

2つのパターン形成現象による階層構造の自律的形成

—動的界面の不安定性と微小領域における微粒子の凝集過程

筑波大学大学院 数理物質科学研究科 末松 J. 信彦

1. 序論

自律的なパターン形成現象は遷移過程や緩和過程においてしばしば認められ、様々な研究が進められている。例えば、遷移過程では化学振動反応や結晶成長、ベナールセルなどが、緩和過程においては両親媒性分子の自己集合構造や自己組織化単分子膜、高分子ブレンドの相分離構造などが挙げられる。通常このような自律的なパターン形成現象は境界条件(周囲の温度など)と初期条件(各成分の濃度など)を介して制御される。境界条件と初期条件を別のパターン形成現象で与えることにより、2つの特性波長を持つ、より複雑な構造の実現が期待できる。このような構造をここでは階層構造と呼ぶことにする。⁽¹⁾

階層構造を構築するために我々は、高分子溶液の脱濡れ現象(デウェッティング)と高分子薄膜中における金属微粒子の凝集に着目した。高分子溶液を固体基板上に塗布して乾燥させると、デウェッティングによって μm オーダーの高分子凝集体が規則的な配置に形成されることが知られている。⁽²⁾ また、高分子薄膜中における金属微粒子の凝集では、微粒子の大きさに依存した波長で最密充填構造が形成される。このように特性波長が異なる2種類のパターン形成現象を結合させることで、階層構造を自律的に形成できると考えられる。本研究では μm オーダーの波長を持つ規則的な配置に、 nm オーダーの波長を持つ金属微粒子の凝集体を形成する実験を行った。⁽¹⁾

2. パターン形成現象

2.1. デウェッティングパターン

撥水加工した窓ガラスなどにバケツで水をかけると、水は一度ガラスを濡らした後に水玉となって転がる。このように基板を濡らした状態から濡れない状態になる現象を、“濡れ”の反対で“脱濡れ(デウェッティング)”という。つまりデウェッティングとは、液体が基板を濡らさないほうが安定となって凝集することである。これによって形成されたパターンをデウェッティングパターンと呼ぶ。ここでは高分子溶液のデウェッティングパターンについて紹介する。⁽²⁾

高分子を溶かした溶液を基板上に広げ、溶媒を蒸発させると基板上には高分子の凝集体が残る。ある程度濃度が高い溶液を用いると、濃度に依存した厚みの薄膜ができる。この薄膜はある濃度以下の溶液においては穴が空き、さらに濃度の低い希薄溶液の場合、膜は形成されずに小さな半シリンダー状(線状)または半球状(点状)の高分子凝集体が離散的に形成される。

これらの離散的な高分子凝集体は動的界面で形成される。ここで界面とは気体、液体、固体が接した境界線(三相線)を指し、溶媒蒸発に伴って液体方向へと移動する。この動的界面における高分子凝集体の形成過程にはフィンガー不安定性とスティックスリップモーションと呼ばれる2種類のモードがある。フィンガー不安定性(3節参照)により三相線近傍は正弦波形を形成し、山の領域の高分子濃度が増加して基板上に取り残される。これにより、三相線に垂直な方向に線状の凝集体が形成される。一方、スティックスリップモーションとは三相線の断続的な移動を指す。このモードでは高分子濃度の増加による

界面のピン止めと、高分子凝集体の切り離しによる界面の急激な移動が交互に起こる。こうして界面に平行な線状の凝集体が形成される。また、これらのモードで形成される線状の高分子凝集体はさらに不安定化し(ジェット不安定性)、点状の凝集体に分かれることがある。

形成直後の高分子凝集体は十分に溶媒を含んでいると考えられる。以下では溶媒を含んだ点状高分子凝集体を高分子液滴、十分に時間が経過し、乾燥した点状高分子凝集体を高分子ドットと呼び、区別する。

実験

ポリスチレン(PS)のトルエン溶液をガラス基板上に塗布乾燥した。塗布乾燥は次のように行った。まず二枚のライドガラスを1 mm程度離して平行に重ね、その隙間に溶液を流し込み、その状態で一方のガラスを一定速度でライドさせた(サンドウィッチ法)。ライドガラスの隙間から染み出した溶液の三相線は移動するライドガラスに引きずられるため、三相線の移動速度を制御できる。試料の作成条件は表1にまとめて示した。

結果・考察

ライドガラスを光学顕微鏡で観察した結果をFig. 1に示す。大きさの揃った直径数 μm 程度のPS凝集体が規則的な配置に形成された(個々の数値は脚注を参照)。溶液濃度やライド速度を変えることで種々のパターンを実現することができた。しかしながら、これらのパターンは再現性に乏しく、さらにライドし始めと終わりで異なるパターンが形成されており、パターンと各変数との相関を示す結果はまだ得られていない。現在、実験手法の改良を進めている。

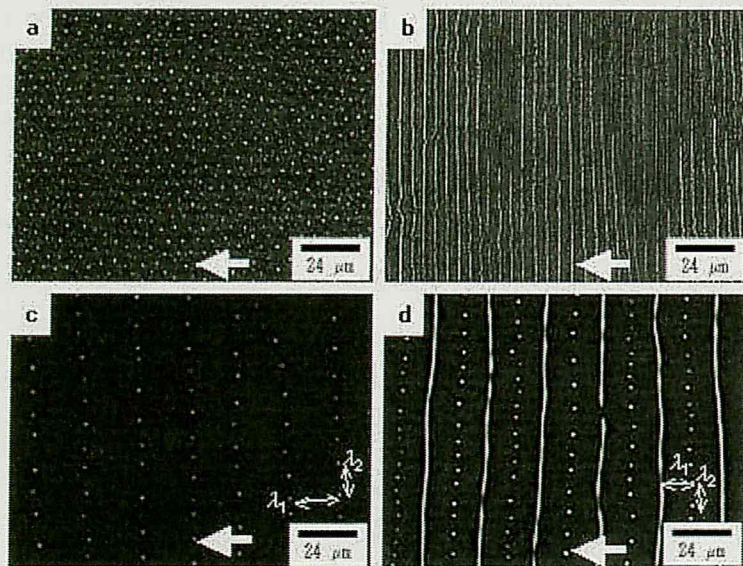


Fig. 1 デウェッティングパターン。試料作成条件は表1を参照。白い矢印は三相線の移動方向を示している。a) 凝集体の直径(ϕ) = 1.2 μm , 凝集体の間隔(λ) = 5.0 μm . b) λ = 4.5 μm . c) ϕ = 1.5 μm , λ_1 = 20 μm , λ_2 = 10 μm . d) ϕ = 1.5 μm , ラインの幅(w) = 2.8 μm , λ_1 = 10 μm , λ_2 = 5 μm .

表1. 試料の作成条件

	PS 濃度 (g/l)	ライド速度 ($\mu\text{m s}^{-1}$)	温度 (K)	相対湿度 (%)
a)	0.19	88.4	298	62.8
b)	0.10	88.4	301	60.4
c)	0.10	44.2	298	63.1
d)	0.19	44.2	298	62.6

2.2. 凝集構造

微粒子の凝集は周囲を満たす媒体と微粒子との界面エネルギーが高い(相溶性が悪い)ことに起因する。相溶性の悪い成分同士が交じり合っていると各成分の濃度分布が不均一化し、相分離が起こる。相分離は古くは合金で、現在では主に高分子で様々な研究が行われている。理論的な研究も進められ、初期過程はCahn-Hilliard-Cookの線形理論で扱われる。⁽³⁾ この理論はある空間波長を持った濃度ゆらぎが有意に成長することを示している。2種類の相溶性の悪い高分子を混ぜ合わせると、その組成に依存した相分離構造が得られる。例えばPSとポリ 2-クロロスチレン(P2ClS)を混合するとPSの体積分率 ϕ_{PS} に依存して相分離構造は海島構造、共連続構造、海島構造と変化する(Fig. 2)。⁽³⁾

本研究で用いた金属微粒子は表面が有機物で被覆されているため、界面に着目した場合は上記の高分子の系と同様に考えることができる。高分子と微粒子の混合系においては、微粒子表面の有機物と高分子の相溶性が悪い場合に凝集が起こる。

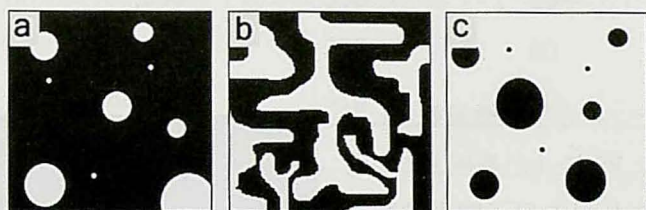


Fig. 2 高分子ブレンドの相分離構造の模式図。白がPSを示している。
a) PSの体積分率(ϕ_{PS}) < 0.3:海島構造. b) $\phi_{PS} \sim 0.5$:共連続構造. c) $\phi_{PS} > 0.7$:海島構造.

実験

金属微粒子とPSを重量比 1:1 で分散させたトルエン溶液を調製し、スピコート法で薄膜を作成した(回転数:600 rpm)。金属微粒子は中心金属の直径が5 nmの球形銀微粒子で、その表面はミスチン酸銀塩(長さ1.4 nm)で被覆されている (Fig. 3)。⁽⁴⁾ 薄膜は透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

結果・考察

TEM 観察により、PS 薄膜中における銀微粒子の2次元的な凝集を確認した (Fig. 4)。凝集体の大きさは平均で60 nmであり、その分布は30~100 nmであった。また、凝集体はランダムな配置に形成されていた。銀微粒子が単層で凝集していることから PS 薄膜の厚みは銀微粒子と同程度であると考えられる。従って、体積分率は画像データの面積分率と同程度であると仮定でき、観察領域(Fig. 4)の銀微粒子は0.1程度の体積分率を持つことがわかる。銀はPSの約10倍の比重であるから、この値は調製した溶液の溶質重量比に相当する。

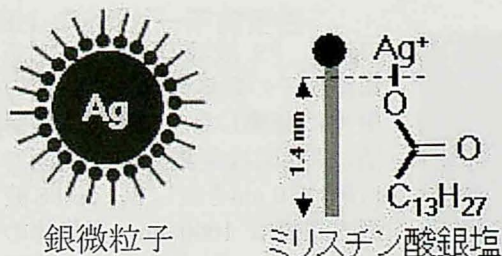


Fig. 3 銀微粒子の模式図。直径5 nmの銀微粒子(左)と微粒子表面を修飾している有機物(右)。アルキル鎖の長さは1.4 nm。

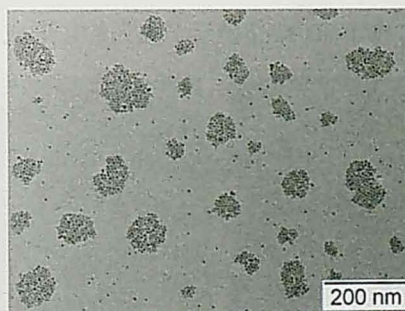


Fig. 4 PS 薄膜中における銀微粒子の凝集構造。黒い粒が銀微粒子である。凝集体の大きさは平均60 nmである。

2.3. デウェッティングを利用した金属ナノ粒子凝集体の形成と配列

先に紹介した2つのパターン形成現象はこれまで個別に研究されている。我々は先述のデウェッティングパターンと凝集構造の形成を組み合わせることで階層構造の実現を試みた。⁽¹⁾ これにより、薄膜中では乱雑な配置と大きさだった金属微粒子の凝集体が、デウェッティングで与えられた規則的な位置に、高分子ドットの直径に依存した均一な大きさに形成されると期待できる。

実験

希薄なPS溶液に銀の微粒子を分散させたトルエン溶液を調製し、それを基板上に塗布乾燥した。用いたPSの分子量は44,000、570,000、1,860,000の3種類である。溶液濃度はPS、銀微粒子ともに0.1 mg/mlである。サンドウィッチ法で作製したPSのデウェッティングパターンを光学顕微鏡で観察した。デウェッティングによって形成されたPSドットの内部における銀微粒子の形態はTEMで観察した。TEM観察の試料は、フォームバール薄膜で覆われた銅のグリッド上に直接溶液を滴下乾燥して作製した。

結果・考察

スライドガラス上のデウェッティングパターンを光学顕微鏡観察した結果、希薄PS溶液の場合と同様に微小なPSドットが基板上に規則的な配置に形成された (Fig. 5)。このPSドットを原子間力顕微鏡 (AFM)で観察した結果、半球状の形態だった。このPSドットひとつひとつに銀微粒子が含まれており、凝集構造が形成されている。

TEM観察により、PSドットの内部で2種類の銀微粒子の凝集形態を確認した。一つはPSドットの中央に凝集したもので、以下では2次元(2D)結晶構造と呼ぶ (Fig. 6 a)。もう一方はPSドットの縁に凝集してリングを形成したもので、以下ではナリング構造と呼ぶ (Fig. 6 b)。

銀微粒子は2D結晶構造、ナリング構造のどちらにおいても体積分率の低い成分 (Fig. 6ではa: 0.13とb: 0.08)となっており、ほぼ六方最密構造を形成している。

これら2種類の凝集構造はPSドットの直径が大きく異なっている。それぞれの凝集構造においてPSドットの直径分布を比較すると、2D結晶構造は約500 nmに、ナリング構造は約300 nmにピークを持った分布を示した (Fig. 7)。また、PSの分子量によってPSドットの直径が変化し、それに伴って凝集構造の占有率も変化した。表2に示したように、分子量の小さなPSを用いるとナリング構造が、分子量の大きなPSを用いると2D結晶構造が優先的に形成された。

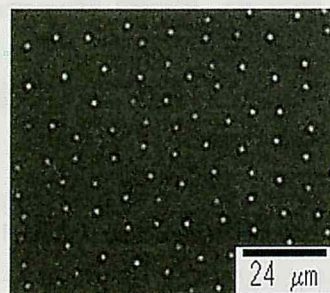


Fig. 5 銀微粒子を含んだPS溶液を塗布乾燥して作製したパターン。

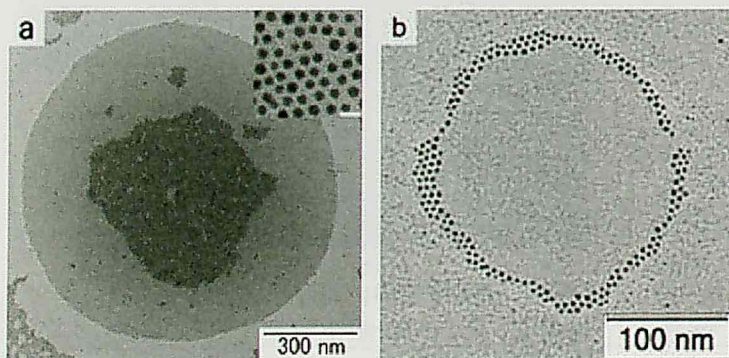


Fig. 6 PS液滴の内部における銀微粒子の凝集構造。a) 液滴の中央に凝集した2次元結晶構造。挿入図は凝集体の拡大図で白線は10 nmを表している。PS液滴の直径は1000 nm、凝集体の直径は580 nmである。b) 液滴の縁に凝集したナリング構造。直径は150 nmである。

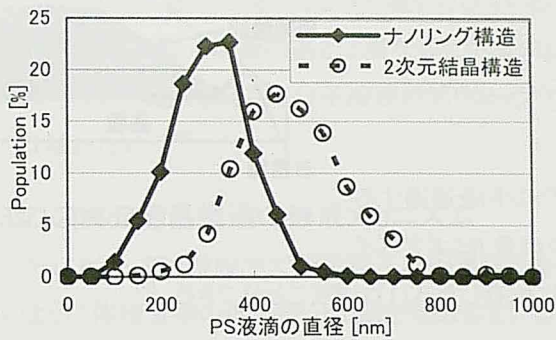


Fig. 7 PSドットの直径分布. 平均値は2次元結晶構造が500 nm、ナノリング構造が300 nmである.

表 2. PS の分子量ごとの結果

分子量	平均直径	ナノリング構造	2D 結晶構造
	nm	%	%
44,000	300	80	20
570,000	330	60	40
1,860,000	410	30	70

以上の実験結果から、マイクロメートルオーダーのPSドットの配列とナノメートルオーダーの銀微粒子の配列という、2つの大きく異なる波長を持った構造が自律的に形成されている可能性が示唆された (Fig. 8). さらに、PSドットの大きさというデウェッティングパターンの特徴波長に依存して、その内部で形成される銀微粒子の凝集構造が制御されたことが示された (表 2). これらの結果は、静的な階層構造が形成されたことを示している.

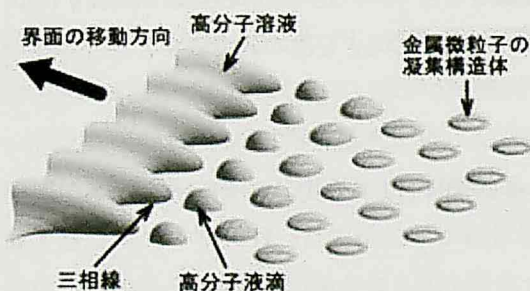


Fig. 8 基板上に滴下した高分子溶液の三相線と高分子ドットの模式図. 高分子ドットの内部で金属微粒子が凝集体を形成している (ナノリング構造).

3. モデル・メカニズム

3.1. フィンガー不安定性

固体基板上にキャストして得られる高分子のデウェッティングパターンには、移動界面におけるフィンガー不安定性が大きく関係している. フィンガー不安定性についての理論的な研究は、高分子溶液のような揮発性溶媒の2成分系においてはまだ未開拓だが、不揮発性の1成分系においてはすでに報告されている.^{(5),(6)} ここでは移動界面の三相線近傍にある盛り上がった領域 (周縁隆起)^{(7),(8)} (Fig. 9) に着目し、その部分の不安定性について考察する.

まず以下の3点を仮定する.

- i. 重力は粘性力に対して無視できるほど小さい.
- ii. 周縁隆起領域の体積は保存されている.
- iii. 接触角 θ は一定に保たれている.

この仮定の下に、シリンダーの軸に垂直な断面(セグメント)を通過する、軸方向(x)への単位幅当たりの流量 J を考える. この流量 J はポアズイユの法則により、軸方向の圧力 p とセグメントの高さ z に依存した式(1)で書くことができる.⁽⁹⁾

$$J = -\frac{z^3}{3\eta} \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

体積保存を仮定しているので、このセグメントの面積 A の時間変化は軸方向からの流量と等しくなければならない.

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{d}{dx}(JL) \quad (2)$$

この式にポアズイユの法則(1)式を代入し、 A を z で書き直すと次の式を得る.

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{z^2}{\eta} \frac{dp}{dx} \frac{dz}{dx} + \frac{z^3}{4\eta} \frac{d^2 p}{dx^2} \quad (3)$$

圧力 p には曲率によるラプラス圧を用いる. 表面張力を γ 、セグメントの y - z 方向の曲率を K とすると、

$$p = -\gamma \frac{d^2 z}{dx^2} + \gamma K \quad (4)$$

となる. 周縁隆起はゆらぎによって、無数の(軸方向の)波数 q をもつ. ゆらぎの成長速度は波数 q に依存するので、最も成長が速い波数 q を求める. セグメントの高さ z のゆらぎを次の式で表す.

$$z = z_0 + \delta z \exp[iqx + \tau^{-1}t] \quad (5)$$

z と p をそれぞれ式(3)に代入し、1波長分積分すると、特性時間 τ は以下の式で表すことができる.

$$\tau(q) = \frac{4\eta}{\gamma z_0^3} \left(-q^4 + \frac{K_0}{z_0} q^2 \right)^{-1} \quad (6)$$

この値は以下の q_m で最小となる.

$$q_m = \sqrt{\frac{K_0}{2z_0}} \quad (7)$$

つまり、波数 q_m のモードが選択されることになる. ここで、 K_0 は $z=z_0$ の時の曲率であり、 $K_0 = z_0^{-1}(1 - \cos \theta)$ である. 特性波長 λ は $2\pi/q$ であり、周縁隆起の幅 L を用いると選択される波長 λ_m は

$$\lambda_m = \pi L \quad (8)$$

と表すことができる. つまり、周縁隆起の幅 L がフィンガー不安定性で選択される波長 λ_m を決定する.

しかしながら、ここで示した例は薄膜に開いた穴が広がる実験系を元に行っていること、ゆらぎの成長に

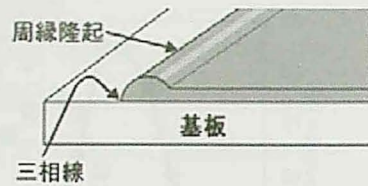


Fig. 9 周縁隆起の模式図.

比べて溶液の蒸発は無視できるほど遅いとしていること、液体の粘度が一様であることなど、我々が考察すべき希薄高分子溶液の系とは異なる点が多い。これは我々の系を解析するにあたって解決しなければならない問題である。高分子溶液のデウェッティングによるパターン形成モデルの報告もあるが、ここでは触れない。⁽¹⁰⁾

3.2.2 次元結晶構造の形成メカニズム

十分に広い PS 薄膜中で銀微粒子は凝集して島を作る (Fig. 4)。この系は高分子ブレンドの海島構造のように体積分率の低い成分が島を形成している。従って Cahn-Hilliard-Cook の線形理論で扱え、空間的な濃度ゆらぎは微粒子のブラウン運動による。

微小 PS ドットの中に形成される 2 次元結晶構造はこの海島構造とみなせる。PS ドットの中に銀微粒子の島がひとつだけ存在する場合は 2 次元結晶構造である。この場合の体積分率は微粒子のほうが十分に小さくなっており、薄膜の実験結果からも銀微粒子が島を形成することは自然である。

薄膜中での銀微粒子凝集体の直径は 60 nm 程度であったのに対して 2 次元結晶構造では数百 nm に及んだ。この凝集体の大きさの違いは次のように考えることで理解できる。まず PS 液滴の中でいくつかの銀微粒子凝集体が形成される。凝集体形成後も溶媒蒸発によって PS 液滴が縮むため、その縮みに伴って複数の凝集体が中央でひとつに集められる。こうして薄膜中で形成される凝集体よりも大きな島が作られる。このことを裏付ける観察結果として、2 次元結晶構造の凝集体に粒界が確認されている。粒界とは微粒子の凝集による六方最密構造が不連続になっている境界線のことである。

3.3. ナノリング構造の形成メカニズム

ナノリング構造を海島構造とみなすと、体積分率が高い成分 (PS) が島の役割をしており、薄膜の実験結果と矛盾する。従って、ナノリング構造を海島構造として扱うことはできない。ナノリング構造の形成メカニズムは現在明らかになっていないが、検討中のメカニズムを紹介する。

形成直後の PS 液滴は溶媒蒸発に伴って縮み、三相線が中央に向かって移動する。三相線が掃いた領域にある銀微粒子は三相線と共に移動する。こうして三相線(縁)に集められた銀微粒子はリングを形成する。ここで中央に残った銀微粒子が縁に凝集するメカニズムの説明が必要である。これに関して、流体现象のある場合とない場合の 2 説を提案する。

3.3.1. キャピラリー流による銀微粒子の移動

流体现象がある場合はキャピラリー流で説明できる。キャピラリー流とは液滴の中央から縁に向けて起こる溶媒の流れで、巨視的な系では理論に説明されている。⁽¹¹⁾ 例えばノートにコーヒーをこぼしたときにもこの流れは起こり、コーヒーのシミは茶色のリングを形成する。この流れは以下の 3 つの条件が揃った場合に起こるとされている: i. 不完全な濡れであること、ii. 溶媒蒸発が起こること、iii. 三相線がピン止めされていること。これらの条件が満たされると次のようなメカニズムでキャピラリー流は発生する。条件 i によって基板上に液滴が形成され、条件 ii の溶媒蒸発に伴って液滴は縮もうとする。しかし条件 iii によって縮むことができない。このとき、縁のほうが中央よりも比表面積が大きいためにより速く溶媒がなくなり、縁での溶媒が不足する。これを補うために中央から縁へ溶媒の流れ(キャピラリー流)が発生する。我々の PS 液滴の系は、液滴を形成し(条件 i)、溶媒であるトルエンは揮発性であり(条件 ii)、三相線

に掃き集められた銀微粒子によってピン止めが起こる(条件 iii)ことで上記の 3 条件が満たされている。キャピラリー流が起こると、この中央から縁への流れに乗って銀微粒子は縁に集められ、最終的にリングが形成される。ただし、このような微小かつ短時間(蒸発はミリ秒以下で完了すると考えられる)の系で巨視的な系と同様に協同的な現象が起こるとは限らない。

3.3.2. ブラウン運動による銀微粒子の移動

そこで、キャピラリー流を仮定しないメカニズムも提案する。このメカニズムでは、ブラウン運動による銀微粒子の移動だけを仮定する。ここでは、系が十分に小さい場合に限り、銀微粒子は縁まで移動できることを示す。縁まで移動した銀微粒子は他の銀微粒子に吸着し、結果として中央の銀微粒子は縁で凝集する。

外力が無く、熱平衡状態にある粒子の速度ゆらぎを考えると、運動方程式は次のようになる。

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -m\gamma\mathbf{u} + \mathbf{R}(t) \quad (9)$$

右辺の第一項は粘性項、第二項は揺動力を意味する。揺動力は時間、空間的に相関が無いとして速度 $\mathbf{u}(t)$ の二乗平均を求めると、

$$\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle + \frac{3D_u}{m^2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (10)$$

となる。 D_u は揺動力の強さを表す。この運動が熱ゆらぎに基づいていることを考慮すると、熱平衡状態において

$$\frac{1}{2} m \langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (11)$$

であるから、 $\langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle = 3k_B T/m$ となる。従って、

$$\frac{D_u}{m\gamma} = k_B T \quad (12)$$

が導かれる。ここで変位 $\mathbf{x}(t)$ を速度 $\mathbf{u}(t)$ の積分として表し、変位の二乗平均を求めると

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \frac{6k_B T}{m\gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1) \quad (13)$$

を得ることができる。銀微粒子が PS 液滴中で受ける粘性抵抗がストークスの式に従うとすると

$$m\gamma = 6\pi\eta a \quad (14)$$

となる。ここで、 η は溶液の粘性、 a は粒子の直径を示す。式(13)、(14)から銀微粒子の平均移動距離と時間の関係が求まる。

次に溶媒蒸発について考える。溶媒の蒸発に伴って溶液粘度は上昇し、銀微粒子の移動度は減少する。この影響を式(14)に反映させることで銀微粒子が移動可能な平均距離を算出する。まず溶媒の蒸発に伴う高分子体積分率の変化を、次のような仮定の下に計算した。「溶媒蒸発速度は平衡蒸気圧と液滴の表面積に比例する」。すると、溶媒分子のモル数 n の時間変化は

$$\frac{dn}{dt} = -k_d p(\phi) A \quad (15)$$

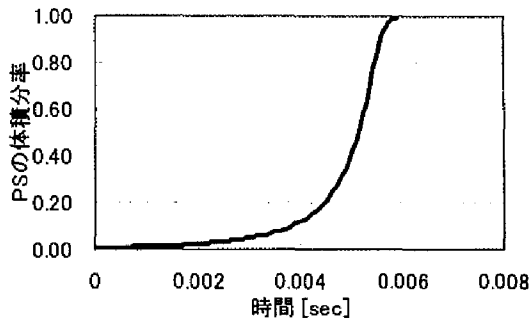
となる。ここで、 k_d は蒸発速度定数、 p は蒸気圧、 A は液滴の表面積、 ϕ は高分子の体積分率を示している。溶媒の蒸気圧 p と高分子体積分率 ϕ との関係は文献データ⁽¹²⁾から得た次のような近似式を用いた。

$$p(\phi) = \frac{P_s}{1 - e^{-5}} (1 - \exp[-5(1 - \phi)]) \quad (16)$$

ここで、 p_s は純溶媒の蒸気圧を表している。これを式(15)に代入し、接触角 θ が変化しないという仮定の下に表面積 A を高分子の体積分率 ϕ で表して次の式を得た。

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{2\pi\beta P_s k_d R_0^2 \phi_0^{2/3}}{(1 - e^{-5})} (1 - \exp[5(\phi - 1)]) \phi^{-2/3} \quad (17)$$

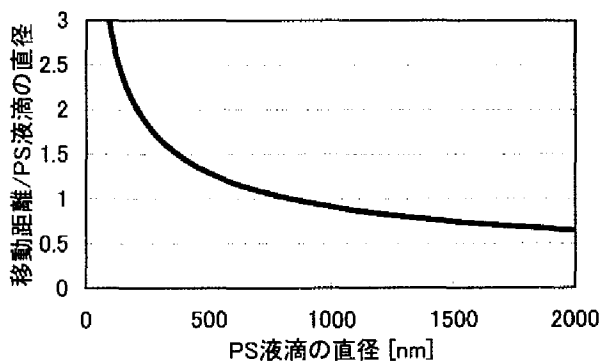
ここで、 R_0 、 ϕ_0 はそれぞれ初期の曲率半径とPS体積分率、 β は接触角に関係した定数である。この式を数値計算でPS体積分率の時間変化を得た(Fig. 9)。ここではPS液滴の直径を200 nmとした。また、初期のPS体積分率を0.01と仮定した。この値はPS (M_w ; 200,000)のトルエン溶液が準濃厚溶液になる濃度 ϕ^* にあたり、高分子鎖が互いに重なり始める濃度である。



各変数の値	
$\theta_E = \pi/6$ ^[a]	[rad]
$k_d = 1.80 \text{ E-}2$ ^[b]	[mol kg ⁻¹ m ⁻¹ s]
$p_s = 2.90 \text{ E}3$ ^[c]	[Pa]
$R_0 = 2.00 \text{ E-}7$	[m]
$\phi_0 = 0.01$	
$\beta = 0.134$ ^[d]	

Fig. 9 溶媒蒸発による溶媒モル分率の時間変化。

式(17)から溶媒蒸発によって変化したPS体積分率を求め、次にその組成での粘性を式(13)、(14)に代入することで微小時間における平均移動距離を算出し、最後にそれを積算することで平均移動距離 x を得た。この銀微粒子の平均移動距離 x とPS液滴の初期直径の関係を下に示した(Fig. 10)。



各変数の値	
$a = 5.0 \text{ E-}9$ ^[e]	[m]
$k_B = 1.38 \text{ E-}23$	[J K ⁻¹]
$T = 300$	[K]
$\eta = 0.3$ ^[c]	[Pa s]
$\rho_{Ag} = 1.05 \text{ E}4$ ^[f]	[kg m ⁻³]
$m = 6.87 \text{ E-}22$ ^[g]	[kg]

Fig. 10 PS液滴の大きさに対する金属微粒子の移動度。液滴の大きさが大きくなるほどその値は減少する。

このグラフから、中央の銀微粒子が溶媒蒸発の間にPS液滴の縁まで移動できるのは、直径800 nm以下のPS液滴の場合であることがわかる。実験で得られているナノリング構造を形成するPS液滴の直径は500 nm以下であるので(Fig. 8)、この結果は実験結果と矛盾しない。ただし、 k_d が液滴の大きさに依らず一定であるという仮定と溶媒蒸発速度の式(15)は実験的な裏づけがまだなされていない。さらに、金属微粒子同士の凝集を考慮していないことなど解決すべき問題は多く残されている。

まとめ

我々は、デウェッティングによる高分子のパターン形成と金属微粒子の凝集という 2 種類のパターン形成現象を組み合わせた実験を行った。その結果、PS と銀微粒子が分散したトルエン溶液を基板上に塗布乾燥するだけで、スポット状またはリング状の銀微粒子凝集体を規則的に 2 次元配列化できる可能性があることを示した。これはデウェッティングパターンと微粒子凝集構造を併せ持った構造である。さらにデウェッティングパターンを制御することで銀微粒子凝集体の形態も制御できる可能性があることを示した。これらの結果は階層構造が自律的に形成されたことを意味する。現段階で、現象のメカニズムは解明されておらず、第 3 章に提示したメカニズムでは、多くの仮定や近似が含まれている。今後はそれらの仮定や近似が現象と対応していることを実験的に示していく予定である。

付記

本研究は独立行政法人産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門ソフトナノシステム研究グループ 山口智彦グループリーダーの指導のもとに行われたものである。また、この報告書を作成するにあたり本研究会における議論やご指摘を参考にした。

参考文献・注記

- (1) T. Yamaguchi et al., *ACS Symp. Ser.* **869**, 16 (2004).
 - (2) O. Karthaus et al., *Chaos* **9**, 308 (1999).
 - (3) 高分子学会編, ポリマーアロイ 基礎と応用 第 2 版, 東京化学同人 pp. 79-111 (1993).
 - (4) H. Nagasawa et al., *Phys. Stat. Sol.* **191**, 67 (2002).
 - (5) S. G. Lipson, *Phys. Scripta* **T67**, 63 (1996); *J. Chem.* **35**, 27 (1995); *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3562 (1994).
 - (6) I. Leizeron, *Langmuir* **20**, 291 (2004).
 - (7) C. Redon et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 715 (1991).
 - (8) A. M. Cazabat et al., *Langmuir* **12**, 5875 (1996); *Langmuir* **11**, 4117 (1995); *Nature* **346**, 824 (1990).
 - (9) P. G. de Gennes et al., 表面張力の物理学, 吉岡書店 pp. 108 (2003).
 - (10) M. Nonomura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2468 (2003).
 - (11) Robert D. Deegan et al., *nature* **389**, 827 (1997).
 - (12) E. C. Baughan, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 495 (1948).
- [a] 接触角 θ : PS ドットの原子間力顕微鏡(AFM)像を画像解析して得た値を用いた。
[b] 蒸発速度定数 k_d : 直径 2 mm の PS 液滴の溶媒蒸発にかかる時間を数値計算で求め、得られた値が実験値と一致するように与えた。ここで、 k_d は液滴の大きさに依存しないと仮定した。
[c] トルエンの蒸気圧 p_s と粘度 η : 化学便覧基礎編 II (日本化学会編 改訂 3 版) から引用した。
[d] 定数 β : $1 - \cos\theta$
[e] 銀微粒子の直径 a : TEM 像を画像解析して得た平均値。参考文献(4)を参照。
[f] 銀微粒子の密度 ρ_{Ag} : 金属銀の密度を用いた。理化学大辞典より 20°C における値を引用した。
[g] 銀微粒子の質量 m : 銀微粒子の直径 a より体積を求め、密度をかけて求めた。