

1 はじめに

ゾルーゲル法で作製されるコーティング膜には、ある特定の条件下において、ミクロンオーダーの凹凸の発生が見られることがある。この自発的な凹凸発生の原因は、基板上の前駆溶液から溶媒が蒸発する際に生じるベナール対流にあると報告されている。

また、類似した微細構造を薄膜上に形成する方法として、分相の利用がある。分相は2成分系において、限られた組成範囲で、均一な混合溶液が2相に相分離する現象である。この現象を利用して化学研究家の橋本は、有機高分子であるヒドロキシルプロピルセルロース (HPC) を多量に含んだゲル薄膜表面に、凹凸構造が形成されることを報告している。

本研究では、金属アルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシド $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ を用いて、HPC を多量に含むゲル薄膜を作製した。得られた薄膜の凹凸構造を観察し、レイリー・ベナール対流の起こりやすさを表すレイリー数 (Ra) を求めた。また、出発溶液の HPC 添加量、アセチルアセトン (AcAc) 添加量、2-プロパノール (2-PrOH) 添加量の表面形状に対する影響について検討した。さらに、これらの高分子含有ゲル薄膜の表面形状と対流、分相との関係について考察を行った。

2 実験方法

高分子添加チタニアゲル薄膜の作製には、金属アルコキシドとして $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ を使用した。これ

に安定剤として AcAc、溶媒として 2-PrOH、加水分解のための水、触媒としての塩酸を加え、出発溶液を調製した。溶液組成のモル比は、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4 : \text{AcAc} : 2\text{-PrOH} : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.5 \sim 1.0 : 25 \sim 50 : 0.74 : 14.5$ とした。さらに HPC を、最終的に高温で熱処理して生じると見積もられる TiO_2 に対する質量比で 1.0~4.0 添加した。その後、ガラス基板上にディップコーティング法、もしくはスキージ法により薄膜を作製し、乾燥、焼成を経てゲル薄膜を得た。これらのゲル薄膜は、レーザー共焦点顕微鏡を用いて表面形状を観察し、出発溶液の HPC 添加量、AcAc 添加量、2-PrOH 添加量の表面形状に対する影響を調べた。また、一部の薄膜については高温焼成による HPC の分解除去を行い、薄膜の分相について検討した。さらに、作製したゲル薄膜の構造を観察し、レイリー・ベナール対流の起こりやすさを表す尺度であるレイリー数 (Ra) を求めた。Ra は以下の式のように表される。

$$Ra = \rho g d^3 \alpha \Delta T / \eta k$$

ここで ρ は密度、 g は重力加速度、 d は層厚、 ΔT は温度差、 η は粘性係数、 α は熱膨張率、 k は熱拡散率を示している。

3 結果及び考察

高分子を多量に添加したゲル薄膜を作製した

結果、薄膜表面に特徴的な凹凸形状が見られることが確認できた。このような形状の形成には分相が関係している可能性が高いと考え、得られた膜に 400°C30 分の熱処理を施した。その結果、熱処理前の表面形状の凸構造が主に Ti アルコキシドにより形成しており、低い部分が主に HPC を含んでいることがわかった。

次に、このような凹凸構造に、溶液の粘性や密度が関係していると考え、HPC 添加量、2-PrOH の組成比さらに AcAc の組成比を変化させて薄膜を作製した。

まず、HPC 添加量を変化させた場合、その増加にともない円形構造の直径および高さがともに増加することがわかった。HPC 添加量を増加した場合には、溶液の密度、粘性率が増加すると考えられるが、その結果 Ra は減少することになる。Ra がある臨界値(Rac)を超えると規則性のある対流が観測されるようになる。この対流の半径は Ra の増加にともない減少し、Rac の 10 倍程度になると乱流となって、規則性はなくなるとされている。今回の薄膜に見られた円形構造は Ra の減少にともなって直径が増しており、レイリー・ベナール対流の傾向と一致することがわかった。

次に HPC と同様に溶液の粘性や密度に大きな影響を与えると考えられる 2-PrOH の添加量をモル比 25 及び 50 に変え、薄膜を作製した。その結果 2-PrOH がいずれの場合にも HPC 添加量の増加に従って円形構造の直径は大きくなることがわかった。しかし、25 に比べて 50 の場合には、その傾きが小さくなり、これが、溶液の濃度が小さくなることに伴う Ra の減少と対応することがわかった。以上のように溶液の粘性や密度に直接関係する HPC や 2-PrOH の場合には、Ra と円形構造の半径の間には、よい対応がみられた。一方で、ゾルーゲル法の場合、アルコキシドの重合反応が進むにつれて、溶液の粘性が増加することが知られている。そこで Ti(O-*i*Pr)₄ の反応性に直接

影響する AcAc の添加量を変えて薄膜を作製した。その結果、AcAc 添加量の増加に伴い、円形構造の半径が減少することがわかった。AcAc の添加量を増大させると、アルコキシドの反応性が低くなり、そのため粘性は増加せず、Ra が小さくなったものと考えられる。

以上のような傾向は、ディップコーティング法とスキージ法のいずれの場合も同様に観察された。しかし、ディップコーティング法とスキージ法では、作製した薄膜に表面形状に大きな違いがみられた。ディップコーティング法では薄膜表面に 20~110 μm 程度の円形の構造が形成された。一方で、スキージ法では薄膜表面に 110~600 μm 程度のセル状の構造が形成され、より大きな対流が起きることが確認できた。これは、レイリー・ベナール対流の発生時の状況が大きく異なるためではないかと思われる。ディップコーティング法において Rac はおよそ 100 程度になると見積もることができた。一方で、スキージ法では、Rac は 1000 程度になり、一般的にベナール対流が生じると考えられる Rac 値に近い値をとることがわかった。このように Rac 値が異なった原因は、ディップコーティング法では、ガラス基板を垂直方向に引き上げるため、ディッピング時に下方へゾルの流動が生じ、対流現象が非常に複雑になるのに対し、スキージ法においては一般的なベナール対流が起こる条件に近い状態で実験を行ったために、理論値に近い数値が得たと考えられる。

以上のように、HPC を添加することでベナール対流による規則的な構造を形成できることがわかった。またその直径は、レイリー数を用いて整理できることが明らかになった。

主任指導教員 尾 關 徹
指導教員 小和田善之