

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	http://hdl.handle.net/10119/11558
Rights	
Description	Supervisor: 下田 達也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

博士学位論文

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

指導教官 教授 下田達也

北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

平成 25 年 9 月

深田和宏

目次

1 章 序論	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 本研究の目的および概要	2
2 章 原理	4
2.1 接触角と表面自由エネルギー	4
2.1.1 表面自由エネルギーと界面エネルギー	4
2.1.2 接触角 ^{7,8,9}	5
2.2 吸着 ¹⁰	7
2.3 溶解 ^{11,12}	9
2.3.1 溶解度の理論 ”likes like likes”	9
2.3.2 Hansen 溶解度パラメータ	10
2.4 分子間相互作用	11
2.4.1 van der Waals 相互作用	11
2.4.2 電荷移動相互作用 ¹⁵	18
2.4.3 水素結合による相互作用.....	19
2.5. 酸塩基相互作用による表面エネルギーの成分わけ ^{16,17}	20
2.6 有機化合物半導体	23
2.6.1 概要 ¹⁸	23
2.6.2 液晶系半導体材料 ^{19,20}	23
2.6.3 ディスコチック(discotic)液晶系半導体材料 ^{19,20,21}	24
2.7 インクジェット式印刷法 ^{22,23}	26
2.8 液滴の乾燥模様の先行研究について.....	28
3 章 ドロップキャストによるポルフィリン 6 量体乾燥パターン作製	30
3.1 実験方法.....	30
3.1.1 液滴乾燥と観測	30
3.1.2 TEM 基板の表面自由エネルギーの測定	31
3.1.3 TEM 基板の表面分析と SAM による表面改質	34
3.1.4 機能性分子溶液の作製	35
3.1.5 溶質と基板との付着エネルギーの見積り	36
3.2 結果.....	38
3.2.1 TEM 基板の表面解析.....	38
3.2.3 SAM 処理による表面改質.....	48
3.2.3 表面状態 vs 濡れ広がり と乾燥挙動	52
3.2.4 析出模様の観測	55
3.2.5 付着力の計算.....	59

3.3 考察.....	64
3.4 結論.....	69
4 章 Wedge 実験によるストライプパターン実験.....	70
4.1 wedge 実験系の考案.....	71
4.2 クサビ(wedge)状液滴の安定性.....	73
4.3 変分原理による wedge 実験系のメニスカス形状の算出.....	74
4.4 実験方法.....	79
4.4.1 ガラス基板-ポリスチレン溶液による wedge 実験.....	79
4.4.2 wedge 実験系による乾燥パターン作製および乾燥模様溶媒依存性.....	81
4.5 実験結果.....	82
4.5.1 ガラス基板-ポリスチレン溶液による wedge 実験.....	82
4.5.2 wedge 実験系による乾燥パターン作製および乾燥模様溶媒依存性.....	86
4.6 考察.....	87
4.7 結論.....	90
5 章 総括.....	91
6 章 今後の展望.....	93
7 章 参考文献.....	95
研究業績.....	98
博士学位論文審査委員.....	100
謝辞.....	101

1章 序論

1.1 研究背景

溶液中での溶質の自己組織化を利用してナノデバイスを作製する研究が世界中の研究機関で活発に行われており、多くの魅力的なナノ構造体が得られている^{1,2}。これらのナノ構造体から実用的なナノデバイスを実現するにはそのような構造体を基板上の定められた位置に精度よく並べる必要がある。その目的のために、溶液の乾燥によって生ずる基板上的乾燥散逸模様を利用して、細線やドット等の規則的な微細パターンを得る試みが多くなされている³⁻⁶。乾燥によって基板上に現れる模様や構造は数 μm から数百 nm オーダの大きさであるので、光学顕微鏡による観測では精度的に限界があり、TEM観測が望ましい。一旦作成したナノ構造体をそのままの形でTEM観測用試料にすることは大変困難なので、それを回避する方法としてTEM観測基板上に溶液を置いてそこに乾燥散逸模様を直接形成させて、自己組織化を研究する研究が多くなされている。この方法は自己組織化によって基板上にナノ構造体を得る研究のひとつの定番になっている。

この方法は乾燥後の微細パターンやナノ構造の直接観測法としては、大変優れた手法であるが、残念ながらいままでも自己組織化を行う基板としての観点からTEM観測基板に関して科学的な研究は一切行われていなかった。したがって基板上の散逸構造の基礎となる溶質やナノ構造体のTEM基板への付着現象は全く研究の対象になっておらず不明のままである。その理由としてTEM基板の小ささのため、その表面特性の計測や改質が困難なことであることが挙げられるが、本質的には付着現象が自己組織化に対して大きな要因となっていることの認識が不足していることが大きな要因と思われる。このことは乾燥現象に関しても同様で、TEM基板のような小さな基板に液滴を滴下して、その乾燥現象を観測することは予期せぬいろいろなパラメータが入りやすく、極めて再現性に乏しいものであり、これまで系統的な研究がなされてこなかった。

1.2 本研究の目的および概要

本論文では、TEM 基板における乾燥による自己組織現象を系統的に理解することを試みた。まず TEM 基板上で繰り広げられるマクロ的な乾燥現象を TEM 基板のみならずそれを支える実験セット全体を系として捉えて乾燥現象の考察を行い、どのような条件が微細パターンの形成に効いているかを明らかにした。次に、いくつかの新しい手法を導入して、溶質が基板に付着するという観点から TEM 基板の解析を詳細に行った。その知見を基にして実際に自己組織化を起こす機能性分子を選び、付着現象に関するパラメータを積極的に変化させて、乾燥による TEM 基板上の機能性分子の自己組織化の制御を試みた。そして、これらの実験から得られた知見より乾燥環境を制御するための実験セットである wedge 実験系を考案、試行し乾燥模様の制御を試みた。

具体的に行ったことを記すと次のようになる。

- (1) 溶液の TEM 基板上での乾燥に関しては、TEM 基板を含む実験セット全体を系として捉えて実験セットの液体配置と乾燥模様の関係を明らかにした。
- (2) 付着現象の理解には、基板の表面自由エネルギーを知ることが不可欠である。基板上に滴化した 3 種類の液滴の接触角を測定すると基板の表面自由エネルギーを算出することができる。しかし、TEM 基板の大きさは $\phi 3\text{mm}$ と小さいので、通常の液滴は使えない。そこで我々は、インクジェットの微小液滴を用いて基板の表面自由エネルギーを計測した。
- (3) 付着状態を変化させるために、TEM 基板の表面を自己組織化単分子膜(SAM)で修飾を行い、表面自由エネルギー、あるいは表面物性の異なった TEM 基板を用意した。
- (4) 付着エネルギーを与える物理化学定数を測定した。液中で溶質分子や構造体が基板に付着する際の Gibbs 自由エネルギー変化(付着仕事 ΔG_{ij})は次のようにならわされる。

$$\Delta G_{ij} = \Delta G_{ij}^{LW} + \Delta G_{ij}^{AB} \dots (1)$$

ΔG_{ij}^{LW} は Lifshitz-van der Waals エネルギー(LW 項)で ΔG_{ij}^{AB} は酸 - 塩基相互作用 (AB 項)によるエネルギーである。前者は積算力であるので比較的遠距離力でありハマカー一定数 A に比例する。後者は表面の電荷移動等が関連している超近距離力

である。LW 項に関しては A を算出するために TEM 基板の表面自由エネルギー解析で得られた値を用いた。それらが分かると Lifshitz の式から LW 項が計算できる。TEM 基板の表面およびその化学状態は SEM、XPS によって解析した。AB 項に関しても同様にインクジェットの液滴による接触角によって算出した。

- (5) 自己組織化を起こす機能性分子を選択し、実験条件を変化させて付着による自己組織化現象の観測と制御を行った。機能性分子として、トリフェニレンコアを持つポルフィリン 6 量体を選択した。これは TEM 基板表面で溶液の slip & stick 現象によるモノレイヤー厚のファイバー状の析出物を形成することが確認されている。
- (6) 溶解法によってポルフィリン 6 量体の γ^{LW} 項、 γ^{AB} 項を推算し、各 TEM 基板の γ^{LW} 項と γ^{AB} 項から ΔG^{LW} 、 ΔG^{AB} 、 ΔG を計算した。その後得られた ΔG^{LW} 、 ΔG^{AB} 、 ΔG と各 TEM 基板に発生した乾燥模様が適合するか検証した。
- (7) TEM 基板での乾燥環境を参考にして、乾燥環境を制御できる実験セットである wedge 実験系を考案し、実験セットにおける液体の形状の理論計算、典型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用いた試行実験、および TEM 基板、ポルフィリン 6 量体-トルエン溶液での試行実験を行った。この実験により乾燥模様制御の可能性を検証した。

2章 原理

ここでは最初に溶液の乾燥によって生じる自己組織化パターンを実験し解析する上で基本とした考え方や基本理論を述べる。この種の自己組織化パターンの研究においてはどのような理論によって現象を取り扱うかは大変重要な前提となる。我々は溶解、溶質の析出、基板への濡れ性(接触角)、溶質の基板への吸着等の現象をギブスの自由エネルギーの変化としてとらえることを基本にして本研究を行った。したがって溶解現象に対しては溶解度パラメータの考えを採用し、濡れ性や吸着現象に関しては自由エネルギー変化を次の式に示すようにファンデルワールス・リフシッツ項の寄与とドナー・アクセプター項の寄与の和としてとらえる考え方に基づいて研究を推進した。

次に本研究で用いた機能性材料、微小な表面自由エネルギーを測定する手法に関して特徴的な点の解説を行う。

2.1 接触角と表面自由エネルギー

2.1.1 表面自由エネルギーと界面エネルギー

液体及び固体の内部に存在する原子は原子同士で結合している。これは原子が単独で存在するよりもほかの原子結合することでエネルギー的に安定することができるからである。図 1 のように表面にある分子は内部のものに比べ 1 つの原子の周りを配位する原子数が減少する。その結果内部にある分子と比べエネルギー的に高い状態になる。つまり表面は内部と異なるエネルギーを持つことになる。これが表面エネルギーとして現れる。また界面においても同様のことが起きる。液体や固体が表面および界面を持つとその境界面に表面エネルギーもしくは界面エネルギーを持つ。液体の場合、この表面における不安定性をできるだけなくそうするため、表面積を小さくしようとする力が働く。これが表面張力として観測される。表面張力と表面自由エネルギーは単位の次元が同じため等価である。これ以降、固体- 気体における表面自由エネルギーを γ_{SV} 、固体- 液体の界面エネルギーを γ_{SL} 、液体- 気体の表面自由エネルギーを γ_{LV} として表す。

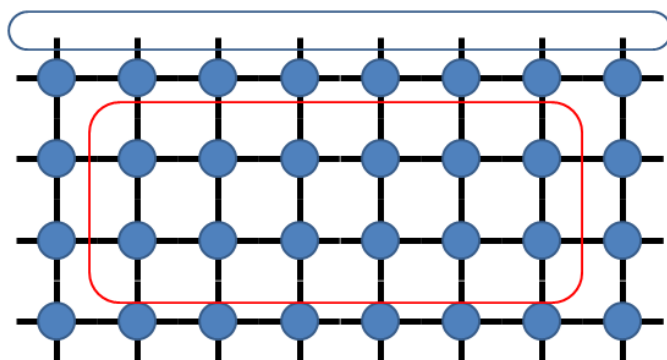


図 1. 表面自由エネルギーの模式図

2.1.2 接触角^{7,8,9}

固体表面のマクロな濡れ性は一般に接触角 θ で評価される。接触角とは図 2 に示すように固体と液体が接している点における液体表面の接線と固体表面がなす角の内液体を含む角度のことである。接触角 θ は Young の式によって以下のように表される。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \dots (2)$$

また、濡れの前後では系においてエネルギー変化が起こると考えられる。このエネルギー変化を

$$\Delta G_{SL} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \dots (3)$$

のように表す。この式は Dupré の式と呼ばれる、エネルギー変化 ΔG_{SL} は付着仕事と呼ばれる。この式より、付着仕事が大きいと濡れたときのエネルギー減少が大きい、つまり、濡れたほうがエネルギー的に有利であることを示している。また Young の式と Dupré の式から

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = -\Delta G_{SL} \dots (4)$$

という式が導ける。この式を Young-Dupré の式と呼ぶ。この式は接触角が大きいほど付着仕事が小さくなる。つまり濡れにくいということを示している。

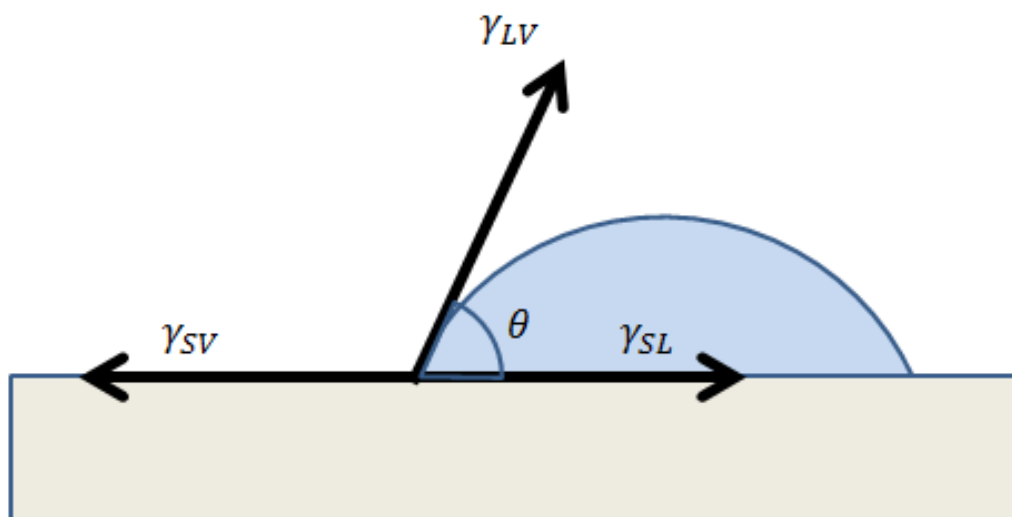


図 2. 接触角測定の様式図

清浄の基板であれば熱力学的平衡状態の θ_E が得られる。しかし表面に物理的欠陥や化学的欠陥があるとき、静的な接触角は固有のものではなくなる。接触角にヒステリシスが生じるようになる。具体的には図3のように液滴を膨らませていくと接触線は動かずに接触角 θ が θ_E を超え大きくなっていく。そして接触線が動き始めたときの θ を θ_A とすると、この角度を前進接触角 θ_A と呼ぶ。この時の接触角の測定の仕方を拡張法と呼ぶ。同様に液滴を吸い出していくと θ がある極限值に達するまでは液滴はしぼみ続ける。そして接触線が動き出した時の角度を後退接触角 θ_R と呼ぶ。この時の接触角の測定方法を収縮法と呼ぶ。また θ_A と θ_R の差を接触角履歴と呼ぶ。

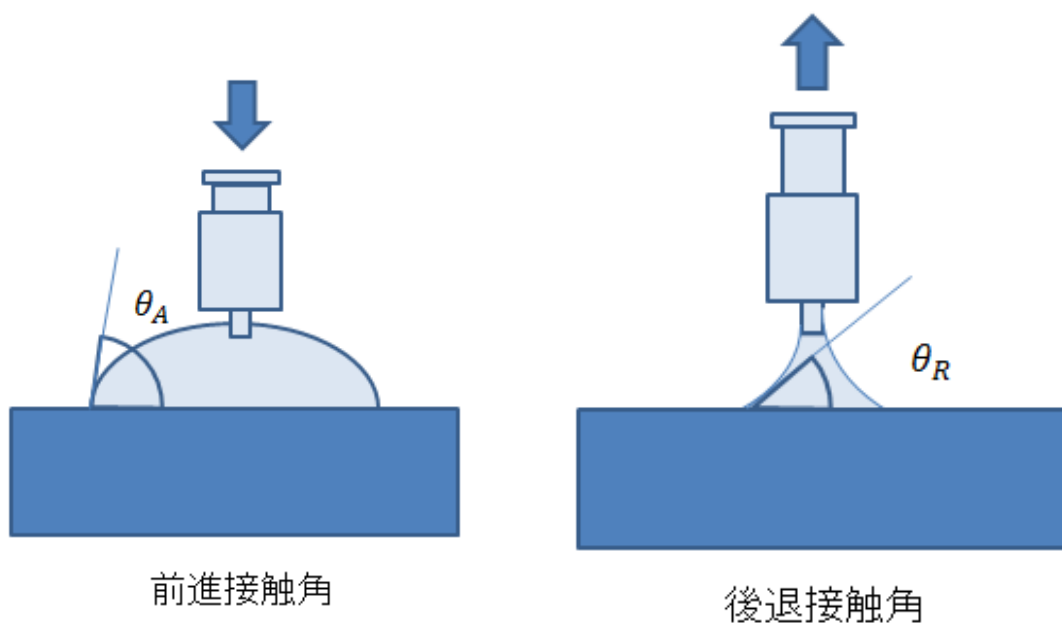


図 3. 接触角履歴の模式図

2.2 吸着¹⁰

気体や溶液が界面に接触し吸着が起こっている場合を考える。界面を接触させる前(図 4(a))と後(図 4(b))を比較すると一部分の気体分子や溶質は気相あるいは液相から界面に取り去られている。これらの分子などは吸着以前には 3 次元空間を移動していたのであるが吸着後は 2 次元空間内かその付近の狭い空間内に束縛されている。熱力学的に表現するとエントロピーの大きな状態からエントロピーの小さな状態へ移ったことになる。

吸着が起こるときは、吸着が起こって平衡状態になることである。平衡状態にない状態がひとりでに変化を起こして平衡状態に近づく場合には常にその状態自由エネルギーは減少してある値に近づく。

定容で吸着が起こる場合には自由エネルギー変化量 ΔF はエネルギー変化量 ΔE エントロピー変化量 ΔS と

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \dots (5)$$

定圧で吸着が起こる場合には自由エネルギー変化量 ΔG は

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots (6)$$

ここで ΔH はエンタルピー変化量であり、 T は絶対温度である。

吸着が起こりうるためには ΔF または ΔG は常に負である。しかも $\Delta S < 0$ であるから ΔE または ΔH は常に負でなければならない。 ΔE ΔH はともに変化に伴う熱の出入り量であり負である時は発熱である。従って吸着現象は常に熱発生を伴う。吸着に伴う発熱量を吸着熱と呼び、吸着した物質によって異なる。固体重量の固体に取り去られた分質量あるいは単位表面に取り付けられた物質量を吸着量と呼び、吸着量 1mol あたりの発熱量をもって吸着熱を表す。

$$\Delta G = G_f - G_i < 0 \dots (7) \dots \text{ギブスの自由エネルギー}$$

$$\Delta S' = S_f - S_i < 0 \dots (8) \dots \text{エントロピー}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \dots (9)$$

$$\Delta H < T\Delta S < 0 \dots (10)$$

$$\Delta H < 0 \dots (11)$$

$$\Delta H = H_f - H_i < 0 \dots (12)$$

$$\therefore H_f < H_i \dots (13) \dots \text{発熱反応}$$

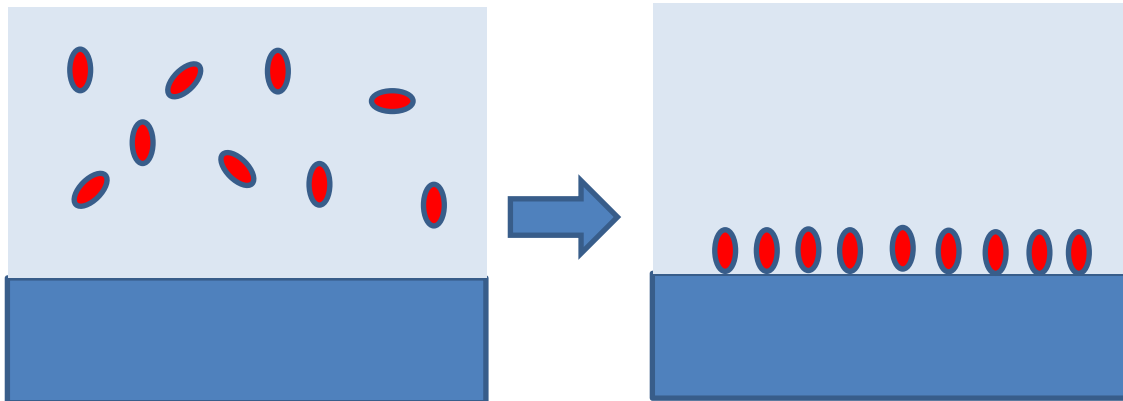


図 4. 吸着現象の模式図

吸着には吸着熱が小さいもの低温側の吸着と吸着熱の大きいもの高温側の吸着があり、低温側の吸着はガス分子と固体表面との物理的引力が原因、高温側の吸着は化学的引力が原因でおくとされている。前者を**物理吸着**、後者を**化学吸着**と呼ぶ。吸着の例として図 5 に金属に対する水素の吸着等圧線を示す。図 5 において低温側の A-B 間の吸着は物理吸着を示し、高温側の C-D 間の吸着は化学吸着を示す。物理吸着はあらゆる組み合わせで発生し、化学吸着は組み合わせ次第では発生しないこともある。

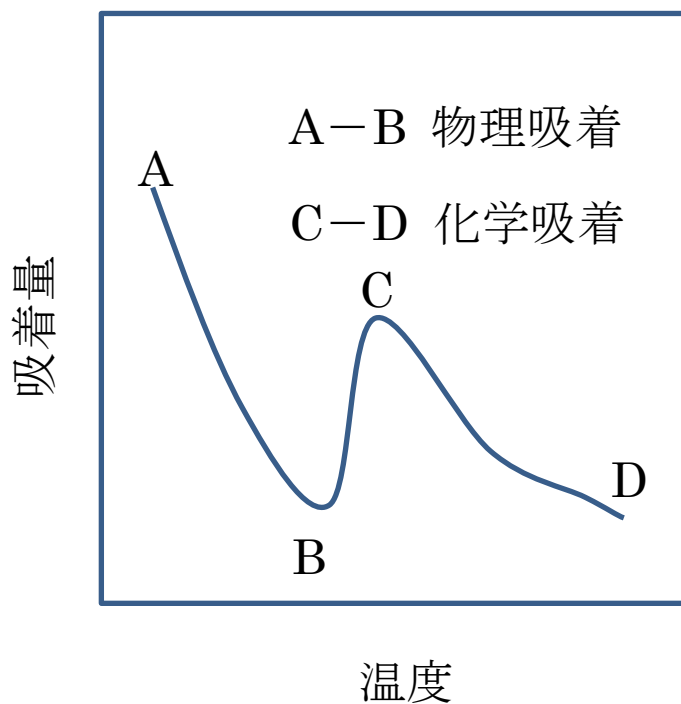


図 5. 金属に対する水素の吸着等圧線

2.3 溶解^{11,12}

2.3.1 溶解度の理論 "likes like likes"

溶媒に溶質を溶解する混合の自由エネルギーは

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots(14)$$

であらわされ、これがゼロかマイナスの時に混合が起きる。その時の ΔH を

$$\Delta H = \varphi_1\varphi_2V(\sigma_1 - \sigma_2)^2 \dots(15)$$

φ : volume ratio σ : SP value

としたときにはじめて溶解度パラメータ(SP 値)の概念が生まれた。SP 値が近いもの同士は ΔH が小さく ΔG がゼロかマイナスになりやすい。そこで似たものは似たものを溶かすという原理が生まれた(Likes like likes)。

$$\sigma = \{(\Delta H - RT)/V\}^{0.5} \dots(16)$$

ΔH : 蒸発潜熱 R : ガス定数 V : 分子体積

一般的には蒸発潜熱から上記の式を用いて SP 値が求められる。

2.3.2 Hansen 溶解度パラメータ

Hansen はこの蒸発のエネルギーを分散項(dD)、分極項(dP)、水素結合項(dH)に分解し3次元ベクトルとしてとらえる考え方を確立した。

3次元の HSP 空間中で良溶媒は球：sphere を形成している。良溶媒は球の内側に貧溶媒は球の外側にくるような最大の球を考えその球の中心を対象物の HSP と定める(図 6 参照)。この球の半径を相互作用半径 R_0 と呼ぶ。

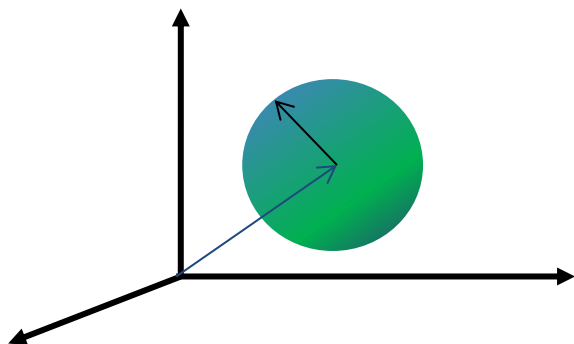


図 6 . Hansen の溶解度パラメータによる溶質の溶解度の表し方

この理論に基づけば、各種溶媒に対する溶解度より HSP の相互作用球を求め、その中心を求めることで HSP を求めることができ、その分散項 δD より溶質の Hamaker 定数を推測できる。

2.4 分子間相互作用

2.4.1 van der Waals 相互作用

(1)分子及び原子間に働く vdW 相互作用

原子や分子は振動や構造により極性を持つ。極性を持った分子は双極子として振る舞う。vdW 相互作用はこれら双極子同士の相互作用が起源となって起こる力である。vdW 相互作用は Keesom 配向力、Debye 誘起力、London 分散力の 3 種類の相互作用で構成される。¹³

$$\mathbf{F}_{\text{vdW}} = \mathbf{F}_{\text{Keesom}} + \mathbf{F}_{\text{Debye}} + \mathbf{F}_{\text{London}} \dots (17)$$

(a)Keesom 配向力($\mathbf{F}_{\text{Keesom}}$)

2 つの永久双極子間に働く相互作用である。永久双極子とは、水分子 H_2O のように分子そのものが極性を持ち常に双極子としてふるまう分子を指す。双極子のベクトルの方向によって斥力にも引力にもなる。温度が上昇すると双極子の向きが無秩序になるためこの力は小さくなる。この相互作用に関するポテンシャルは以下の式で表すことができる。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r})_{\text{keesom}} = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 kT r^6} \dots (18)$$

(b)Debye 誘起力($\mathbf{F}_{\text{Debye}}$)

永久双極子分子が無極性に近づくと永久双極子の極性に応じて無極性分子の極性に変化する。これによって無極性分子も双極子となる。この双極子を誘起双極子と呼ぶ。この有機双極子と永久双極子同士の相互作用のことを Debye 誘起力と呼ぶ。Debye 誘起力のポテンシャルは以下のように表せられる。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r})_{\text{Debye}} = -\frac{u_1^2 \alpha_1 + u_2^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6} \dots (19)$$

(c)London 分散力($\mathbf{F}_{\text{London}}$)

London 分散力は誘起双極子間にも働く相互作用である。原子または分子内の電子は基底状態、絶対零度の時にも振動している。この振動をゼロ点振動と呼ぶ。この現象は原子または分子内の電子が普遍的にもっている性質であり、電子雲のゆらぎに対応する。この振動は電磁場の伝搬を生み出しこれによって近くにいる原子及び分子の双極子モーメントが有機される。また、これと同様なことが双方の原子また

は分子について行われている。これによって、両者が有機双極子となり、London 分散力が発生する。以上のように London 分散力は電子が持つ普遍的な性質に起因する相互作用であるため、大小を問わずすべての物質間において発生する。また Keesom 配向力および、Debye 誘起力と比べると 100 倍以上の強さを持っているため vdW 相互作用は London 分散力に大きく依存しているといえる。分子間に働く London 分散力は以下のように表せられる。

$$E(\mathbf{r})_{keesom} = -\frac{3\alpha_1\alpha_2h\nu_1\nu_2}{2(\nu_1+\nu_2)(4\pi\epsilon_0)^2r^6}\dots(20)$$

(2)巨視的な系における vdW 相互作用¹⁴

分子間に働く vdW 相互作用を平面や球体などの巨視的な系に拡張する場合は、vdW 相互作用を加算力として扱い、系の物質内すべてにおいて体積積分を行えばよい。分子-分子間 vdW 相互作用を

$$w(\mathbf{r}) = -\frac{C}{r^6}\dots(21)$$

と表し、C を比例定数、 ρ を物体内の分子の数密度とすると同じ材料でできた 2 つの平板間に働く単位面積当たりの vdW 相互作用は

$$W(\mathbf{r}) = -\frac{\pi^2 C \rho^2}{12r^2}\dots(22)$$

のように積分できる。

このように vdW 相互作用が巨視的な系で働く場合は、分子分子相互作用のような距離の逆 6 乗則ではなく、逆 2 乗側となる。つまり、vdW 力が巨視的な系で働く場合はクーロン力のような長距離力として作用する。

また一般的に vdW 相互作用は

$$E_{vdW} = A_{Hamaker}D(\mathbf{r})\dots(23)$$

$$D(\mathbf{r}) \sim 1/L^m \dots(24)$$

$A_{Hamaker}$ は Hamaker 定数と呼ばれ系を構成する材料によって決まる定数であり、

$$A_{Hamaker} = \pi C \rho_1 \rho_2 \dots(25)$$

である。

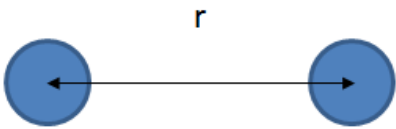
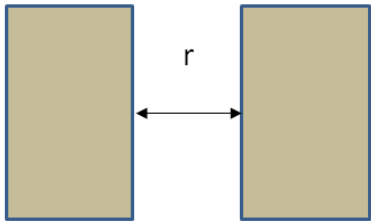
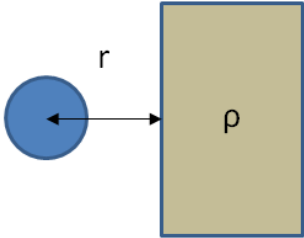
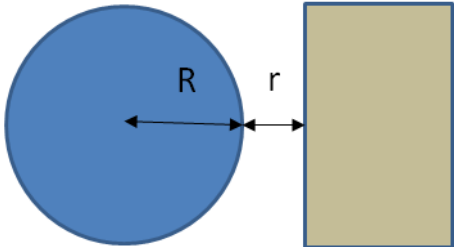
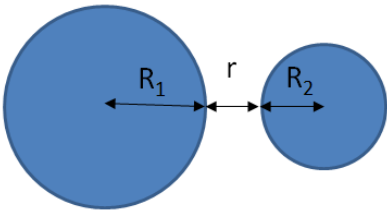
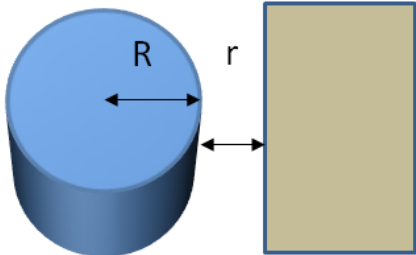
<p>原子-原子間</p>	<p>平面-平面間 単位面積当たり</p>
 $W(r) = -\frac{C}{r^6}$	 $W(r) = -\frac{A}{12\pi r^2}, D(r) = -\frac{1}{12\pi r^2}$
<p>原子-表面</p>	<p>球-表面</p>
 $W(r) = -\frac{\pi C \rho}{6r^3}$	 $W(r) = -\frac{AR}{6r}, D(r) = -\frac{R}{6r}$
<p>球-球</p>	<p>円筒-表面 単位長さあたり</p>
 $W(r) = -\frac{A}{6r} \left(\frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \right), D(r) = -\frac{1}{6r} \left(\frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \right)$	 $W(r) = -\frac{A\sqrt{R}}{12\sqrt{2}r^{\frac{3}{2}}}, D(r) = -\frac{\sqrt{R}}{12\sqrt{2}r^{\frac{3}{2}}}$

図 7. 幾何学関数 $D(r)$ の例

$D(\mathbf{r})$ は距離に依存する関数であり、系を構成する幾何学的な要素によって決定される。その詳細を図 7 に示す。また、このことから Hamaker 定数は vdW 相互作用の大きさを決定しており、非常に重要なパラメータであることがわかる。

しかしながら、巨視的な系への拡張の際に隣接分子の影響を考慮すると、多体問題によって単純な加算性が成り立たなくなり $\pi C\rho_1\rho_2$ では Hamaker 定数が正確に評価できない。この加算性の問題は Lifshitz 理論を用いることで回避することができる。Lifshitz 理論では原子構造は無視され面や球体は連続媒質としてみなされる。そして物質間に働く力は誘電率や屈折率のようなバルクの特徴を用いて導かれる。この理論による唯一の変更は Hamaker 定数の計算方法だけであり、式の関係は維持される。これ以降、この理論体系より導かれた vdW 相互作用を、Lifshitz vdW 相互作用と呼ぶことにする。

(3) Simple Spectral Method による Hamaker 定数の算出方法

物質 3 を挟んで距離 L 離れた平板 1, 2 間の単位面積あたりに働く自由エネルギー $W_{132}(L)$ は、非遅延の Lifshitz 理論によると下記のように表わされる[11,12]。

$$W_{132} = -\frac{A_{132}}{12\pi L^2} \dots (26)$$

ここで A は Hamaker 定数であり、次のように表わされる。

$$A_{132} = -\frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\Delta_{13}\Delta_{23})^s}{s^3} \dots (27)$$

$$\Delta_{kj} = \frac{\varepsilon_k(i\xi_n) - \varepsilon_j(i\xi_n)}{\varepsilon_k(i\xi_n) + \varepsilon_j(i\xi_n)} \dots (28)$$

$$\xi_n = n \left(\frac{2\pi kT}{\hbar} \right) \dots (29)$$

Σ に付いているプライムは $n=0$ の項に 1/2 を掛けることを意味する。 \hbar は Planck 定数、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数である。物質の誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ は数学的取り扱いによって求められた $\varepsilon(i\xi_n)$ という形に置き換えられている。 $S=2$ 以上の項が全体に占める割合はおおよそ 5% 以下であることから、(27)式は下記のように簡略化される。

$$A_{132} = -\frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} (\Delta_{13}\Delta_{23}) \dots (30)$$

このように vdW エネルギーは、Hamaker 定数 A によって記述され、Hamaker 定数 A は $\varepsilon(i\xi)$ を通して物質の性質と関連付けられている。

誘電関数は通常次のように表わされる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \dots (31)$$

ここで ε' が実部、 ε'' が虚部を表す。 ε'' はエネルギーの分散を表し、物質の吸収スペクトルとして観測される。もし吸収が一切ないならば、この項はゼロとなる。可視光領域に吸収がない物質の場合、 ε は屈折率 n と次のような関係となる。

$$\varepsilon(\omega_{vis}) = \varepsilon'(\omega_{vis}) = n^2 \dots (32)$$

ε'' と $\varepsilon(i\xi)$ は Kramers-Kronig の関係式を用いて次のように関連付けられる。

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\varepsilon''(x)}{x^2 + \xi^2} dx \dots (33)$$

Hamaker 定数を決定するためには全周波数領域における ε'' を求めることが重要である。そのためには EELS や VUV による実験データが必要となる。

全周波数領域における ε'' が分からない場合、Ninham と Parsegian によって、SSM (simple spectral Method) による近似モデルが提案されている [13,14]。 $\varepsilon(i\xi)$ は次のように表わされる。

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{f_0}{\xi^2} + \frac{h_0}{g_0 + \xi} + \sum_i \frac{f_i}{\xi^2 + g_i\xi + \omega_i^2} \dots (34)$$

ω_i は固有振動数、 g_i はスペクトルの幅を、 h, f は振動子強度を表す関数である。ここで第1項の 1 は真空の誘電率を表す。第2項は物質が金属の場合に現れる項で自由電子の寄与を表す。第3項は極性物質の回転緩和 (Debye 緩和) による寄与を表す。第4項は物質の赤外以下の周波数における吸収の寄与を表す。この項中で赤外領域の吸収は主に分子振動、紫外領域の吸収は電子振動によるものである。絶縁体の場合 (34) 式は次のように表わされる。

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{1 + (\xi/\omega_i)^2} \dots (35)$$

$$C_i = \frac{2}{\pi} \frac{f_i}{\omega_i} \dots (36)$$

静的誘電率 $\varepsilon(0)$ は次のようになる

$$\varepsilon(0) = 1 + \sum_{i=1}^N C_i \dots (37)$$

$\varepsilon(i\xi)$ を特徴付ける赤外領域と紫外領域の吸収振動数 ω 、振動子強度の関数である C を一つずつ用いると、(37)式は次のように単純化される[15]。

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{C_{IR}}{1 + (\xi/\omega_{IR})^2} + \frac{C_{UV}}{1 + (\xi/\omega_{UV})^2} \dots (38)$$

(35)式、(37)式、(38)式から非極性物質の C_{IR} は近似的に以下のように表わされる。

$$C_{IR} = \varepsilon(0) - C_{UV} - 1 \dots (39)$$

(29)式から分かるように赤外領域における項数は紫外領域における項数よりも一桁程度少ない。加えて非極性物質の場合、 C_{IR} は C_{UV} と比べて無視できるほど小さい。これらの理由から、赤外領域を無視することで(38)式は次のように単純化できる。

$$\varepsilon(i\xi) = 1 + \frac{C_{UV}}{1 + (\xi/\omega_{UV})^2} \dots (40)$$

ここで、 $\xi = i\omega$ と置換すると(40)式は次のようになる。

$$n^2 - 1 = (n^2 - 1) \frac{\omega^2}{\omega_{UV}^2} + C_{UV} \dots (41)$$

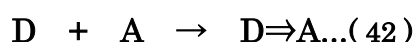
透明な物質では、可視光領域において縦軸に $(n^2 - 1)$ 、横軸に $(n^2 - 1)\omega^2$ をとり、その傾きから ω_{UV}^{-2} が、y切片から C_{UV} が求められる。このplotをCauchy plotと呼ぶ。

これらスペクトルパラメータ C_{UV} 及び ω_{UV} を求めて(40)式によってLondon分散スペクトルを見積もれば、(30)式によってHamaker定数を算出することができる。

2.4.2 電荷移動相互作用¹⁵

電子を与えやすい分子 D と電子を受け取りやすい分子 A が接近すると D の被占軌道と A の空軌道との重なりにより、D と A が接近して相互作用した状態を安定させる。このようなとき D を電子供与性分子(ドナー)、A を電子受容性分子(アクセプター)といい、このような電子供与性分子と電子受容性分子に働く相互作用を電荷移動相互作用という。

電荷移動相互作用などの分子間力相互作用により系内の電子密度分布は変化する。一般的には



といった反応ではドナーからアクセプターに対してある量の電荷移動がおこる。

たとえば図 8 のようにアンモニア分子とフッ素分子が付着したとき、分子軌道計算からアンモニア分子からフッ素分子へ 0.0483e だけ電荷移動が起こることが確認されている。それらの分子内でも、アクセプターであるフッ素原子は 0.0181e 電荷が増加し、ドナーである窒素原子は 0.0362e 電荷が減少する。また電荷密度の変化は原子核の相対位置の変化と関係しており、付着する前後では F-F 結合距離は 10pm 長くなる。N-H 結合も電荷移動の影響を受け、結合距離が増加する。

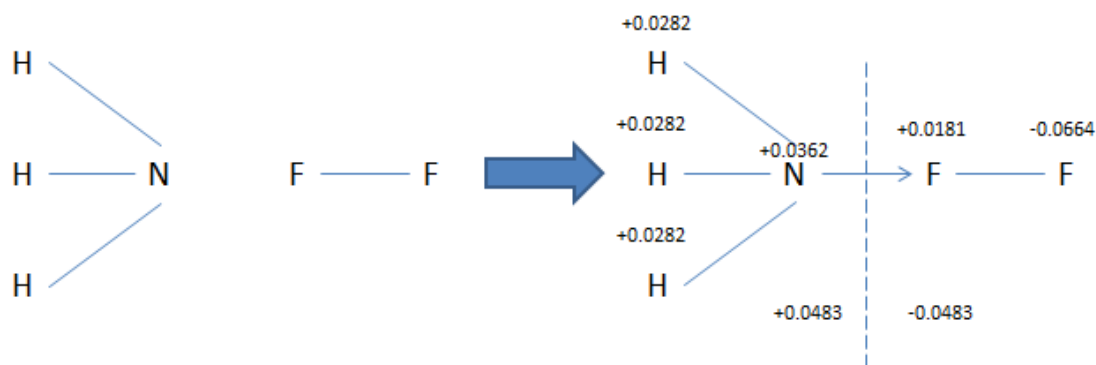


図 8. アンモニア分子、フッ素分子間に働く電荷移動

この構造は元の分子では見られない電子スペクトルを示す。この形の分子化合物を電荷移動錯体と呼ぶ。

2.4.3 水素結合による相互作用

酸素や窒素などの電気陰性度の大きい原子 X と共有結合した水素原子 H が電気陰性度の大きい Y との間であって、 $X-H\cdots Y$ という形で結合することを指す。しかし水素結合供与基 X や水素結合受容基 Y は必ずしも電気陰性度の大きい原子である必要はなく炭化水素や芳香族化合物なども水素結合に関与する。たとえば $C-H\cdots O$ という形の分子間結合を形成することや芳香族環 π 電子が水素結合受容基となりベンゼンなどの芳香族化合物が水と $HO-H\cdots$ ベンゼン(π)という形で分子間結合することが知られている。

このような水素原子を介して作用する分子間引力は実質的に静電相互作用の総和とみなすことができる。電気陰性度の大きい原子 X に共有結合した水素原子 H は正に分極する。これに対し水素結合相手の原子 Y も電気陰性度が大きく負に分極しているので $-H^{\delta+}\cdots Y^{\delta-}$ 間にクーロン力が働く。これが水素結合の主体でありこれに加えて分極した部位間での双極子-双極子、双極子-誘起双極子などの静電相互作用も寄与している。しかし水素結合の実体を静電相互作用だけで説明しきれない事実も数多く報告されており、分散力や電荷移動相互作用なども寄与していると考えられている。

2.5. 酸塩基相互作用による表面エネルギーの成分わけ^{16,17}

Young-Dupré の式(43)より表面張力が既知の液体を使用することで固体接触角から系の付着仕事は計測できる。

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = -\Delta G_{SL} \dots (43)$$

ここで γ_L は液体の表面張力、 θ は接触角、 ΔG_{SL} は付着仕事である。また表面エネルギーは van Oss の理論に従うと(44)のように表せる。

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \\ \gamma^{AB} &= 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \dots (44) \end{aligned}$$

ここで γ^{LW} は分散成分、 γ^{AB} は acid-base 項、 γ^+ は酸塩基相互作用のアクセプターパラメータ、 γ^- は酸塩基相互作用のドナーパラメータである。 γ^{LW} は物理吸着を表し、長距離において優勢となり、 γ^{AB} は化学吸着を示し、短距離において優勢となる。 γ^{AB} はドナー・アクセプターの電荷移動に起因し、その性質は分子構造に依存する異方性を持つ。(43)と(44)より次の方程式を得る。

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}\right) \dots (45)$$

ここで γ_L^{LW} 、 γ_s^{LW} はそれぞれ液体、固体の分散成分、 γ_L^+ 、 γ_s^+ は液体、固体のアクセプターパラメータ、 γ_L^- 、 γ_s^- は液体、固体のドナーパラメータである。

表面張力成分が既知の液体を3種類使用して接触角を測定し、それらを(45)に代入して得られる以下の連立方程式を解くことにより固体の表面自由エネルギー成分 γ_s^{LW} 、 γ_s^+ 、 γ_s^- が求められる。

$$Ax = b \dots (46)$$

$$A = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_1^{LW}} & \sqrt{\gamma_1^+} & \sqrt{\gamma_1^-} \\ \sqrt{\gamma_2^{LW}} & \sqrt{\gamma_2^+} & \sqrt{\gamma_2^-} \\ \sqrt{\gamma_3^{LW}} & \sqrt{\gamma_3^+} & \sqrt{\gamma_3^-} \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} \gamma_1(1 + \cos\theta_1)/2 \\ \gamma_2(1 + \cos\theta_2)/2 \\ \gamma_3(1 + \cos\theta_3)/2 \end{pmatrix}, \quad x = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_s^{LW}} \\ \sqrt{\gamma_s^-} \\ \sqrt{\gamma_s^+} \end{pmatrix}$$

次に、液体の表面張力の成分による誤差を判定するために行列 A の条件数を次のように定義する。

$$\text{cond}(A) = \|A\| \cdot \|A^{-1}\| \quad \dots(47)$$

ここで $\|A\|$ は行列 A のノルム $\|A\|_1 = \max_j \sum_{i=1}^n |a_{ij}| \dots(48)$ である。できるだけ条件数の小さくなる液体の組み合わせを選べば得られる固体の表面自由エネルギーの誤差は小さくなる。

酸塩基相互作用による 2 物質間の付着エネルギーは以下のように記述できる。

$$\Delta G_{ij}^{AB} = -2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \dots(49)$$

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \dots(50)$$

ここで ΔG_{ij}^{AB} は i、j 間の AB 作用による付着自由エネルギー(Free energy of adhesion)、 γ_{ij}^{AB} は i、j 間の AB 作用による界面張力である。

酸塩基相互作用相互作用エネルギーに対する分離距離関数は、平面-平面の配置においては

$$\Delta G^{AB}(D) = \Delta G_{D_0}^{AB} e^{(D_0-D)/\lambda} \dots(51)$$

球-平面の配置において以下のようになる。

$$\Delta G^{AB}(D) = 2\pi R \lambda \Delta G_{D_0}^{AB} e^{(D_0-D)/\lambda} \dots(52)$$

ここで λ は減衰特性長もしくは相関長、 D_0 は最小分離距離、 $\Delta G_{D_0}^{AB}$ は接触時の酸塩基相互作用エネルギー(計算されたもの)、 R は球の半径である。

また、van der Waals 相互作用と酸塩基相互作用によってあらわされる付着エネルギーの総和は

$$\Delta G = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \dots(53)$$

で表せられる。

これを用いて溶質 1、基板 2、溶媒 3 における溶媒 3 を介した溶質 1 と基板 2 の吸着エネルギーを表現する場合、

$$\Delta G_{132} = \Delta G_{132}^{LW} + \Delta G_{132}^{AB} \dots(54)$$

となり、

ΔG_{132}^{LW} については

$$\Delta G_{132}^{LW} = \gamma_{12}^{LW} - \gamma_{13}^{LW} - \gamma_{23}^{LW} \dots (55)$$

$$\Delta G_{132}^{LW} = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right) \left(\sqrt{\gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right) \dots (56)$$

$$\text{もしくは } \Delta G_{132}^{LW} = -\frac{A_{132}}{12\pi D_0^2} \dots (57)$$

と表せ、

ΔG_{132}^{AB} に関しては

$$\Delta G_{132}^{AB} = \gamma_{12}^{AB} - \gamma_{13}^{AB} - \gamma_{23}^{AB} \dots (58)$$

$$\Delta G_{132}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_2^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_2^-} \right) - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_1^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) - 2 \left(\sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) \dots (59)$$

と表せられる。

この時、溶媒を介した溶質-基板間の相互作用は $\Delta G_{132} > 0$ で斥力を示し、 $\Delta G_{132} < 0$ で引力を示す。

また、溶媒を介した溶質と基板の相互作用である γ^{LW} と γ^{AB} は図9のように表せられる。 γ^{LW} は物理吸着を表し、長距離において優勢となり、 γ^{AB} は化学吸着を示し、短距離において優勢となる。 γ^{LW} はvdW相互作用に起因するエネルギーでありその性質は物質に関わりなく存在し等方性をもつ。 γ^{AB} はドナー・アクセプターの電荷移動に起因し、その性質は分子構造に依存する異方性を持つ。

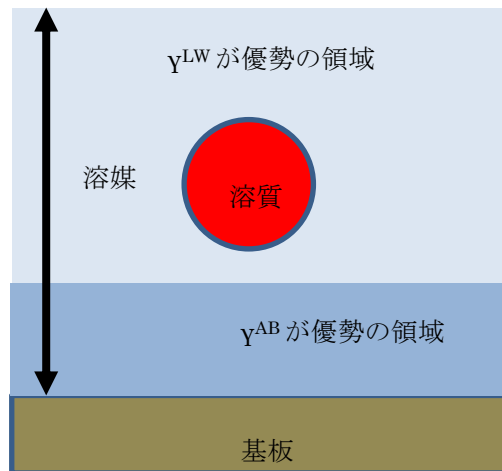


図9 γ^{LW} と γ^{AB} の効力範囲

2.6 有機化合物半導体

2.6.1 概要¹⁸

現在の集積回路の主要材料は Si であり、その微細加工はフォトリソグラフィを用いて作成されており、その微細加工は数十 nm のレベルまで及んでいる。より微細な加工に向けたフォトリソグラフィの次世代技術として極短波長光(EUV)や近接場光を用いることが期待されている。しかしながら「ムーアの法則」によると 2019 年には集積回路上のトランジスタの大きさは原子サイズに達することが予測されており、現在の材料、構造をもつ集積回路では様々な問題が発生するであろう。

そこで次世代デバイスの材料として有機化合物半導体に注目が集まっている。有機化合物半導体を用いたデバイスは分子の自己集合性を利用したボトムアッププロセスによる作製が可能で、そのデバイス作製方法として塗料を塗ったり、プリンターで印刷したりするような「塗布法」が使えること、また有機物は軽量・柔軟などが有機物半導体の大きなメリットとして挙げられる。

現在ではその研究は「有機エレクトロニクス」という分野を作り出すまでに成長し、有機 EL 素子、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池などがすでに実現されている。

2.6.2 液晶系半導体材料^{19,20}

有機半導体の電気伝導においてはホールや電子は基本的に分子状に局在している。従って電荷輸送は分子間の電荷の移動でありその過程は分子集団の性質によって決まる。そのためキャリア移動度は分子一つの性質よりもその凝集状態をより濃密に反映する。この事情は高分子半導体でも同じであり、高分子のミクロ構造、マクロ構造をどのように制御するかということが半導体の電気物性を考えるうえで重要になる。

有機半導体は分子の凝集状態によって二種類に分けることができる。一つ目はベンタセンなどの芳香族化合物に代表される結晶性の半導体とアモルファス半導体である。結晶性の半導体は高いキャリア濃度を示すものの均一な薄膜を作製するのは蒸着などの手法を用いるため困難である。それに対し高分子有機半導体は溶液プロセスを用いることができるため簡単に薄膜が作製できるが得られるキャリア濃度は一般に低い。アモルファス有機半導体で高性能の電子デバイスを作製するためには何らかの構造化が有効であろうと予想される。そのような意味で液晶相での分子の自己組織化による構造化は有効であると考えられる。

液晶相は結晶で見られるような分子配向秩序と液体的な流動性柔軟性を兼ねそろえた相であり分子形状に起因する分子間相互作用の異方性や分子構造に起因するミクロ層分離がその起源と考えられている。多様な構造を持つ有機分子の複雑な

相互作用によって様々な構造を持つ層が出現する。主な層としては棒状分子からなる calamitic 液晶相と円盤状分子からなる discotic 液晶相が知られている。calamitic 液晶においては、液晶分子が一軸配向しただけのネマチック相は流動性がおおきく最も液体的であるが二次元の層構造を持つスメクチック相は蠟状で流動性は低い。スメクティック層内の分子配向秩序が高次になるにしたがい結晶に近づく discotic 液晶でも columnar 相では円盤状分子が一次的にスタックしており一次的な結晶とみなすことができる。

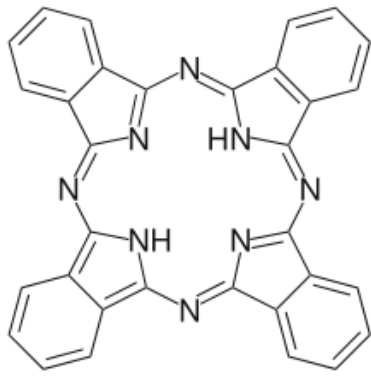
従来の液晶性を物有機半導体の研究で問題になったのは不純物に由来するイオン伝導である。一般にイオン伝導は粘性の低い液体的な系で進行しやすく、一方電気伝導は分子間の分子軌道の重なりを介して進行するため分子のパッキングが密な層で進行しやすい。そこで電気伝導を観測するには粘性が高く分子のパッキングが密なスメクチック相や columnar 相が有利であると推測される。

2.6.3 ディスコチック(discotic)液晶系半導体材料^{19,20,21}

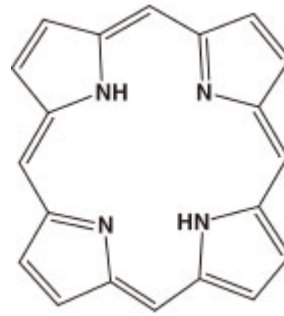
当初、ディスプレイ材料としてなじみの深いネマティック層での電気伝導が検討されたが、不純物に由来するイオン伝導のみが観測されるのみであり高速の電荷輸送を観測するには至らなかった。液晶相において電子伝導を実現するためには分子間の電荷移動速度をより大きくする必要があった。

80年代から90年代にかけてフタロシアニン誘導体(図 10(a))、ポルフィリン誘導体(図 10(b))、トリフェニレン誘導体(図 10(c))のディスコチックカラムナー相などでの電気伝導が検討された。Time-of-flight 法により測定されたそれらの移動度は $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ でありアモルファス半導体としては期待の持てる材料特性を示している。現在はマイクロ波吸収により高いキャリア移動度が測定されているヘキサベンゾコロネン誘導体(図 10(d))を用いた薄膜トランジスタが検討されている。摩擦転写法やゾーンキャスト法を用いて作製されたトランジスタからは p 型、最高移動度 $1 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ という特性が得られている。バルクで得られた移動度とトランジスタから得られた移動度とは違いがみられるがその違いは光学的にはカラムが一軸配向した均一な薄膜が形成しやすいが電気伝導のレベルでは電荷を補足する多くの構造欠陥が半導体層にあるため生じたと考えられている。

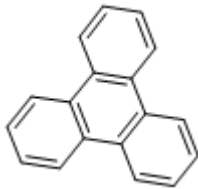
そしてまたリフェニレンをはじめとする平面多環芳香族炭化水素やポルフィリンやフタロシアニン誘導体は超分子的手法の観点からは分子構造の π - π 結合に起因する特徴的なカラム集合体構造を形成しやすいことが広く知られており、ボトムアップ的手法によるデバイス作製の可能性が検討されては始めている。



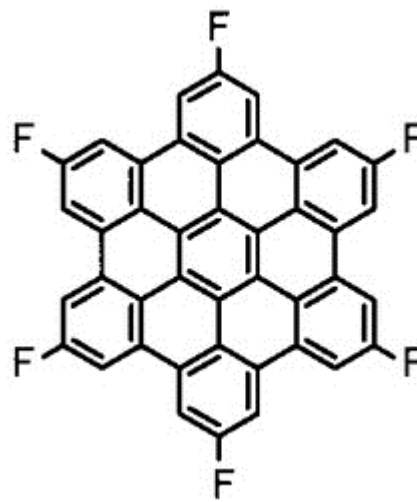
(a)フタロシアニン



(b)ポルフィリン



(c)トリフェニレン



(d)ヘキサベンゾコロネン

図 10. ディスコチック有機半導体材料

2.7 インクジェット式印刷法^{22,23}

インクジェット法を用いたマイクロ液体プロセスは次の工程から構成される。機能性材料を溶液化(インク化)し、インクジェットヘッドでその微小液滴を高精度で作製し、吐出する工程(工程 1)、マイクロ液体を基板上の特定位置に再現性よく着弾させ、そのあとに基板上で表面自由エネルギーを使って微小液滴をパターンニングさせる工程、そして溶媒を乾燥させ固体膜を製膜する工程(工程 3)である。図 11 に全行程を示す。以下で各工程について詳しく説明する。

(1)インク化

インク物性とインクジェットヘッドは相互に深く関連しており、両者が一体となって機能性材料を微小液滴にして吐出させる。吐出される液滴の体積、重さ、吐出速度、吐出角度は常に一定でばらつきが少ないことが望ましい。プリンタ用のインクは水溶性であるがマイクロ液体プロセスは有機溶媒が多用される。インク性能としては低粘度、高い表面張力、ノズル表面で付着・固体化しないことなどが要求され、ヘッドと一体動作を行うためには安定した液滴生成が要求される。

(2)インクジェットヘッド

ヘッドの評価項目としては広い範囲のインク種に対応でき耐溶剤性に優れ使えるインクの粘度領域が広い、液滴を変性させない。などが挙げられる。ピエゾヘッドは熱が発生しないため機能性液体を変性させることがない。インク滴の大きさはピエゾ素子への電圧波形により 2~20pl の範囲で調整できる。

(3)インク滴の生成・吐出現象

インクジェットによるインク滴の生成に関連する研究は早くも 1878 年の Rayleigh の論文による液柱分裂の理論に見られる。1930 年代になり、Weber は Reyleigh の論理に粘性の影響を加えて実用液体に適用可能な指揮を導いた。

インクジェットヘッドは連続式と Drop on Demand 式がある。DoD 式はピエゾの電圧波形制御を細かく行い、インクに正負方向で速度分布を持たせて無理やり液柱をちぎる方法でヘッド内部の構造やノズル表面でのメニスカスの形成条件などが複雑に関連する。

(4)マイクロ液体のパターンニング工程

マイクロ液体を機械的に基板上へ着弾させる工程と着弾後に表面エネルギーを使って自己組織化的に精度よくパターンニングする工程からなる。すなわち液滴のパターンニング現象は機械的なものと表面エネルギーによるものが複合して起こるハイブリッドパターンニングである。従って、機械的な着弾精度がたとえ数十 μm ずれてもミクロ的なパターンニングによって液滴は所望の位置にパターンニングされる。

(5) 溶媒の乾燥による固体膜の形成

微小液滴の場合マクロ液体に比べて体積に対する表面積の比が大きい。このため微小液滴では溶媒の蒸発が劇的に速くなる。

液滴が乾燥する場合、その周囲が基板にピン止めされると乾燥体積を補うため液滴内に中央から周囲へ向かう流れが生ずる。この流れが溶質を搬送する。これは日常的にも「コーヒーの染み現象」として観察される。微小液滴では乾燥が激しいのでこの現象も大きく表れる。しかしながらピン止めがないと溶液は乾燥しながら収縮する場合もある。従って平坦な薄膜を形成するためには表面エネルギーと乾燥条件の両方を制御することが必要になる。現実には液滴の周囲にも液滴が存在するので相互に蒸気圧が影響し乾燥条件は複雑化する。

以上のように、インクジェット印刷法の各工程には溶解、濡れ、乾燥、付着といった分子間力が影響する現象が深く関わっている。そのため各現象への分子間力の影響を研究することはマイクロ液体プロセスの発展にもつながることが期待できる。

本研究においてはインクジェット装置を微細領域の接触角測定を行う微小液滴の作製に用いた。

装置は(株)マイクロジェット製 DropMeasure-800BSC を使用した。ノズルはピエゾ駆動タイプのガラス製単ノズルを使用した。この装置はインクジェットノズルから吐出された液滴が基板に着弾する瞬間をリアルタイムで撮影でき、その画像をソフトウェア(協和界面科学製 FAMAS)で解析することで接触角が得られる。インクジェット液滴の着滴位置精度は±5μm である。

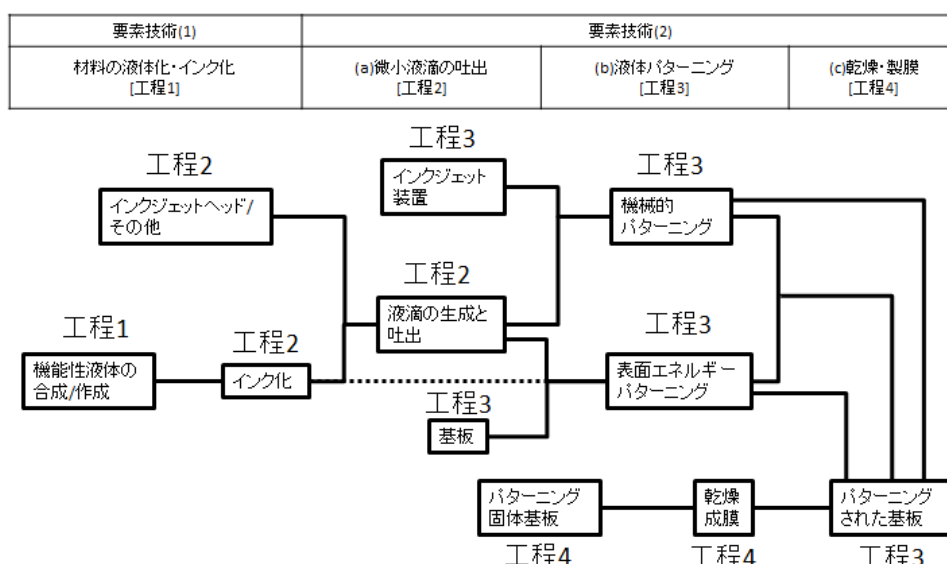


図 11. マイクロ液体プロセスの要素技術とその工程フロー

2.8 液滴の乾燥模様の先行研究について

溶液の液滴を基板にドロップキャストしたときに液体の端部のほうに溶質が集まり、液滴の周りにだけ染みが発生する現象についての研究がDeeganらにより1997年に発表された²⁴。これ以降、溶液の乾燥時の溶質の輸送現象についての研究が活発になりこの現象は「コーヒーのしみ現象」と呼ばれている。この現象は液滴の中の流れと液体が蒸発するときの毛管力から発生する毛管流が原因で溶質が液滴の縁に偏ってしまうと説明付けられている。この毛管流についてはPopovらにより流体力学に基づいた理論的な研究がなされた²⁵。またDoiらにより毛管流と溶液のゲル化を考慮した理論的な研究がなされた²⁶。これらの研究においては主に溶液の乾燥による毛管流の変化と溶液の流動性に焦点が当てられている²⁷。そして溶液の乾燥散逸現象をパターンニングに積極的に利用しようという試みが多数なされている。特に溶質に高分子材料を用い、液体のメニスカス形状や乾燥状態を積極的にコントロールして液体のslip & stick現象を利用することにより周期的なパターンニングができるようになってきている(dewetting processと呼ばれている)。J Xuらはレンズ状のガラスを用いることでポリスチレンやMEH-PPVの同心円状の周期的なパターンを得ることに成功しており²⁸、C.ZhangらはSi基板をディッピングから引き上げることで液体のslip & stick現象を誘発し機能性色素による周期的なストライプパターンを得ることに成功している²⁹。これらの先行研究において溶液についての検証は濃度や溶媒を変えることで、ある程度検証はなされているが、析出基板としてはSi基板やガラス基板のみが用いられている。このことは乾燥散逸パターンにおいての基板の重要性を無視していることを示している。また現状はストライプ状のパターンが形成できたという報告にとどまり、ストライプ間隔やストライプ線幅を能動的に制御するまでには至っていない。

他方、ポルフィリン分子は π 結合によりほかの分子と結合し超分子を形成できることが知られており^{30,31}、自己組織化の観点からも注目を浴びている³²。特に最近ではマイカ基板やTEMグリッド上に溶液を滴下し乾燥させ、発生した自己組織化パターンをAFMやTEMグリッドで観察することが行われている。Hasobeらはポルフィリンをトリフェニレンで連結し6量体としたものの溶液をTEMグリッド上に滴下しTEMにて自己組織化パターンを観察している³³。またR. van Hamernらはマイカ基板上やガラス基板にポルフィリン3量体溶液を滴下して乾燥させ発生した自己組織化パターンをAFMにて観察している³⁴。目覚ましい成果としてはポルフィリンを多環芳香族などで結合したポルフィリン多量体を用いて基板上に乾燥による自己組織化パターンを作製するとストライプ状の集合体が発生することが確認され、特に分子構造を変更すると発生する集合体のパターンも変化することが確認できた。しかし、この制御された自己組織化パターンは基板上で局所的にしか発生せず再現性に乏しい。その原因として自己組織化パターンが発生するための要素の基板と乾燥条件を全く考慮に入れていないためこれらの実験は自己組織化パター

ンの発生は基板の特異点に頼っているためと考えられる。このことより基板と乾燥条件を詳細に検証することで自己組織化パターンを制御することは十分に可能であると考えられる。

上記の研究事例では両方とも基板の要素を考慮していないが、その理由として乾燥現象の複雑さから現象が解析できず、パラメータが絞れていない点あげられる。我々はこのような溶液の乾燥現象を解析するツールとして、濡れ性、付着性、吸着性を統一して扱える分子間力に着目し、特にそれらの現象を定量的に表現できる固体の表面自由エネルギーに焦点を当てた。固体の表面自由エネルギーは **Fowkes** によって提案された³⁵。これは液体における表面張力にあたるもので数種類の液体により接触角測定を行うことで得られる。**Fowkes** によるものは表面張力を分散力成分と極性成分から成り立つとしたものであったが、現在は **van Oss** により酸塩基相互作用を導入したものが提案されている³⁶。これらの方法は測定する液体の組み合わせによって得られる値が異なることが課題であったが **C. Della Volpe** により行列の条件数を導入することである程度正確な値が得られるようになった³⁷。表面自由エネルギー γ^{tot} の成分である γ^{LW} は **van der Waals** 力からくるものであり物質と体積に起因する。 γ^{AB} のエネルギー起源の詳細や量子化学計算による導出方法は未だ明らかになっていないが、このエネルギーは分子構造による異方性を持つため分子構造に起因するものと考えられる。

3章 ドロップキャストによるポルフィリン6量体乾燥パターン作製

3.1 実験方法

3.1.1 液滴乾燥と観測

本節では実験に先立ち、TEM 基板で微細構造を観察するための機能溶液の乾燥パターンの作製方法について説明する。

塗布方法にはドロップキャスト法を採用した。TEM 基板は図 12 に示すネガティブピンセットを用いて、図 13 のように固定した。そしてその表面に上部よりマイクロピペットにて計量した溶液を $20\mu\text{l}$ 滴下した。通常の場合、滴下した液滴は TEM 基板上のみでなく、ピンセットの上にも濡れ広がる。この点は液体の乾燥現象を考える上で大切なポイントである。溶液滴下後、静置し溶媒を乾燥させた。乾燥環境は室温、大気中、開放系である。溶液の乾燥には 5 分間ほど要した。

溶液を TEM 基板上で自然乾燥させた後、作製したサンプルは光学顕微鏡にて乾燥模様全体の形状確認を行った。次に透過型電子顕微鏡観察日立製 TEM H-7100 100kV にてを行い、乾燥模様の分布、その形態と形状を詳しく観測し記録した。



図 12. 実験に使用したネガティブピンセット

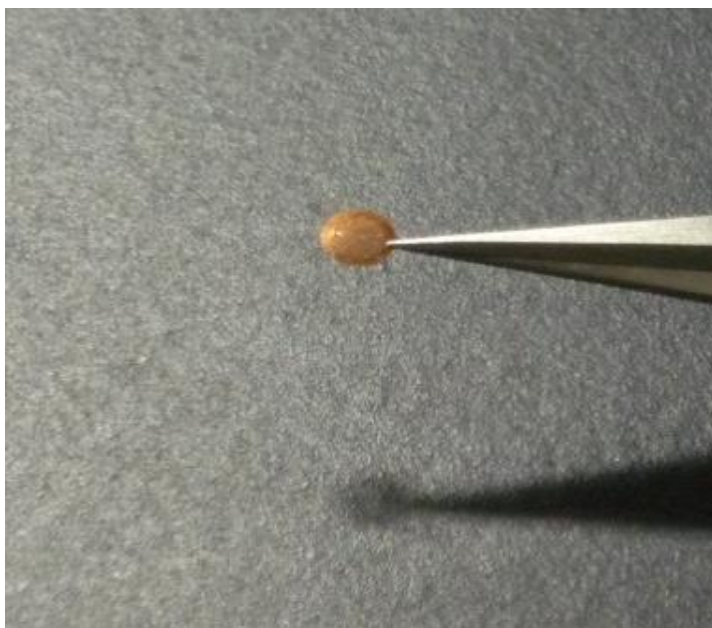


図 13. TEM 用観察基板の支え方

3.1.2 TEM 基板の表面自由エネルギーの測定

基板の表面自由エネルギーは表面張力成分が既知の三種類の液体と基板との接触角を測定することで求めることができる。その際に、液体の表面張力の成分による誤差を判定するために三元連立方程式を解くための行列の条件数を定義して、できるだけ条件数の小さくなる液体の組み合わせを選んだ。この様にすると得られる固体の表面自由エネルギーの誤差を小さくでき、表面自由エネルギー値の精度を高められる。

この様な知見に基づき、表面自由エネルギーを測定する液体としては表面張力成分が既知であり、条件数が 6.28 と最も小さい組み合わせである純水、ジヨードメタン、エチレングリコールを使用した。これらの液体の表面張力の成分を表 1 に示す。

表 1. 使用した三種類の液体の表面張力¹⁶

Liquid	γ^{LW} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	γ^{tot} (mN/m)
water	21.8	25.5	25.5	72.8
Diiodomethane	50.8	0	0	50.8
Ethylen glycol	29	1.92	47	48

これらの液体を用いて TEM 基板の表面自由エネルギーを評価した。各液滴と基板との接触角の測定にはインクジェット液滴を用いた。インクジェット装置には(株)マイクロジェット製 DropMeasure-800BSC を使用した。ノズルはピエゾ駆動タイプのガラス製単ノズルを使用した。この装置はインクジェットノズルから吐出された液滴が基板に着弾する瞬間をリアルタイムで撮影でき、その画像をソフトウェア(協和界面科学製 FAMAS)で解析することで接触角が得られる。撮影動画のシャッタースピードは 100ms とした。インクジェット液滴の着滴位置精度は $\pm 5\mu\text{m}$ である。これらの液体を表 2 の条件で TEM 基板上に吐出し、接触角を測定し、その値から TEM 基板の表面自由エネルギーを測定した。それぞれの吐出時の液滴観察写真を図 14 に示す。

表 2. インクジェット吐出条件

	エチレン グリコール	ジヨード メタン	純水
使用ノズル径 (μm)	90	50	30
ヘッド電圧(V)	110	90	70
パルス(μsec)	100	20	35
液滴直径(μsec)	190	100	80
液滴体積(pl)	28.7	4.19	2.14
液滴速度(m/s)	2.0	1.7	1.4

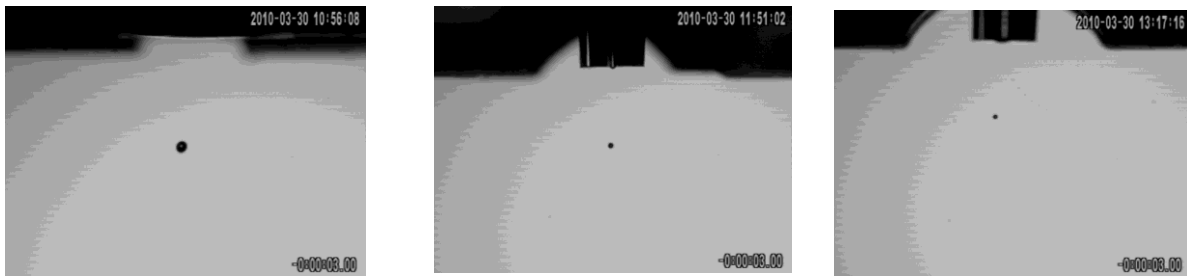


図 14. 吐出直後の液滴観察写真

(a)エチレングリコール(b)ジヨードメタン(c)純水写真上部に見えるのはガラスノズル先端

TEM 基板は応研製フォルムバール支持膜#10-1009 を使用した。その構造図を図 15 に示す。表面自由エネルギーを算出するためには熱力学的平衡状態にある接触角 θ_E を測定する必要がある。しかし液滴の三重線は前進接触角 θ_A と後退接触角 θ_R で表せられる接触角履歴 $\theta_A-\theta_R$ を持って運動することが知られており、この接触角履歴のため正確な θ_E を測定することは難しい。ここでは $\theta_E = \frac{\theta_A + \theta_R}{2}$ とし、接触角履歴 $\theta_A-\theta_R$ を接触角のバラツキとして扱った。まず TEM 基板に対する接触角履歴を伴う各液体の接触角および表面自由エネルギーのバラツキを評価した。前進接触角はインクジェット液滴を連続吐出することにより、液滴の三重線を前進させてその接触角を測定した。後退接触角は液滴が乾燥するときの接触角変化を計測することで行った。そして、この基板の面内ばらつきと、固体間のばらつきを調査した。面内バラツキを評価するために一つの TEM 基板内の表面自由エネルギーの面内分布を測定した。図 16(a)に示すように TEM 基板を 86 個の $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ の領域に分けた。各領域に順次インクジェット液滴を滴下し、接触角を測定した。図 16 (b)

に示すように、各領域には1. 純水、2. ジョードメタン、3. エチレングリコールの順番でインクジェット液滴を1滴ずつ落とし、接触角を測定した。次に、9個のTEM基板を用意して、基板ごとの表面自由エネルギーの面内分布を測定し、基板ごとの特性ばらつきを測定した。この際、1つのTEM基板に対し1滴のインクジェット液滴を用いて10か所の測定を行った。

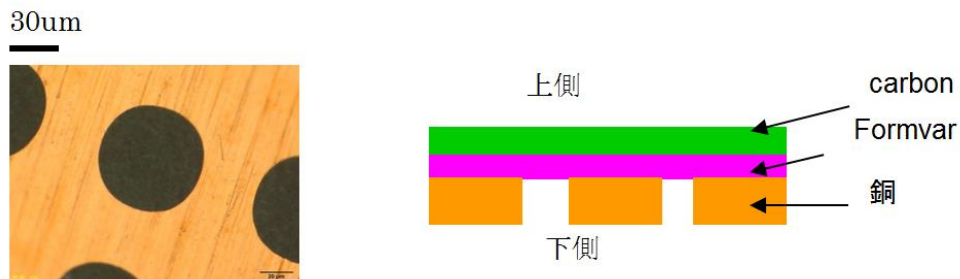


図 15. 応研商事製 TEM 基板の(a)光学顕微鏡写真と(b)断面の模式図

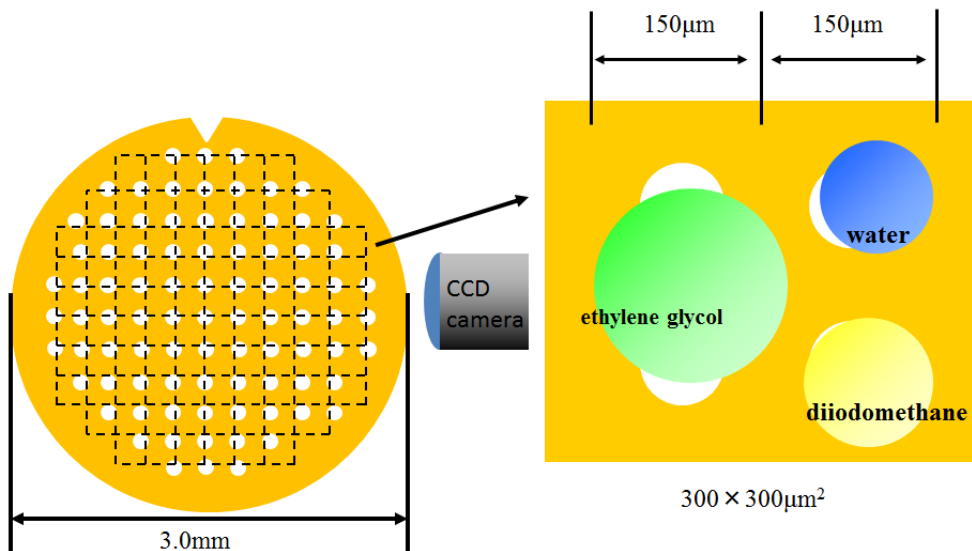


図 16. TEM 基板の接触角の面内分布測定図。(1a) TEM 基板全体図、矢印はインクジェット液滴の滴下方向を示す。CCD カメラで接触角測定を行う。(b)は(a)の一測定ユニット $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ とユニット中の液滴の大きさを示す。

3.1.3 TEM 基板の表面分析と SAM による表面改質

入手した TEM 基板(応研製フォルムバール支持膜#10-1009)の表面状態を知ることとは、溶質の付着やその表面改質を行う上で極めて重要である。TEM 基板の表面は図 15 に示すようにグラファイトでおおわれている。我々は、SEM による表面形態の確認、XPS による表面化学結合の状態、AFM による表面モロロジー及び表面粗さの確認を行いそのグラファイト表面の物理化学的状态を明らかにした。

次に、TEM 基板表面に自己組織化単分子膜(SAM)処理を行うことで表面構造や状態を制御し、表面自由エネルギーとその構成成分を変化させることを行った。使用した SAM は フッ化アルキルシラン (1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilane 図 17 (a)、Hexamethyldisilazane (HMDS)図 17 (b)、Triethoxyphenylsilane 図 17(c)の 3 種類である。自己組織化単分子膜の製膜はすべて化学気相法(CV)で行った。具体的には TEM 観察用基板と上記薬品の前駆体を封入したテフロン製のジャーを 120℃で 2 時間、オーブンにて加熱するという方法である。改質した SAM 表面は、インクジェット法による接触角測定によって表面自由エネルギー測定を行った。また、AFM FFM モード測定を行い SAM の存在と配向性の確認を行った。

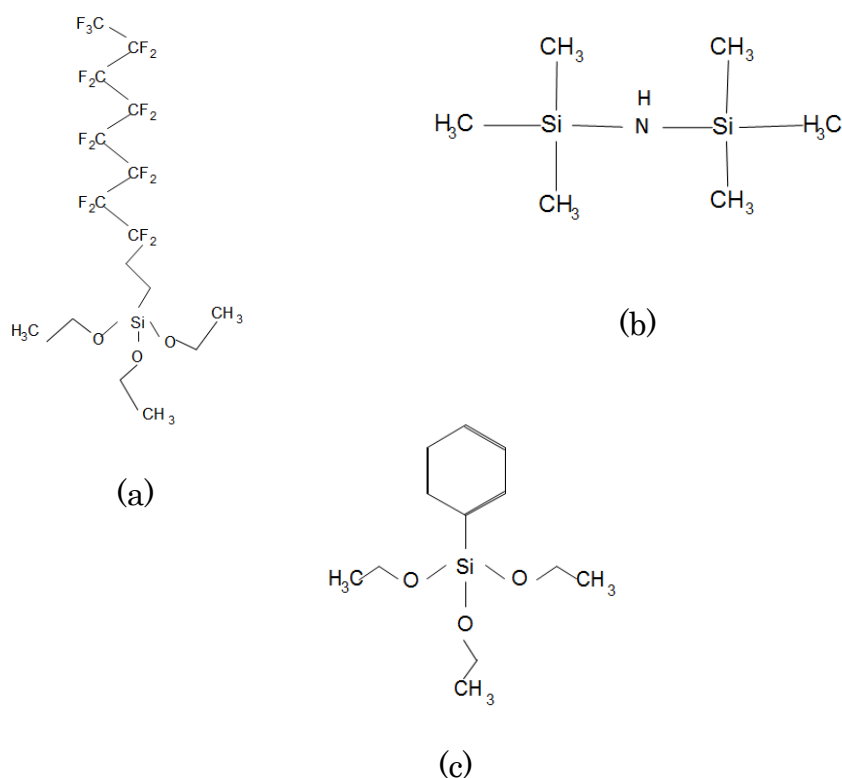


図 17. 使用した SAM の分子構造 (a) FAS-17 (b) HMDS (c) TEPS

3.1.4 機能性分子溶液の作製

自己組織化パターンニングに用いられている材料は高分子^{38,39}、コロイド^{40,41}、低分子^{42,43}など多種にわたっているが、中でも注目されている材料として円盤状の分子形状を持つ多環芳香族飽和炭化水素(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH⁴⁴⁻⁴⁷)とポルフィリン^{48,49}がある。PAHは π - π 相互作用によりスタックし、特徴的なカラム集合体構造をとる。ほかにもポルフィリン分子は超分子形態をとりやすい材料として古くから研究されている。

今回我々は付着現象を詳細に検討するための溶液として、上記2種類の材料を組み合わせたトリフェニレンコアを持つポルフィリン6量体[(H2PAC15)6TPh]を選択した。図18に分子構造を示す。この材料は先行実験によって既にTEM基板上で乾燥に伴うslip & stick現象によりモノレイヤー厚のファイバー状の析出物を形成することが確認されている。その時の、溶媒の種類、溶液濃度、滴下量も最適化されている。その条件に従い、我々は(H2PAC15)6TPhの濃度 $20\mu\text{M}$ のトルエン溶液を作製し、その $20\mu\text{l}$ を図13に示すような実験セットに滴下して乾燥による散逸模様を観測した。

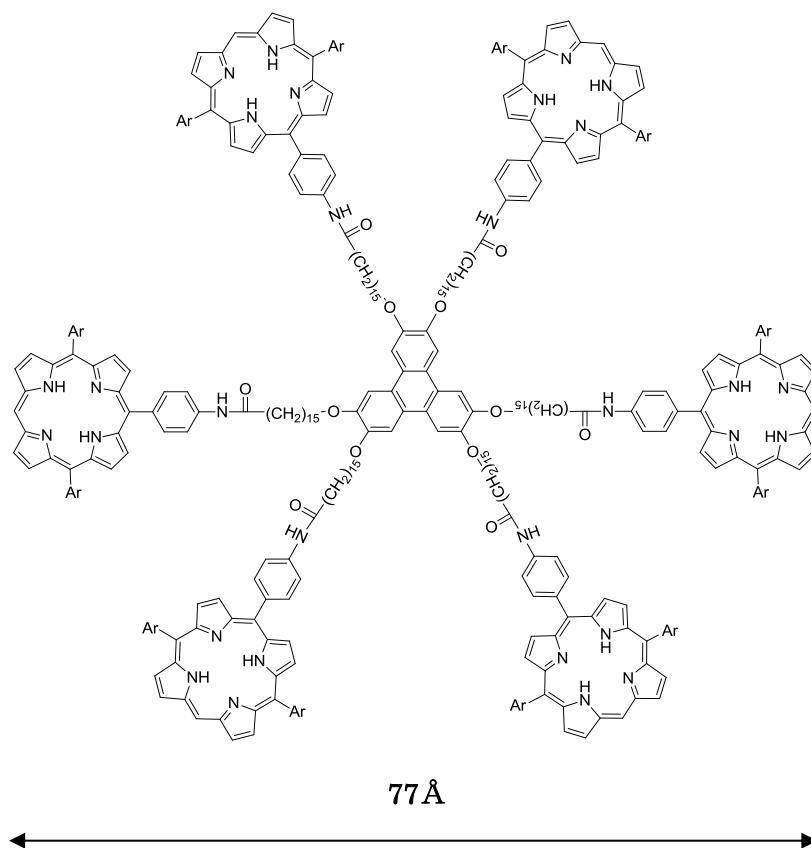


図 18. ポルフィリン6量体[(H2PAC15)6TPh]の分子構造図

3.1.5 溶質と基板との付着エネルギーの見積り

(60)式を用いて、溶質の TEM 基板への付着エネルギー(付着仕事)を見積ることができる。⁵⁰

$$\Delta G_{ij} = \Delta G_{ij}^{LW} + \Delta G_{ij}^{AB} \quad \dots(60)$$

ΔG_{ij}^{LW} は Lifshitz-van der Waals エネルギー(LW 項)で ΔG_{ij}^{AB} は酸 - 塩基相互作用(AB 項)によるエネルギーである。

ここでは特に酸 - 塩基相互作用(AB 項)について述べる。^{50,51} この項は溶質と基板とが密着したときに生ずる相互作用であり電荷移動を伴う結合である。van Oss、Chaudury, Good による vOCG 理論によれば、AB 項は次のように表現される。

$$\begin{aligned} \Delta G_{132}^{AB} &= \gamma_{12}^{AB} - \gamma_{13}^{AB} - \gamma_{23}^{AB} \\ \gamma_{ij}^{AB} &= 2(\sqrt{\gamma_i^+} - \sqrt{\gamma_j^+})(\sqrt{\gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_j^-}) \end{aligned} \quad \dots(61)$$

ΔG を求めるには、 γ のデータとしては材料が三種類あるので、合計 6 つの値が必要になる。このうち、基板の γ_2^+, γ_2^- に関してはインクジェット液滴測定を用いた接触角測定により求められる。溶媒 3 の γ_3^+, γ_3^- に関してはトルエン溶媒の文献値を用いる。

$$\Delta G_{132}^{LW} = \gamma_{12}^{LW} - \gamma_{13}^{LW} - \gamma_{23}^{LW} \quad \dots(62)$$

$$\Delta G_{132}^{LW} = -2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right) \left(\sqrt{\gamma_2^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right) \quad \dots(63)$$

しかしながら、溶質のポルフィリン 6 量体[(H2PAC15)6TPh]は光学測定、接触角測定を行うほどの大きさの結晶を作製することは今のところ不可能であるので、溶解度法によって概算値を見積もった。すなわち、Hansen 溶解度パラメータ(HSP)¹¹ の概念に基づいた溶解度の理論”likes like likes”に基づき、多種類の溶媒に対する溶解度を調査することで分散項 γ^{LW} 、電荷移動項 $\gamma^{AB}(\gamma^+, \gamma^-)$ を推測した。

具体的には HSP の $\delta_D - \delta_P - \delta_H$ 空間を図 19 に示す $\gamma^{LW} - \gamma^+ - \gamma^-$ 空間に適応する。このとき、分散力成分である δ_D を γ^{LW} に、極値項である δ_P と水素結合項である δ_H を電荷移動項 $\gamma^{AB}(\gamma^+, \gamma^-)$ に転用した。そして図 2 にポルフィリン 6 量体の相互作用球を仮定しその中心の座標の取りうる範囲から γ^{LW} 、 γ^+ 、 γ^- を推算

した。

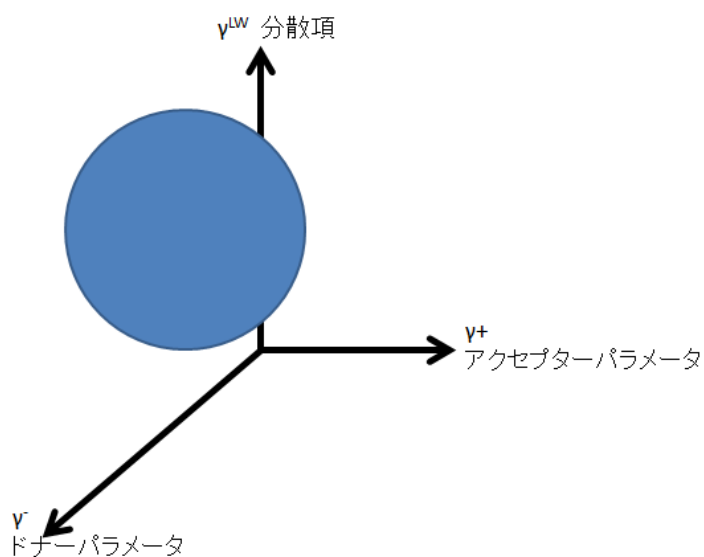


図 19. 分子間力空間

溶解させる溶媒を表 3 に示す。表 3 に示す溶媒に対して、ポルフィリン 6 量体 $100 \mu\text{M}$ を溶解させ、不溶、可溶を判定した。ポルフィリン 6 量体は溶解すると溶液全体をワインレッド色に染めるため、判定は比較的容易である。溶媒の γ^{LW} 、 γ^+ 、 γ^- は文献 50 を参照した。

表 3. 各種溶媒の表面張力とその成分

		γ^{tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	可溶性
		(mJ/m^2)	(mJ/m^2)	(mJ/m^2)	(mJ/m^2)	(mJ/m^2)	
ベンゼン	液体	28.85	28.85	0	0	0.96	○
o-キシレン	液体	30.1	30.1	0	0	0.58	○
p-キシレン	液体	28.9	28.9	0	0	1.8	○
m-キシレン	液体	28.4	28.4	0	0	1.8	○
トルエン	液体	28.5	28.5	0	0	0.72	○
シクロヘキサン	液体	25.4	25.4	0	0	0	×
クロロベンゼン	液体	33.6	32.1	1.5	0.9	0.61	×

3.2 結果

3.2.1 TEM 基板の表面解析

まず入手した状態の TEM 基板(As received TEM 基板、以後 AR-TEM 基板と呼ぶ)の表面解析結果を示す。表面自由エネルギー、表面状態、表面電子状態、を詳細に解析した。

図 20 にインクジェット液滴法によって計測された AR-TEM 基板に対する接触角の経過時間依存性を示す図 20(a)、(b)、(c)はそれぞれ純水、ジヨードメタン、エチレングリコールに対する接触角を示している。また図 21 に接触角の滴下数依存性を示した。

図 20 と図 21 から評価した前進接触角、後退接触角および接触角履歴を表 4 に示す。表 4 には接触角履歴より評価した θ_E とその誤差も記載した。表 4 より TEM 基板は純水に対し、 39.6° と非常に大きな接触角履歴を持っていることが分かった。またこの結果より算出した表面自由エネルギーは表 5 のようになった。表面自由エネルギーにはそれぞれの接触角履歴より算出した測定誤差を併記した表 5 より TEM 基板の表面自由エネルギーは相対誤差 25%であることがわかった。

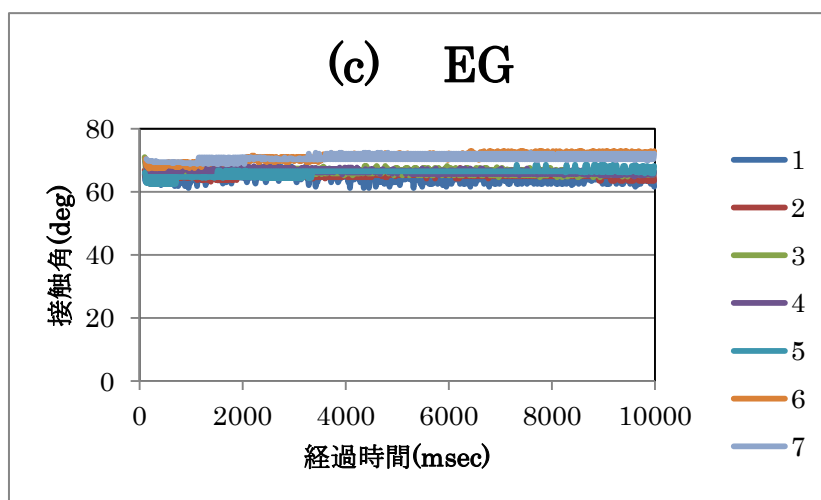
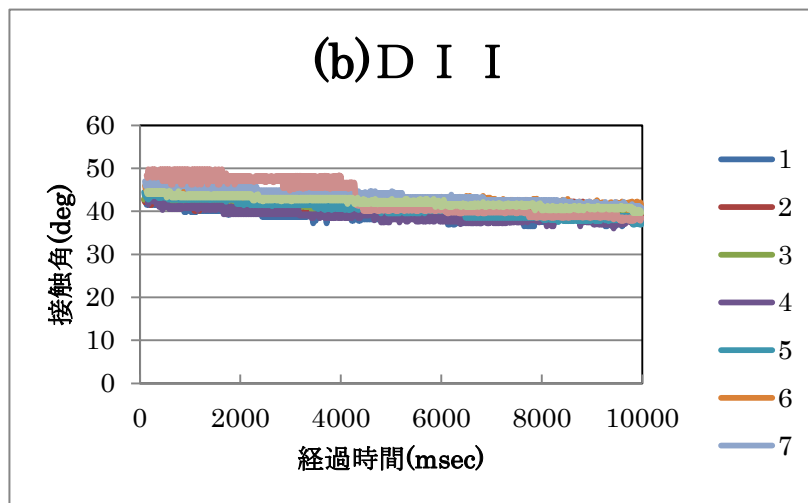
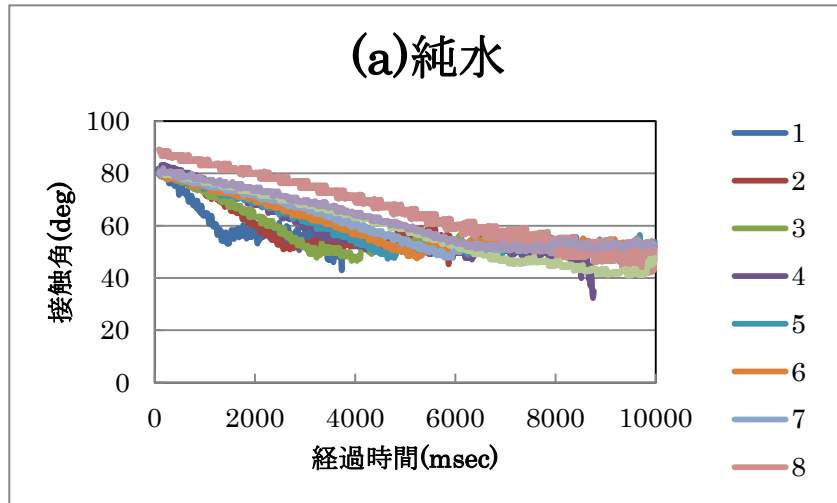


図 20. AR-TEM 基板に対する接触角の経過時間依存性
 (a)純水(b)ジヨードメタン(c)エチレングリコール

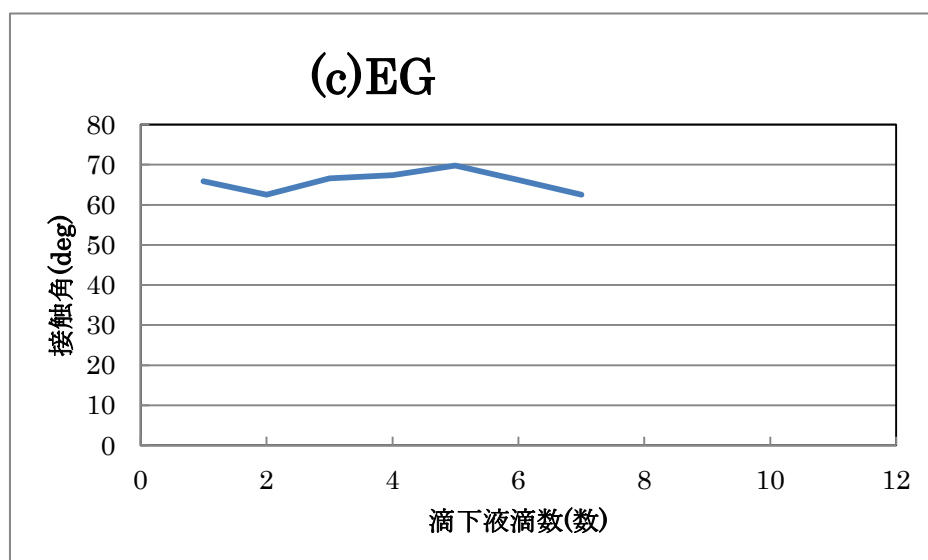
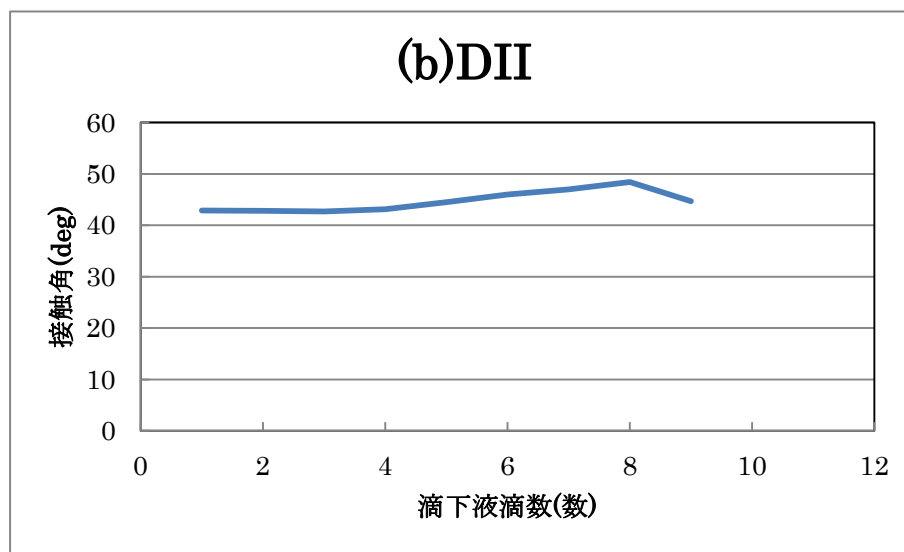
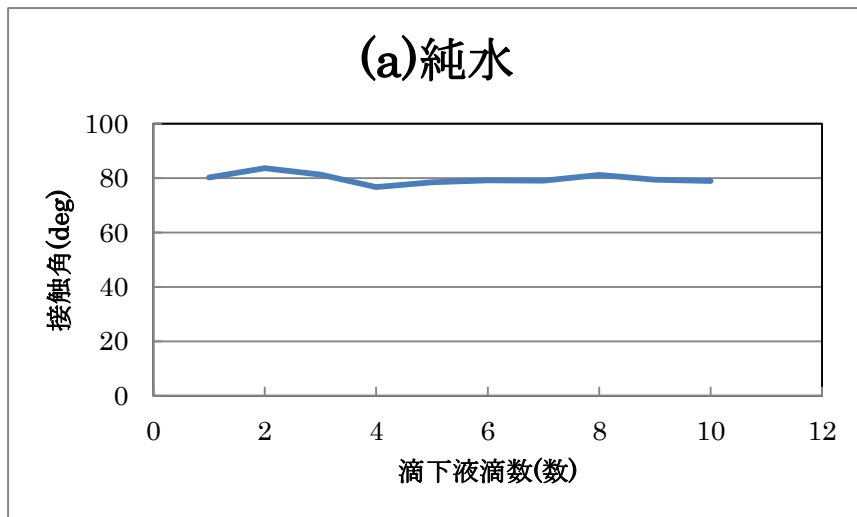


図 21. AR-TEM 基板に対するインクジェット液滴
滴下数 vs 着滴直後の接触角
接触角の経過時間依存性
(a)純水(b)ジヨードメタン(c)エチレングリコール

表 4. TEM 基板の接触角履歴及び平衡状態の接触角

	前進接触角 θ_A (deg)	後退接触角 θ_R (deg)	接触角履歴 (deg)	平衡状態の接 触角 θ_{eq} (deg)
純水	89.2	49.6	39.6	69.4 ± 19.8
ジヨードメタン	48.4	40.0	8.4	44.2 ± 4.2
エチレングリコール	66.5	63.4	3.1	65.0 ± 1.6

表 5. TEM 基板の表面自由エネルギー成分

γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{AB} (mJ/m ²)	γ^{tot} (mJ/m ²)
37.4 ± 2.2	0.964 ± 0.937	30.5 ± 27.0	10.6 ± 9.9	48.0 ± 12.2

図 22 にインクジェット法によって計測された AR-TEM 基板の接触角面内分布を示す。この時の接触角の値はそれぞれの点においての前進接触角 θ_A と後退接触角 θ_R から求めた平衡状態の接触角 $\theta_E = \frac{\theta_A + \theta_R}{2}$ の値のみをプロットした。図 22(a)、(b)、(c)はそれぞれ純水、ジヨードメタン、エチレングリコールに対する接触角分布を表す。接触角の平均自乗誤差は純水 19.8° 、ジヨードメタン 4.2° 、エチレングリコール 1.6° である。

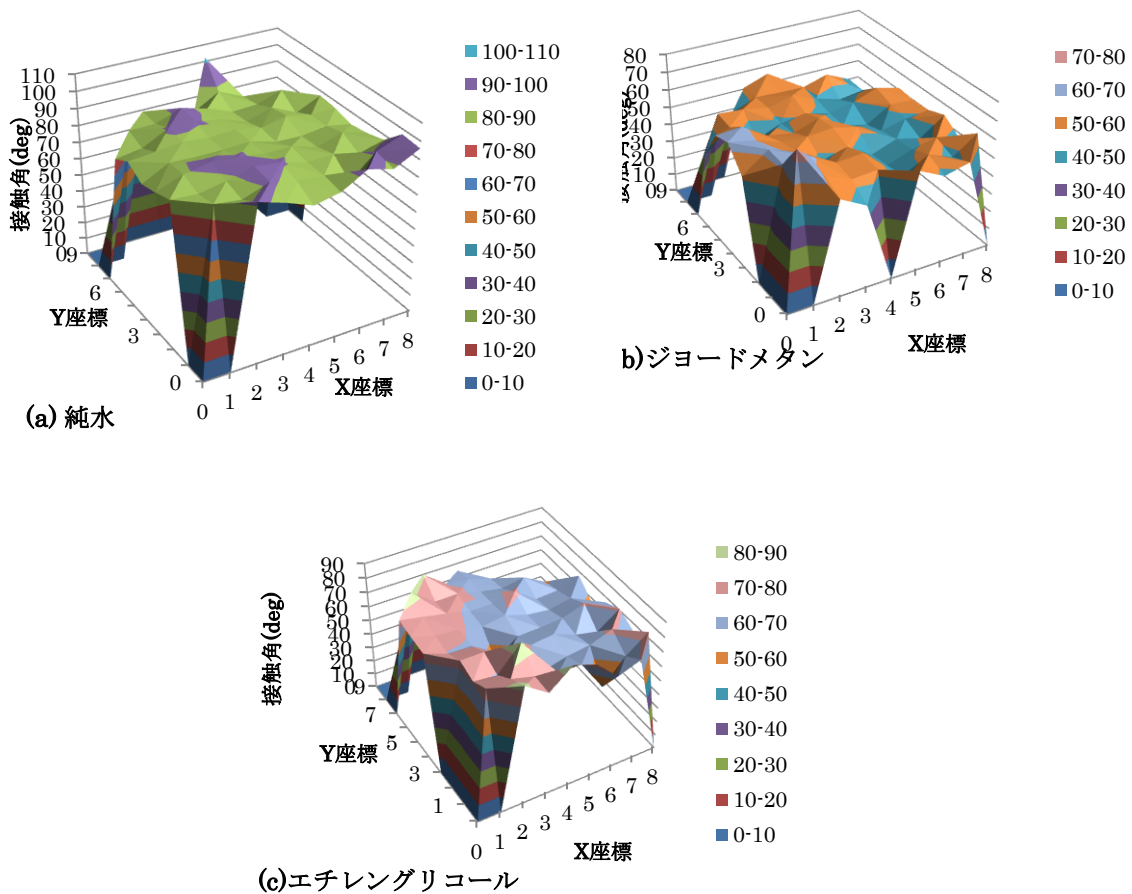


図 22. AR - TEM 基板の接触角の面内分布。

(a)純水、(b)ジヨードメタン、(c)エチレングリコール

この結果を用いて、表面自由エネルギーを算出した。これ以降、表面自由エネルギーは平衡状態の接触角 $\theta_E = \frac{\theta_A + \theta_R}{2}$ から求めるものとする。図 23 に接触角測定結果より算出した AR-TEM 基板の表面自由エネルギー面内分布を示す。図 23(a)は van der Waals 成分 γ^{LW} 、(b)はアクセプター(酸)成分 γ^+ 、(c)はドナー(塩基)成分 γ^- のそして(d) γ^{AB} 成分(e)はそれらをあわせた表面自由エネルギー γ^{total} の分布をそれぞれ表している。 γ^{total} は次式で与えられる。

$$\gamma^{total} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \dots (64)$$

結果として、 γ^{LW} は値の変動の少ない良好な分布を示しているが、 γ^+ と γ^- は変動が大きい。この原因としてジヨードメタンと比較して純水、エチレングリコールの接触角分布の誤差が大きかったことが挙げられる。なぜなら γ^{AB} 項の算出には純水とエチレングリコールの接触角の値を使用するためである。

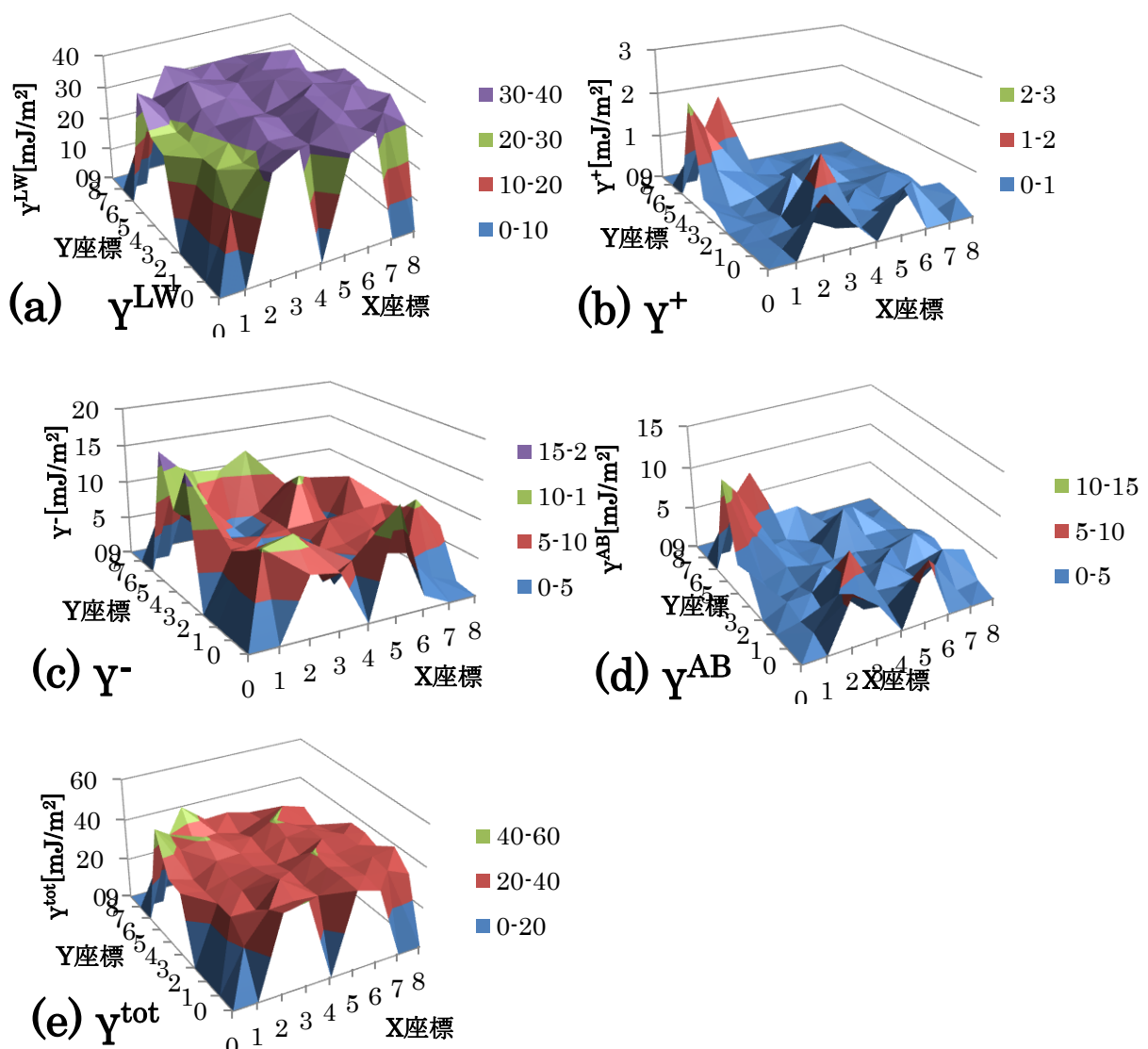


図 23. As received TEM 基板の表面自由エネルギー面内分布
(a) γ^{LW} 、(b) γ^+ 、(c) γ^- 、(d) γ^{AB} 、(e) γ^{tot}

図 24 に AR-TEM 基板中心からの距離による表面自由エネルギーの変化を示す。図 24 より中心からの距離が大きくなるに従い γ^{tot} が大きく変化していることが分かる。全データの平均表面自由エネルギーは $42.86 \pm 6.78 \text{ mJ/m}^2$ であり、変動が少ない中心から $1000 \mu\text{m}$ 以内の値を平均すると $42.67 \pm 5.33 \text{ mJ/m}^2$ となる。AR-TEM 基板の周辺部の誤差が大きい原因として、外周部はピンセットで扱うためカーボンメンブレンが傷つきやすいことなどが挙げられる。これ以降 TEM 基板を測定するときは値の変動の少ない中央部分の 10 点の平均を測定値とすることにする。

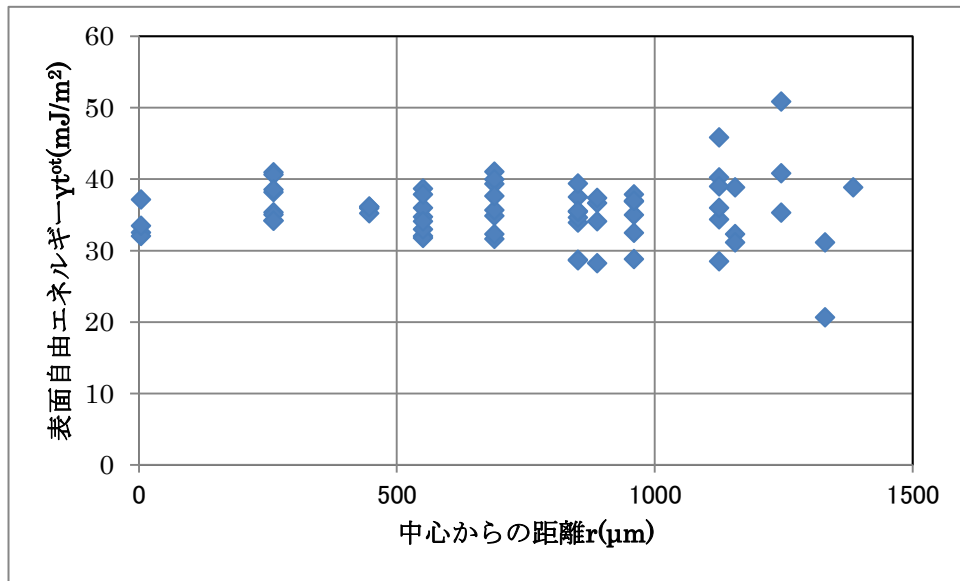


図 24. As received TEM 基板の表面自由エネルギー(γ^{total})の動径方向の面内分布

このようにして詳細に測定された AR-TEM 基板の表面自由エネルギーと各成分を表 6 に示す。ばらつきの少ない中央部分を真値として表面自由エネルギーを解析すると、 $\gamma^{\text{AB}}=8.74 \text{ mJ/m}^2$ であり、表面自由エネルギーの 20% を占める。このことから AR-TEM 基板の表面自由エネルギーは van der Waals 項(γ^{LW})だけでなく AB 項も無視できないことがわかる。

表 6. AR-TEM 基板の表面自由エネルギー成分

		$\gamma^{\text{LW}}[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^{\text{I}}[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^{\text{V}}[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^{\text{AB}}[\text{mJ/m}^2]$	$\gamma^{\text{tot}}[\text{mJ/m}^2]$
全体部分 (n=73)	平均	33.13	0.94	29.22	9.73	42.86
	平均自乗誤差	3.30	0.90	5.62	5.46	6.78
ばらつき少部分 (n=30)	平均	33.93	0.78	27.36	8.74	42.67
	平均自乗誤差	2.52	0.68	3.68	4.15	5.33

次に AR-TEM 基板の表面状態の分析結果を述べる。図 25 に AR-TEM 基板の SEM 像を、図 26 に AFM(キーエンス製ナノスケールハイブリッド顕微鏡)による AFM トポ像を示す。図 25、図 26 に示すように SEM と AFM の両方の観察から AR-TEM 基板の表面は十数 nm のレベルでは平坦であることが確認できた。また AFM で計測した表面粗さ RMS 値は 1.6nm であり、ポルフィリン 6 量体モノレイヤーを区別するのに十分な平坦性を持っていることが明らかにできた。また FFM 像を図 27 に示す。図 27 からは TEM 基板表面が直径数ナノ nm 程度のグレインで構成されていることが確認できた。

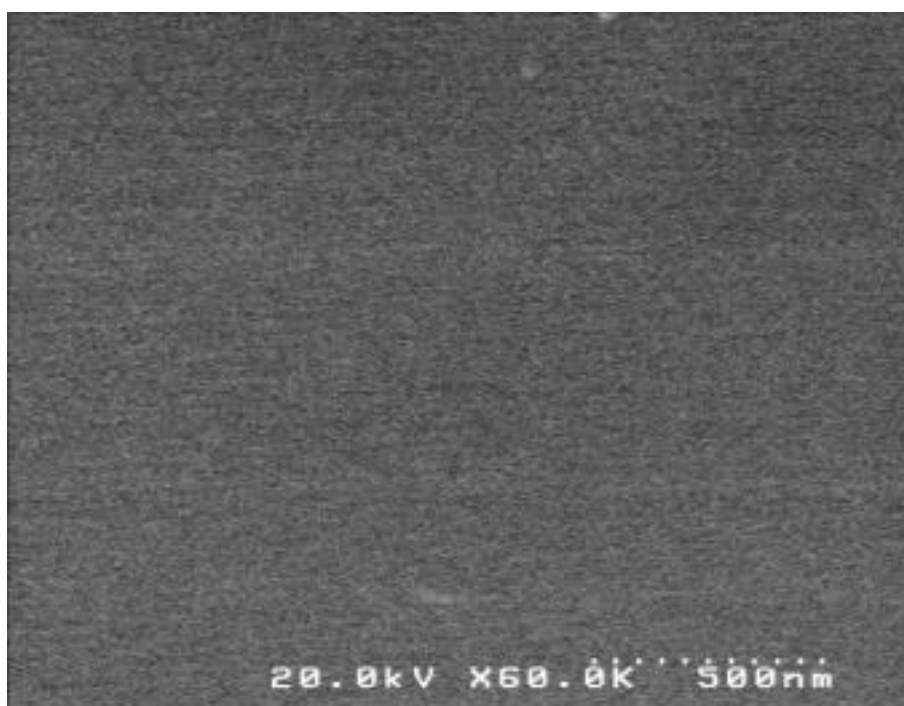


図 25. AR TEM 基板表面の SEM 像

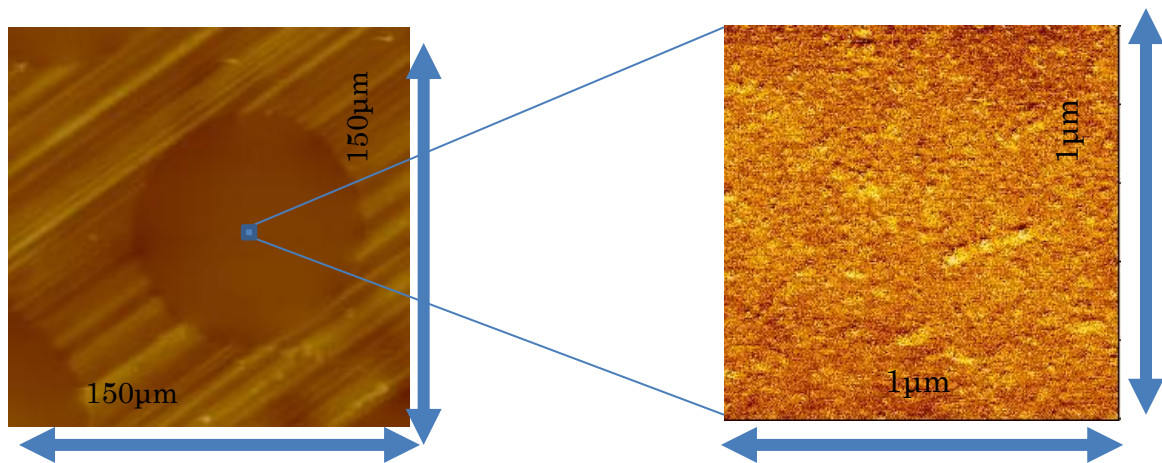


図 26. As received TEM 基板表面の AFM-Topo 像

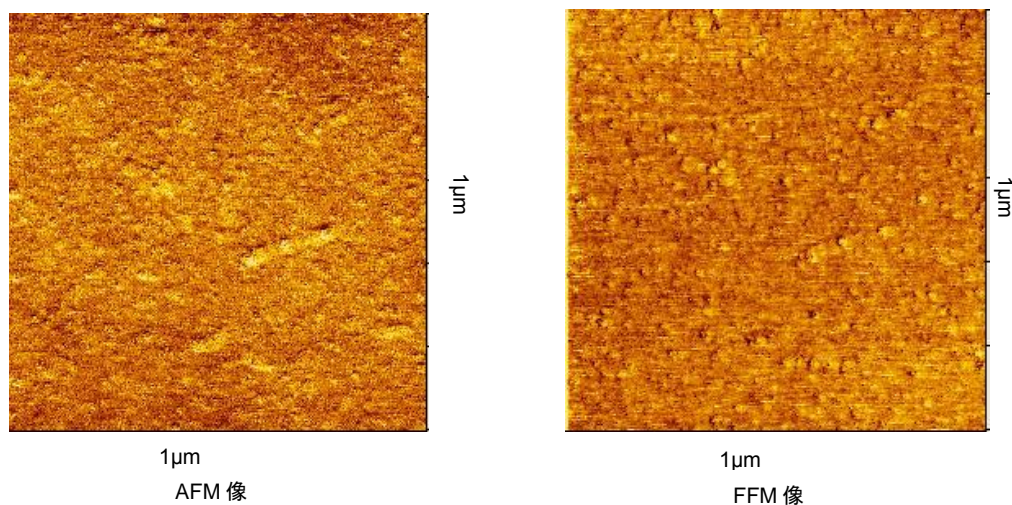


図 27. . As received TEM 基板表面の AFM-Topo 像と FFM 像

次に AR-TEM 基板の表面の電子状態を調べた。図 28 に AR-TEM 基板とグラファイト基板の XPS スペクトルを示す。図 28 よりこれらの基板のスペクトルは 284eV 付近である C1s と 534eV 付近にある O1s のピークのみがはっきりと表れている。図 29 にそれぞれの基板の C1s の詳細を示す。文献 53 を参考にしてピーク分離を行ったところ図 29 のように表せられた。ここから求められた sp^2/sp^3 比を表 8 に示す。 sp^2/sp^3 比は 3 種類の基板とも同じように sp^2 が 70%ほどの割合を占めている。このことから AR-TEM 基板表面はグラファイト基板と同様の化学的特性を持っていることが確認できた。図 30 に O1s のピーク分離を行った結果を示す。そしてこの成分比を表 9 に示す。ピーク分離は文献 54 を参考にした。この結果からもグラファイトと TEM 用観察基板が同様の化学特性を持っていることが確認できた。XPS の分析結果から AR-TEM 基板表面はグラファイト基板と表面とほぼ同様な電子状態にあることが分かった。

表 7. XPS C1s ピーク

基板	O=C(%)	O-C(%)	O-H(%)
Graphite	52.21	36.80	10.98
Ted pella	55.63	35.76	8.61

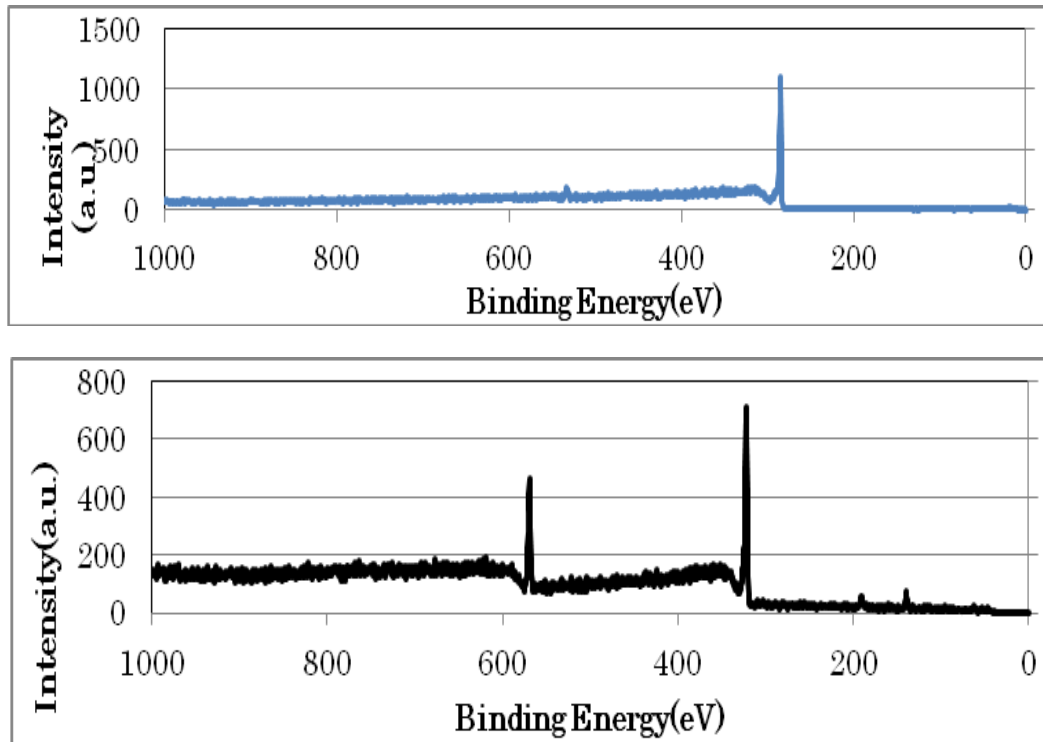


図 28. XPS サーベイ。(a)グラファイト基板、(b)AR-TEM 基板(応研製)

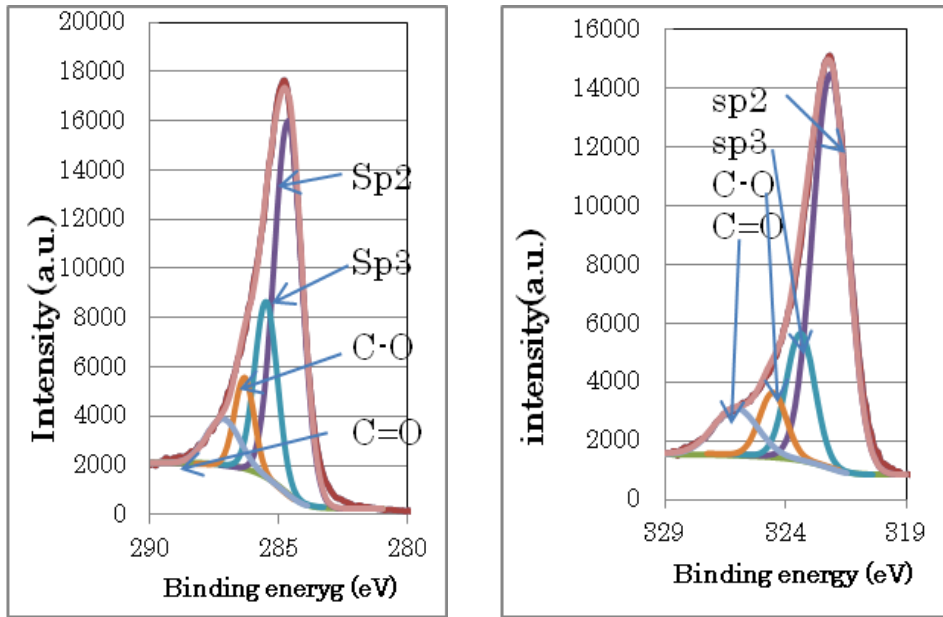


図 29. XPS C1s ピーク。(a)グラファイト基板、(b)AR-TEM 基板(応研製)

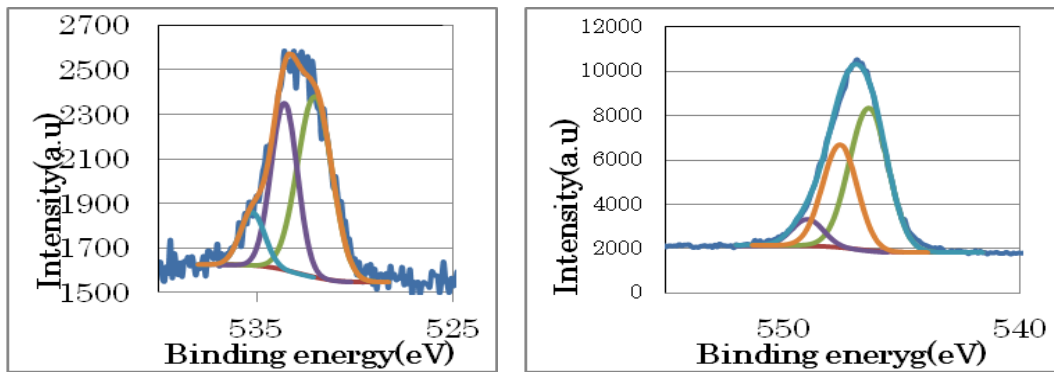


図 30. XPS O1s ピーク。(a)グラファイト基板、(b)AR-TEM 基板(TEDPella 製)

表 8. XPS C1s ピーク

基板	各結合基の含有率				炭素の状態	
	sp ² (%)	sp ³ (%)	C-O(%)	C=O(%)	sp ² /C(%)	sp ³ /C(%)
Graphite	58.67	22.37	10.20	8.76	72.40	27.60
Ted pella	55.95	24.05	10.71	9.29	69.94	30.06
応研	65.38	17.03	8.11	9.48	79.34	20.66

表 9. XPS O1s ピーク

基板	O=C(%)	O-C(%)	O-H(%)
Graphite	52.21	36.80	10.98
Ted pella	55.63	35.76	8.61

3.2.3 SAM 処理による表面改質

AR-TEM 基板表面を三種類の SAM を用いて表面改質を行った。インクジェット
の液滴による接触角測定によって求めた SAM 処理した TEM 基板の表面自由エネ
ルギー成分を表 10 に示す。表 10 には、比較として AR-TEM 基板の値も載せて
ある。まず、FAS-17 処理した基板(以後 FAS-TEM 基板と呼ぶ)は 35.5 mJ/m^2 から
 12.0 mJ/m^2 へと大きく表面自由エネルギーが下がり、撥液性の表面に改質された。
HMDS 処理した基板(HMDS-TEM 基板)は、AR-TEM 基板に較べて γ^{LW} 成分は殆
ど変化はないが、 γ^{AB} 成分が 2 倍ほど大きくなっている。また、トルエン溶液との
接触角が大きくなっており撥液性が増している。TEPS 処理した基板(TEPS-TEM
基板)は AR-TEM 基板に較べて γ^{LW} 成分と全表面自由エネルギー γ^{tot} は殆ど変化が
無いが、 γ^{AB} 成分が 8 倍も大きくなっているのが特徴である。また FAS 処理と TEPS
処理の関しては SAM 処理を行うことにより接触角履歴が小さくなったため、接触
角の測定値のバラツキが小さくなった。

表 10. 種々の TEM 基板の表面自由エネルギー成分

	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^{tot} [mJ/m ²]	ハマ カー 定数 × 10 ⁻²⁰ J	溶液 との 接触 角
AR-TEM	37.4±2.2	0.964±0.94	30.5±27.0	10.6±10.0	48.0±12.2	7.85	9.5
FAS 処理	9.89±1.85	0.115±0.111	9.22±5.45	1.89±1.64	12.0±3.3	2.08	59.8
TEPS 処理	28.5±1.12	0.394±0.316	19.3±9.0	5.36±3.56	33.9±4.7	5.98	32.2
HMDS 処理	29.5±0.1	2.92±2.1635	37±34.5	20.5±17.7	50.0±17.7	6.2	10.1

一般的に、シラン系の SAM はグラファイト表面には極めて化学結合しづらいこ
とが知られている。しかし、SAM 処理した基板の表面は大きく改質されているこ
とが分かった。これは、SAM 分子がグラファイト基板上で化学結合していること
を示唆している。SAM 単分子膜の観測には、FFM が極めて有効であることを我々
は以前に確認しているので、TEPS-SAM を FFM で測定した。結果を図 34 に示す。
比較のためにガラス基板上の TEPS 単分子膜も同時に示してある 図 34 (a)は
TEM 基板上、(b)はガラス基板上の TEPS 単分子膜である。両者ともにステップ構
造が観測されているが、ガラス基板上の方が明瞭にパターンが現れている。表面エ
ネルギーの測定と FFM の観測結果からより、グラファイト基板上に TEPS 単分子
膜が形成できていることが確かめられた。しかし、ガラス基板上に形成した場合に
比べると膜質は低下しているように推測される。

加えて、FAS-TEM 表面の XPS 測定の結果を示す。図 35 に XPS サーベイの測定結果を、図 36 には C 1s ピークの測定結果、図 37 には AR-TEM と FAS-TEM の O 1s ピークをそれぞれ表す。

図 35 より AR-TEM 基板の XPS サーベイでは得られなかった F 1s や Si 2s、Si 2p のピークが確認できることから FAS-17 分子が付着していることが確認できる。

図 36 より、C 1s ピークは 286、289.5、292.6、294 を中央とする 4 種類の結合エネルギーから成っていることがわかる。それぞれの結合エネルギーは C-C、C-O、CF₂-CF₂、CF₂-CF₃ を表している。(CF₂-CF₃)ピークと(CF₂-CF₂)ピークの比が実際の FAS-17 分子の CF₃/CF₂ と適合していないため、FAS-17 分子は TEM 基板上で CF₃ 基を上方に向けて配向していると示唆される。これは図 31 の結果を裏付ける。図 32 に AR-TEM 基板と FAS-17 基板の O 1s ピークを示す。図 33 では AR-TEM 基板上と FAS-17 基板上で O 1s ピークが変化しており、これは FAS-17 分子がグラファイトへ化学結合していることを示唆している。これらのことから FAS-17 分子がグラファイトの O-H 基と加水分解して TEM 基板上に化学結合していると考えられることができる。

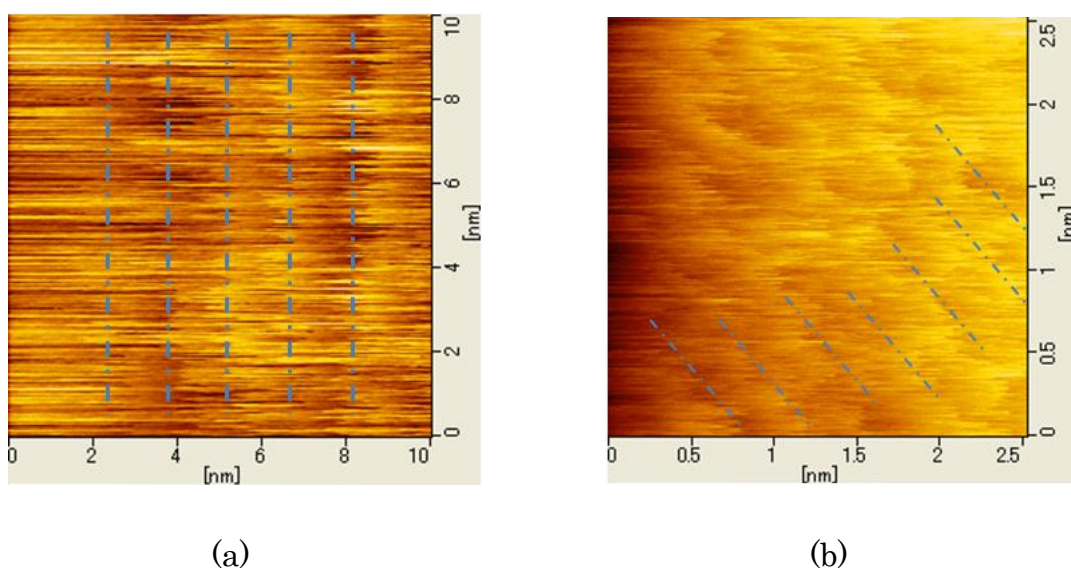


図 34. AFM FFM モードによる SAM 測定結果

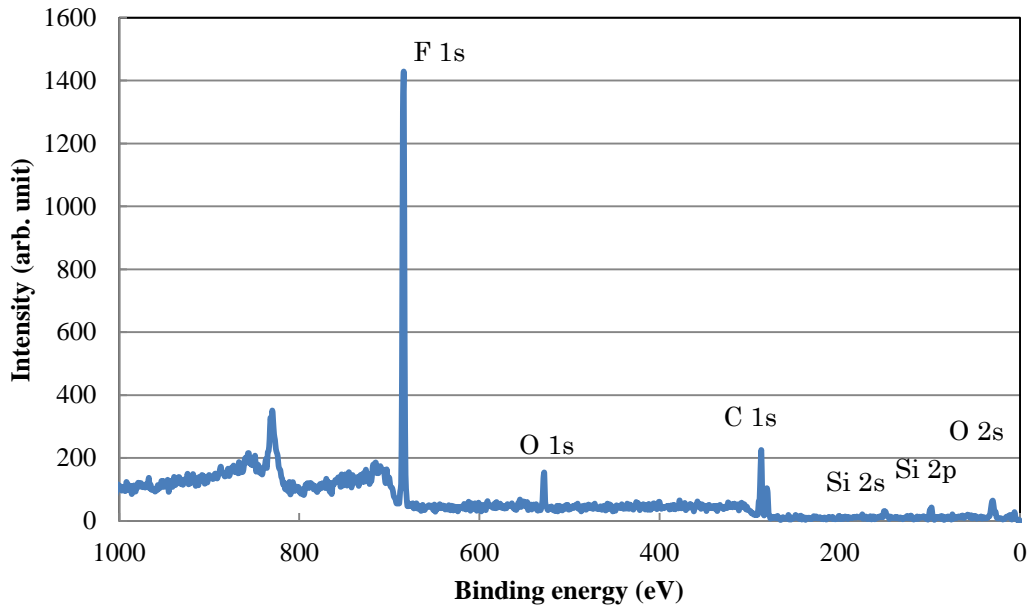


図 35. FAS-TEM 基板表面の XPS サーベイ測定結果

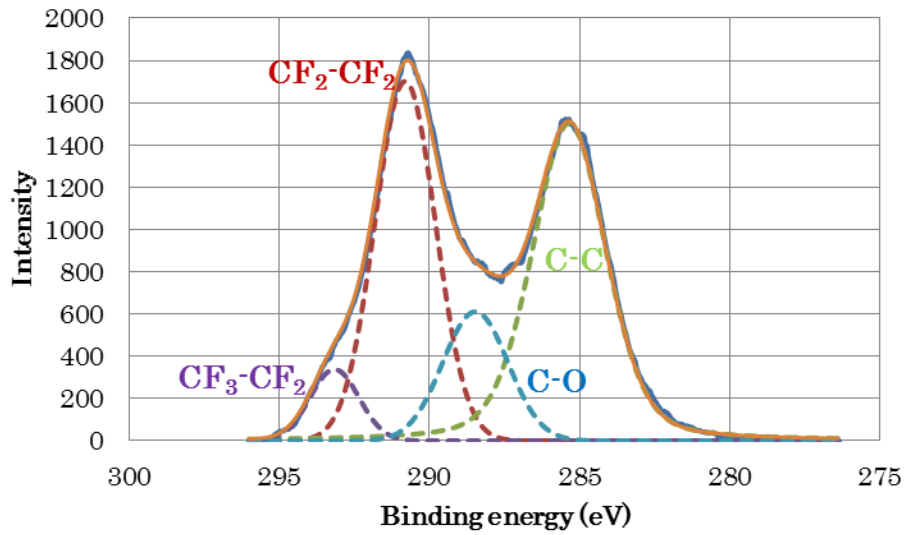


図 36 FAS-TEM 基板の XPS C 1s ピーク

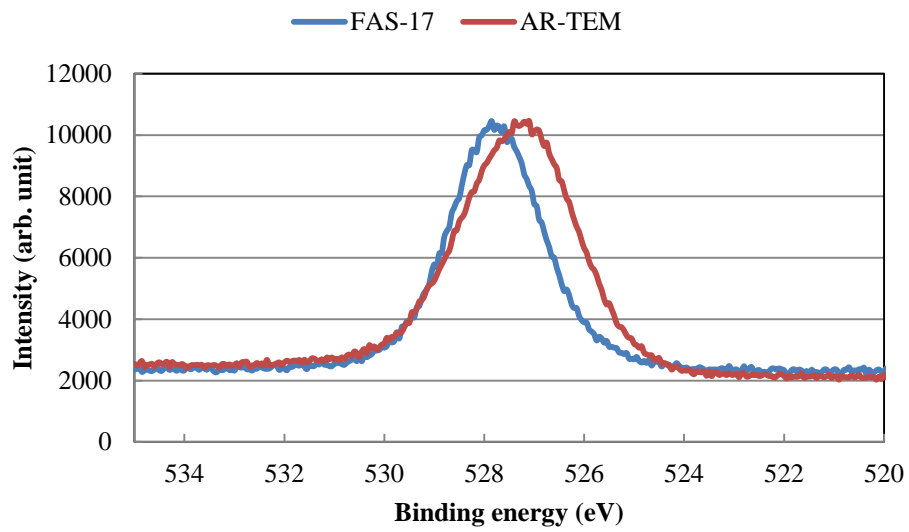


図 37 AR-TEM 基板と FAS-TEM 基板の O 1s ピーク

3.2.3 表面状態 vs 濡れ広がり と 乾燥挙動

AR-TEM 基板と三種類の SAM 処理基板の 4 種類の基板上に(H2PAC15)6TPh の 20 μ M トルエン溶液を 20 μ l 滴下して、溶液の濡れ広がり と 乾燥挙動を観測した。TEM 基板は図 13 に示すよう保持した。

濡れ・乾燥挙動は三つのタイプに分かれた。FAS-TEM 基板は他の三種類の基板と著しく異なる濡れ・乾燥挙動を示した。FAS-TEM 基板上に滴下した場合には、液滴は基板上で高さ約 1mm、直径約 2.5mm の球キャップ形状を保ち定着した。その後、溶媒の乾燥に伴い三重線はピンングを起こすことなく液滴は収縮した。直径 1mm ほどに縮んだとき初めて三重線はピンングし、ピンングしたまま溶媒は乾燥し、中心から周辺に向かう毛管力に乗って溶質が移動しドーナツ状の乾燥パターンが残った。図 38(a)に乾燥パターンの一部を示す。

一方、他の三つの基板は FAS-TEM 基板とは異なる濡れ挙動を示した。すなわち溶液は TEM を越えてピンセットの先まで濡れ広がった。その後の乾燥挙動は HMDS-TEM と AR-TEM 基板の二つはほぼ同様であったが、TEPS-TEM は少し異なる挙動を示した。

まず三種類の基板上に滴下された溶液は、敵下後直ちに図 39 のように TEM 用観察基板の縁を超えて濡れ広がりピンセットの先まで溶液がゆきわたった。ピンセットと溶液の接触角は 4.6° であり、良好な濡れ性を示しているためである。その後溶媒が乾燥するにつれてピンセットから最も遠い部分から乾燥していった。HMDS-TEM と AR-TEM 基板に関しては、乾燥が進行すると溶液は図 40 の模式図に示すように基板中央領域とピンセット付近(ピンセット領域と呼ぶ)の二箇所に分かれた。その後、まず基板中央領域の溶液が 30 秒程で乾燥した。ピンセット領域の乾燥終了は基板中央より長く、2 分ほど要した。ピンセット領域の乾燥はピンセットと反対側から進行し、円弧上の接触線は徐々にピンセット側に向かいながら乾燥した。その際に Slip-Stick (pinning-depinning) 現象が起こり、ストライプ状の乾燥模様が残った。図 38(b),(c)に HMDS-TEM、AR-TEM の乾燥パターンを示す。AR-TEM では明確に Slip-Stick 現象による円弧状線状パターンが観測される。この間、図 39 のようにピンセットの先には溶液が残っており、その残液の一部がピンセットと基板との隙間を通過してピンセット領域へ輸送され、ピンセット領域へ液を供給しつづけていることが、基板中央領域とピンセット領域との乾燥時間を較べることで明確に理解できる。このようにピンセット領域からの溶液供給があることは Slip-Stick 現象が起こすのに最適な条件を整えていると言える。一方、TEPS-TEM では少し様子が異なり、乾燥が進むと溶液の三重線は TEM 基板の縁からはずれ、基板にピンングすることなしに、すなわち Slip-Stick 現象を起こさずにピンセットから遠いところから乾燥が進行して、ピンセット領域まで到達して 2 分ほどで乾燥は終了した。

どの基板でもピンセットの液体がなくなるまでは 5 分ほど要した。したがって、ピンセットに蓄えられた溶液がすべて TEM 基板へ輸送されたわけではない。以上の結果をまとめると表 11 のようになる。表中の基板の順序は、表面自由エネルギーの低い順、すなわち溶液との接触角が大きい順に上から並べた。

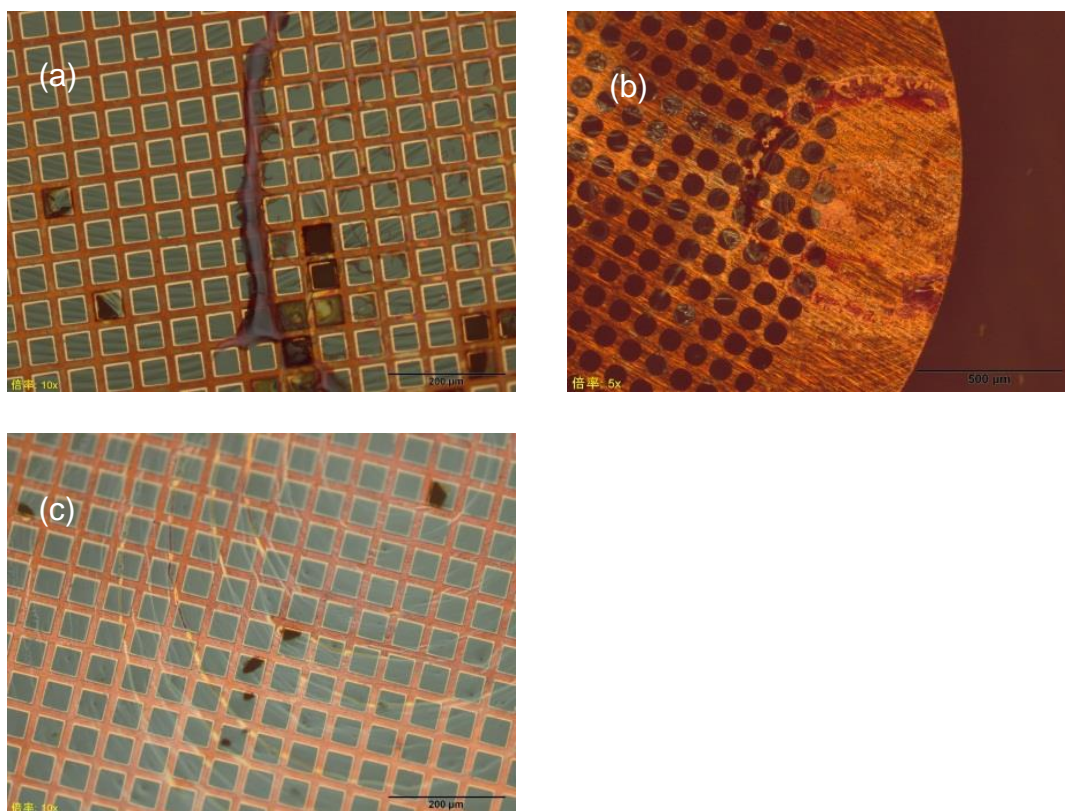


図 38. 各 TEM 基板の乾燥パターンの光学顕微鏡像

(a) FAS-TEM 基板、 (b) HMDS-TEM 基板のピンセット領域、
(c) AR-TEM 基板のピンセット領域

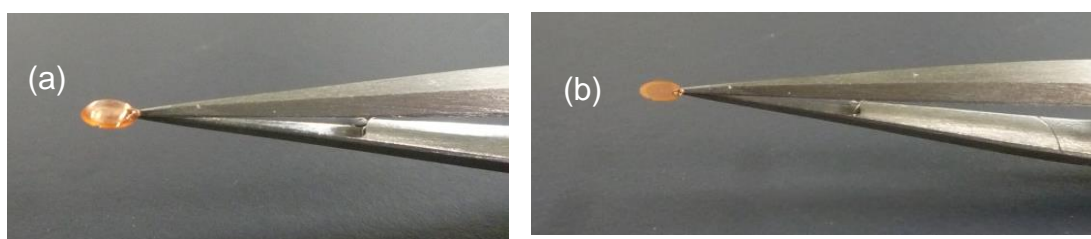


図 39. 溶液滴下直後と(b)数秒後の基板の様子

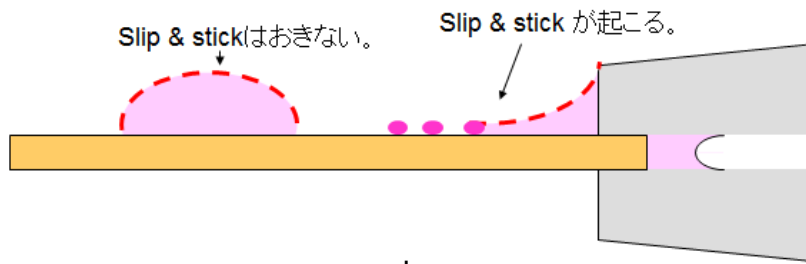


図 40. . AR,TEPS,HMDS-TEM 基板に観られた濡れと乾燥挙動。乾燥後しばらくすると液が基板中央領域とピンセット領域に分離する。

表 11. 20 μ l 滴下された溶液の各 TEM 基板上での濡れ広がり と乾燥挙動

	濡れ	乾燥		最終パターン
FAS-TEM	球キャップの形成	乾燥収縮	途中でピンニング	ドーナツ状パターン
HMDS-TEM	ピンセットまで濡れ広がる	液体は二領域に分離	中央領域	水玉状パターン
			ピンセット領域	Slip-Stick パターン
TEPS-TEM	ピンセットまで濡れ広がる	液滴全体は一つの領域	ピンニングせずに乾燥収縮	微細な析出物
AR-TEM	ピンセットまで濡れ広がる	液体は二領域に分離	中央領域	水玉状パターン
			ピンセット領域	Slip-Stick パターン +水玉状パターン

3.2.4 析出模様の観測

上記のように乾燥させた各基板の表面を光学顕微鏡、TEM を用いて観測した。各基板の乾燥パターンの観測結果を記す。

FAS-TEM

溶媒の乾燥後、基板の中央付近に直径 1mm のドーナツ型でピンク色の析出物を確認した。光学顕微鏡で観察した結果を図 41 (a)に示す。そして TEM 観察結果を図 42(a)に示す。TEM 写真からは明確な構造は確認できず、光学顕微鏡でも観察されたようなアモルファス状の凝集物のみが観測された。

HMDS-TEM

乾燥パターンの光学顕微鏡写真を図 41(b)に示す。基板中央領域とピンセット領域に溶質の凝集物が確認できる。ピンセット領域の TEM 写真を図 42 (c)に示す。この部分では三重線のピニングデピニングに起因する slip & stick 現象によるアモルファス状の析出物によるストライプパターンが発生していることがわかる。ストライプパターンは線幅が 500nm 程度、線間隔は 3 μ mであった。このストライプパターンのできる様子を探るために、ピンセットから遠いところからピンセット近傍まで順に乾燥模様を観測した。それを図 43a,b, c, d, e として並べて掲載した。ピンセットから遠い部分では水玉状のパターンが現れピンセットに近づくにつれて水玉がつながったパターン、ストライプパターン、スピノードル撥水状パターンへと変化していく様子が分かる。また発生した析出物の形態はすべてアモルファス状であった。

TEPS-TEM

光学顕微鏡で観測したところ、その倍率の範囲では溶媒の乾燥後の基板表面には殆ど乾燥パターンが確認できなかった。しかし、TEM で高倍率に拡大すると微細な析出物が観測できた。TEM での観測結果を図 42 (d)に示す。まず、大きく二種類のパターンが確認できる。一つは白い斑点であり、基板一面にかなり密度が高く広がっている。反転は、角がとがったものが多く、単なる凝集体ではないことが分かる。もうひとつは、黒く析出状のパターンである。微細な析出物は一見、長細いものや折れ曲がったもの、あるいは長方形の集まりのように見えるもの等、定まった形は無い。しかし、より TEM の倍率を上げると図 24(d)の挿入図に示すような一辺 200nm ほどの正三角形の結晶が観測できる。正三角形の析出物は数個単位で重なり重なって現れており、低倍率の TEM で見られる様々な析出物はすべてこの三角形の結晶の集合体からなっていることが確認できた。三角形の結晶の向きはランダムであり、三重線の移動方向との関連性は不明である。また正三角形の析出物以外のものは TEM 像の中では観察できなかった。

AR-TEM

溶媒の乾燥後、ピンセット領域の光学顕微鏡写真を図 41 (c)に示す。図 41(c)から AR-TEM 基板上に slip & stick による周期的なパターンが発生していることが明確に分かる。この部分の TEM 写真を図 42(d)に示す。まず、特徴的なストライプパターンができていることが分かる。パターンの幅は数 10nm、線間隔は約 200nm 程度である。これ以外にも径が 10-15nm 微細なドットパターン、径が 20-30nm の楕円形のドットパターン、そして不定型の大きな凝集体が見られる。ストライプパターンは図 42(d)から HMDS-TEM 基板上で観測された slip & stick によるパターンよりも桁違いに細い。ストライプ三重線の作る接触角はあくまでも巨視的な熱力学な量であり、それによって生ずる slip & stick 現象も分子の大きさから見れば巨視的な現象である。slip & stick 現象は、三重線がある条件でピン止めされ(stick)その間に毛管流によって溶質が運ばれ堆積しストライプパターンができるや否や液体が引きちぎれて三重線のピン止めが外れて次の場所にすばやく移動する(slip)現象である。したがって、純粋な slip & stick 現象のみで幅が数 10nm、線間隔が 200nm 程度と小さなパターンの形成は不可能と考えられる。slip & stick 現象はこの微細パターンの発生をサポートする役割を担っているかもしれないが直接原因ではない。何か他の因子がこのような微細パターンが生じさせたと考えられる。

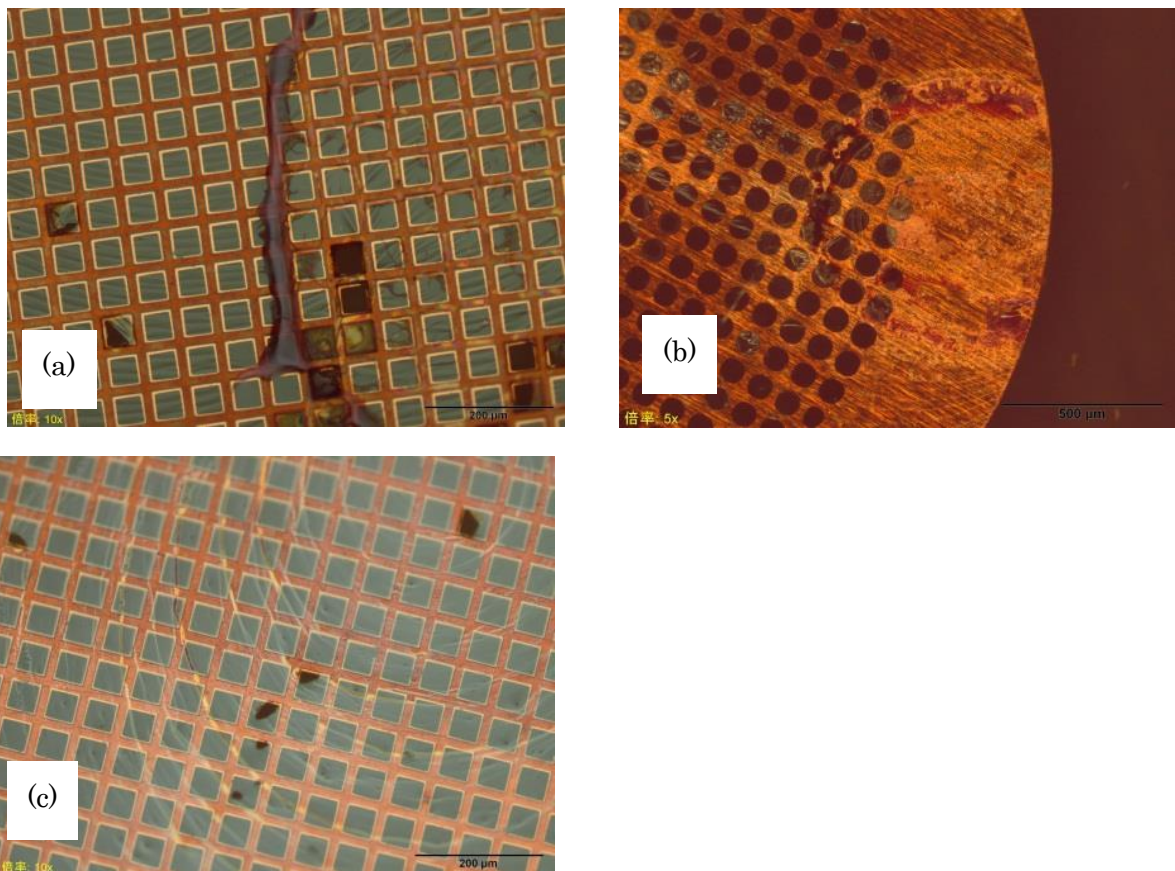


図 41. 各 TEM 基板の乾燥パターンの光学顕微鏡像
(a) FAS-TEM 基板、 (b) HMDS-TEM 基板のピンセット領域、
(c) AR-TEM 基板のピンセット領域

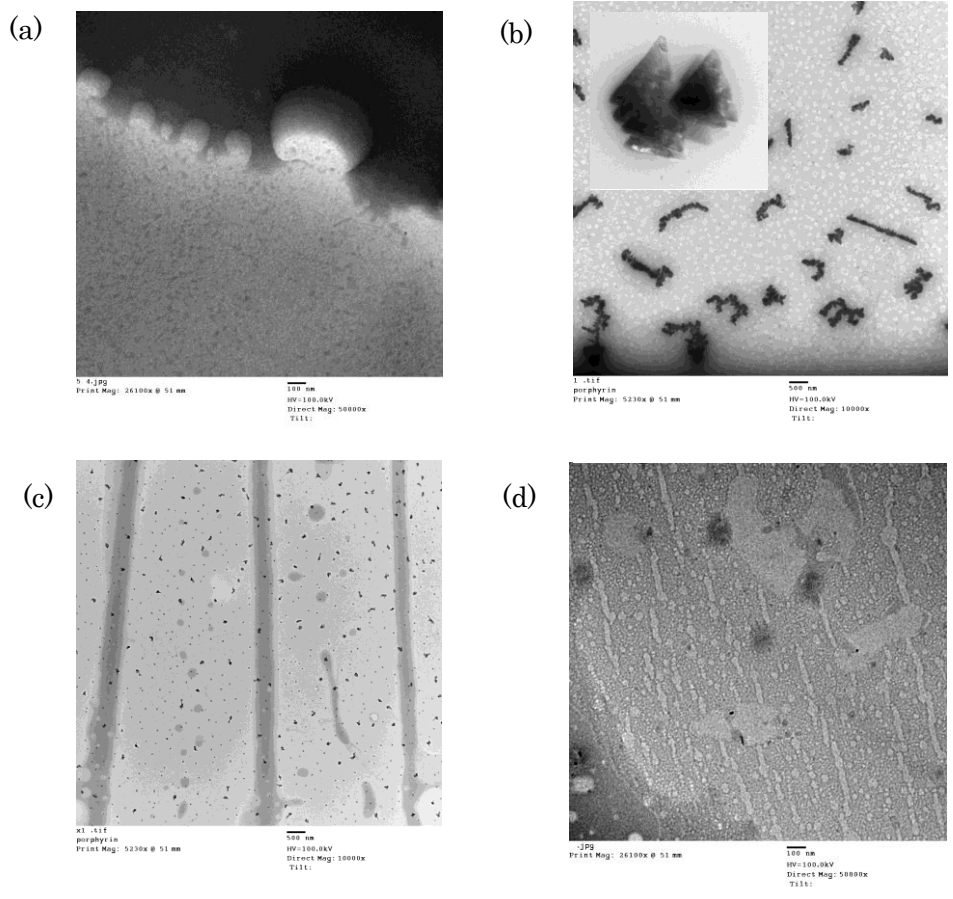


図 42. TEM 基板上的のポルフィリン 6 量体の乾燥パターンの TEM 写真
 (a) FAS-TEM 基板。
 (b) TEPS-TEM 基板。三角状の析出物が連なっている。inset は拡大図。
 (c) HMDS-TEM 基板。Slip-stick 模様が観測されている。線幅とピッチはそれぞれ 500nm、3 μ m。
 (d) AR-TEM 基板。細かいストライプ状のパターンが確認できる。線幅とピッチはそれぞれ数 10nm、200nm である。

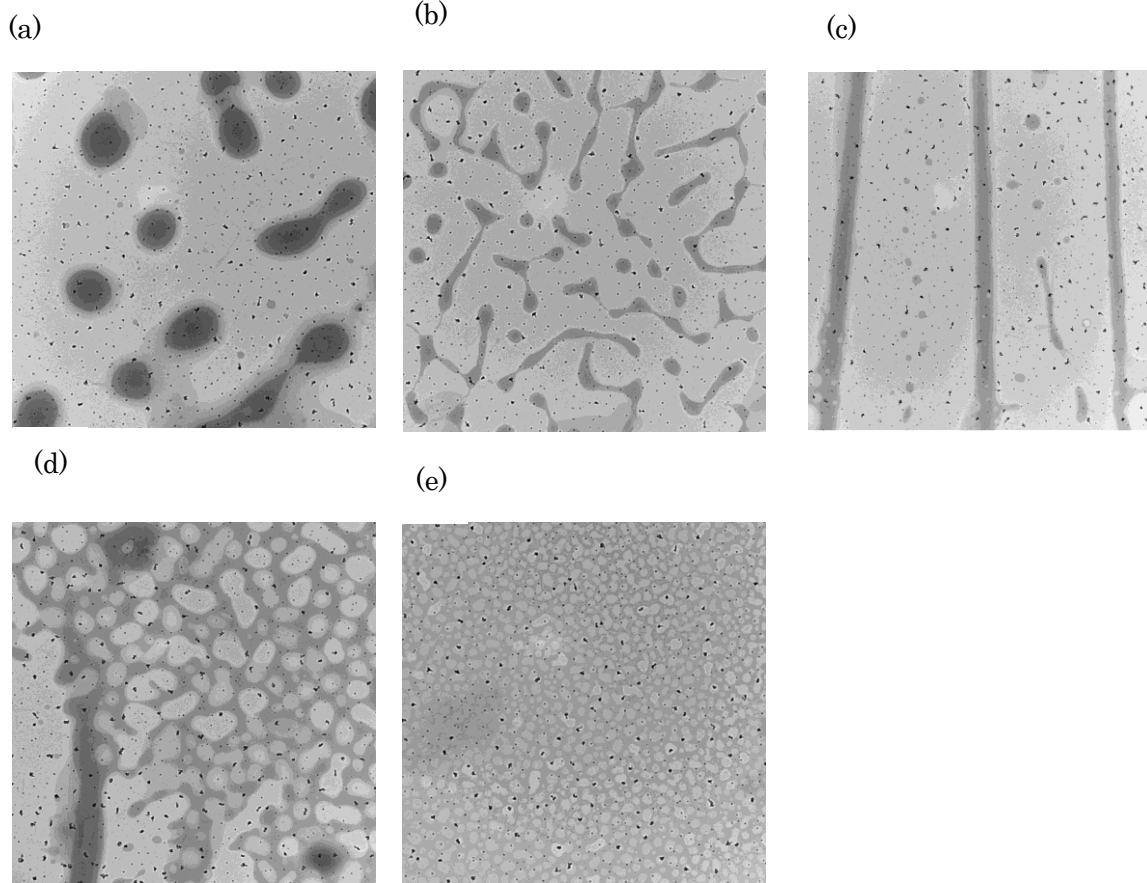


図 43. HMDS-TEM 基板上ポルフィリン 6 量体乾燥模様

(a)(b)(c)(d)(e)の順でネガティブピンセットに近づく(ϵが一番ピンセットに近い)

3.2.5 付着力の計算

(1) ポルフィリン 6 量体の γ^{LW} 、 γ^{AB} 項の値

図 1 に $\gamma^{LW} - \gamma^+ - \gamma^-$ 空間上でのポルフィリン 6 量体の相互作用円を示す。

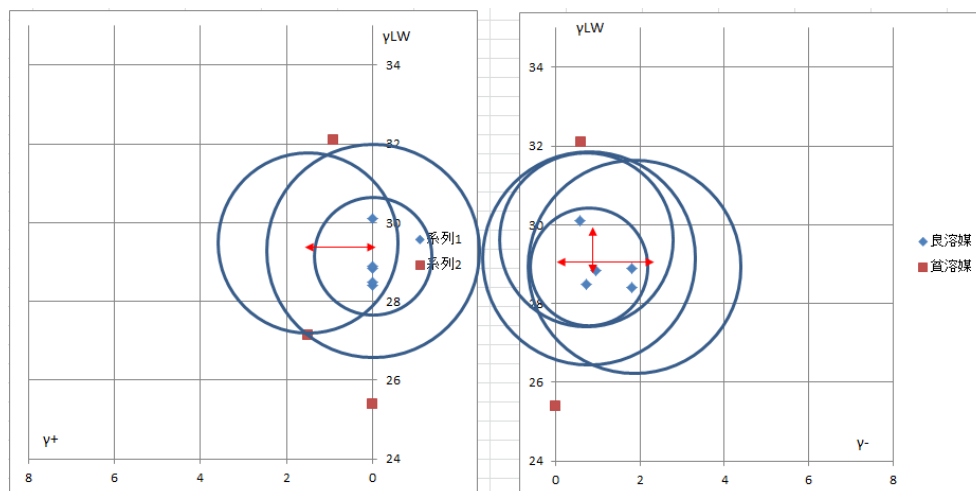


図 44 ポルフィリン 6 量体の相互作用球

図 44 よりとりうるポルフィリン 6 量体の表面自由エネルギー成分の範囲を表 12 に示す。基板の表面自由エネルギーを表 13 に示す。

表 12. ポルフィリン 6 量体の表面自由エネルギーとその成分

	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^{AB} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	γ^{tot} (mJ/m ²)
	29.1 ± 0.8	1.53 ± 1.53	0.9 ± 0.9	0.6 ± 0.6	30.6 ± 2.3

表 13. 接触角測定により得られた各 TEM 基板の表面自由エネルギーとその成分

	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^{tot} [mJ/m ²]	ハマカー 定数 × 10 ⁻²⁰ J	溶液との 接触角
AR-TEM	37.4 ± 2.2	0.964 ± 0.94	30.5 ± 27.0	10.6 ± 10.0	48.0 ± 12.2	7.85	9.5
FAS-TEM	9.89 ± 1.85	0.115 ± 0.111	9.22 ± 5.45	1.89 ± 1.64	12.0 ± 3.3	2.08	59.8
TEPS-TEM	28.5 ± 1.12	0.394 ± 0.316	19.3 ± 9.0	5.36 ± 3.56	33.9 ± 4.7	5.98	32.2
HMDS-TEM	29.5 ± 0.1	2.92 ± 2.1635	37 ± 34.5	20.5 ± 17.7	50.0 ± 17.7	6.2	10.1

表 3 各種溶媒の表面張力とその成分

	γ^{tot} (mJ/m ²)	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^{AB} (mJ/m ²)	γ^+ (mJ/m ²)	γ^- (mJ/m ²)	可 溶 性
ベンゼン	28.85	28.85	0	0	0.96	○
o-キシレン	30.1	30.1	0	0	0.58	○
p-キシレン	28.9	28.9	0	0	1.8	○
m-キシレン	28.4	28.4	0	0	1.8	○
トルエン	28.5	28.5	0	0	0.72	○
シクロヘキサン	25.4	25.4	0	0	0	×
クロロベンゼン	33.6	32.1	1.5	0.9	0.61	×

式(62)の右辺第一項は AB 項による溶質と基板の相互作用 γ_{12}^{AB} 、同様に第二項は溶質と溶媒 γ_{13}^{AB} 、第三項は溶媒と基板の相互作用 γ_{23}^{AB} をそれぞれ示している。ここで第三項 γ_{23}^{AB} は表 3 のトルエンと表 13 の接触角測定より測定した値を用いるので確定している。

ここで TEM 基板上の乾燥パターンを比較すると HMDS-TEM、AR-TEM 上では slip & stick 現象によるストライプパターンが、TEPS-TEM においては結晶状の析出物が基板上に現れていることから基板-溶質間には引力が働いていることが確実である。すなわち 3 つの基板において $\Delta G_{132}^{\text{AB}}$ は引力、 $\Delta G_{132}^{\text{AB}} < 0$ を示さねばならない。

$$\Delta G_{132}^{\text{AB}} = \gamma_{12}^{\text{AB}} - \gamma_{13}^{\text{AB}} - \gamma_{23}^{\text{AB}} < 0 \dots(65)$$

また、FAS-TEM では基板上に細かいパターンは現れていないことから溶媒を介した基板-溶質間の相互作用は斥力が働いていることが推測できる。すなわち FAS-TEM においては $\Delta G_{132}^{\text{AB}}$ は斥力、 $\Delta G_{132}^{\text{AB}} > 0$ を示すことが推測できる。よって

$$G_{132(\text{FAS-17-TEM})}^{\text{AB}} = \gamma_{12}^{\text{AB}} - \gamma_{13}^{\text{AB}} - \gamma_{23}^{\text{AB}} > 0 \dots(66)$$

$\Delta G_{132}^{\text{AB}} = \gamma_{12}^{\text{AB}} - \gamma_{13}^{\text{AB}} - \gamma_{23}^{\text{AB}}$ の部分を展開して既知の $\gamma_3^+ = 0$ を代入し整理すると

$$-\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} + \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_3^-} \dots(67)$$

となり、ここで γ_2^+ 、 γ_2^- 、 γ_3^- は既知である。

γ_3^- は表 3 のトルエンを参照し、

γ_2^+ 、 γ_2^- は表 13 から FAS-TEM、HMDS-TEM、TEPS-TEM、AR-TEM の値を参照

し(67)に代入して不等式をたてる。

これらの不等式より $\sqrt{\gamma_1^+}$ 、 $\sqrt{\gamma_1^-}$ がそれぞれ正になる γ_1^+ 、 γ_1^- の取りうる範囲、存在しうる範囲を導き出す。その結果、 $0 < \gamma_1^+ < 0.5$ 、 $0 < \gamma_1^- < 0.3$ が求められた。これを表 12 の相互作用球より求めた値と組み合わせると表 14 のようになる。

表 14. ポルフィリン 6 量体の表面自由エネルギーとその成分

	γ^{AB}_{12} 溶質-基板 (mJ/m ²)	γ^{AB}_{13} 溶質-溶媒 (mJ/m ²)	γ^{AB}_{23} 基板-溶媒 (mJ/m ²)	ΔG^{AB}_{132} (mJ/m ²)	働く力
FAS-TEM	0.331 ~2.14	-0.929~0.0	0.288	0.0 ~1.67	斥力
HMDS-TEM	12.5 ~17.3	-0.929~0.0	17.9	-5.25 ~-0.563	引力
TEPS-TEM	0.589 ~4.67	-0.929~0.0	4.45	-3.71 ~-0.531	引力
AR-TEM	4.181 ~9.46	-0.929~0.0	9.18	-4.84 ~-1.29	引力

(2)LW 項による付着

分散力によるトルエンを介したポルフィリン 6 量体と各種 TEM 基板に働く付着エネルギーを、各 TEM 基板の γ^{LW} とのポルフィリン 6 量体の γ^{LW} から算出した。その結果を表 15 に示す。表 15 より LW 項においては AR-TEM、TEPS-TEM、HMDS-TEM においては軽い引力が働き、FAS-TEM には軽い斥力が働くことを確認した。LW 項は比較的遠距離で作用する分子間力であり、付着エネルギーが斥力であれば TEM 基板とは付着しづらく、引力であれば吸着させやすくなる。またその値が小さくなればなるほど吸着力が大きくなる。以上より、遠距離において FAS-TEM はポルフィリン 6 量体を反発させ、HMDS-TEM、TEPS-TEM、AR-TEM はポルフィリン 6 量体を引き付けることが計算より確認できた。

表 15 LW 項の付着エネルギー

	$\sqrt{\gamma_1}$ (mJ/m ²)	$\sqrt{\gamma_3}$ (mJ/m ²)	$\sqrt{\gamma_2}$ (mJ/m ²)	$\sqrt{\gamma_3}$ (mJ/m ²)	ΔG_{132}^{LW} (mJ/m ²)	働く力
FAS-TEM	5.33	5.34	3.14	5.34	0.041	斥力
HMDS-TEM	5.33	5.34	5.43	5.34	-0.002	引力
TEPS-TEM	5.33	5.34	5.38	5.34	-0.001	引力
AR-TEM	5.33	5.34	6.12	5.34	-0.015	引力

(3)AB 項による付着

酸塩基相互作用によるトルエンを介したポルフィリン 6 量体と各種 TEM 基板に働

く付着エネルギーを γ^{AB} 項より算出した。

γ^{AB} はポルフィリン 6 量体の γ^{AB} 値、 $\gamma_1^+ = 0.25 \pm 0.25$ 、 $\gamma_1^- = 0.15 \pm 0.15$ の範囲の中で最大値、最小の取りうる値である組み合わせ(γ_1^+ 、 γ_1^-)=(0,0)、(0,0.3)、(0.5,0)、(0.5、0.3)を計算してその結果より γ^{AB}_{12} 、 γ^{AB}_{13} の最大値、最小値を決定した。計算結果を表 16 に示す。

表 16 より FAS-TEM はほぼ斥力を示しそのほかの基板はすべて引力を示すことが分かった。AB 項は比較的近距离で優勢になる付着エネルギーであり、その値が大きくなればなるほど付着力は大きくなる。

表 16 AB 項の付着エネルギー

	γ^{AB}_{12} 溶質-基板 (mJ/m ²)	γ^{AB}_{13} 溶質-溶媒 (mJ/m ²)	γ^{AB}_{23} 基板-溶媒 (mJ/m ²)	ΔG^{AB}_{132} (mJ/m ²)	働く力
FAS-TEM	0.331 ~2.14	-0.929~0.0	0.288	0.0 ~1.67	斥力
HMDS-TEM	12.5 ~17.3	-0.929~0.0	17.9	-5.25 ~-0.563	引力
TEPS-TEM	0.589 ~4.67	-0.929~0.0	4.45	-3.71 ~-0.531	引力
AR-TEM	4.181 ~9.46	-0.929~0.0	9.18	-4.84 ~-1.29	引力

(4)付着エネルギーの総和

前節の結果より算出した ΔG^{LW} 、 ΔG^{AB} からそれぞれの TEM 基板に対する付着エネルギーの総和 ΔG^{total} を算出した。その結果を表 17 に示す。

表 17 付着エネルギーの総和

	ΔG^{LW}_{132} (mJ/m ²)	ΔG^{AB}_{132} (mJ/m ²)	ΔG^{total}_{132} (mJ/m ²)	働く力
FAS-TEM	0.041	0.0 ~1.67	0.041 ~1.71	斥力
HMDS-TEM	-0.002	-5.25 ~-0.563	-5.25 ~-0.561	引力
TEPS-TEM	-0.001	-3.71 ~-0.531	-3.71 ~-0.532	引力
AR-TEM	-0.015	-4.84 ~-1.29	-4.86 ~-1.31	引力

表 17 に示すように、FAS-TEM がほぼ斥力を示し、HMDS-TEM、TEPS-TEM、AR-TEM が引力を示すことが分かった。以上より、FAS-TEM はパターンを生じず、HMDS-TEM、TEPS-TEM、AR-TEM は乾燥パターンが発生し、TEPS-TEM では結晶状の析出物が生じた実験結果と適合する。

これらの結果より、トルエンを介したポルフィリン 6 量体と各種 TEM 基板との付着の総和は FAS-TEM の時は斥力、HMDS-TEM、AR-TEM、TEPS-TEM の時は引力

となることが分かった。ここからトルエン中のポルフィリン 6 量体分子の振る舞いを推測すると、FAS-TEM 上ではポルフィリン 6 量体分子を遠距離、近距離の両方で寄せ付けず、HMDS-TEM、AR-TEM、TEPS-TEM は遠距離、近距離において強い吸着を示すことが確認できた。

また溶解法によりもとめたポルフィリン 6 量体の表面自由エネルギーは

$$\gamma^{LW}=29.1\pm 0.8 \text{ mJ/m}^2, \gamma^{+}=0.25\pm 0.25 \text{ mJ/m}^2, \gamma^{-}=0.15\pm 0.15 \text{ mJ/m}^2, \\ \gamma^{\text{tot}}=29.9\pm 1.2\text{mJ/m}^2$$

となった。

3.3 考察

TEM 基板に SAM 処理を行い表面構造と表面自由エネルギーを制御したとき、表 10 と表 17 で説明したようにポルフィリン 6 量体-トルエン溶液との接触角および溶媒を介したポルフィリン 6 量体分子と基板の相互作用エネルギーが変化する。このことは TEM 基板上に着適した液滴が乾燥する過程での、三重線付近での溶媒と溶質分子の挙動が変化するを意味する。具体的には溶液の接触角が変化するとは液滴端部の流れが変化するを意味し、溶液との接触角と溶媒を介したポルフィリン 6 量体分子と基板の相互作用エネルギーが変化するとは溶媒を介した溶質分子と基板の付着力が変化するを意味する。そしてこれらの挙動は溶媒の蒸発が進むにつれて変化していく。

このような過程で TEM 基板上に形成されたポルフィリン 6 量体のトルエン溶液の乾燥模様は 3 つに分けられる。その三つとは①タイプ 1: 図 42(a)のような撥水基板上での乾燥収縮。乾燥パターンはアモルファス状の凝集体。②タイプ 2: 図 42(c)(d)のような中濡れ基板での乾燥収縮。一部でスリップスティック現象が起こる。③タイプ 3: 図 42(b)のような中濡れ基板における基板上での結晶生成である。

これらの乾燥模様が発生するメカニズムは全く異なることが予測される。それは液滴の状況からも明らかである。以下ではそれぞれの基板ごとに乾燥模様が発生するメカニズムを液滴の三重線付近での溶質分子と溶媒の挙動が溶媒の蒸発につれてどのように変化するかに着目して考察した。

タイプ 1 は FAS-17 処理済み基板上に発生した。この場合、表 17 でも示したように基板と溶質分子の相互作用エネルギーは斥力を示すため溶質分子と基板が近づいても斥力によって反発するため付着しにくい。それを踏まえて溶液の乾燥過程を追うと以下ようになる。ネガティブピンセットで固定される TEM 基板上に液滴が着適するとき、溶液と基板は 60° 程度の接触角をもつため、液滴は基板の縁までいきわたらず、基板内にとどまる。溶媒の乾燥が始まると潜熱により液滴は温度が下がる。しかし液滴の底部は熱容量の大きい基板より熱をもらうため、液滴の底部の温度は基板と同じ温度で一定に保たれる。その結果、溶媒が蒸発をはじめると底部と頭頂部に大きな温度勾配が生じ、これにより表面張力の勾配が現れ、図 45 のように液滴表面部に液滴の底部から頭頂部に向かう流れ、マランゴニ対流が生じる。^{55,56} またこのとき、トルエンを介したポルフィリン 6 量体分子と TEM 基板に働く相互作用エネルギーは斥力を示しているため、溶解しているポルフィリン 6 量体分子は基板と近づいても基板に付着せず溶液内にとどまる。このように斥力である相互作用エネルギーとマランゴニ対流のため溶質は一か所にとどまらず攪拌され、液滴内の濃度は一様になる。溶媒の乾燥につれて液滴は接触角を保ったまま液

滴はシュリンクする。溶媒が蒸発し消失することで液滴の濃度は一様に上がっていく。溶液の濃度が上がり溶解度を超えたとき、溶液の溶解状態は良溶媒から貧溶媒に転じ、乾燥速度の速い液滴端部に溶質が析出し、液滴端部はピンングされる。一度ピンングされるとコーヒーステイン現象^{57,58,59}により毛管流が発生し液滴中央から端部への流れが生じ、溶質は端部へ流れ込み溶質は凝集され乾燥は終了する。以上の現象により FAS-17 処理済み基板には微細構造の乾燥パターンが現れず、直径 1mm のドーナツ型のピンク色の析出物のみが現れる。

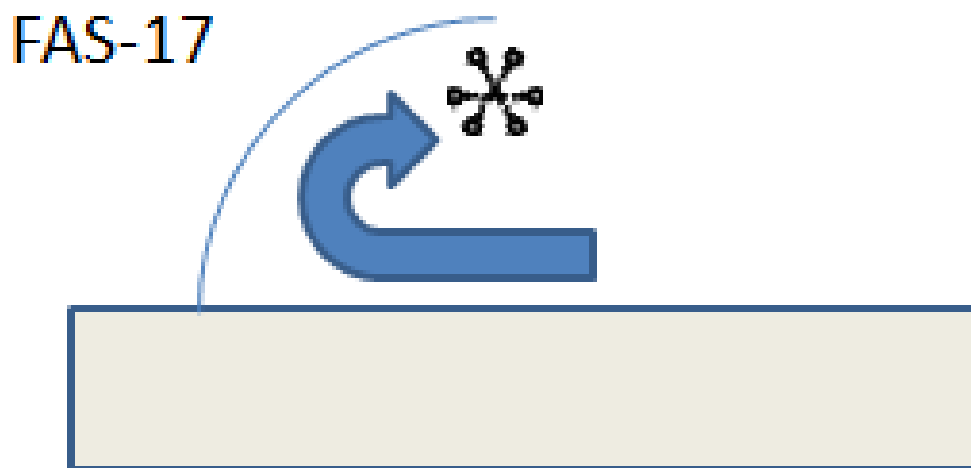


図 45. FAS-17 基板上の三重線付近での流れと溶媒分子の挙動

タイプ 2 は HMDS、AR-TEM 基板上に発生した。この場合、HMDS、AR-TEM 基板の相互作用エネルギーは引力を示すため溶質分子と基板が近づくと付着する。これを踏まえて乾燥過程を追うと、以下ようになる。ピンセットで固定される基板上に液滴が着適するとき、接触角が比較的小さいため、TEM 基板の縁まで濡れ広がる。液滴は前進接触角のため TEM 基板の縁で濡れとどまる。また TEM 基板の縁を伝わり、TEM 基板を固定しているピンセットの先まで液滴が充填される。溶媒の蒸発が進むとしばらくは後退接触角により液滴端部は縁にとどまったまま、溶液は濃縮されていく。後退接触角より小さくとなると液滴端部は TEM 基板の縁より離れ始める。このとき 図 46 のように基板と液滴の接触角が小さいこととポルフィリン溶質分子が基板と付着しやすいことから、液滴端部はピンングされコーヒーステインの染み現象による毛管流が発生する。この現象により液滴表面において液滴内部から端部に向かって整流された流れが生じ、溶液は溶媒の乾燥に伴い濃縮され濃度が高まるため液滴中央と液滴端部では濃度の勾配が生じる。乾燥が進むと液滴は TEM 基板中央付近に残るものとピンセット付近にとどまるものの二つに分かれる。

そのとき TEM 基板の中央付近に残った液滴は乾燥初期は濃度が薄いため線や面を形成するには十分な量ではなく、水玉状の模様が発生する。溶媒の蒸発が進むと溶液の濃度が増し溶媒の蒸発の欠損に対する析出量が増え液滴端部はピンギンされ、液滴底部にわたってスピノーダル撥水のパターンが現れる。それに対し、ピンセット付近の液滴は、TEM グリッド中央の液滴と異なり、二つのブロックに分けた乾燥が起きる。二つのブロックとはピンセットと TEM グリッド表面が接している部分①とピンセット内部の溶液がたまっている部分②である。②は①と比較して表面積が大きいいため早い溶媒の蒸発が起きる。それに対し①は表面積が小さいため乾燥が遅い。そのため三重線の移動は少なく、濃度も小さい。しかしこの二つの部分は完全に区切られているわけではない。そのため②ピンセットの液だまりから① TEM 基板表面への流れが生じる。そのため、①の三重線の動きは比較的ゆっくりとなり、濃度も緩やかに変化する。その緩やかな変化のため、乾燥模様が水玉からスピノーダル撥水パターンへと変わるところで三重線のピンギン-デピンギンを生じさせ、slip & stick 現象によるストライプパターンを発生させる。このようにコントロールされたメニスカス形状と溶液濃度の緩やかな変化が slip & stick 現象によるストライプパターンを作製するために必要であると考えられる。

通常スリップスティック現象により生じる模様のピッチは他機関による先行研究³⁻⁴³によると数百 μm から数 μm のオーダーである。しかし AR-TEM 基板上に発生した模様は 200nm 程度のピッチを保っており、先行研究よりも細かい。この原因として図 27 の FFM 像にて確認できるような AR-TEM 基板上にあるグラファイトの欠陥にポルフィリン 6 量体分子が結合しているため数百 nm オーダーの細かい模様になったのではないかと推測する。

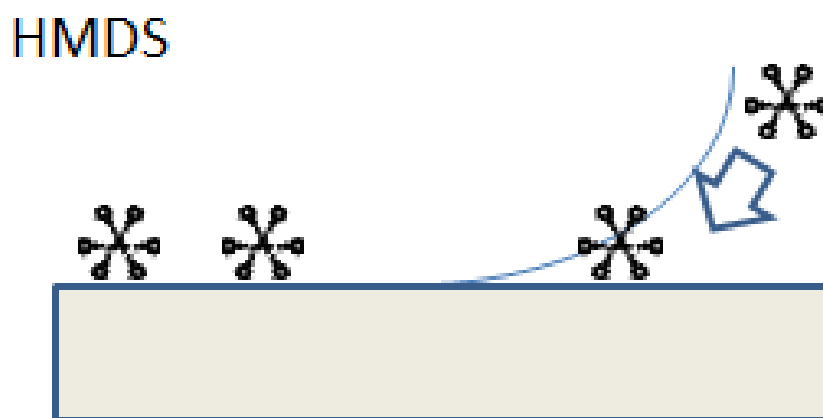


図 46. HMDS 基板上の三重線付近での流れと溶媒分子の挙動

タイプ 3 は TEPS 基板上で発生している。この場合は、基板と溶質分子の相互作用エネルギーは引力を示すため溶質分子と基板が近づくと付着する。加えて 3.2.5 付着力の計算の結果よりほかの基板と比較して相互作用エネルギー ΔG がほかの基板に比べて大きいこと。また基板と液滴の接触角が小さいためコーヒーマシンの染み現象による毛管流が発生する。このことは液滴表面において液滴内部から端部に向かって整流された流れが生じ、溶液は溶媒の乾燥に伴い濃縮され濃度が高まるため液滴中央と液滴端部では濃度の勾配が生じる。このことを踏まえ乾燥過程を追っていくと以下ようになる。ピンセットで固定される基板上に液滴が着適するとき、接触角が比較的小さいため、TEM 基板の縁まで濡れ広がり、前進接触角のため縁で濡れとどまる。また図 39(a)のように TEM 基板の縁を伝わりピンセットの先まで液滴が充填される。溶媒の蒸発が進むとしばらくは後退接触角により液滴端部は縁にとどまったまま、溶液は濃縮されていく。後退接触角より小さくとなると液滴端部は TEM 基板の縁より離れ始める。三重線付近で溶液が濃縮される。TEPS は表面構造に配向した π 結合を持っている。ポルフィリン 6 量体も π 結合をもっており、 π 結合同士はスタックしやすい。濃縮されたポルフィリン 6 量体溶液は基板表面に近づくと強い γ^{AB} 項の値と表面の配向性のためより強く基板に引き付けられ π 結合同士がスタックし始める。強い吸着力のため溶質は図 47 のように三重線に到達する前に基板に接地し、三重線をピンングはしない。そのため三角形の析出物自体は乱雑に配置される。 π 結合は異方性の力であるため、析出するポルフィリン 6 量体も基板付着時に配向されることで最終的に結晶状の析出物が形成され、基板上に現れる。またこの場合溶質は三重線に到達する前に基板に接地するため、三重線の形によらないパターンが形成される。

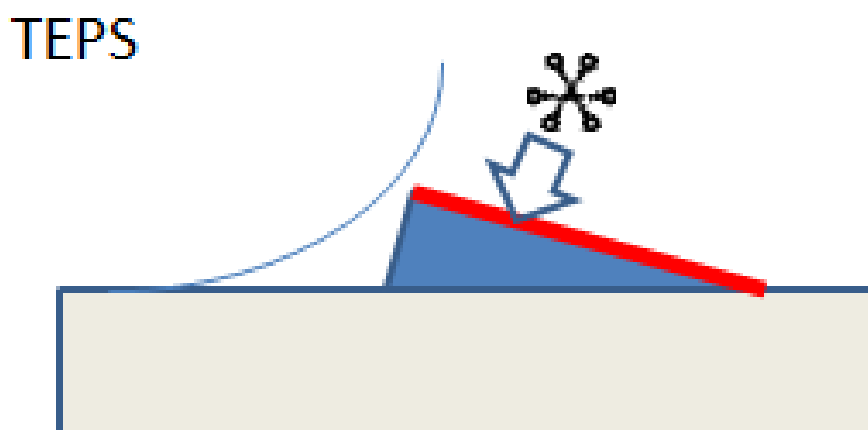


図 47. TEPS 基板上の三重線付近での流れと溶媒分子の挙動

以上より、異なる表面状態と表面自由エネルギーを持つ基板を使用することによって析出物の形態が変化することを確認した。またこの現象にはポルフィリン 6 量体トルエン溶液の液滴とそれぞれの TEM 基板の三重線付近での溶質分子と溶媒の挙動が溶媒の蒸発につれてどのように変化するかと、基板の表面自由エネルギー γ_{tot} の成分、分散項 γ^{LW} 、電荷移動項 γ^{AB} が大きくかかわっていることを考察した。

液体の乾燥現象より形成される自己組織化パターンは溶液の状態、乾燥、吸着、付着、析出のすべての要素が関わっていることがわかる。まず、液滴形状やピンセットによって形成されたメニスカス形状といった乾燥環境により対流が起きるか、毛管流が起こるか、三重線の移動速度を決定される。溶液のパラメータである溶解度により溶液中に析出物が発生するかどうか決定され、発生した析出物は表面力 γ^{LW} 、 γ^{AB} によってあらわされる吸着現象により三重線でのピンギングが起こるかどうか決定される、そして γ^{AB} と基板の表面構造により溶質の析出形状、形態が決定される。

本研究は、基板と溶質、溶液との相互作用という観点から基板上の種々の乾燥パターンの生成メカニズムを明らかにした点と、今まで不明であった TEM 基板上の溶液の乾燥挙動を溶液と基板との相互作用と液体のマクロな挙動を基にして解明した点にある。TEM 基板上での乾燥パターンの研究は、生成した微細パターンをそのまま観測できる利点があるので、今後も溶液乾燥による自己組織化パターン研究の代表手法であると思われる。このような観点から、本研究によって明らかにされた新規な点は、今後のこの種の研究に貢献するものと期待される。

この研究を進めることにより、長距離時に優勢となる等方的な γ^{LW} 項(物理吸着、ファンデルワールス力)、短距離時に優勢になる異方性を持つ γ^{AB} 項(化学吸着、電荷移動)という異なる性質を持つ分子間相互作用を利用した基板の設計が可能である。特にファンデルワールス相互作用の強い材料(Si、金属)で溶質分子を強く吸着し、配向性の強い TEPS のような SAM を表面層にして基板上に溶質分子を配向させるといった機能性分子性材料の基板上での自己組織化を目的とした基板構造の設計が期待できる。また付着、配向のしやすい溶質分子の分子構造設計に対しても同様の指針を得ることができる。

3.4 結論

TEM 基板とネガティブピンセットの実験セットにおける溶液の乾燥状態を観測し、スリップスティック現象にはピンセットの液溜から基板への溶液の供給が重要な役割を担っていることを明らかにした。TEM 基板を数種のシラン系 SAM で修飾を試み、表面自由エネルギーと AFM 測定によって TEM 基板がこれらの SAM で改質できることを明らかにした。入手 TEM 基板(グラファイト表面)、三種の SAM 処理 TEM 基板の表面自由エネルギーをインクジェット微小液滴の接触角を測定して求め。そして、 γ^{LW} 、 γ^{AB} 項に項分けして、表面自由エネルギーの中のファンデルワールスエネルギーと酸塩基相互作用エネルギーの寄与を明らかにした。ポルフィリン 6 量体のトルエン溶液を作成し、上記の実験セットと四種類の TEM 基板を用いて、乾燥実験を試みた。その結果、所望の位置に異なった乾燥パターンを再現性良く作製することができた。乾燥挙動は実験セットの構造と基板の表面自由エネルギーと密接に関係しており、次のような 3 タイプに分類できた。①タイプ 1: 撥液基板上での乾燥収縮。乾燥パターンはアモルファス状の凝集体。②タイプ 2: 中濡れ基板での乾燥収縮。一部でスリップスティック現象が起こる。③タイプ 3: 中濡れ基板における基板上での結晶生成。さらに、タイプ 2 のグラファイト基板においては、数十 nm のストライプ模様が観測された。吸着理論によって、乾燥模様形成要因のいくつかを明らかにした。タイプ 1 においては、溶質と基板とのファンデルワールス斥力($A_{132} < 0$)が働いており、それが溶質の基板吸着を妨げて溶質の凝集体を生成する原因であることが分かった。タイプ 3 においては、溶質と基板との間の酸塩基項が基板上への溶質の析出・結晶化をもたらしていることが強く示唆された。さらに、タイプ 2 の AR-TEM グラファイト基板における数十 nm のストライプ模様はグラファイトの原子サイズの欠陥によるものと推定される。

本研究の新規な点は、基板と溶質、溶液との相互作用という観点から基板上の種々の乾燥パターンの生成メカニズムを明らかにした点と、今まで不明であった TEM 基板上の溶液の乾燥挙動を溶液と基板との相互作用と液体のマクロな挙動を基にして解明した点である。TEM 基板上での乾燥パターンの研究は、生成した微細パターンをそのまま観測できる利点があるので、今後も溶液乾燥による自己組織化パターン研究の代表手法であると思われる。このような観点から、本研究によって明らかにされた新規な点は、今後のこの種の研究に貢献するものと期待される。

4章 Wedge 実験によるストライプパターン実験

前章にてポルフィリン 6 量体-トルエン溶液を SAM 処理を施した TEM 基板上にドロップキャストし、乾燥させることで様々な種類の乾燥模様が発生することが分かった。しかしその乾燥模様は液滴の体積、ネガティブピンセットによる溶液のリザーバーの存在、TEM 基板の表面自由エネルギー、溶液の濃度など様々なパラメータによって発生することもわかってきた。とくにネガティブピンセットによる溶液のリザーバーの存在はメニスカスの形状と三重線の移動速度を調整するために重要であった。機能性溶液による乾燥模様をコントロールするためにはこれらの環境をすべて支配下におけるようにしなければならない。本章では自己組織化パターンとして特に応用度が高いと考えられる液体の slip & stick 現象によるストライプパターンを選択的に発生できるような条件の検討を行った。

前章の結果からストライプパターンは TEM 基板の表面自由エネルギーがある程度以上大きくかつ γ^{AB} 項が比較的小さいときに発生し、その発生状況は水玉状模様とスピノーダル撥水パターンの境目に三重線の動きがある程度以上ゆっくりになったときに発生する。ドロップキャスト時にはネガティブピンセットの溶液リザーバーによって三重線の移動速度をコントロールしていた。以上のからストライプパターンを継続的に発生させるためには

- ①乾燥により溶媒が減少しても溶液の濃度があまり変化しないようにする。
- ②乾燥による三重線の移動速度を遅くする。
- ③溶液の溶解度を適切に保つ。
- ④溶媒を介した基板と溶質の付着エネルギーを大きくする。

これら 4 つの条件が必要になる。この条件を満足するための方法として、①②に対しては新しい乾燥環境である wedge 実験系の検討、③④に対しては各種溶媒に対する乾燥模様依存性を検証した。

本章では、液体の slip & stick 現象によるストライプパターンを選択的に発生させる方法として wedge 実験系の検討を行った。

方法としては、まず wedge 実験系の中の液体形状の安定性やメニスカス形状の理論的検討を行った。その後、試行実験として TEM 基板、ポルフィリン 6 量体に変えて、扱いやすい材料系であるガラス基板とポリスチレン-シクロヘキサン溶液を用いてストライプパターンが形成できるかについて検討と実際にポルフィリン 6 量体-トルエン溶液を用いてストライプパターンの形成の試行を行った

4.1 wedge 実験系の考案

①、②の条件を満たすものとして図 48 に示すような実験系を考案した。図 49 に実験の実態図を示す。溶液がクサビ状になっていることからこの実験系を **wedge** 実験系と呼ぶことにする。実験系の下方には FAS-17 で撥水処理したガラス基板を置き、その上に溶液を挟んで TEM 基板をかぶせる。かぶせるときにスペーサーをかませることで溶液が乾燥できるように TEM 基板と基板との開口部を設けた。

この方法により図 50 のように乾燥量の絶対量をドロップキャストと比較して少なくできるため、メニスカスの移動量を遅くできる。乾燥による溶液全体の濃度変化の速度も減らすことができる。ほかにも開口部の距離を調整することで溶媒の乾燥量を制御でき、その結果三重線の移動速度をコントロールできることが推測される。以上より適切な濃度の機能性溶液にこの系を適応することで slip & stick 現象によるストライプパターンを誘発が期待できる。

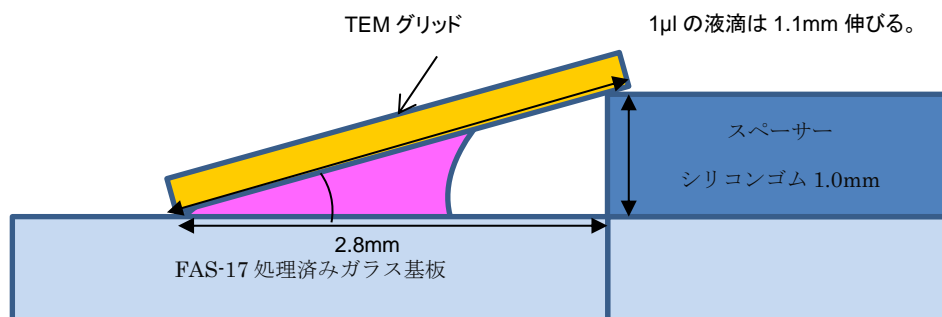


図 48. wedge 実験系

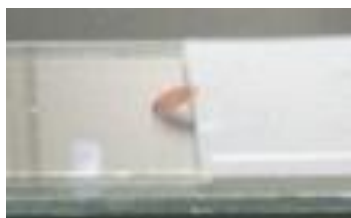


図 49. wedge 実験実態図

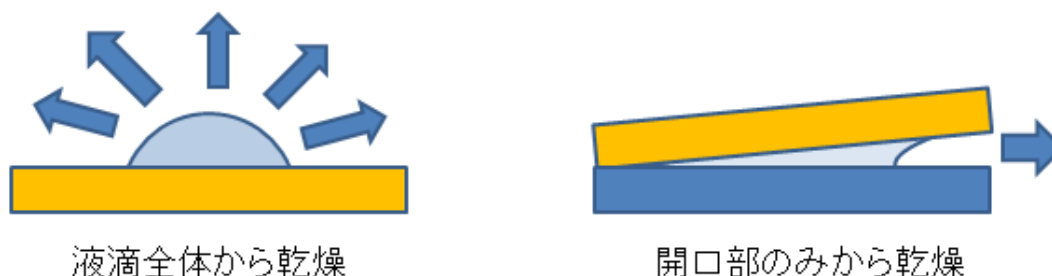


図 50. ドロップキャストと wedge 実験系の乾燥量の違い。

またこの時、上側の TEM 基板を親液性、下側の基板を撥液性とする、図 51 のようなメニスカス形状になると考えられる。この時前章の FAS-17-TEM 基板、AR-TEM 基板、HMDS-TEM 基板の実験結果より撥水基板上では溶質は付着しにくく、親液性基板では付着しやすいことがわかっている。親液性の基板である上側の TEM 基板には溶質が付着しやすいため、溶液はピンングされ液滴端部は固定される。その状態で乾燥が進むと固定された部分に向かっての流れ(毛管流)が生じる。それに対して撥液性の下側基板ではピンングが起きないため下から上への流れが生じる。その結果、図 51 のように撥水基板には溶質は堆積せず、上側の TEM 基板のみに析出することになる。

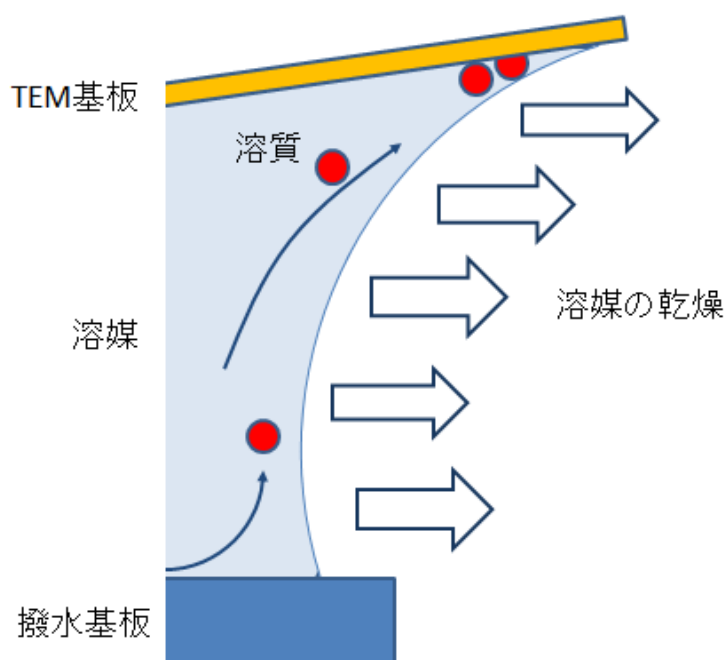


図 51. wedge 実験系におけるメニスカス付近の溶質の流れ

この実験系でのメニスカス付近での溶質の流れは下側基板から上側基板に流れ上側基板上で完全に蒸発し、溶質が TEM 基板に残る。以上よりこの実験系を用いると slip & stick 現象によるストライプパターンを形成しやすい環境を保持するだけでなく、液滴の状態では観測が難しかった溶液内の流れまで制限することが可能となる。

4.2 クサビ(wedge)状液滴の安定性

実験に先立ち wedge 実験系における液体の振る舞いを検討した。

まず、液体がエッジに固定されるメカニズムを圧力の観点からクサビ状液滴の安定性を検討した。wedge 実験系のなかでは液体は図 52 のような形状にあると考えられる。この場合、簡単のため上側基板と下側基板の接触角はどちらも θ であると仮定した。

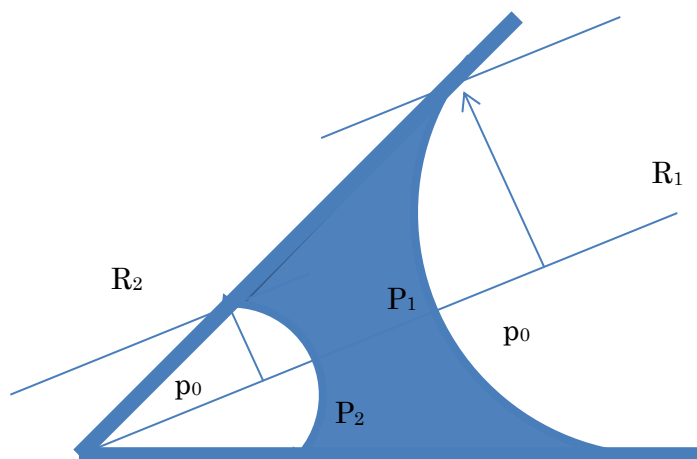


図 52. 基板に囲まれた液体の図。接触角は上下基板とも θ と一定と仮定。 p_0 は大気圧。 P_1 、 P_2 は左右のメニスカス付近の圧力。

ラプラスの方程式⁷

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \dots (65)$$

より左右のメニスカスの大気圧と圧力差をそれぞれ計算する。

$$P_1 = p_0 - \gamma \left(\frac{\cos\theta}{R_1} + \frac{1}{R_\infty} \right) \dots (66)$$

$$P_2 = p_0 - \gamma \left(\frac{\cos\theta}{R_2} + \frac{1}{R_\infty} \right) \dots (67)$$

$$P_1 - P_2 = -\frac{\gamma \cos\theta}{R_1} + \frac{\gamma \cos\theta}{R_2} = \gamma \cos\theta \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) = \frac{\gamma \cos\theta}{R_1 R_2} (R_1 - R_2) \dots (68)$$

したがって $P_1 \cdot P_2 > 0$ となり P_1 の圧力は P_2 よりも大きいので液体はクサビの先端の方向へ移動し、クサビの袋小路で移動は止まる。メニスカスの上部、下部はそれぞれの基板に対する接触角で決定される。このため液体はクサビ状で安定化するということが検討できた。

実際にクサビ状に組み合わせたガラス基板の中に液体を滴下すると自然にクサビの先端のほうへ液滴は移動し、押し込まれ液体のメニスカスは直線になる。そのメニスカスは液体の乾燥が終了するまでずっと直線のままである。クサビ状ではなく平行に維持したガラス基板に液体を封入すると液体が移動することはなくメニスカスの形状も円形を保ったままである。

以上より、先端をクサビ形状とすることで液体は先端部分に自然に押し込まれその状態で安定することが分かった。

4.3 変分原理による wedge 実験系のメニスカス形状の算出

次に接触角の異なる基板で液滴がはさまれた場合液滴のメニスカスがどのような形状になるか検討した。

簡単のため図 53 のような環境で三方向を固定された場合に限定する。三方向を固定された場合、液体の体積変化は図 5 の面積変化に比例する。そのため面積一定の条件下で表面エネルギーの最小化を行えば方程式を求めることができる。^{7,67,68,69}

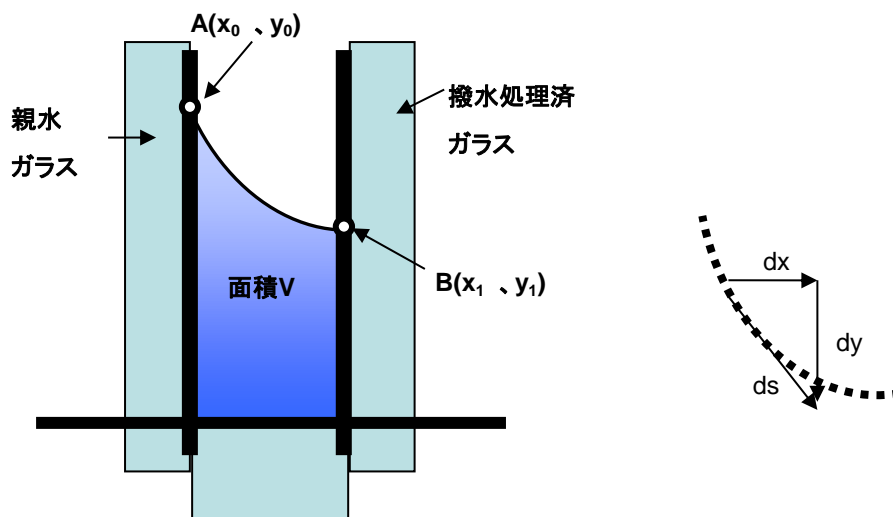


図 53. wedge 実験系のメニスカス形状

メニスカスの曲線の長さを以下のように表す。

$$dr = \sqrt{dx^2 + dy^2} = \sqrt{1 + y'^2} dx \quad \dots(69)$$

(1)より表面積は

$$S = \int_A^B \sqrt{1 + y'^2} dx \quad \dots(70)$$

また、一定である面積を数式で表現すると

$$V = \int_A^B y dx \quad \dots(71)$$

(2)と(3)より汎関数は

$$G = H - \lambda V$$

$$= \gamma \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + y'^2} dx - \lambda \int_{x_0}^{x_1} y dx \dots(72)$$

$$= \int_{x_0}^{x_1} [\gamma \sqrt{1 + y'^2} - \lambda y] dx$$

となり、(76)より

オイラー・ラグランジュ方程式は

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} = 0 \dots(73)$$

より、

$$F = \gamma \sqrt{1 + y'^2} - \lambda y$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F}{\partial y} = -\lambda \quad \dots(74) \\ \frac{\partial F}{\partial y'} = \frac{\gamma y'}{\sqrt{1 + y'^2}} \end{array} \right.$$

$$\text{より } -\lambda - \frac{d}{dx} \frac{\gamma y'}{\sqrt{1 + y'^2}} = 0 \dots(75)$$

と書き表せる。

この微分方程式は以下のように解ける。

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dx} \frac{\gamma y'}{\sqrt{1 + y'^2}} = -\lambda \dots(76)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\gamma y'}{\sqrt{1+y'^2}} = -\lambda x + C_1 \dots (77)$$

$$\Leftrightarrow \frac{y'}{\sqrt{1+y'^2}} = -\frac{\lambda}{\gamma} x + C_1 \dots (78)$$

$$z = -\frac{\lambda}{\gamma} x + C_1 \dots (79) \text{とおき}$$

$$y' = \pm \frac{z}{\sqrt{1-z^2}} \dots (80) \text{とおく。}$$

$$y = \pm \int dx \frac{z}{\sqrt{1-z^2}} = \mp \frac{\gamma}{\lambda} \int dz \frac{z}{\sqrt{1-z^2}} = \mp \frac{\gamma}{\lambda} \sqrt{1-z^2} + C_2 \dots (81)$$

$$\Leftrightarrow (y - C_2)^2 = \frac{\gamma^2}{\lambda^2} (1 - z^2) \dots (82)$$

$$= \frac{\gamma^2}{\lambda^2} \left\{ 1 - \left(-\frac{\lambda}{\gamma} x + C_1 \right)^2 \right\} \dots (83)$$

$$= \frac{\gamma^2}{\lambda^2} - (x - C_1')^2 \dots (84)$$

$$\therefore (x - C_1)^2 + (y - C_2)^2 = \frac{\gamma^2}{\lambda^2} \quad (C_1, C_2 \text{ は積分定数}) \dots (85)$$

また

$$(x - C_1)^2 + (y - C_2)^2 = \frac{\gamma^2}{\lambda^2} \dots (86)$$

$$\Leftrightarrow \gamma \cdot \left(\frac{1}{(x - C_1)^2 + (y - C_2)^2} + 0 \right) = \lambda \dots (87) \quad \Leftrightarrow \quad \gamma \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) = \Delta p \dots (88)$$

より $\Delta p = \lambda$ となるため以下のように表せる。

$$(x - C_1)^2 + (y - C_2)^2 = \frac{\gamma^2}{\Delta p^2} \dots (89)$$

この一般解の厳密解の導出を導出する。

簡単のため、

$$(x - C_1)^2 + (y - C_2)^2 = 1 \dots (90)$$

において厳密解を求める。

境界条件はメニスカスの接触角の条件より A は定点(x0,y0)の点を通り、B 点は接触角 60° でそれぞれメニスカスと接触するとする。

定点 A は簡単のため(1,0)を使用し、

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_1} = \tan 30^\circ \dots (91)$$

(トルエンと FAS-17 処理済み基板の接触角 60° から)が成り立つとする。

定点 A(1,0)、定点 B(1,y1)と座標を決めたとする、

方程式は

$$(x-1)^2 + (y-1)^2 = 1 \dots (92)$$

と決定される。

また

$$(x-C_1)^2 + (y-C_2)^2 = \frac{\gamma^2}{\Delta p^2} \dots (93)$$

と比較し、

$$\Delta p = \gamma \dots (94)$$

を得る。得られた座標と曲線を図 54 に示す。よってこの方程式は基板間隔 1.5 のときの表面張力 γ の液体によって形成されるメニスカスということになる。

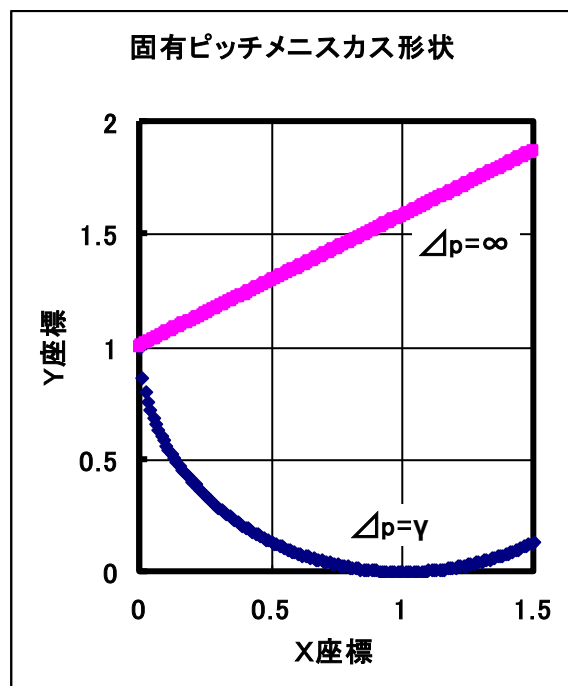


図 54. wedge 実験のメニスカスの厳密解

ここで、

$$(x - C_1)^2 + (y - C_2)^2 = R^2 \dots(95)$$

としたとき、未知数が 3 つに対し、拘束条件は定点 A の座標と B 点の傾きの 2 つだけであるので取りうる曲線は無数にある。

しかし、拘束条件を満たしたメニスカスの作る円の半径が無限大であるとき図 2 の赤い線のような形状となり、半径が最小となるときは図 2 の青い線のような形状となる。また青い線のような形状を取った時、左側の基板との接触角はほぼ 0 を取ることになる。

よって拘束条件を満たす無数の円は赤い線と青い線に囲まれた領域に含まれることになる。このことから、乾燥によって消失する溶媒の体積は赤い線と青い線で囲まれた領域となり、その元となる面積は $\frac{3}{8}\sqrt{3} + \frac{5}{12}\pi + \frac{1}{4}$ と導出された。また溶液の体積から、乾燥によって析出する溶質の質量が算出できる。

この結果、親水基板の接触角がほぼ 0、かつ撥水基板と溶媒の接触角が 60° 程度であれば図 54 のようなメニスカス形状を維持することが確認できた。

この計算での拘束条件は体積一定であることを想定しており、乾燥による液体体積の減少は考慮していない。

また実際に起こりうる現象として左右それぞれの基板上でメニスカスのピンニングや平衡状態の接触角 θ_E 、後退接触角 θ_R が考えられ、wedge 実験で取りうるメニスカスの形状は計算で得られた通りではない。しかし図 54 の青い線は液体の表面張力から取りえる最小の曲率半径を持つことから実際のメニスカスは赤い線の形状を維持して移動していくと考えられる。

4.4 実験方法

試行実験として TEM 基板、ポルフィリン 6 量体に変えて、扱いやすい材料系であるガラス基板とポリスチレン-シクロヘキサン溶液を用いてストライプパターンが形成できるかについて検討と実際にポルフィリン 6 量体-トルエン溶液を用いてストライプパターンの形成の試行を行った

4.4.1 ガラス基板-ポリスチレン溶液による wedge 実験

wedge 系乾燥系の基礎実験として、扱いやすい材料系であるガラス基板とポリスチレン-シクロヘキサン溶液を用いてストライプパターンが形成できるかについて検討した。ガラス基板上にドロップキャストしたポリスチレン($M_w=200k$)-シクロヘキサン溶液 0.1wt%の乾燥模様を図 55 に示す。図 55 からこの溶液はガラス基板上において slip & stick 現象を起こしたパターンを形成することが確認できる。このことよりこの溶液系を用いれば wedge 実験系で制御された乾燥パターンが形成できるかどうかを判断できる。

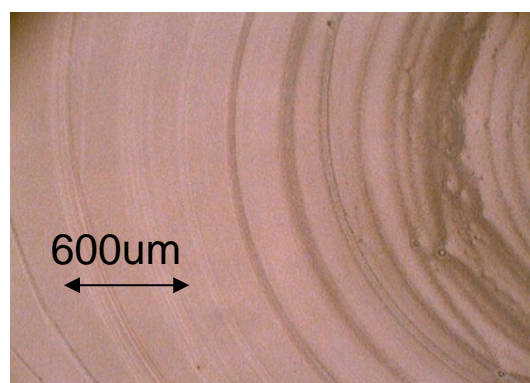


図 55. ガラス基板上にドロップキャストした
ポリスチレン($M_w=200k$)-シクロヘキサン溶液 0.1wt%

実験には図 56 のような構造を用いた。開口部を支えるスペーサー層にはここでは厚さ 135um のポリイミド基板を重ねて用いた。こうすることにより基板間ギャップを変更できるようにした。この実験セットを用いた Wedge 乾燥実験で発生するポリスチレン固有ピッチの析出線間隔と析出線幅を測定し、基板間ギャップ間隔が析出線の形成に与える影響を調べた。wedge 実験と基板間ギャップ間隔を変えた実験装置の寸法を図 56 に示す。スペーサー枚数とスペーサー幅の関係を表 18 に示す。

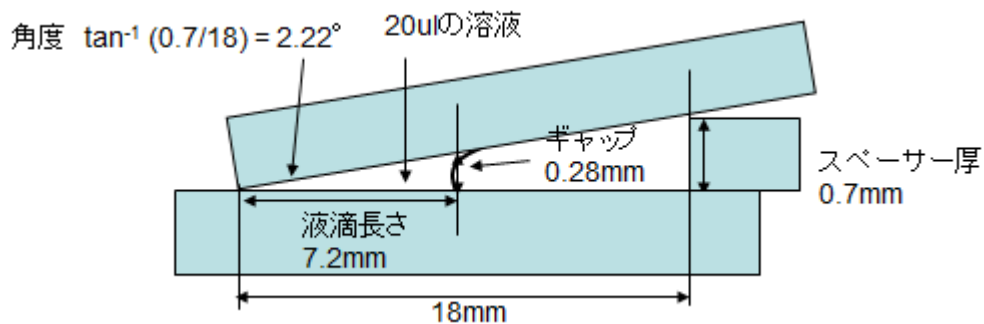


図 56. 従来実験の実験セットのディメンション

表 18. ガラス基板を用いた wedge 実験系におけるスペーサー枚数とスペーサー幅

No	枚数	スペーサー厚 (mm)	角度 (deg)	4mm での ギャップ (μ m)	液滴の長さ (mm)	8mm のときの 体積(l)
1	10	1.35	4.29	224.99	5.16	4.80E-06
2	8	1.04	3.31	173.35	5.88	3.70E-06
3	6	0.81	2.58	135.00	6.67	2.88E-06
4	4	0.54	1.72	90.00	8.17	1.92E-06
5	2	0.27	0.86	45.00	11.55	9.60E-07
6	1	0.135	0.43	22.50	16.33	4.80E-07

実験条件を以下に示す。

上方基板:UV-O₃ 処理済みガラス基板、(UV-O₃ 処理時間 15 分 純水との接触角 0°)

下方基板:FAS-17 処理済ガラス基板 (純水との接触角 104°)

FAS-17 は化学気相法、120°C、2 時間にて製膜。

滴下溶液:ポリスチレン Mw=200k -シクロヘキサン 0.1wt%溶液

滴下量:スペーサー枚数 4~10 枚 20 μ l、枚数 1、2 枚 10ul、

乾燥温度:室温。

4.4.2 wedge 実験系による乾燥パターン作製および乾燥模様溶媒依存性

図 48 に示す wedge 実験系を用いて TEM 基板上に乾燥模様を作製した。実験に使用した条件を以下に示す。

溶質は前章と同様にポルフィリン 6 量体(図 57 参照)を使用した。

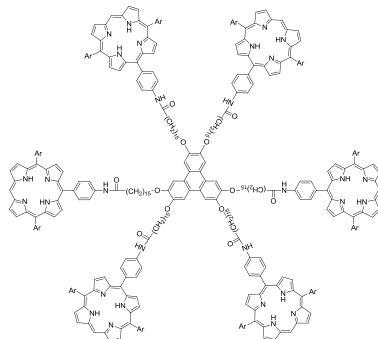


図 57. ポルフィリン 6 量体分子構造

TEM 基板：応研製 フォルムバル支持膜

TEM 基板処理：未処理、UV-O₃ 処理 90 秒

溶質：ポルフィリン 6 量体 (分子構造 図 57 参照)

溶媒：トルエン

溶液濃度：12.5 μM、25 μM、50 μM、

溶液滴下量：1 μl (マイクロピペットにて計量)

FAS-17 は化学気相法、120°C、2 時間で製膜を行った。

表 19. TEM グリッドの表面自由エネルギー
(インクジェット液滴による接触角測定より算出)

	表面自由エネルギー(mJ/m ²)			
	γ^{LW}	γ^+	γ^-	γ^{tot}
未処理	40.7	0.13	15.8	43.6
UV-O ₃ 処理 90sec	35.1	1.0	31.8	46.2※

※ UV-O₃ 処理後 8 時間経過し安定した時の値

4.5 実験結果

4.5.1 ガラス基板-ポリスチレン溶液による wedge 実験

まず、実験に先立ち、液体を封入した wedge 実験系で形成される液体のメニスカス形状の観察を側面部から光学顕微鏡にて観察した。その結果を図 58 に示す。比較のため前節にて変分原理より計算したメニスカス形状を示す。図を比較するとメニスカスの形状はよく似ていることがわかる。このことから当初意図したとおりの現象が起きていることが期待できる。

乾燥終了後、上方基板と下方基板を光学顕微鏡で観察したところ、親水基板である上方基板には図 59 のような slip & stick 現象によるストライプ状の乾燥模様が発生しており、それに対して撥水基板である下方基板には全く溶質の付着がないことを確認した。これらのことより図 51 で想定したメニスカスの形状と溶液の流れが実際に起きていると考えられる。

次にスペーサーであるポリイミド基板の枚数を変えてスペーサー幅を変更したときに上方基板に発生した乾燥模様の光学顕微鏡写真を図 59 に示す。観測点は終点から約 4mm のあたりに形成された析出線を観測している。よりスペーサー間隔が小さくなるほど析出線間隔、析出線幅が小さくなっていることが確認できた。表 4 に光学顕微鏡よりもとめた析出線の間隔と線幅の実測値を示す。一番狭いギャップの実験セットでは、析出線のピッチが 6.2 μm で幅が 3.4 μm の微線が形成できた。

図 60 にスペーサー幅と固有ピッチの線間隔、線幅の関係をグラフで示す。図 60 から、スペーサー層幅と析出線の線間隔、線幅は線形の関係を持つことがわかる。これよりスペーサー層幅を大きくすればするほどポリスチレンの析出線は太く、広い間隔になることがわかる。スペーサー層幅を大きくするという事は溶液の乾燥面積を増やすことを意味しており、乾燥領域が増えることで溶液はより濃縮されることから、溶液中のポリスチレンの析出量が増え、その結果析出線の太さが大きくなると説明できる。反対によりパターンをより微細にしたい場合はスペーサー幅を狭めることで乾燥領域を小さくし、析出量を減らせば析出線は小さくなると考えられる。

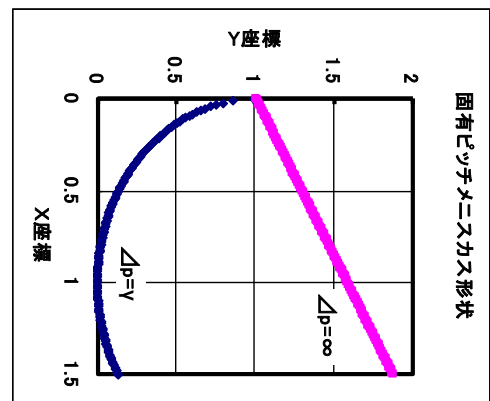
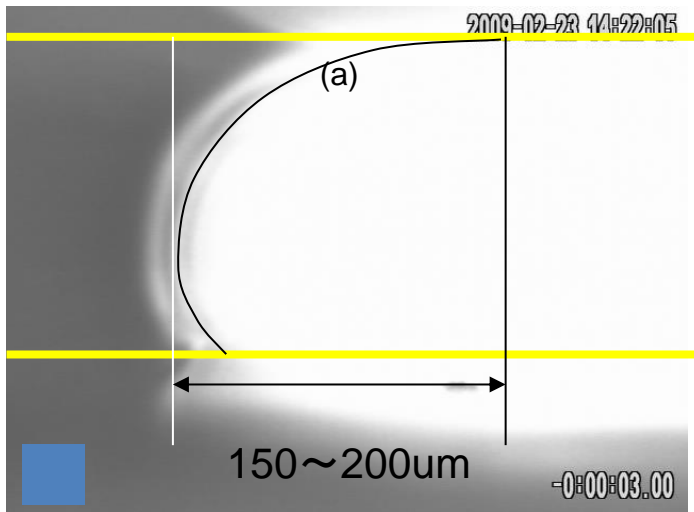


図 58. DropMeasure によって観測した直線メニスカスの断面

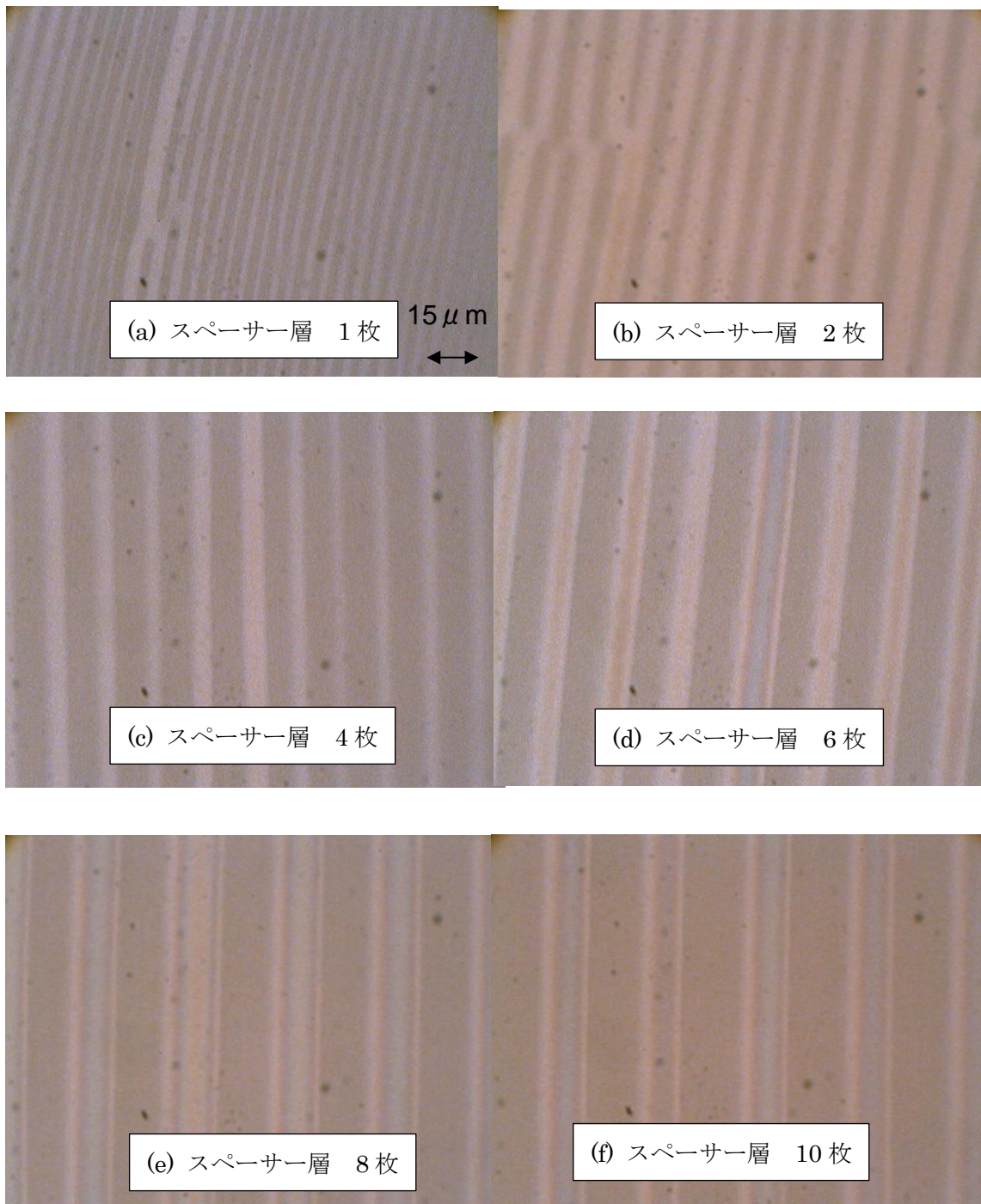
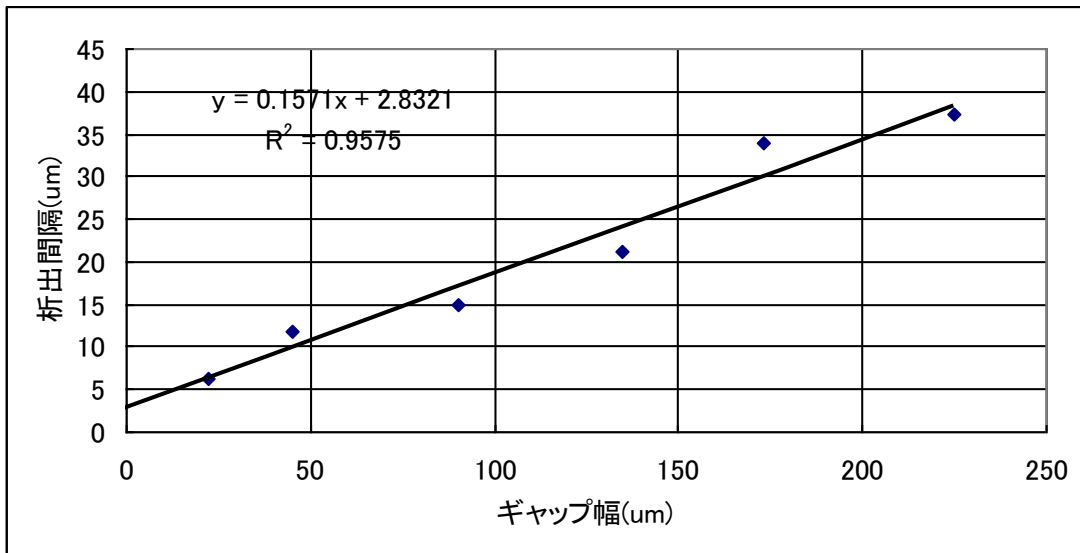
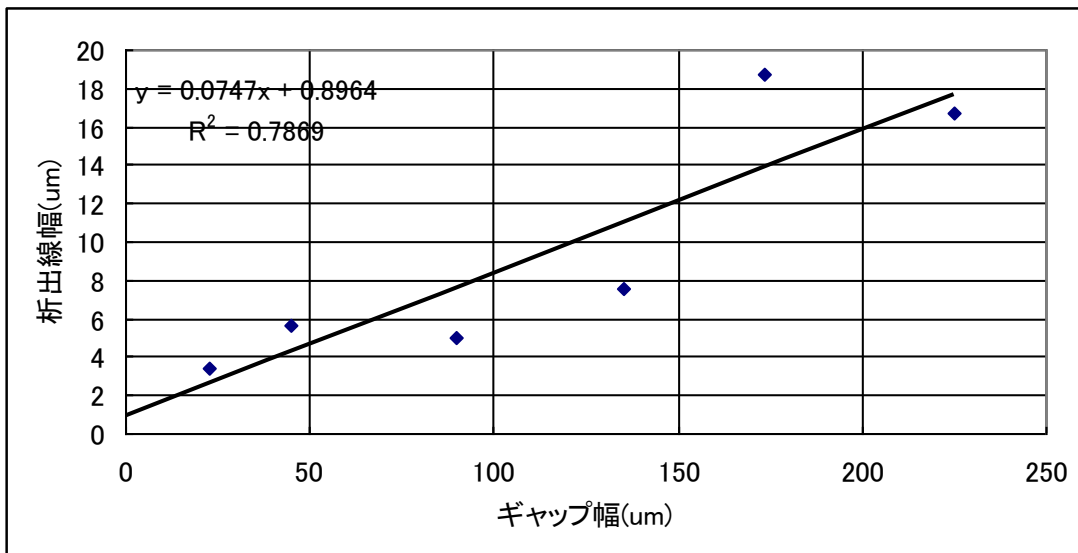


図 59. 基板間スペース変化させた時の析出線



(a) スペーサー幅 vs 析出間隔



(b) スペーサー幅 vs 析出線幅

図 60. スペーサー幅と線間隔、線幅の関係

4.5.2 wedge 実験系による乾燥パターン作製および乾燥模様溶媒依存性

図 61 に TEM グリッド上に形成させたポルフィリン 6 量体-トルエン溶液の乾燥模様の光学顕微鏡像を示す。

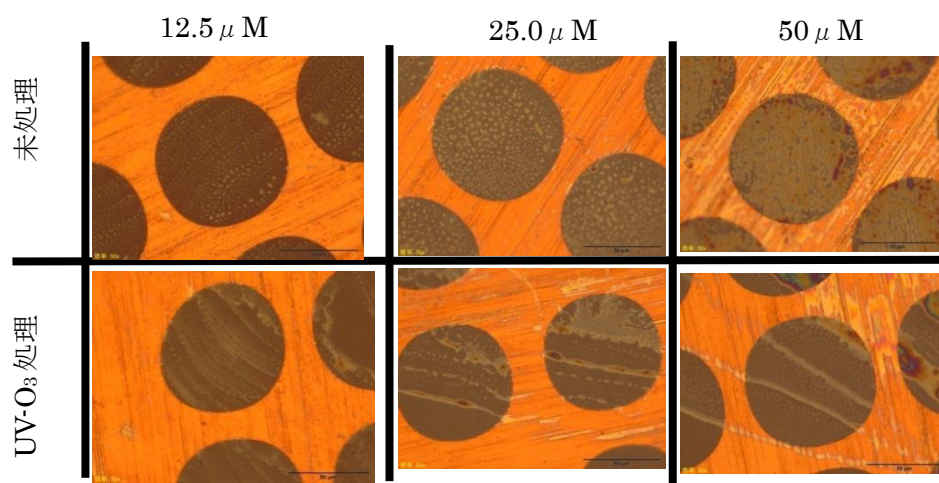
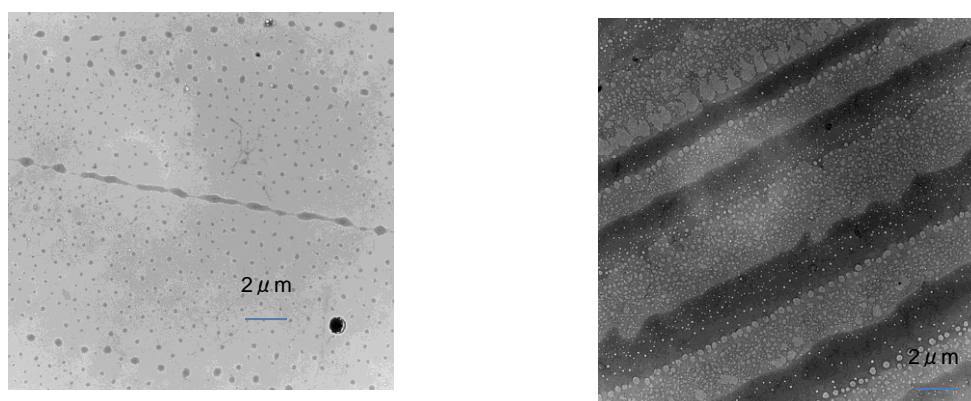


図 61. TEM 基板上 wedge 実験結果

図 61 より析出初期は線状、析出中期は玉状の模様が TEM 基板上に現れていることが確認できる。

12.5 μM、UV-O₃ 処理済みの TEM 画像(5000 倍)を図 62 に示す。



(a)析出初期

(b)析出中期

図 62. トルエン 12.5 μM、UV-O₃ 処理済み TEM 画像

析出初期ではほとんど玉状の模様であるが、析出中期では slip & stick 現象によるストライプ状パターンが確認できる。しかし析出線は大きく揺らいでいて完全な線ではない。また、以上の結果より TEM 基板上であっても wedge 実験系は有効であり、ネガティブピンセットが無くても slip & stick 現象によるストライプパターンを誘発することができた。また析出線の傾向として 全体的に、溶液濃度が増すと析出線が太くなる。表面エネルギーが大きくなると析出線の間隔、幅ともに小さくなるということが確認できる。

4.6 考察

wedge 実験系の溶液の乾燥によって slip & stick 現象によるストライプ状の析出線が形成されるメカニズムを考察した。以下では簡単のためガラス基板上ポリスチレン-シクロヘキサン溶液の実験系で考える。以下では析出線の形成過程を初期状態、成長過程、終了期と分けて考察する。ただし、実際は上側基板で起こっているので図の表記は上下を逆にして示している。

(A)初期状態

上方基板の三重線が析出線からデピニングし、次の析出が始まる瞬間を初期状態と呼ぶことにする。ここで最初の析出物が基板に付着する。すなわち、上側基板のメニスカス最端部(図でのメニスカスの一番左側)は図 63 に示すように蒸発が最も激しく起こる。そのために溶液は濃縮される。上側基板最端部は潜熱が奪われ温度も低い傾向にあり溶解度も下がるため、溶液は析出しやすくなり図 64 示すように溶質の最初の析出が起こる。溶質濃度は 0.1wt% で、室温での飽和濃度は約 3wt% であるので、溶液が約 30 倍程度濃縮されたときに溶質は溶液中に析出した粒子が発生することがわかる。そして溶液中に析出した粒子は基板に van der Waals 力によって付着する。付着力が三重線の後退による引きずり力より大きくなった場合、最初の付着物は上側基板に固定され、上側基板側の三重線端を図 65 のようにピニングする。

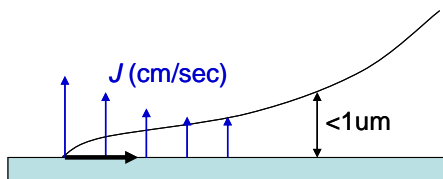


図 63. 初期状態

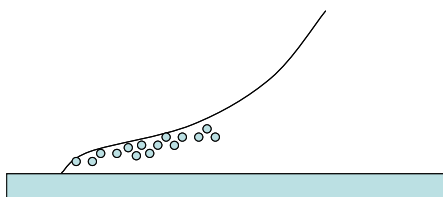


図 64. 溶質の析出

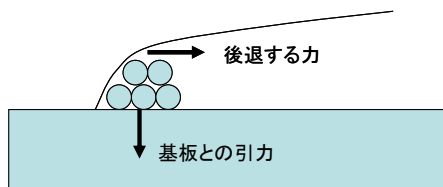


図 65. 最初の堆積

(B)析出線の成長過程

溶液が上側基板上でピンングされると、溶媒の蒸発によりメニスカスの湾曲は大きくなりこれが上側基板側のメニスカスの形状も変化させる。表面張力による圧力によって中央部から端部に向かって溶液の移流が発生する(図 66)。長く伸びた上側基板側のメニスカス部分は平面状の液体になり、そこから溶媒が蒸発し溶液は濃縮され、飽和濃度に達すると溶質は溶液表面付近から析出する。析出したポリスチレン粒子は移流に運ばれつつ析出線に堆積する。移流により運ばれたポリスチレン粒子は析出堆積物に到着する。析出堆積物付近のポリスチレン析出粒子は横毛管力によりさらに強く堆積体に引き付けられる。(図 67)。

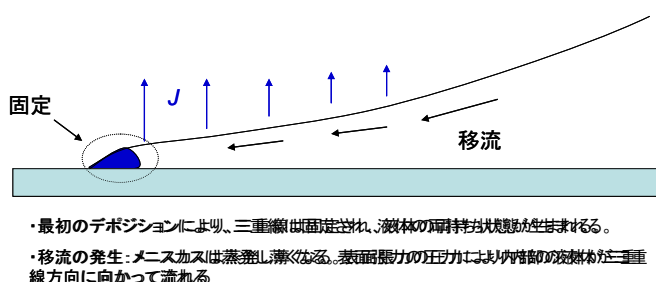


図 66. 移流の発生

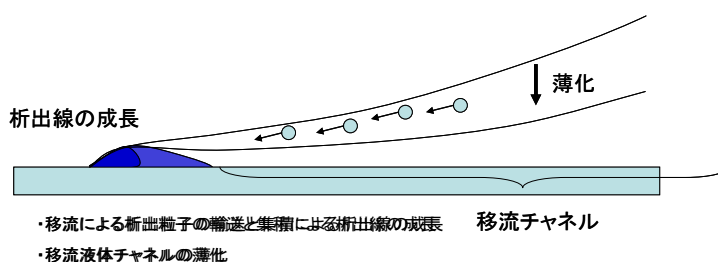


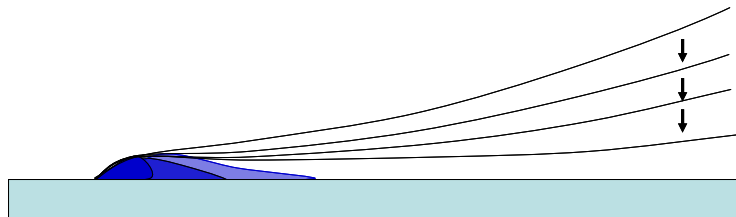
図 67. 析出線の成長

(C)析出の終了とメニスカスのスリップ

一方直線メニスカスの断面はどんどん弓なりにになり後退しメニスカスの曲率半径は小さくなる。そのとき上側基板側(析出基板)のメニスカスは殆ど薄膜状(舌状メニスカス)になる。メニスカス断面の極率半径が小さくなると、表面張力による圧力はより強くなり、移流を送り出す力は強くなる。

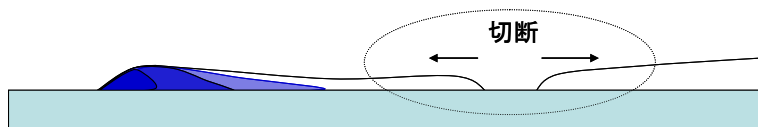
直線メニスカスの後退につれて移流チャネルは長く伸びる。乾燥量が移流による溶液補填を上回るようになると、移流チャネルの薄化がおこりチャネルが細くなり溶質の輸送力は低下する。したがって、析出線はあるところでピーク厚を持ち、以後厚みは減少する(図 68)。移流チャネルが薄くなるが、一方の端はピンングされ、もう一方の端は乾燥で後退しているのでチャネル液体には引っ張り力が働いてい

る。液体チャンネルは切断が起こりやすい状態になり、やがて図 69 のように降伏点
 迎えデピニングされる。そしてまた初期状態にもどり繰り返す。このようなサイク
 ルでストライプ状のパターンが形成される。



- ・移流チャンネルはますます薄化する。チャンネル断面は狭くなり、その輸送能力は低下する。
- ・析出線は、あるところでピーク厚になり、以後減少する。

図 68. 移流チャンネルの薄化



- ・薄化が進み、チャンネルの強度が弱くなり、切断されやすい状態になる。
- ・Ag点でピンングされた反対側基板の三重線が外れると、移流チャンネルは切断され、メニスカスはJump (Slip)する。
- ・反対側基板の三重線が外れる前に、移流チャンネルの切断は起こってないようだ。
- ・析出線の成長終了と、移流チャンネルの切断のどちらか早いかは場合による。

図 69. 移流チャンネルの切断

4.7 結論

乾燥パターンを制御するためにはドロップキャストに代わる溶液乾燥の手法として **wedge** 実験系を考案し試行した。この実験系は 2 種類の表面自由エネルギーの異なる基板で溶液を挟み込むことで、乾燥領域の制限と溶媒の蒸発に伴い発生する対流を制御ができる。理論検討の結果、液体がクサビ形状を取ると、2 枚の基板に浜された液滴は先端に押し込まれ安定形状を取ること、開口部のメニスカス形状は接触角により固定されることが確認できた。この実験系の試行実験を行った結果、**slip & stick** 現象によるストライプパターンが再現性よく形成できることを確認できた。最初に行ったガラス基板上ポリスチレン-シクロヘキサン溶液による試行実験ではストライプ状のポリスチレン析出線を再現性良く形成できた。またスペーサー層の幅を大きくして開口部を増やすことで溶媒の蒸発量を調整し、ストライプパターンの線幅、線間隔を制御できる可能性を示唆できた。**TEM** 基板とポルフィリン 6 量体-トルエン溶液に **wedge** 実験を適用したところ、ドロップキャストを用いた前章の実験においては **TEM** 基板上ではピンセット付近のわずかな領域にしかストライプ状パターンは形成されなかったが、今回の実験系では部分的にであるがストライプパターンを誘発できた。以上のことから **wedge** 実験系を用いて最適な溶解度である溶媒の選定、開口部の幅などを最適化すれば、再現性良く、ストライプパターンが得られるものだと思われる。ストライプパターンはデバイス作製を行う時に基礎となるパターンであり、**wedge** 実験により乾燥散逸現象を利用した機能性材料の選択パターンニングに高い可能性があることを示した。

5章 総括

本研究は、TEM 基板における乾燥による自己組織現象を系統的に理解することを試みた。

まず TEM 基板上で繰り広げられるマクロ的な乾燥現象を TEM 基板のみならずそれを支える実験セット全体を系として捉えて乾燥現象の考察を行った結果、slip & stick 現象には TEM 基板とネガティブピンセットの実験セットにおける溶液の乾燥状態の中で、ピンセットの液溜から基板への溶液の供給が重要な役割を担っていることを明らかにした。

TEM 基板を数種のシラン系 SAM で修飾を試み、表面自由エネルギーと AFM 測定によって TEM 基板がこれらの SAM で改質できることを明らかにした。AR-TEM 基板(グラファイト表面)、三種の SAM 処理 TEM 基板の表面自由エネルギーをインクジェット微小液滴の接触角を測定して求めた。そして、 γ^{LW} 、 γ^{AB} 項に項分けして、表面自由エネルギーの中のファンデルワールスエネルギーと酸塩基相互作用エネルギーの寄与を明らかにし、溶質が基板に付着するという観点から TEM 基板の解析を詳細に行った。

その知見を基にして実際に自己組織化を起こす機能性分子ポルフィリン 6 量体を選び、付着現象に関するパラメータを積極的に変化させて、乾燥による TEM 基板上の機能性分子の自己組織化の制御を試みた。その結果、所望の位置に異なった乾燥パターンを再現性良く作成することができた。乾燥挙動は実験セットの構造と基板の表面自由エネルギーと密接に関係しており、次のような 3 タイプに分類できた。

- ①タイプ 1: 撥液基板上での乾燥収縮。乾燥パターンはアモルファス状の凝集体。
- ②タイプ 2: 中濡れ基板での乾燥収縮。一部でスリップスティック現象が起こる。
- ③タイプ 3: 中濡れ基板における基板上での結晶生成。さらに、タイプ 2 のグラファイト基板においては、数十 nm のストライプ模様が観測された。

溶解法からポルフィリン 6 量体の γ^{LW} 、 $\gamma^{AB}(\gamma_+, \gamma_-)$ を推算し、吸着理論によって、付着エネルギーを算出することで乾燥模様形成要因のいくつかを明らかにした。タイプ 1 においては、溶質と基板とのファンデルワールス斥力($A_{132} < 0$)が働いているおり、それが溶質の基板吸着を妨げて溶質の凝集体を生成する原因であることが分かった。タイプ 3 においては、溶質と基板との間の酸塩基項が基板上への溶質の析出・結晶化をもたらしていることが強く示唆された。さらに、タイプ 2 の AR-TEM グラファイト基板における数十 nm のストライプ模様はグラファイトの

原子サイズの欠陥によるものと推定される。

そして、これらの実験から得られた知見より乾燥環境を制御するための実験セットである **wedge** 実験系を考案、試行し乾燥模様の制御を試みた。

この実験系は 2 種類の表面自由エネルギーの異なる基板で溶液を挟み込むことで、乾燥領域の制限と溶媒の蒸発に伴い発生する対流を制御ができる。この実験系を用いることで **slip & stick** 現象によるストライプパターンを再現性よく形成することが可能になった。ガラス基板上ポリスチレン-シクロヘキサン溶液による試行実験ではストライプ状のポリスチレン析出線を再現性良く形成できた。またスペーサー層の幅を大きくして開口部を増やすことで溶媒の蒸発量を調整し、ストライプパターンの線幅、線間隔を制御できる可能性を示唆した。また、上下の基板の接触角の違い対流をコントロールできることから、乾燥模様の形成には基板の表面自由エネルギーが大きく関わっていることが明らかになった。そしてドロップキャストでは **TEM** 基板上ではピンセット付近のわずかな領域にしかストライプ状パターンは形成されなかったが、**TEM** 基板とポルフィリン 6 量体-トルエン溶液に **wedge** 実験を適用したところ部分的にであるがストライプパターンを誘発できた。最適な溶解度である溶媒の選定、開口部の幅などを最適化すれば、再現性良く、ストライプパターンが得られるものだと思われる、

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、機能性溶液の自己組織化パターンニングが行える可能性があることを示した。

6章 今後の展望

3章の実験により基板の表面構造と表面自由エネルギー γ^{LW} 、 $\gamma^{AB}(\gamma^+, \gamma^-)$ を変化させることでポルフィリン 6 量体の乾燥パターンを制御できることを示した。

そして4章では wedge 実験系により乾燥環境を制御することでストライプ状の乾燥パターンを再現性よく作製できることを示した。

以下に wedge 実験系の応用例を示す。図 70 には、代表的な高分子有機半導体である F8T2 を wedge 実験にてガラス基板上に配列させたものである。析出線幅は $2.6 \mu\text{m}$ 、析出線間隔は $6.4 \mu\text{m}$ である。このように wedge 実験系を用いることで機能性材料の微細なストライプパターンを形成することが確認できている。

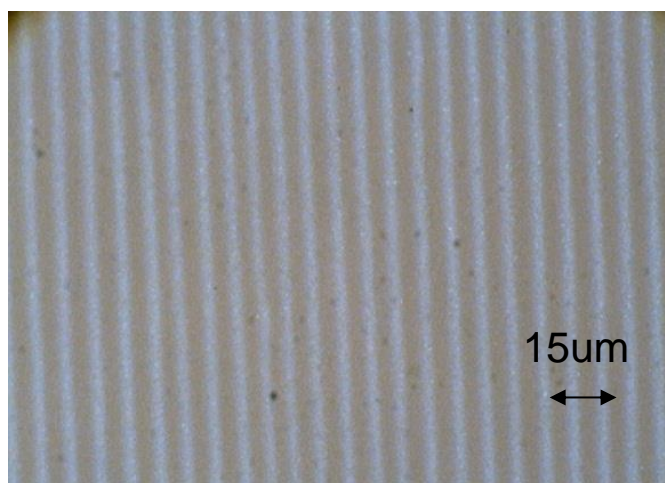


図 70. ガラス基板上 F8T2 のパターン

またはストライプ状に親水撥水パターンニングをおこなったあとに親水撥水パターンと垂直方向に wedge 実験系でポリスチレンをパターンニングしたものを図 71 にしめす。図 70 のようなストライプ状のパターンではなくドット状のパターンができていることが確認できる。このように wedge 実験は今回用いたポリスチレンやポルフィリン 6 量体だけでなくほかにもさまざまな材料に適応することが可能であり、形成できるパターンもストライプパターンだけでなくほかの形状のパターンに応用が可能である。

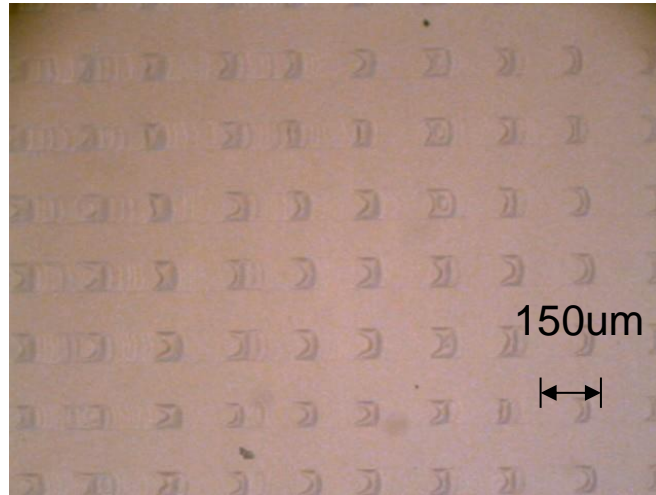


図 71. 親水撥水パターンニング基板上ポリスチレン

この2種類の方法を組み合わせることで、ナノデバイス形成のためにナノ構造体を基板の所望の位置に配列することが可能になると考えられる。すなわちナノ構造体の表面自由エネルギー γ^{LW} 、 $\gamma^{AB}(\gamma^+, \gamma^-)$ を溶解法により推算して、基板との付着エネルギーを計算し、基板に付着させられる自己組織化単分子膜を選択する。そして、基板のナノ構造体を付着させたい箇所に付着性の高い自己組織化単分子膜をパターンニングし、wedge 実験系により溶解性、溶質濃度を最適化した状態のナノ構造体溶液をストライプ状に配列させる。また wedge 実験において、溶液のピンング力を制御できるような環境を整えればより自在に溶質の付着量をコントロールが可能になると考えられる。

7章 参考文献

1. T. Hasobe, A. S. D. Sandanayaka, T. Wada and Y. Araki, *Chem. Commun.*, 3372 (2008).
2. A. S. D. Sandanayaka, T. Murakami and T. Hasobe, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18369 (2009).
3. J Xu et al *Phys. Rev. Let.* 96(2006)
4. C.Zhang et al *Adv Mater* 999(2008) 1
5. Olaf Karthaus et al, *Journal of Colloid and Interface Science* 311(2007)289 dewetting
6. Laurent Malaquin et al, *nature nanotechnology* 2007, 2, 570
7. PG de Gennes, et al., *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer New York, 2004
8. 中島章 固体表面の濡れ制御 内田老鶴圃 2007
9. 辻井 薫 超撥水と超親水 米田出版 2009
10. 慶伊富長 吸着 共立全書 1965
11. C. M. Hansen : *Solubility Parameters :A user's handbook*, Second Edition. Boca Raton, Fla : CRC Press(2007)
12. 山本博志 他 化学工業 2010年3月号～2011年2月号
13. R. H. French *J. Am Ceram. Soc.*,83[9]2117-46 (2000)london
14. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Force*, Academic Press Limited: Londn, 1992
15. V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*: Plenum Press, New York 1978
16. C. Della Volpe, et al., *J Colloid Interface Sci* 271 (2004) 434–453
17. C.J. van Oss *Interfacial Forces in Aqueous Media*, (M Dekker, New York,1994)
18. 辻 勇人、中村栄一 化学 vol.66 No.11 (2011)
19. 舟橋正浩 液晶 第12巻 第4号 2008
20. 清水洋 *The Chemical times* 通巻218号 No.4 2010
21. 飯野裕明、半那純一 液晶 第13巻 第2号 2009
22. 下田達也 まてりあ 第44号 第4、5、6号(2005)
23. 下田達也 他 著 2010 インクジェット技術大全 電子ジャーナル 2010年
24. Deegan, et al., *Nature* 389(1997)827
25. Popov, et al.,*Phys.Rev.E*68(2003)036306
26. Doi, et al., *JJAP* 44 6A(2005)4229
27. D.Bonn, *et al. Rev. Mod. Phys.* 81(2009) 739-805
28. J Xu, et al., *Phys. Rev. Let.* 96(2006)

29. C.Zhang, et al., *Adv Mater* 999(2008) 1
30. K. Ariga, et al., *Sci. Technol. Adv Mater* 9(2008)014109
31. F Tom et al., *Chem Rev* 109 (2009) 5687-5754
32. C Michael et al., *Chem Rev* .109(2009) 1630-1658
33. Hasobe et al., *Chem. Commun.* 46 (2010) 889-891
34. R. van Hamern et al., *Science* 314 (2006)1433-1436]
35. Fowkes., et al *Ind.Eng Chem* 56(12),40,(1964)]
36. van Oss., et al *Colloid Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 78(1993)1-49
37. C. Della Volpe ., et al *J Colloid Interface Sci* 271 (2004) 434–453
38. C Michael et al., *Chem Rev* .109(2009) 1630-1658
39. Jun Xu et al., *PRL* 96 066104 (2006)
40. Tobias Kraus et al ., *nature nanotechnology* vol. 2 570 2007
41. L. V. Govor et al., *appl. Phys. Lett.*, vol84 No23, 4774 2004
42. T. Hasobe, et al., *Chem. Commun.* 46 (2010) 889-891
43. R. van Hamern, et al., *Science* 314 (2006)1433-1436
44. S.Laschat, F. Giesselmann et al.,*Angew Chem int. Ed.* 2007, 46, 4832-4887
45. S. Sergeev, et al, *chem.soc.Rev.*,2007, 36, 1902-1929
46. M. O'Neill, S. M. Kelly *Adv. Mater* 2003, 15, No. 14 1135-1146
47. M. Funahashi. *Polymer Journal*, Vol.41 No.6 459-469
48. K. Ariga et al., *Sci. Technol. Adv Mater* 9(2008)014109
49. F Tom et al., *Chem Rev* 109 (2009) 5687-5754]
50. C.J. van Oss *Interfacial Forces in Aqueous Media*, (M Dekker, New York,1994)
51. C.J. van Oss *Colloid Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 78(1993)1-49
52. C. M. Hansen : *Solubility Parameters :A user's handbook*, Second Edition. Boca Raton, Fla : CRC Press(2007)
53. Stuart T. Jackson, Ralph G Nuzzo *Applied Surface Science* 90 (1995)195- 203
54. Yaoming Xie, Peter M A Sherwood *Chem Mater* 2 (1990) 2 293-299
55. H. Hu, et al., *Langmuir* 21 (2005) 3972-3980
56. H. Hu, et al., *J. Phys. Chem. B* 110(2006) 7090-7094
57. R. D. Deegan, et al., *Nature* 389 (1997) 827-829
58. R. D. Deegan, et al., *Phys. Rev. E* 62 (2000) 756-765
59. R. D. Deegan, et al., *Phys. Rev. E* 61 (2000) 475-483
60. C. Della Volpe, et al., *J Colloid Interface Sci* 271 (2004) 434–453
61. Q. Zhao et al *chemical engineering science* 60 2005 4858-4865
62. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Force*, Academic Press Limited: Londn, 1992
63. L. Malaquin, et al., *Langmuir* 23 (2007) 11513-11521
64. E. Adachi, et al., *Langmuir* 11 (1995) 1057-1060

65. L. Shmuylovich, et al., *Langmuir* 18(2002) 3441-3445
66. PG de Gennes, et al., *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer New York, 2004
67. 小野周 表面張力(物理学One Point) 共立出版 1980
68. 岡崎 誠 べんりな変分原理 (物理数学One Point) 共立出版 1993
69. 篠崎 寿夫 他著現代工学のための変分学入門 現代工学社 1991

研究業績

国内学会

第 71 回応用物理学会学術講演会 (2010 秋 長崎大学)

17p-K-1

インクジェット液滴による微小固体の表面自由エネルギーの測定

○深田和宏, 酒井隼人, 羽曾部卓, 増田貴史, 下田達也

第 71 回応用物理学会学術講演会 (2010 秋 長崎大学)

16p-ZB-12

ITO ゲル薄膜の Hamaker 定数の評価

○廣瀬大亮, 金田敏彦, 増田貴史, 深田和宏, 下田達也

第 58 回応用物理学関係連合講演会 (2011 春 神奈川工科大学)

25a-BD-10

インクジェット印刷されたホール輸送層と活性層を含む有機薄膜太陽電池

○中川英治, 深田和宏, 深澤憲正, 笠井正紀, 下田達也

国際学会

7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific and JAIST
International Symposium on Nano Technology 2010 (Ishikawa, Japan)

C212

“Solid surface free energy analysis using inkjet droplets”,

Kazuhiro Fukada*, Hayato Sakai, Taku Hasobe, Takashi Masuda, Tatsuya Shimoda,

7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific and JAIST
International Symposium on Nano Technology 2010 (Ishikawa, Japan)

C213

“Estimation of Hamaker constant for ITO gel thin film”,

Daisuke Hirose*, Toshihiko Kaneda, Takashi Masuda, Kazuhiro Fukada, Tatsuya Shimoda

7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific and JAIST
International Symposium on Nano Technology 2010 (Ishikawa, Japan)

G5-5

“Inkjet printing of functional inks for organic photovoltaic cells”,

Eiji Nakagawa*, Kazuhiro Fukada, Tatsuya Shimoda

7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific and JAIST
International Symposium on Nano Technology 2010 (Ishikawa, Japan)

G5-5

“Inkjet printing of functional inks for organic thin film transistors”,

Heisuke Sakai, Kazuhiro Fukada, Gosuke Katsuki*, Tatsuya Shimoda

2011 MRS Spring Meeting and Exhibit

April 25 - 29, 2011

San Francisco, California

OO15.10

Solid Surface Free Energy Analysis Using Ink-jet Droplets.

Kazuhiro Fukada, Hayato Sakai, Taku Hasobe, Takashi Masuda and Tatsuya Shimoda

刊行論文

Solid Surface Free Energy Analysis Using Ink-jet Droplets.

MRS Proceedings / Volume 1360 / 2011 p. mrss11-1360-oo15-10.

Kazuhiro Fukada, Hayato Sakai, Taku Hasobe, Takashi Masuda and Tatsuya Shimoda

Measurement of Surface Free Energy of TEM Substrate and Its Surface Modification for the Use of Self-Assembling Experiment

Japanese Journal of Applied Physics 52(2013)081701-1 - 081701-9

Kazuhiro Fukada, Takashi Masuda, Tatsuya Shimoda

博士学位論文審査委員

教授 下田達也（主査）
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

准教授 小矢野幹夫
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

教授 前之園信也
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

教授 藤本健造
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

教授 寺西利治
京都大学
化学研究所

謝辞

本論文は北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科下田研究室において、2009年から2013年までの間で実施した研究をまとめたものです。

本研究を実施するに当たり、終始親切なご指導を賜りました下田達也教授に心から感謝いたします。また研究に関して有益なご討論をしていただきました新妻潤一助教に深く感謝いたします。

共同研究者として自己組織化材料に関してのご指導と本研究の主材料でありますポルフィリン 6 量体等の提供をしていただきました慶應義塾大学理工学部化学科羽曾部卓准教授に心から感謝いたします。有機材料の合成、自己組織化パターン作製方法などの実験手法についてご指導いただきました酒井隼人氏に心から感謝いたします。

JST 下田ナノ液体プロジェクトの研究員の皆様には実験装置運用や実験方法、研究に関して多くのご指導やご協力を賜りました。心から感謝いたします。

グリーンデバイス研究センターの皆様には実験装置運用や実験方法、研究に関して多くのご指導やご協力を賜りました。心から感謝いたします。

下田研究室のメンバーには、3年間お世話になりました。心より感謝いたします。

本論文の審査委員を引き受けてくださいました小矢野幹夫准教授、前之園信也教授、藤本健造教授、寺西利治教授、下田達也教授に心から感謝いたします。

Al ドープ ZnO ナノパーティカル溶液による ZnO 薄膜の作製およびその特性の評価

可視領域が透明で金属導電性を示す ITO や ZnO などの透明電極は、太陽電池やフラットパネルディスプレイにおける透明電極としてすでに実用化されている材料である。透明電極薄膜で最も一般的に知られているものは酸化インジウムに Sn をドーピングした ITO 薄膜であるが近年では In が希少で高価なことから、価格的に安価な ZnO が透明電極として着目され Ga をドープした ZnO 薄膜がすでに実用化されている。

機能性液体を基板上に選択的パターンニングしてデバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスの研究が盛んであり、機能性液体の作製方法として、金属や半導体材料のナノパーティクルを合成しインク化するという方法に注目が集まっている。

本研究では、ZnO ナノパーティカル溶液を合成およびそれを用いて塗布プロセスにより ZnO 薄膜を形成し、電気導電性と主とする評価を行った。

ZnO ナノパーティカル溶液作成後、XRD 測定と TEM 測定を行った結果、ZnO ナノパーティカルは合成されており、平均粒径 9.1nm であることが確認できた。そしてそのクロロホルム溶液を用いてスピコート薄膜を作製したところ、直径 380nm ほどのグレインを持つ、膜厚が 35.3 ± 7.0 nm の一様な薄膜が作製できた。

上記の方法で作製した薄膜にアニールと HW-CVD H+処理を行い、処理後に四探針法によるシート測定を行ったところ、Si 基板上では最小 $0.6 \times 10^3 \Omega/\square$ の値が得られたが、石英基板上では高抵抗のため値を得ることができなかった。Si 基板上では値が得られ、石英基板上では測定できないことから、四探針法によるシート抵抗測定では Si 基板のシート抵抗を測定していたと推測できる。ZnO 薄膜の導電性が得られなかった原因としてスピコートで作製した薄膜の密度が小さかったため、ナノパーティクル間の距離が大きくなってしまい、電気伝導するためのパーコレーションを起こせなかったためと考えられる。

ZnO ナノパーティカル薄膜に電気伝導を起こさせるためにはナノパーティクル間の距離を小さくする必要があり、そのためには膜の密度を上げることが必要だと考えられる。今回製膜に用いたスピコートでは溶質はコーヒーの染み現象により発生する毛管流によりウエハの端部に集まってしまうことが知られており、この現象からウエハ中央部では密度の小さい膜が形成されていることが推測できる。これを改善するためにはまずドロップキャストによりバルクライクの厚膜を作製しアニール実験を行い、ナノパーティカル溶液の溶媒、濃度、分散剤を最適化する必要がある。ある程度の最適化が完了したところで再びスピコートでの製膜を試行するべきであろう。また、HW-CVD H+処理の効果をあげるためには隙間のない ZnO 表面を作製する必要がありそのためにも薄膜の密度を高める必要がある。