

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410223

研究課題名(和文) 弾性基板上のLB膜のシワを用いた規則的な微細構造の作製

研究課題名(英文) Langmuir-Blodgett films deposited on an elastic substrate and the wrinkles formed in these films

研究代表者

渡邊 真志 (WATANABE, Masashi)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：90301209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：LB膜は通常、水面上の単分子膜を硬い固体基板にすくい取って作製されるが、本研究では伸縮性のあるシリコンゴム板上にすくい取ってみた。このゴム板を水平方向に圧縮してみたところ、LB膜にシワが形成されることが走査型プローブ顕微鏡観察により明らかになった。また、溶液中から基板を引き上げる際に、表面に液滴が付くことがあるが、これを発展させて液滴を整然と並べる技術を開発した。液滴を乾燥させることにより、整然と並んだままの状態を溶質を微粒子状に析出させることに出来た。

研究成果の概要(英文)：Langmuir-Blodgett (LB) films can be obtained by forming an organic monolayer on the surface of an aqueous solution and then transferring the layer onto a solid substrate. Although the substrate is usually a rigid plate, we have used an elastic substrate made from silicone rubber. After the LB film had been transferred onto the elastic substrate, the substrate was laterally compressed. As a result, wrinkles, which were observed using a scanning probe microscope, formed in the LB film. In addition, we observed droplets of the solution on the substrate under certain experimental conditions. Based on the observation of these droplets, we developed a novel method to form a regular arrangement of droplets. Evaporation of the solvent changed the droplets to particles of the corresponding solute without disturbing the regular arrangement.

研究分野：高分子科学

キーワード：LB膜 ゴム

1. 研究開始当初の背景

ゴム状の基板に硬い薄膜を密着させ、面と平行に圧縮応力を加えると規則的なシワが生じる現象がある。この現象は座屈不安定性 (buckling instability) と呼ばれ古くから知られていたが、1998 年の Bowden らの論文をきっかけに、マイクロメートルスケールの表面微細構造を自発的に形成させる手法として注目されるようになり、以降、国内外で盛んに研究されるようになった。

このような表面微細構造はフォトリソグラフィなど従来の微細加工技術でも作製できるが、多彩な表面機能を発現し得ることから光学特性、濡れ性、摩擦特性などについて近年盛んに研究されている。しかし、従来の技術では微細な表面構造を大面積に、かつ、短工程で安価に作ることは困難である。座屈不安定性のような自発的に秩序構造が形成される現象の利用が望まれる。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、Langmuir-Blodgett (LB) 膜に座屈不安定により規則的なシワを付ける方法を確認し、表面微細構造の作製に利用することである。一般に、柔らかく分厚い基板の上に硬い薄膜が固定されている状態で、面方向に圧縮応力を加えると、座屈不安定性により規則的なシワが形成されることが知られている。シワの間隔は硬い薄膜の厚さに比例することが知られているので、LB 膜のような薄い膜を用いれば間隔を狭められるのではと期待される。そこで LB 膜をゴム板上に掬い取り、このゴム板を圧縮することでどのようなシワが形成されるかを調べることを目的とした。

(2) 当初の目的から派生した目的であるが、ゴム板として用いたシリコンゴムは疎水的な表面を持っており、これを水中から引き上げて LB 膜を堆積させようとする条件によっては溶液が弾かれてしまい表面に膜状のものが形成されないことがある。LB 膜の作製という観点からは「失敗」であるが、逆に弾かれ方を制御すれば液滴を規則的に並べる新しい手法になると考え、この方向での検討も行った。

3. 研究の方法

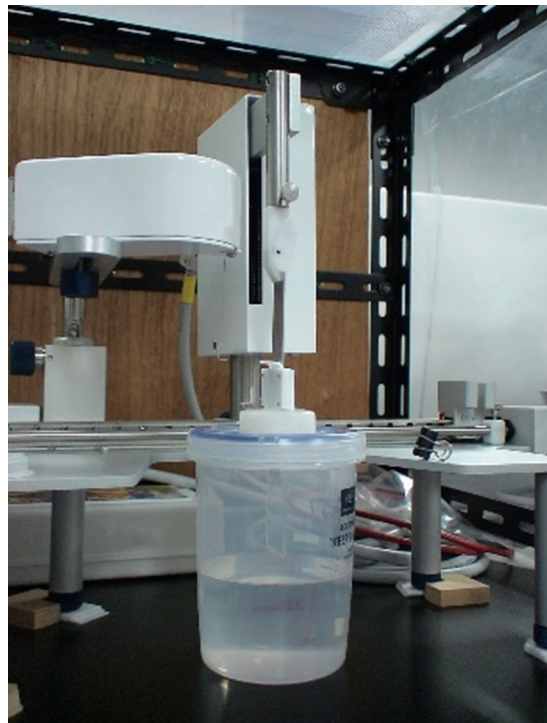
(1) LB 膜の作製には、KSV Instruments 社製 LB 膜作製装置を用いた。本研究では基板としてゴム板を用いたが、市販のシリコンゴム (22 × 15 mm、厚さ 0.5 mm) の表面に熱硬化型ポリジメチルシロキサン (信越化学工業製、KE-109-A,B) を塗って硬化させ、表面を平滑にしたものにしてから使用した。次に、LB 膜を累積させるときに基板からの溶出物が出ることを防ぐため、このゴム板をイソプロパノールに 1 日浸した後、100 度

乾燥させた。このゴム板を 12% 伸長させた状態で LB 膜作製装置のディッパーに取り付けた。

LB 膜作製の典型的な実験条件を以下に示す。まず、下層液は塩化コバルト六水和物の水溶液 (1.0 mM) を用い、ステアリン酸のクロロホルム溶液を水面に展開させた。表面圧を 35mN/m まで上昇させた後、ディッパーの先に取り付けた基板の下降 上昇を 1.5 mm/min の速度で繰り返した。LB 膜を累積させた基板を室温で乾燥させたのち、伸長を解除した。得られた LB 膜は光学顕微鏡および走査型プローブ顕微鏡で観察した。

(2) LB 膜作製装置のトラフの部分を実験室の自作の容器に取り替えて使用した (図 1)。基板は熱硬化型ポリジメチルシロキサン (信越化学工業製、KE-103) をガラス板上に硬化させたものを用いた。更に表面を UV オゾンクリーナーで 50 分間処理した。

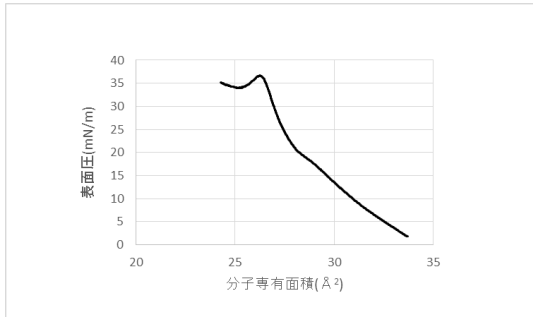
液滴を基板の上に並べるための典型的な実験条件を以下に示す。溶液にはメタノールと蒸留水からなる混合溶媒を用い、溶質としてスクロースなど溶かした。LB 膜作製装置のディッパーの先に取り付けた基板の下降 上昇を 20 mm/min の速度で行った。得られた試料は光学顕微鏡で観察した。



(図 1) LB 膜作製装置に自作の容器を取り付けた所

4. 研究成果

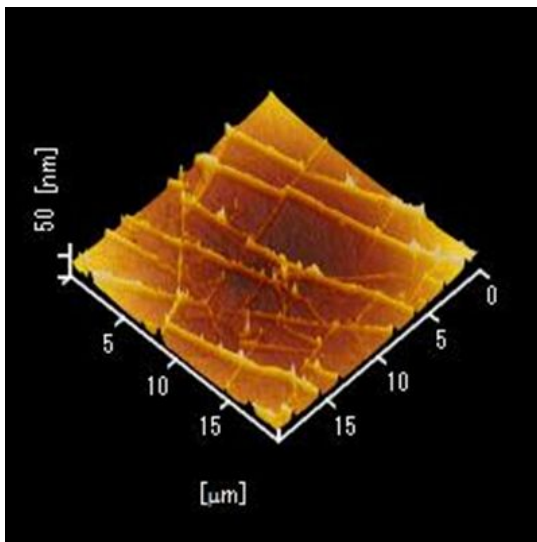
(1) 表面圧曲線 (- A 曲線) の測定を行った。バリアの移動速度は 0.5 mm/min で行った。この速度は通常よりかなり遅いが、LB 膜累積のときの条件に合わせたためである。その結果、崩壊圧は 36 mN/m と測定された (図 2)



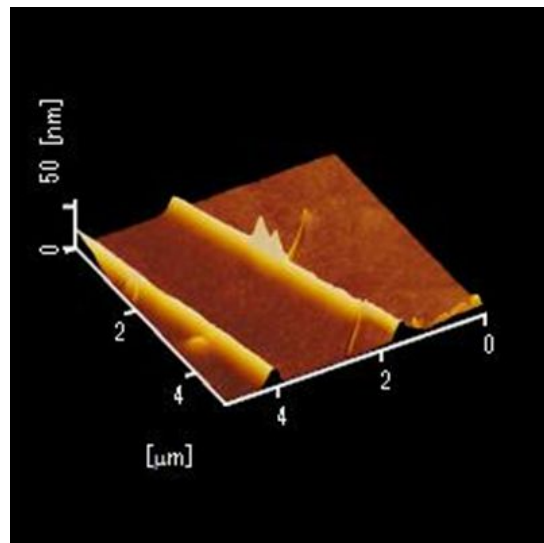
(図 2) 表面圧曲線

(2) 表面圧を崩壊圧よりやや小さい 35 mN/m として伸長させたゴム板上に LB 膜を累積させた。35 mN/m に至るまではバリアの移動速度は 0.5 mm/min とした。また、基板は下降から初めて 2 往復、上下させた。乾燥後、伸長を解除した。

試料の表面を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で観察したところ、ゴム板の伸長方向と垂直にシワが観察された (図 3、 4)

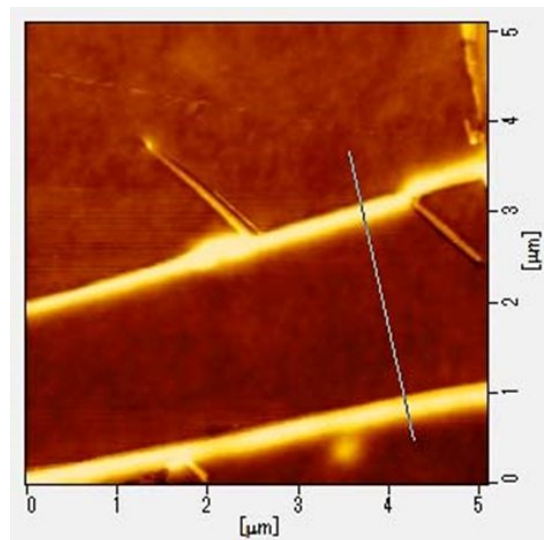


(図 3) LB 膜のシワの SPM 像

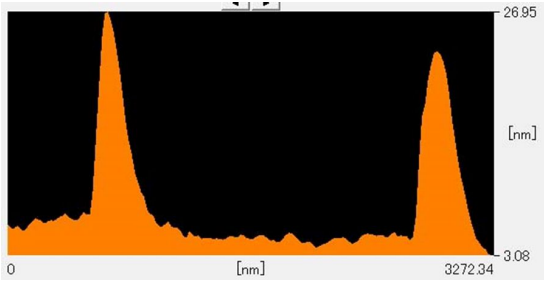


(図 4) LB 膜のシワの SPM 像 (拡大図)

シワの大きさは、典型的な部分を測定したところ、深さは 20 nm、幅は 2210 nm であった。断面図をみると、底が平らで縁のみが高くなっているようなシワであることが分かった。当初は正弦波形の断面を持つシワが出来る予想していたが、実験の結果、底面が平らなものが出来ることが分かった (図 5、 6)



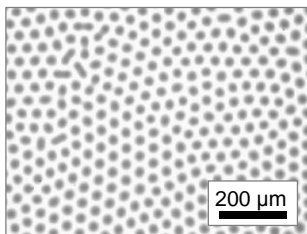
(図 5) シワの断面図の測定場所



(図6) シワの断面図

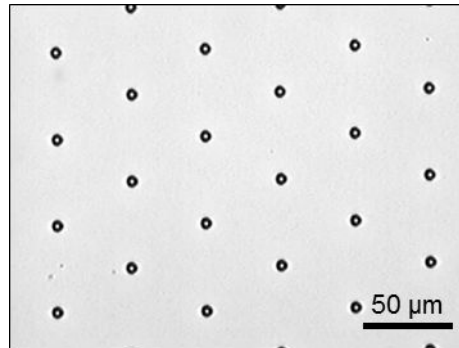
ゴム板のような弾性基板上に LB 膜を作製し、これを圧縮してシワを付けた例は研究代表者の知る限り、これまでに報告がなく、本研究が初めてである。シワの深さは、それなりに均一なものとなったが、ひび割れがあり、今後更に実験方法を改良して、整った形のシワに出来れば、微細な物体を並べるためのテンプレートなどとして役立つものと思われる。

(3) 実験条件によっては基板上で溶液が弾かれることを利用して液滴を並べる実験については、試行錯誤の結果、次の条件で整然と並べられることを明らかにした。基板表面のポリジメチルシロキサンは UV オゾンクリーナーで酸化し、若干の親水性を持たせると良いことが分かった。これは、表面付近の酸化層が溶媒により膨潤して規則的な窪みを形成するためあることも明らかにした(図7)。溶媒の組成比を変えて、より大きく膨潤させると窪みの形成からシワの形成に移行することが見出された。このようなシワは座屈不安定性によるものであることは既に知られているので、窪みも同じ原理によって形成されると考えられる。膨潤度の低い場合は窪みに、高い場合はシワになるという違いはあるが、形成原理は同じである。溶液は、このような規則的な窪みを作るのに適する組成としてメタノール：蒸留水 = 100 : 24 (重量比) 程度のもので良いことが分かった(溶質の種類や濃度によって組成比の最適値は若干変化する)。

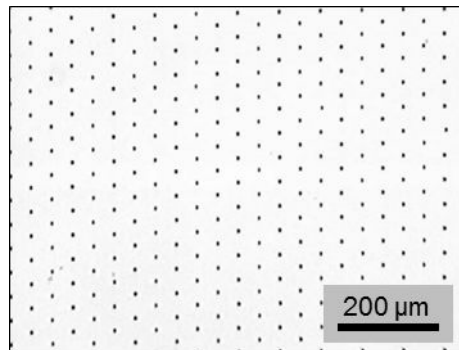


(図7) 膨潤により形成された窪みの光学顕微鏡写真

次に、LB 膜作製装置のディッパーを使って基板をゆっくり溶液に浸し、その後ゆっくりと引き上げ、最後に基板を空気中で乾燥させた。その結果、溶質が微粒子状に析出し、離散的に整然と並ぶことが見出された(図8、9)。



(図8) スクローズ微粒子の整列



(図9) スクローズ微粒子の整列(広範囲)

なお、溶質の種類を変えれば、色々な微粒子を析出させることも可能である。実際、溶質としてスクローズ、塩化リチウム、過塩素酸リチウムを用い、微粒子を析出させることが出来た。また、沸点の高い液体であれば、溶媒(メタノール/蒸留水)が蒸発した後、液滴が並んだものも得ることも出来た。そのような液体としては、エチレングリコールおよびグリセリンを実際に用い、それらの液滴を整然と並べることに成功した。

自己集合的な手法を使って微粒子を密に並べた研究例は多く知られているが、本研究のように離散的に並べた例はそれに比べて少なく、本法は全く新しい方法である。本研究の方法は、実験方法が極めてシンプルであるため、低コストであり、大面積への適用も容易であると考えられる。また、様々な種類の物質を微粒子状にして並べられるので、今後、触媒粒子を並べる等、種々の用途への展開が期待できる。

< 引用文献 >

(N. Bowden, et al., Nature, 1998, 393, 146.)

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1件)

Masashi Watanabe, Toshihiro Nishino,
Spontaneous formation of discrete
arrangement of particles by dipping
ultraviolet/ozone-treated
poly(dimethylsiloxane) substrate in
solution, *Journal of Applied Polymer
Science*, **2016**, 133 (23), 43506. DOI:
10.1002/APP.43506. 査読有

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊 真志 (WATANABE, Masashi)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号： 90301209