

Title	機能性液体を用いた乾燥散逸による自己組織化パターンニングに関する研究
Author(s)	深田, 和宏
Citation	
Issue Date	2013-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/11558">http://hdl.handle.net/10119/11558</a>
Rights	
Description	Supervisor: 下田 達也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	深田和宏		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第338号		
学位授与年月日	平成25年9月24日		
論文題目	機能性液体を用いた乾燥散逸による自己組織化パターンニングに関する研究		
論文審査委員	主査	下田 達也	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		藤本 健造	同 教授
		前之園 信也	同 教授
		小矢野 幹夫	同 准教授
		寺西 利治	京都大学 教授

## 論文の内容の要旨

液体を用いた機能性分子の自己組織化を分子デバイス生成に応用しようという試みが多くの研究機関でなされている。その方法として、液中にてナノ構造物のコントロールを行う方法が代表的なものである。しかし、基板上に分子デバイスを形成するためには、①基板上での付着現象の理解と制御②乾燥現象の理解と制御、の二つを行わないと、決まったサイズの機能性分子集合体を基板の所定の箇所に配向させられない。しかし①、②のような現象をコントロールした報告例はまだない。

本研究では溶液の乾燥散逸現象の解明および機能性分子材料の乾燥散逸による自己組織化パターンニングの実現を試みた。

最初にTransmission Electron Microscopy (TEM)用観察基板上にパターンニングの実績のある低分子機能性材料であるポルフィリン6量体を溶質に用いてTEMグリッド上で発生する乾燥模様について検証した。乾燥模様の発生には基板への付着現象が関わるため基板の表面状態に大きく影響すると考えられる。そのためTEM用観察基板(TEMグリッド)の表面特性を明らかにするために詳細な分析を行った。特にインクジェット液滴を用いた接触角測定法による表面自由エネルギーの分析( $\gamma_{tot} = \gamma_{LW} + \gamma_{AB}$ )でTEM観察基板の表面自由エネルギー分布を測定した。自己組織化パターンニングの実験方法としては自己組織化単分子膜(self-assembled monolayers SAM)により表面自由エネルギーを変化させ、異なる表面状態を持たせたTEM用観察基板3種類(FAS-17、HMDS、TEPS)とas receivedのTEM基板上にポルフィリン6量体-トルエン溶液(20  $\mu$  M)をドロップキャストにて20  $\mu$  l滴下して乾燥模様を作成しTEMで観察した。その結果FAS-17、HMDS上ではアモルファス状の析出物、TEPS上では結晶状の乾燥模様が現れた。

この理由としてFAS-17、HMDS表面は物理吸着を示す $\gamma_{LW}$ が支配的であり、長距離から短距離にわたって等方的なファンデルワールス力で吸着され、そのまま基板に付着する。その結果アモルファス状の析出物が発生する。それに対してTEPS表面は化学吸着を示す $\gamma_{AB}$ が加わる。そのため、長距離では上記と同様にファンデルワールス力で引き寄せられるが、短距離ではTEPSのフェ

ニル基とポルフィリン6量体の $\pi$ 結合が引き合う。これは異方性の力であるため、基板に付着する直前に溶質分子は配向される。その結果結晶状の析出物が発生したと考えられる。

次にドロップキャスト法に変えて、下田研究室で考案したwedge実験法を用いて乾燥散逸現象をより精密に解析した。この実験系は液滴の乾燥領域と乾燥方向を制限し、上下の基板に表面自由エネルギー制御を施すことで発生する対流を制限できることが特徴である。この実験法の理解を進めることで乾燥現象の解明を行った。まず代表的な高分子材料であるポリスチレンのシクロヘキサン溶液をもちいて乾燥現象の特性について検証した。その結果、乾燥現象の重要なパラメータは乾燥面積、析出基板、溶解度、溶質濃度、析出温度が挙げられるが、その中でも特に濡れ性や基板と溶質の相互作用に影響を与える基板の表面自由エネルギーが乾燥模様の発生に対して重要であることが判明した。また発生する乾燥模様に関しては、液体の乾燥する領域を変化し溶媒の蒸発速度を変えることで乾燥模様がコントロールできること、また乾燥模様の線幅と線間隔には相関関係があることが分かった。そして、ポルフィリン6量体-トルエン溶液にTEM用観察基板を用いたwedge実験法を適用し、乾燥模様の作製を行い、TEMで観察した。その結果、溶媒を変えることで乾燥模様が変わることが分かった。良溶媒時では水玉状の乾燥模様が現れ、貧溶媒では膜状の析出物、良溶媒と貧溶媒の間では液滴界面のslip & stick motionによる周期的なストライプパターンが発生した。この理由としては良溶媒の場合と貧溶媒の場合で溶媒を介した溶質と基板の相互作用の関係が変化していることが考えられる。

以上の結果より、乾燥散逸現象には、分子構造、大きさ、溶媒の種類、乾燥環境、基板の構造、表面状態、表面エネルギー(アクセプター、ドナー性)、官能基などの要素が深く関わっており、特に付着現象の観点から溶質、溶媒と基板の分子間相互作用が重要な役割を果たしていることを示した。

この研究を進めることにより、長距離に優勢となる等方的な $\gamma$ LW項、短距離時に優勢になる異方性を持つ $\gamma$ AB項という異なる性質を持つ分子間相互作用を利用して、機能性分子材料の基板上での自己組織化を目的とした基板の設計が期待できる。

## 論文審査の結果の要旨

近年、溶液中の機能性分子を自己組織化させて分子デバイスを作製する試みがなされている。しかし、未だ狙い通りのサイズや構造の機能性分子集合体を基板の所定の箇所に形成させた例はない。それを実現しデバイスを形成するためには、基板上での付着現象の理解・制御と乾燥現象の理解・制御の二つが不可欠である。また、ものづくりが微細化するに伴い、基板の汚れやナノ構造物の洗浄といった基礎的な事項においても従来の方法での解決が難しい事例が増加している。そのような問題を解決するためにも、固体表面における乾燥と付着吸着現象のより深い理解が切望されている。

本論文は、Transmission Electron Microscopy (TEM)用観察基板上で乾燥パターンを発現し、乾

乾燥模様発現の実験に理想的な材料であるポルフィリン 6 量体の溶液を作製し、それを用いて自己組織化を観測し、その現象を表面力と分子間力に基づいて理解することを目的とした。

研究では TEM 基板上でポルフィリン 6 量体-トルエン溶液を乾燥させた時の乾燥挙動と発生したパターンについて検証した。乾燥模様作製実験に先立ち TEM 基板の表面分析を行った。小さな TEM 基板の表面自由エネルギー分布を測定するため、インクジェット液滴を用いた接触角測定法を考案した。また、接触角履歴を考慮した表面自由エネルギーの分析法( $\gamma_{\text{tot}} = \gamma_{\text{LW}} + \gamma_{\text{AB}}$ )も確立した。乾燥模様観察の実験には未処理の TEM 基板と自己組織化単分子膜(SAM: Self-Assembled Monolayers)により異なる表面状態を持たせた TEM 基板 3 種類(FAS-17、HMDS、TEPS)、合計 4 種類を用意した。そして基板をネガティブピンセットで支え、ポルフィリン 6 量体-トルエン溶液(20  $\mu$  M)をドロップキャストにて 20  $\mu$  l 滴下して乾燥模様を作製し、光学顕微鏡と TEM で観察した。その結果 FAS-17 上ではパターンは発生せず、HMDS 上ではアモルファス状の析出物、TEPS 上では結晶状の乾燥模様がそれぞれ現れた。これら定量的に考察するために溶解度理論からポルフィリン 6 量体の表面自由エネルギーの値を推算し、それを用いて各 TEM 基板での付着エネルギーをギブス自由エネルギーの変化  $\Delta G$  として算出した。その結果付着エネルギーは  $\gamma_{\text{AB}}$  項が支配的であり、FAS-TEM 基板上では斥力、ほかの TEM 基板では引力であることが確認できた。そして各 TEM 基板に対して、析出物の形態が異なる理由を説明した。FAS-TEM では低エネルギー表面、HMDS-TEM、AR-TEM ではピンセットからの溶液供給、TEPS-TEM では基板表面修飾分子の配向性が、それぞれ支配要因であった。全体として、溶液の乾燥模様の形成には液体の乾燥挙動と溶媒を介した溶質と基板の分子間相互作用が重要な役割を果たしていることが確認できた。

以上、本論文は日常観測される溶液の乾燥模様を、整備した材料と実験条件の基に熱力学的に解析し、定性的および定量的に解明したことは学術的に大変優れたものであるばかりでなく工業的にも貢献が大きいと期待される。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。