be induced only when the film is sufficiently thin and superhydrophilic. The characteristic dimensions of the resulting folds vary according to the film thickness. The water-induced wrinkle-to-fold transition offers a simple method for developing folds at designated locations on a wrinkled surface formed under small biaxial compression, which is difficult to achieve with conventional approaches.

研究分野：固体力学

キーワード：リンクル 薄膜 表面不安定現象 水滴 表面張力

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

硬質薄膜と軟質基板から成る薄膜基板構造体に面内圧縮ひずみを付与すると、表面不安定現象が誘発され、面外変形に起因した凹凸パターンが構造体の表面に形成する。凹凸パターンの寸法や幾何形状は、薄膜と基板の弾性特性や寸法、応力状態などに応じて多様に変化することが知られている。このような表面不安定現象に係る研究は、今から四半世紀前に先駆的な成果が報告されて以来[1]、その利便性と幅広い応用可能性から、国内外で積極的に取り組まれてきた。近年になり、圧縮ひずみの増大に伴い波状パターン「リンクル」が折畳パターン「フォールド」に変化する現象（以下「リンクル・フォールド変態」という。）に高い関心が寄せられている。隣接したリンクル同士が接近して形成されるフォールドは、比表面積の増大や袋状チャネルの自己形成など、機能特性の発現に繋がる特徴を有する。そのため、リンクル・フォールド変態の制御は、機能表面の創製や機能デバイスの開発に結びつくことと期待されている。

このような状況の中、研究代表者は、水滴が駆動するリンクル・フォールド変態を世界に先駆けて報告した[2]。これは、表面に水滴が接触した薄膜基板構造体においては、面内圧縮ひずみがリンクルの発生ひずみに達したとき、水滴近傍でフォールドが出現する現象である。リンクル・フォールド変態の誘起に際しては、一般的に、薄膜基板構造体の表面全域に面内圧縮ひずみを付与する。これに対し、水滴を活用した上記の手法は、微小な面内圧縮ひずみでフォールドの局所形成を実現できる特徴を有している。従来の方法論では困難な機能表面の創製や新規研究分野の開拓に繋がる画期的な研究成果として国内外で注目され始めている。しかし、水滴駆動型リンクル・フォールド変態に係る学術研究は黎明期にあり、発生機構や制御原理の詳細は、依然として未知である。特に、実験においては、特定の薄膜基板構造体が単軸圧縮下で呈するストライプ状リンクルを対象とした観察・評価にとどまる。以上の背景から、水滴駆動型リンクル・フォールド変態の全貌解明に向けた研究の実施が重要である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、水滴が駆動するリンクル・フォールド変態の発生機構を明らかにし、制御指針を獲得することである。また、獲得した知見に基づいて、同リンクル・フォールド変態が機能表面の創製に資することを実証する。

## 3. 研究の方法

本研究では、上記の目的を達成すべく、実験と数値シミュレーションを実施した。本報告書では、実験により得られた知見を主たる成果として述べる。以下に実験方法の概要を記す。

汎用材料で作製した薄膜基板構造体を対象に、顕微鏡その場観察実験を基軸とした研究を実施した。具体的には、汎用エラストマーであるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane, PDMS) を基板とし、その表面に厚さがナノメートルオーダーの白金 (Pt) 薄膜をスパッタ法により形成した。二軸圧縮下でのリンクルの形成を確認したのち、その表面に水滴を静置した。そして、表面形態の変化を光学顕微鏡と原子間力顕微鏡を用いて計測した。特に、水滴駆動型リンクル・フォールド変態に及ぼす膜厚の影響やフォールドの維持に及ぼす水滴の蒸発の影響について評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 水滴が接触したときの表面形態

まず、成膜直後の表面形態について述べる。PDMS 基板の表面に厚さ約 4 nm の Pt 薄膜を堆積させると、ランダムに配向したリンクルが形成した (図 1)。このリンクル形成は、成膜プロセスで生じる膜の残留応力が駆動した表面不安定現象に起因すると考えられる。ここで、リンクルの発生ひずみ  $\varepsilon_c$  は理論式[3]より  $\varepsilon_c = 0.00003$  と算出される。一方で、形成したリンクルから概算されるひずみ  $\varepsilon$  は  $\varepsilon \approx 0.01$  となる。ここで、 $\varepsilon$  は表面積の変化量から概算でき、原子間力顕微鏡を用いた表面積の測定結果をもとに算出された。以上の結果より、成膜プロセスでリンクルの発生ひずみを大きく上回るひずみが生じ、表面不安定現象が駆動されたと考えられる。また、リンクルの配向がランダムであることから、二軸圧縮下で生成したことが示唆される。

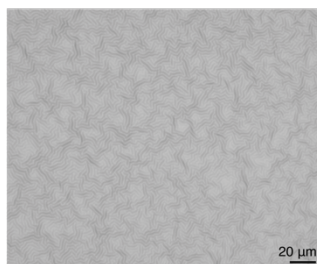


図 1. PDMS 基板に Pt 薄膜を形成したときの表面を示す光学顕微鏡画像 ([4]より一部改変)。

次に、リンクルの表面に水滴を静置したときの表面形態について述べる。図 2a-c は、PDMS 基板の表面に厚さ約 3 nm の Pt 薄膜を堆積させてリンクルを形成したのちに水滴を静置した表面を示す光学顕微鏡画像である。図 2a 内の▼で示すように、固液気三相境界線（コンタクトライン）近傍において、フォールドが放射状に形成した。このとき、図 2a の挿入図として示した同領域の暗視野画像から、フォールドとフォールドの間は平坦化していた。より詳細に観察するために、図 2a において黄色い枠で示した領域を拡大した画像を図 2b に、赤い枠で示した領域を拡大した画像を図 2c に示した。これらの画像から、フォールドの中には水が存在しており、フォールドの先端から離れた領域においてはリンクルが保持されていることが明らかとなった。図 2d は、放射状に形成したフォールドの個数と膜厚の関係を示したグラフである。膜厚の減少に伴いフォールドの個数が減少し、膜厚が約 8 nm に到達すると、リンクル・フォールド変態が発生しなかった。

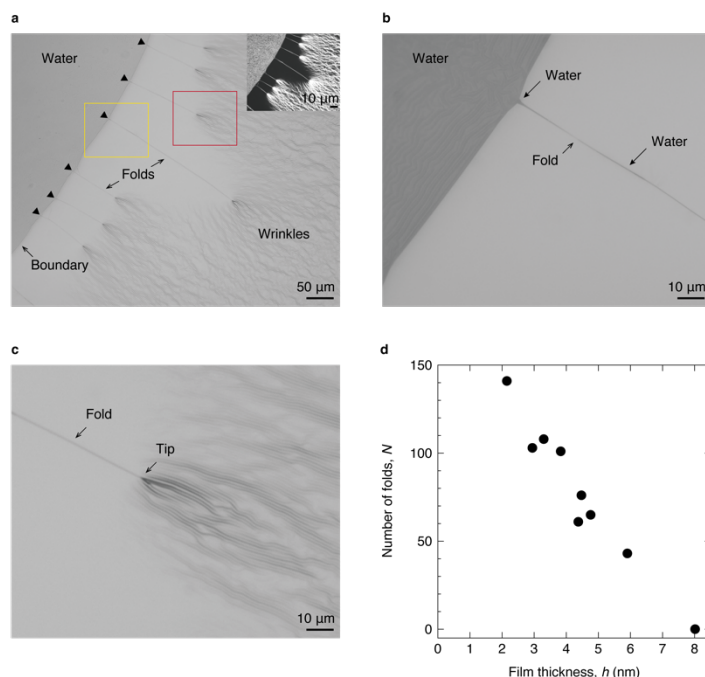


図 2. 水滴を静置した薄膜基板構造体の表面 ([4]より一部改変)。(a,b) コンタクトライン近傍の領域を示す光学顕微鏡画像。(a) の挿入図は同じ領域の暗視野画像。(b) は黄色い枠で示した領域の拡大画像。(c) フォールド先端の領域を示す光学顕微鏡画像。(a) 内の赤い枠で示した領域の拡大画像。(d) フォールドの個数と膜厚の関係を示すグラフ。

ここで、フォールドへの水の流入を詳細に観察するため、赤色の染料で着色した水滴をリンクル表面に静置したときの光学顕微鏡画像を図 3 に示す。図 3a より、図 2a と同様に、コンタクトライン近傍における放射状フォールドの形成およびフォールド間の平坦化を確認した。また、フォールドの先端から離れた領域においてはリンクルが保持されていた。図 3b は、図 3a において黒い枠で示した領域の拡大画像であるが、矢印で示した部分において赤色染料の存在を確認した。すなわち、フォールド内部に含まれる水は、水滴から供給されたものであることを示す。以上の結果より、水滴駆動型リンクル・フォールド変態においては、フォールド内への水の流入が重要な役割を果たすことが示唆された。

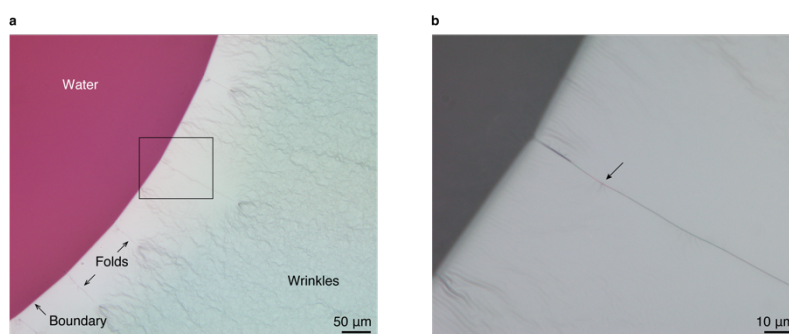


図 3. 染料で着色した水滴を静置した薄膜基板構造体の光学顕微鏡画像 ([4]より一部改変)。(a) コンタクトライン近傍の領域を示す光学顕微鏡画像。(b) (a) において黒い枠で示した領域の拡大画像。矢印はフォールド内に流入した赤色染料を示す。

以上の結果より、水滴駆動型リンクル・フォールド変態の発生機構は次のように考えられる。まず、コンタクトライン近傍において、水滴の表面張力に起因した接線力が薄膜基板構造体の表面に作用する。このとき、接線力は、薄膜と水滴が接触する領域の中心に向かって作用する。そのため、半径方向に引張のひずみが、周方向に圧縮のひずみが発生する。ここで、リンクルのアスペクト比（高さとの比）は、ひずみの増大に伴い増加するため、コンタクトライン近傍のリンクルにおいて局所的なアスペクト比の増加が生じる。その結果、リンクル間への水の流入が発生する[5]。そして、リンクル間に流入した水の表面張力が、隣接したリンクルに対して作用し、局所的にひずみを増大させる。その結果、リンクルからフォールドへの変態が発生する。

## (2) 水滴が蒸発したときの表面形態

(1) では、リンクルの表面に水滴が接触したときに発生するリンクル・フォールド変態について述べた。以下では、水滴の蒸発に伴う表面形態の変化について述べる。図4は、静置した水滴が蒸発する様子を連続的に撮影した光学顕微鏡画像である。まず、図4aに示した状態を観察の開始時点 ( $t = 0$  s) とした。ここでは、図2aや図3aで示した結果と同様に、コンタクトライン近傍において放射状に形成したフォールドが確認できる。水滴が蒸発していく過程 (図4b,  $t = 16$  s) で、薄膜と水滴が接触する領域は縮小していく。水滴の蒸発が完了すると (図4c,  $t = 1396$  s)、放射状フォールドは依然として存在している一方、 $t = 0$  sにおいて水滴と接触していた領域には異なるパターンが出現した。ここで、図4c内の黄色い枠で示した領域を拡大すると (図4d)、ネットワーク化したフォールドが形成されていた。フォールドとその先端部分の深さは、それぞれ約20 nmと約160 nmである (図4e)。以上より、水滴の蒸発に伴い微細なフォールドのネットワークが形成することを明らかにした。このようなパターンは、前述したリンクル・フォールド変態を誘起する一般的な手法では作製が困難である。単一面内におけるリンクルとフォールドの共存、特に、フォールドの占有面積率の制御が、機能デバイスの開発およびその特性の制御において鍵となることが報告されている[6]。本研究で対象とする水滴駆動型リンクル・フォールド変態は、水滴の容積や静置場所を調節することにより所望の領域にフォールドを形成できる利点を有する。従来とは一線を画すナノ加工技術としての応用が期待される。

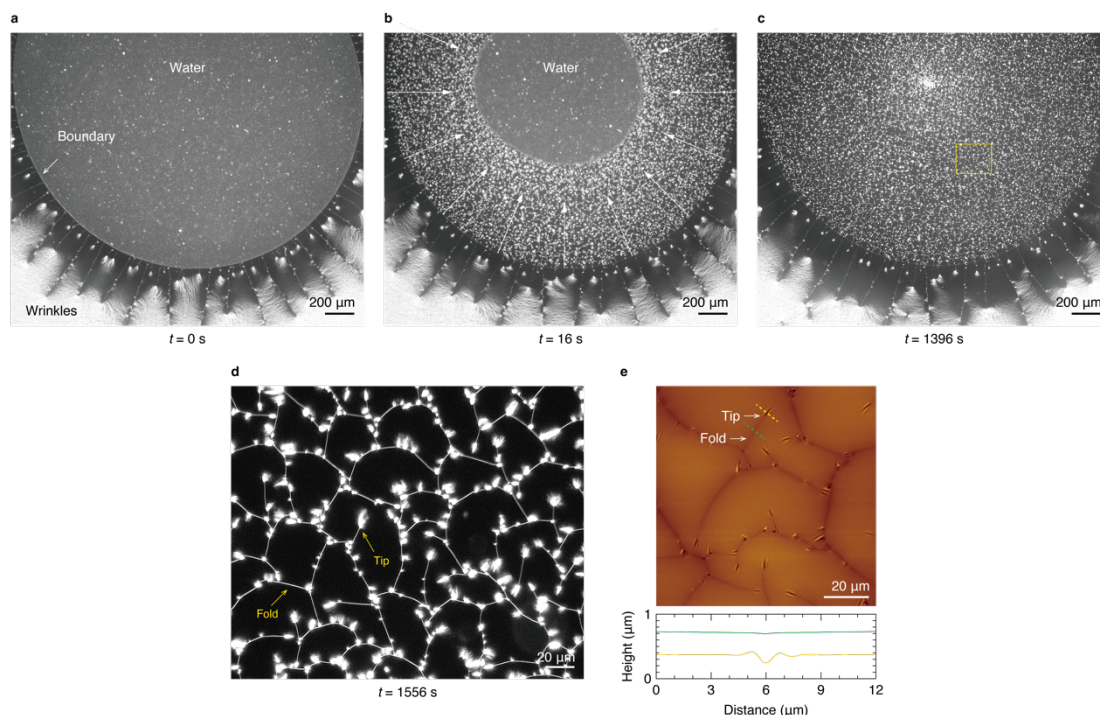


図4. 水滴の蒸発に伴う表面形態の変化 ([4]より一部改変)。(a-c) 静置した水滴が蒸発する様子を連続的に撮影した光学顕微鏡画像。(d) (c)内の黄色い枠で示した領域を拡大した光学顕微鏡画像。(e) ネットワーク化したフォールドの原子間力顕微鏡画像ならびに黄色の破線と緑色の破線で示した部分のラインプロファイル。

## (3) 水滴駆動型リンクル・フォールド変態に及ぼす濡れ性の影響

最後に、水滴駆動型リンクル・フォールド変態に及ぼす濡れ性の影響について述べる。(1)と(2)においては、薄膜表面の水滴接触角は $10^\circ$ 未満であり、超親水性を示す。一方、薄膜表面の親水性が低下し、水滴接触角が約 $50^\circ$ のときは、水滴を静置してもリンクル・フォールド変態は発生しない (図5a,b)。これは、(1)で述べたリンクル・フォールド変態の誘起に不可欠なリンクル間への水の流入が抑制されたためだと考えられる。文献[5]によれば、所与のア

スペクトル比における水の流入は、表面の濡れ性に依存する。具体的には、表面の親水性が高まれば、リンクル間への水の流入が促進される。すなわち、表面を親水化すればリンクル・フォールド変態が発生すると予想される。そこで、リンクル表面を酸素プラズマ処理により超親水化（水滴接触角 $10^\circ$ 未満）したのち水滴を静置したところ、予想通りフォールドが放射状に出現した（図5c,d）。以上の結果は、水滴駆動型リンクル・フォールド変態の発生において薄膜表面の親水性が重要な役割を果たしていることを示す。

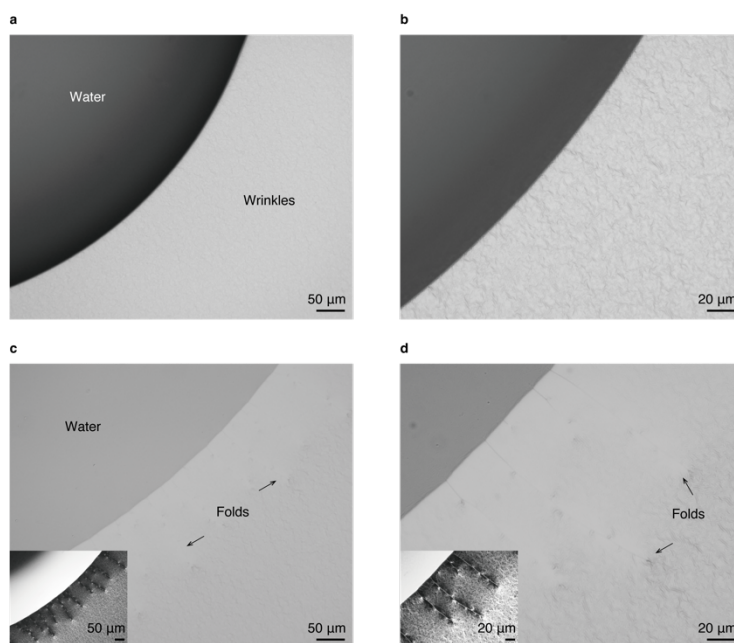


図5. リンクル・フォールド変態に及ぼす膜表面の濡れ性の影響 ([4]より一部改変)。(a,b) 親水性が低下したリンクル表面に静置した水滴のコンタクトライン近傍を示す光学顕微鏡画像。(c,d) 酸素プラズマ処理により超親水化したリンクルの表面に静置した水滴のコンタクトライン近傍を示す光学顕微鏡画像。挿入図は同じ領域の暗視野画像。

#### (4) まとめ

本研究では、水滴が駆動するリンクル・フォールド変態の発生機構を明らかにした。薄膜の厚さや親水性が重要な制御因子であり、これらを適切に調節することにより、リンクル表面内の所望の領域にフォールドを形成することができる。単一面内におけるリンクルとフォールドの共存により、機能特性の複合化・高度化が可能となる。水という普遍物質を活用した新たなナノ加工技術の構築に結びつく知見を獲得した。

#### 参考文献

- [1] N. Bowden, S. Brittain, A. G. Evans, J. W. Hutchinson and G. M. Whitesides, Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer. *Nature*, 393 (1998) 146–149.
- [2] S. Nagashima, H. D. Ha, D. H. Kim, A. Košmrlj, H. A. Stone and M.-W. Moon, Spontaneous formation of aligned DNA nanowires by capillarity-induced skin folding. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114 (2017) 6233–6237.
- [3] H. Jiang, D.-Y. Khang, J. Song, Y. Sun, Y. Huang and J. A. Rogers, Finite deformation mechanics in buckled thin films on compliant supports. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 104 (2007) 15607–15612.
- [4] S. Nagashima and A. Nakatani, Capillarity-induced wrinkle-to-fold transitions under biaxial compression. *Langmuir*, 37 (2021) 5282–5289.
- [5] T. Ohzono, H. Monobe, K. Shiokawa, M. Fujiwara and Y. Shimizu, Shaping liquid on a micrometre scale using microwrinkles as deformable open channel capillaries. *Soft Matter*, 5 (2009) 4658–4664.
- [6] J. B. Kim, P. Kim, N. C. Pégard, S. J. Oh, C. R. Kagan, J. W. Fleischer, H. A. Stone and Y.-L. Loo, Wrinkles and deep folds as photonic structures in photovoltaics. *Nat. Photon.*, 6 (2012) 327–332.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 So Nagashima, Akihiro Nakatani	4. 巻 37
2. 論文標題 Capillary-Induced Wrinkle-to-Fold Transitions Under Biaxial Compression	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5282 ~ 5289
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c00347	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 S. Nagashima, A. Nakatani
2. 発表標題 Capillary-induced wrinkle-to-fold transitions
3. 学会等名 International Mechanical Engineering Congress & Exposition (IMECE2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永島 壮, 中谷彰宏
2. 発表標題 水滴が接触する薄膜 - 基板系表面に生成する凹凸パターン
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡典幸, 永島 壮, 土井祐介, 中谷彰宏
2. 発表標題 形状と濡れ性の異なる固体表面間に形成する液架橋のフェーズフィールド解析
3. 学会等名 日本材料学会 第6回材料WEEK 若手学生研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯干勇真, 松岡典幸, 永島 壮, 土井祐介, 中谷彰宏
2. 発表標題 液滴が接触する弾性基板の変形解析に関する基礎的検討
3. 学会等名 日本機械学会 関西学生会2020年度学生員 卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松岡典幸, 永島 壮, 土井祐介, 中谷彰宏
2. 発表標題 固体と相互作用する液滴の挙動のPhase-field解析
3. 学会等名 日本機械学会 関西支部第96期定時総会講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐竹正義, 永島壮, 石原尚, 土井祐介, 中谷彰宏
2. 発表標題 ウインクラールばね基板上の薄膜に発生する階層リンクル構造の解析
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第95 期定時総会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永島壮, 中谷彰宏
2. 発表標題 水の表面張力が駆動する薄膜マイクロリンクルの変形
3. 学会等名 日本機械学会M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永島壮, 中谷彰宏
2. 発表標題 液体の表面張力が駆動する薄膜リンクルの変形
3. 学会等名 日本材料学会第68期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永島壮, D. H. Kim, 中谷彰宏, M.-W. Moon
2. 発表標題 ナノ・マイクロ階層リンクルを利用したDNA ナノワイヤアレイの創製
3. 学会等名 日本材料学会第4回マルチスケール材料力学部門委員会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松岡典幸, 永島壮, 土井祐介, 中谷彰宏
2. 発表標題 濡れ性の異なる固体表面間に形成される液架橋現象のフェーズフィールド解析
3. 学会等名 日本材料学会第4回マルチスケール材料力学部門委員会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap <a href="https://researchmap.jp/sonagashima">https://researchmap.jp/sonagashima</a> 名古屋大学研究者総覧 <a href="https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100011758_ja.html">https://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/html/100011758_ja.html</a>
---



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------