

学位論文 博士（工学）

高分子マトリクス中の結晶の成長制御による
マイクロパターン形成

2015 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

伊勢 隆太

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	伊勢 隆太
主 論 文 題 目 :			
高分子マトリクス中の結晶の成長制御によるマイクロパターン形成			
<p>自然界には様々な機能を有する微細構造が無数に存在し、生物を模倣した機能材料合成の観点から大きな注目が集まっている。自然界ではこれらの構造が非平衡系における自己組織化を通して形成されており、自己組織化によるパターン形成は学術的な興味ももたれている。高分子マトリクスにより生じる拡散律速場では多様な結晶パターンが報告され、生体内と類似な高粘性環境での自発的な構造制御が新規な材料合成法として期待されている。本研究では、高分子マトリクス中で得られる結晶の多様なマイクロパターンの形成について詳細に検討するとともに、結晶成長制御にかかわる諸条件を調査し、高分子マトリクス中の結晶の成長制御によって多様なマイクロパターンを形成する方法の確立と形成のメカニズムの解明を目的とした。また、得られたマイクロパターンの光学的な特性の評価により、応用に向けた機能の調査を行った。</p> <p>第1章では、本研究の背景となるマイクロパターン形成や結晶成長の概要、および本論文の目的・概要について述べている。</p> <p>第2章では、本研究を進めるうえで必要となる結晶成長理論、多様な結晶成長に関する先行研究およびマイクロパターン形成に向けて解決すべき課題について述べている。</p> <p>第3章では、結晶成長で形成する樹枝状パターンが最も単純な立方晶の硝酸バリウムをモデル物質として用いて、溶液濃度や液相の膜厚及び乾燥速度と、得られる結晶の形態およびサイズの関係性を調査している。さらに、形成された様々なパターンについて詳細な構造解析および形成メカニズムの検討を行った。結晶成長によってマイクロメータスケールの構造をもつマイクロパターンを形成するためには比較的速い成長速度を厳密に制御する必要があり、そのためにはディップ法が有用であることを見出した。塗布溶液の厚さや乾燥の進行速度、高分子濃度などのバランスによって結晶成長の制御が可能であり、結晶成長時の過飽和度や高分子濃度が低く、拡散律速条件が弱くなる試料では、方位を揃えた4回対称の単結晶樹枝状パターンが得られ、拡散律速条件が強くなるにつれて、湾曲形態やランダム分岐をもつ樹枝状結晶が形成された。各パターンを構成する結晶はすべて基板に対して平行な面を{100}面としており、成長方向も<100>で共通していたが、湾曲を伴う形態では、濃度場の非対称性から成長方向が逐次的に変化することが判明した。</p> <p>第4章では、先行研究においてらせん状成長が確認されている三斜晶について、成長モードに「ねじれ」が加わった場合の樹枝状結晶パターンについて調査している。高分子マトリクス中で二クロム酸カリウムおよび硫酸銅五水和物の結晶を成長させることによって、ねじれ結晶の成長制御による新規なマイクロパターンの作製を行った。ここでは、ポリアクリル酸を高分子マトリクスとして二クロム酸カリウムをディップ法により基板上に成長させることで、ねじれを含む樹枝状パターンを形成した。この時、成長速度を制御することで、バンド状周期構造の形成が可能であった。ねじれ成長において分岐と結晶の微細化・高密度化が進行した場合、成長先端の濃度場が合一し、ねじれの位相と周期が一致するためにバンド状の周期構造が実現されると考えられる。硫酸銅五水和物では、結晶ユニットの傾きが大きいことから、同期成長により波打ったような蛇行を含む樹枝状パターンやらせん構造と側面分岐によって形成される格子状パターンが確認された。これらの結果は、「ねじれ」という成長モードが加わることで様々なパターンが実現できることを示している。このような特徴的なマイクロパターンは可視光の回折を引き起こし、構造色を発現することが明らかとなった。これにより、ねじれを伴う二次元パターンにおける構造色の発現により、新たな光学材料としての可能性が示された。</p> <p>第5章では、結論として本論の総括を述べている。</p>			
以上			

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

Integrated Design Engineering	Student Identification Number	Ryuta Ise
<h3>Designed Formation of Micropatterns through Control of Crystal Growth by Using Polymer Matrices</h3>		
<p>In nature, there are many fascinating microstructures and micropatterns which have various functions. Those functional structures and patterns formed through self-organization that attracts much attention in the research fields of biomimetic technologies. Crystal growth of one of the self-organization processes which produce various structures and patterns spontaneously. A wide variety of patterns are formed with crystals in a diffusion field produced with polymer matrix. In this study, macroscale and microscale patterns of crystals having various crystal systems were prepared in polymer matrix. Formation mechanisms of specific patterns under diffusion-limited conditions were discussed on the basis of the detailed characterization of the unique structures and on the in-situ observation.</p> <p>Chapter 1 shows the background about micropatterning and crystal growth, the purpose of this study, and the outline of this thesis.</p> <p>Chapter 2 reviews theories of crystallization and previous works about crystal growth which are needed to understand this study.</p> <p>Chapter 3 describes pattern formation by growth of a cubic crystal in polyvinyl alcohol as a model system. Various two-dimensional (2D) 2D patterns based on dendrites of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in millimeter- and micrometer-scales were obtained on a glass substrate through the evaporation of water from the precursor solutions in a vessel (Casting method). The $\{100\}$ planes of these dendrites were parallel to the substrate. These dendrites basically grew for the $\langle 100 \rangle$ direction and formed orthogonal morphologies. Homogeneous microscale patterns were formed on the substrates by adjusting the growth rate of crystals with the controlled drying process using dipping of the precursor solution (Dipping method). The formed patterns were controllable because the polymer concentration during the crystal growth was changed by the initial concentration and withdrawal rate. Microscale patterns consisting of trunks and branches 1–3 μm wide were precisely controlled through crystal growth in a thin polymer matrix by the use of a dipping technique. A variety of 2D micropatterns, such as orthogonal lattices, bull's horns, and randomly curving weaves were homogeneously formed in a wide area ranging over several centimeters on the substrates. The curving branches were found to be induced by gradual change in the growth direction through low-angle grain boundaries under a highly diffusion-limited condition.</p> <p>Chapter 4 describes pattern formation by growth of triclinic crystals, which contain twisted structures. A twisting $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ crystal was grown in a supersaturated polymer matrix. The backbone of the helical architectures is composed of twisting assembly of platy and tilted $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ units that piled up with a constant rotation angle. Banded periodic 2D patterns were produced on a substrate with the twisted branches by the dipping method. Dense branching promoted synchronizaiton of the twisting growth and lead the formation of the unique patterns. Structural color of the banded periodic patterns was regarded as a new optical function of the structures obtained by the controlled crystal growth. Twisted dendrites of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystal in gelatin matrix produced tortuous backbones and branches with the casting method. Micrometric 2D wavy patterns and lattice patterns were formed by the twisting growth. The formation of these particular patterns is ascribed to a twisted growth mode with tilted units of the triclinic crystals.</p> <p>Chapter 5 summarizes the results and discussion of this study and describes prospects of the controlled crystal growth as a novel processing method.</p>		