

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02498

研究課題名（和文）ナノ材料塗布プロセスにおけるマイクロ動的濡れ特性の高精度計測と推算モデル構築

研究課題名（英文）High-precision measurement of microscopic dynamic wetting in nanomaterial coating processes and development of the estimation model

研究代表者

庄司 衛太（Shoji, Eita）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20780430

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000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やノルマルアルカンにナノ粒子を分散させたナノ材料液滴について、これを基板上に滴下した際の固体・液体・気体の三相界面近傍に発達するナノメートルスケール厚さの液膜形状の観測に初めて成功した。また、分散媒種や分散媒蒸発、ナノ粒子濃度の影響などを系統的に明らかにするとともに、ナノ材料特有の超拡張濡れを見出し、そのナノ液膜発達との相関について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子が高濃度に分散したナノフルイドや高分子ナノコンポジット材料などの革新的機能を有するナノ材料は、導電性ナノインク、太陽電池、センサーなど多岐に渡る応用が期待される。これら応用に向けたナノ材料の塗布・薄膜化プロセス、例えば、ナノ材料のインクジェットプロセス等においてナノ材料液滴の濡れ現象の制御は不可欠であり、その現象理解はプロセスの高度化につながる。基板上ナノ材料液滴の三相界面近傍に発達するナノメートルスケール厚さの液膜形状の観測はこれまで研究例がほぼなく、これを可能とした点および本観測を軸とし各種相関を整理した点に本研究の学術的意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, a measurement of the nanometer-scale thickness profiles of a liquid film that forms in the vicinity of the solid-liquid-gas interface was succeeded when nanoparticles are dispersed in polydimethylsiloxane or n-alkane and deposited onto a substrate. The effects of different dispersant species, dispersant evaporation, and nanoparticle concentration were systematically investigated. Additionally, the correlation between the hyperextended wetting behavior unique to nanomaterials and the development of the nanofilm was elucidated.

研究分野：化学工学，熱工学

キーワード：動的濡れ ナノ材料 ナノ液膜 先行薄膜 エリブソメータ

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子が高濃度に分散したナノフルイド(ナノ粒子/溶媒混合系)や高分子ナノコンポジット材料(ナノ粒子/高分子混合系)など、革新的機能を有するナノ材料が盛んに研究されている。その応用分野は導電性ナノインク、太陽電池、センサーなど多岐に渡る。これらデバイス作製に向けたナノ材料の塗布・薄膜化プロセスにおける重要な現象として動的濡れ、すなわち固/気/液の三相接触線付近の液膜挙動があり、その一つにマクロな接触線の先に存在する膜厚ナノメートルスケールの液膜(ナノ液膜、液滴拡張時には先行薄膜と呼ぶ)の存在がある。このマイクロな液膜がマクロな接触線挙動と密接に関係していることは古くから知られているが、その測定 of 難しさからナノ材料に限らず、純液体でも未だ不明な点が多い。事実、ナノ材料の動的濡れに関わる従来研究の多くは、ナノ粒子を加えた際のナノ材料液滴のマクロな物性変化から、その接触半径や動的接触角を評価するに留まる。これまで高粘性・不揮発性の純液体液滴の拡張を対象としたナノ液膜の理論は提案されたものの、ナノ材料はもちろん、ナノ材料の分散媒に用いられるような有機溶媒すらも観測例はほぼない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、基板上に滴下したナノフルイドや高分子ナノコンポジット溶液からなる液滴のマイクロ動的濡れ、すなわち接触線近傍のナノ液膜の形状の詳細観測を通して、マイクロ動的濡れの特性を表現する推算モデルを構築するとともに、液滴のマクロな動的濡れ特性との相関を明らかにすることである。

3. 研究の方法

マイクロ動的濡れの測定を目的とし、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新たな光計測手法として、位相シフトエリプソメータを開発した。この位相シフトエリプソメータを用いることで接触線近傍のナノ~マイクロメートルスケールの膜厚を有する液膜の観測を行った。まず既存の先行薄膜理論の検証を目的に、既往のナノ液膜研究で多く用いられてきた不揮発性のポリジメチルシロキサン(PDMS)、およびPDMSにPDMS修飾SiO₂ナノ粒子(分散媒中の平均粒径190nm程度)を添加したPDMS懸濁液について実験を進めた。その後、ナノフルイドに用いられる有機溶媒系として各種n-アルカン、およびこれら有機溶媒に超臨界水熱合成法で合成したデカン酸修飾CeO₂ナノ粒子を分散させたナノフルイドを対象とし実験を進めた。なお、使用したPDMSは蒸気圧が低い蒸発は無視できる一方、n-アルカンおよびn-アルカンを分散媒としたナノフルイドでは蒸発の影響は無視できない。そこで、液滴周囲を密閉環境とした蒸発抑制系および液滴周囲を開放した開放系で実験を実施した。一連の実験において基板にはSi基板を用いた。

4. 研究成果

(1) PDMS および懸濁液の先行薄膜

図1に、PDMS およびその懸濁液の先行薄膜の実験結果と理論予測の比較を示す。理論予測との比較は、先行薄膜の拡張領域を示す先行薄膜長さ L_p と接触線速度 U の関係で整理されることが多いため、ここでも同様の関係で整理した。なお、断熱先行薄膜の理論では $L_p \propto U^{-1}$ と表される。PDMS および 1 wt% のPDMS懸濁液はいずれも断熱先行薄膜の理論値に近い値を示した。よって、断熱先行薄膜理論は本対象系を良く記述できることが示された。PDMS と懸濁液を比較すると、懸濁液は全体的に接触線速度が小さくなるものの、同様の依存性を示すとともに同じ接触線速度ではほぼ同じ先行薄膜長さを示した。これはナノ粒子の平均粒径が先行薄膜厚さに比べて大きく、先行薄膜内には粒子が存在しなかったためと考える。これらの結果から、先行薄膜の膜厚領域に対してナノ粒子粒径が大きい場合、ナノ粒子の存在は液滴の拡張を抑制するものの、先行薄膜長さには影響を与えず、既往の断熱先行薄膜理論モデルで記述できることを示した。

(2) n-アルカンの先行薄膜

図2に蒸発抑制環境下で測定したn-アルカンの先行薄膜長さ L_p と接触線速度 U の関係を示す。図中には断熱先行薄膜理論から予測されるそれぞれの試料の先行薄膜長さを一点鎖線で示した。なお、開放状態では試料が容易に蒸発するため、密閉容器を用いることで蒸発を抑制し観

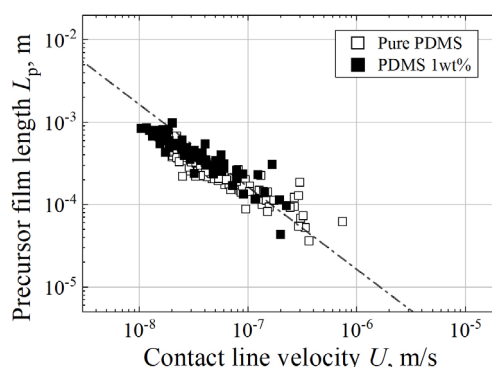


図1 PDMS および PDMS 懸濁液の先行薄膜長さと接触線速度の関係

測を行った。本実験の接触線速度の範囲では、*n*-オクタンおよび *n*-ノナンの先行薄膜長さは理論に従わず、接触線速度にほぼ依存しないおおよそ一定の長さを示した。一方、*n*-デカンおよび *n*-ドデカンは接触線速度が小さい領域では *n*-オクタンや *n*-ノナンに似た傾向を示すものの、接触線速度が大きい領域では理論で示される $L_p \propto U^{-1}$ の依存性を示した。これまで先行薄膜のもう一つの拡張形態として、断熱先行薄膜に加えて拡散先行薄膜が提唱されており、著者らはこの結果は断熱形態から拡散形態への遷移を示したと考えた。そこで分離圧を駆動力とし潤滑近似を適用した支配方程式を元に、本対象系における無次元数 Peclet 数 Pe と Fourier 数 Fo を新たに定義した。これら無次元数により、前述の PDMS などの高分子（高粘度液体）よりも低粘度の液体は、先行薄膜の形態遷移が生じやすいことを定性的に示した。

(3) ナノフルイドの先行薄膜

デカン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子を各種 *n*-アルカンに分散させたナノフルイドについて実験を進めたところ、*n*-ヘプタンおよび *n*-オクタンを分散媒としたナノフルイドについて、純液体よりも大きく液滴が拡張する超拡張濡れを確認した。図 3 に *n*-オクタンおよび 2 wt% のオクタンナノフルイドの無次元接触半径 R^* と無次元時間 t^* の関係を示す。純液体および超拡張濡れを示さないナノフルイド液滴は Tanner 則 $R \propto t^{0.1}$ に従うことを確認した。一方、ヘプタンナノフルイドおよびオクタンナノフルイドは、 $t^* = 10^7$ まで Tanner 則に従うものの、 $t^* = 10^7$ 以降はそれぞれ $R \propto t^{0.5}$ および $R \propto t^{0.4}$ の拡張を示した。

超拡張濡れと先行薄膜長さの相関を明らかにするために、図 4 に *n*-オクタンおよびオクタンナノフルイドの先行薄膜長さおよび接触線速度の関係を示す。同じ接触線速度においてオクタンナノフルイドは純溶媒に比べて短い先行薄膜長さを示すが、純溶媒と同様、接触線速度にほぼ依存しなかった。ここではマイクロ動的濡れの特性の一つとして、既往の研究で評価されてきた先行薄膜長さに着目したが、超拡張濡れ特有の傾向は見い出せなかった。ただし、先行薄膜領域よりも厚いサブマイクロメートル程度の液膜厚さ領域で特徴的な形状が観察された。今後は異なるマイクロ動的濡れ特性を定めるとともにさらなる整理が必要と考える。

(4) ナノフルイドのナノ薄膜

最後に開放系における各種ナノフルイドのナノ液膜観測を実施した。ナノフルイドの滴下にはインクジェット装置を用い、ナノリットル液滴を対象とした。本実験では、分散媒蒸発により液滴の拡張・収縮が生じるため、ここでは液滴最大拡張時に注目した。各種 *n*-アルカンおよびナノフルイド液滴の最大拡張時の接触線近傍ナノ液膜長さおよび最大接触半径の相関を示す。各試料で複数プロットがあるが、純液体は 30 nL, 150 nL, ナノフルイドは 3 nL, 15 nL, 30 nL, 150 nL の結果を示す。最大接触半径が大きくなるに連れて滴下量が多くなることを意味する。本結果では、いずれ

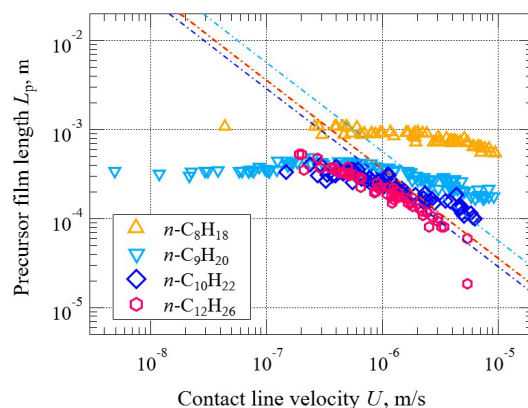


図 2 *n*-アルカンの先行薄膜長さおよび接触線速度の関係

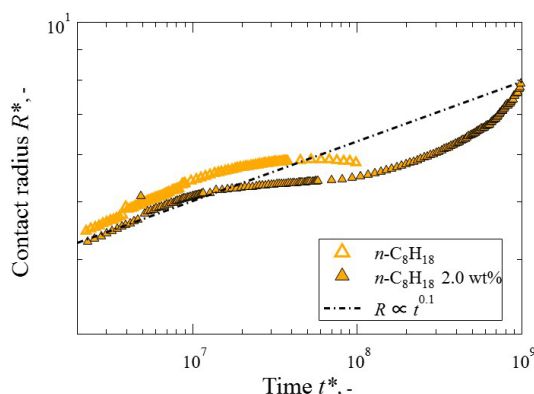


図 3 ナノフルイド液滴の接触半径の経時変化

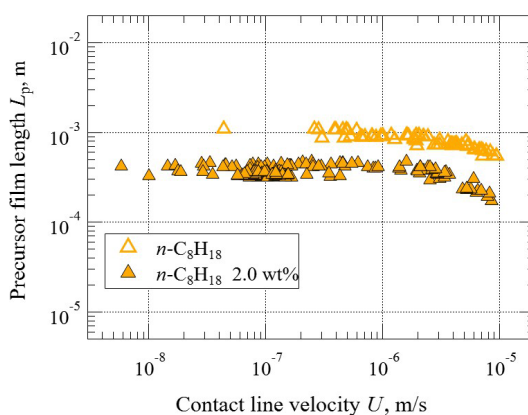


図 4 ナノフルイドの先行薄膜長さおよび接触線速度の関係

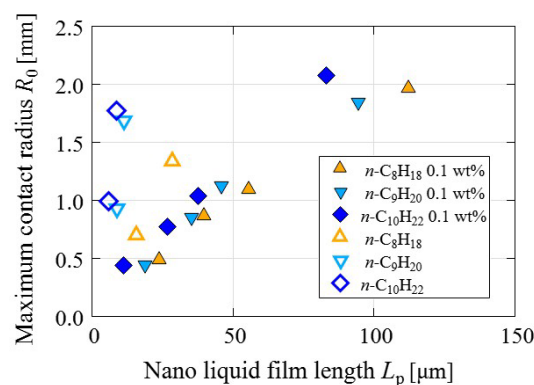


図 5 ナノフルイド液滴の最大拡張半径と最大拡張時のナノ液膜長さの関係

の試料も正の相関を示した。また、ナノフルイドは純液体よりも最大拡張半径が大きくなるとともに、ナノ液膜長さも長くなることが確認された。よって、ナノ粒子の存在は接触半径を大きくするとともに、ナノ液膜の発達にも寄与することが示された。

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 Shoji Eita, Kaneko Takahiro, Yonemura Tatsuya, Kubo Masaki, Tsukada Takao, Komiya Atsuki	4. 巻 62
2. 論文標題 Measurement of dynamic wetting using phase-shifting imaging ellipsometer: comparison of pure solvent and nanoparticle suspension on film thickness profile, apparent contact angle, and precursor film length	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Experiments in Fluids	6. 最初と最後の頁 206
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00348-021-03296-3	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20件（うち招待講演 4件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 庄司衛太, 星野瑛, 齋藤大河, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文
2. 発表標題 インクジェットナノフルイド液滴の超拡張濡れのメカニズム検討
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 星野瑛, 齋藤大河, 庄司衛太, 琵琶哲志
2. 発表標題 低粘度液体の先行薄膜の拡張形態の変化
3. 学会等名 第22回日本伝熱学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄司衛太, 星野瑛, 齋藤大河, 琵琶哲志
2. 発表標題 凝縮膜を有する基板上的アルカン液滴の先行薄膜の形状測定
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄司衛太
2. 発表標題 光で測るナノフルイドの動的濡れ - ナノ液膜と粒子パターン形成の相関 -
3. 学会等名 第30回東北支部若手の会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Eita Shoji, Taiga Saito, Akira Hoshino, Tetsushi Biwa
2. 発表標題 Phase-shifting ellipsometer based on pixelated polarization camera to measure nano-thick liquid film and nanoparticle deposits
3. 学会等名 13th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Eita Shoji
2. 発表標題 Drying patterns of sessile nanofluid droplets: Measurements with phase-shifting ellipsometry
3. 学会等名 Japan/Korea/Taiwan Chemical Engineering Conference 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takamasa Saito, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Eita Shoji, Gota Kikugawa, Donatas Surblys, Atsuki Komiya
2. 発表標題 A study on nano-scale interfacial phenomena between surface-modified nanoparticle and dispersed media
3. 学会等名 19th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Hoshino, Taiga Saito, Eita Shoji, Tetsushi Biwa, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Takaaki Tomai, Tadafumi Adschiri
2. 発表標題 Superspreading in wetting of sessile nanofluid droplets: Measurements of nano-thickness films near contact lines
3. 学会等名 19th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taiga Saito, Akira Hoshino, Eita Shoji, Tetsushi Biwa, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Takaaki Tomai, Tadafumi Adschiri
2. 発表標題 In-situ measurements of thin nanofluid films and deposition patterns of drying droplets in inkjet processes
3. 学会等名 19th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄司衛太, 金子峻大, 米村建哉, 久保正樹, 塚田隆夫, 小宮敦樹
2. 発表標題 Si基板上の SiO ₂ ナノ粒子 / PDMS懸濁液の先行薄膜の膜厚分布測定
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Eita Shoji, Taiga Saito, Tetsushi Biwa, Masaki Kubo, Takao Tsukada, Takaaki Tomai, Tadafumi Adschiri
2. 発表標題 Measurement of dynamic wetting of a nanofluids droplet and nanoparticles deposition during evaporation
3. 学会等名 Droplets 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 庄司衛太, 齋藤大河, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文
2. 発表標題 ナノフルイドの動的濡れにおける接触線近傍のナノマイクロ膜厚分布計測
3. 学会等名 混相流シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 庄司衛太, 齋藤大河, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文
2. 発表標題 ナノフルイド液滴蒸発時の動的濡れと堆積ナノ粒子層の光学測定
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保正樹, 庄司衛太, 齋藤高雅, 塚田隆夫
2. 発表標題 ナノ材料の界面親和性評価と構造形成
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤大河, 庄司衛太, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文
2. 発表標題 Si基板上ナノ流体液滴の蒸発を伴う動的濡れと堆積ナノ粒子層の可視化計測
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takamasa Saito, Masaki Kubo, Eita Shoji, Takao Tsukada, Gota Kikugawa, Donatas Surblys, Atsuki Komiya
2. 発表標題 A study on nano-scale interfacial phenomena of surface-modified nanoparticle suspensions
3. 学会等名 18th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 庄司衛太, 齋藤大河, 琵琶哲志, 久保正樹, 塚田隆夫, 筈居高明, 阿尻雅文
2. 発表標題 ナノフルイド液滴蒸発時の動的濡れと堆積ナノ粒子層の光学測定
3. 学会等名 化学工学会第87年会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄司衛太, 星野瑛, 齋藤大河, 琵琶哲志
2. 発表標題 飽和条件下におけるSi基板上アルカン液滴の先行薄膜の光学測定
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄司衛太, 金子峻大, 米村建哉, 久保正樹, 塚田隆夫, 小宮敦樹
2. 発表標題 Si基板上的SiO ₂ ナノ粒子 / PDMS懸濁液の微視的濡れ挙動の測定
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masaki Kubo, Toshiki Otsuka, Eita Shoji, Takao Tsukada, Atsuki Komiya
2. 発表標題 A study on nano-scale interfacial phenomena of surface-modified nanoparticle suspensions
3. 学会等名 17th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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