

平成 22 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760514  
 研究課題名 (和文) コロイド系の移流誘起自己組織化による多様な粒子膜形態発生とその包括的モデル化  
 研究課題名 (英文) Spontaneous Pattern Formation of Colloidal Particles by Evaporation-Induced Self Assembly  
 研究代表者  
 渡邊 哲 (Watanabe Satoshi)  
 京都大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：80402957

研究成果の概要 (和文)：自己組織化プロセスを利用した親水性基板へのストライプ構造形成過程について検討を行った。用いたのは移流集積法と呼ばれる方法で、一定温度条件下で、基板を垂直にサスペンションに浸漬すると、溶媒の蒸発に誘起された流れによって、粒子はメニスカス先端部に集積する。極めて低い粒子濃度条件で実験を行うと、液面に平行な向きに、非常に規則性の高いストライプ構造が自発的に基板上に形成する。ストライプ構造の粒子堆積部の幅は粒子濃度に依存するが、非堆積部幅は堆積部の厚みに依存する。さらに、堆積部の幅は、そのすぐ隣に形成する非堆積部の幅と明確な相関関係を示したことから、堆積部と非堆積部はそれぞれ別々に形成しているのではなく、両者の形成は同時に協同的に進行しているものと考えられる。これらの結果を基に、ストライプ構造の形成メカニズムを提案し、その定量的な妥当性を確認した。さらに塩添加が与える影響について検討し、低イオン濃度領域ではフィンガリング不安定性が支配的となるため液面に垂直なストライプ構造が発現することを見出した。一方で、高イオン濃度領域では、イオンの潤滑効果が支配的となり、粒子-基板間の摩擦力が低減されることによってガスケット構造が形成することを示した。

研究成果の概要 (英文)：Bottom-up self-organization approaches are promising for fabricating higher-order patterned surfaces composed of submicron particles. The first example among the patterns that have been extensively studied would be stripes; however, the formation of stripe patterns has so far been confined to partially or fully hydrophobic surfaces. By contrast, we have succeeded in preparing well-defined stripe patterns even on strongly hydrophilic substrates via a convective self-assembly technique. By using this technique, a stripe pattern was produced simply by suspending a substrate in a dilute suspension, without any complicated procedure; the stripes spontaneously aligned parallel to the contact line. We reveal that neither stick-slip motion nor dewetting, which control processes on hydrophobic surfaces, is relevant to this technique; instead, negative feedback of particle concentration, induced by a concavely curved shape of the meniscus, governs the stripe formation. Then we examined the effect of ion concentration in a suspension. In a low concentration region, stripes formed vertical to the contact line, which would be due to the fingering instability of the tip of the meniscus. On the other hand, a gasket pattern formed in a high concentration region, which would be because ions play a role as a lubricant between particles and a substrate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：移流集積法，自己組織化，パターン状粒子膜，ストライプ構造，ガスカート構造

### 1. 研究開始当初の背景

近年，コロイド粒子が規則配列した構造体を，自己組織化的に形成しようとする試みが多くなされている。移流集積法は，数ある粒子膜形成手法の中で，最も有力な手法の一つである。蒸発が誘起する溶媒の流れによって粒子をメニスカス先端に移流させ，先端部の蒸発に伴って最密に充填した粒子膜が基板上に形成される。従来の研究例では，均一な粒子膜の形成に重点が置かれていたが，研究代表者は近年，移流集積過程において均一膜だけでなくストライプ状やネットワーク状といった多様な粒子膜構造が，基板へのパターンニングなどの前処理の必要なく形成されることを見出した。これは，本手法が，パターン構造から均一膜に至るまで単一のプロセスで制御可能な，包括的な構造形成手法となり得る事を示唆している。しかしこれらの集積構造形成過程の詳細は，これまで明らかになっていない。そこで本研究で目的とするのは，構造形成手法の確立を目指し，実験条件と粒子集積構造との相関を詳細に検討し，非平衡「相図」を完成させるべく，実験条件と得られる構造との関係を明らかにすることにある。

### 2. 研究の目的

粒子が規則的に配列したいいわゆる3次元コロイド結晶は，その構造の周期性に由来した構造色やフォトニックバンドギャップを有するため，それらを活用した種々の機能性材料としての応用が期待されている。このような規則配列構造を形成しようとする際には，「大規模」に「素早く」配列するという観点から，粒子の自己組織化プロセスを利用することが重要になる。これまで，いかに均一に粒子膜を形成するか，という点に重点を置いた研究が多くなされてきた。しかし，最近になって，自己組織化プロセスによって粒子集団構造を制御する，ことに注目が集まり始めており，スポーク状やストライプ状といった2次の階層構造の形成が報告されている。フォトリソグラフィやマニピュレーションなどのトップダウン的手法に比べ，コスト・処理量の面での利点が多い自己組織化による集団構造制御手法の確立は今後ますますその重要性を増していくものと考えられる。これまで，こういったパターン構造を自己組織化によって形成する場合，例えば疎水的な基板と水溶媒を組み合わせるなど，

濡れにくい基板を用いて液の不安定性を誘起することが多かった。しかし，その場合，その不安定性ゆえに構造が不均一になりがちであること，また，周期性の予測が困難であることが問題であった。今後，さらなる応用展開を考える上で，それらパターン状構造の形成メカニズムの解明とモデル化は不可欠であるが，周期性を予測しうる構造形成手法の確立が求められる。

そこで，本研究では，これまでの方法とは逆に親水性の基板を利用することを考える。これは，液膜が安定に存在できる条件にすることにより，モデル化を容易に行えとの見込みからの試みである。粒子濃度や塩濃度といったマクロな実験条件の操作による構造の制御を目指し，親水性基板を用いたパターン状構造形成とその形成メカニズムの解明を試みた。

### 3. 研究の方法

実験の概要をFig.1に示す。60℃に保たれた

インキュベータ内で基板を液面に垂直となるように固定し，シリカ粒子（触媒化成工業）が分散したコロイド溶液に浸した。蒸発が引き起こす溶媒の流れに

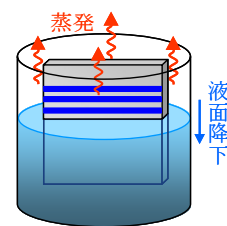


Fig.1 移流集積法の概要

によって粒子はメニスカス先端部に運ばれ，粒子間に働く毛管力により密な膜を形成する。蒸発による液面の降下に加えて，必要によって溶液の吸い上げや基板の引き上げを行うことにより，基板の液面に対する相対速度 $v_r$ を調節し，粒子膜の形成を行った。溶媒には超純水を，基板にはマイカ板，シリコンウェファァー，ガラス板を用いた。マイカ板は使用前に劈開し，シリコンウェファァー，ガラス板はRCA処理によって表面を洗浄した後，実験に用いた。この処理によって基板表面は高い親水性を示し，接触角はほぼ0°となる。実験は，粒子体積分率 $\phi$ ，粒径 $d$ ，相対速度 $v_r$ ，塩濃度 $C$ を変化させて行った。用いた塩は，1価のイオンとしてLiCl, NaCl, KCl, CsClの4種，2価のイオンとしてMgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>の3種を用いた。作製した試料は走査型電子顕微鏡とデジタルマイクロスコープ (Keyence)で観察した。

#### 4. 研究成果

形成した構造は、実験条件によって、液面に平行なストライプ状構造、液面に垂直なストライプ状構造、ネットワーク状の構造と多様に変化した。以下では、それぞれの構造について結果を述べる。

##### 4.1 ストライプ構造

まず塩を添加しない条件で、粒子濃度を変化させて実験を行なったところ、特定の濃度条件下でストライプ状の粒子膜の形成を確認した。形成されたストライプ状粒子堆積膜の一例を Fig.2(a) に示す。白線部は粒子の堆積部で、センチメートルのオーダーで広い範囲で均一に、液面と平行な方向に出現することが確認された。灰線部分は粒子が堆積していない非堆積部である。粒子堆積部を拡大すると、Fig.2(b) に示すように個々の粒子は closed pack に配列している。このように、ナノオーダーでの配列とマイクロオーダーでの周期構造の両立が実現していることは非常に興味深い。ストライプ構造形成には、粒子濃度が重要な因子であり、体積分率が  $10^{-5}$  程度以下という極めて低い濃度領域で発現することを見出した。均一な粒子膜は、体積分率が  $10^{-3}$  程度で形成することが報告されており、ストライプ形成条件はそれより濃度が 2 オーダー低いことが分かる。すなわち、粒子の濃度を適切に調整することにより、親水性基板にもストライプ状の粒子膜を形成可能である。

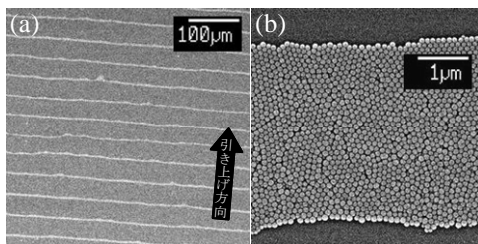


Fig. 2 (a) ストライプ構造のSEM像  
(b) 粒子堆積部の拡大図(粒径123 nm, マイカ板)

堆積部と非堆積部長さの体積分率  $\phi$  への依存性を検討したところ、 $\phi$  と堆積部長さは比例関係であるのに対し、非堆積部長さは堆積部の層数に依存性を示し、堆積部の層数が増加すると非堆積部長さが長くなることがわかった。また、非堆積部長さと堆積部長さの間には、堆積部長くなればそのすぐ下にくる非堆積部も長くなるという関係が見られた。つまり非堆積部長さは、堆積部の厚さだけでなく長さにも依存性を示す。また非堆積部長さは一定のばらつきがあるが、堆積部長さは非堆積部長さに比べまとまっていた。

以上の結果をもとに、ストライプ発現のメカニズムとして Fig.3 で表されるモデルを提案する。(1)のようにメニスカスの先端は堆積部の後端に stick され下へと伸びている。ここでは下から粒子を運ぶ流れがあり堆積部は成長している。 $\phi$  が大きいと定常的に膜は成長していくが、 $\phi$  が

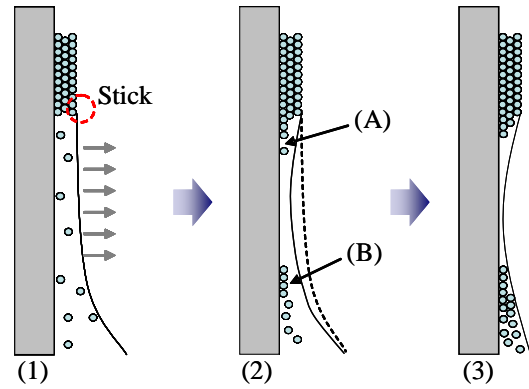


Fig. 3 ストライプ構造発現のモデル図

小さいと粒子が十分に供給されず、液面の低下に伴いメニスカスは引き伸ばされ(2)のような形状になる。すると(A)部への粒子供給は少なくなり、よりメニスカスは引き伸ばされることになる。その一方で(B)部の濃度は局所的に高くなる。さらに乾燥が進むとメニスカスの凹みにより、粒子は(A)部へと供給されなくなり、(B)部が次の堆積部として安定に形成されていく。このように膜形成領域で起きる濃度の Negative feedback によりストライプ状粒子堆積膜が発現すると考えられる。

このモデルから解釈すると、非堆積部長さはメニスカス先端が固定される位置の不確実性によるのでゆらぎが生じる。また層数が多い程、stick しているメニスカス先端が基板から離れるため非堆積部は長くなる。さらに、本モデルを基にすれば、メニスカス形状から非堆積部長さを予測することができる。その計算値と実験結果とを比較したところ良好な一致が見られ、本モデルの定量的な妥当性を確認した。

##### 4.2 縦のストライプ構造

イオンを添加すると、得られる構造は劇的に変化する。体積分率  $5.0 \times 10^{-5}$  のサスペンションに  $\text{MgCl}_2$  を加えてイオン濃度を調整し、ガラス基板を使用して実験を行ったところ、塩濃度によって異なる構造が発現した。得られた構造を Fig.4 に示す。イオン濃度が  $5.0 \times 10^{-7}$  M では塩を加え

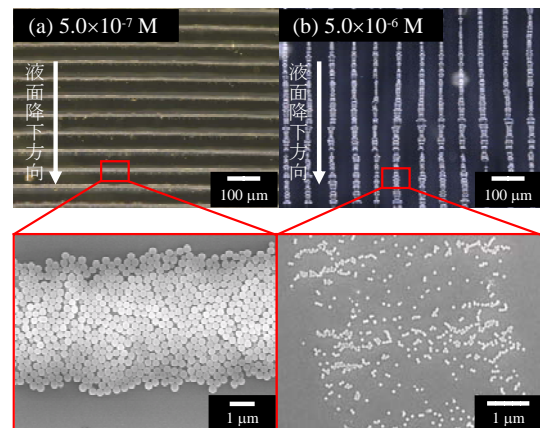


Fig. 4 ガラス基板上に形成された粒子膜構造

ない場合と同様に液面に平行な向き(横)のストライプ構造が形成したが、 $5.0 \times 10^{-6}$  Mでは液面に垂直(縦)のストライプ構造が形成した。ただし、シリカの体積分率が大きいところでは塩濃度によらず横のストライプ構造が見られた。これらの構造をSEMで観察したところ、横のストライプ構造は粒子が最密に詰まっているが、縦のストライプ構造では粒子が全体にまばらに存在していた。 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ を用いた場合にも同様の現象が見られ、マイカ基板でも同様の結果が見られた。従って、この現象は特定のイオン濃度領域で、基板・イオン種によらず発現するものと考えられる。確認のため $\text{LiCl}$ を用いて実験を行ったところ、 $5.0 \times 10^{-5}$  Mで縦のストライプ構造が形成した。

縦のストライプ構造の形成過程を直接観察した結果を Fig.5 に示す。粒子が縦のライン部に流れていき、メナスカスが連続的に降下していく様子が観察された。この現象はフィンガリング不安定性によるものと考えられ、メナスカ先端でのイオン濃度差が誘起するマランゴニ対流が、液面の周期的な凹凸を生み出していると推定される。

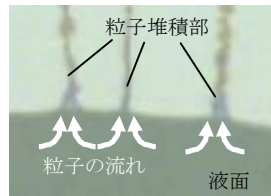


Fig. 5 縦のストライプ形成過程

$\text{MgCl}_2$ 濃度がさらに大きい  $5.0 \times 10^{-4}$  Mの条件では、ストライプ構造は再び横向きに変化した。この構造をFig.6 に示す。高塩濃度で縦のストライプ構造が形成されない原因は、浸透圧の高まりによってメナスカ先端部へ運ばれる粒子移流量が多くなり、液面の不安定性が抑制されるためと考えられる。先端部への粒子移流量の増加による液面の不安定性の低下は、シリカの体積分率を大きくすると縦のストライプ構造ができないことから確認される。なお、本条件下でのストライプの構造は下部でまばらになっている様子が観察されたが、これは粒子と基板の電位低下に伴い粒子が基板に付着したためであると考えられる。

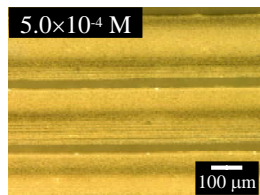


Fig. 6 横のストライプ構造

以上の結果より、縦のストライプ構造は低い体積分率と低いイオン濃度の限られた領域でのみ発現する構造であると考えられる。本構造は SERS 基板への応用が考えられ、今後さらなる検討が求められる。

#### 4.3 ガスケット型ネットワーク状構造

低いイオン濃度領域では、縦のストライプ構造が形成することを 4.2 で示した。その濃度領域よりも 2 桁から 3 桁イオン濃度が高くなると、また異なった現象が見られる。

体積分率  $8.0 \times 10^{-5}$  のコロイド懸濁液に $\text{LiCl}$ 、

$\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CsCl}$ をそれぞれ加えて、イオン強度を  $1.0 \times 10^{-3}$  Mに調整し、ガラス、マイカ、シリコンウェーハの各基板で実験を行ったところ、ガラス、シリコンウェーハにはストライプ構造が形成したが、マイカにはイオン種によって異なる構造が発現した。得られた構造をFig.7 に示す。 $\text{KCl}$ 、 $\text{CsCl}$ では塩を加えていない場合と同様にストライプ状の構造が形成されたが(Fig.7a)、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ ではいわゆるガスケット状のネットワーク構造が形成している(Fig.7b,c)。ガスケット構造をSEMで観察したところガスケット構造は粒子の最密構造で構成されていることが分かった(Fig.7d)。

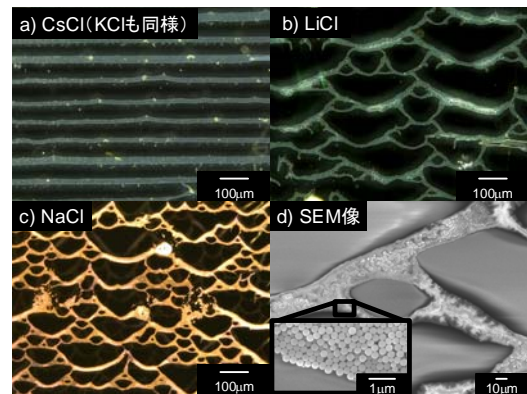


Fig. 7 マイカ基板上に形成される粒子膜

ガスケット構造の形成過程を観察するために、直方体の透明なガラスセルの一面にマイカ基板を固定し $\text{LiCl}$ を加えたコロイド懸濁液を入れ、背面から直接観察を行った。観察結果を Fig.8 に示す。粒子には蛍光シリカ(300 nm)を用いた。a) まず、メナスカスの先端にストライプ状に粒子が堆積し始める。b) その一部が液面の下降に伴って下に引きずられていく。c) 凹んだ部分に粒子が流れ込むことによりカーブ状の構造が形成される。このように、はじめはストライプ状に粒子が堆積するものの、堆積した位置にとどまることができず液面とともに下がっていく様子が観察された。

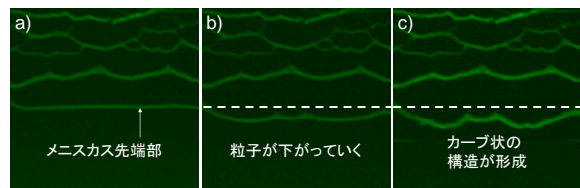


Fig. 8 ガスケット構造形成過程

ストライプ構造が形成される場合、このような変形の過程は観察されなかったため、基板表面での粒子の移動度にイオン種が影響を与えていると考えられる。つまり、粒子と基板の間に働く摩擦力に変化が起きていると考えられる。イオン種による、粒子と基板との摩擦力への影響は 2005 年に Donose らによって報告されている(B. C. Donose *et al.*, *Langmuir* **21**, 1834 (2005))。摩擦力はイオン強度が 1.0 M 程度の条件において、

イオンの水和半径に依存し、Cs>Na>Li の順で減少する。本実験におけるイオン強度はメニスカスの先端部分で水の蒸発に伴って局所的に上昇している可能性があり、この報告は LiCl, NaCl を加えた場合にガスケット構造が形成されるという本実験の結果と符合すると考えられる。さらにガスケット構造がマイカ特有であるという点については、マイカが表面でのイオン交換能を有する事に起因すると考えられ、表面に形成した水和イオンの層が、粒子-基板間の摩擦力を顕著に低下させていると考えられる。

#### 4.4 まとめ

移流集積法を用いたパターン状粒子配列膜の形成過程について検討を行なった。その結果、得られる構造は、粒子濃度・イオン濃度に依存してストライプ状、縦のストライプ、ガスケット構造と多岐に渡ることを示し、さらにそれらの構造形成過程を明らかにした。

形成した構造の工学的な応用例を提示すべく現在も継続して検討を進めている。

#### 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)

① S. Watanabe, K. Inukai, S. Mizuta, and M. T. Miyahara, Mechanism for stripe pattern formation on hydrophilic surfaces by using convective self-assembly, *Langmuir*, 査読有, 25, 2009, 7287-7295

[学会発表] (計 4 件)

- ① 渡邊 哲・三野泰志・宮原 稔, 自己組織化を利用したコロイド粒子のパターン構造形成とその応用展開, 材料化学システム工学討論会 2009, 2009.12.07, 東京大学
- ② 渡邊 哲, 移流集積法を利用した多様な自己組織化粒子膜の発現とその構造制御, 第 41 回化学工学会秋季大会, 2009.09.18, 広島大学 (依頼講演)
- ③ S. Watanabe and M. Miyahara, Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Evaporation-Induced Self-Assembly, ACS, 2009.06.17, New York
- ④ 渡邊 哲・山本尚志・宮原 稔, 移流集積法過程におけるストライプ構造形成の直接観察, 化学工学会第 74 年会, 2009.03.20, 横浜国立大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

渡邊 哲 (Watanabe Satoshi)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号： 80402957