

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

目次

第1章 緒言	1
第2章 背景	3
2.1. 自己組織化によるパターン形成	3
2.1.1. 自己組織化現象	
2.1.2. 二次元パターン	
2.2. 結晶	6
2.2.1. 結晶の研究の歴史	
2.2.2. 結晶格子	
2.2.3. 双晶	
2.3. 結晶成長の基礎	9
2.3.1. 準安定状態と結晶化の駆動力	
2.3.2. 核生成	
2.3.3. 成長界面	
2.3.4. 成長形	
2.3.5. 成長の不安定性	
2.4. 結晶の形態	17
2.4.1. 形態変化に関する先行研究	
2.4.2. ゲルマトリクス中における結晶の形態変化	
2.5. 結晶成長によるパターンと同期	19
2.5.1. パターン形成	
2.5.2. 同期現象	
2.6. らせん状結晶	20
2.6.1. 自然界のらせん形態	
2.6.2. 結晶におけるらせん形態	
2.7. 解決すべき問題点	23

第3章 高分子マトリクス中における立方晶系結晶の成長とパターン形成	24
3.1. 目的	24
3.2. 実験方法	24
3.2.1. 試薬	
3.2.2. キャスト法による結晶成長	
3.2.3. ディップ法による結晶成長	
3.2.4. その場観察	
3.2.5. 結晶の評価	
3.3. キャスト法による硝酸バリウム結晶の成長制御とパターン形成	33
3.3.1. 高分子マトリクス中における成長形態変化の概要	
3.3.2. 高分子マトリクス中で成長したマクロパターン	
3.3.3. 高分子マトリクス中で成長したマイクロパターン	
3.4. 高分子マトリクス中における多様な形態形成のメカニズム	41
3.4.1. 多面体結晶の構造と晶相変化	
3.4.2. マクロパターンの形成機構	
3.4.3. マイクロパターンの構造解析と形成機構	
3.4.4. 高分子マトリクス中における結晶成長のその場観察	
3.4.5. 高分子マトリクス中におけるユニークな規則的パターン	
3.4.6. ユニークな規則的パターンの構造解析と形成機構	
3.5. ディップ法による硝酸バリウム結晶の成長制御とマイクロパターン形成	52
3.5.1. 高分子薄膜マトリクス中におけるマイクロパターンの形成	
3.5.2. 高分子薄膜マトリクス中におけるマイクロパターンの変化	
3.5.3. 高分子薄膜マトリクス中における結晶成長のその場観察	
3.6. 高分子薄膜マトリクス中におけるマイクロパターン形成のメカニズム	65
3.6.1. 高分子濃度と引き上げ速度の影響	
3.6.2. マイクロパターンの形状	
3.6.3. マイクロパターンの構造解析	
3.6.4. マイクロパターンの湾曲成長	
3.7. マイクロパターンの光学特性	71
3.7.1. 光拡散特性	
3.7.2. レーザー光の回折	
3.8. 結論	73

第4章 高分子マトリクス中における三斜晶系結晶の成長とパターン形成	75
4.1. 目的	75
4.2. 実験方法	75
4.2.1. 試薬	
4.2.2. キャスト法による結晶成長	
4.2.3. デイップ法による結晶成長	
4.2.4. 温度変化によるサンプルの作製	
4.2.5. その場観察	
4.2.6. 結晶の評価	
4.3. 温度変化法による二クロム酸カリウム結晶の観察	81
4.3.1. ねじれ形態の結晶面の検討	
4.3.2. 先端部におけるねじれ形態の確認	
4.4. 三斜晶系結晶のねじれ成長を利用したパターン形成	83
4.4.1. 二クロム酸カリウムの成長方向・ねじれ周期の同期現象	
4.4.2. ねじれ成長の同期現象のメカニズム	
4.4.3. ねじれ結晶のバンド状周期構造による回折現象	
4.4.4. ねじれ結晶のバンド状周期構造による構造色	
4.5. キャスト法による硫酸銅五水和物結晶の成長制御とパターン形成	94
4.5.1. 高分子マトリクス中におけるマクロなねじれ形態の形成	
4.5.2. 高分子マトリクス中におけるマイクロパターンの形成	
4.5.3. マイクロパターン形成における結晶成長のその場観察	
4.5.4. 双晶形成面に関する検討	
4.5.5. 蛇行パターン・格子状パターンの構造解析	
4.6. 結論	106
 第5章 総括	 107
 参考文献	 111
 謝辞	 119

第1章 緒言

ナノ～マイクロメートルスケールのパターン構造は、構造色などの光学特性や撥水・親水性をはじめとする特異な表面の性質に関連しており、光学材料^[1-1]・半導体材料^[1-2]・撥水材料^[1-3]等、様々な分野において重要である。現在、微細なパターン構造の作製技術としては、リソグラフィーに代表されるトップダウンプロセスが主流である。トップダウンプロセスは加工精度が高く、多様な微細構造を作ることができる反面、工程数が多く、使用する装置や材料も多岐にわたるため、環境への負荷が大きく、高コストであり、さらに構造の微細化についても技術的な限界に達しつつある。

一方で自然界では、構造色を示すオパール^[1-4]、モルフォ蝶の翅^[1-5]、玉虫や黄金虫の甲殻^[1-6]、撥水性を示すハスの葉^[1-7]、強くてしなやかな貝殻や骨などにおいて、多種多様な微細なパターン構造が利用されている。そして、これら自然界にあるパターン構造は、常温常圧という温和な条件下において、ボトムアッププロセスによって構築されている。このような自然界における自発的なパターン構造形成を模倣するものづくりを、バイオミメティックプロセスとよび、様々な研究が多様なアプローチで進められている。バイオミメティックプロセスでは、自発的にパターンを形成するため、低環境負荷、低コスト、プロセスの簡素化、および大規模・大面積の微細パターン構造の作製が可能である。

結晶は、その成長環境によって樹枝状や繊維状などの様々な形態に成長する。もし、結晶成長を制御し任意のパターンを形成させることが出来れば、その手法は新たな自己組織化によるパターン形成プロセスとなる。特に、高分子マトリクスを用いた結晶の成長を制御する手法は、材料の構造制御の新たな可能性として期待されている^[1-8-12]。しかし、この高分子マトリクスによって形成される結晶の形状の制御性は低く、パターン形成技術としてはほとんど研究されていない。また、このような材料合成に深く関わる結晶成長のメカニズムには解明されていない部分が多く残されている。従って、高分子マトリクス中における結晶成長のメカニズムに対する理解を深め、その可能性を追求することが重要である。

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パターンの形成手法を検討し、その詳細な構造を解析するとともに、パターンにおよぼす結晶系や成長条件の影響を調査し、自己組織化的なパターン形成技術としての可能性を追究するとともに、パターンの形成メカニズムを解明することを目的とする。さらに、結晶成長によって得られたパターンの機能性についても検討を進める。

第2章では、本研究を進めるうえで必要となる理論的な背景や先行研究により明らかにされた現象について述べる。ここでは、まず結晶成長に関する理論を述べ、それらの理論的背景をもとに展開される樹枝状やらせん状形態の形成に関する先行研究を示す。さらに、現状の問題点を提示する。

第3章では、もっともシンプルな系として立方晶系結晶の成長に注目し、キャスト法およびディップ法を利用して基板上に2次元的に広がった様々なマイクロパターンを作製す

るとともに、その制御および形成メカニズムの検討をおこなった。ここでは、硝酸バリウムをモデル系として、過飽和溶液からの結晶成長におよぼす溶液濃度や乾燥速度の影響を調査し、形態・サイズと結晶成長過程との関係を考察した。多様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を検討するとともに、作製した樹枝状結晶の 2 次元マイクロパターンについて光機能性の評価をおこなった。

第 4 章では、もっとも対称性の低い結晶系として三斜晶系結晶の成長に注目し、湾曲やねじれを含むパターン形成を調査した。ここでは、硫酸銅五水和物やニクロム酸カリウムの水溶液を用い、高分子マトリクス中ではらせん状構造の形成と、その発展形としての 2 次元マイクロパターン^{*}の作製を試みた。ニクロム酸カリウムでは適切な条件と精密な制御によって結晶が微細化してねじれ周期の位相が揃い、同期成長することを見出し、光の回折を引き起こすバンド状周期構造が得られた。硫酸銅五水和物では、ねじれ成長によって、蛇行形態や格子状形態など、特異なパターンの作製に成功した。

第 5 章では、本研究で議論された内容の総括を行い、今後の課題や展望について述べた。対称性の高い立方晶系結晶を用いた議論により、高分子マトリクスを利用した樹枝状結晶のサイズや密度および形態の制御が可能であることが示された。対称性の低い三斜晶系結晶を用いた検討によって、ねじれ成長に対しての拡散場の影響の解明およびその応用として同期した微細周期構造の制御が可能であること、「ねじれ」という新たな成長モードが加わることにより、より多様なパターン形成が可能になったことが示された。以上より、本研究は、簡便で大規模なマイクロパターン構造の自己組織化的な作製へ向けたアプローチとして重要な成果と位置付けることができる。

^{*} 4 章では「ねじれ」という 3 次元要素を含むマイクロパターンの作製を試みるが、構成要素の繰り返し周期が平面内に存在するという意味で 2 次元マイクロパターンと呼ぶ。

第2章 背景

2.1. 自己組織化によるパターン形成

2.1.1. 自己組織化現象

本研究では、結晶成長を通じて秩序をもつパターンが自発的に形成する現象を主として扱うので、ここで自己組織化について解説する。自己組織化とは、ある構造物が、その構造物よりも小さな要素の自発的な集積によって秩序が形成される現象全般を指し示す言葉であり、その意味に含まれる範囲は非常に広く、学問分野によってもその意味の捉え方や用法に差がみられる。このため、漠然と自己組織化という言葉を使ってしまうと誤解や齟齬が生まれる可能性があるため、以下では自己組織化について述べるとともに、本研究における自己組織化の位置づけを示す。

自己組織化に属する言葉として、自己組織化(self-organization)、自己集合(self-assembly)、散逸構造(dissipative structure)の三種類が挙げられる^[2-4]。「自己集合」は、系が熱力学的に安定な状態へと変化する際に秩序が生まれる現象を指す。例として、ミセルやリポソームなどの分子集合体や、分子間相互作用を利用して形成したかご状・カプセル状の超分子構造体などが挙げられる。本研究で扱う結晶の析出も、溶液中のイオンという要素が熱力学的に最安定な平衡状態へと変化する際に集積して秩序を形成するという意味で自己集合といえる。この自己集合は基本的に系が安定な状態へと変化する際に秩序が形成される現象であり、平衡状態近傍において起こる。また、自己集合によって形成される秩序は、それを構成する要素のオーダーに近くなる。

他方、平衡状態から離れた非平衡環境においては、ゆらぎが生じるとその揺らぎが増幅する方向に反応が進行する^[2-4]。このゆらぎの増幅によって生じる秩序構造を「散逸構造」と呼び、この秩序を維持していくためには、系は外部からの熱力学的な流れ(エネルギーや物質)がある開放系でなければならない。外部からのエネルギーや物質の供給が止まってしまうと、散逸構造は崩れて熱力学的に最安定な状態へと変化を始める。この散逸構造はイリヤ・プリコジンにより提唱され、それ以降盛んに研究が行われてきた。散逸構造が形成される平衡状態から離れた系においては、定常では無視できたようなわずかなゆらぎに対しても系が敏感に反応するようになり、このゆらぎに対して速度的に安定な状態に向かう。具体的な散逸構造の例には、酸化還元反応が時間とともに空間パターンを形成するベロソフ・ジャボチンスキー(BZ)反応や、樹枝状結晶の成長、ゲルマトリクス中において周期的に沈殿がおこることで巨視的な層状構造を形成するリーゼガング・リング(リーゼガング・バンド)、動物や魚などの体表におけるチューリングパターンなどが知られている。散逸構造の場合には、時間とともに色が変わるBZ反応などのように時間周期を持つこともある。また、生成した秩序構造はそれを構成する要素のオーダーとは大きく異なる。自己集合と散逸構造の特徴をまとめた表を Table 2.1.1 に示す。

Table 2.1.1 自己集合と散逸構造の特徴。

	自己組織化(self-organization)	
	自己集合(self-assembly)	散逸構造(dissipative structure)
時間周期	なし(静的)	持ちうる(動的)
空間波長	要素のスケール	要素のスケールより大きい
ゆらぎ	減少	増大
安定性	熱力学的安定	速度論的安定
具体例	多面体結晶、自己組織化膜(SAMs)、ミセルなどの分子集合体	樹枝状結晶、カルマン渦、ベナールセル、BZ反応、リーゼガング・リング、チューリング・パターン

本研究で取り扱う現象を以下のように分類する。結晶化の駆動力が低い環境下で形成される、多面体結晶のような安定な結晶面を露出する結晶成長は自己集合と考える。一方、結晶化の駆動力が高い、または物質拡散を抑制されている等の非平衡条件下において、ゆらぎが増大していく状態で得られる樹枝状結晶や拡散律速凝集体は散逸構造である。本研究で取り扱う樹枝状・湾曲・ねじれ形態においては、形成時の成長速度に時間的な周期が存在することや、溶質の供給方向及び速度が形成に重要な役割をもつことから散逸構造に分類される。

2.1.2. 2次元パターン

物質表面においてナノ～マイクロメートルスケールの要素がナノ～マイクロメートルスケールの繰り返し周期で規則的に配列するとき、この表面に形成された2次元パターンは構造色や高い撥水性などの特異な性質や機能を発現する。材料の小型化・高性能化において、このようなナノ～マイクロメートルの2次元パターンは、光学材料^[2-2]・半導体材料^[2-3]・撥水材料^[2-4]・ドラッグデリバリー^[2-5]等、様々な分野への応用が期待されている。現在、このようなパターンを作製する技術としては、リソグラフィに代表されるトップダウンプロセスが利用される。トップダウンプロセスでは、高精度に2次元パターンを作製することが可能であるが、高環境負荷・高コスト・複雑なプロセス・微細化の技術的限界といった問題が存在する。一方で、自然界では自発的に様々な機能を有する微細構造が生み出されており、特異な機能を持つことが知られている。生物のもつ構造に学び、特異な機能を有する微細構造を模倣する研究はバイオミメティクスと呼ばれて注目されている。生物のもつ、2次元方向への繰り返し周期を主とした機能性パターンとして代表的なものに、ハスの葉の凹凸パターン^[2-6]、モルフォ蝶の羽の格子パターン^[2-7]、昆虫の複眼の凹凸パターン^[2-8]、ヤモリの指の枝毛状パターン^[2-9]、キリギリスの足の六角形パターン^[2-10]等があり、その類

似構造の作製が検討されている。トップダウンプロセスの問題点を解決する技術として、バイオミメティクスのような温和なプロセスを経るボトムアッププロセスが期待されている。自己組織化を利用して、生物のもつ機能性パターンのように自発的にパターンを形成させることができれば、低環境負荷・低コスト・プロセスの簡素化・大面積のパターン作製が可能になる。また、トップダウンプロセスで作製不可能な微細なスケールの構造を作製することができる可能性があり、微細構造作製技術の大きな発展も期待できる。

下村らは、ハニカム構造・ピラー構造・球が配列した構造・半球が配列した構造等を、高分子の自己組織化を利用して作製した^[2-11]。パターンはランダムな対流の中から形成される散逸構造であり、湿度や温度などを変えること等により、模様の大きさも自在に調節できる。この形成プロセスは分子構造に依存することが少なく、多様な高分子材料系を利用することができることから注目されている。

ポリジメチルシロキサンのような柔らかい高分子材料に Au や Si といった金属の硬い薄膜が密着した構造に応力を加えると波状のストライプパターンが形成される^[2-12]。この波状パターンの波長は、柔らかい基板の変形と硬い表面層の変形のバランスによって決まり、基板や表面層の物性や表面層の厚さ等により数百 nm から数十 μm のスケールで制御可能である。また、応力の大きさや加える方向によりストライプパターンの形態を変化させられる。一方向に応力を加えれば単純な縞状構造が形成し、等方的に応力を加えれば迷路状の構造が形成する^[2-12]。このように、ボトムアッププロセスを使えばトップダウンプロセスに比べて非常に簡易なプロセスで 2 次元パターンを作製することが可能である。

自己集合の例として、ナノ～マイクロメートルスケールのセラミックスや金属、ポリマー等の様々な微粒子を基板上に規則配列させることにより、2 次元パターンが形成させる研究がおこなわれている^[2-13]。記憶デバイス・薄型ディスプレイ・太陽電池・センサー・フォトリソグラフィ結晶・反射防止膜等、様々な応用が考えられる^[2-14]。ポリスチレンやシリカに代表される 100 nm～数 μm の単分散コロイド粒子の分散液をスピコート法等で基板に滴下すると、自発的に配列したコロイド結晶が得られる^[2-15]。作製した 2 次元コロイド粒子膜は、凹凸構造による濡れの制御、ナノパターン形成のためのテンプレートとして利用される。

本研究では、新しい簡易なボトムアッププロセスとして結晶成長の利用を考え、広範囲に均一な 2 次元パターンを形成させることを目的とした。結晶成長の制御により樹枝状結晶や繊維状結晶といった異方的な構造を作製することはできるが、これらの結晶のナノ～マイクロメートルスケールのパターン構造を制御することができていないため、結晶成長をパターン形成技術へと応用した例はない。また、得られるパターンは微小な領域に限られることが多く、ミリ～センチメートルスケールの広範囲に均一に形成された報告はほとんどない。結晶成長を利用したパターン形成技術は、様々な結晶への応用が可能であり、従来の技術に比べて幅広く応用できる可能性がある。

2.2. 結晶

2.2.1. 結晶の研究の歴史

紀元前 500 年ころ、ギリシャの哲学者レウキッポスやデモクリトスによって「物質は無数の微粒子から構成されている」という概念が考え出されている。17 世紀に入って結晶の規則正しい形に関心が持たれるようになり、1669 年、デンマークの物理学者ステノは、同一の物質の結晶では対応する面と面の間の角度が一定不変であることを発見し、1784 年、アワイは方解石の劈開現象からすべての結晶はその結晶に固有の基本単位の集合体であると考えた。このころから、最小の構成単位である原子が集合し三次元格子を組んだものが結晶であるという概念が示され、1839 年にはミラー指数の概念が、1848 年には空間格子を分類したブラベ格子が提示された。1912 年のラウエによる結晶における X 線の回折現象の観測で、結晶は原子が規則正しく集合したものであることが実証された。

1929 年には、結晶の成長に関するモデルが示された。原子が規則的に並んだ平坦な表面に原子が吸着、表面拡散によってステップやキンクに集められて原子レベルの厚みの層状構造を形成しながら結晶成長するという、コッセル・トランスキーの結晶成長モデルで考えられた。その後も様々な研究がなされ、本論文で取り扱うような複雑な形態の発現に関することを除けば、基本的な結晶成長のメカニズムは明らかにされている。

2.2.2. 結晶格子

結晶構造とは、結晶中の原子の配置のことを指す。原子の並び方に関して空間的に等価であり、環境が変わらないような点を格子点という。(2.2.1)式で表される、結晶中の任意の点 r から r_n への並進操作 (n_1, n_2, n_3 は整数) によって原子配列が変化しないとき、 r が格子点になる。格子点を頂点とする平行六面体の中で出来るだけ多くの直角を含むものを単位格子といい、結晶はこの単位格子の繰り返しによって構成されている。また、単位格子を定める 3 方向のベクトル a, b, c は結晶軸とよばれ、3 つの軸の長さ及びそれらのなす角度 α, β, γ を格子定数という (Fig. 2.2.1)^[2-16]。

$$r_n = r + n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (2.2.1)$$

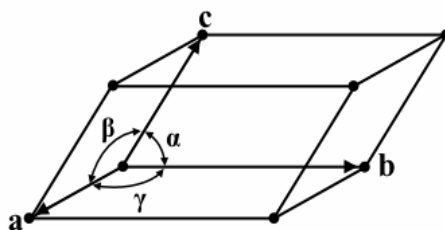
















Fig. 2.2.1 単位格子の概略図。

単位格子のうち、格子点が頂点のみにあるものを単純格子、体心の位置に格子点があるものを体心格子、すべての面の中心に含まれるものを面心格子、相対する 1 組の面の中心に含むものを底心格子とよぶ。単位格子は、格子定数の相互関係と対称性に応じて 7 種類に分類できる。この分類が結晶系である。更に格子点の位置を考えると、単位格子は計 14 種類が存在することになる。この 14 種類をブラベ格子という^[2-16]。Table 2.2.1 に結晶系とブラベ格子の種類を示す。

Table 2.2.1 結晶系とブラベ格子。

結晶系	格子定数	単純	体心	面心	底心
立方晶 (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
正方晶 (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
三方晶 (trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
六方晶 (hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
斜方晶 (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
単斜晶 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
三斜晶 (triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

2.2.3. 双晶

単結晶は熱力学的に最安定な状態であるが、実際には様々な要因で欠陥をもっている。同じ物質の2つ以上の単結晶が、エネルギー損失的に許容できる一定の結晶学的方位に従って接合したもののことを双晶と呼ぶ^[2-17-19]。双晶は生成する要因により、成長の過程でできる成長双晶、転移に伴って生じる転移双晶、応力によって生じる変形双晶に分類される。特に結晶成長の過程で双晶が生成する場合、核生成の段階で多く発生し、結晶化の段階ではほとんど見られない。双晶が形成されると、結晶内に新たに界面が導入されることになり、界面エネルギーの増加が起こるため、そのエネルギー障壁を乗り越えるために、より高い駆動力が必要になる。従って、高過飽和条件の核生成段階など、駆動力が単結晶の核生成に必要な分よりも高い際に双晶が形成され易い^[2-17b]。双晶関係をもたらす面を双晶面といい、双晶の構成要素同士が接合している面と双晶面が一致するものを接触双晶、異なるものを貫入双晶という(Fig. 2.2.2a,b)。

双晶はある面を対称面として形成される場合やある軸を対称軸として形成される場合などがあり、これらの対称要素は元々結晶が持つものとは異なっている。対称軸に関しては、2回回転軸のみを許容する考え方がより一般的であるものの、3回以上の軸も含む考え方もある^[2-19]。従って、隣接する2つの構成要素が互いに反転している場合や鏡像関係にある場合だけでなく、複数の要素が一定の角度で回転しながら接合している場合も、双晶の一種であると考えることができる(Fig. 2.2.2c)。

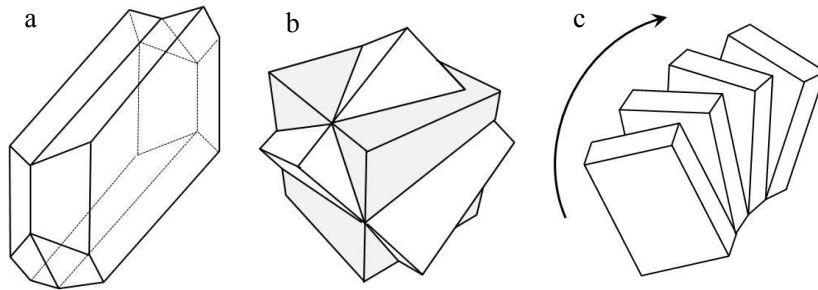


Fig. 2.2.2 双晶の模式図。(a)反転による接触双晶、(b)貫入双晶、(c)一定の角度での回転によるねじれ双晶。

2.3. 結晶成長の基礎

2.3.1. 準安定状態と結晶化の駆動力

相の熱力学的安定性が相の状態を決定する要素であり、状態の変化で熱力学安定性の順位が入れ替わる。この性質を考慮すれば、例えば液体の温度を融点以下に下げれば、相のギブズエネルギーは固体状態をとった方が低く安定である。しかしながら、そのような環境でも相転移しないまま液体として存在しつづける場合がある。このような真に安定ではない相が実現している状態を準安定状態という。本研究では溶液からの析出による結晶成長に焦点を当てており、ここでは準安定状態の一つである過飽和状態を中心に据えて議論を進める。

過飽和な状態は溶質にとっては不利な状態であり、固相を析出することによって安定な状態へ移行する。しかし、現実にはエネルギー的に不安定な過飽和相が存在するのは、結晶化の相転移が1次相転移であることによる。1次相転移とは不連続なエントロピーの変化を伴う相転移のことで、1次相転移時にエントロピーが不連続なため、これを補償するためのエネルギーが必要となり相転移を妨げる障壁となる。凝固であれば潜熱に対応するエネルギーが相転移に必要となり、結晶化であれば転移熱に対応する。つまり潜熱や転移熱を補償することが出来なければ結晶化は進行しない。

従って、結晶は溶液が飽和濃度に達した瞬間から連続的に析出するのではなく、過飽和状態を経て析出する。そして結晶化の駆動力は過飽和の程度に依存し、それに伴ってその後の析出の過程も大きく変化するため、溶液内の過飽和の程度について理解を深めることは重要である。

結晶化の駆動力($\Delta\mu$)は準安定相である過飽和溶液の化学ポテンシャル(μ)と安定相である飽和溶液の化学ポテンシャル(μ_0)の差で表され、(2.3.1)式に示すような関係がある^[2-1a]。ここで μ は溶質の化学ポテンシャル(1分子あたりのギブズエネルギー)であり、 c は過飽和状態における溶質の濃度、 c_0 は飽和状態における溶質の濃度、 T は温度、気体定数を R とする。また(2.3.1)式を無次元化すると(2.3.2)式が得られる。

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = RT(\ln c - \ln c_0) = RT \ln \frac{c}{c_0} \quad (2.3.1)$$

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln \frac{c}{c_0} = \ln S \cong \delta \quad (2.3.2)$$

(2.3.2)式において右辺は定数であり、これは化学ポテンシャルの差を反映した結晶化の駆動力である。

2.3.2. 核生成

前述のように、結晶化は 1 次相転移であり結晶化するためには不連続分のエントロピーを補償するためのエネルギーについて考慮する必要があった。しかしこの条件を満足すれば結晶は成長をするが、析出が起こるわけではない。溶液から結晶の析出が起こる際には核生成が必要であり、この過程においてもまたエネルギー障壁が存在し、これを補償するだけの駆動力が必要となる。

核生成に伴うエネルギー障壁は、系に存在する相が、液相と固相の 2 相に分離すること起因する 2 相の界面における界面ギブズエネルギー（表面張力）である。溶液中では溶質イオンが衝突・凝集してクラスターを形成し、これが離脱し、ばらばらになるという過程を繰り返していると考えられる(Fig. 2.3.1)。溶質濃度が高くなるにつれて衝突の頻度は高くなり、それに伴ってサイズの大きなクラスターが生じやすくなる。

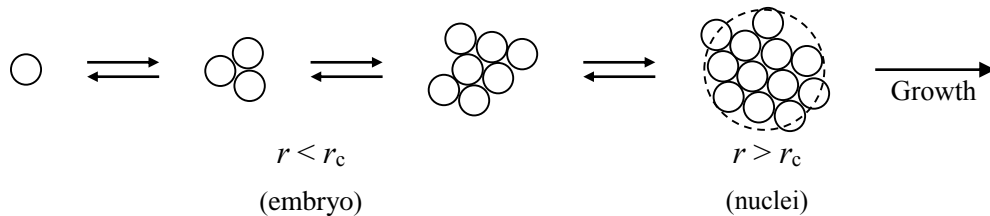


Fig. 2.3.1 過飽和溶液からの核生成の様子。

溶液中に発生するクラスターは固相としての性格をもつため、液相との界面におけるギブズエネルギーを考えなければならない。簡単のために結晶の界面ギブズエネルギーは表面の向きによらず等方的であると仮定する。このとき、液相から生じる結晶は対称性の高い球になる。このときの球の半径を r とする。また、半径 r の結晶相が生成したことによる単位体積あたりのギブズエネルギーの変化を ΔG_v 、生成した結晶表面の単位表面積あたりのギブズエネルギーを γ とすると、系全体のエネルギー変化 $\Delta G(r)$ は(2.3.3)式で表される。

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (= \Delta G_B + \Delta G_I) \quad (2.3.3)$$

前者は半径 r の 3 乗に比例、後者は r の 2 乗に比例しているため、系全体のエネルギー変化 $\Delta G(r)$ は、 r の 3 次関数として Fig. 2.3.2 のように表される。なお図中では ΔG_v の項を ΔG_B 、 γ の項を ΔG_I と表した。(2.3.3)式が示すのは、系のエネルギーが極大となるときの結晶相の半径（臨界核半径(nuclei) r_c) よりも小さい結晶相は、消滅する方向に駆動力が働き、臨界核半径を上回る結晶相が生じてはじめて安定な結晶相として存在する。この臨界核半径 r_c よりも半径の小さなものを芽(embryo)と言う。臨界核半径 r_c の時のギブズエネルギーを ΔG_c とする。

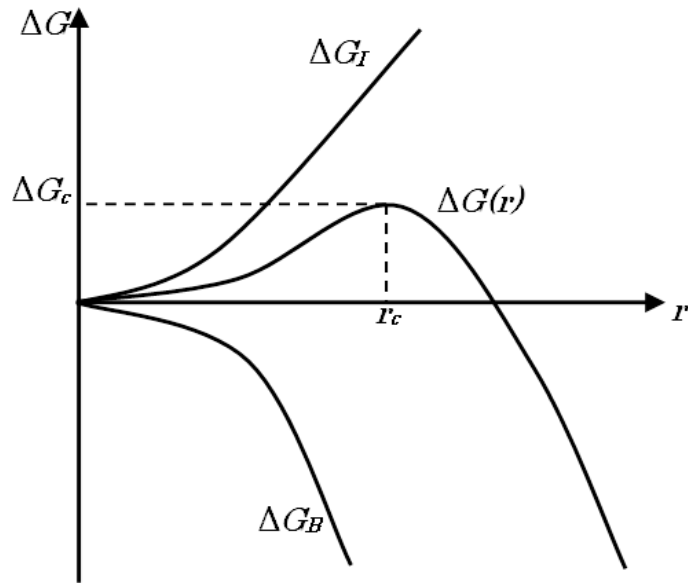


Fig. 2.3.2 核形成ギブズエネルギー $\Delta G(r)$ の結晶核サイズ依存性。

2.3.3 成長界面

溶液からの結晶成長では、結晶は新たな溶質分子が結晶界面にやってきて、それが取り込まれていくことで成長していく。成長は溶質分子を一つの立方体と仮定した場合、Fig. 2.3.3に示すように、(a)結晶表面までの物質の拡散、(b)結晶表面における溶質分子の結晶への取り込み過程（カインेटイクス）、(c)結晶化に伴う潜熱の除去過程の大きく3つの速度過程に分類できる。溶質分子の取り込みはキンク(K)が埋まることで始まりステップ(S)が埋めつくされ、テラス(T)が一層埋まることで成長が進んでいく。言い換えれば、成長にはキンクやステップの供給が必要であり、さらにその供給のされかたは結晶成長の駆動力や速度過程に影響され、結晶の形とも相関がある。つまり、キンクやステップの供給のされかた、駆動力と速度過程、形態は相互に密接に関係している。

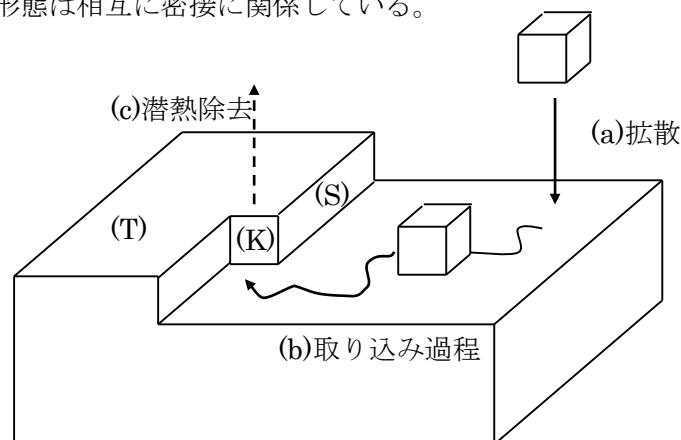


Fig. 2.3.3 結晶成長界面のモデル図。

砂川らの研究から成長界面におけるキンクやステップの供給のされ方は駆動力の増大に伴ってらせん転移、結晶表面に生成する二次核生成と変化し、さらに駆動力が高くなると拡散してきた溶質が場所を選ばず結晶表面に吸着するタイプになると考えられる^[2-20]。ミクロに見ると成長界面における駆動力の影響は表面の状態に現れるが、マクロにみると濃度勾配などの要素も関与してくる。

2.3.4. 成長形

Fig. 2.3.4 に示すように結晶の形態は、平らな面で囲まれた多面体、面の中央へ向かって階段状に凹んだ骸晶、樹枝状結晶と様々に変化する。これらはいずれも単結晶の示す形態で、結晶種によって異なり、また同じ結晶種においても成長条件によって異なる。多結晶の集合体では球晶、結晶粒子が連結したフラクタルパターンを作ることも多い。

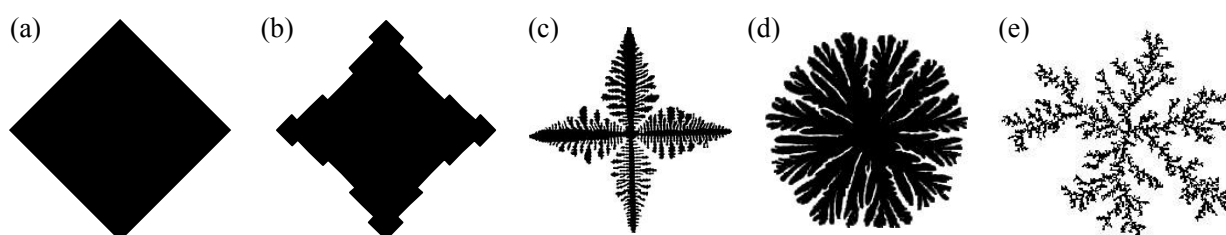


Fig. 2.3.4 結晶形態の模式図。(a)多面体 (b)骸晶 (c)樹枝状 (d)球晶 (e)フラクタル

結晶の形態は、結晶の界面が成長とともにどのように前進するかによって決定される。結晶の界面はテラスやステップで構成されるスムーズな界面と、キンクが大量に存在するラフな界面とに区別できる。温度や駆動力の増加により起こるスムーズな界面からラフな界面への転移をラフニング転移と呼ぶ。固液界面のラフネスに関して、(2.3.4)式より一般化された α 因子を利用して判断すると、ラフニング転移点は環境相や結晶種によって異なることが推測できる。

$$\alpha = \frac{\left\{ \phi_{sf} - \frac{1}{2}(\phi_{ss} + \phi_{ff}) \right\}}{kT_G} \quad (2.3.4)$$

ここで ϕ_{ss} は結晶中での原子やイオン間の結合エネルギー、 ϕ_{ff} は環境相中での成分間の結合エネルギー、 ϕ_{sf} は固相・環境相間の相互作用エネルギーである。 T_G は平衡温度ではなく成長温度である。同じ結晶種で比較した場合、メルト相からの成長では T_G が高く ϕ_{sf} は存在しないので α は小さく、気相からの成長では T_G がより低いので α は大きく、溶液相から

の成長では Φ_{sf} の存在と低い T_G から α は両者の中間である。この結果、気相や溶液相から成長する結晶では平らな面で囲まれた多面体の形態が一般的であるのに対して、メルト相から成長した結晶は樹枝状の形態が一般的になると推測される。 α に応じて界面のラフネスがどのように変化するかについては、様々に研究されている。

界面がスムーズかラフかによって結晶の成長機構は、それぞれ、渦巻成長機構、二次元核による層成長機構、一様成長と変わり、界面成長速度 R の駆動力 $\Delta\mu/kT$ 依存性が異なってくる。(Fig. 2.3.5)

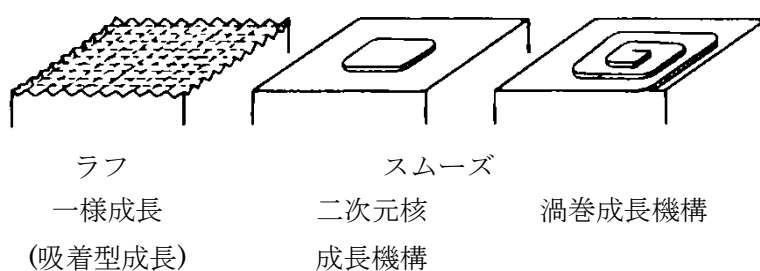


Fig. 2.3.5 界面の状態とそれぞれの成長機構。

駆動力 $\Delta\mu/kT$ が小さな領域においては、結晶表面に供給される溶質が少なく二次元核が安定に形成されないために、結晶成長に必要なステップがらせん転移によって供給されることで渦巻成長がおこる。このため成長層は面の中心から外に向かって広がり、結晶は平らな面で囲まれた多面体結晶の形態をとる^[2-21]。駆動力 $\Delta\mu/kT$ が十分に大きいときは、絶えず二次元核が供給されることでラフな界面が形成され、環境相からの物質は結晶へ直ちに組み込まれ、界面カインेटィクスは無視できる。このとき、一様成長機構が支配的となるため、物質補給 (物質拡散) や潜熱除去 (熱伝導) が成長を支配する^[2-22]。駆動力 $\Delta\mu/kT$ が両者の中間では二次元核による層成長機構が中心となる。この領域では結晶面の中心よりも稜における駆動力が高いというベルグ効果により、稜近傍で二次元核の供給が増加し、面の中心が階段状に凹んだ骸晶となる(Fig. 2.3.6)^[2-20,21]。

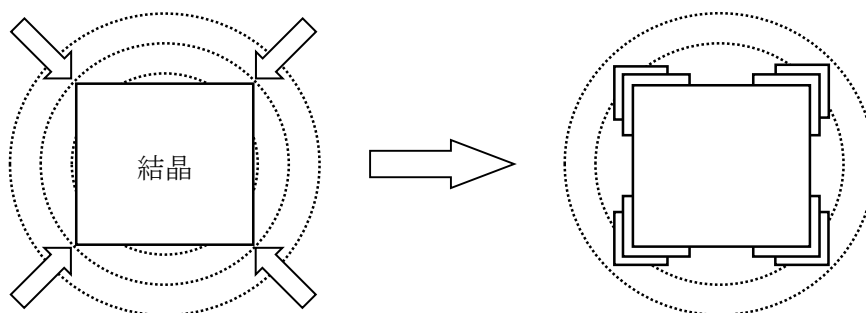


Fig. 2.3.6. ベルグ効果による骸晶の形成。

ここまでの領域では、キンクなどへの物質取り込み（界面カインेटイクス）が結晶成長を支配する。結晶は、界面カインेटイクスが特異性を持つような低指数界面や、不純物の吸着により成長の遅い面などに囲まれる。

駆動力がさらに大きな領域では界面の不安定性が起こるよりも早く、結晶の尖端が高い駆動力領域に入りこんでゆくため、球晶のような多結晶集合体が現れる。これよりも駆動力が高い領域では、核形成によって引き起こされるゆらぎによって次々に核形成がおり、それらが連結してフラクタルパターンが生まれると考えられる^[2-23]。このような現象はコンピュータシミュレーションでも盛んに検証され、報告されている^[2-24]。

2.3.5. 成長の不安定性

過飽和度が高い領域になると、Fig. 2.3.5 に示すように成長界面はラフになり、界面全体がステップやキンクとして振る舞うために付着成長による一様成長が起こる。このとき、界面におけるクラスターやイオンの取り込み過程は非常に速いために、成長は、取り込み過程に関するカインेटイクス律速ではなく、クラスターやイオンが界面に移動する過程に関する拡散律速となる^[2-22]。また、Fig. 2.3.6 のように骸晶が形成されるケースよりも過飽和度が高いため、結晶周囲の濃度勾配は急になっている。ゆらぎによってこの結晶表面にでっぱりができると、Fig. 2.3.7 のように等濃度線が密になり物質供給において有利になるため、ゆらぎの成長速度が速くなり、その成長により、さらに成長してでっぱりが大きくなり、これを繰り返すことで揺らぎ拡大していく（界面の不安定性）^[2-23]。このとき、界面エネルギーに異方性が無い場合には、任意の場所で界面の不安定性から分岐して、ランダムな成長をおこし Fig. 2.3.4d,e に示すような形態となる。一方で、結晶のように界面エネルギーの異方性がある場合には、結晶にとって熱力学的に安定な界面の方向へ成長が進むため、Fig. 2.3.4c のような規則的に分岐し、かつ単結晶の樹枝状形態が得られる。

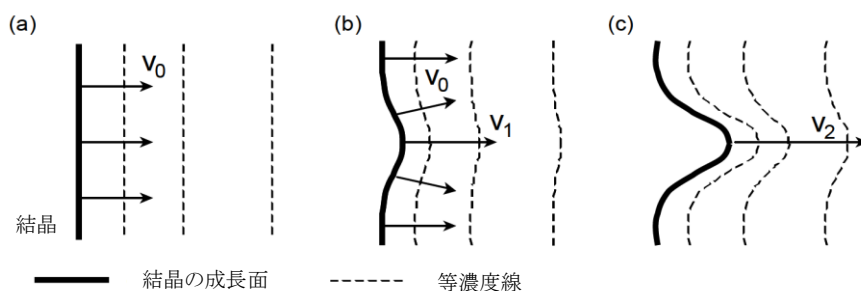


Fig. 2.3.7 散逸構造におけるゆらぎの成長。(a)定常成長、(b)ゆらぎの発生（物質供給の観点から $v_1 > v_0$ ）、(c)ゆらぎの成長 ($v_2 > v_1$)。

Fig. 2.3.4c のような樹枝状形態(単結晶)が生成する条件よりもさらに駆動力が増大すると、Fig. 2.3.4d,e のようなランダムな形態に至る前に、Fig. 2.3.4c のような単結晶型樹枝状結晶のそれぞれの枝の方位が少々乱れたような樹枝状形態へと変化する。方位に少々乱れのある樹枝状結晶を含め、コンピュータシミュレーションで拡散パラメータを調節することで Fig. 2.3.4c~e のようなかたちの変化を統一的に議論できることが報告されている^[2-24b,c]。ただし、個別のかたちについてシミュレーションやフラクタル次元に着目した報告例は多数あるが、実際の結晶成長のパラメータである過飽和度などと関連付けて議論されている例は見当たらず、詳細も明らかにされていない場合が多い。

枝の方位が少々乱れたような樹枝状形態は、結晶の熱力学的に安定な形態より生じる異方性が Fig.2.3.4c よりも弱いときに形成されると言われている。これは、単結晶の樹枝状と同じような結晶学的な対称性を反映しているが、多結晶体となりやや分岐に乱れが入っている形態である。Fig. 2.3.4c の樹枝状形態の形成時よりも過飽和度が上がり、拡散してきた溶質やクラスターは速く結晶界面に組み込まれようとする。このときに、単結晶として組み込まれるよりは、ユニットとなる微結晶の双晶もしくは方位に規則性の無い多結晶として取り込まれる方が単結晶的に成長するよりも速度論的に有利であるために、熱力学的に安定な分岐に優先して方位の乱れた分岐が形成すると考えられる。ここでは、成長界面から遠方で生成した微結晶が集合してくるのではなく、成長界面における取り込み時に方位を揃えることなく多結晶化がおこっていると考えられる。また、双晶の形成もおこっていると仮定すれば、ある程度の結晶学的な対称性を保持できていると考えられる。樹枝状形態を形成するシミュレーションにおいて、結晶界面におけるランダムな溶質の取り込みを許容すると、Fig. 2.3.4c,d のようなかたちの変化がおこることは既に報告されている^[2-24]。まとめると、過飽和度の上昇にともない、成長界面における取り込みが優先される速度論的に有利な成長が起こり、このために結晶の持つ異方性の影響が相対的に低下し、多結晶化によって方位が少々乱れたような樹枝状形態の形成が起こると考えられる。

さらに、過飽和度が上昇し(結晶化の駆動力が増大し)て双晶を形成するよりもユニットとなる微結晶のランダムな多結晶体の形成が優先になってしまうと、結晶の持つ異方性(結晶学的な対称性)と巨視的な形態との関係が薄れる。つまり、結晶表面へ拡散してきた溶質やクラスター種は表面に到着した瞬間に、表面拡散などで単結晶に落ち着くよりも速く微結晶として析出してしまい、ユニット結晶の方位が乱れた多結晶体になると考えられる。このようにランダムな取り込みが次々と繰り返されることで、拡散律速凝集体(DLA: Diffusion-Limited Aggregation)と呼ばれる Fig. 2.3.4e のような形態となる。シミュレーションで同様の環境を作ると、Fig. 2.3.4e のような形態が形成されることはよく知られている^[2-22,24]。この形態は結晶が成長する環境にイオンやクラスターがあまり存在しないにもかかわらず、強い結晶化の駆動力を有しているような場合に形成される。例えば電氣的なエネルギーを利用している場合や、イオン化傾向の差を利用して結晶を析出させる場合などにおいて、結晶の先端に拡散してくる溶質の量が少なくても結晶化の駆動力が高いために結晶の表面ではランダムな取り込みが起こり、DLA のようなフラクタル形態が形成される。一方、DLA と同様に非常に高い駆動力によって形成される形態に Fig. 2.3.4d のような密集分岐構造(DBM: Dense

Branching Morphology)がある。この形態は、高分子の液相から固相への変化のように、結晶化の場に結晶の構成要素が大量に存在している場合、DLAのような離散的な形態にならず、分岐が非常に高い密度で起こるためである。

これまでの報告例などをまとめると以上のようになるが、統一的に Fig. 2.3.4 のようなかたちの変化を理解するにはまだ不明な点も多い。特に、多面体から単結晶の樹枝状を経て、多結晶化した樹枝状形態へと変化する際に、そのユニットとなる微結晶の大きさやその方位の関係についての理解は十分ではない。今後、シミュレーションや実験的な検証の両方からのアプローチが必要である。

2.4. 結晶の形態

2.4.1. 形態変化に関する先行研究

結晶のモルフォロジーは、成長時の様々な条件によって多面体から骸晶、樹枝状結晶のように様々に変化する^[2-25]。結晶の形の変化については、シミュレーションなどの理論研究は数多く存在するものの^[2-24]、非平衡条件下や多成分系における結晶成長など、複雑な系における結晶成長には不明な点が多く残されている。

これまでのシミュレーションや理論的研究によれば^[2-20,22]、駆動力の増大に伴って結晶のかたちは Fig. 2.4.1 に示すように変化する。Fig. 2.4.1c-f に示されるような樹枝状結晶の形態に関してパターン形成ととらえた報告は多い。実際に観察されているものとしては、雪、塩化アンモニウム、サクシノニトリルなどの結晶が挙げられる^[2-26]。この他にも、金、銀、硫酸カリウム、クロム酸バリウムを種々の添加物とともに成長させた場合において樹枝状結晶が確認されており^[2-27]、純粋な結晶成長から離れたものでも、高分子結晶や電極反応、結石や胆石、バクテリアのコロニーの形状、合金の固液界面、金属葉、粘性指などにおいて樹枝状形態が確認されている^[2-28-34]。

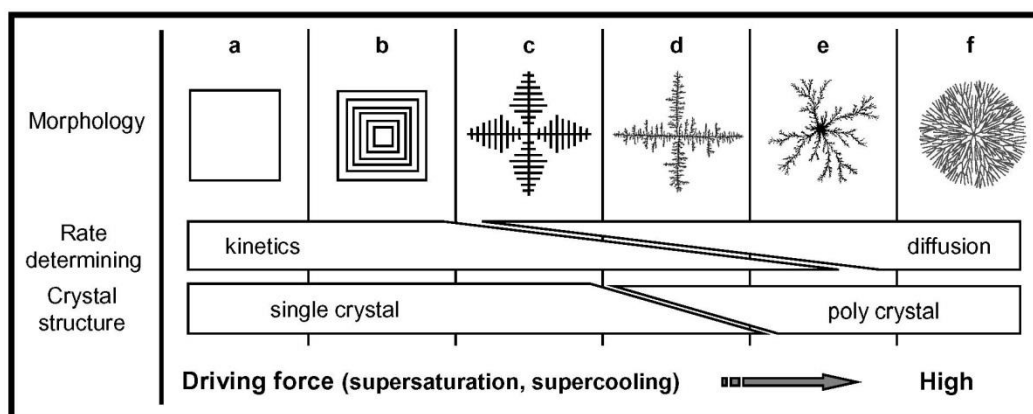


Fig. 2.4.1 駆動力の増加に伴う結晶のかたちの変化。

2.4.2. ゲルマトリクス中における結晶の形態変化

ゲルマトリクス中における結晶成長の研究は、1986年にリーゼガングによる周期沈殿現象の発見が始まりであるとされている^[2-35]。その後、この現象は様々な物質において確認されてきた^[2-36]。形成した周期沈殿はリーゼガング・リング（バンド）と呼ばれ、その形成メカニズムについて多くの研究が行われてきたが、現象が複雑であるため、決定的なモデルは提唱されていない^[2-37,38]。しかし1930年以降はあまり検討が行われず、非平衡系における熱力学が発展しはじめた1960年頃に再び注目されるようになった。しかしながら、現象自体が複雑で多様であるため、諸説が提唱されているものの、統一的な説明は現在になってもなされていない^[2-36,39,40]。

リーゼガング・リングの研究が再開された頃より、ゲルマトリクス中の様々な結晶成長に関する研究も徐々に増えてきた。基本的なゲルマトリクスの結晶成長への影響である核生成の抑制および対流の影響を軽減できるという点を利用した研究や^[2-36,40]、ゲルマトリクス中ではイオンの拡散が遅くなることを放射性同位体を用いて示した研究^[2-41]、欠陥の少ない良質なタンパク質単結晶が得るための培地として利用する研究^[2-42]、ゲルマトリクスを構成する高分子と結晶との相互作用（吸着等）に着目した研究^[2-43,44]等のように様々な報告がなされている。

近年になるとさらに研究例は増えており、有機無機複合体の作製やバイオミネラリゼーションとの関連を調査するためにゲルマトリクスもしくは類似の高粘性のマトリクスを用いた結晶成長の報告がなされている^[2-45-69]。このような研究の報告例としては、リン酸カルシウムや炭酸カルシウムと有機物マトリクスの複合体の作製を試みたものが多い。多くの場合、マトリクスを構成する有機物（タンパク質やアミノ酸）との直接的な相互作用（吸着）による影響のみが注目されており、イオン種の拡散速度などの考察が含まれておらず、ゲルマトリクスの果たす役割について統一的な議論がなされていない。この点に関して今井らは、結晶成長においてゲルマトリクスの果たす役割について統一的な議論を与える研究を行っている^[2-70]。彼らは、ゲルマトリクスに用いる高分子として寒天、ゼラチン、ペクチン、ポリビニルアルコール(PVA)を用い、また無機結晶として硝酸バリウム、塩化アンモニウム、ホウ酸、二クロム酸カリウムを用いて、ゲルマトリクス中における無機結晶の形態変化に関する観察を行った^[2-70]。この研究によってゲルマトリクスの密度を変化させることで、Fig. 2.4.2 に示すように結晶やゲルの種類に関係なく多面体から樹枝状への統一的な形態の変化が観測され、これは Fig. 2.4.1 に示す形態変化と同様のものであった。つまり、この統一的な形の変化はゲルマトリクスの密度の増大(a→e)に伴って結晶の成長過程が拡散律速に変化していったためと考えられる。このようにゲル密度をコントロールすることで、実験的に多面体から樹枝状態までのすべてのかたちの変化を観察することが出来た。これは拡散係数をコントロールすることで系統的なかたちの変化を見出した斉藤らのシミュレーション^[2-22]とも合致した結果であり、ゲルマトリクスが拡散をコントロールする役割を果たすことが明らかとなった。

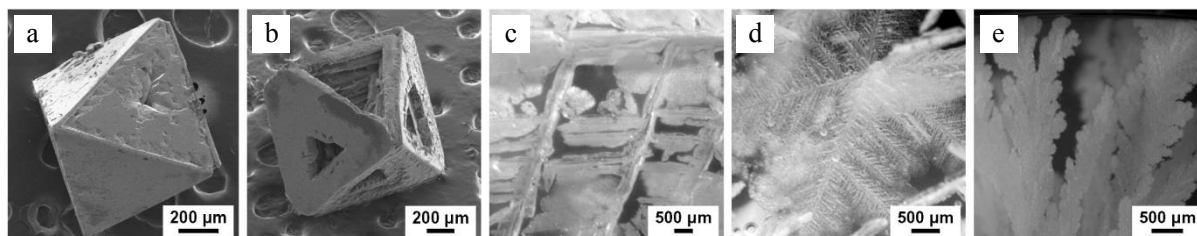


Fig. 2.4.2 高分子密度の変化に伴う硝酸バリウムの形態変化^[2-70a]。

2.5. 結晶成長によるパターンと同期

2.5.1. パターン形成

結晶成長を利用したパターン形成に関する技術は、もっぱら清浄結晶面へのエピタキシーを利用した研究であり、基板とのエピタキシーやリソグラフィーなどを利用した特別な相互作用を必要とせず、自己組織化を利用して自発的なパターンを形成させる研究というものはほとんど報告されていない。

中戸らは水溶液中の電氣的な振動現象を利用して、スズや鉛などの金属のパターンを形成させた^[2-71]。溶液中で金属が樹枝状に析出する際に形成するパターンは溶液中の電氣的な振動によるものとする研究である。また、Wangらは塩化セシウムや塩化アンモニウム等の立方晶系結晶を寒天マトリクス中で成長させる際、無機結晶がジグザグに成長し、これによってパターンを形成すると報告した^[2-72]。Wangらは、このジグザグ成長の原因として、結晶-核と基板-核の間に生じる界面張力の差が、核の結晶学的方位を回転させる力となり、結晶が継続的かつ自発的に回転しながら成長すると考察している。彼らは、基板と接しながら成長する結晶の成長先端では、核は結晶と基板とで形成される凹形の窪地に形成するとし、その際、結晶-核界面の界面張力と基板-核界面の界面張力に差があるために、凹形の窪地に形成する核が歪められて結晶学的な方位の変更が起こると結論付けている。下地となる基板とその上に形成する結晶の間に生じるストレスを利用したパターンニングの研究としてはCaoらのAgコア/SiO_xシェル構造の表面に生じるフィボナッチ数列パターンが挙げられる^[2-73]。

2.5.2. 同期現象

結晶成長によって周期構造を作製するためには、結晶の分岐とそれらの同期的な成長が必要となる。結晶同士の同期成長による秩序構造の例として、電析による金属デンドライトの周期構造の形成が報告されている^[2-74]。拡散律速条件における金属結晶の成長では様々な周期構造を持つデンドライトが形成される。ここでは、隣り合うスズ結晶同士が同期して成長し、周期構造が形成される様子とそれに伴う電位振動によって引き起こされることが確認されている^[2-75]。このように、様々な系で結晶同士が同期して成長するという現象がみられるが、報告自体は少なく、メカニズムは明らかにされていない。

2.6. らせん状結晶

2.6.1 自然界のらせん形態

自然界において、ナノ～マイクロメートルスケールの周期構造は特異な性質や機能を発現する。例えば、コガネムシの表皮は円偏光に特異的な構造色を示す^[2-76]。表皮におけるキチン層がらせん状に積層しているため、入射した光が多層膜干渉し、らせん構造のねじれの向きと同じ向きに回転している円偏光成分のみが反射される。

シャコは狩りをするとき捕脚の固いハンマーを用いて、貝などの固い生体構造に強烈な衝撃を与えている^[2-77]。シャコのハンマーの高い耐久性はハンマーの表層であるヒドロキシアパタイト(HAp)層の下に存在するファイバー状のキチン組織によるらせん状構造による。回転して積層しているキチン層に衝撃が加わった際に、亀裂はらせん状に伝搬し、衝撃を減衰させることで高い耐衝撃性を有している。

2.6.2 結晶におけるらせん形態

これまで高分子や有機分子、無機物質からなるらせん状形態が数多く報告されている。ポリマーや液晶では、キラルな分子の非対称性を引き継いでマクロならせん状構造になる^[2-78]。一方、キラリティを持たない有機分子や高分子、無機物質からなるらせん状構造も報告されている^[2-79]。例として、ポリマー球晶におけるねじれリボン、気相成長させたウィスカー、金属原子がらせん状に配列する形態、液相で成長したニクロム酸カリウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、アスパラギン酸のらせん状形態が確認されている^[2-27,78-85]。Fig. 2.6.1 に、ねじれ結晶の例を示す。

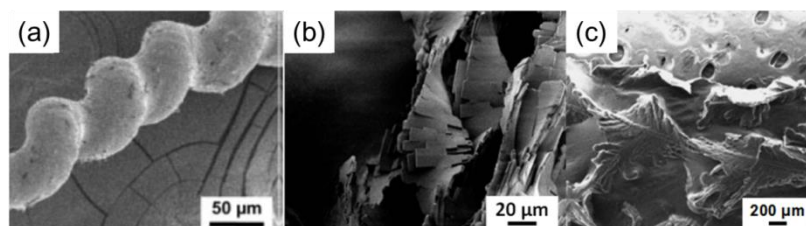


Fig. 2.6.1 様々なねじれ結晶。(a)硫酸カリウム^[2-83]、(b)ニクロム酸カリウム^[2-27]、(c)ホウ酸^[2-27]。

Fig. 2.6.2 に拡散律速環境で形成される形態の中のらせん形態の位置付けを示す。拡散律速環境で形成される形態を、単結晶か多結晶、及び分岐をする・しないの区分で分類すると、Fig. 2.6.2 に図示するように、全ての区分領域においてそれぞれの特徴を持つらせん形態が確認されていることがわかる。

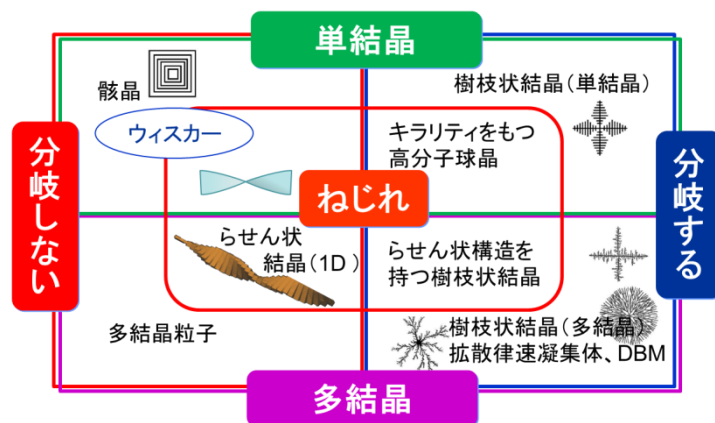


Fig. 2.6.2 拡散律速環境で形成される形態の中のらせん形態。

Fig. 2.6.2 に示す 4 種類に分類されるらせん形態のそれぞれについて、これまでいくつかのねじれ成長モデルが提唱されている。例えば、イオン結晶や金属酸化物のひげ結晶（ウイスキー）で観察される Eshelby のねじれ、不純物存在下での結晶成長において生じた内部応力によるひずみを緩和するためのねじれ、成長側面における向きの異なる応力によるねじれ（高分子球晶）などが挙げられる^[2-78, 86]。しかし、これらのモデルは実際の形成過程の観察を元にしたものではなく、実験的な証拠が不十分である。

二クロム酸カリウムのねじれ結晶は、1929 年 Bernauer^[2-87]に紹介され 2003 年に松下らが詳細な観察を報告した^[2-88]。さらに、今井・緒明らがゲルマトリクス中における二クロム酸カリウムを含む無機物質のらせん状結晶に関する詳細な形態観察とキラリティ制御や結晶表面と分子の立体化学的な結晶構造のデザインに関して報告し、成長先端近傍の非対称拡散場に誘起される多結晶性のねじれ成長モデルを提唱している^[2-27, 70, 83]。このらせん状結晶は板状のユニットが一定の角度でねじれて積層し、バックボーン構造を有している。その成長メカニズムを Fig. 2.6.3 に示す。Fig. 2.6.4 に示すように、最初にできたねじれ結晶のユニットから上下方向にそれぞれ右巻きと左巻きの成長が始まり、右巻きと左巻きは等量生成する。例えば、二クロム酸カリウムのらせん状結晶成長において、右巻きの場合は(010)面から[0-10]方向へと成長し、左巻きは(0-10)面から[010]方向へと成長する。ここに D 体のアミノ酸や L 体のアミノ酸を添加するとキラルな有機分子が(010)面と(0-10)面を識別して吸着し、[0-10]方向と[010]方向への成長をそれぞれ抑制する^[2-83]。その結果、キラル分子の共存下では一方向のねじれのみが形成されることになる。

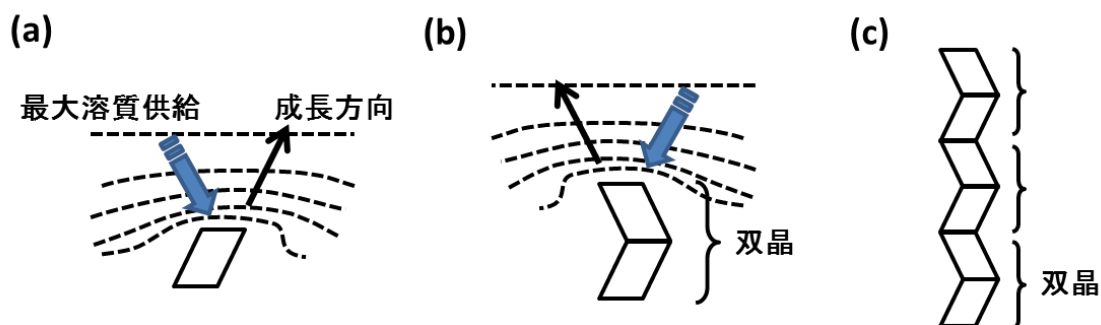


Fig. 2.6.3 ねじれ成長の2次元モデル。対称性の低い三斜晶などの無機結晶がゲルマトリクスのような拡散場中で成長すると、成長先端近傍の濃度勾配が非対称となり、成長方向と最大溶質供給方向が異なる。そこで、結晶はより溶質の多い方向へねじれ双晶を形成しながら成長し、ある条件では一定のピッチ・角度でねじれた結晶が得られる^[2-83]。

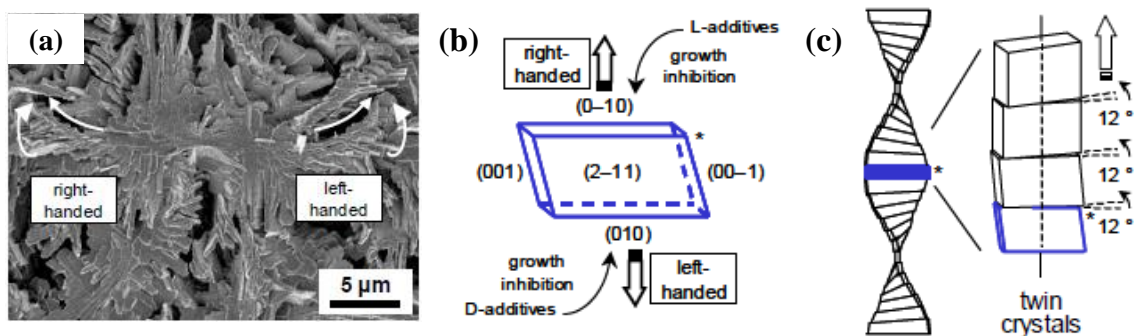


Fig. 2.6.4 ねじれ成長モデルとキラリティの発現。

有機化合物についても、ねじれを持つ形態が研究されている。チオフェン骨格とチオアルキル基を持つ様々な化合物のトルエン溶液を、アセトニトリルの蒸気に接触させることでファイバー形態が生成した^[2-89]。例えば、TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene - 7,7',8,8' - tetracyanoquinodimethane)はワイヤー形態を形成し、TTF のヘキサン溶液を TCNQ のアセトニトリル溶液に滴下する速度を変化させると形態が変化した^[2-90]。

これらの有機結晶におけるねじれは、分子間・分子内の相互作用や外部からの応力によって分子同士がずれながら並ぶことによって形成される^[2-89-94]。ヒドラジン骨格を有する化合物をジメチルホルムアミド(DMF)溶液から成長させた際、らせん状の結晶が得られる^[2-91]。この場合、アルキル鎖同士の間ファンデルワールス力と、化合物と DMF 分子との間の水素結合が競合し、分子が回転しながら配列する。しかし、有機結晶のねじれ成長の詳細なメカニズムは未だ解明されていないのが現状であり、更なる研究が必要である。

2.7. 解決すべき問題点

これまでに述べてきたように、自己組織化をもちいたパターン形成の手法として、結晶成長は重要なアプローチである。様々な環境で結晶成長を制御し、多様な形態の結晶を作製する研究は幅広く行われている。結晶成長を制御する手法の一つとして、反応場に高分子マトリクスが利用されている。しかし、結晶成長を制御し、任意のパターン構造の形成を実現した報告はない。また、作製したパターン構造が機能性を発現するためにはナノ～マイクロメートルスケールの周期構造が求められるため^[2-2-10,76,77]、結晶成長によるパターン形成技術の向上が求められており、パターン構造形成メカニズムの解明は不可欠である。また、結晶成長によって得られた形態の機能性を検討した例はほとんどない。

本研究では、高分子マトリクスが結晶成長に与える影響を詳細に調査し、機能発現が期待できるマイクロメートルオーダー(1~1000 μm)の規則構造であるマイクロパターンの作製技術へ応用するための足掛かりとして、最もシンプルな立方晶系結晶をモデルとして、結晶成長条件を変化させ、多様なマイクロパターン形成することで、形成条件の検討をおこなった。作製されたマイクロパターン構造の詳細な構造観察と、成長のその場観察から、結晶成長における多様な形態形成メカニズムの解明を試みた。また得られたマイクロパターン構造の光学機能材料へ応用を目指して光拡散特性の評価を行った。

先行研究により、三斜晶や斜方晶のような対称性の低い結晶では、高分子マトリクス中においてねじれ形態や湾曲形態が形成されることが知られている。結晶成長を用いたパターン形成において、ねじれ・湾曲が加わることで得られるパターンの拡大が期待される。また、自然界ではねじれ構造が円偏光を有する構造色の発現や、軽量で高強度な殻構造の形成に利用されていることから、ねじれを利用した機能性の発現も期待される。しかし、ねじれ成長を制御し、任意のパターンを造り出すことは困難である。その原因の一つは、ねじれ成長のメカニズムや制御因子が十分に理解されていないためである。

そこで本研究では、対称性の低い結晶系として三斜晶結晶をモデルとして用い、多様なマイクロパターン形成の検討を行った。高分子マトリクス中で形成されるねじれ形態の詳細な構造観察と、成長のその場観察からねじれ成長のメカニズムの解析を試みた。また、2次元でのねじれ成長を用いて、マイクロパターン構造の作製を行った。さらに、得られたマイクロパターンを光学機能材料へ応用することを試みた。

以上のような残された課題に対して、複数の結晶系を用い、多様なアプローチを行った。その結果、高分子マトリクスを用いて制御した結晶成長は、自己組織化的なボトムアッププロセスによるマイクロパターン形成技術として高いポテンシャルを有することを明らかにした。

第3章 高分子マトリクス中における立方晶系結晶の成長とパターン形成

3.1. 目的

本章では、対称性が高くシンプルな立方晶系結晶の成長を詳細に解析することで、等方的な樹枝状結晶の形成条件および形成メカニズムを明らかにし、これを利用して樹枝状結晶成長を制御し、広範囲に均一なマイクロメートルオーダーのパターン構造（マイクロパターン）を自己組織化的に簡便に作製することを目指す。さらに、その結晶成長により得られるマイクロパターンの機能性を検討する。ここでは硝酸バリウムをモデル物質として採用した。その理由としては、立方晶系で4回対称の樹枝状結晶を形成しやすいこと、水溶液への溶解度が高く、幅広い条件で結晶成長が可能であること、さらに、結晶の脆性及び潮解性が低く、形成されるマイクロパターンの解析が容易であることが挙げられる。

3.2. 実験方法

3.2.1. 試薬

実験には Table 3.2.1 に示す試薬を用いた。

Table 3.2.1 用いた試薬。

	純度 (%)	
硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)	99	Wako Pure Chemical
ポリビニルアルコール(PVA) (Mw:22,000)	—	Junsei Chemical

(1)硝酸バリウム

本研究では、結晶成長を利用した 2 次元マイクロパターンの作製にむけて樹枝状結晶の形態制御、パターン形成、及びそのメカニズムを詳細に調査するためのモデル物質として、上記で示した理由から硝酸バリウムを選択した。硝酸バリウムの結晶構造及び溶解度を Table 3.2.2 に示す。

Table 3.2.2 硝酸バリウムの結晶構造及び溶解度。

結晶	結晶系	単位格子		溶解度 (25°C) g / 100g water
		a (nm)	α (°)	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	cubic	0.811	90	10.2

(2)ポリビニルアルコール

結晶が成長する系に高分子を共存させることで期待される主な効果は、(i)対流や物質拡散の抑制、(ii)特定の結晶面への吸着による晶癖・晶相や成長方向の変化、(iii)反応場の形成、である。(i)の物質拡散を抑制する効果は、マクロには溶液の対流の抑制、ミクロには高分子

鎖の物理的な障害やイオンと高分子鎖の官能基との静電的な相互作用に起因する。(ii)は、高分子鎖の官能基の間隔と結晶表面の原子の間隔がマッチした場合などに、高分子が結晶の特定面に特異的に吸着することによる晶癖の変化である。このとき、高分子が D 体、L 体のように片方の光学異性体のみで構成されていた場合、鏡像関係にある結晶の特定面の表裏を判別して吸着する^[3-1a]。(iii)としては、ミセルや高分子液体前駆体(polymer-induced liquid precursor (PILP))^[3-2]が例として挙げられ、高分子集合体中において特異的に結晶が成長する。

本研究では、より普遍的な系での立方晶の結晶の形態変化を調べるために、(i)の溶質の拡散速度を制御する目的で高分子を用いる。このため、(ii)の作用で結晶の形に影響を与えず、かつ(iii)の作用をもたない高分子が望ましい。この条件に適合する高分子を選択するための予備実験で、ポリビニルアルコール(PVA)と寒天(Agar)が条件として良好な結果を示したが、このうち、水への高い溶解度・強い造膜性・高い皮膜強度を持つために薄膜の形成に関して広く取り扱われているポリビニルアルコールをモデル高分子として選択した。ポリビニルアルコールの構造を Fig. 3.2.1 に示す。

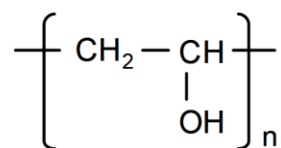


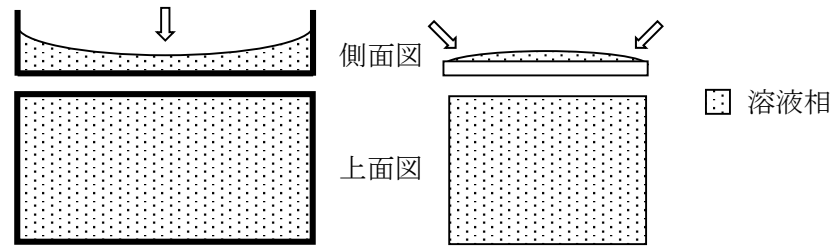
Fig. 3.2.1 ポリビニルアルコール(PVA)の構造式。

3.2.2. キャスト法による結晶成長

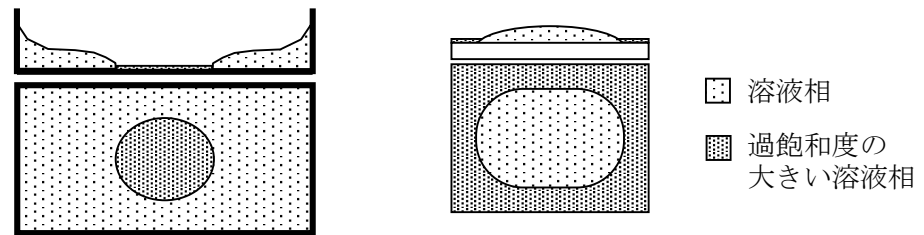
(1)キャスト法の概要

溶液中で結晶を成長させる方法として、温度による飽和濃度の差を利用して過飽和状態をつくりだし結晶を析出させる温度変化法と、溶媒を蒸発させて過飽和状態をつくりだす乾燥法が挙げられる。温度変化法は温度による溶解度の差が大きい場合などに有効な手段であるが、これを高分子マトリクス中で行う場合、析出した結晶がゲル中に埋まってしまい観察が困難になる場合が多い。乾燥法の場合、プロセス上の制約から得られる結晶が2次元的なものに限られてしまうが、高分子膜が薄いために詳細な観察が可能になる。従って2次元的なパターン形成を主眼に置く本研究では、乾燥による析出を主な方法として採用した。

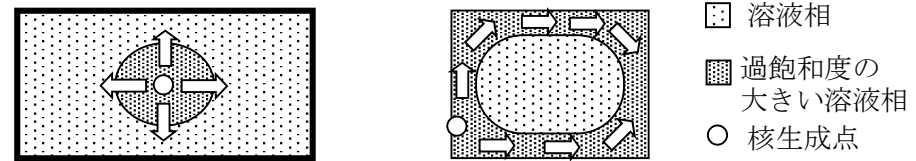
乾燥法では、溶媒が蒸発するにつれて溶液の濃度が上昇し、やがて過飽和な状態になる。過飽和度が核生成を起こすのに十分になると、高分子マトリクス中で核が生成し、これを起点に結晶成長が進行する。ただし、乾燥法の場合、温度変化法とは異なり、溶液の場所によって乾燥の進行度、つまり過飽和度が異なり、析出する結晶の形態が変わってしまうので、なるべく広範囲にわたって均一に乾燥させる工夫が必要である。乾燥過程における核生成と成長の様子をFig. 3.2.2に示す。たとえば、基板上に溶液を円形に薄く展開した場合、乾燥の進行が一番速い場所は円の縁の部分である(Fig. 3.2.2 右)。このとき過飽和度の上昇に伴い円の縁で核生成が起こると、過飽和度の高い縁に沿って速やかに結晶が成長し、続いて乾燥の進行が遅く過飽和度の低い中心に向かってゆっくりと結晶成長が進行する。このために全体として析出する結晶の形態のむらが大きいの。一方で、シャーレなどの容器内に溶液を薄く展開した場合、容器の壁に接する部分は表面張力により液面が盛り上がるため過飽和度が高くなりにくい、容器の中心部分では比較的広い範囲にわたって均一に乾燥が進行する。核は容器の中心付近で生成し、放射状に外側に向かって結晶が成長する(Fig. 3.2.2 左)。本研究では後者の容器内に展開した溶液を用いる方法を採用し、観察の対象も容器の中心部分付近の比較的均一に乾燥が進行する部分を主として取り扱う。後述のデンプン法と区別するために、容器内に展開した溶液を乾燥させる本方法をキャスト法と呼ぶ。



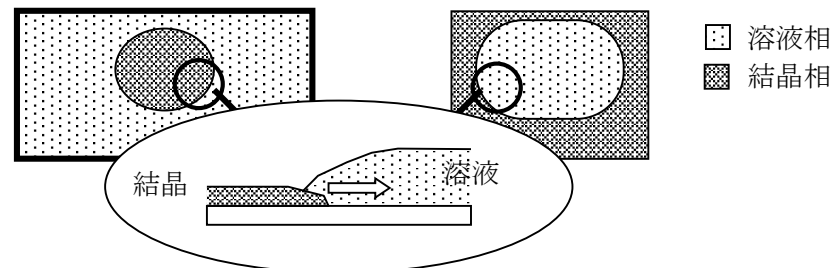
(a)容器内（左）、基板上（右）に溶液を薄く展開した状態。
矢印は乾燥が進行しやすい部分を示す。



(b)乾燥に伴って溶液の一部に過飽和の大きな場所ができる。



(c)過飽和度の大きな場所で核生成がおこり、
過飽和度の大きな場所全体が速やかに結晶化する(Step 1)。



(d)比較的過飽和度の小さな溶液相からの結晶成長がおこる(Step 2)。

Fig. 3.2.2 容器内（左）及び基板上（右）展開した溶液の乾燥の進行と結晶化の様子。側面図（上）および上面図（下）。

(2)キャスト法の実験手順

キャスト法による実験の手順を以下に示す。まず Table 3.2.3 に従って硝酸バリウム、ポリビニルアルコール及び純水を電子天秤で量り取り、ガラス容器(スクリー管)にいった。容器の蓋を軽く閉めてホットスターラーで 100°C に加熱・攪拌し、完全に溶解させ、これを室温に冷ましたものを前駆溶液とした。次にマイクロピペットで前駆溶液 5 ml を量り取り、スライドガラス(W 26 mm × L 62 mm)を敷いたスチロールケース(内寸 W 35 mm × L 64 mm × H 9 mm)に入れて 25°C の恒温槽に静置し乾燥させた。完全に乾燥したら、析出した結晶をスライドガラスごと取り出し、これを観察・分析に用いた。なお、スライドガラスは、前駆溶液に対して濡れ性がよく、均一に塗布可能な清浄な平滑平面をもつ基板として用いており、高分子マトリクス中で進行する結晶成長には影響を与えない。

Table 3.2.3 キャスト法の実験条件。

	濃度 (g / 100 g water)
Ba(NO ₃) ₂	0.50~9.00
PVA	0.01~3.00

3.2.3. ディップ法による結晶成長

(1)ディップ法の概要

広範囲に均一な結晶成長を実現するため、ディップコーティングにより溶液をガラス基板に塗布し、乾燥させることで結晶を析出させた。この方法をディップ法と呼ぶ。ディップ法の利点として、キャスト法よりもさらに広範囲に均一な析出条件を実現できる点、結晶の析出方向が、引き上げる基板の上部から下方向へコントロールできる点、キャスト法よりも液膜が薄いことから結晶の微細化が期待できる点があげられる。

(2)ディップ法の実験手順

Table 3.2.4 に示す条件となるように、キャスト法と同様の方法で前駆溶液を作製した。作製した前駆溶液はポリプロピレン製サンプル管 (PP サンプル管) に移した。これにスライドガラス(W26 mm × L72 mm、アセトンで 10 min、純水で 10 min 超音波洗浄)の一部(約 5 cm)を浸し、自作の引き上げ装置(Fig. 3.2.3)を用いて、1.0~10.0 mm / min の速度で引き上げながら室温で乾燥させることで結晶を析出させた。結晶はガラス基板ごと分析に用いた。スライドガラスは、前述のキャスト法と同様の目的で用いた。

Table 3.2.4 ディップ法の実験条件。

	濃度 (g / 100 g water)
Ba(NO ₃) ₂	3.00~9.00
PVA	0~9.00

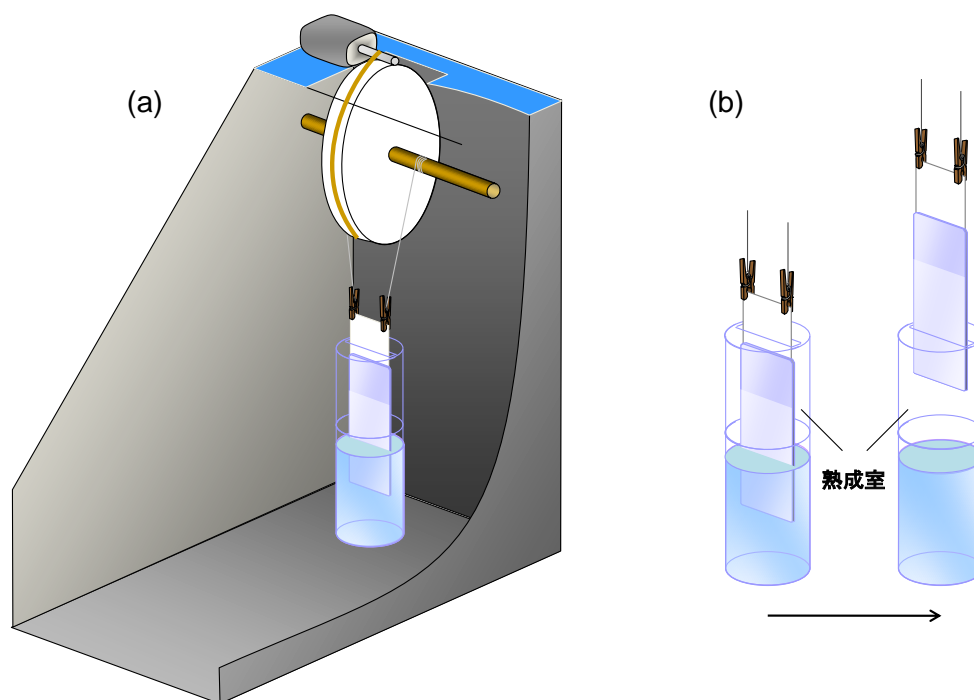


Fig. 3.2.3 ディップ法の実験系。(a)引き上げ装置全体図及び (b)熟成室からの引き上げの様子。(a)引き上げ装置はブックシェルフを土台とし、モーター（マブチモーター製、RE-260）、ギヤボックス（タミヤ製、4速ウォームギヤボックス）、木製の丸棒、ポリプロピレン製の円盤、輪ゴム、糸、クリップを組み合わせて作製した。モーターの回転により丸棒に糸が巻きつき、サンプルを引き上げる仕組みである。引き上げ速度 v_D の微調整は、モーターに加える電圧を変化させることで行った。本装置の想定する引き上げ速度を大きく超える速度で実験を行う時は、手で直接ガラス基板持って引き上げを行い（引き上げ速度はおよそ 600 mm/min ）、引き上げたガラス基板は観察に使用する面が上向きになるように静置して室温で乾燥させた。引き上げ装置全体は外部環境からの影響を軽減するために風よけで覆った。(b)前駆溶液を入れた PP サンプル管の上部に同型の PP サンプル管を用いて作製した熟成室をつけた。熟成室の中を高湿度雰囲気とし、この中では乾燥が進行しにくく、外部に出てから乾燥が進行しやすいようにした。これは、自作の装置による避けられない振動によって生じる塗布液膜の不均一性を、乾燥前に張力等の復元力によって均一にさせるためである。また、風等の外部環境要因による不均一な乾燥も防止できる。

(3)ディップ法による TEM 観察用試料の作製

結晶を透過型電子顕微鏡で観察するためにコロジオン膜貼付グリッド（日新 EM）をピンセットではさんだ状態で固定し、ディップコーティングを行った（Fig. 3.2.4）。ピンセットの先端が溶液に接触すると、表面張力により液溜まりが出来、TEM 観察に適さない大きな結晶が析出してしまうため、グリッドの片側半分だけが溶液に浸かるよう留意した。グリッドは室温で乾燥させた後、そのまま分析に用いた。

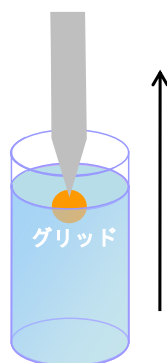


Fig. 3.2.4 グリッドへのディップコーティング。

3.2.4. その場観察

(1)キャスト法によるその場観察

キャスト法でのその場観察用のサンプルは次の手順で用意した。まず、スライドガラス上に O リングを置いた。その内側に前述と同様に調製した前駆溶液を滴下し、薄く広げた。このとき、溶液と O リングの内壁を接触させメニスカスを形成させた。そのまま室温で水分を蒸発させることで過飽和度を上昇させ、核生成の後に進行する結晶成長の様子を顕微鏡に付属の CCD カメラで記録した。

(2)ディップ法によるその場観察

ディップ法によるその場観察は二種類の方法で行った。一つはガラス基板を手で引き上げて溶液をディップコーティングし、それを水平に静置して室温で乾燥させ、その時に成長する結晶を光学顕微鏡で観察する方法である（Fig. 3.2.2）。もう一つはディップコーティングの引き上げ時に成長する結晶を光学顕微鏡で直接観察する方法である。Fig. 3.2.5 のような観察系を組み観察・記録を行った。撮影した動画はソフトウェア (AVI2JPG) を使って各フレームに分割し、その画像を解析に用いた。

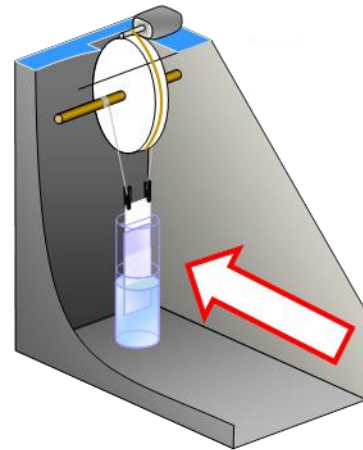
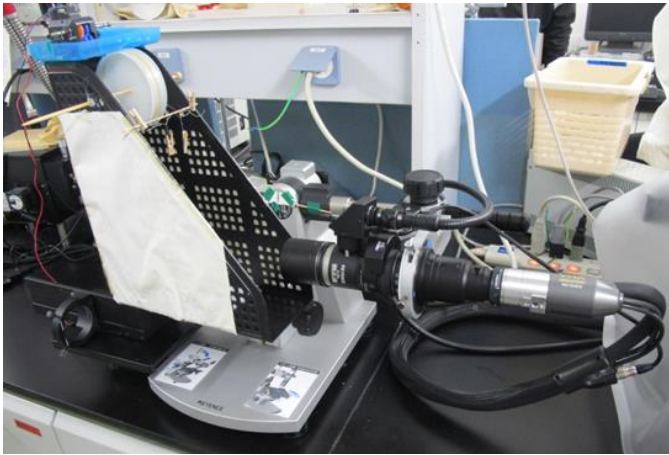


Fig. 3.2.5 ディップコーティング時の成長のその場観察に使用した実験系。引き上げ装置および光学顕微鏡を組み合わせる観察を行った。引き上げ装置は焦点位置の微調整をするために観察台の上に固定し、取り外したレンズ部は90°傾けた状態で固定した。

3.2.5. 結晶の評価

(1)光学顕微鏡法

キャスト法では主にポリスチレン容器内に、ディップ法ではガラス基板上に成長した結晶を、そのまま光学顕微鏡で観察した。記録は顕微鏡付属のデジタルカメラで行った。また、結晶成長のその場観察を行った。装置として主に Keyence VHX-1000 を用いた。

(2)走査電子顕微鏡法 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

形態の詳細な観察のために、SEM を用いて観察を行った。ガラス基板上に2次元的に成長した結晶をオスmiumコーティングし、SEM 観察用サンプルとした。なお、必要に応じて基板ごと適当な大きさに分割して観察に用いた。装置としては主に Keyence VE-9800 を用いた。

(3)透過型電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

結晶が析出したグリッドをそのまま分析に用い、透過電子像を得るとともに電子線回折像を得た。電子線回折像から結晶の方位解析を行う際に、金の多結晶を参照して補正を行った。装置としては Philips TECNAI-F20 を用いた。

(4)X線回折法 (X-ray diffractometry, XRD)

ガラス基板上に2次元的に成長した結晶を、ガラス基板ごと粘土でX線回折測定用ホルダーに固定し、測定した。装置としては Rigaku MiniFlex II を用いた。

(5) 樹枝状結晶の形態の定量評価

得られた試料の析出範囲における均一性を調査するため、光学顕微鏡で撮影した結晶の画像について、ソフトウェア(ImageJ)を用いて結晶の表面被覆率の測定を行った。縦 $329\ \mu\text{m}$ × 横 $151\ \mu\text{m}$ のサイズの画像をランダムに 20 カ所撮影し、分析に使用した。得られた試料の析出範囲における均一性を調査するため、樹枝状結晶の太さを測定した。ランダムに 4 枚の画像を撮影し、各画像の中でランダムに 5 カ所ずつ計 20 カ所測定した。

(6) マイクロパターンの光拡散特性の評価

直線的に成長した幹及び枝で構成された直交型樹枝状パターンに対して、赤色レーザー及び白色 LED の光の照射実験を行った。試料によって拡散された入射光をスクリーンに投影し、結像したスクリーンを光源の反対側からデジタルカメラを用いて撮影して分析に用いた。分析を行う場合は画像解析ソフトウェア(Digital Micrograph)を用い、前処理として画像をモノクロ化する際にはソフトウェア(ImageJ)を用いた。

実験系の模式図を Fig. 3.2.6 に示す。赤色レーザー（波長 $650\ \text{nm}$ 、ビーム径約 $3\ \text{mm}$ ）の照射実験では、光源と試料および試料とスクリーンの距離はいずれも $185\ \text{mm}$ とした。比較のために試料とスクリーンの距離を 10 倍の $1850\ \text{mm}$ にした場合の実験も行った。

また、白色 LED の照射実験も行った。光源と試料の距離は $20\ \text{mm}$ 、試料とスクリーンの距離は $185\ \text{mm}$ とした。この時試料に当たる円形の光の直径は約 $5\ \text{mm}$ であった。

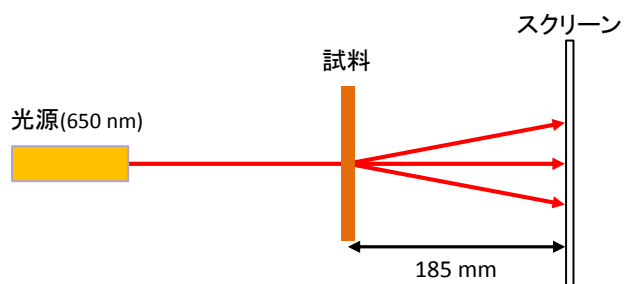


Fig. 3.2.6 光拡散特性評価の実験系。

3.3. キャスト法による硝酸バリウム結晶の成長制御とパターン形成

3.3.1. 高分子マトリクス中における成長形態の概要

高分子マトリクス中で硝酸バリウムの結晶を成長させると、高分子の密度によってその形態が変化する。高分子を含まない、あるいは非常に低密度の場合は Fig. 3.3.1a に示すように多面体の単結晶が析出する。高分子密度の上昇に伴って Fig. 3.3.1b に示すような骸晶、Fig. 3.3.1c,d に示すような 4 回対称の樹枝状形態へと形態が変化する。この樹枝状形態は Fig. 3.3.1c のように結晶学的方位を保っている規則正しいタイプと、結晶学的方位に乱れが生じる Fig. 3.3.1d のようなタイプに大別できる。さらに高分子密度が上昇すると Fig. 3.3.1e のような密集分岐構造へと形態が変化する。密集分岐構造では結晶学的方位は保たれず、ランダムな分岐が繰り返される。定量的な議論は後述するが、これらの変化は定性的には結晶化の駆動力の大きさに関連付けられており、大きな駆動力のときほど結晶学的方位は乱れやすい。これは結晶化の駆動力が大きいほど結晶の成長速度が大きくなり、相対的にイオンの拡散速度が遅くなることで拡散律速条件になるからである。高分子マトリクスを用いた場合、成長速度に対するイオンの拡散速度を低下させることができるため、高分子密度が高いほど拡散律速による結晶成長が起こる。緒明らの先行研究により、このような形態変化はキャスト法に限らず、ディップ法や温度による飽和濃度の差を利用した温度変化法においても確認されている(Fig. 3.3.2)^[3-1]。

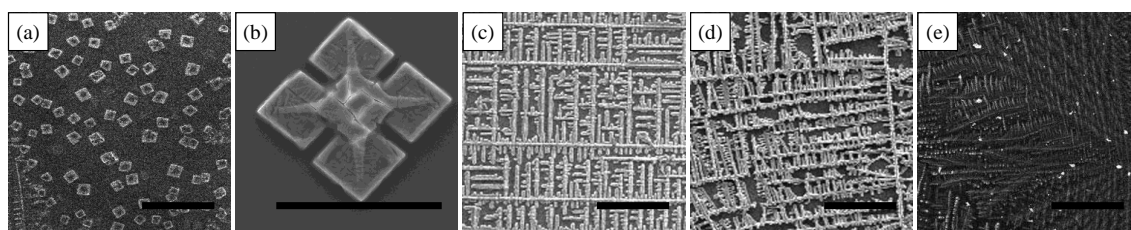


Fig. 3.3.1 高分子マトリクス(ポリビニルアルコール)を利用した硝酸バリウムの形態変化(キャスト法)。(a)から(e)へ高分子密度が増加している。(スケールバーは 100 μm)

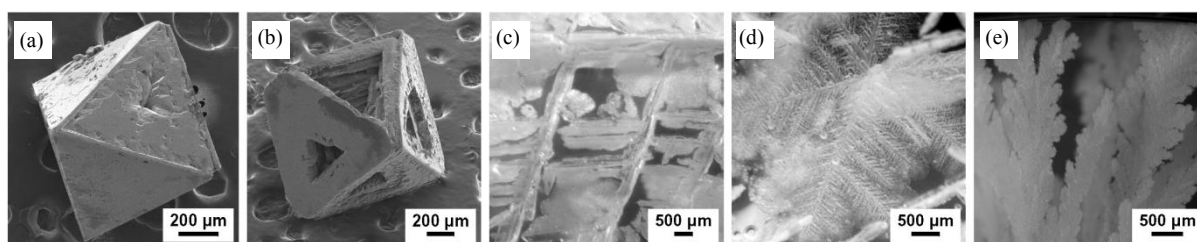


Fig. 3.3.2 高分子マトリクス(寒天)を利用した硝酸バリウムの形態変化(温度変化法)^[3-1b]。(a)から(e)へ高分子密度が増加している。

キャスト法によって得られる樹枝状結晶は、基本的に Fig. 3.3.1c のような 4 回対称の形態であり、このような樹枝状結晶の XRD パターン(Fig. 3.3.3)では{100}のピークだけが現れる。従って、キャスト法で得られる樹枝状結晶は基板と(100)面が平行になるような結晶学的方位を持っている。

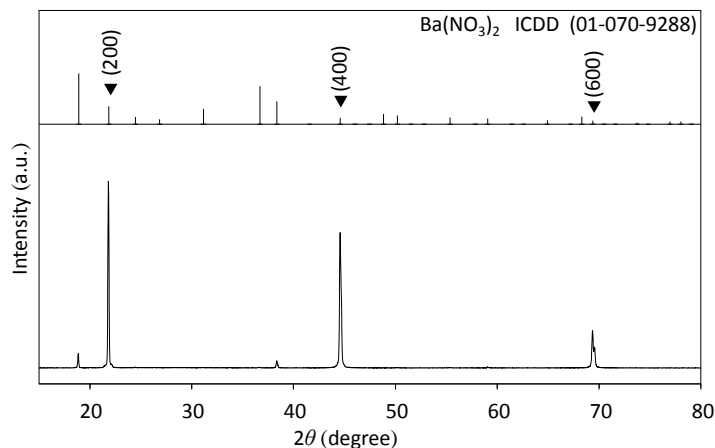


Fig. 3.3.3 4 回対称の硝酸バリウム樹枝状結晶の XRD プロファイル。

キャスト法では、溶媒が蒸発するにつれて溶液の濃度が上昇し、やがて過飽和な状態になる。過飽和度が核生成を起こすのに十分になると、高分子マトリクス中で核が生成し、これを起点に結晶成長が進行する。今回の実験では、溶液をスチロールケースに入れて 25°C で乾燥させており、Fig. 3.3.4 に示すように、容器の壁面部分はメニスカスの形成により液相が厚く、過飽和度が高くなりやすい。一方、容器の中心部分では比較的広い範囲にわたって均一に乾燥が進行する。したがって、核は容器の中心付近で生成し、放射状に外側に向かって結晶が成長する。Fig. 3.3.4 の写真は実際の結晶成長によって得られた一例である。乾燥に伴い最も速く過飽和度が上昇する中心部(Fig. 3.3.4a)のどこかで核生成が起こり、その後、容器全体に結晶成長によるパターン形成が拡大していく。このときに形成されるパターンは容器全体で均一にならない。核生成がおこる中心部分(Fig. 3.3.4a)では、他の領域に先んじて核生成が起こる程の高過飽和条件になることと、液相の厚さが中心部領域内において概ね均一であることから、均一なパターンが形成される。この時の結晶成長速度は非常に速く、単一の核から成長する樹枝状結晶によって中心部は覆われ、核生成が複数点で起こることは稀である。一方、中心部より伸びた樹枝状結晶が引き続き中間部(Fig. 3.3.4b)で成長する段階では、溶質の拡散が大きな影響を持ち、リーゼガング・バンドのような周期構造が形成される場合がある。また、外周部(Fig. 3.3.4c)では、表面張力により液面が盛り上がるため、単位体積あたりの気液界面の面積が減少し、溶媒の蒸発が遅くなることに加え、溶質が中心部・中間部へ拡散して濃度が低下しており、比較的低過飽和な環境における結晶成長になる。

容器全体においてパターンが均一ではないことから、結晶形態と形成条件との関係を検討するには注意が必要である。そこで、形成したパターンは、容器(=基板)全体の観察(マクロパターン: 数十 mm スケールの構造体)と、中心部における核生成点近傍の数 mm 以下の領域の観察(マイクロパターン: 数十~百 μm スケールの構造体)とに分類して解析した。

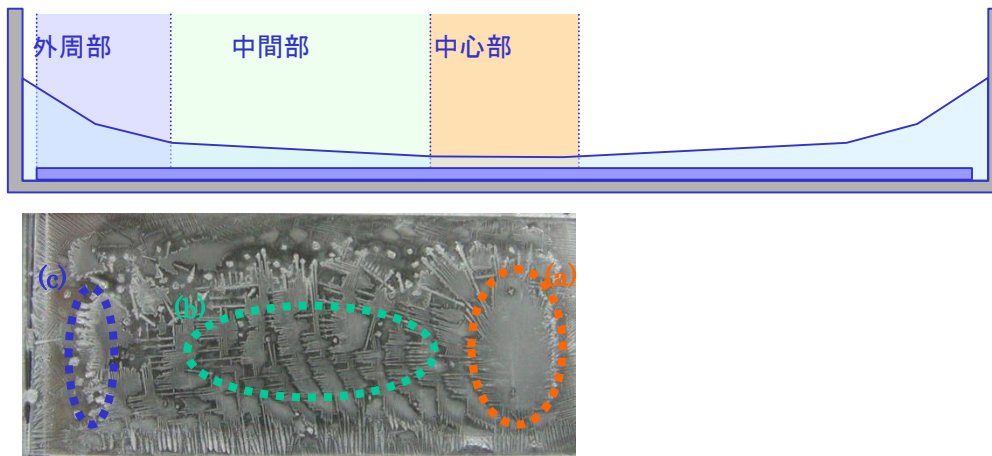


Fig. 3.3.4 キャスト法における容器内の位置による結晶成長環境の違いの模式図(上)と得られた硝酸バリウム結晶の様子(代表的なマクロパターン)(下)。

(a)中心部では、乾燥の進行が速く、最も高い過飽和度になり核生成が起こる。核生成点から細かな樹枝状結晶が放射状に広がる。(b)中間部では、中心部から成長してきた結晶が継続して成長を続ける。結晶成長による溶質の枯渇と乾燥による過飽和度の上昇、溶質の拡散が協奏的に起こるため成長速度が振動し、リーゼガング・バンドのような階層構造が形成される場合がある。(c)外周部では、溶媒の蒸発が遅いことや、中心部・中間部への溶質の拡散により過飽和度が低く、中間部より伸びてきた樹枝状結晶の先端は肥大化し多面体の結晶や骸晶のような形態となる。

3.3.2. 高分子マトリクス中で成長したマクロパターン

Fig. 3.3.5 に示すように、観察されたマクロパターン(mm スケールの構造)は、硝酸バリウム添加量とポリビニルアルコール添加量に依存して、おおよそ3つに分類される。Fig. 3.3.6 に、さまざまなポリビニルアルコールと硝酸バリウムの添加量において形成されたマクロパターンを示す。硝酸バリウム添加量が $1.0 \text{ g} / 100 \text{ g water}$ 以下ではポリビニルアルコール添加量にかかわらず数 mm 周期のリーゼガング・バンドが見られる。また、硝酸バリウム添加量が多い場合 ($9.0 \text{ g} / 100 \text{ g water}$ 以上) では離散した粒子が得られている。これらの中間的な領域では、核生成から結晶成長で基板全体に広がった連結した2次元の樹枝状パターンが形成された。

リーゼガング・バンドのような周期パターンは主に硝酸バリウム濃度の低い系 ($1.0 \text{ g} / 100 \text{ g water}$ 以下)において形成された。キャスト法の性質上、バンドの形成される中間部の液厚がサンプル間で異なるため、本実験においては前駆溶液の条件とバンド間隔の相関関係を明らかにできなかった。

硝酸バリウム濃度の増加にともなって周期パターンからマクロな樹枝状パターンへと変化した。ここでは、基板全体に樹枝状結晶が成長していることが特徴である。核生成点に近く、早期に形成されたパターンほど枝が細く、高頻度で分岐している傾向が見られる。一方、硝酸バリウム濃度が高

く、高分子濃度が低い系では、結晶は分散した粒子として析出した。ただし、分散した大きな結晶の周囲には、取り囲むように微細な樹枝状パターンが形成されていた。高分子濃度の上昇にともなうて、この微細な樹枝状パターンの割合は増加する傾向にある。これは粒子状の結晶の析出によって溶液の硝酸バリウム濃度が低下し、乾燥の進行に伴って溶液中のポリビニルアルコール濃度が増加し Fig. 3.3.5 の右下領域の条件になるためだと考えられる。

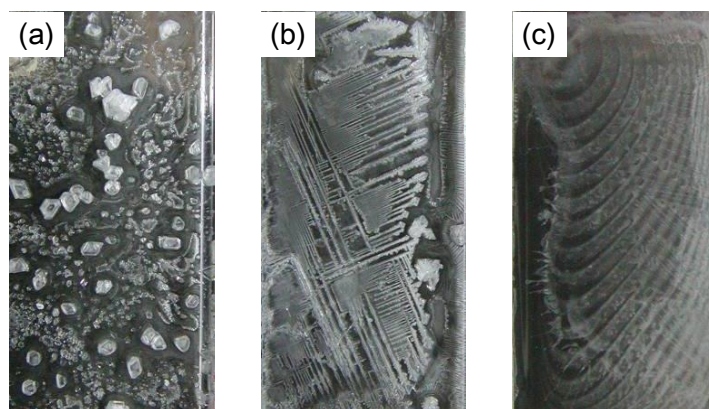
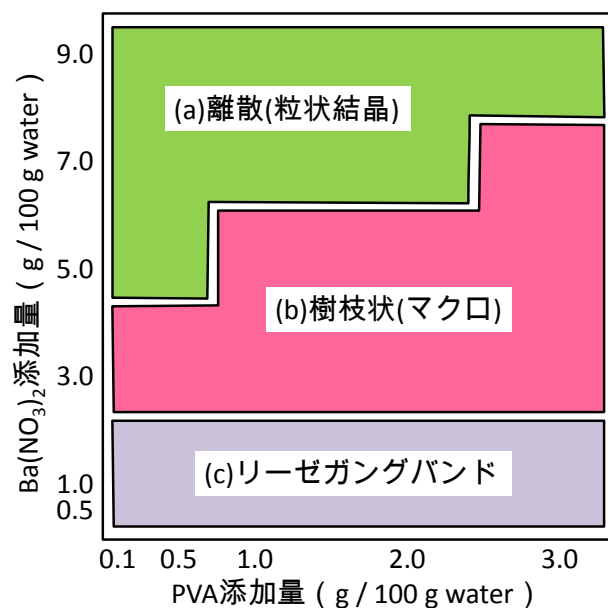


Fig. 3.3.5 観察されたマクロ形態の分類。(a)分散した大きな粒状結晶、(b)樹枝状結晶(マクロスケール)、(c)リーゼガング・バンド。(写真の縦幅はおよそ 5 cm)

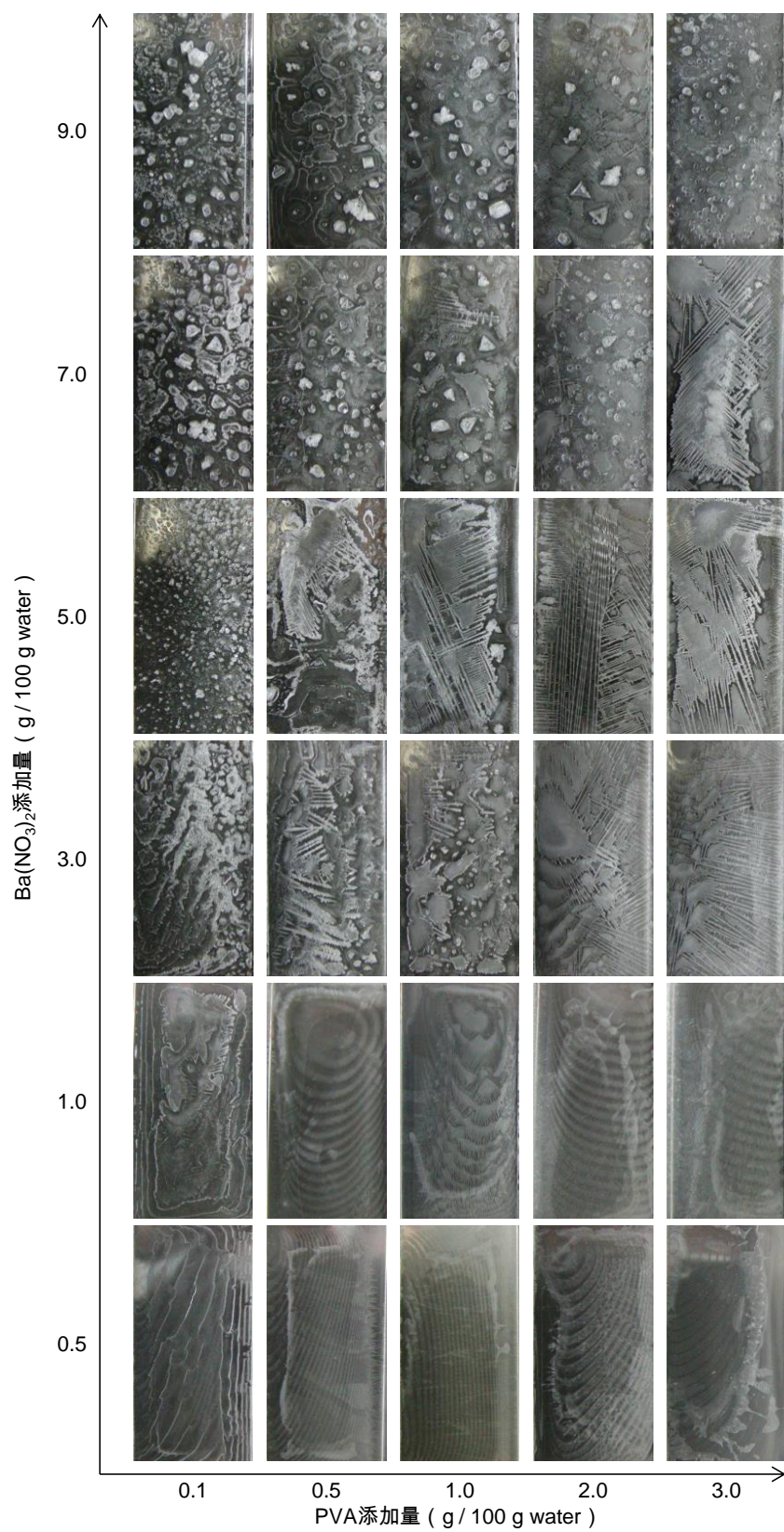


Fig. 3.3.6 ポリビニルアルコールと硝酸バリウムの添加量に依存したマクロパターン。(写真の縦幅はおよそ 5 cm)

3.3.3. 高分子マトリクス中で成長したマイクロパターン

ここでは、核生成から連続的に形成された樹枝状パターン(マイクロメートルスケールの構造:マイクロパターン)の領域に注目する(Fig. 3.3.4 の中心部)。硝酸バリウムが高濃度でポリビニルアルコールが低濃度の領域では離散した粒子が見られたが、そのほかのほとんど場合、核生成点近傍では $10\ \mu\text{m}$ 以下の太さの枝から構成された微細な 2 次元の樹枝状パターンが観察された。

各条件における微細な樹枝状パターンを Fig. 3.3.7 に示す。ここにおける樹枝状パターンは基本的に 90° の分岐構造であるが、ポリビニルアルコール添加量が $2.0\ \text{g} / 100\ \text{g water}$ 以上では分岐の角度が乱れる傾向にあり、 $[\text{PVA}] = 3.0\ \text{g} / 100\ \text{g water}$ 、 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 5\sim 7\ \text{g} / 100\ \text{g water}$ の場合には、ほぼランダムな枝分かれ構造であった。また、硝酸バリウムが高濃度である条件では、枝は稠密に分岐していた。

このような形態変化の傾向について、統一的に議論するためには、その形態が形成された環境がどのようなものであったかということ、つまり、硝酸バリウムの過飽和度がどの程度であり、そのときのポリビニルアルコール密度がどの程度であったかということが重要になってくる。しかし、本実験系では、溶液の過飽和度は溶媒の蒸発に伴って刻々と変化しており、さらに核生成のタイミングも一定ではないため、過飽和度やポリビニルアルコール密度をパラメーターとして議論することは難しい。そこで、溶媒の蒸発が進行しても変化しない値である「硝酸バリウムに対するポリビニルアルコールの質量比 $R (= [\text{PVA}] / [\text{Ba}(\text{NO}_3)_2])$ 」をパラメーターとして採用し、Fig. 3.3.8 に質量比 R の変化に伴うパターンの変化をまとめた。核生成のタイミングが一定ではないために、多少のばらつきは認められるが、おおむね R 値が増加するに従って形態が、多面体の単結晶 \rightarrow 方位をそろえた樹枝状パターン \rightarrow 方位が乱れた樹枝状パターン \rightarrow 密集分岐パターン(ランダム)のように変化している傾向がみられる。 R 値の増加は溶質に対する高分子マトリクスの効果が増加し、拡散律速条件が強くなることを意味している。従って、Fig. 2.4.1 に示すように、結晶の形態が拡散律速条件に伴って変化したと考えられる。

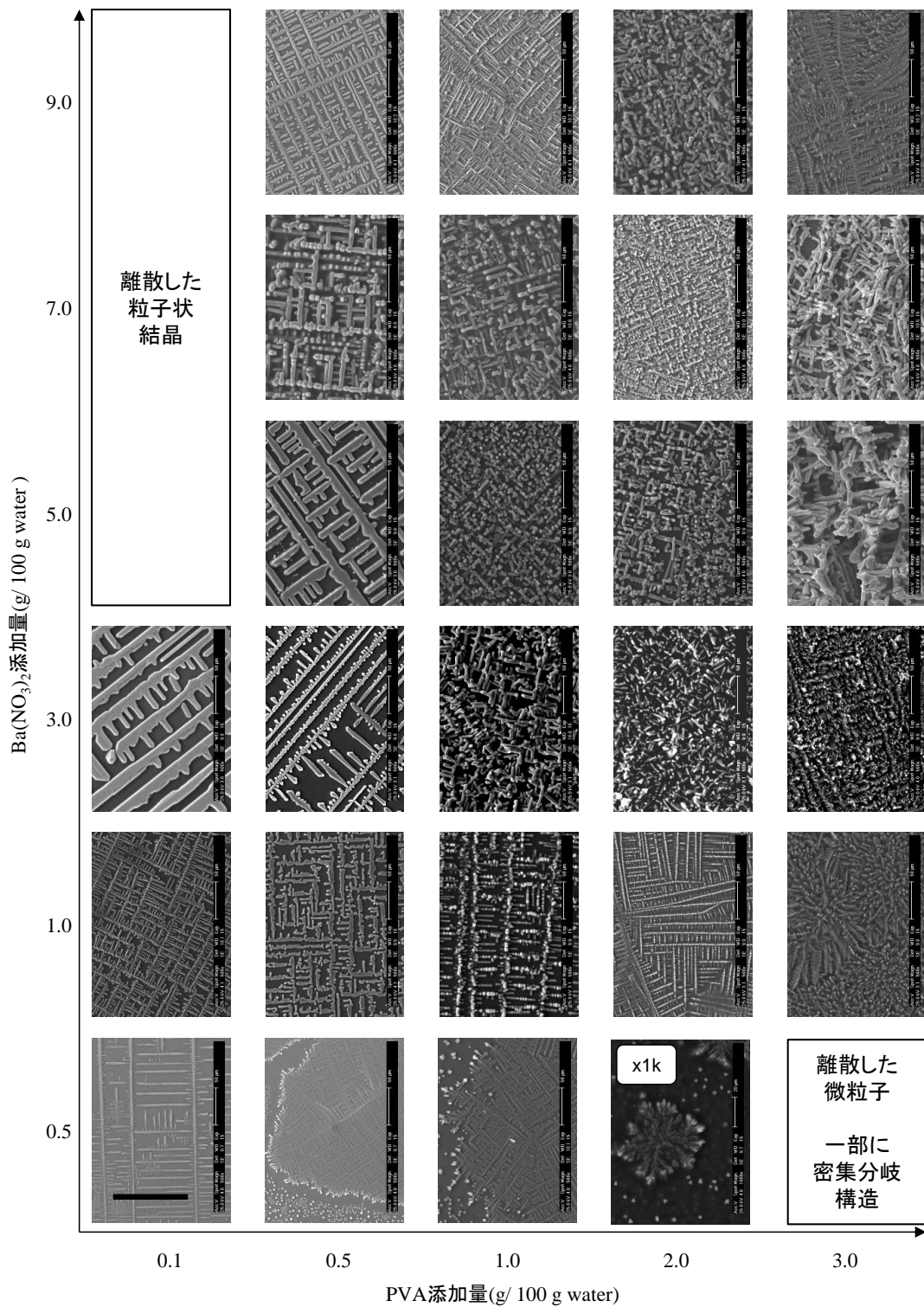


Fig. 3.3.7 さまざまなポリビニルアルコール(PVA)と硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)の添加量において形成されたマイクロパターン の SEM 像。(スケールバーは $100 \mu\text{m}$ 。ただし $[\times 1\text{k}]$ では $50 \mu\text{m}$)

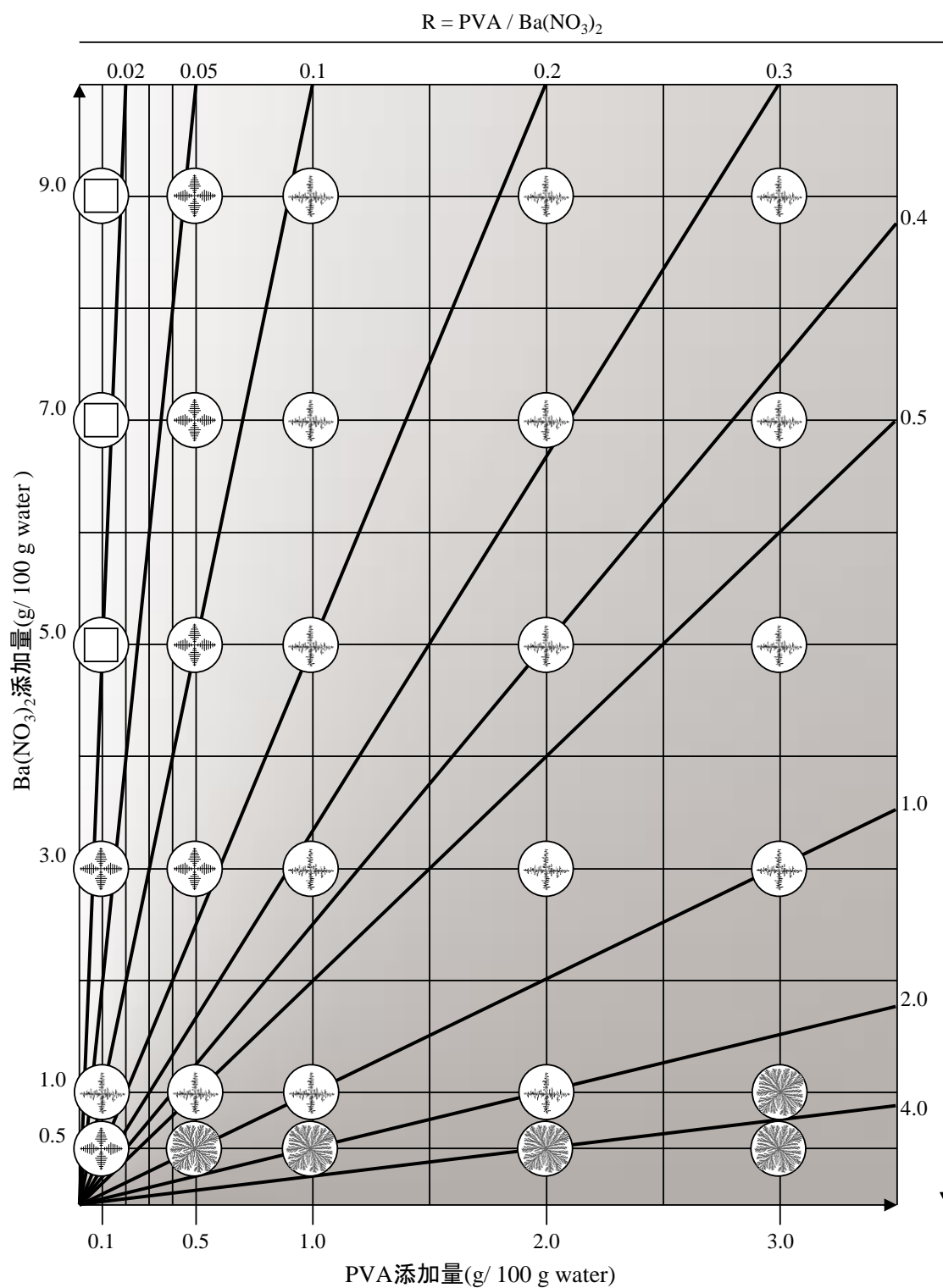


Fig. 3.3.8 質量比 $R = [\text{PVA}] / [\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ に対するパターンの変化。図中の記号は Fig. 2.4.1 の多面体の単結晶、方位をそろえた樹枝状パターン、方位が乱れた樹枝状パターン、密集分岐パターンに対応する。

3.4. 高分子マトリクス中における多様な形態変化のメカニズム

3.4.1. 多面体結晶の構造と晶相変化

R値が小さく、樹枝状結晶が得られない条件では基板全体に多面体結晶が多数形成する。またR値が大きく、樹枝状結晶以外の様々な形態が散見される場合には多面体結晶が局所的にいくつも形成している場合がある。Fig. 3.4.1a,cに示すように、中心部のような高過飽和な領域では、 $\{100\}$ 面で囲まれている微小な単結晶が形成する。一方で、Fig. 3.4.2bに示すように、樹枝状結晶の成長終了点近傍の過飽和度が低くなっている領域では、必ず $\{111\}$ 面を露出したかたちになる。また、Fig. 3.4.1b,dに示すように、過飽和度の低い領域で析出した比較的大きな単結晶では、多くの場合 $\{111\}$ 面が露出した形態となっている。これらのことは過飽和度が高い場合は $\{100\}$ 面が安定であり、過飽和度が低くなると晶相変化して $\{111\}$ が安定になることを示唆している。

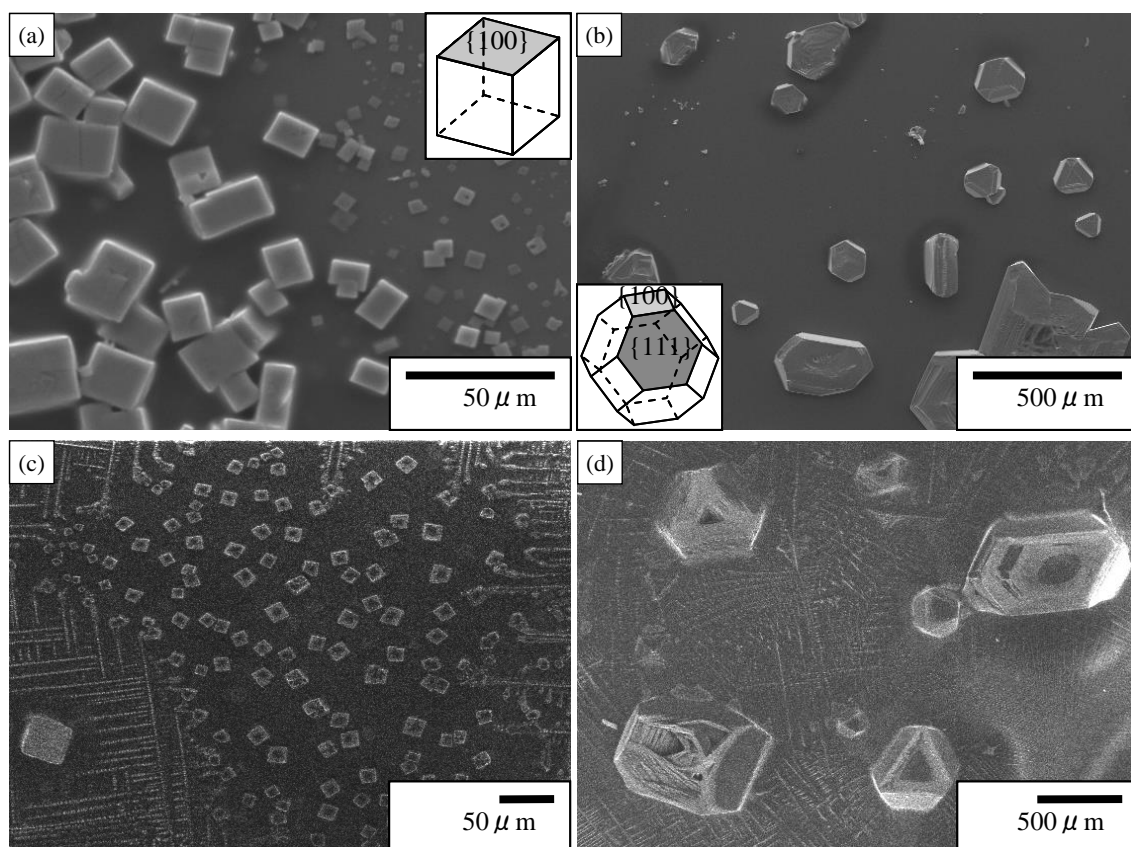


Fig. 3.4.1 硝酸バリウムの多面体結晶。(a,c)中心部(Fig. 3.3.4)などの過飽和度が高い領域で生成する $\{100\}$ 面で囲まれた単結晶。(b,d)中心部以外(Fig. 3.3.4)に相当する比較的過飽和度が低い領域で生成する $\{111\}$ 面で囲まれた単結晶。(a,b)は、ともに $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 9.0$ 、 $[\text{PVA}] = 0.1$ (g / 100 g water)の条件下における過飽和度の異なる領域で形成した単結晶。同様に(c,d)は、ともに $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 3.0$ 、 $[\text{PVA}] = 1.5$ (g / 100 g water)の条件下における過飽和度の異なる領域で形成した単結晶。

3.4.2. マクロパターンの形成機構

前述したように、ポリビニルアルコールと硝酸バリウムの添加量に依存して、リーゼガング・バンド、樹枝状、離散粒子の 3 種類のマクロパターンが得られた。これらは、核生成と拡散律速のバランスによって形成されると思われる。

リーゼガング・バンドは硝酸バリウム濃度の低い系において形成された。これはポリビニルアルコールが形成する拡散律速場において、硝酸バリウム濃度が低いと、一定期間の結晶成長の後には原料である硝酸バリウムの供給不足になる。そのため、結晶成長が遅く分岐がほとんど起こらない領域が形成される。しかし、一定期間の後には、再び原料である溶質が成長先端まで十分に供給されるとともに、溶媒の蒸発に伴う過飽和度の上昇がおり、分岐が頻繁に起こる速い結晶成長が再開される。このような過飽和度の振動とそれに伴う成長速度の振動によって、バンド構造が形成されると考えられる。十分な硝酸バリウムの供給がなされる結晶成長が起こる領域でもポリビニルアルコールによる拡散律速のために細かな樹枝状形態として析出するため、観察されるリーゼガング・バンドは微視的にはマイクロメートルスケールの樹枝状パターンから構成された階層構造となる。

硝酸バリウム濃度の増加にともなってリーゼガング・バンドからマクロな樹枝状パターンへと変化した。この場合は、原料供給が十分な条件となり、基板全体に結晶の枝が成長すると考えられる。ただし、硝酸バリウム濃度は核生成直後には非常に高くなっているために、核生成が起こった場所の付近で速い成長で形成されたパターンほど枝が細く、分岐が多い傾向が見られる。

硝酸バリウム濃度が高く、ポリビニルアルコール濃度が低い系では、結晶は離散した粒子として析出した。これは、仕込みのイオンの量が多いため、溶液が濃縮されて過飽和度が非常に高い状態になる前に核が生成し、樹枝状結晶が形成する条件よりも低過飽和な条件下でそれぞれに結晶成長したためであると考えられる。しかし、成長に伴い、結晶の周囲の溶質は枯渇し、多面体の単結晶は成長が止まる。

3.4.3. マイクロパターンの構造解析と成長機構

Fig. 3.3.3 に図示した XRD の結果から、90°分岐の樹枝状パターンは、基板に対して{100}面が平行になっている。また、4 回対称の樹枝状結晶の終端は、Fig. 3.4.2b に示した写真のような形状をしており、形態学的に立方晶の結晶面と比較すると、枝の先端に露出している結晶面は{111}であると判断できる。これらの情報より、90°分岐をしている 4 回対称の樹枝状パターンでは、Fig. 3.4.2c に示すように、 $\langle 100 \rangle$ 方向へと成長していると考えられる。この等価な 4 つの $\langle 100 \rangle$ 方向に成長をすることで 4 回対称の樹枝状パターンが形成されている。

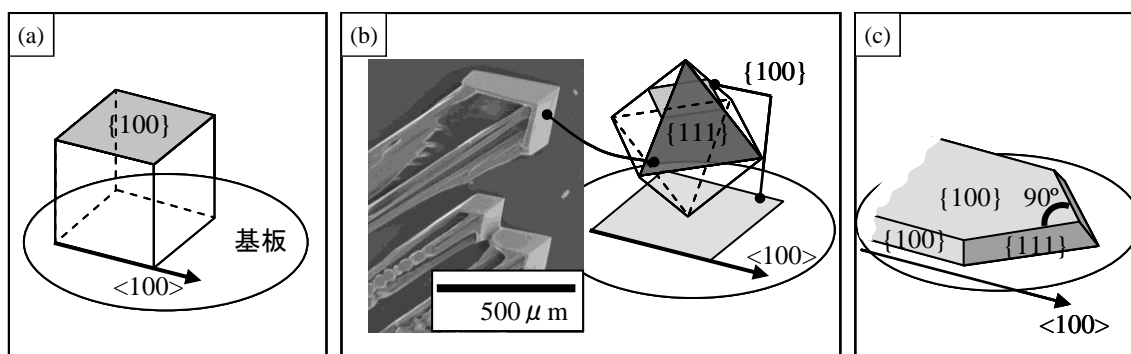


Fig. 3.4.2 90°分岐の樹枝状結晶のモデル図。(a)XRD プロファイルより基板との結晶学的方位を対応させたモデル図。(b)実際の樹枝状結晶の形態(SEM 像)とモデル図との比較。(c)樹枝状結晶の先端のモデル図。

3.4.4. 高分子マトリクス中における結晶成長のその場観察

どのような状況においてマイクロパターンが形成されるかを調べるため、マイクロパターンと分岐の少ない太い樹枝状結晶が交互に析出するリーゼガング・バンドが形成される条件において、結晶成長のその場観察をおこなった。Fig. 3.4.3 には、規則的な樹枝状結晶が析出する条件 ($[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ g water}$, $[\text{PVA}] = 1.0 \text{ g} / 100 \text{ g water}^*$)において、記録開始時からの経過時間 t s における結晶の光学顕微鏡写真を示している。この条件では $t = 10\sim 20 \text{ s}$ あたりで急速に成長しているが、その他の時間では成長が遅い。成長が速い $t = 10\sim 15 \text{ s}$ では、数十 μm 間隔で頻繁に分岐がおこっており、その他の成長が遅い領域では 1 mm 以上にわたって分岐が形成されていない。成長速度と形成する形態の関係を定量的に扱うために、観察対象として着目する枝(Fig. 3.4.4a($t = 55 \text{ s}$))に破線で図示)の成長速度の経時変化及びその時の形態を Fig. 3.4.4b,c に示す。成長速度は、時刻 $n \text{ s}$ における枝の長さを $l_n \mu\text{m}$ として、成長速度 v_{Gn} を $v_{Gn} = (l_{n+1} - l_{n-1}) / 2$ のように、前後 1 s の平均の速度として求めた。グラフより、結晶成長は分岐が頻繁に起こる速い成長と、分岐のあまり起こらない遅い成長の2段階に分けられる。 $t = 0\sim 5 \text{ s}$ や $t = 23\sim 55 \text{ s}$ のような遅い成長では、その速度 v_G は $5\sim 15 \mu\text{m} / \text{s}$ であるのに対して、 $t = 9\sim 12 \text{ s}$ のような速い成長の速度 v_G は $150\sim 230 \mu\text{m} / \text{s}$ にもなり、その速度は 10 倍以上である。

キャスト法によるマイクロパターンは基板中心部で過飽和度が比較的高い成長初期に形成されている。その分岐の周期から、このマイクロパターンを構成する樹枝状結晶は上記の速い成長によって形成されたと考えられる。一方、マクロパターンは数 mm 周期の樹枝状構造によって構成されており、その分岐の周期から上記の遅い成長によって形成されたと考えられる。結晶成長により、制御されたマイクロパターンを形成するためには、 $v_G = 100 \mu\text{m} / \text{s}$ 以上の速い結晶成長を定常的に実現しなければならない。そのためには液膜を薄くし、

* その場観察はでは、通常のサンプルと比べて R 値と析出する形態の関係に差異が見られる。これは、結晶成長環境が 25°C に保った恒温槽ではなく、室温であることや、仕込みの液層の厚さが通常のサンプルに比べて薄いこと等が原因と考えられる。

乾燥速度を増加させることで高い過飽和度を達成する必要がある。これらのパラメーターの制御に適していると考えられるディップ法によるマイクロパターン形成については後述する。

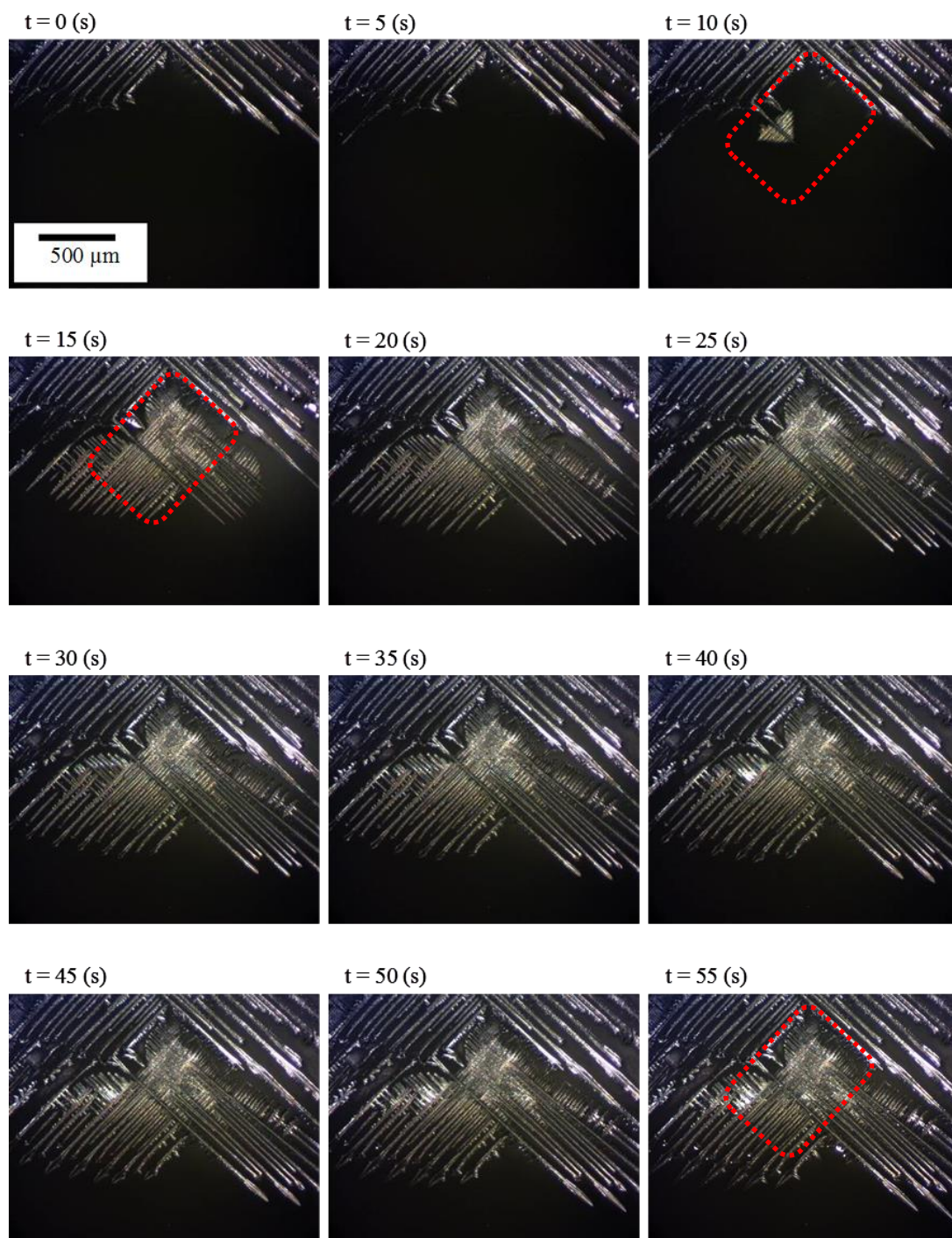


Fig. 3.4.3 硝酸バリウム結晶の成長過程。 ($[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ g water}$, $[\text{PVA}] = 1.0 \text{ g} / 100 \text{ g water}$)。 図中赤破線で示した微細な部分は $t = 10 \sim 15 \text{ s}$ でほぼ全て形成されている。

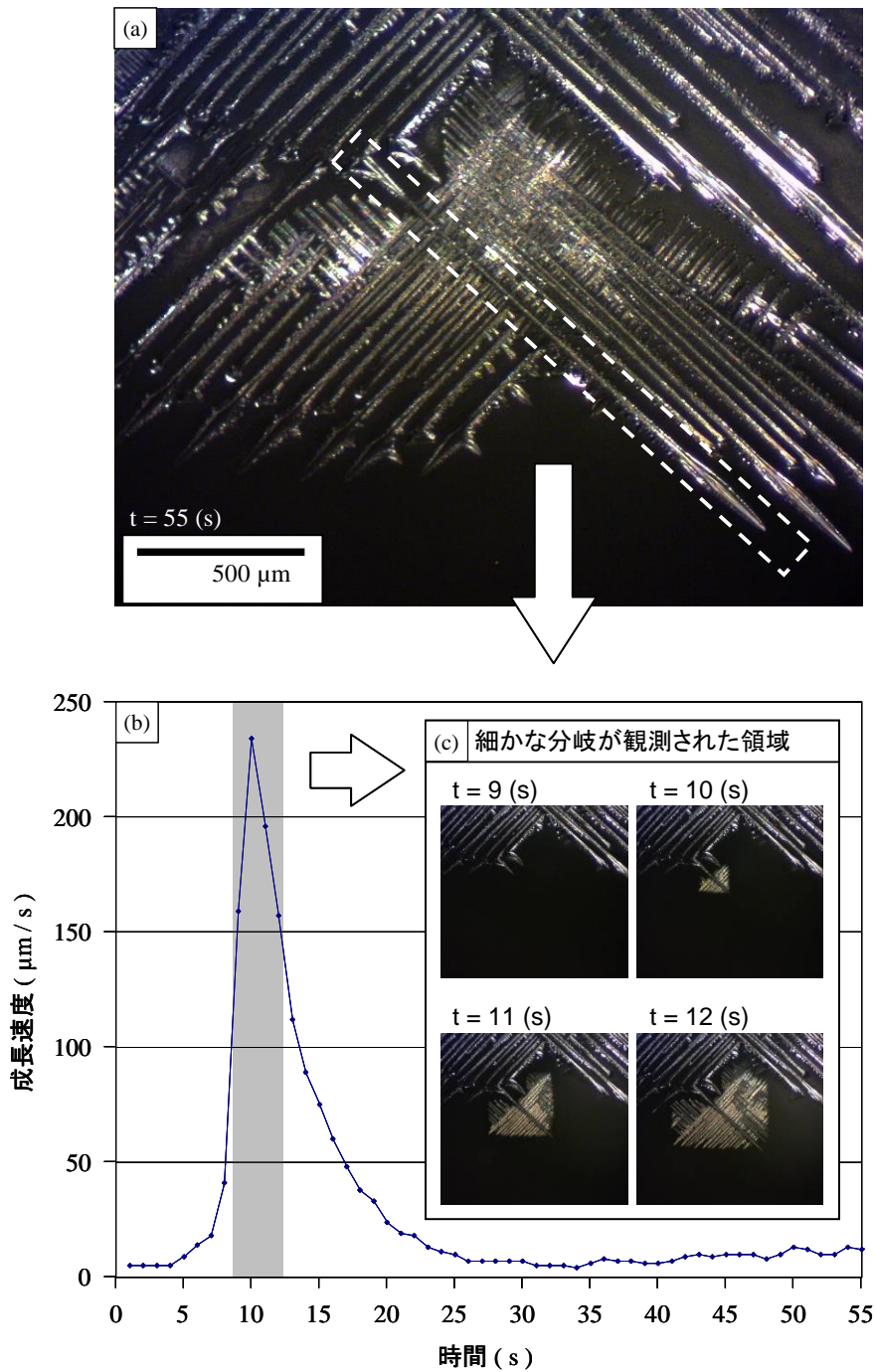


Fig. 3.4.4 結晶成長速度の経時変化。一連の結晶成長の中心となっている枝(a)に着目し、各時間における成長速度をプロットしたグラフを(b)に示す。 $t = 7$ s あたりから急激に成長速度が増加し、 $t = 10$ s あたりで最高となり、その後、成長速度は急激に減少する。成長速度が最も高い $t = 9 \sim 12$ s あたりでは、(c)に示すように構造が細かく、分岐の多い形態が形成した。それ以外の領域では、分岐の少ない枝がゆっくりと成長した。

3.4.5. 高分子マトリクス中におけるユニークな規則的パターン

硝酸バリウムの樹枝状パターンの基本構造は、90°に分岐した4回対称である。その一方で局所的に3回対称の規則パターンが極稀に観察された。ここでは、3回対称の規則パターンについて触れる。3回対称パターンが形成された条件と、条件ごとのSEM像をFig. 3.4.5に示す。

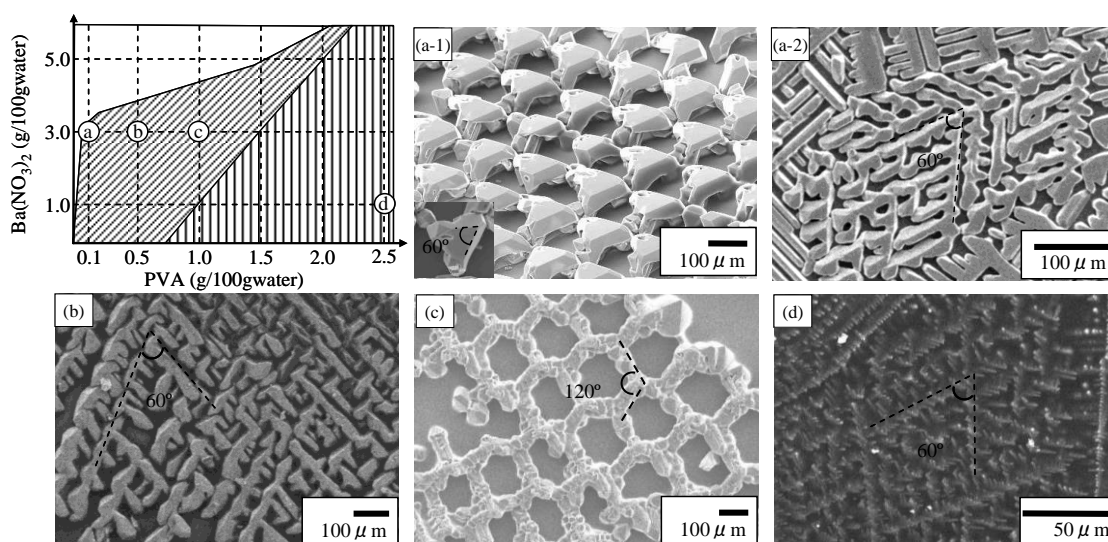


Fig. 3.4.5 各条件における三回対称の規則パターン。

(Reprinted with permission from *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2013**, *121*, pp 555–558. Copyright 2013 The Ceramic Society of Japan.)

Fig. 3.4.5a-1 及び Fig. 3.4.6 に示すパターンは、三角形のユニットが規則正しく配列した構造を持っている。類似の構造を持つこれらの3回対称パターンは、Fig. 3.4.7c のXRDプロファイルより、基板に対して(111)面が平行となっている。これは Fig. 3.4.6d,e に示す形態学的な考察と一致する。また Fig. 3.4.8 に示すように、3つの<100>方向への成長が山型に繰り返されることで見かけの成長方向が<110>方向になると考えられる。このパターンは、通常の樹枝状パターンの中に同居しており、形成条件がほぼ同じであることを示唆している。すなわち、このようなユニークなパターンの形成に必要な条件は、単純に溶質や高分子の濃度だけではないことを意味する。

Fig. 3.4.9 に網目状のハニカムパターンを示す。この場合も構造内の結晶方位は他の3回対称パターンと同一であった。この網目状パターンは寒天を用いた場合にも同様の形態が形成されることが確認された。(Fig. 3.4.9f,g)

高分子濃度が高い条件で観察された3回対称の樹枝状パターンを Fig. 3.4.10 に示す。針状結晶が上に向かって突き出しており、針の並びが3回対称になっているのが特徴である。このベースにも、前述したような基板に対して(111)面が平行になる結晶方位をもっており、その方位に従って樹枝状結晶が成長することによって3回対称の樹枝状パターンが形成されている(Fig. 3.4.10c~e)。

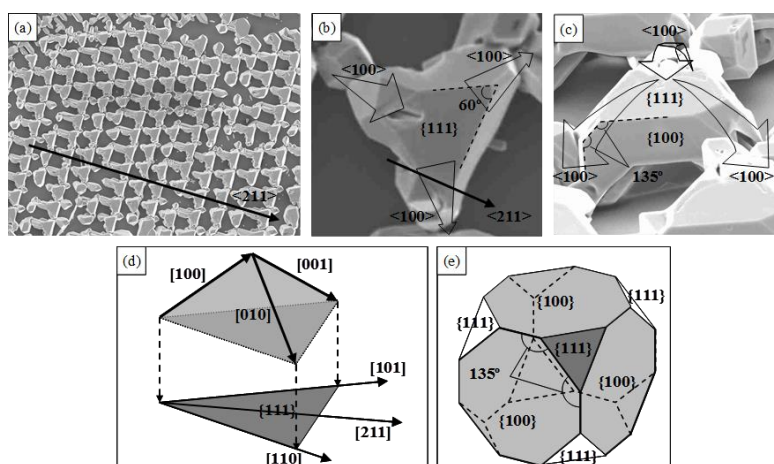


Fig. 3.4.6 (a)三角形のユニットが規則正しく配列した格子構造。構造全体で $\langle 211 \rangle$ 方向に成長をしている。(b,c)ユニットの構造。(d)ユニット内の結晶学的方位。成長方向は $\langle 100 \rangle$ 方向。(e)立方晶において $\{100\}$ 面と $\{111\}$ 面によって切り出されたときに見られる形態。(c)で確認できる 135° という特徴的な角度は $\{100\}$ 面上にある。

(Reprinted with permission from *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2013**, *121*, pp 555–558. Copyright 2013 The Ceramic Society of Japan.)

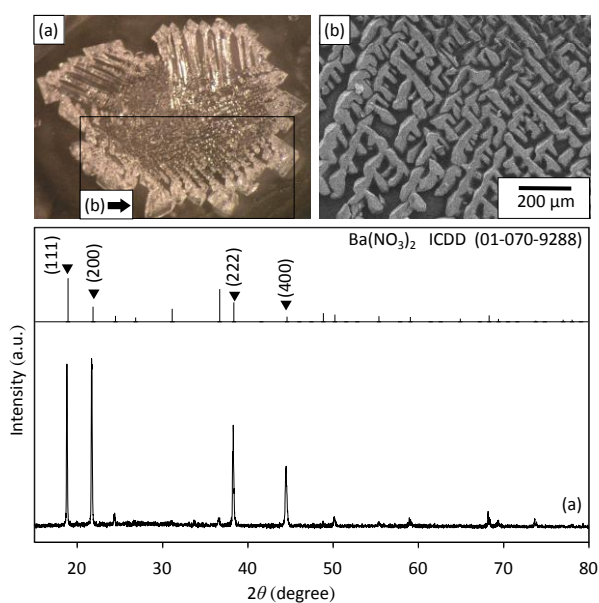


Fig. 3.4.7 3回対称の構造をもつ形態のXRDパターン。(a)は典型的な 90° の分岐をもつ樹枝状結晶と、3回対称の構造の部分が混在した結晶。(b)3回対称の構造を持つ部分のSEM写真。(c)この結晶のXRDパターン。典型的な樹枝状結晶が示す $\{100\}$ 面のピークとは別に $\{111\}$ 面のピークが強く現れている。従って、この $\{111\}$ 面のピークは3回対称の構造に由来することがわかる。

(Reprinted with permission from *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2013**, *121*, pp 555–558. Copyright 2013 The Ceramic Society of Japan.)

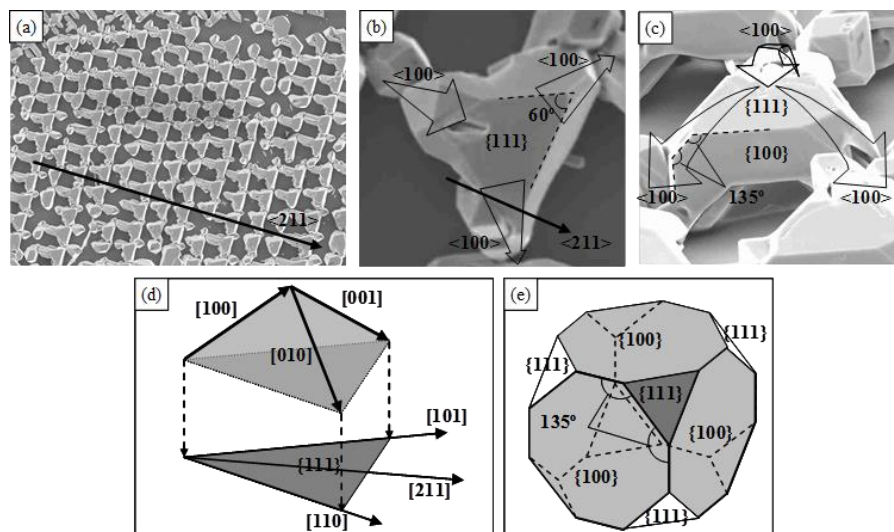


Fig. 3.4.8 三角形のユニットが互いに結合した構造。この形態は $\langle 100 \rangle$ 方向への成長が斜め上、斜め下へとジグザグに続くことで3回対称の特徴を持つ形態が形成されることを示している。(a,b)3回対称の構造を持つ結晶は逆三角形のユニットを形成しながら、全体として $\langle 211 \rangle$ 方向へ成長している。(c)巨視的に 60° の分岐をしている各枝は $\langle 100 \rangle$ 方向へのジグザグ成長によって形成されていることがわかる。(d)に示すユニットの各結晶方位を $\{111\}$ 面の上方から眺めた図が(e)であり、 $\langle 100 \rangle$ 方向へのジグザグ成長が、枝を $\langle 110 \rangle$ 方向へ成長させていることがわかる。

(Reprinted with permission from *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2013**, *121*, pp 555–558. Copyright 2013 The Ceramic Society of Japan.)

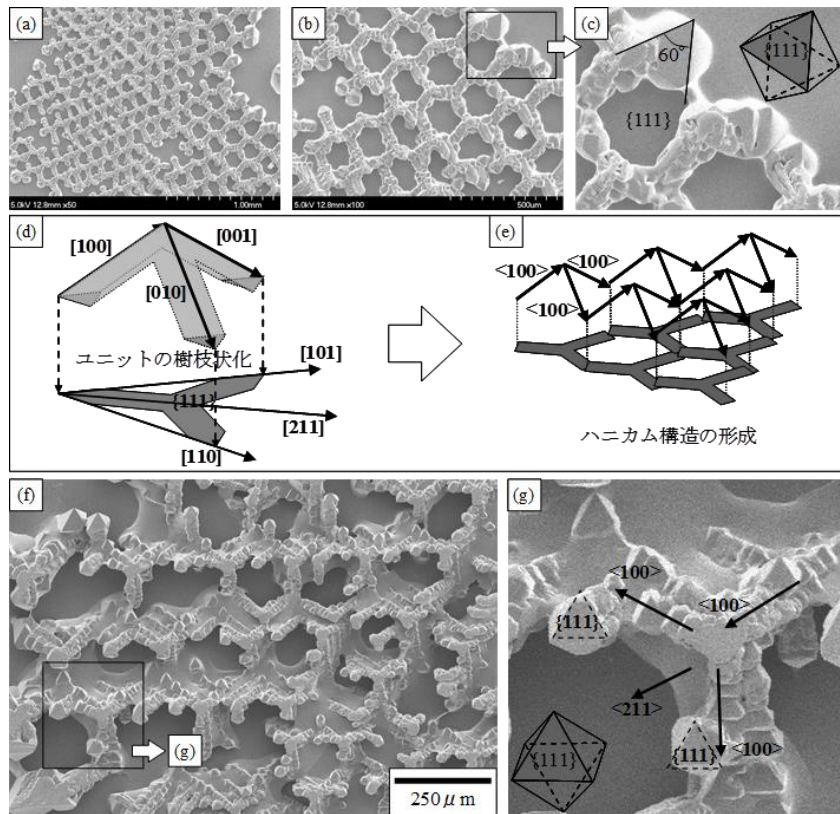


Fig. 3.4.9 60°の分岐から構成された網目状パターン(ハニカムパターン)。(a~c)ポリビニルアルコールマトリクス中で得られた網目状パターン。ポリビニルアルコール濃度がやや高くなるため(d)に図示したようにユニットが樹枝状化すると考えられる。このユニットが(e)のようにジグザグ成長を繰り返すことで六角形の穴の開いた網目状パターンが形成すると考えられる。高分子マトリクスとして寒天を用いた場合も同様の網目状パターンが形成される。(d)に示したような山型のY字ユニットは寒天を用いた場合の(f,g)においてははっきりと現れている。また(c,g)には立方晶系結晶の{111}面に特徴的な正三角形が散見される。これは基板と{111}面が平行になっていることに合致する。

(Reprinted with permission from *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2013**, *121*, pp 555–558. Copyright 2013 The Ceramic Society of Japan.)

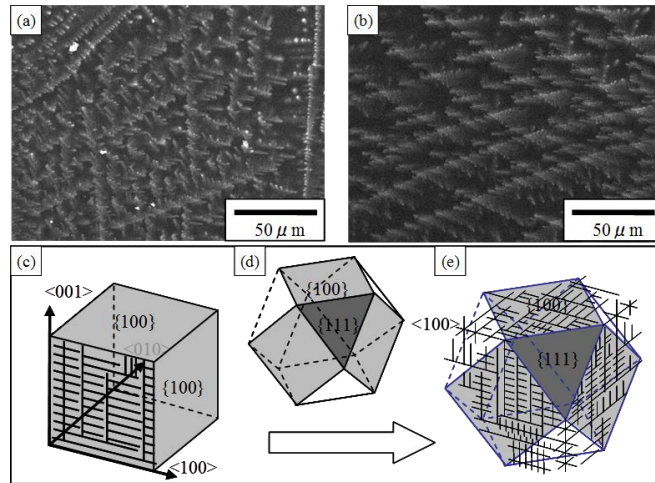


Fig. 3.4.10 3回対称の規則パターンを持つ樹枝状結晶の構造。ポリビニルアルコールの密度が高くなると、樹枝状結晶が得られる。基板に対して $\{111\}$ 面が平行な状態でも同様に樹枝状結晶が形成するが、(a,b)のような三回対称の様相がみえるような樹枝状結晶となる。これは(c)に示したような $\{100\}$ 面に沿った $\langle 100 \rangle$ 方向の成長で形成される典型的な樹枝状結晶が、(d)のような方位の $\{100\}$ 面に形成されることで、(e)に模式的に示したような三角形の様相を持つ樹枝状結晶となる。(Reprinted with permission from *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2013**, *121*, pp 555–558. Copyright 2013 The Ceramic Society of Japan.)

3.4.6. ユニークな規則的パターンの形成機構

3回対称のパターンが形成される条件は、3.4.5.で述べたように基板と $\{111\}$ 面が平行になることと、樹枝状に成長することである。Fig. 3.4.8d,eに示したように2組の $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って山型にジグザグ成長することで、巨視的には $\langle 110 \rangle$ 方向への成長に見える。 $\langle 110 \rangle$ 方向は基板に対して平行な面内で互いになす角が 60° 及び 120° であり、これが3回対称パターンの基本構造である。

これまで述べてきたように、規則的にユニットが配列したパターンやハニカムパターンのようなユニークなパターンが形成するためには、以上のような基板との結晶方位関係をもつことが重要である。

3.4.1.で述べたように、硝酸バリウムでは過飽和度の高低によって晶相変化が起こることが確認されている。過飽和度の高い条件ではサイズの小さな $\{100\}$ 面に囲まれたサイコロ状の核が生成する。一方で、過飽和度の低い条件では $\{111\}$ 面大きく露出した形態(Fig. 3.4.1b,d)として析出する。このような晶相変化の例は、通常の樹枝状結晶でも確認することができる。4回対称の通常の樹枝状結晶の枝は、常に $\{100\}$ 面で囲まれているが、過飽和度の低くなる枝の終端部では先端に $\{111\}$ を広く露出している。以上のことより、 $\{111\}$ 面の露出は低過飽和環境で結晶が成長したことを示唆している。この観点から3回対称パターンをみると、Fig. 3.4.6~9のいずれにおいても $\{111\}$ 面が特徴的にみられる。つまり、ユニークな3回対称パターンが形成する条件は、比較的低過飽和な環境で樹枝状に結晶成長することであると考えられる。

本研究における結晶成長の方法としては、溶液を乾燥させるというシンプルな方法で行っているため、核生成のタイミングはその時々によって異なる。高分子マトリクスには核生成頻度を抑制する効果があるため^[3-3,4]、通常は過飽和度が非常に高くなるまで核生成が起こらず、その結果として高過飽和な領域で(100)面型の核が生成し、基板と(100)面が平行になりやすくなると考えられる(Fig. 3.4.11a)。しかし、稀に過飽和度が低い状態で核が形成したとすれば、それは(111)面を露出した形態になりやすく、基板と(111)面が平行になりやすくなると考えられる(Fig. 3.4.11b)。そして、この(111)面型の核から<100>方向への結晶成長が始まれば3回対称パターン^[3]の形成へとつながると考えられる。ただし、単に過飽和度が低い状態における核生成だと、Fig. 3.4.1b,d にみられるような多面体の単結晶になってしまうので、<100>方向へ伸長する成長を起こすだけの過飽和度が必要である。このような微妙なバランスが取れている条件でしか3回対称のパターンが形成されない^[3]ということは、これらのユニークな形態が稀にしか形成されないという観察結果とも合致している。

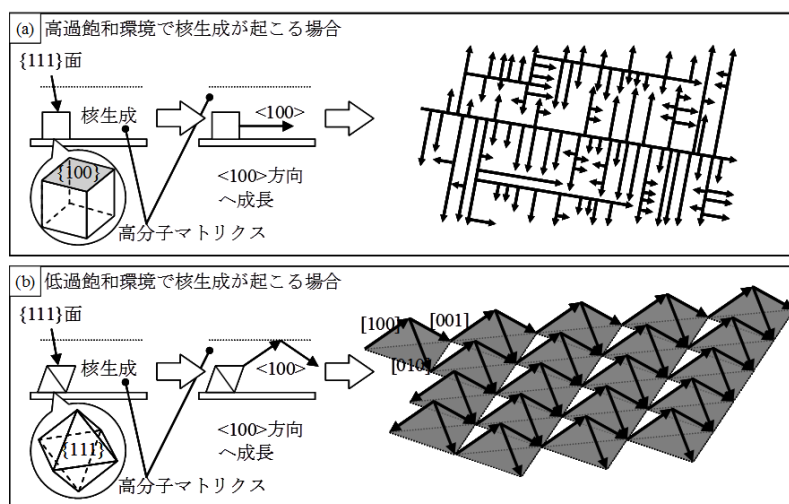


Fig. 3.4.11 結晶成長初期の核の形による成長後の形態の変化。(a)高過飽和な条件下では{100}面で囲まれた核が生成し、このために{100}面および成長方向である<100>方向が基板に対して平行になる。このため、形成する形態は基板に沿った2次元的な樹枝状結晶となる。(b)低過飽和な条件下では晶相変化により{111}面で囲まれた核が生成すると考えられ、安定面である{111}面が基板に対して平行になると、成長方向である<100>方向は基板に対して角度を持つようになる。結果として薄い2次元状の高分子マトリクス中でジグザグの成長をすることになり、これが3回対称の特異なパターンを形成する要因である。

3.5. ディップ法による硝酸バリウム結晶の成長制御とマイクロパターン形成

3.5.1. 高分子薄膜マトリクス中におけるマイクロパターンの形成

キャスト法では、液膜厚が大きく、乾燥速度のばらつきが大きく、そのため、結晶成長速度の制御が困難であった。したがって、硝酸バリウム結晶によるマイクロパターンをコントロールしながら形成することができなかった。ディップ法では均一で薄い液膜を基板上に形成することが可能で、さらに、核生成領域が基板上部に限定できるため、多数のランダムな核生成が起こったとしても、その限定領域から目的に沿わない方位に伸びるドメインのを除外することや、望む方向へ成長するドメインの誘導を行うなど、マイクロパターンの起点としての利用が比較的容易であり、後述する直交樹枝状マイクロパターンの形成における単結晶性の制御に優れていると考えられる。

ディップ法によって得た樹枝状結晶の外観を Fig. 3.5.1 に示す。ディップ法によって、核生成領域や樹枝状結晶の成長方向の制御および数マイクロメートル周期の 2 次元マイクロパターンの作製が可能である。この時、核生成領域は塗布溶液上部であり、樹枝状結晶の幹の成長方向は主に引き上げ方向と平行であった。また、樹枝状結晶の太さは 1~3 μm 、樹枝の間隔は 5~200 μm であり、キャスト法で得られた樹枝状結晶と比べて小さい値であった。ディップ法では、硝酸バリウム濃度、ポリビニルアルコール濃度、引き上げ速度の変化によって 2 次元マイクロパターンをコントロールすることができる。

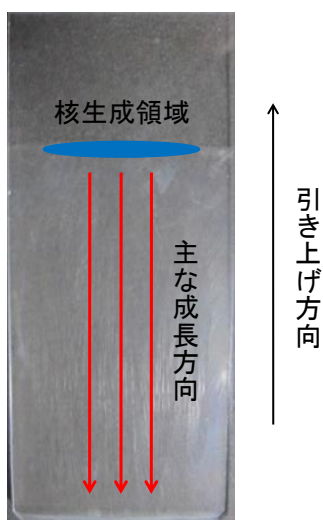


Fig. 3.5.1 ディップ法の試料の外観。

まず、 $[\text{PVA}] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ として $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ の変化によるマイクロパターンへの影響を検討した。Fig. 3.5.2 に示すように、 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 1.0 \sim 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ の場合は微粒子のみが析出し、 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ の場合は微粒子と樹枝状結晶が析出した。また、 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 以上の場合は樹枝状結晶のみが見られた。これは、Fig. 3.5.2a~c では継続した成長をするための溶質量が不足していたためと考えられる。

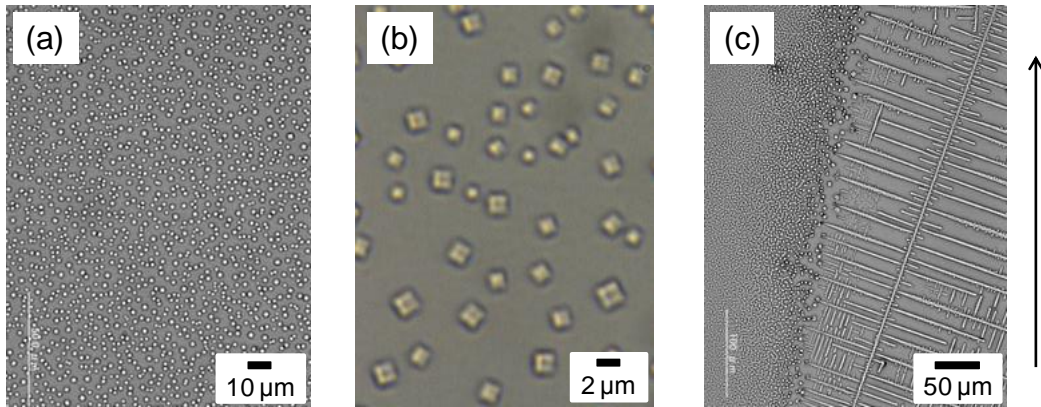


Fig. 3.5.2 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ を変化させたときのパターン（光学顕微鏡像）。

(a,b) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 1.0 \text{ mm} / \text{min}$

(c) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 1.0 \text{ mm} / \text{min}$

ここでは、継続した樹枝状成長に必要な溶質量を $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ として固定し、引き上げ速度 v_D およびポリビニルアルコール濃度 $[\text{PVA}]$ を変化させた場合に得られた様々な形態の特徴を示す。ポリビニルアルコールを加えなかった場合は引き上げ時に溶液が全て流れ落ちてしまい、ガラス上に結晶パターンは得られなかった。ポリビニルアルコールを加えた場合は樹枝状結晶が析出し、そのパターンは Fig. 3.5.3 に示すようにポリビニルアルコール濃度と引き上げ速度 v_D に依存した。

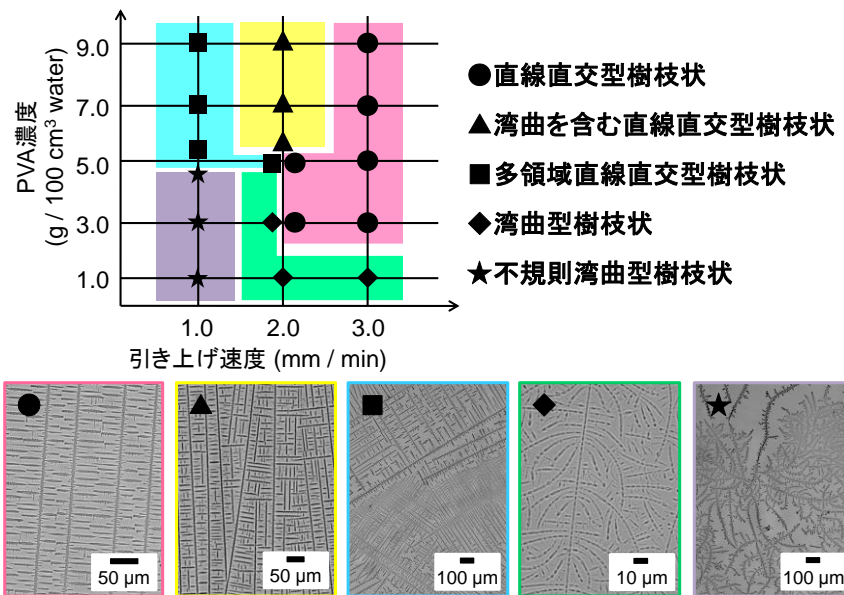


Fig. 3.5.3 ポリビニルアルコール濃度及び引き上げ速度を変化させて得られた硝酸バリウム樹枝状結晶のパターン。（ $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ で固定）

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

3.5.2. 高分子薄膜マトリクス中におけるマイクロパターンの変化

ここでは Fig. 3.5.3 に示された各パターンの詳細を示す。

(1)直線直交型樹枝状パターン

主に、 $[PVA] = 3.0\sim 9.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$ の条件で、全ての結晶が直線的に成長し、全て直角で分岐した樹枝状パターンが得られた(Fig. 3.5.4)。これを直線直交型樹枝状パターンと呼ぶ。このパターンには引き上げ方向と平行な長い幹があり、短い側枝は幹から垂直方向に成長していた。液膜最上部の一つの核から成長する結晶は方位をそろえて連続的に成長しており、それぞれが単結晶である。単結晶と見なせる樹枝状パターンのドメインのサイズは数 cm であった。

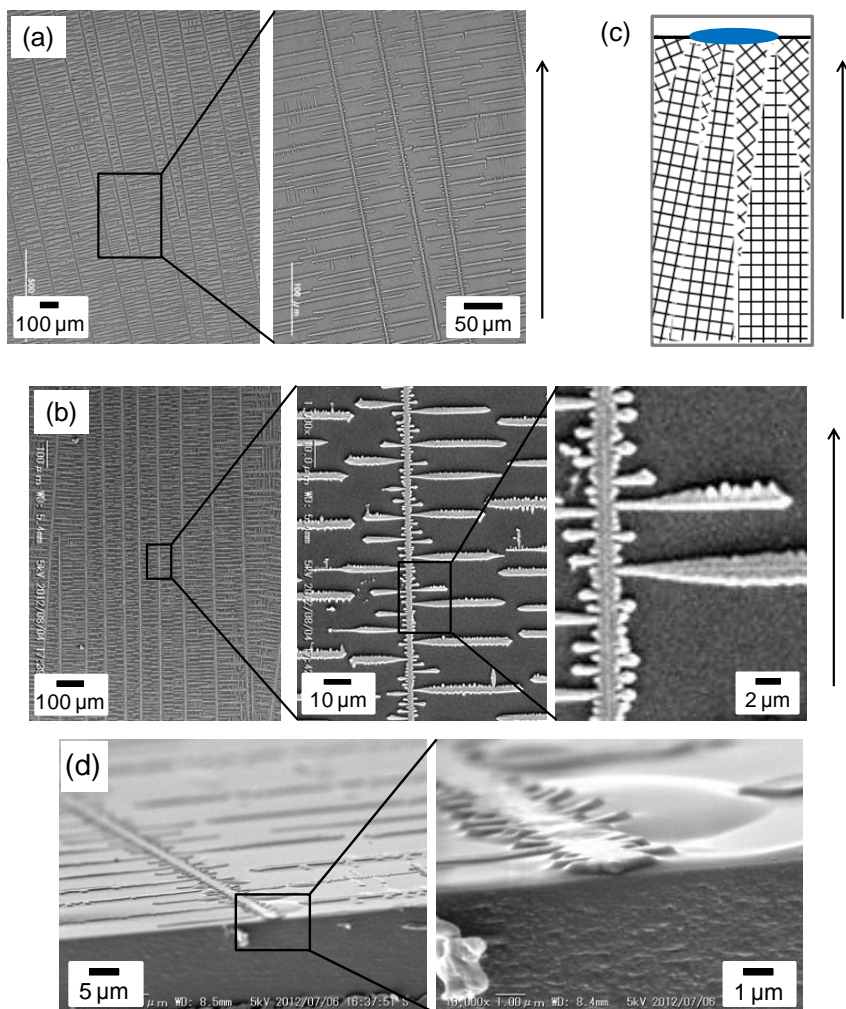


Fig. 3.5.4 直線直交型樹枝状パターン。(a)光学顕微鏡像、(b)SEM 像、(c)模式図 (黒線は樹枝状結晶を、青い楕円で示した部分は核生成領域を示す)、(d)断面の SEM 像。 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $[\text{PVA}] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$)

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

Fig. 3.5.5 にコロジオン膜上に成長した直線直交型樹枝状結晶の TEM 像および電子線回折パターンを示す。Fig. 3.5.5c に示す電子線回折像において、各スポットは、 $\{200\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{120\}$ 、 $\{220\}$ に帰属され、この樹枝状パターンを形成する硝酸バリウムが単結晶であることを示している。ここで、直線型樹枝状結晶の成長方向は $\langle 100 \rangle$ 方向である。この成長方向はキャスト法の形態観察及び XRD から考察された結果と一致している。

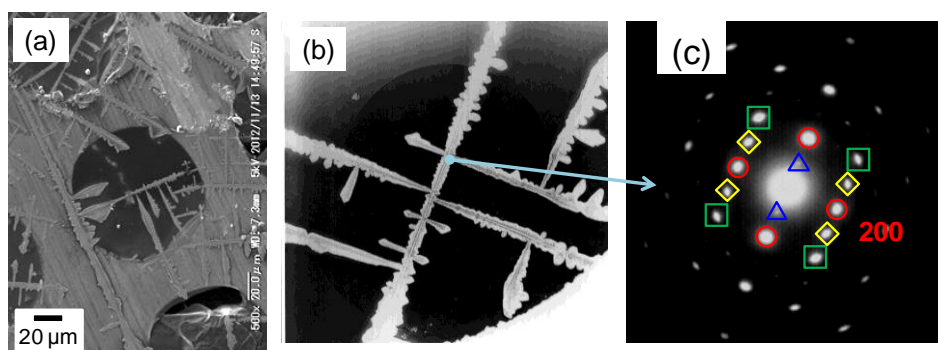


Fig. 3.5.5 直線直交型樹枝状パターンを形成する結晶の(a,b)TEM 像および(c)電子線回折像 (晶帯軸 $z = [100]$)。赤丸は $\{200\}$ 、青三角は $\{100\}$ 、黄色菱形は $\{120\}$ 、緑四角は $\{220\}$ に帰属される。($[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$) (Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

(2) 湾曲を含む直線直交型樹枝状パターン

主に、 $[\text{PVA}] = 7.0 \sim 9.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 2.0 \text{ mm} / \text{min}$ の条件で大部分の結晶は直線的に成長し、直線直交型樹枝状結晶と同様の形態であるが、一部の幹の成長方向が緩やかに変化し、湾曲したパターンが得られた(Fig. 3.5.6)。これを湾曲を含む直線直交型樹枝状パターンと呼ぶ。

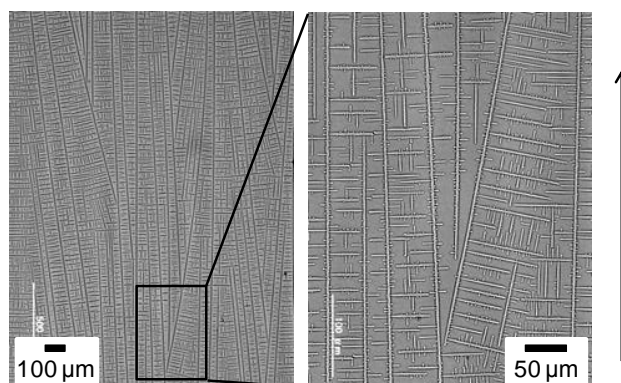


Fig. 3.5.6 湾曲を含む直線直交型樹枝状パターン。($[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 2.0 \text{ mm} / \text{min}$) (Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

(3)多領域直線直交型樹枝状パターン

主に、 $[PVA] = 7.0\sim 9.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 1.0 \text{ mm} / \text{min}$ の条件で成長方向が、ある頻度で変化するために引き上げ方向と幹が平行ではないが、単結晶的に成長している小領域が多数モザイク状に敷き詰められている様子が見られた(Fig. 3.5.7)。これを多領域直線直交型樹枝状パターンと呼ぶ。垂直に分岐する傾向は維持しており、多くの単結晶とみなせる小領域が存在した。

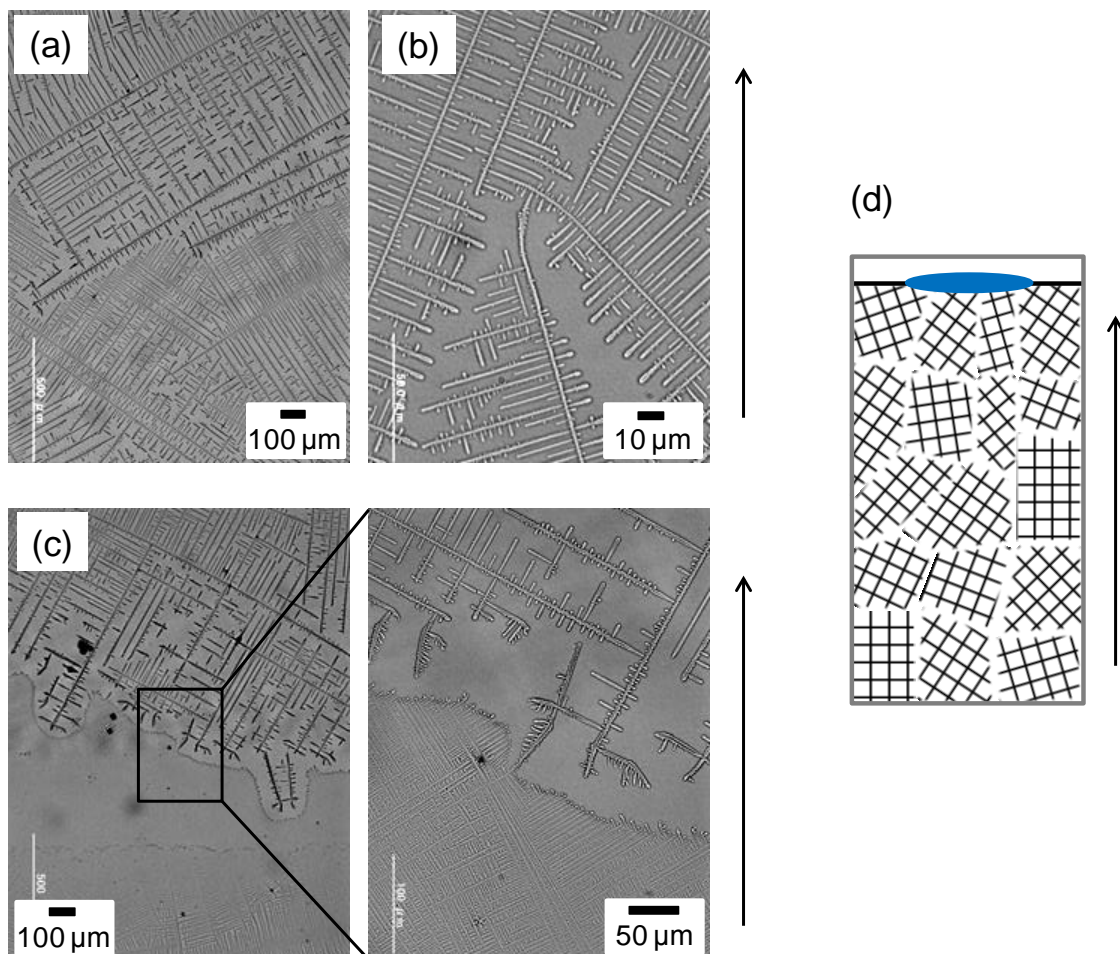


Fig. 3.5.7 多領域直線直交型樹枝状パターン。(a~c)光学顕微鏡像、(d)模式図 ($[Ba(NO_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $[PVA] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 1.0 \text{ mm} / \text{min}$)

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

(4)湾曲型樹枝状パターン

[PVA] = 1.0 g / 100 cm³ water、 $v_D = 2.0\sim 3.0$ mm / min の条件で、成長方向の変化が至る所で連続的に起こり、湾曲したパターンが得られた(Fig. 3.5.8)。これを湾曲型樹枝状パターンと呼ぶ。引き上げ方向と平行に近い方向に幹が支配的に成長し、引き上げ方向と逆向きに側枝は湾曲していた。

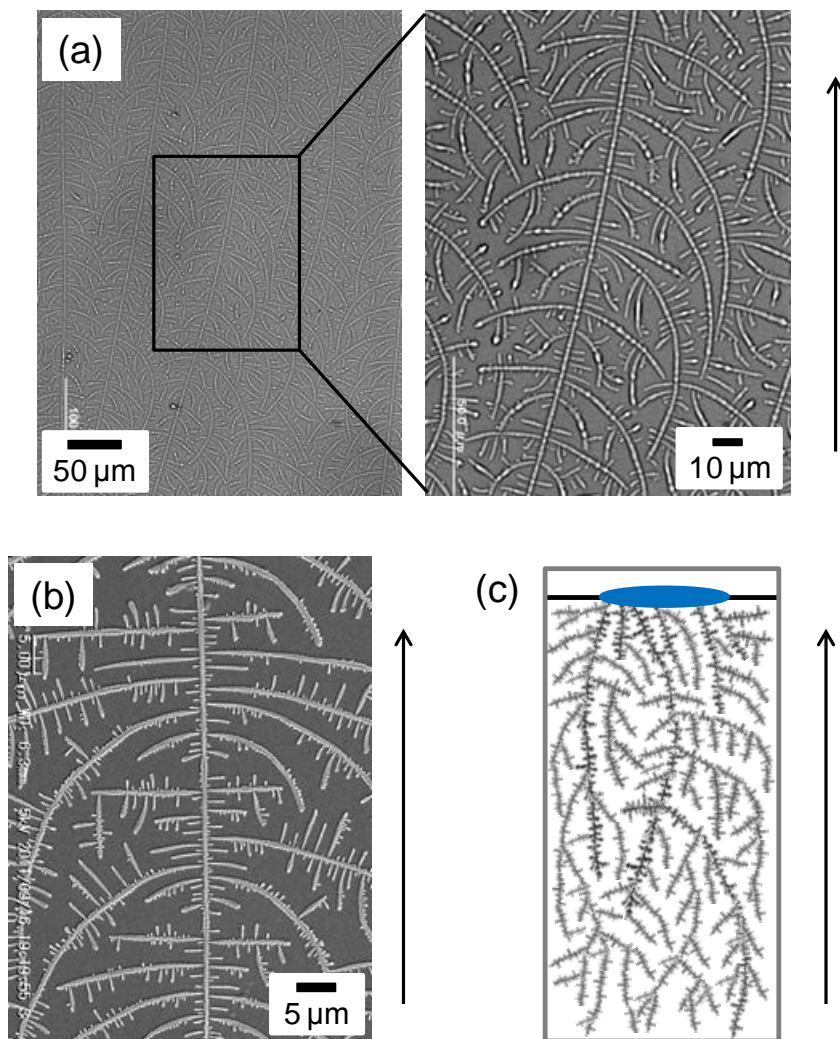


Fig. 3.5.8 湾曲型樹枝状パターン。(a)光学顕微鏡像、(b)SEM 像、(c)模式図。([Ba(NO₃)₂] = 7.0 g / 100 cm³ water、[PVA] = 1.0 g / 100 cm³ water、 $v_D = 2.0\sim 3.0$ mm / min)

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

Fig. 3.5.9 は湾曲型樹枝状パターンの詳細な SEM 像である。ここでは、引き上げ方向とほぼ平行に長く成長している樹枝を幹、幹から分岐した枝を一次枝、一次枝から分岐した枝を二次枝と呼ぶ。一次枝は幹から垂直に分岐したのちに湾曲している。しかし、幹に近い領域（赤帯）では二次枝は幹と平行である。幹から離れた領域（青帯）でも一次枝は湾曲しているが、二次枝は一次枝から垂直に分岐し、幹と平行ではない。すなわち、幹に近い一次枝は、湾曲をしているものの単結晶性を有しているが、幹から離れるに従って結晶方位が変化していると考えられる。離れた一次枝においても、ある程度の区間では二次枝同士が平行である(Fig. 3.5.9c)。これは、その区間内では一次枝が単結晶性をもっていることを示唆している。

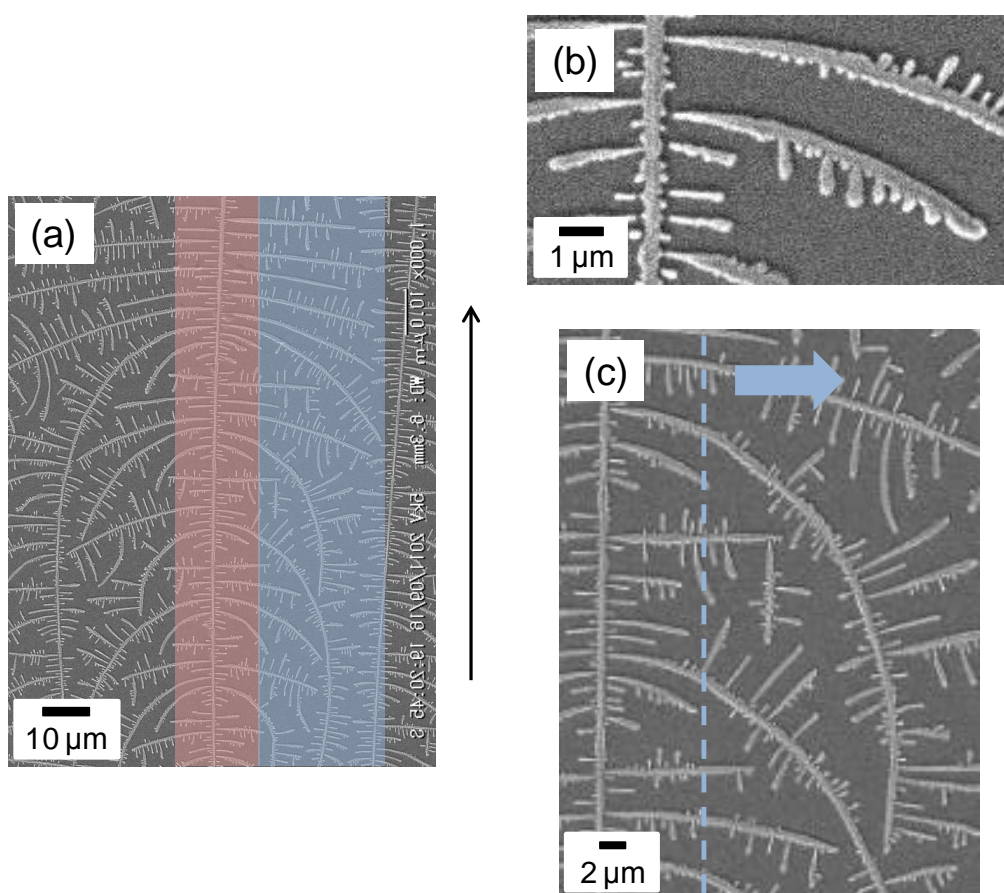


Fig. 3.5.9 湾曲型樹枝状パターン SEM 像。(a)低倍率画像、(b)幹に近い領域の高倍率画像、(c)幹から離れた領域の高倍率画像。 ([$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$] = 7.0 g / 100 cm^3 water、[PVA] = 1.0 g / 100 cm^3 water、 $v_D = 3.0$ mm / min)

湾曲型樹枝状パターンの中には太さが周期的に変化する領域が観察された(Fig. 3.5.10)。幅が細くなる部分では成長方向が変化する傾向が見られた(Fig. 3.5.10b)。

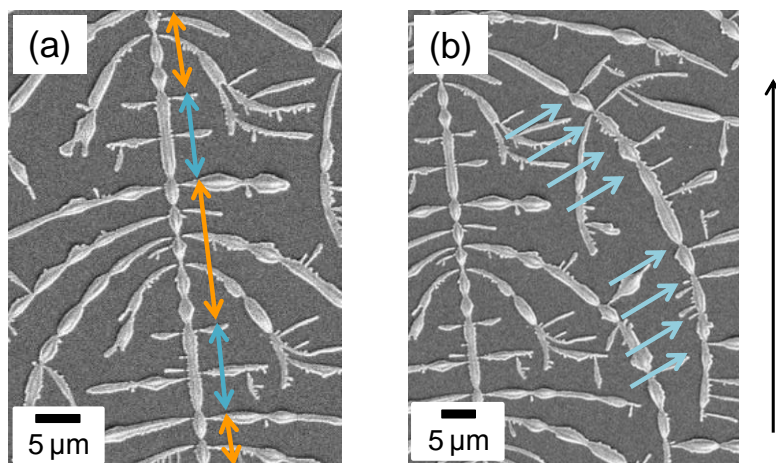


Fig. 3.5.10 太さが周期的に変化する湾曲型樹枝状パターンの SEM 像。(a)幹の構造の周期的な変化、(b)太さを変化させながら成長方向を変える様子。([Ba(NO₃)₂] = 7.0 g / 100 cm³ water、[PVA] = 1.0 g / 100 cm³ water、 $v_D = 3.0$ mm / min)

Fig. 3.5.11 には、湾曲型樹枝状パターンの TEM 像および電子線回折パターンを示す。直線直交型樹枝状パターンの場合と同様に単結晶を示すスポットが見られた。 $\langle 100 \rangle$ 方向は樹枝状結晶の成長方向と一致していた。湾曲にもなると、結晶方位が変化することが示されている。

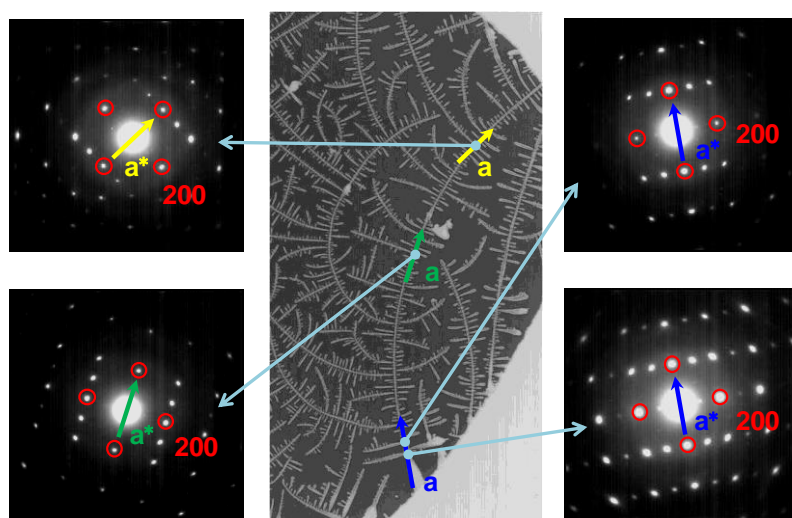


Fig. 3.5.11 湾曲型樹枝状パターンの TEM 像および電子線回折像 (晶帯軸 $z = [100]$)。([Ba(NO₃)₂] = 7.0 g / 100 cm³ water、[PVA] = 1.0 g / 100 cm³ water、 $v_D = 3.0$ mm / min)
(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

(5)不規則湾曲型樹枝状パターン

主に、 $[PVA] = 1.0\sim 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 1.0 \text{ mm} / \text{min}$ の条件で、不規則に湾曲し、幹と側枝の区別は不明確なパターンが得られた(Fig. 3.5.12)。これを不規則湾曲型樹枝状パターンと呼ぶ。ただし、枝は垂直に分岐する傾向を維持していた。

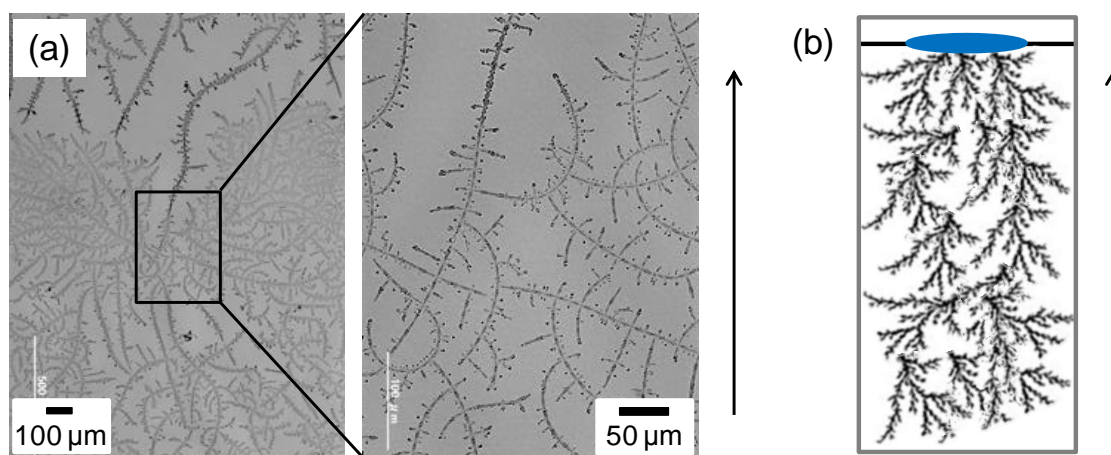


Fig. 3.5.12 不規則湾曲型樹枝状パターン。(a)光学顕微鏡像、(b)模式図。($[Ba(NO_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $[PVA] = 1.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 1.0 \text{ mm} / \text{min}$)

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

次に、マイクロパターンに及ぼす硝酸バリウム濃度の影響を検討した。硝酸バリウム濃度が低い場合、微結晶が広域に分散した状態が見られたが、基本的には樹枝状パターンが形成され、その形態は前述の(1)~(5)に分類された。Fig. 3.5.13 に、代表的な直交樹枝状パターンと湾曲樹枝状パターンを示す。

Fig. 3.5.14 に、5 種類の形態の XRD パターンを示す。不規則湾曲型を除いた全ての形態で硝酸バリウムの $\{100\}$ 面のピークのみが現れた。したがって、基本的に樹枝状結晶は $\{100\}$ 面を基板と平行にしながらか成長している。これは上述の電子線回折像の結果と一致している。

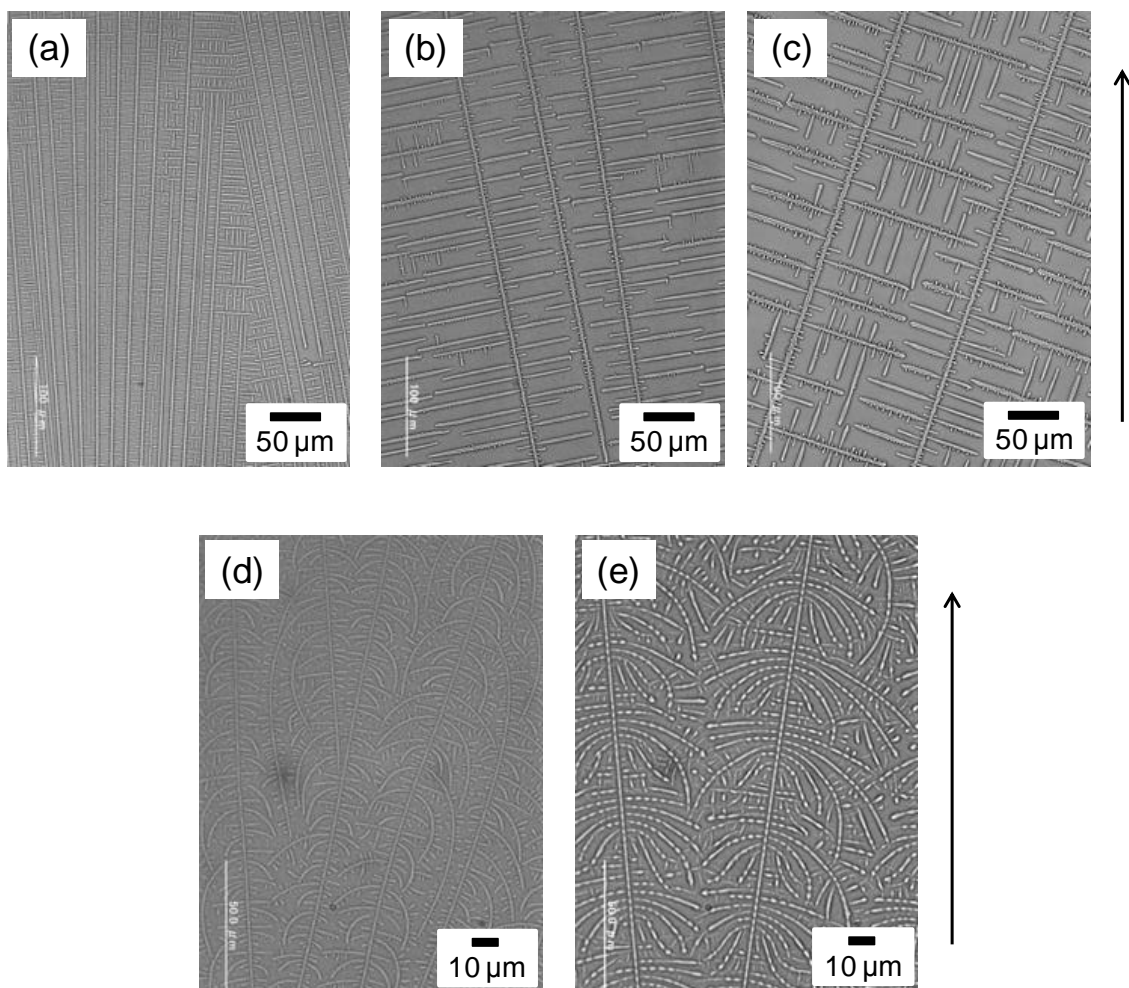


Fig. 3.5.13 硝酸バリウム濃度を変えた場合に得られた直線直交型および湾曲型樹枝状パターンの光学顕微鏡像。

(a) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(b) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(c) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 9.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(d) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 1.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(e) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PVA}] = 1.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

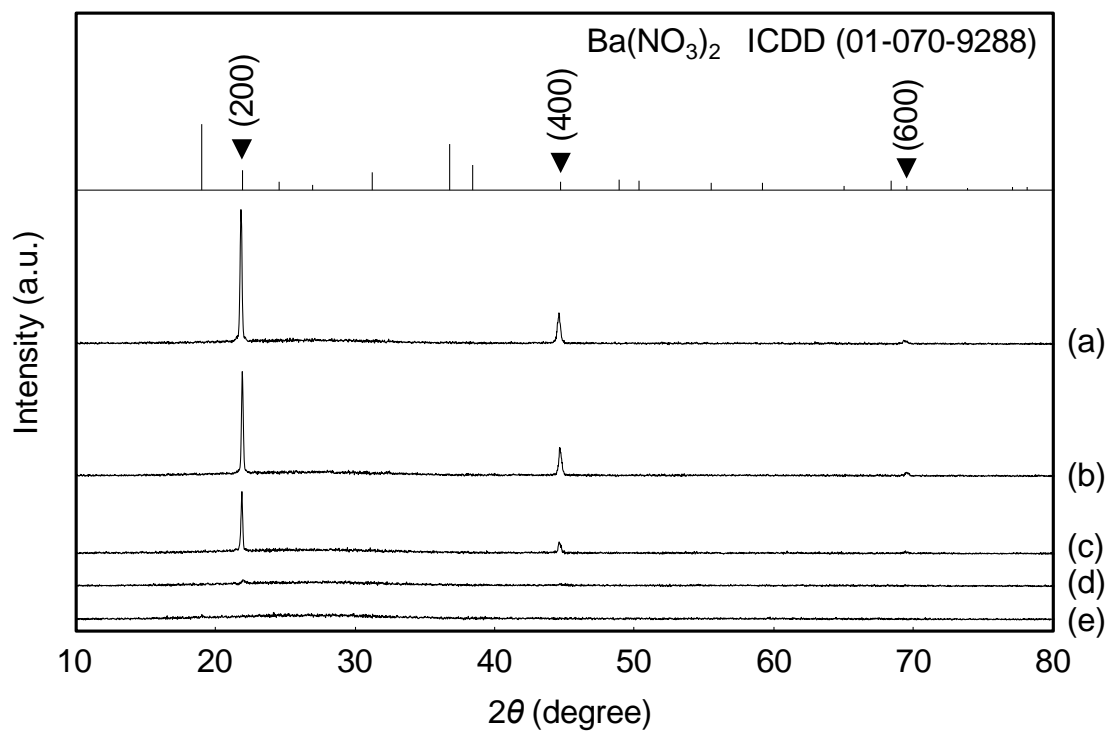


Fig. 3.5.14 硝酸バリウム樹枝状結晶の XRD パターン。(a)直線直交型樹枝状パターン、(b)湾曲を含む直線直交型樹枝状パターン、(c)多領域直線直交型樹枝状パターン、(d)湾曲型樹枝状パターン、(e)不規則湾曲型樹枝状パターン。

3.5.3. 高分子薄膜マトリクス中における結晶成長のその場観察

前駆溶液に浸したガラス基板をおよそ $v_D = 600 \text{ mm / min}$ 程度の速さで垂直に引き上げてディップコーティングし、乾燥させた場合の結晶成長をその場観察した(Fig. 3.5.15)。ここでは、成長している樹枝状結晶の一本の幹に着目し、その幹の先端の位置、成長速度、先端曲率半径、太さを測定した。Fig. 3.5.16 に示すように、成長速度は振動しており、樹枝状結晶先端の曲率半径・太さ・成長速度が成長に伴って変化していた。成長速度が大きい場合には、先端曲率半径が小さく、太さは小さくなる傾向にある。また、ディップ法における結晶成長では、数 $\mu\text{m/s}$ の遅い成長と、約 $100 \mu\text{m/s}$ の速い成長が交互に繰り返されていることがわかる。これはキャスト法における遅い成長および速い成長とほぼ同じ速度であり、同様のメカニズムで成長していると考えられる。マイクロパターンを形成するためには、引き上げ速度を 10 mm / min ($\sim 200 \mu\text{m/s}$)以下で制御したディップ法により速い成長をコントロールしながら実現する必要がある。

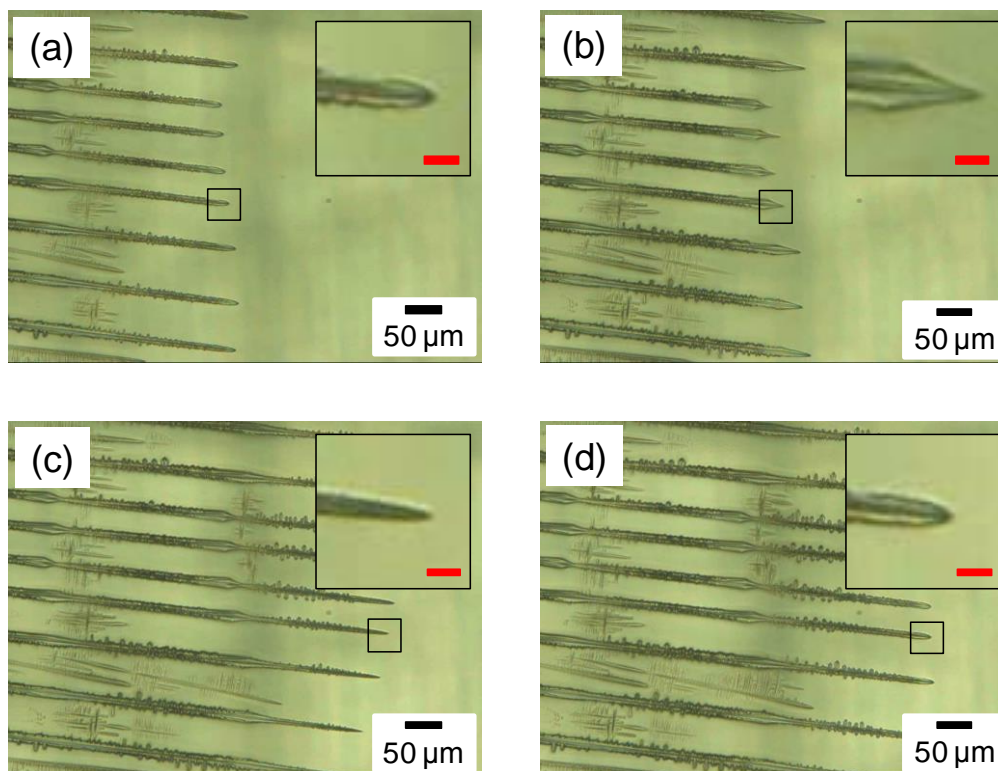
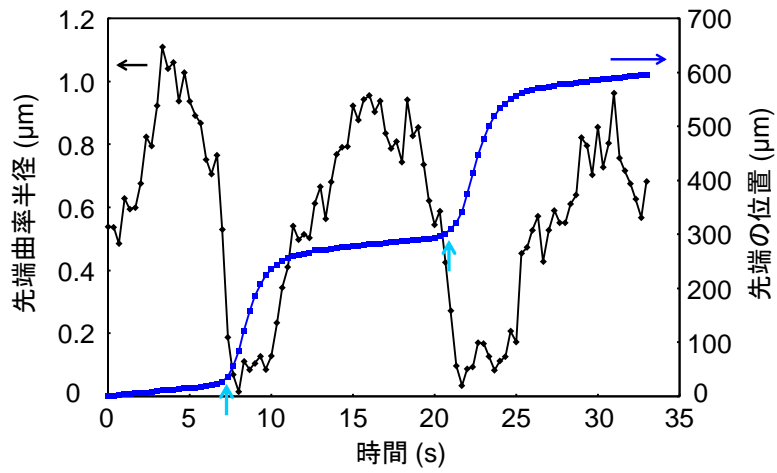
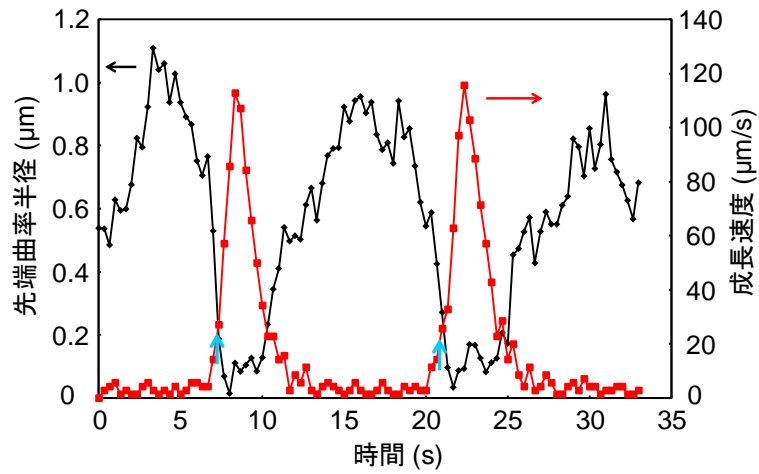


Fig. 3.5.15 直線直交樹枝状パターンにおける結晶の成長のその場観察（光学顕微鏡像）。右上のスケールバーは $10 \mu\text{m}$ 、低倍率像中の黒い四角が右上の高倍率像に対応する。

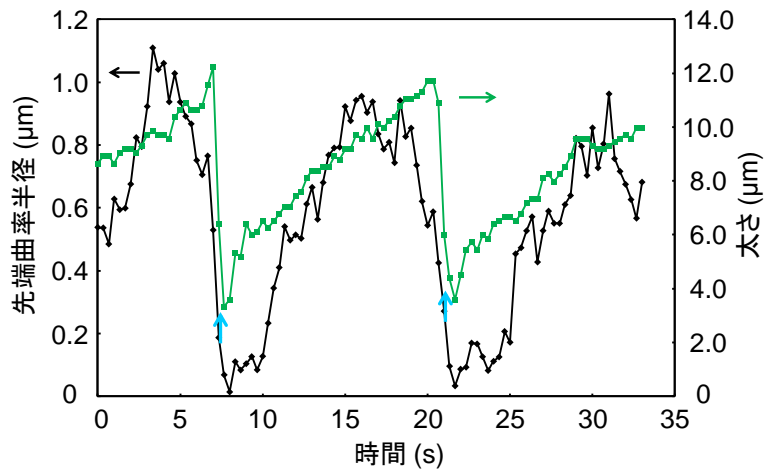
($[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g / } 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $[\text{PVA}] = 7.0 \text{ g / } 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 1.0 \text{ cm / s}$ 、(a)0 s、(b)7 s、(c)10 s、(d)12 s)



(a) 先端曲率半径(◆)と先端の位置(■)の時間変化。



(b) 先端曲率半径(◆)と成長速度(■)の時間変化。



(c) 先端曲率半径(◆)と太さ(■)の時間変化。

Fig. 3.5.16 成長にともなう樹枝状結晶先端の曲率半径・位置・成長速度・太さの変化。

3.6. 高分子薄膜マトリクス中におけるマイクロパターン形成のメカニズム

3.6.1. 高分子濃度と引き上げ速度の影響

ディップ法による硝酸バリウムのマイクロパターンは、高分子濃度と引き上げ速度に依存しており、5種類に分類される。ここで、直線直交型樹枝状パターンを除いた4種のパターンでは幹や枝の成長方向が変化している。溶質の拡散が抑制された状態で成長すると乱れた形態となる^[3-1b,5-7]。直線直交型樹枝状、湾曲を含む直線直交型樹枝状、多領域直線直交型樹枝状、湾曲型樹枝状、不規則湾曲型樹枝状の順で成長方向の変化の頻度は大きくなっており、この順でより拡散が抑制された条件で成長したと考えられる。すなわち、高分子濃度および引き上げ速度が小さくなるにつれて拡散律速条件が強くなっている。一般には、高分子濃度が大きいほど拡散が抑制され、乱れた形態となるが^[3-1b,5-7]、今回の結果は矛盾する。そこで塗布溶液の厚さに、高分子濃度および引き上げ速度が与える影響を検討する。溶液が塗布されてしばらくしてから乾燥が始まる場合は塗布溶液の厚さ h は(3.6.1)式で表され、引き上げ速度の $2/3$ 乗に、塗布溶液の密度の $1/2$ 乗に反比例する。

$$h = 0.946 \left(\frac{\sigma}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu U}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.6.1)$$

σ : 表面張力、 ρ : 塗布溶液の密度、 g : 重力加速度、 μ : 塗布溶液の粘度、 U : 引き上げ速度

本実験の系では、高分子濃度を増加させた時の溶液の粘度増加は密度増加よりも大きい。ため、高分子濃度の増加によって塗布溶液は厚くなる。ここでは、塗布溶液の厚さが塗布溶液の粘度と引き上げ速度のみに依存すると仮定し、[PVA]と μ の関係^[3-8]を用いて、[PVA] = 9.0 g / 100 cm³ water、 $v_D = 3.0$ mm / min の時の塗布溶液の厚さを 1.0 とした場合の塗布溶液の厚さの相対値を求め、Fig. 3.6.1 に示す。

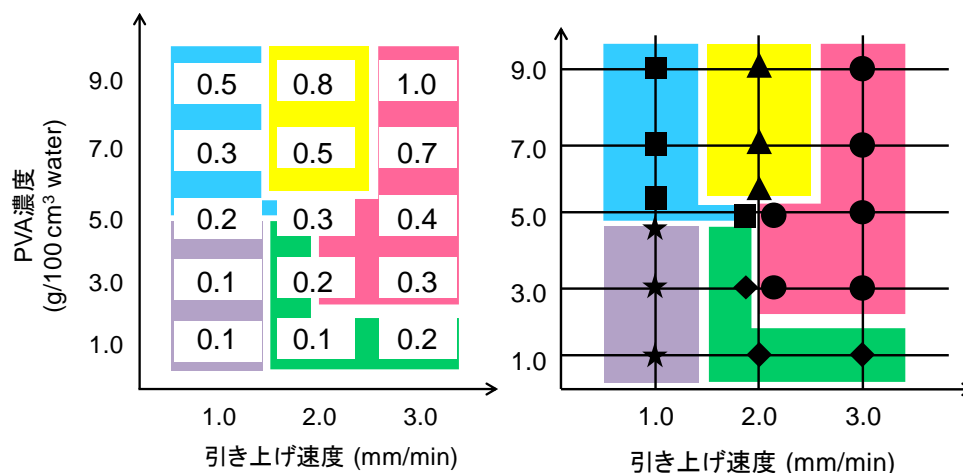


Fig. 3.6.1 塗布溶液の厚さの相対値。([PVA] と μ の相関関係は文献値を用いた^[3-8])

●直線直交型樹枝状、▲湾曲を含む直線直交型樹枝状、■多領域直線直交型樹枝状、◆湾曲型樹枝状、★不規則湾曲型樹枝状。

ここで、Fig. 3.5.3 と対応させると、液膜の厚さが薄い場合、異方性を失い乱れた形態になる傾向にある。塗布溶液の厚さにかかわらず水の蒸発速度は一定であるとすれば、塗布溶液が薄いほど溶媒の蒸発に伴う溶液濃度の上昇量が大きくなるので、塗布溶液が薄い時は溶媒の蒸発に伴う濃度の上昇が速い。すなわち、塗布溶液が薄い時は溶媒の蒸発にともなう高分子濃度が急激に上昇し、結晶が成長する際の高分子濃度は極めて高くなるため、強い拡散律速条件が実現し、乱れた形態が形成すると考えられる。

ただし、例えば、 $[PVA] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 1.0 \text{ mm} / \text{min}$ の条件と $[PVA] = 3.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 2.0 \text{ mm} / \text{min}$ の条件のように、Fig. 3.6.1 において液膜の厚さの相対値が近い値にも関わらず形態が異なる領域が存在する。したがって、膜厚の議論だけではパターンは十分に説明できない。引き上げ速度が大きい時に得られる、直線直交型樹枝状・湾曲を含む直線直交型樹枝状・湾曲型樹枝状パターンでは引き上げ方向と平行な方向に成長する長い幹が存在し、引き上げ速度が小さい時に得られる、多領域直線直交型樹枝状・不規則湾曲型樹枝状パターンでは引き上げ方向と平行な方向に成長する結晶は少なく、幹と枝の区別がつかない。Fig. 3.6.2 に示すように、引き上げ速度が大きい時、液面から離れた位置で成長が進行する(Fig. 3.6.2a)。液面から離れた場所ほど溶媒は蒸発しやすいため、乾燥は引き上げ方向に平行な方向に異方的に進行し、結晶は引き上げ方向と平行な方向に優先的に成長する。引き上げ速度が小さい時は、塗布された溶液は液面の近くに長い時間保持され、全体的に徐々に蒸発し、結晶は様々な方向に成長する(Fig. 3.6.2b)。したがって、引き上げ速度が大きい場合に引き上げ方向と平行な方向に成長する長い幹が存在する直線直交型樹枝状・湾曲を含む直線直交型樹枝状・湾曲型樹枝状パターンが形成し、引き上げ速度が小さい場合に引き上げ方向と平行な方向に成長する長い幹が存在しない多領域直線直交型樹枝状・不規則湾曲型樹枝状パターンが得られる。

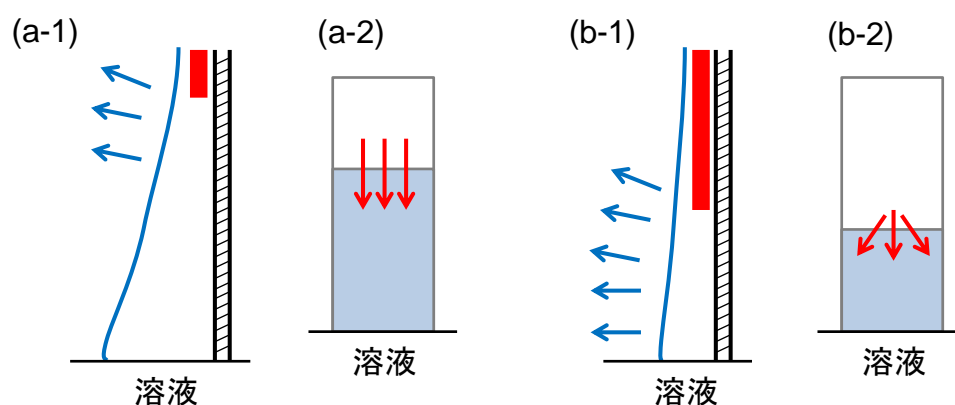


Fig. 3.6.2 樹枝状結晶の成長の様子。(a)引き上げ速度が大きい時、(b)引き上げ速度が小さい時、(a-1,b-1)横から見た図、(a-2,b-2)前から見た図。赤線および赤色矢印は樹枝状結晶を示す。水色矢印は溶媒の蒸発を示す。

3.6.2. マイクロパターンの形状

ディップ法によって高分子マトリクス中で樹枝状結晶が成長する場合、Fig. 3.5.16 に示したように成長速度・先端曲率半径・太さが時間にもなって振動する。マトリクス中では溶質の拡散が抑制され濃度振動が起こる。高濃度において先端曲率半径は小さく、成長速度は大きくなる。先行研究において、結晶成長における界面エネルギーや周囲の濃度勾配等の影響が検討され、曲率半径が小さい時は成長速度が大きいことが示されている^[3-9]。したがって、成長先端の濃度が成長速度に影響を与え、先端曲率半径および太さを変化させており、成長速度が大きい場合には太さが小さくなると考えられる。

Table 3.6.1 に示すように、ポリビニルアルコール濃度が一定の時は引き上げ速度が大きいほど成長速度は大きく、引き上げ速度が $v_D = 3.0 \text{ mm / min}$ で一定の時はポリビニルアルコール濃度が小さいほど成長速度は大きかった。塗布溶液の膜厚が小さいほど溶質濃度の上昇が速いため、成長速度が大きかったと考えられる。引き上げ速度 $v_D = 1.0 \text{ mm / min}$ で一定の時はポリビニルアルコール濃度が変化しても成長速度に大きな変化はなかった。この条件では結晶の成長速度が引き上げ速度に支配されており、成長速度が大きいほど結晶の太さは小さい。この結果は上記の考察と一致する。

Table 3.6.1 硝酸バリウム樹枝状結晶の太さと成長速度。

条件		太さ	成長速度($\mu\text{m} / \text{s}$)
[PVA] (g / 100 cm^3 water)	v_D (mm / min)	(μm)	
9.0	3.0	1.79±0.27	60.2
9.0	1.0	2.16±0.60	19.0
1.0	3.0	1.24±0.12	99.2
1.0	1.0	2.51±0.76	23.5

3.6.3. マイクロパターンの構造解析

(1)直線直交型樹枝状結晶

ここでは、直線直交型樹枝状パターンにおける結晶の構造を検討する。Fig. 3.5.14 の XRD パターンおよび Fig. 3.5.5 の電子線回折像から、直線直交型樹枝状結晶は基板に対して{100}面を平行にして<100>方向に成長していることが示された。これは先行研究において報告されている立方晶の塩化アンモニウムやサクシノニトリル樹枝状結晶の成長方向と同様である^[3-10]。Fig. 3.5.4 で観察される広く露出した上面は{100}面である。これと Fig. 3.4.1 における側面や先端の観察結果から、直線直交型樹枝状パターンの構造は Fig. 3.6.3c,d のようになっていると考えられる。先行研究において硝酸バリウム多面体が{111}面を露出することから^[3-7]、この面が安定である可能性が考えられる。{111}面を露出するように成長するために、Fig. 3.6.3b のように{100}面を基板に対して平行に成長したと考えられる。

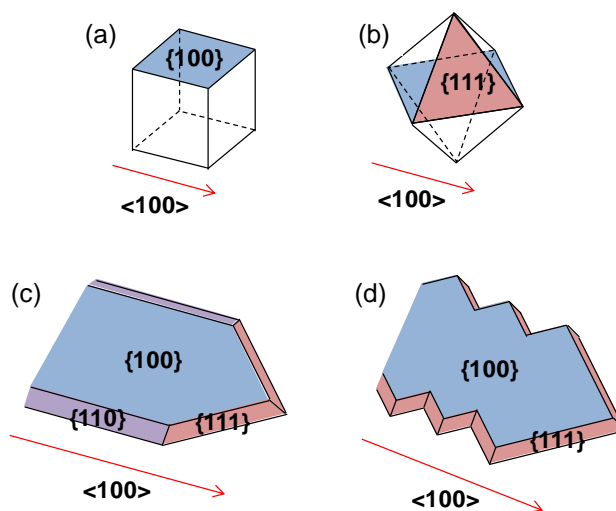


Fig. 3.6.3 硝酸バリウム結晶の構造。(a,b){100}、{111}面と<100>方向の関係、(c,d)直線直交型樹枝状結晶の構造。{100}面を基板に対して平行にして<100>方向に成長するならば立方晶である硝酸バリウムは a,b のような方位関係となっているはずである。これを考慮した上で Fig. 3.4.1 をみると、樹枝状結晶の先端は{111}面を露出していることがわかる。側面は樹枝が成長して凹凸がある場合と無い場合があった。凹凸がない構造は Fig. 3.4.1 の高倍率像で観察されているが、この時の側面は基板に対して垂直ではないように見える。よって側面は c のように{110}面を露出していると考えられる。凹凸がある場合は Fig. 3.5.5 で観察されており、この時の側面は d のように{111}面で構成されていると考えられる。

(2)湾曲型樹枝状パターン

Fig. 3.5.14 の XRD パターンおよび Fig. 3.5.11 に電子線回折像から、湾曲型樹枝状結晶も直線直交型樹枝状結晶と同様に基板に対して{100}面を平行にしており、また幹から離れた領

域の湾曲構造に関しては湾曲していても常に $\langle 100 \rangle$ 方向に成長していることが分かる。これらの結果と Fig. 3.5.8,9 の SEM による観察結果から、湾曲型樹枝状結晶は Fig. 3.6.4 に示すような構造である。Fig. 3.6.4a は、湾曲した枝の $\{100\}$ 面を示した模式図である。幹に近い部分は Fig. 3.6.4b,c のように $\langle 100 \rangle$ 方向を変化させず、 $\langle hk0 \rangle$ 方向に進むことで形状的には湾曲しているが単結晶である。幹から離れた部分は Fig. 3.6.4d,e のように局部的に単結晶性を失い、 $\langle 100 \rangle$ 方向が変化することでマクロに湾曲すると考えられる。Fig. 3.5.10b のように太さが変化する場合、Fig. 3.6.4d-1,e-1 のように境界部分において $\{111\}$ 面を露出していると考えられ、変化しない場合は Fig. 3.6.4d-2,e-2 のように境界部分を埋めるようにして成長したと考えられる。

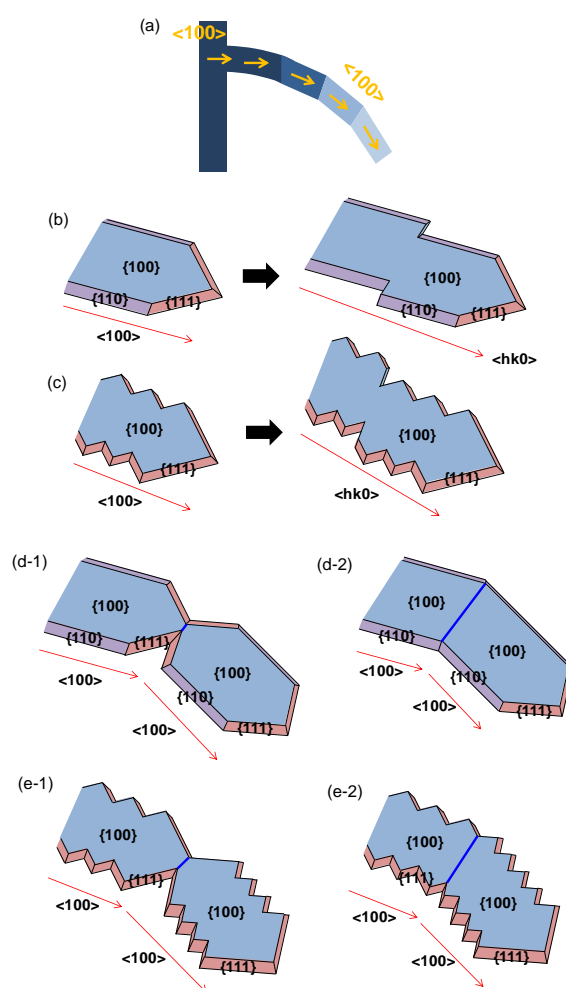


Fig. 3.6.4 湾曲型樹枝状結晶の構造。(a) $\langle 100 \rangle$ 方向の変化、(b,c)幹に近い部分の湾曲構造、(d,e)幹から離れた部分の湾曲構造。青線は粒界を示す。

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

3.6.4. マイクロパターンの湾曲成長

結晶は湾曲せず結晶方位に従って成長するのが安定である。しかし、本研究で示されたマイクロパターンの中では、単結晶性を失い、湾曲成長している樹枝状結晶が見られる。ここでは、濃度場の非対称性が単結晶性を失わせて湾曲成長を促すと考える。すなわち、湾曲成長は、(1)単結晶形成時と多結晶形成時の中間の拡散律速条件で、(2)樹枝の成長方向に対して濃度場が非対称的という条件を満たした時に誘起される。

湾曲型樹枝状結晶の形成メカニズムの模式図を Fig. 3.6.5 に示す。一次枝が直線的に成長する部分は成長速度が大きく、湾曲する部分は成長速度が小さい。成長速度が大きい場合は一次枝は一斉に形成し、ほぼ同時に成長する時①と②の部分で濃度差は生まれず、成長方向に対して濃度場は左右対称であり、直線的に成長する。成長速度が小さい場合、一次枝は上の方の成長が先に進行する。③よりも④の部分の濃度が高い状態となり、成長方向に対して濃度場が非対称的になる。よって高濃度領域である④の方向に湾曲して成長する。Fig. 3.5.9c のように幹から離れた領域で一次枝が成長する場合は周囲の結晶の成長の影響で成長方向に対する濃度場の非対称性が大きく、 $\langle 100 \rangle$ 方向を変化させなければならなかったが、Fig. 3.5.9b のように幹から近い領域で一次枝が成長する場合は周囲の結晶成長はまだあまり進行しておらず、溶質が多く存在し、③と④における濃度差が小さく、濃度場の非対称性は小さいので、 $\langle 100 \rangle$ 方向を変化させずに成長する考えられる。

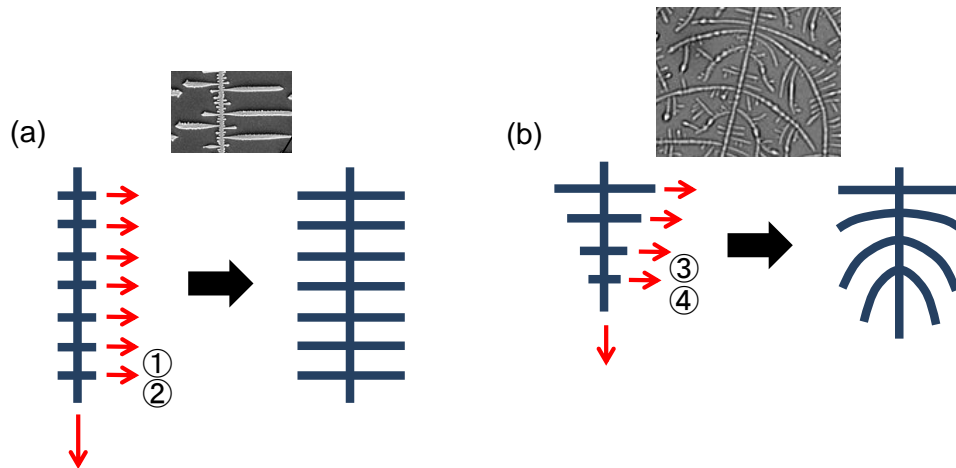


Fig. 3.6.5 湾曲型樹枝状結晶の形成メカニズムの模式図。(a)は成長が速く湾曲しない場合、(b)は成長が遅く湾曲する場合を示す。

3.7. 樹枝状マイクロパターンの光学特性

3.7.1. 光散乱特性

ディップ法によるマイクロパターンは広範囲に均一な微細構造を有する。したがって光拡散板のような光学機能材料への応用の可能性がある。光拡散板は、表面の微細な凹凸構造が光を屈折・拡散させており、構造を変えることで光の透過率や拡散角度等を制御する。光拡散板は、ポリマー材料中に光を散乱する粒子等を分散させたものが多い。本研究のマイクロパターンを多様な材料に適用できれば、物性の良く知られたありふれた材料を利用して安価かつ容易な光拡散版の開発の可能性が期待される。

3.7.2. レーザー光の回折

硝酸バリウム直線直交型樹枝状パターンにレーザーを照射した時にスクリーンに映った像を Fig. 3.7.1 に示す。樹枝状パターンの方位に対応して光は異方的に拡散した。Fig. 3.7.2 は樹枝の間隔の異なる樹枝状パターンにレーザーを照射した時にスクリーンに映った像の光強度を色で表した像である。Table 3.7.1 および Table 3.7.2 に、光の拡散距離を測定した結果を示す。樹枝の間隔が小さいほど光の拡散距離は長い。ここで、Bragg の回折条件 $d\sin\theta = n\lambda$ (d は樹枝の間隔、 θ は入射光と回折光の成す角、 λ は光の波長) が成立することを仮定すれば、樹枝の間隔 d が小さいと θ の値は大きくなり、光の拡散距離は大きくなる。今回の結果は、マイクロパターンによって回折現象が起きていることを示す。

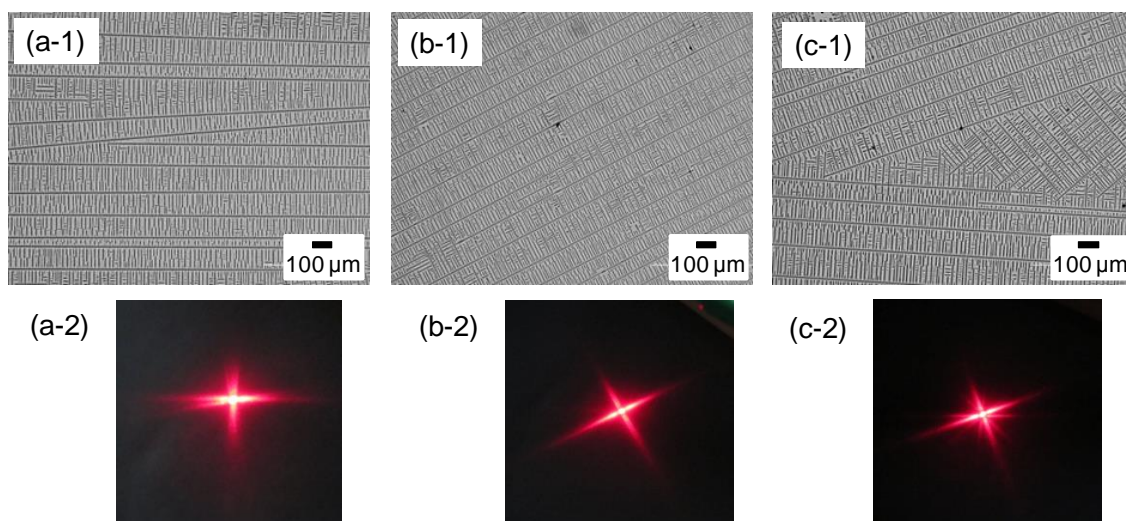


Fig. 3.7.1 硝酸バリウム樹枝状パターンへのレーザー照射実験。(a~c-1)使用した樹枝状パターンの光学顕微鏡像。(a~c-2)スクリーンに映った像。([Ba(NO₃)₂] = 7.0 g / 100 cm³ water, [PVA] = 7.0 g / 100 cm³ water、 $v_D = 3.0$ mm / min)

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

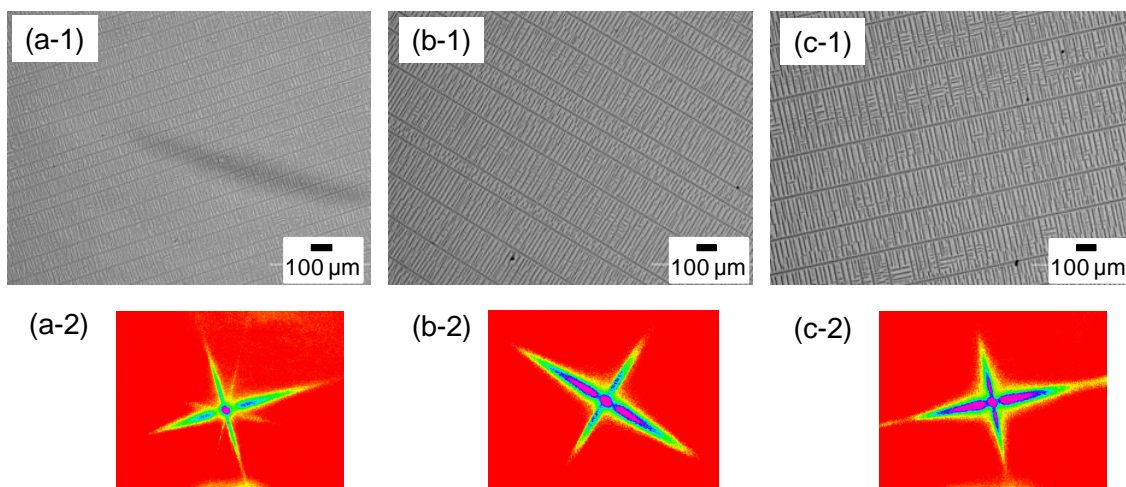


Fig. 3.7.2 樹枝の間隔が異なる樹枝状パターンへのレーザー照射。(a~c-1)使用した樹枝状パターンの光学顕微鏡像、(a~c-2)スクリーンに映った像の画像解析後の像。

(a) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 5.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $[\text{PVA}] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(b) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $[\text{PVA}] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(c) $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 9.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $[\text{PVA}] = 7.0 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$ 、 $v_D = 3.0 \text{ mm} / \text{min}$

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, pp 3011–3017. Copyright 2013 American Chemical Society.)

Table 3.7.1 幹の間隔と光拡散距離の関係。

測定したサンプルの作製条件		間隔 (μm)	光拡散距離 (μm)
$[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ ($\text{g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)	$[\text{PVA}]$ ($\text{g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)		
5.0	7.0	71.4	3.60
7.0	7.0	132	2.50
9.0	7.0	203	2.43

Table 3.7.2 枝の間隔と光拡散距離の関係。

測定したサンプルの作製条件		間隔 (μm)	光拡散距離 (μm)
$[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ ($\text{g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)	$[\text{PVA}]$ ($\text{g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)		
5.0	7.0	11.4	4.07
7.0	7.0	18.7	3.50
9.0	7.0	20.4	3.25

3.8. 結論

高分子マトリクスを用いて溶質の拡散を制御することで拡散律速場として、その中で立方晶系の硝酸バリウムを成長させることで、ガラス基板上に樹枝状構造を基本とするパターンを形成することができた。このとき、使用した高分子（ポリビニルアルコール）の濃度に依存した硝酸バリウムの晶癖変化や、硝酸バリウムとの複合化などはおこらなかったため、高分子は拡散律速場を整える役割のみを果たしている。

キャスト法での形態変化の傾向をみると、まず、硝酸バリウムの濃度が低いときには、およそ数百マイクロから数ミリのオーダーの周期を持つリーゼガングバンドが形成された。この形態は、微視的には枝の細かい樹枝状結晶と枝の太い樹枝状結晶の周期的な繰り返しによって形成された階層構造を有していた。一方で、硝酸バリウムの濃度が高い領域では{111}面に囲まれた粒状の単結晶がまばらに形成した。これらの中間領域では、90°の分岐によって形成される樹枝状結晶が形成し、その成長方向は<100>方向であった。この樹枝状結晶は、成長の速いとき、すなわち過飽和度が高い条件においては枝が細く、分岐の頻度も高くなり、成長の遅いとき、すなわち過飽和度が低い条件の時には枝が太く、分岐の頻度も低くなる傾向があった。

一方、マイクロパターンは基板中心部で過飽和度が比較的高い成長初期に形成されている。その分岐の周期から、このマイクロパターンを構成する樹枝状結晶は $v_G = 100 \mu\text{m/s}$ 以上の速い成長によって形成された。他方、マクロパターンは数 mm 周期の樹枝状構造によって構成されており、 v_G が数 $\mu\text{m/s}$ の遅い成長によって形成されたと考えられる。マクロなリーゼガングバンドは、成長先端の過飽和度が周期的に変化し、これらの 2 つの成長モードが入れ替わるために形成されたと考えることが出来る。

結晶成長により、制御されたマイクロパターンを形成するためには、 $v_G = 100 \mu\text{m/s}$ 以上の速い結晶成長を定常的に実現しなければならない。そのためには液膜を薄くし、乾燥速度を増加させることで高い過飽和度を達成する必要がある。そこで、ディップコーティングを利用したディップ法で、ガラス基板上の薄い高分子(ポリビニルアルコール)マトリクス中で硝酸バリウムの樹枝状結晶を成長させることで、ミリ～センチメートルスケールの広範囲で均一な 2 次元樹枝状マイクロパターンを作製することに成功した。また、基板のサイズ等の制限要素が無ければさらに広いオーダーにおいて広範囲で均一な 2 次元マイクロパターンの作製が可能であると見込まれ、これはキャスト法では成し得ないメリットといえる。本研究では、用いた基板の幅が数 cm であったため、乾燥方向に沿わない方向を向いたドメインは淘汰され、引き上げ方向に平行な幹が支配的に成長することによって、基板に平行な幹を持つ 2 次元マイクロパターンが得られたが、大面積化を試みる場合には、液膜上部の核生成領域に、引き上げ方向に垂直な樹枝状結晶を成長させておく等の前工程が必要になると考えられる。いずれの樹枝状結晶も太さは 1~3 μm 、樹枝の間隔は 5~200 μm であり、高分子濃度と引き上げ速度により塗布溶液の厚さを変えることで形成するパターンの制御が可能であった。塗布溶液が比較的厚い条件では方位を揃えた単結晶樹枝状パターン

が得られたが、塗布溶液が薄い条件では成長方向の変化により湾曲した形態の樹枝状パターンが得られた。塗布溶液が薄いと溶媒の蒸発に伴う高分子濃度の上昇が速いため、結晶成長時の高分子濃度は高く、強い拡散律速条件で成長が進行したためだと考えられる。

硝酸バリウム直線直交型樹枝状結晶は基板に対して $\{100\}$ 面を平行にし、側面や先端では $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面及び $\{111\}$ 面を露出した構造であり、 $\langle 100 \rangle$ 方向に成長していることが分かった。湾曲型樹枝状結晶は $\langle 100 \rangle$ 方向を変化させることなく $\langle hk0 \rangle$ 方向に横ずれしながら成長することで外形だけが湾曲して見える構造と、局所的に単結晶性を失い、 $\langle 100 \rangle$ 方向を変化させて常に $\langle 100 \rangle$ 方向に成長する構造の2種類の湾曲構造から成るが、基板に対しては常に $\{100\}$ 面を平行にしていた。このような湾曲形態は、単結晶形成時と多結晶形成時の中間の拡散律速条件において、樹枝の成長方向に対して濃度場が非対称的になるという条件を満たした際に形成することが示唆された。

硝酸バリウム樹枝状パターンにレーザーを照射すると樹枝状パターンの方位に対応して光が異方的に拡散した。その拡散距離は樹枝の間隔に依存し、間隔が小さいほど光の拡散距離は長くなった。スクリーンには回折点と思われるスポットも映ったことから、樹枝状パターンは回折格子の役割を果たすことで光を拡散したと考えられる。また、硝酸バリウム樹枝状パターンに白色LEDを照射するとレーザーのように光を異方的に拡散しなかった。やはり樹枝状パターンは回折格子として働き、コヒーレンスの高いレーザー光のみを回折により拡散したと考えられる。簡便に作製でき、異方的にコヒーレント光を拡散させる光拡散板として、これまでにないデザインの照明やスキャナ等の光源、液晶ディスプレイのバックライトシステム等に幅広く応用されることが期待される。

第4章 高分子マトリクス中における三斜晶系結晶の成長とパターン形成

4.1. 目的

緒明らの研究で、高分子マトリクス中で三斜晶系や斜方晶系などの非立方晶系結晶を成長させるとねじれ形態が形成されることが示された^[4-1]。本章では、この「ねじれ」という成長モードをマイクロパターン形成の新たな要素として加えることで、立方晶系で得られたパターン構造とは異なる特徴を持つマイクロパターンの作製及び制御を試みる。また、結晶のねじれ成長を制御するために、ねじれ成長の詳細な観察と解析を行い、メカニズムを検討する。これらによって、ねじれに由来する機能性の発現が期待できるマイクロパターン形成の手法を確立し、新規な機能性材料の開拓を目指す。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試薬

実験には Table 4.2.1 を示す試薬をそのまま用いた。

Table 4.2.1 用いた試薬。

	純度 (%)	
硫酸銅五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	99.5	Kanto Chemical
二クロム酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	99.5	Junsei Chemical
ゼラチン		Kanto Chemical
ポリアクリル酸 35wt%水溶液(PAA)(Mw:250,000)		Aldrich

(1)三斜晶系結晶の選択

本研究では、高分子マトリクス中で成長させた三斜晶系結晶がねじれ構造を発現する様子を詳細に解析し、パターン構造の制御法として利用することを目的としている。目的に合致するための条件として、(i)明瞭な結晶面を露出しやすく、ねじれ構造の解析を行いやすいこと、(ii)溶解度が高く、幅広い実験条件を設定できること、(iii)光学顕微鏡で観察可能なサイズの結晶が得られ、光学顕微鏡によるその場観察が可能であること、を設定し、(i)~(iii)を満たすものとして、硫酸銅五水和物及び二クロム酸カリウム選択した。硫酸銅五水和物及び二クロム酸カリウムの結晶構造及び溶解度を Table 4.2.2 に示す。

Table 4.2.2 硫酸銅五水和物及び二クロム酸カリウムの結晶構造及び溶解度。

結晶 (三斜晶系)	単位格子						溶解度	
	(a~c : nm, $\alpha\sim\gamma$: degree)						(g / 100 g water)	
	a	b	c	α	β	γ	25°C	60°C
硫酸銅五水和物	0.716	1.071	0.596	97.63	125.3	94.32	39.8	80.5
二クロム酸カリウム	1.337	0.738	0.748	97.97	90.86	96.19	14.9	46.4

(2)高分子マトリクスを形成する高分子の選択

第3章と同様に、溶質の拡散速度を制御する目的で高分子を選択して用いる。上記で選択した硫酸銅五水和物及び二クロム酸カリウムに対して、寒天、ゼラチン、ペクチン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコールを用いて予備実験を行い、結晶の特定面に吸着等の作用をして晶相を変化させてしまうような高分子や、高分子鎖が不均一核生成サイトとなり微結晶が多量に析出してしまいう等、安定した前駆溶液を作製できないものなどを除外した。その結果、硫酸銅五水和物の系ではゼラチンを、二クロム酸カリウムの系ではゼラチン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコールを選択し用いた。ただし、二クロム酸カリウムとゼラチンの組み合わせにおいては、天然高分子由来の分子鎖により鏡像面に対する選択的な吸着がおり、らせん成長のキラリティが右巻きに大きく偏ることが先行研究により分かっている^[4-1]。

4.2.2. キャスト法による結晶成長

硫酸銅五水和物はキャスト法によって成長させた。ガラス容器に粒状のゼラチンまたはポリビニルアルコールと水を所定の濃度となるように量り取り、常温で攪拌して高分子試薬に水を十分に含ませた。この溶液に選択した無機結晶を所定の濃度となるように加え、攪拌しながら60~100°Cに加熱して完全に溶解させた。この溶液を室温に冷まし、前駆溶液とした。スライドガラス(W 26 mm × L 62 mm)を敷いたスチロールケース(内寸 W 35 mm × L 64 mm × H 9 mm)に、マイクロピペットで前駆溶液を5 ml 量り取って注ぎ、25°Cの恒温槽内で静置、乾燥させた。完全に乾燥したら、析出した結晶をスライドガラスごと取り出し、これを観察、分析に用いた。なお、試薬はTable 4.2.3に示す範囲で溶解させた。なお、スライドガラスは、前駆溶液を均一に塗布可能な、清浄な平滑平面をもつ基板として用いており、高分子マトリクス中で進行する結晶成長には影響を与えない。

Table 4.2.3 キャスト法の濃度条件。

	濃度 (g / 100 g water)
硫酸銅五水和物	1.0~10.0
ゼラチン	0.01~3.00

4.2.3. ディップ法による結晶成長

二クロム酸カリウムをディップ法で成長させた。ディップ法に適した条件(Table 4.2.4)の前駆溶液を調製し、ポリプロピレン製サンプル管 (PP サンプル管) に注いだ。ディップ法の実験の流れを Fig. 4.2.1 に示す。前駆溶液にスライドガラス (W26 mm × L72 mm、アセトンで 10 min、純水で 10 min 超音波洗浄) を約 5 cm 浸して約 1.0×10^3 mm / min の速度でディップコーティングし、高湿度の容器内で約 5 分間保持した。液膜上部から結晶がゆっくり析出してきたことを確認したら、容器から取り出し、液膜上部の方向から微風を吹き付けることで急激に乾燥を進行させ結晶を析出させた。高湿度の容器中で保持する操作は、結晶の析出がおこる限界の過飽和度まで、なるべく核生成が起こらないように穏やかに乾燥を進行させることを目的としている。室温で乾燥させた後、ガラス基板ごと分析に用いた。スライドガラスは、前述のキャスト法と同様の目的で用いた。

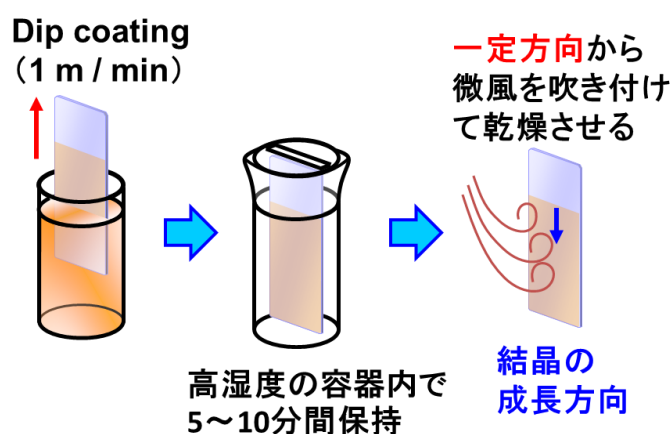


Fig. 4.2.1 ディップコーティングによる実験方法。

Table 4.2.4 ディップ法の濃度条件。

	濃度 (g / 100 g water)
二クロム酸カリウム	5.0~15.0
ポリアクリル酸(35 wt%水溶液)	5.0~15.0

4.2.4. 温度変化法によるサンプルの作製

キャスト法やディップ法によって形成するマイクロパターンは、構成する要素がマイクロオーダーであるために詳細な観察が難しい。ここでは詳細な構造観察を行うために、二クロム酸カリウムのミリオーダーのねじれ結晶を温度変化法によって作製する方法を示す。

Table 4.2.5 の分量の原料を溶解させ、高温域における未飽和溶液を調製した。未飽和溶液をスチロールケース(内寸 W 35 mm × L 64 mm × H 9 mm)に 4 cm³ 注ぎ入れ、様々な温度に設定した恒温槽に静置してねじれ結晶を析出させ、SEM 観察用として適しているものを選別した。

析出したねじれ結晶はゼラチンゲルに存在するため、SEM を用いて形態観察を行うためにはゼラチンから成長途中の結晶を取り出す工程必要となる。しかし、二クロム酸カリウムのねじれ結晶は非常に脆いため、結晶表面に付着したゼラチンを除去する工程が困難となる。そこで、結晶を溶解させずにゲルを取り除くために、高分子を含まない過飽和二クロム酸カリウム溶液中に結晶を数秒間浸漬し、薬包紙(パラピン)で慎重に表面のゲル及び付着溶液を吸い取って SEM 観察用試料とした。Fig. 4.2.2 にゲルの洗浄の手順を示す。薬包紙を用いる理由は、表面がきめ細かいためにねじれ結晶に引っかかりにくく、破損の危険性が少ないからである。

Table 4.2.5 SEM 観察用サンプルの濃度条件。

	濃度 (g / 100g water)
二クロム酸カリウム	30
ゼラチン	30~35

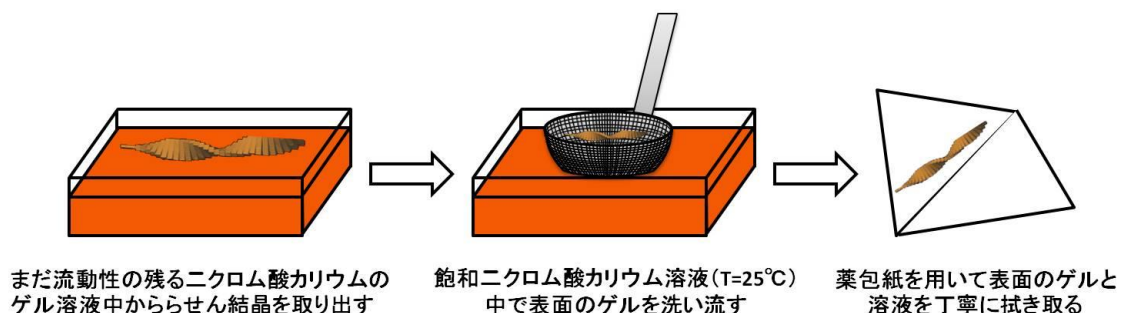


Fig. 4.2.2 ゲルの洗浄の手順。

4.2.5. その場観察

(1) キャスト法及びディップ法によるその場観察

キャスト法によるその場観察の方法は前述(3.2.4.)と同様である。ただし、ディップコーティングの引き上げ時に観察する手法は本章では行わなかった。

4.2.6. 結晶の評価

(1) 光学顕微鏡法

作製した各サンプルをそのまま観察した。光学顕微鏡を用いてその場観察も行った。

(2) 走査電子顕微鏡法(Scanning Electron Microscopy, SEM)

ガラス基板上に 2 次元的に成長した結晶を、そのままの状態でおスミウムコーティングし、SEM 観察用サンプルとした。ねじれ結晶の詳細な形態観察は、取り出したねじれ結晶をガラス基板上に導電テープで固定し、SEM 台に乗せておスミウムコーティングした後、観察を行った。

(3) X 線回折法(X-ray diffractometry, XRD)

ガラス基板上に 2 次元的に成長した結晶を、そのまま粘土で X 線回折測定用ホルダーに固定したものを測定した。多面体結晶の解析では、単結晶を X 線回折測定用ホルダーに粘土を用いて固定し、目的の結晶面がホルダーと平行となるように調整して測定した。

(4) レーザー回折による構造周期の解析

レーザー光の回折を用いたねじれ結晶による周期構造の解析を行った。波長 650 nm、ビーム径約 3 mm のレーザーをねじれ結晶による周期構造が確認される部分に照射し、拡散した光をスクリーンに投影してデジタルカメラで撮影した。光源、試料、スクリーンの位置関係を Fig. 4.2.3 に示す。試料とスクリーンの距離は 100 mm にして実験を行った。

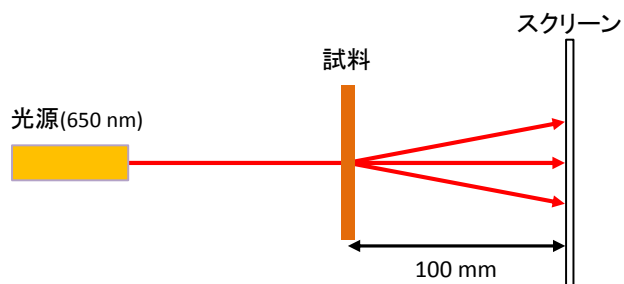


Fig. 4.2.3 レーザー回折による構造周期の測定。

(5)構造色の評価

光学顕微鏡、可変式アーム顕微台、検出器を組み合わせた測定装置を構築することによって、ねじれ結晶から構成される微細な周期構造による回折光を測定した。Fig. 4.2.4 に測定装置とその光学系を示す。可変式のアームの角度を変化させることによって角度に依存した構造色を顕微鏡で、スペクトルを検出器で測定した。

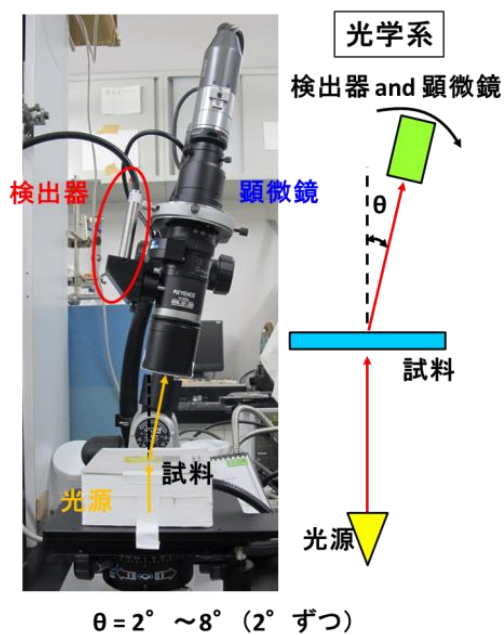


Fig. 4.2.4 構造色測定のための測定装置とその光学系

4.3. 温度変化法による二クロム酸カリウム結晶の観察

4.3.1. ねじれ形態の結晶面の検討

本章では、三斜晶系の結晶によるねじれ成長を用いたパターン形成を試みる。しかし、ねじれ成長には未だ不明な点も多く、その構造の解明はパターン形成に先だって重要である。そこで、ここでは、二クロム酸カリウムのねじれ結晶の基本構造を明らかにし、パターン形成の基盤となる知見とする。

緒明らの研究によって、高分子マトリクス中で成長した二クロム酸カリウムのねじれ結晶はユニットが 12° ずつ成長軸を中心にねじれながら集積したものであることが報告された^[4-1]。しかし、そのユニットの結晶面の理解は不十分であった。本研究では、ゼラチン中で大きく成長したねじれ結晶の表面に付着したゲルの除去に成功し、結晶面の詳細な検討が可能となった。Fig. 4.3.1 に示すように、3D モデル図と SEM 像を比較すると、各面の角度から、ユニットを構成する面は(102)面、(100)面、(010)面であることがわかった。ユニットの模式図を Fig. 4.3.2 に示す。これまで、ユニットの各結晶面は Fig. 2.6.5 に示すように帰属されていたが、今回の結果によって、側面の帰属が修正された。

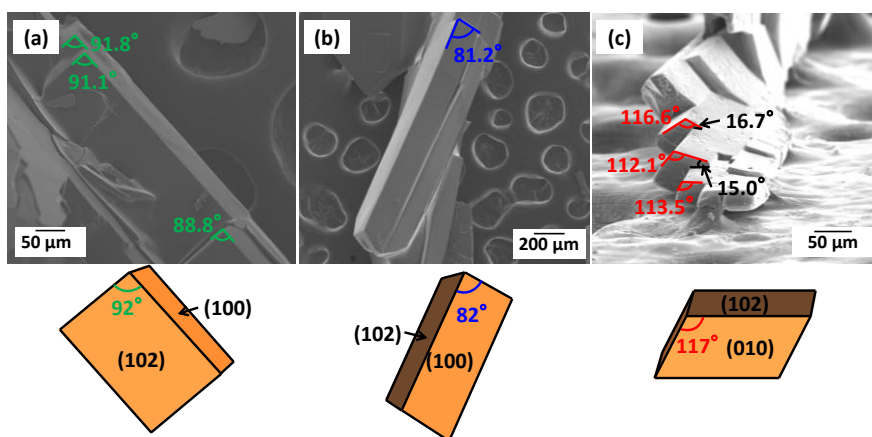


Fig. 4.3.1 ユニットの SEM 像とモデル図の比較。 (a) (102)面 (b) (100)面 (c) (010)面

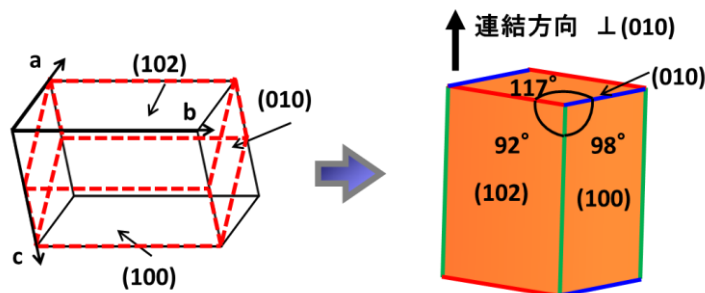


Fig. 4.3.2 ユニットの模式図。

4.3.2. 先端部におけるねじれ形態の確認

二クロム酸カリウムのねじれ結晶のねじれ形態を観察するために、成長途中のねじれ結晶をゼラチンマトリクス中から取り出して SEM によって観察を行った。成長方向の側面から観察した結果と模式図を Fig. 4.3.3a,b に示す。板状ユニットが逐次的にねじれて[010]方向に成長し、(010)面に垂直な成長軸の中心からずれてらせん軌道で成長していることが明らかとなった。先行成長ユニットの生成位置や成長途中の先行成長ユニットの形態を観察するために先端の成長方向から観察した結果を Fig. 4.3.3 に示す。この形態観察から確認できる回転角度は、らせんの1回転の周期を構成するユニット数から算出した角度($\sim 12^\circ$)と概ね一致しており、回転による粒界の形成に際して、エネルギー的な損失が少なくなる特定の粒界が存在すると考えられる^[41]。Fig. 4.3.3c にみられる先端は平坦であり、およそ 12° 回転した新しい核はユニット面の端に生成していた。先端のユニットは細く、後方になるほど肥大化しているのが明らかとなった。それぞれのユニットは逐次的に中心からずれ、土台となるユニットの端に新たなユニットが生成して成長している(Fig. 4.3.3d)。以上の結果から、ねじれ結晶は土台のユニットの端に新たに一定角度回転した結晶核が生じて成長し、成長と核生成が周期的に繰り返されていることが明らかとなった。

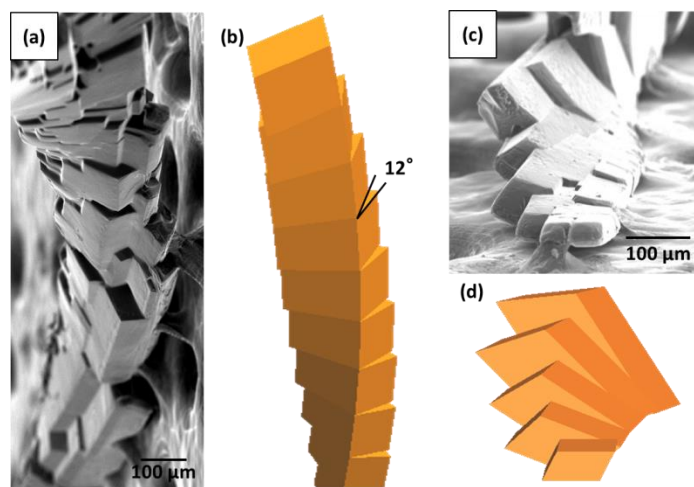


Fig. 4.3.3 二クロム酸カリウムねじれ結晶のねじれ形態。(a)側面から観察した形態と(b)模式図、(c)正面から観察した形態と(d)模式図。

4.4. 三斜晶系結晶のねじれ成長を利用したパターン形成

4.4.1. ニクロム酸カリウムの成長方向・ねじれ周期の同期現象

ここでは、ニクロム酸カリウムのねじれ成長を利用したパターン形成を試みた結果を示す。第3章で議論したように、マイクロパターンを形成するためにはディップ法が有効である。そこで、ニクロム酸カリウムとポリアクリル酸の系を選択し、これをディップ法により結晶成長を行った。ただし、3.2.3.で示した通常のディップ法では、有意なパターンが得られなかったことから、4.2.3.で示すような高湿度下での熟成を行ったのちに急速に乾燥させる方法で行った。

先行研究において、ニクロム酸カリウムのらせん状結晶成長は、天然高分子マトリクス中では右巻き優先であり、合成高分子マトリクス中では右巻き・左巻きはほぼ等しい確率で現れることが示されている。ポリアクリル酸系を用いた本実験でも、右巻き・左巻きのらせんはほぼ同じ確率で存在していた。

(1) マイクロパターンの形態変化

ニクロム酸カリウム-ポリアクリル酸の前駆溶液をディップコーティングし、高湿度の熟成室で保持することによって液膜中の過飽和度を上昇させた。この液膜の任意の場所に微風を吹き付ける事で乾燥を促進し、結晶成長方向を制御した。これによって、Fig. 4.4.1aに示すようなニクロム酸カリウムの結晶に覆われた薄膜が得られた。熟成室で保持している間に析出した部分は領域 I (薄青点線)、微風を吹き付けて一方向に急激に析出させた部分が領域 II (橙点線) となっている。ここでは領域 II におけるねじれ結晶の形態が条件によって変化することに注目した。

Fig. 4.4.1a に示す領域 II の赤枠内では、ニクロム酸カリウム結晶が密集した構造であった (Fig. 4.4.1b)。SEM 像より、方向およびねじれの位相が揃ったねじれ結晶によってパターンが形成されていることがわかる (Fig. 4.4.1c)。ねじれの位相が揃うことによって板状ユニット同士が繋がり、バンド状の構造が形成されていた。

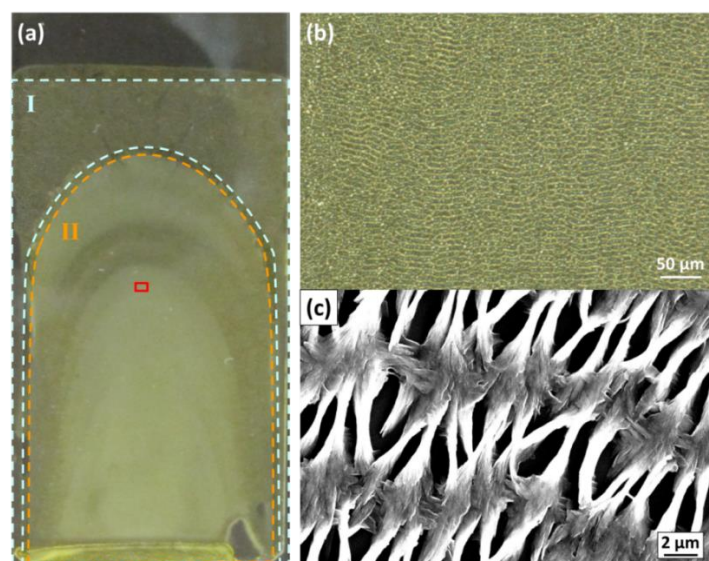


Fig. 4.4.1 ニクロム酸カリウムのねじれ結晶による薄膜。(a) 外観、(b) 赤枠内の密集したねじれ結晶、(c) ねじれ結晶による微細構造の SEM 像。($[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 10 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PAA}] = 10 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)

ニクロム酸カリウム濃度及び高分子濃度を変化させたときに($[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 5 \sim 15 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PAA}] = 5 \sim 15 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)、領域 II において形成された多様なパターンについて Fig. 4.4.2 に示す。 $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 5$, $[\text{PAA}] = 10 \sim 15 \text{ (g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water)}$ の条件以外ではすべてねじれ結晶が確認された。 $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] / [\text{PAA}] = 1$ となる条件付近ではねじれ結晶が密集して成長しており、ねじれの位相が揃ってバンド状の周期構造を形成していた。 $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] / [\text{PAA}] > 1$ となる条件ではねじれ結晶同士の間隔が疎であり、位相は揃っていなかった。

Fig. 4.4.3 に、ねじれ結晶が得られた条件において、ねじれの周期 (間隔) を示す。バンド構造が存在する条件では、ねじれ周期は約 $7 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、周期構造が存在しない条件ではねじれ周期は約 $15 \sim 42 \mu\text{m}$ であった。

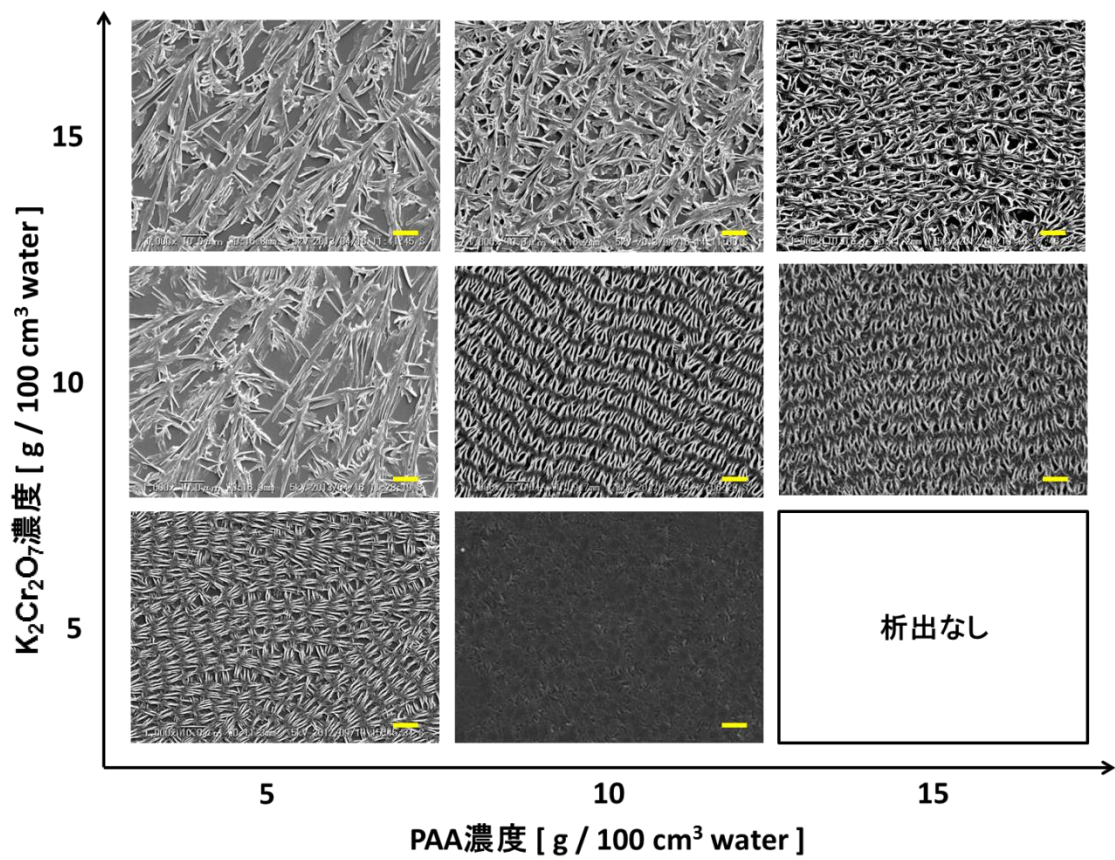


Fig. 4.4.2 ニクロム酸カリウム-ポリアクリル酸系において濃度条件を変化させて得られたパターン。(スケールバー：10 μ m)

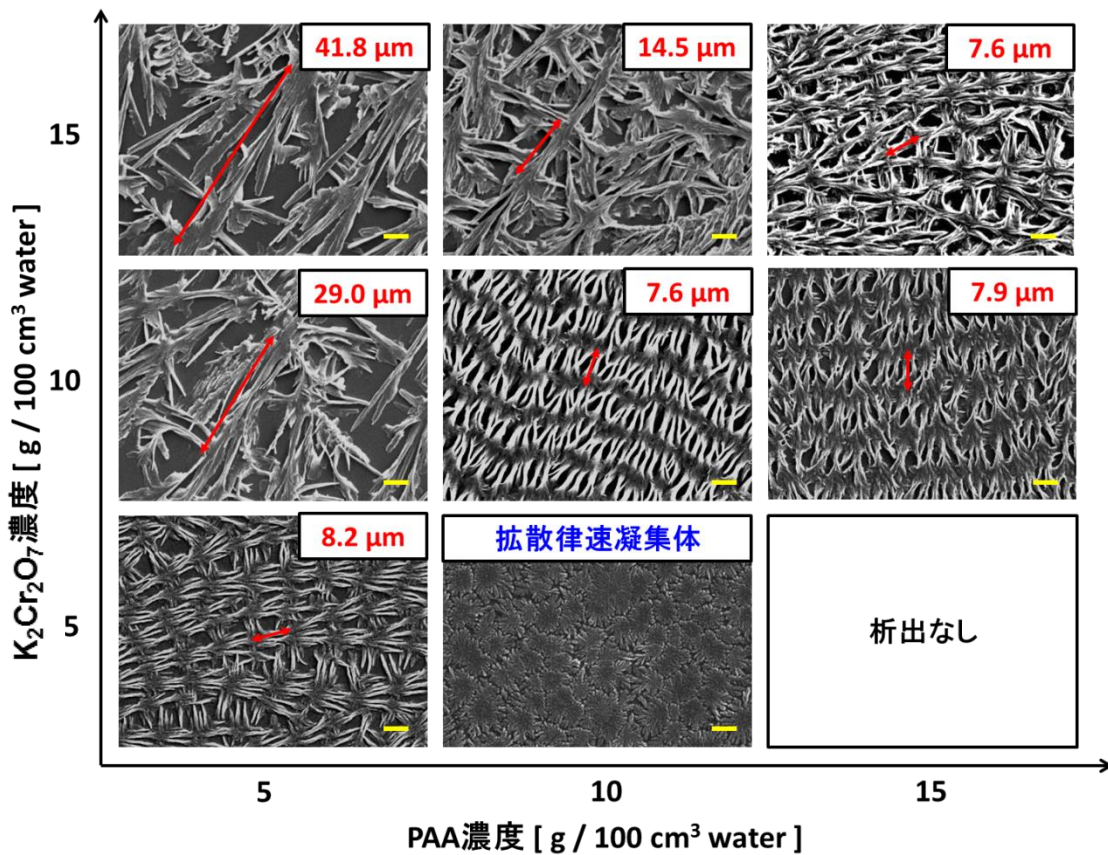


Fig. 4.4.3 ニクロム酸カリウム-ポリアクリル酸系において濃度条件を変化させて得られたパターンとねじれ周期。(スケールバー：5 μm)

(2) マイクロパターン形成のその場観察

ニクロム酸カリウム-ポリアクリル酸系の薄膜の形成の様子をその場観察した(Fig. 4.4.4)。Fig. 4.4.4(0 s)は高湿度雰囲気での熟成室で過飽和度を高め、成長速度を $100 \mu\text{m/s}$ 以上に高めた時に成長した樹枝状結晶である。ねじれた樹枝状結晶がばらばらに成長し、枝同士の距離が $100 \mu\text{m}$ 以上離れている箇所もあり、パターン形成には至っていなかった。そこで、より緻密な構造を得るために、気流を吹き付けることによって乾燥速度を高め、成長速度を上昇させた。Fig. 4.4.4(0 s)は、気流を吹き付けて急激に乾燥させはじめた時刻であり、ここを 0 s とする。Fig. 4.4.4(1 s)に見られるように、気流を吹き付け、成長速度を加速した直後では枝同士の間隔も疎であったが、時刻 1 s では樹枝状結晶が枝分かれして密になっていた。気流の吹付を継続し、 $500 \mu\text{m/s}$ 以上の成長速度が持続している Fig. 4.4.4(8 s)では、さらに結晶サイズが小さく、結晶同士の間隔も狭くなり、さらに成長界面が直線状に揃っていくことで Fig. 4.4.1b,c のようなバンド状周期構造が形成されることがわかった。この結果より、ニクロム酸カリウム-ポリアクリル酸系において、 $500 \mu\text{m/s}$ 以上の成長速度が持続することで結晶の成長界面が揃い、ねじれの周期が同期すると考えられる。

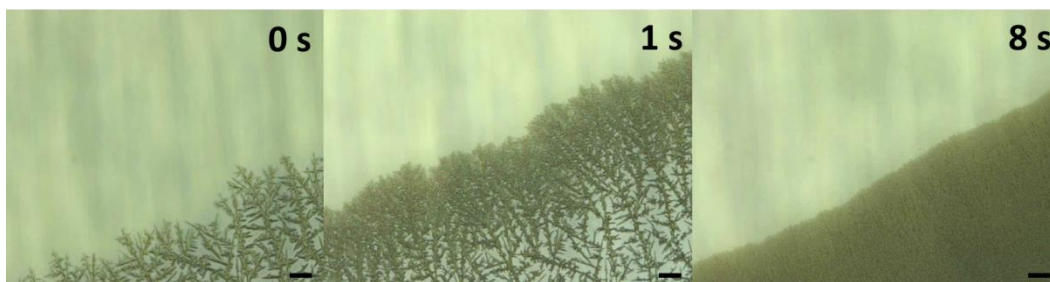


Fig. 4.4.4 ねじれ結晶による薄膜の形成過程($[K_2Cr_2O_7] = 10 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[PAA] = 10 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)。 (スケールバー : $100 \mu\text{m}$)

(3) マイクロパターンの成長方向・ねじれ周期の同期現象

これまでに、ねじれ結晶の成長速度制御において成長方向とねじれの位相が同期する現象は報告されていない。そこで、新規に見出された同期成長のメカニズムを解明するために、周期構造の形成過程を調査した。ここでは、 $[K_2Cr_2O_7] = 10$ 、 $[PAA] = 10 \text{ (g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water)}$ の試料を用いて、核生成点・成長配向・隣り合う結晶の同期現象の解析を行った。

核生成点付近の観察結果を Fig. 4.4.5 に示す。赤枠内の領域には核生成点は複数点存在した(Fig. 4.4.5b)。核生成点からねじれ結晶が放射状に成長しているが、分岐などによって乾燥方向に沿う方向を向いた枝もしくは乾燥方向に向けて成長方向を曲げた枝のみが成長を続けていた。このことから、本系では結晶成長の出発点である核生成点が多数あっても、乾燥方向に沿った成長が進行するにつれて枝が配向するため、大規模化に際して立方晶系の直線直交樹枝状パターンで必要と考えられるような成長方向を制御するための工程は不要となる。

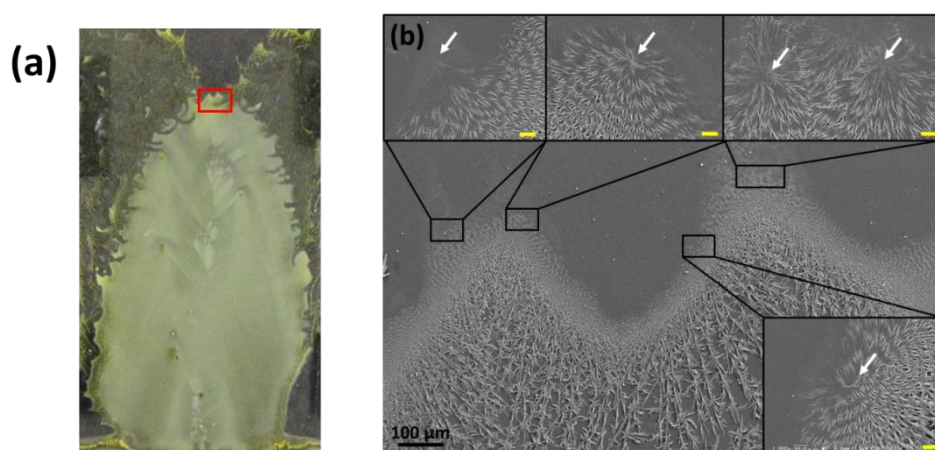


Fig. 4.4.5 核生成点付近の観察。(a) 外観 (b) SEM 観察。 (スケールバー黄色 : $10 \mu\text{m}$)

ここでは、隣り合う複数のねじれ結晶のねじれの位相が揃う過程を検討する。Fig. 4.4.6に、成長過程のねじれ結晶の広範囲のSEM像を示す。成長にともなって、ねじれ結晶のサイズは小さく、ねじれ周期が短くなり、密集して緻密な構造になる。成長方向が配向し始める段階では、結晶の幅は約 $3\ \mu\text{m}$ 、隣り合う結晶の間隔は約 $10\ \mu\text{m}$ であり、隣り合うねじれ結晶同士の位相は一致していなかった。成長が進行すると結晶は成長方向に対しての枝分かれ(Fig. 4.4.6c)を繰り返し、結晶密度が増加していった。最終的に結晶の幅が約 $2\ \mu\text{m}$ 、結晶同士の間隔が約 $1\ \mu\text{m}$ となり、ねじれの位相が隣り合う結晶同士で揃い、板状ユニットが繋がったバンド状周期構造が形成された。

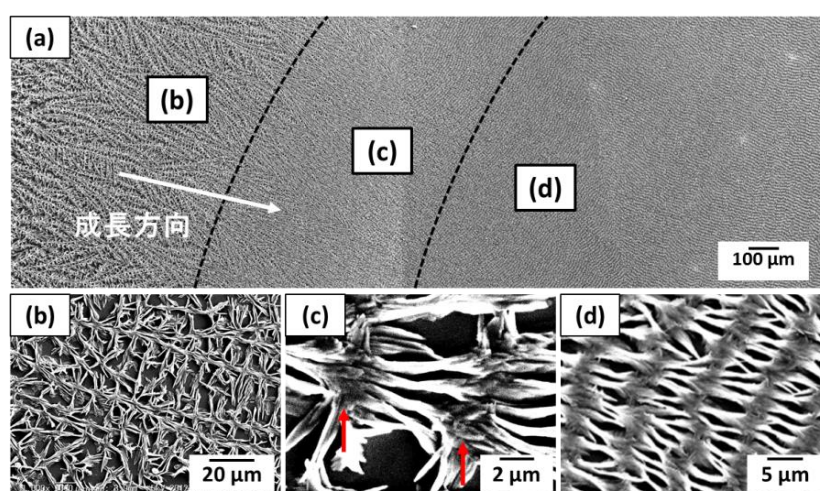


Fig. 4.4.6 ねじれ結晶の成長過程と隣り合う結晶同士の同期を示すSEM像。

ねじれ結晶の位相が同期していない領域から同期している領域への過渡領域(Fig. 4.4.6c)を詳細に観察した。Fig. 4.4.7に示すように、領域IからIIIに向かうにつれて成長方向への枝分かれが増え、結晶密度が増加していた。領域Iでは、ねじれ結晶は太く、隣り合う結晶の間隔は広がっており、ねじれの位相は同期していなかった。領域IIでは、1つの結晶から成長方向に対して枝分かれが生じ、扇型に広がっていた(青枠内)。また、同じ結晶から枝分かれした扇型の領域内ではねじれの位相が同期していたが、異なる結晶から扇型に広がった領域同士のねじれ結晶の位相は同期していなかった。領域IIIになると枝分かれが進み、隣り合う結晶の間隔がさらに密になっていた。この領域になると異なる結晶から扇型に広がったねじれ結晶においても位相が同期していた(赤枠内)。ここでは、隣り合うねじれ結晶が同期する現象には結晶のサイズ・間隔が密接に関わっている。各領域における結晶の幅・間隔をTable 4.4.1に示す。この結果から、ねじれが揃うには結晶が十分近づく必要があることがわかる。隣り合う結晶が近づくと、それぞれの結晶の成長方向に存在する隣り合う濃度場が互いに干渉し、成長先端近傍の過飽和度の振動の位相が揃う事で、ねじれの位相も揃うと考えられる。

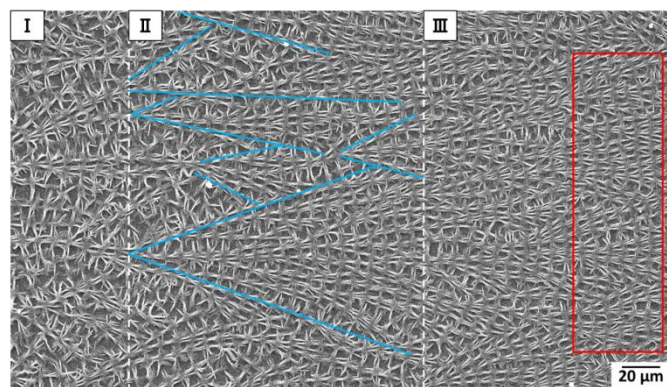


Fig. 4.4.7 過渡領域におけるねじれ結晶の枝分かれと位相の同期を示す SEM 像。

Table 4.4.1 ねじれ結晶の幅と結晶同士の間隔。

	I	II	III
結晶の幅 (μm)	2.68 ± 0.38	2.51 ± 0.30	1.93 ± 0.15
結晶の間隔 (μm)	7.99 ± 2.82	6.62 ± 2.39	2.68 ± 0.55

4.4.2. ねじれ成長の同期現象のメカニズム

3章では対称性の高い樹枝状結晶を用いた様々な2次元パターンを作製したが、前節に示した通り、らせん状に成長するモードをもった樹枝状結晶を用いることで、さらに多様な形態の2次元パターンの作製することが出来た。

本節ではらせん状成長を伴う2次元パターンの形成について考察を行う。茨城らによる位相シフト干渉計を用いた、ゼラチンマトリクス中における二クロム酸カリウムのねじれ成長先端近傍の濃度場のその場観察によれば、成長先端には半径数百 μm の濃度場が存在しており、成長先端近傍の濃度は過飽和度100%（溶解度の2倍に相当する）付近で振動していることが確認された^[4-2]。また、成長先端が過飽和度100%付近を超える環境にあるときには、ねじれを伴う粒界を形成する不均一核生成が起こった。立方晶系でみられるような傾角粒界の形成により直交型から湾曲型へと変化する境界や、ねじれ粒界の形成によりねじれ結晶が形成されるようになる境界には、それぞれに対応した臨界過飽和度が存在すると考えらる。この濃度場の振動と臨界過飽和度をもとに、枝分かれ成長が同期する原因を検討する。Fig. 4.4.7に示したように、領域Iから領域IIに移る際にねじれ結晶は成長方向に対して枝分かれを始め、部分的にねじれの位相が揃いはじめる。Fig. 4.4.8左図に示すよう

に、枝同士の距離が濃度場の半径にあたる数百 μm 以上あれば、それぞれの枝はそれぞれの濃度場の濃度振動の位相によりねじれを形成する。枝分かれが進み、Table 4.4.1 に示すように各枝の成長先端の距離が近づくと、それぞれの形成する濃度場が重なりを持ち始めるために、濃度振動の位相が同期し始める。このため Fig. 4.4.7 に示す領域 II では所々でねじれの位相も揃いはじめる。さらに枝分かれが進み、Fig. 4.4.7 に示す領域 II では Fig. 4.4.8 右図のように、それぞれの濃度場が干渉して一体化する。これによって、全ての成長先端が同一の濃度振動の位相を持つ濃度場で成長することになり、ねじれの位相が揃うと考えられる。Fig. 4.4.7 の領域 III よりも同期が進行している Fig. 4.4.6d において、全ての枝が平行になっていることから、この同期現象が起こる領域においては、硝酸バリウムにおける「湾曲」に相当する傾角粒界も同時に形成されていると考えられる。以上より、気流による乾燥促進によって成長速度を高めると、高過飽和環境によって分岐が高密度におこり、隣接する成長先端の濃度場が相互干渉によって合一するため、広範囲においてねじれが同期して成長した周期構造が形成されると考えられる。

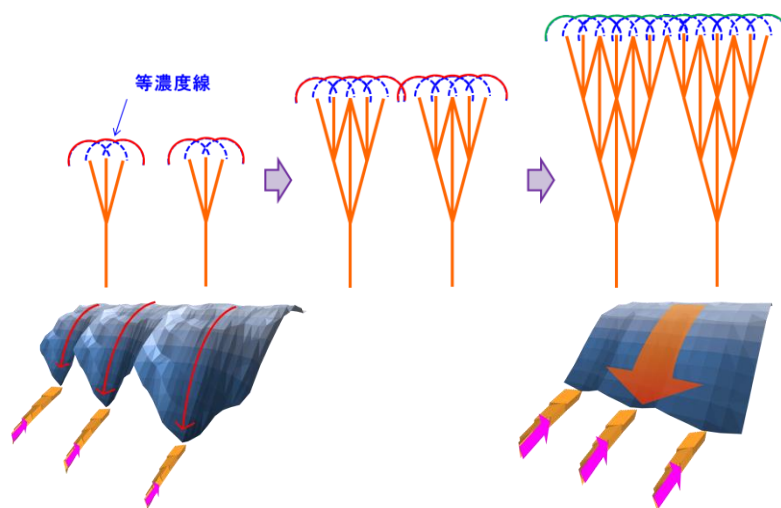


Fig. 4.4.8 (上)枝分かれと濃度場の干渉と(下)濃度場の干渉による一体化の模式図。

4.4.3. ねじれ結晶のバンド状周期構造による回折現象

結晶成長による周期構造の作製とその応用として、バンド状周期構造による光の回折現象を検討した。ねじれ結晶によるバンド状周期構造の向きがそれぞれ異なる 2 次元マイクロパターンの SEM 像とそれにレーザーを照射した際にスクリーンに映った像を Fig. 4.4.9 に示す。バンド状周期構造の向きに対して垂直にレーザー光が回折していることがわかる。ここで、Bragg の回折条件 $d \sin \theta = n\lambda$ (d はバンドの間隔、 θ は入射光と回折光の成す角、 λ は光の波長) が成立すれば、バンド状周期構造が回折格子の役割を果たしていることになる。レーザーが回折した距離約 9 mm、試料からスクリーンの距離 100 mm、 $n = 1$ 、 $\lambda = 650$ nm を Bragg の式に代入すると $d = 7.25 \mu\text{m}$ と算出された。これは実際のバンド状周期構造の間隔約 $7 \mu\text{m}$ (ヘリカルピッチの半分) とほぼ一致しており、ねじれ結晶の同期したねじれ周期によるバンド状周期構造によって光の回折が起こっていると考えられる。また、硝酸バリウム直交型における干渉パターンのような、成長方向に配向した枝同士による光の干渉は強く現れなかった。

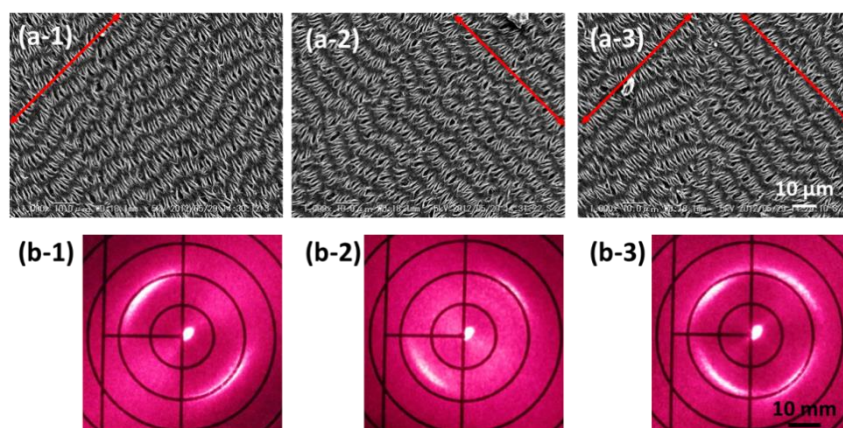


Fig. 4.4.9 ねじれ結晶によるバンド状周期構造へのレーザー照射 ($[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 10 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$, $[\text{PAA}] = 10 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3 \text{ water}$)。 (a-1,2,3) 使用したバンド状周期構造の SEM 像、 (b-1,2,3) スクリーンに投影された回折光。

4.4.4. らせん結晶のバンド状周期構造による構造色

4.4.3.において、ねじれ結晶から形成されたバンド状周期構造によって光の回折が起こっていることが明らかとなった。そこで、本項目ではねじれ結晶によるマイクロパターンの新規機能の開拓として、光の回折を利用した構造色材料への応用を検討した。

ねじれ結晶によるバンド状周期構造が存在する領域に白色光を角度変化させて入射させると、Fig. 4.4.10 に示すような構造色が観察された。入射光の角度と方向によって構造色は異なっており、バンド状周期構造によって角度依存性の回折光が見られた。

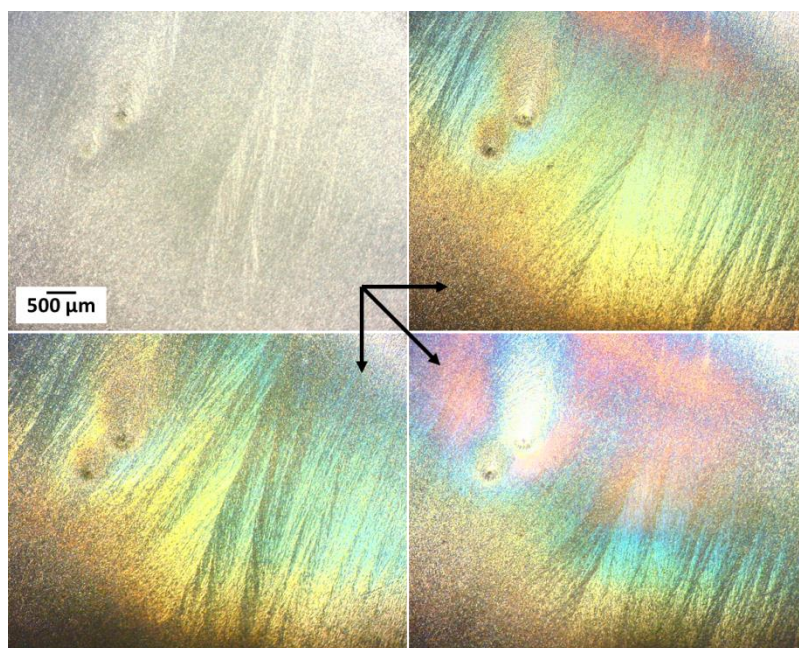


Fig. 4.4.10 バンド状周期構造存在領域における構造色を示した写真。

バンド状周期構造による角度依存性の構造色が観察される角度範囲を検討した。Bragg の回折条件 $d \sin \theta = n\lambda$ に、バンド状周期構造の間隔 $d = 7 \sim 8 \mu\text{m}$ 、可視光範囲を $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 750 \text{ nm}$ 、 $n = 1$ を代入すると、回折光が観察される角度範囲は $2.85^\circ \leq \theta \leq 6.15^\circ$ となる。この角度範囲において光学顕微鏡および検出器によって角度依存性の回折光の観察とスペクトルの測定を行った。バンド状周期構造が存在する領域に光を入射し、光学顕微鏡を傾けた際の画像とスペクトルを Fig. 4.4.11 に示す。Fig. 4.4.11a に示すように、バンド状周期構造が存在する領域では $3 \sim 7^\circ$ の角度範囲で角度依存性の構造色が確認された。さらに、Fig. 4.4.11b に示すように、 $3 \sim 7^\circ$ のスペクトルのピークと実際に観察される構造色は一致した。以上の結果から、ねじれ結晶成長によって形成されたバンド状周期構造が角度依存性の構造色を発現する新規な光学材料としての可能性が示された。

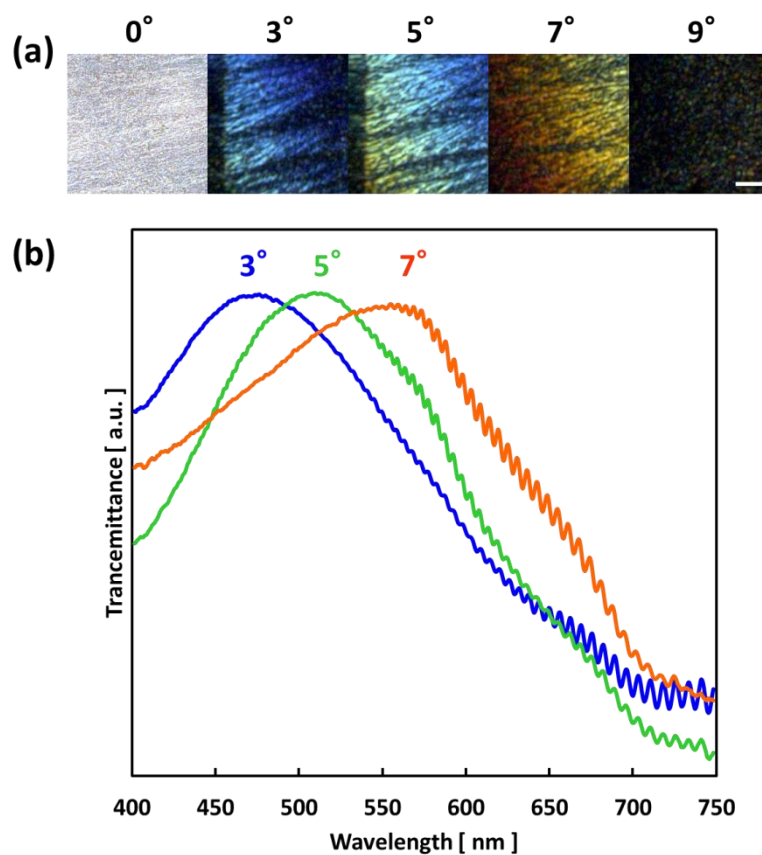


Fig. 4.4.11 バンド状周期構造による構造色の角度依存性。(a) 光学顕微鏡像 (スケールバー : 20 μm)、(b) 透過光スペクトル。

4.5. キャスト法による硫酸銅五水和物の成長制御とパターン形成

4.5.1. 高分子マトリクス中におけるマクロなねじれ状態の形成

4.4.では、三斜晶の二クロム酸カリウム結晶のねじれ成長を2次元的に展開することによってバンド状周期構造が得られることが示された。他の三斜晶結晶においてもねじれ成長が生じれば、その制御によって多様なマイクロパターンの形成が期待できる。ここでは、三斜晶系結晶として硫酸銅五水和物を選択し、ゼラチンを高分子マトリクスとして結晶成長を行った。硫酸銅五水和物は二クロム酸カリウムに比べて結晶軸の傾きが大きく (Table 4.2.2)、新たなパターンが形成される可能性がある。

硫酸銅五水和物-ゼラチン系では、キャスト法においても、比較的薄い液膜が形成され、マイクロパターンが均一に形成される傾向が見られた。一方、ディップ法では液膜が薄すぎるために有意なパターン形成が見られなかった。そこで硫酸銅五水和物-ゼラチン系ではキャスト法によるマイクロパターンの作製を検討することとした。二クロム酸カリウムのらせん状結晶成長は、天然高分子マトリクス中では右巻き優先であったが、硫酸銅五水和物をゼラチン中で成長させた場合も同様に、右巻き:左巻き=3:7で左巻きが優勢であった。この偏りは、結晶面に対するキラル分子の吸着特性の起因するものである。

第3章における硝酸バリウムのキャスト法によるパターン形成と同様に、キャスト法では容器内の位置によって形成されるパターンが異なる。容器中心部では、核生成が生じ、比較的速い結晶成長によってマイクロパターンが形成される。一方、中間部及び外周部では比較的遅い結晶成長によって、マクロパターンが形成される。ここでは、多面体単結晶の形状を解析した後、マクロパターン及びマイクロパターンのそれぞれについて検討を進める。

(1)結晶面の検討

ねじれ状態の観察に先立ち、温度変化法によって多面体単結晶を作製し、その構造解析を行った。二クロム酸カリウム等のらせん状構造の構成ユニットは特定の結晶面の法線を中心に一定の角度ずつ回転するようにならずに双晶を形成し、ねじれ状態を形成している。このことから硫酸銅五水和物においても同様に多面体結晶に着目し、露出しやすい安定面を調べた。前駆溶液に仕込むゼラチンの濃度が低い系(0~0.1g / 100 g water)において、温度変化法によって結晶成長させると Fig. 4.5.1a に示すような多面体結晶が得られる。Fig. 4.5.1a の①が指し示す上面および、②の指し示す側面の XRD パターンを測定すると、Fig. 4.5.1c,d にそれぞれ示すように①は(110)面、②は(01-1)面であった。

XRD の結果より、硫酸銅五水和物の多面体結晶は主として(110)、(01-1)面ともう一つの面に囲まれており、(110)面、(01-1)面が作る稜線は[-111]に平行な線であることがわかる。Fig. 4.5.1a における(110)面の鋭角の角度は、およそ 55°であった。(110)面の(01-1)面と接する側の辺は[-111]であることから、(110)面に含まれると同時に[-111]ベクトルと約 55°の角を形成するもう片方の辺は[001]、すなわち c 軸である ([-111] と c 軸の成す角は 55.38°である)。

これらのデータと形態観察との一致から Fig. 4.5.1a に③で示す面は(010)面である。以上より、Fig. 4.5.1b に図示するように、硫酸銅五水和物の安定な成長形は (110)、(01-1)、(010)面に囲まれている。

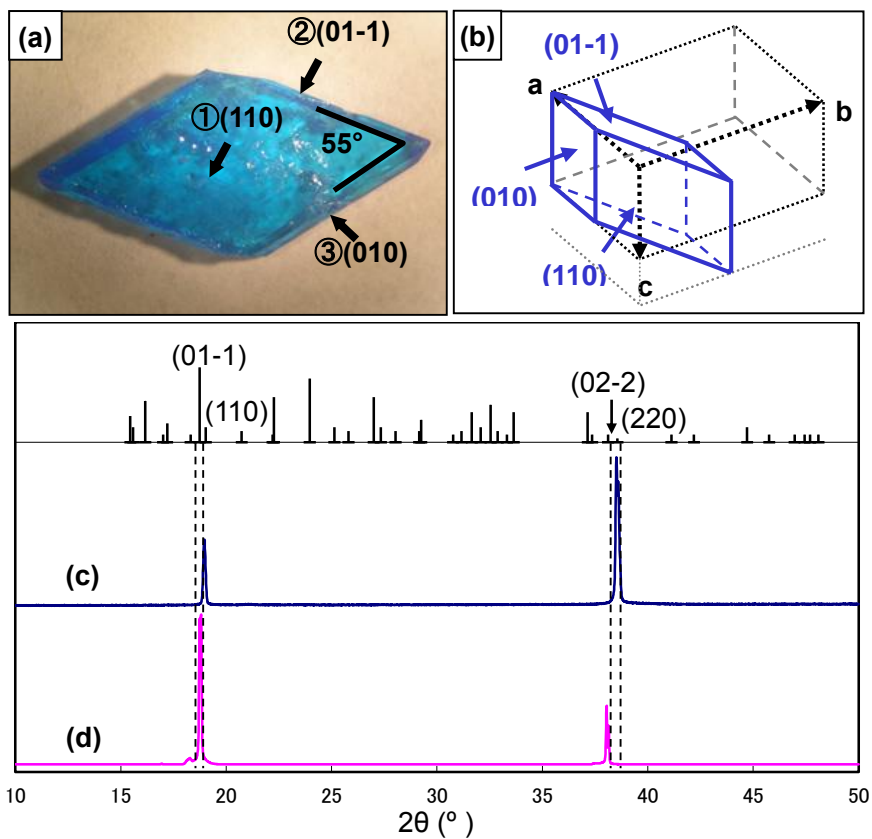


Fig. 4.5.1 硫酸銅五水和物の多面体単結晶の構造。(a)多面体単結晶の写真(長い対角線が約1 cm)、(b)多面体単結晶の模式図、(c)(a)における①面の XRD パターン、(d)(a)における②面 XRD パターン。

(2)キャスト法によるマクロなねじれ状態の形成

前述のような成長形をもつ硫酸銅五水和物を薄いゼラチンマトリクス中で成長させると、容器の中間部及び外周部において、Fig. 4.5.2a~g に示すような外観をもつミリメートルスケールのマクロパターンが形成した。マクロパターンの作製条件を $R_G (= [\text{gelatin}] / [\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}])$ で表すと、Fig. 4.5.2a から Fig. 4.5.2e の順に R_G が大きい。ゼラチン濃度の低い $R_G = 0.02$ では直線状パターンが得られた(Fig. 4.5.2a)。ゼラチン濃度が僅かに大きくなった Fig. 4.5.2b($R_G = 0.03$)では大きな湾曲パターンが得られた。ゼラチン濃度が高くなるにつれて、湾曲の曲率や枝の太さは小さくなる傾向がみられ、 $R_G = 0.17$ では Fig. 4.5.2c に示すように、曲率の小さな湾曲が同期して成長し、蛇行パターンを形成している。さらにゼラチンの濃度比率が大きくなると Fig. 4.5.2d のように、同期成長は局所的にしかみられなくなるが、蛇行形態が交差しているような形態がみられる($R_G = 0.33$)。さらに高分子密度が高い領域では、ランダムな分岐をもつパターンが得られた(Fig. 4.5.2e, $R_G = 0.5$)。

これらのマクロパターンには、第 3 章の硝酸バリウムでみられたマイクロメートルスケールの湾曲とは違い、湾曲やうねりのような様々な形態が含まれている。これらのマクロパターンのうち、Fig. 4.5.2a,b,e は遅い成長で形成されたパターンで、Fig. 4.5.2c,d は速い成長で形成されながらバンド状周期構造を含むマクロパターンが得られている。前述した同期成長が Fig. 4.5.2c にも見られるのは、このマクロパターンが速い成長によって形成されたためである。

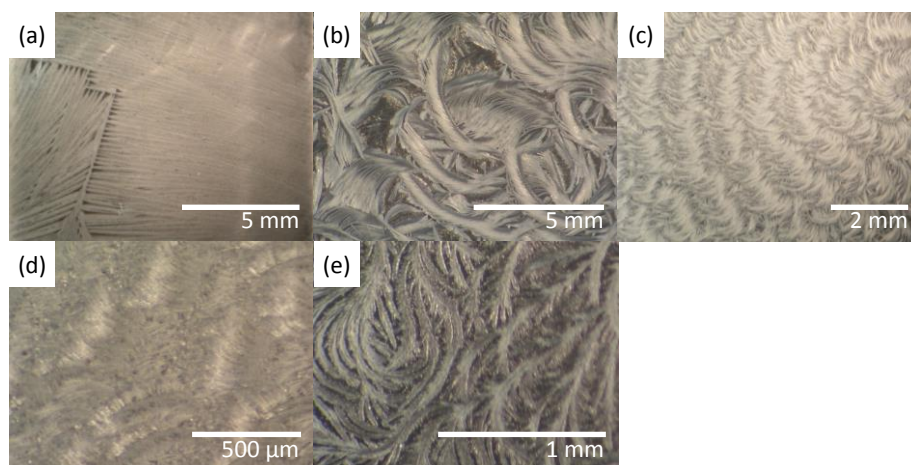


Fig. 4.5.2 硫酸銅五水和物のマクロパターンの光学顕微鏡写真。(a)直線状パターン($R_G = 0.02$)、(b)曲率の大きな湾曲パターン($R_G = 0.03$)、(c,d)バンド構造を含む蛇行パターン(c: $R_G = 0.17$, d: $R_G = 0.33$)、(e)ランダム分岐パターン($R_G = 0.5$)。

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, pp 4397–4402. Copyright 2012 American Chemical Society.)

4.5.2. 高分子マトリクス中におけるマイクロパターンの形成

容器の中心部においては、マイクロメートルスケールのパターン（マイクロパターン）が形成した。ここでは比較的速い成長によって形成されるマイクロパターンについて検討する。

Fig. 4.5.3 には、マイクロパターンの条件($R_G = [\text{gelatin}] / [\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$)と SEM を示す。硫酸銅五水和物濃度とゼラチン濃度によって、(a)直線状規則的樹枝状パターン($R_G = 0.0013$)、(b)曲率の大きな湾曲樹枝状パターン($R_G = 0.02$)、(c)蛇行した樹枝状パターン($R_G = 0.067$)、(d)格子状パターン($R_G = 0.13$)、(e)密集分岐パターン($R_G = 0.4$)が得られた。これらのマイクロパターンと形成条件との関係を Fig. 4.5.4a に示す。また、Fig. 4.5.4b に代表的なマイクロパターンの XRD プロファイルを示す。XRD 測定では、基板に 2 次元的に広がったものをそのまま基板ごと測定した。i-iv のそれぞれのピークはいずれも硫酸銅五水和物に帰属された。(i) は直線状パターンを示しており、基板に対して(1-10)面を平行にして方位を揃えた単結晶的な樹枝状結晶で構成されていることがわかる。(ii) は Fig. 4.5.3c のような蛇行パターン、(iii) は Fig. 4.5.3d のような格子状パターン、(iv) は Fig. 4.5.3e のようなランダム分岐パターンの XRD プロファイルを示している。Fig. 4.5.4b より、形態が複雑になるにつれてピークの数が増えていることから、硝酸バリウムにおいて見られたように、基板に対する結晶方位を保ちながら湾曲しているのではなく、ねじれ構造によってこれらのパターンが形成されていることがわかる。また、いずれのパターンにおいても、ICDD における最強ピークが現れないこと、ある程度の規則性を有する格子状パターンまでの XRD プロファイルでは $l \neq 0$ の (hkl)面が現れないか、現れても非常に微弱であることも、これらのマイクロパターンの特徴である。この特徴はマイクロパターンの構造を解析するうえで重要な知見である。

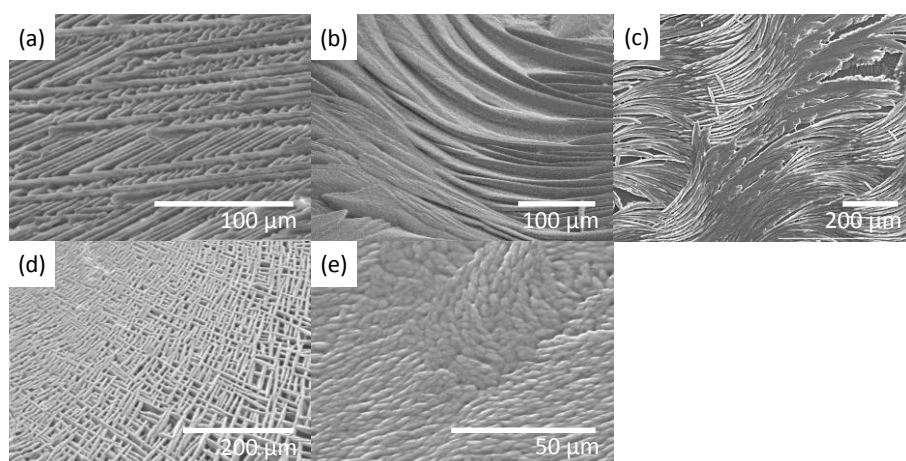


Fig. 4.5.3 硫酸銅五水和物の代表的なマイクロパターンの SEM 像。(a)直線状規則的樹枝状パターン($R_G = 0.0013$)、(b)曲率の大きな湾曲樹枝状パターン($R_G = 0.02$)、(c)蛇行した樹枝状パターン($R_G = 0.067$)、(d)格子状パターン($R_G = 0.13$)、(e)密集分岐パターン($R_G = 0.4$)。

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, pp 4397–4402. Copyright 2012 American Chemical Society.)

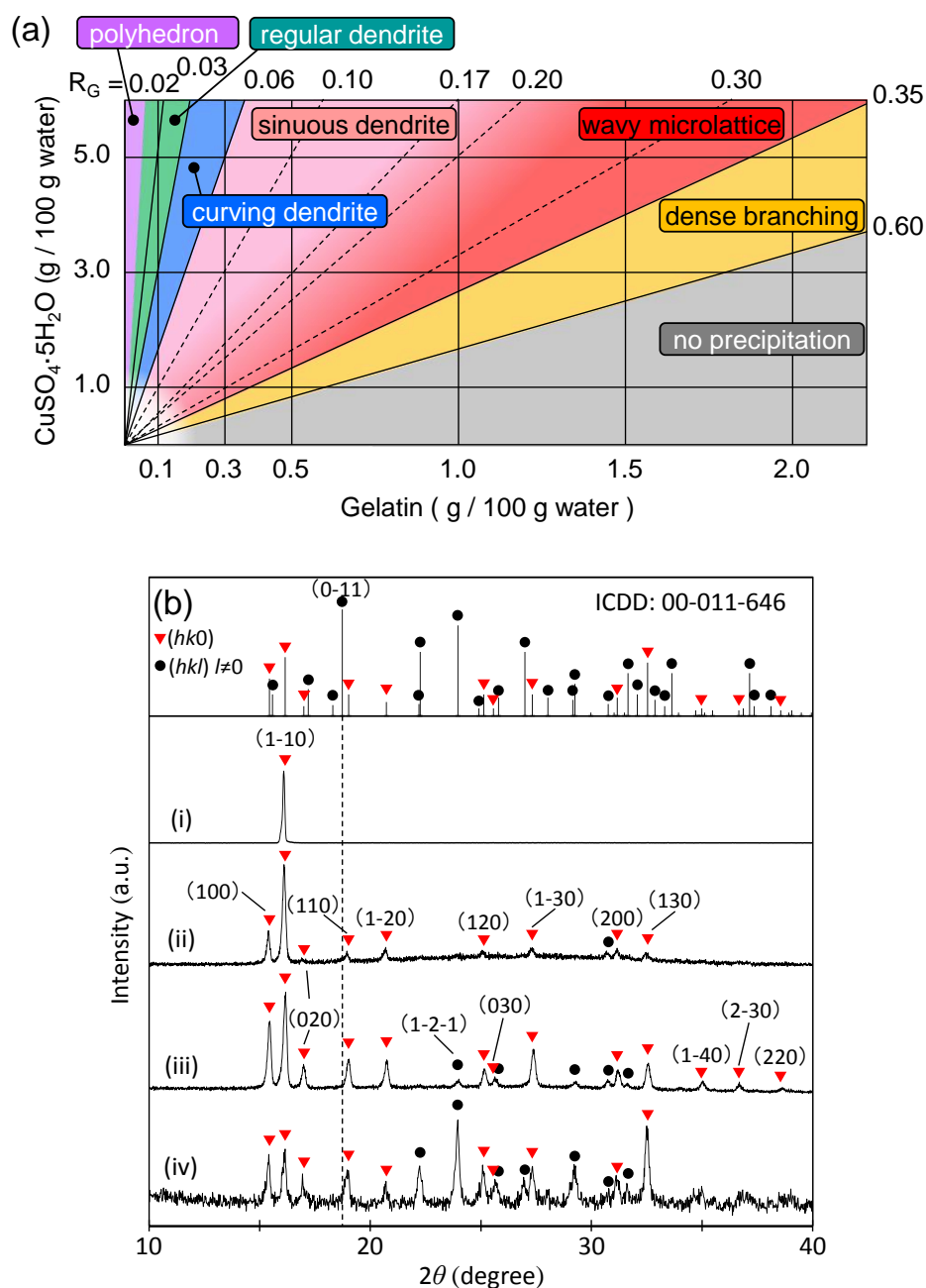


Fig. 4.5.4 硫酸銅五水和物の(a)結晶成長条件と形態との関連($R_G = [\text{gelatin}] / [\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$)。紫：多面体単結晶、緑：直線状規則的樹枝状パターン、青：湾曲のある樹枝状パターン、ピンク：蛇行を含む樹枝状パターン、赤：格子状パターン、黄：密集分岐パターン、黒：析出なし。(b)各形態の代表的な XRD プロファイル。(i) 規則的樹枝状パターン($R_G = 0.002$)、(ii)蛇行を含む樹枝状パターン($R_G = 0.1$)、(iii)格子状パターン($R_G = 0.2$)、密集分岐パターン($R_G = 0.4$)。(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, pp 4397–4402. Copyright 2012 American Chemical Society.)

4.5.3. マイクロパターン形成における結晶成長のその場観察

マイクロパターンの構造の緻密さと成長速度の関係を調査するために、硫酸銅五水和物の結晶成長のその場観察を行った。Fig. 4.5.5 には蛇行成長の経時変化を示す。(a~c)は、局所的に格子状の構造を形成し始める蛇行成長の様子である。成長速度はおよそ $440 \mu\text{m/s}$ であり、このときの蛇行の周期はおよそ $950 \mu\text{m}$ である。(d~f)では格子状構造は形成しない蛇行成長の様子を示している。この時の成長速度はおよそ $200 \mu\text{m/s}$ であり、蛇行の周期はおよそ $1560 \mu\text{m}$ である。硝酸バリウム-ポリビニルアルコール系のその場観察では、マイクロパターンの形成には $100 \mu\text{m/s}$ 以上の速い結晶成長が必要であるとの結果が得られたが、本系においてもマイクロパターン形成時の速度のオーダーは同一であった。また、速度が速いほどマイクロパターンの構造が緻密な物になる傾向も同一であった。このことから、マイクロパターンを制御するうえ、成長速度がおよそ $100 \mu\text{m/s}$ 以上であることはある程度の普遍性をもった指標であると考えられる。また、ニクロム酸カリウムの系で同期成長が起こる場合の成長速度も、およその見積もりで $700 \mu\text{m/s}$ 以上あり、速い成長時の分岐の緻密さが求められるという4.4.2.の考察とも合致する。以上より、マイクロパターンの形態を制御する上で成長速度のコントロールは非常に重要であり、濃度条件および $100 \mu\text{m/s}$ 以上の成長速度のコントロールによってマイクロパターンの構造を作り分けられることが示唆される。

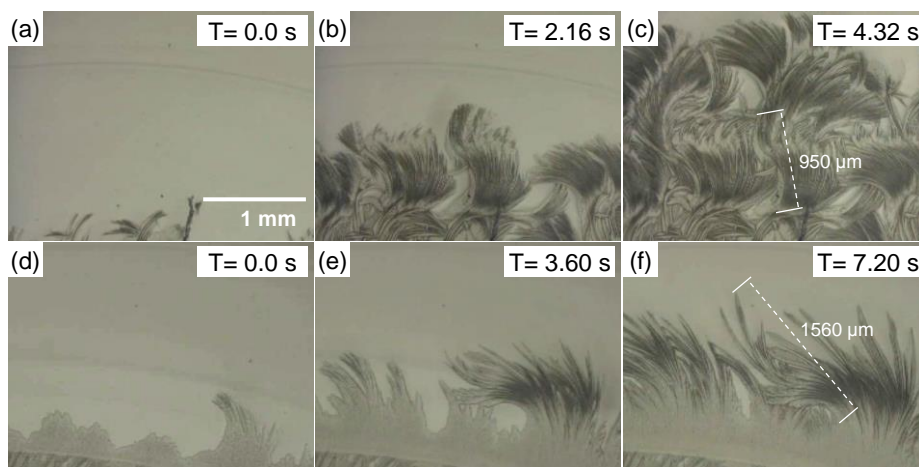


Fig. 4.5.5 硫酸銅五水和物の蛇行成長のその場観察。(a~c) 成長速度が $440 \mu\text{m/s}$ のとき、蛇行の周期はおよそ $950 \mu\text{m}$ である。(d~f)成長速度が $200 \mu\text{m/s}$ のとき蛇行の周期はおよそ $1560 \mu\text{m}$ である。(スケールはいずれも(a)に示すものと同一である。)

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, pp 4397–4402. Copyright 2012 American Chemical Society.)

4.5.4. 双晶形成面に関する検討

速い成長で形成される湾曲パターンや蛇行パターン形態は、リボン状の樹枝がねじれることで形成している(Fig. 4.5.6a)。後述の格子状パターンの中にもリボン状の樹枝がねじれている様子が確認でき、蛇行パターンや格子状パターンの形成にはねじれ成長が関わっていることがわかる。

速い成長時にどのようにして蛇行状パターンや格子状パターンが形成されるのかを詳しく調査するために、ねじれ形態の形態観察及び各形態の XRD パターンから、ねじれ形態の構造の解析を行う。Fig. 4.5.6a,b に示す SEM 像には、湾曲している枝が小さなユニットの積層によって形成されている様子が見られる。4.3.1. で示したニクロム酸カリウムのねじれ形態と同様に、硫酸銅五水和物においてもユニットとなる結晶が一定角度ずつ回転しながら積層することでねじれ形態が構成されていた。

Fig. 4.5.4b に示した直線状パターンからランダム分岐パターンまでの各形態に対応する XRD パターンより、形態が直線状からねじれ状、ランダム分岐へ複雑化するにつれて現れるピークの数が増えており、形態の変化にともなってユニット結晶が様々な方位をとれるようになっていくことがわかる。

本研究のマイクロパターンは基板上に 2 次元的に展開していることから。結晶の成長方向は基板表面に対して常に平行に近い状態に制限される。したがって成長方向に対して垂直に近い結晶面の回折ピークは、基板ごと測定した XRD プロファイルには現れにくくなる。この観点から Fig. 4.5.4b の XRD プロファイルをみると、格子状パターンまでの形態では(*h*10)面、つまり *c* 軸の指数を持たない面に帰属されるピークが主であり、(*h*1*k*)(*k* ≠ 0)で表されるピークは、形態に規則性が失われたランダム分岐パターン状態において多く見られる傾向にあった。

もう一つの特筆すべき特徴は、ICDD における最強ピークである(0-11)面のピークがランダム分岐パターンにおいてすら観測されない事である。(0-11)面と *c* 軸の成す最も鋭角な角度はおよそ 55°である。従って、基板上を 2 次元的に *c* 軸方向に成長しながらパターン形成をするとき、最強ピークを示す(0-11)面は基板とは平行にならない。

以上の結果から、硫酸銅五水和物の成長方向は *c* 軸方向であると考えられる。硫酸銅五水和物の安定な成長形(Fig. 4.5.1b)を構成する面のうち、成長方向に現れやすい面は(01-1)面であり、樹枝状成長した枝の側面に現れやすいのは(010)、(110)である。これら(010)および(110)のピークは結晶のねじれが起こった場合には必ず現れていることが確認される。

c 軸方向へと結晶が成長し、(01-1)面で回転しながら積層してねじれ構造を形成されているとして 3D モデルを Fig. 4.5.6c のように作成した。この時の回転角度は、ねじれが 90°回転するまでのユニットの数からおおよそ 2.5°であると見積もった。視点を調整することで、このモデルは実際の SEM 像の形態と一致した。

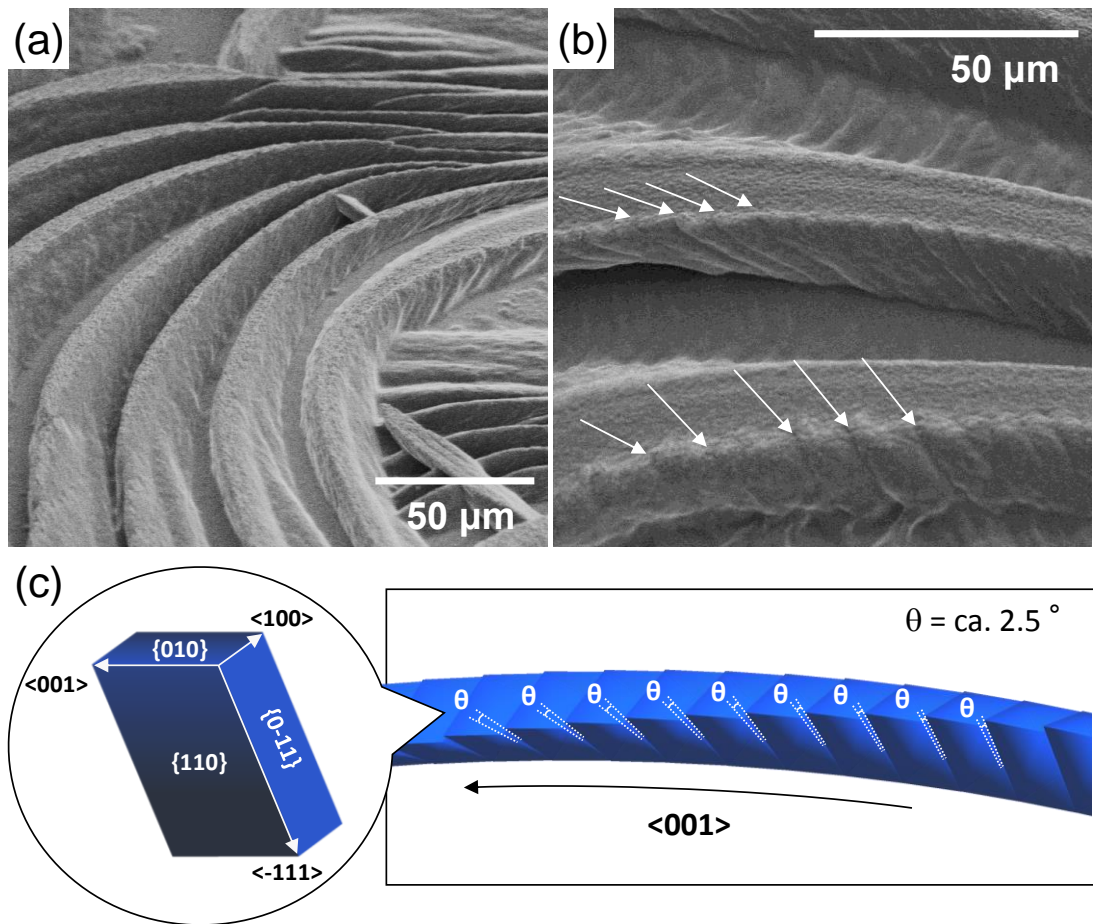


Fig. 4.5.6 硫酸銅五水和物の蛇行パターンを構成する枝の(a,b)SEM 像および(c)模式図。(a,b: $R_G = 0.20$)

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, pp 4397–4402. Copyright 2012 American Chemical Society.)

4.5.5. 蛇行パターン・格子状パターンの構造解析

蛇行や格子状の形態をもつ特徴的なパターンは、二クロム酸カリウムの系では見られず、硫酸銅五水和物特有のものである。二クロム酸カリウムに比べて、硫酸銅五水和物の単位格子(Table 4.5.2)の各軸は大きく傾いており、Fig.4.5.1a,b のように結晶の安定面から切り出される成長形についても大きな傾きをもつ。このような傾きの大きな構造が蛇行や格子状のパターン形成に関係していると考えられる。以下では、硫酸銅五水和物に特有な蛇行パターンおよび格子状パターンの構造を解析し、大きな傾きをもつ結晶の形との関連を議論する。

(1) 蛇行パターンの構造解析

4.5.4.で議論したように、樹枝状結晶が c 軸方向に成長する際には成長の方向には安定な面の一つである(0-11)面が存在し、この面でねじれ双晶を形成している。この面に着目して、ねじれを構成する各ユニットのうち、隣り合う2つのユニットの関係を考える。Fig. 4.5.7e のように xyz 軸の直交座標をとり、(0-11)面を xz 面と平行になるように配置する。隣り合う2つのユニットを y 方向からみると、Fig. 4.5.7f に示すように c 軸方向への成長によるユニットの厚さによってユニットの中心座標が xz 面内で大きくずれる。続いてユニットが双晶の形成によって回転を起し、 xz 面内の c 軸の成分が方向を変える。このユニット間の平行移動と回転が連続的に積層させると Fig. 4.5.7e,g に示すようなコイル状の形態となる。しかし、本実験では成長場となるゼラチンマトリクスは2次元的に薄く広がっている。このため、3次元的なコイル状の形態は2次元的に抑えつけられる。コイル状の形態が2次元の制限を受けた場合の形態を Fig. 4.5.7e,h に示す。結晶構造に大きな傾きをもつ硫酸銅五水和物のねじれ形態は xy 平面上で y 軸を中心に蛇行した形態として投影される。

このような蛇行成長が、ある成長速度に達して同期成長をおこしたときに Fig. 4.5.7a,c のような連続して周期的な蛇行パターンを形成し、同期成長に至らない場合には Fig. 4.5.7b のようなランダムな蛇行が含まれるパターンとなる。

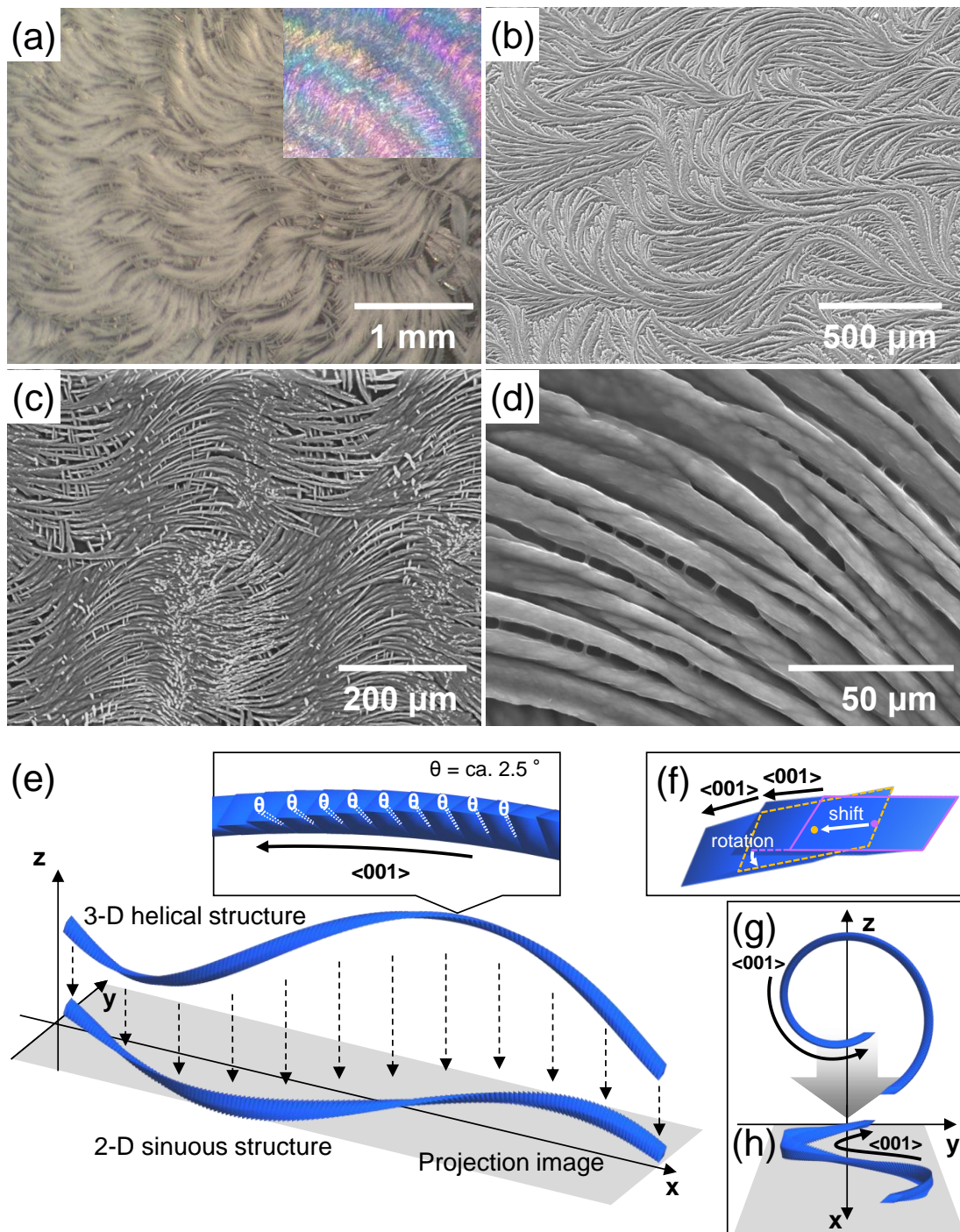


Fig. 4.5.7 硫酸銅五水和物の蛇行パターン。(a)光学顕微鏡および偏光顕微鏡写真。偏光顕微鏡写真では、蛇行にともない結晶の方位が周期的に変化していることがわかる($R_G = 0.17$)。(b~d) SEM 像(b: $R_G = 0.33$, c: $R_G = 0.067$, d: $R_G = 0.10$)。(e~h)硫酸銅五水和物のねじれ形態および蛇行形態の 3D モデル図。

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, pp 4397–4402. Copyright 2012 American Chemical Society.)

(2)格子状パターンの構造解析

R_G 値がさらに高く、成長時の過飽和度が高い条件では、Fig. 4.5.3d や Fig. 4.5.8a,c に示すような格子状パターンが形成される。通常、2 次元的に成長したパターンでは樹枝状結晶の枝同士で衝突したり、先行した枝の析出で溶質の枯渇が起こって成長が止まるため、格子状のように枝同士が交差するような形態は得られない。しかし、硫酸銅五水和物の格子状パターンでは、枝同士が編み込まれるかのような、複雑な形態を示している。

硫酸銅五水和物のねじれ構造は、Fig. 4.5.7g に示すように、大きな回転半径をもっていると考えられる。そのため、マトリクス中でねじれを形成するためには、成長場にある程度の厚さが必要である。従って、ディップ法において、液膜が薄すぎるために有意なねじれパターン形成が見られなかったと考えられる。

ねじれが大きな回転半径をもって形成される場合、枝の上下に成長可能な領域が残る。ねじれが分岐して形成される枝がこの上下の隙間を利用して伸長すれば、成長は停止しない。このような枝同士が上下に交差した構造によって格子状パターンが形成されると考えられる。

格子状の構造を形成するためには互いに蛇行する枝から直交する方向への分岐が必要である。しかし、この枝のねじれも c 軸方向への成長により形成されるものでなければ、格子状パターンにおいても ($h10$) 面が主要なピークであるという Fig. 4.5.4b の XRD プロファイルに矛盾する。蛇行パターンから格子状パターンへと移行する中間域を観察すると、Fig. 4.5.8b のように、蛇行する枝に対して垂直に分岐が起こっていることがわかる。Fig. 4.5.1b の安定形をもとにするとき、Fig. 4.5.8b のような形状は結晶方位を揃えた分岐では得られなかった。したがって、この分岐はねじれた枝の側面に双晶が発生することで形成していると考えられる (Fig. 4.5.8d)。そしてこの分岐双晶が c 軸方向へ Fig. 4.5.8b のように成長することで、格子状パターンを形成していると考えられる。

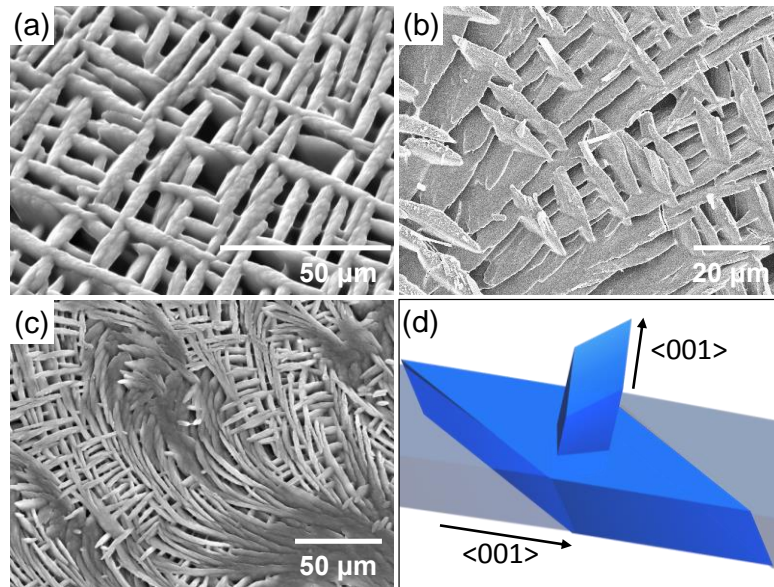


Fig. 4.5.8 硫酸銅五水和物の格子状パターン(a~c)SEM 像と分岐双晶の(d)3D モデル図。
 (a)格子状パターンの SEM 像($R_G = 0.13$)、(b)分岐双晶の形成初期の SEM 像($R_G = 0.1$)、(c)格子状パターンの形成初期の SEM 像($R_G = 0.2$)、(e)分岐双晶の模式図。なお、a~c は説明に適した部分的な SEM 像を採用しているため、マイクロパターン全体の形成条件の傾向(Fig. 4.5.4a)とは必ずしも一致しない。

(Reprinted with permission from *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, pp 4397–4402. Copyright 2012 American Chemical Society.)

4.6. 結論

二クロム酸カリウムや硫酸銅五水和物のような三斜晶系結晶を高分子マトリクス中で成長させると、ねじれ形態が形成される。これは高分子マトリクスが作り出す拡散律速条件において傾いたユニットが一定角度で回転しながら積層される結果である。ねじれ成長の原因については、茨城ら^[4-2]の成長先端のその場観察から、拡散場における濃度振動と周期的な二次元核生成が関与することが示された。しかし、その詳細についてはさらなる検討が必要である。

本研究では、ねじれ成長を利用した 2 次元マイクロパターン形成を検討した。立方晶系では、結晶系に由来する 4 回対称の規則的樹枝状パターンやランダムな分岐樹枝状パターンが得られたが、濃度振動などによる周期的な 2 次元マイクロパターンは見いだせなかった。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に成功した。これは、ねじれ成長において分岐と微細化が進行し、成長先端の濃度場が合一した結果、ねじれの位相と周期が一致した同期成長が達成されたためである。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。

三斜晶系の硫酸銅五水和物を、ゼラチンを高分子マトリクスとしてキャスト法により成長させることで、新規なパターンの構築を試みた。高分子と硫酸銅五水和物の濃度比によって、規則的樹枝状パターン・湾曲を含む樹枝状パターン・蛇行を含む樹枝状パターン・格子状パターン・密集分岐パターン等の多様なマイクロパターンが得られた。特に、蛇行を含む樹枝状パターンと格子状パターンは、立方晶系では得られない新規なパターンであり、ねじれ成長という新たなモードによる特徴的な構造である。蛇行を含む樹枝状パターンでは、条件により同期現象が見られ、二クロム酸カリウムと同様のバンド状周期構造が得られた。また格子状パターンは、ねじれ形態が複雑に編み込まれた構造であり、特異ならせん状の成長モードがパターン形成の重要な要素であった。

第 3 章で示したように、マイクロパターンを形成するためには、約 $100 \mu\text{m} / \text{s}$ 以上の高速な結晶成長が必要である。上記のようなねじれモードを含む特異なマイクロパターンの形成においても、同様な高速な結晶成長が必要であった。このことから、マイクロパターン形成の条件は、結晶系に関わらず一般化できる可能性が示唆された。

第5章 総括

高分子マトリクス中において成長する結晶は環境に依存して多様な形態を発現する。本研究では、基板上に展開した薄層高分子マトリクス中における結晶成長を利用して、様々なパターンを形成させるための制御方法を検討し、簡便な方法で広範囲に均一なパターン作製の方法の確立を目指した。ここでは、結晶としては最も対称性の高い立方晶系と最も対称性の低い三斜晶系を選択し、吸着による結晶形態への影響が少なく、溶液中のイオンの拡散の抑制が主な働きとなるような高分子をマトリクスとして用いて、汎用的なパターンの形成プロセスの開発と形成メカニズムの解析をおこなった。

立方晶系の硝酸バリウムでは、結晶成長で形成する樹枝状パターンが最も単純である。そこで、硝酸バリウムとポリアクリル酸の系を用いて、溶液濃度や液相の膜厚及び乾燥速度が、結晶の形態およびサイズに与える影響を調査した。また、得ら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。キャスト法により、ミリメートルスケールのマクロパターンとマイクロメートルスケールのマイクロパターンの形成を観察し、高分子マトリクス濃度・溶質濃度・乾燥条件がパターン形成に与える影響を調べた。その結果から均一なマイクロパターンを広範囲に形成するためには、100 $\mu\text{m/s}$ 以上の速い成長を均一に実現する必要があることを明らかにし、そのために液膜の膜厚コントロールと高速な結晶成長が可能なディップ法が有効であることを見出した。ディップ法を用いることで、高分子濃度と引き上げ速度をパラメータとして多様なマイクロパターンを広範囲で再現性良く形成することが可能であった。塗布溶液が比較的厚い条件では方位を揃えた規則的樹枝状パターンが得られ、塗布溶液が薄い条件では湾曲を含む樹枝状パターンが得られた。塗布溶液の膜厚が小さいと溶媒の蒸発に伴う高分子濃度の上昇が速いため、結晶成長時の高分子濃度は高く、強い拡散律速条件で成長が進行するためである。パターン中の湾曲した樹枝は、単結晶形成時と多結晶形成時の中間の比較的弱い拡散律速条件において、成長方向 $\langle 100 \rangle$ が向きを逐次的に変化させることで形成されていた。これには、樹枝の成長方向に対する濃度場の非対称的が関与していることが示唆された。

硝酸バリウムとポリアクリル酸のキャスト法によるパターン形成では、液膜厚が大きい場合に、三角形のブロックが規則的に配列したパターンや、ハニカム構造などの3回対称のユニークなパターンを作製することが可能であった。弱い拡散律速条件で、 $\{111\}$ 面が基板に対して平行となる場合、4回対称の立方晶でも3回対称性の成長モードが実現し、特異なパターンが形成されると考えられる。

高分子マトリクス中においては、三斜晶系結晶はねじれ形態を形成する。そこで、三斜晶系結晶を用いて、ねじれという成長モードが加わった場合に形成される新規なマイクロパターンについて調査した。高分子マトリクスとしてポリアクリル酸を用い、二クロム酸カリウムをディップ法で成長させた場合、2次元的なねじれを含むパターンが形成された。特に、成長を速くした条件ではねじれ成長が同期し、特異なマイクロパターンとしてバン

ド状周期構造が得られた。高速な結晶成長では、ねじれ結晶が枝分かれによって細くなり、隣接して成長する結晶が近づいて一定距離以下になると、成長先端に存在する濃度場が干渉して合一し、ねじれの位相と周期が揃った同期して成長が実現すると考えられる。

ゼラチンを高分子マトリクスとして硫酸銅五水和物をキャスト法によって成長させる場合、比較的均一な薄い液膜が得られることから均一なマイクロパターンが形成可能であった。硫酸銅五水和物では、ねじれの周期が大きいためねじれの位相が揃った周期構造は蛇行を含む樹枝状パターンとなった。さらに、ねじれと分岐双晶に起因する格子状パターンが得られた。

結晶成長の制御によって得られた広範囲に均一なマイクロパターンを機能材料へ応用するための手がかりとして、マイクロパターンの光学特性の評価を行った。硝酸バリウム結晶からなる樹枝状パターンにレーザーを照射すると樹枝状パターンの方位に対応して光が異方的に回折することから、マイクロパターンは回折格子の役割を有することがわかった。その回折角度は樹枝状結晶の構造のスケールに依存し、結晶同士の間隔が小さいほど光の拡散距離は長くなった。さらに、二クロム酸カリウム結晶からなるバンド状周期構造にレーザー光を照射したところ、バンド間隔と一致した回折現象を確認した。このような周期構造に白色光を照射した場合、角度に対応した構造色が観察された。これらの結果から、結晶成長の制御によるマイクロパターンは、異方的にコヒーレント光を拡散させる光拡散板や構造色材料として、幅広く応用される可能性があると考えられる。

上記のように、結晶成長は大きな可能性をもつ優れたパターン形成技術になるポテンシャルが明らかとなった。しかし、ディップ法で示された様々なマイクロパターンを機能材料へと応用するためには、解決すべき問題点が多く残されており、さらなる研究が必要である。マイクロパターンの形態制御においては、結晶成長速度に影響をあたえる乾燥速度の制御が重要である。連続的に均一なパターンを作製するには、結晶成長速度と引き上げ速度が一致するような乾燥雰囲気を実現する必要がある。このため、専用の乾燥室の設置が求められる。装置全体としては、乾燥室での結晶成長速度を基本とし、その速度での引き上げによって狙った条件の高分子薄膜マトリクスが形成するように設計すればよいと考えられる。この時の条件策定においては、3.5.および 3.6.において行った、前駆溶液の濃度条件と引き上げ速度による、形成される高分子薄膜マトリクスの厚さやマイクロパターンの形態の変化に関する検討を活用することができると考えられる。また、作成できるパターンのスケールや密度などの自由度を拡大するためには、上記のような専用の乾燥室による最適な乾燥速度の実現の他に、用いる結晶-高分子の組み合わせを適切に選択することが重要であると考えられる。本研究でモデルケースとした硝酸バリウム-ポリビニルアルコール系は、観察・分析の行いやすさを重点に選択したが、目的にあわせて適切な結晶とマトリクスを選択することで幅広い応用が可能である。例えばさらなる微細化を求めるとであれば、結晶の表面エネルギーが小さく樹枝状分岐を起こしやすい組み合わせや、核生成が起こりにくく成長環境の過飽和度を高い状態で維持しやすい組み合わせが望ましいと考

えられる。応用範囲の拡大のためには、マイクロパターンの作製面積の拡大や均一な薄層高分子マトリクス形成に対する制御性の向上が求められる。作製面積の拡大においては、大型の薄膜形成のための装置が必要となる。本研究では、自作の小型ディップコーターを用いたが、熟成室の設置により厳密な振動の除去をしなくても、マイクロパターンの形成に要求される均一な薄膜を形成させることが可能であった。これにより、高分子薄膜マトリクスの形成時には微細な振動を厳密に除去する必要がないため、大型の専用ディップコーターの作製やドクターブレード法などによる大規模な薄膜形成のための装置の開発は比較的容易であると考えられる。ただし、前駆溶液に対する濡れ性が十分でなければ均一な薄層高分子マトリクスを形成させることができないため、溶液と基板の組み合わせを適切に選ぶことや、基板に対しての表面修飾等の処理が必要になると考えられる。適用範囲の拡大においては、本研究で提案されたマイクロパターン形成技術では、結晶成長が高分子マトリクス中で進行するため、マクロに凹凸をもつ表面であってもマイクロパターンで被覆することができる強みがある。円筒形のように引き上げ方向に対して平行な要素からなる立体への適用であれば本研究の技術で実現可能だが、より複雑な立体へ適用するためには、凹凸をもつ基板に対して均一な薄層高分子マトリクスを形成させる技術及びこれを均一に乾燥させる技術がもとめられる。

水溶性の無機結晶によって得られたマイクロパターンは、脆性や潮解性等の性質から、応用へむけた安定性の向上も重要な課題である。例えば、マイクロパターンをポリマーによって転写する方法は、単純でありながら有効な解決法であると考えられる。得られたマイクロパターン上でポリマーを硬化させた後に水による洗浄をおこなえば、マイクロパターンを形成していた無機結晶は容易に除去できる。マイクロパターンの形態自体がもつ光学機能などはポリマーへの転写によっても保存されると考えられる。無機結晶特有の自然環境中での不安定さを解決するという観点では、大気中の成分に影響を受けにくい有機結晶を有機溶媒中で結晶成長させ、マイクロパターンを作製するという方法が考えられる。有機結晶には、物質そのものが機能性を有している例が多く、マイクロパターン化することで新たな機能の発現にも期待できる。有機結晶の物理的安定性に問題がある場合には、前述と同様に、貧溶媒を用いたポリマーによる封止で解決を図ることが可能と考えられる。

特定のマイクロパターンを選択的に形成させることで、さらなる機能の開拓も期待できる。立方晶系の硝酸バリウムのマイクロパターンでは、無数の平行な直線状結晶が配列し、かつ互いの枝同士が接触しない形態を作製できる。このような形態をポリマーなどで転写することで、無数の平行な溝を作製でき、マイクロ流路へ応用可能な構造を容易に作製することができる。三斜晶系の二クロム酸カリウムや硫酸銅五水和物ではねじれ構造を含み、かつ同期成長により周期のそろったバンド状マイクロパターンを作製でき、特異な構造による新規な機能の発現が期待される。二クロム酸カリウムではD、L-アスパラギン酸の添加によりキラリティの制御が可能であり^[5-1]、キラリティをもつマイクロパターンによる円偏光特性の発現など、特異な光学特性が期待される。また、シャコの捕脚のハンマー^[5-2]やカ

メガイの甲殻^[5-3]のしなやかで高い衝撃性をもつ高強度な構造は、キチンやアパタイト、炭酸カルシウムのらせん状結晶がいくつも束ねられた構造により実現していることから、本研究で実現した 2 次元的に密集配向し、かつねじれの位相の揃った構造を有するマイクロパターンや、らせん状構造を含む格子状パターンには材料の構造強化への応用が期待できる。特に、生物が利用しているような薄くてしなやかな高強度材料が実現できれば、デバイス等の小型化に伴う部品のさらなる小型化や耐久力の向上などの応用が期待される。そのためには、2 次元パターンを積層させるなどの方法で 3 次元に拡張させる必要があり、今後の重要な課題と言える。

本研究により、2 次元マイクロパターンは、2 次元的に広がる薄層高分子マトリクス中において、結晶が拡散律速成長することで自発的に形成されることが示された。高分子マトリクスを利用して形成される 2 次元パターンは、イオン濃度・高分子密度・液膜の乾燥方向・結晶系によって制御が可能である。また、基板は均一な薄層マトリクスを形成できればどのような物でも利用可能であることも応用の幅を広げる重要な要素である。これらの自己組織化を利用したパターン形成の知見は、簡便でありながら広範囲に均一なパターンを低コストで得ることができるため、機能材料の作製における新規な合成方法として技術の発展に寄与すると考えられる。結晶成長によるパターン形成は、外部環境から制御が可能であることが示され、特異な形態に起因する新たな機能の付与や応用範囲の拡大に繋がることが期待される。

参考文献

第 1 章

- [1-1] (a) A. M. Bowen, M. J. Motala, J. M. Lucas, S. Gupta, A. J. Baca, A. Mihi, A. P. Alivisatos, P. V. Braun, R. G. Nuzzo, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2927-2938. (b) W. Yue, Y. Yang, Z. Wang, L. Chen, X. Wang, *Sens. Actuators B* **2012**, *171-172*, 734-738. (c) N. Guillot, M. Lamy de la Chapelle, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113*, 2321-2333. (d) U. D. Zeitner, M. Oliva, F. Fuchs, D. Michaelis, T. Benkenstein, T. Harzendorf, E. B. Kley, *Appl. Phys. A* **2012**, *109*, 789-796. (e) X. H. Sun, X. M. Tao, Y. Y. Wang, *Appl. Phys. A*, **2010**, *98*, 255-261.
- [1-2] (a) M. Cavallini, P. D'Angelo, V. V. Criado, D. Gentili, A. Shehu, F. Leonardi, S. Milita, F. Liscio, F. Biscarini, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 5091-5097. (b) W. Zhou, L. Ding, S. Yang, J. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 336-341. (c) J. K. Lee, H. H. Fong, A. A. Zakhidov, G. E. McCluskey, P. G. Taylor, M. Santiago-Berrios, H. D. Abruna, A. B. Holmes, G. G. Malliaras, C. K. Ober, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1195-1198.
- [1-3] (a) Y. L. Yang, C. C. Hsu, T. L. Chang, L. S. Kuo, P. H. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, *256*, 3683-3687. (b) A. D. Sommers, A. M. Jacobi, *J. Micromech. Microeng.*, **2006**, *16*, 1571-1578.
- [1-4] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6212-6233.
- [1-5] (a) Y. Ding, S. Xu, Z. L. Wang, *J. Appl. Phys.*, **2009**, *106*, 1-6. (b) J. Tang, S. Zhu, Z. Chen, C. Feng, Y. Shen, F. Yao, D. Zhang, W. J. Moon, D. M. Song, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, *131*, 706-713.
- [1-6] V. Sharma, M. Crne, J. O. Park, M. Srinivasarao, *Science*, **2009**, *325*, 449-451.
- [1-7] (a) Z. Guo, W. Liu, *Plant Sci.* **2007**, *172*, 1103-1112. (b) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13458-13459.
- [1-8] Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 711-716.
- [1-9] H. Imai, Y. Oaki, *CrystEngComm.*, **2010**, *12*, 1679-1687.
- [1-10] R. Ise, Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 4397-4402.
- [1-11] S. Ibe, R. Ise, Y. Oaki, H. Imai, *CrystEngComm.*, **2012**, *14*, 7444-7449.
- [1-12] 緒明佑哉, 慶應義塾大学博士論文 **2006**.

第 2 章

- [2-1] (a) T. Yamaguchi, *Chemistry and Engineering*, **2001**, 54, 1363-1367 (in Japanese). (b) H. Imai, *Shikizai*, **1999**, 72, 698-703 (in Japanese). (c) H. Imai, *Chemistry and Engineering*, **2001**, 52, 354-359 (in Japanese). (d) H. Imai, *Inorganic Materials*, **2001**, 8, 234-240 (in Japanese). (e) M. Matsushita, *Polymer*, **1997**, 46, 676-680 (in Japanese).
- [2-2] (a) A. M. Bowen, M. J. Motala, J. M. Lucas, S. Gupta, A. J. Baca, A. Mihi, A. P. Alivisatos, P. V. Braun, R. G. Nuzzo, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 2927-2938. (b) W. Yue, Y. Yang, Z. Wang, L. Chen, X. Wang, *Sens. Actuators B*, **2012**, 171-172, 734-738. (c) N. Guillot, M. L. de la Chapelle, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **2012**, 113, 2321-2333. (d) U. D. Zeitner, M. Oliva, F. Fuchs, D. Michaelis, T. Benkenstein, T. Harzendorf, E. B. Kley, *Appl. Phys. A*, **2012**, 109, 789-796. (e) X. H. Sun, X. M. Tao, Y. Y. Wang, *Appl. Phys. A*, **2010**, 98, 255-261.
- [2-3] M. Cavallini, P. D'Angelo, V. V. Criado, D. Gentili, A. Shehu, F. Leonardi, S. Milita, F. Liscio, F. Biscarini, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 5091-5097. (b) W. Zhou, L. Ding, S. Yang, J. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 336-341. (c) J. K. Lee, H. H. Fong, A. A. Zakhidov, G. E. McCluskey, P. G. Taylor, M. Santiago-Berrios, H. D. Abruna, A. B. Holmes, G. G. Malliaras, C. K. Ober, *Macromolecules*, **2010**, 43, 1195-1198.
- [2-4] Y. L. Yang, C. C. Hsu, T. L. Chang, L. S. Kuo, P. H. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, 256, 3683-3687. (b) A. D. Sommers, A. M. Jacobi, *J. Micromech. Microeng.*, **2006**, 16, 1571-1578.
- [2-5] G. Jeon, A. Y. Yang, J. K. Kim, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 14814-14834.
- [2-6] (a) Z. Guo, W. Liu, *Plant Sci.* **2007**, 172, 1103-1112. (b) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13458-13459.
- [2-7] (a) Y. Ding, S. Xu, Z. L. Wang, *J. Appl. Phys.*, **2009**, 106, 1-6. (b) J. Tang, S. Zhu, Z. Chen, C. Feng, Y. Shen, F. Yao, D. Zhang, W. J. Moon, D. M. Song, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 131, 706-713.
- [2-8] M. Mishra, V. B. Meyer-Rochow, *Insect Sci.*, **2008**, 15, 179-192.
- [2-9] K. Autumn, Y. A. Liang, S. T. Hsieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing, R. J. Full, *Nature*, **2000**, 405, 681-685.
- [2-10] M. Varenberg, S. N. Gorb, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 483-486.
- [2-11] (a) H. Yabu, M. Shimomura, *Langmuir*, **2005**, 21, 1709-1711. (b) H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, M. Shimomura, *Langmuir*, **2005**, 21, 3235-3237.
- [2-12] S. Yang, K. Khare, P. C. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 2550-2564.
- [2-13] 増田佳丈, セラミックス, **2006**, 41, 346-351.
- [2-14] 小石眞純, 「モノづくりのための実用材料の表面機能化設計テクノロジー」 産業技術サービスセンター, **2010**.
- [2-15] 伊村芳郎, 鈴木真帆, 森田くらら, 近藤剛史, 河合武司, 高分子論文集, **2007**, 64, 166-170.

- [2-16] 佐々木義典, 山村博, 山口健太郎, 五十嵐香, 掛川一幸, 「結晶化学入門」 浅倉書店 **1999**.
- [2-17] (a) M. J. Buerger, *Amer. Mineral.*, **1945**, 30, 469 (b) R. W. Cahn, *Adv. Phys.* **1954**, 3, 363.
- [2-18] 大木道則, 大沢利明, 田中元治, 千原秀昭, 「化学大辞典」 東京化学同人 **1989**.
- [2-19] 「結晶成長学辞典」 編集委員会 「結晶成長学辞典」 共立出版 **2001**.
- [2-20] (a) I. Sunagawa, *Suurikagaku*, **1993**, 358, 67-75 (in Japanese). (b) I. Sunagawa, *Gendai Kagaku*, **2003**, 8, 28-34 (in Japanese). (c) I. Sunagawa, "Morphology of Crystals," Kluwer Academic Publisher, **1995**.
- [2-21] M. Uwaha, "Investigation for Mechanism of Crystal Growth," Kyouritsu Syuppan, **2002** (in Japanese).
- [2-22] Y. Saito, *Kagaku*, **1994**, 64, 145-152 (in Japanese).
- [2-23] W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **1963**, 34, 323.
- [2-24] (a) G. László, P. Tamás, B. Tamás, A. W. James, F. D. Jack, *Nature Mater.*, **2004**, 3, 645-650. (b) Y. Saito, T. Ueta, *Phys. Rev. A*, **1989**, 40, 3408-3419. (c) B. Szabo, T. Vicsek, *Phys. Rev. E*, **2003**, 67, 011908-1-5. (d) Y. Shu, X. Ai, B. Q. Li, *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, **2007**, 69, 1194-1211.
- [2-25] Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, 3, 711-716.
- [2-26] (a) T. Kuroda, *Kagaku*, **1980**, 50, 682 (in Japanese) (b) H. Honjo, S. Ohta, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1986**, 55, 2487-2490. (c) M. Yasui, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1992**, 61, 2327-2333. (d) H. Honjo, *Boundary*, **1990**, 3, 16-20. (in Japanese). (e) M. Wang, X. Y. Liu, C. S. Strom, P. Bennema, W. V. Enckevort, N. B. Ming, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 3089-3092. (f) S. C. Huang, M. E. Glicksman, *Acta Metall.*, **1982**, 29, 701-707.
- [2-27] (a) E. Leontidis, K. Kleitou, T. Kyprianidou-Leodidou, V. Bekiari, P. Lianos, *Langmuir*, **2002**, 18, 3659-3668. (b) Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li, Y. R. Zhu, Z. Y. Chen, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 850-852. (c) A. P. A. Oliveira, J. F. Hochepped, G. Grillon, M. H. Berger, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3202-3207. (d) S. H. Yu, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 8, 2937-2945.
- [2-28] (a) S. Sawamura, H. Miyaji, K. Izumi, S. I. Sutton, Y. Miyamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1998**, 67, 3338. (b) K. Taguchi, H. Miyaji, K. Izumi, A. Hoshino, Y. Miyamoto, R. Kokawa, *Polymer*, **2001**, 42, 7443. (c) K. L. Beers, J. F. Douglas, E. J. Amis, A. Karim, *Langmuir*, **2003**, 19, 3935-3940.
- [2-29] D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 1264-1267.
- [2-30] H. B. Weiser, G. R. Gray, *J. Phys. Chem.*, **1932**, 36, 286-299.
- [2-31] K. Watanabe, J. Wakita, H. Itoh, H. Shimada, S. Kurosu, T. Ikeda, Y. Yamazaki, T. Matsuyama, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, 71, 650-656.
- [2-32] T. Suzuki, *Boundary*, **1990**, 3, 21-23 (in Japanese).
- [2-33] (a) F. Mylius, O. Fromm, *Ann. Phys. Chem.*, **1894**, 51, 593. (b) H. Freundrich, W. Z. Novilkow, *Elektrochem.*, **1910**, 16, 394. (c) H. Kaneko, *Nippon Kinzoku Gakkaihou*, **1991**, 30, 985-992.

- [2-34] (a) E. Ben-Jacob, R. Godbey, N. D. Goldenfeld, J. Koplik, H. Levine, T. Mueller, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, 1315-1318. (b) E. Ben-Jacob, G. Deutscher, P. Graik, N. D. Goldenfeld, Y. Lareah, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *57*, 1903-1906. (c) E. Ben-Jacob, P. Garik, *Nature*, **1990**, *343*, 523-530. (d) V. Fleury, J. H. Kaufman, D. B. Hibbert, *Nature*, **1994**, *367*, 435-441.
- [2-35] R. E. Liesegang, *Naturwiss Wochenschr*, **1896**, *11*, 353.
- [2-36] H. K. Henish, "Crystals in Gels and Liesegang Rings," *Cambridge Univ. Press*, Cambridge, **1988**.
- [2-37] S. Xie, X. Zhang, S. Yang, M. C. Paau, D. Xiao, M. M. F. Choi, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 4627-4631.
- [2-38] (a) K. Narita, K. Matsumoto, M. Igawa, *Anal. Sci.*, **2006**, *22*, 1559-1563. (b) I. Lagzi, D. Ueyama, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *468*, 188-192. (c) I. Lagzi, B. Kowalczyk, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 58-60. (d) T. Karam, H. El-Rassy, R. Sultan, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 2994-2998.
- [2-39] (a) H. K. Henisch, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **1986**, *75*, 195. (b) H. K. Henisch, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **1986**, *75*, 203. (c) H. K. Henisch, *J. Cryst. Growth*, **1986**, *76*, 279.
- [2-40] (a) S. Kai, *Ouyou Butsuri*, **1985**, *54*, 19-27 (in Japanese). (b) S. Kai, "Pattern Formation in Complex Dissipative Systems," *World Scientific*, Singapore, **1992**. (c) S. Kai, *Hyoumen*, **1997**, *35*, 47-53.
- [2-41] A. Cecal, M. Palamaru, A. Juverdeanu, M. Giosan, *J. Cryst. Growth*, **1996**, *158*, 181-184.
- [2-42] (a) M. C. Robert, F. Lefauchaux, *J. Cryst. Growth*, **1988**, *90*, 358-367. (b) A. Moreno, D. Rondon, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **1996**, *166*, 919-924. (c) A. Moreno, G. Jaurez-Martinez, T. Hernandez-Perez, N. Batina, M. Mundo, A. McPherson, *J. Cryst. Growth*, **1999**, *205*, 375-381.
- [2-43] H. Cölfen; L. Qi; Y. Mastai; L. Borger, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, *2*, 191-196.
- [2-44] (a) H. Shi, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3450-3451. (b) H. Shi, X. Wang, N. Zhao, L. Qi, J. Ma, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 748-753.
- [2-45] (a) R. Kubinek, J. Hozman, J. Varenka, *J. Cryst. Growth*, **1998**, *193*, 174-181. (b) J. Suda, T. Nakayama, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1998**, *67*, 2981-2983. (c) A. I. Villacampa, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **2000**, *211*, 111-115. (d) H. Imai, T. Terada, S. Yamabi, *Chem. Commun.* **2003**, 484-485. (e) O. Grassmann, G. Müller, P. Löbmann, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4530-4535. (f) T. Kato, T. Sakamoto, T. Nishimura, *MRS Bulletin*, **2010**, *35*, 127-132.
- [2-46] A. I. Villacampa, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **2000**, *211*, 111-115.
- [2-47] R. H. Plovnick, *J. Cryst. Growth*, **1991**, *114*, 22-26.
- [2-48] (a) K. Schwarz, M. Epple, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 1898-1903. (b) F. Peters, M. Epple, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, *24*, 3585-3592.
- [2-49] J. Song, E. Saiz, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1236-1243.

- [2-50] G. Falini, M. Gazzano, A. Ripamonti, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 535-538.
- [2-51] G. Falini, S. Fermani, A. Ripamonti, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *84*, 255-258.
- [2-52] (a) R. Kneip, S. Busch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, *35*, 2624-2626. (b) S. Busch, H. Dolhaine, A. Duchesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, *10*, 1643-1653.
- [2-53] O. Grassmann, G. Muller, P. Lobmann, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4530-4535.
- [2-54] (a) X. Y. Liu, P. D. Sawant, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 421-426. (b) X. Y. Liu, P. D. Sawant, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3641-3645. (c) X. Y. Liu, P. D. Sawant, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 3518-3520.
- [2-55] R. P. Rastogi, I. Das, A. Sharma, *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, 694-696.
- [2-56] (a) J. M. Garcia-Ruiz, J. L. Amoros, *J. Cryst. Growth*, **1981**, *55*, 379. (b) J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **1985**, *73*, 251. (c) S. D. Bella, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **1986**, *79*, 236.
- [2-57] (a) H. Imai, T. Terada, T. Miura, S. Yamabi, *J. Cryst. Growth*, **2002**, *244*, 200-205. (b) H. Imai, T. Terada, S. Yamabi, *Chem. Commun.*, **2003**, 484-485. (c) T. Terada, S. Yamabi, Imai, *J. Cryst. Growth*, **2003**, *253*, 435-444.
- [2-58] A. Putnis, L. Fernandez-Diaz, M. Pietro, *Nature*, **1992**, *358*, 743-745.
- [2-59] D. Xie, J. Wu, G. Xu, Q. Ouyang, R. D. Soloway, T. Hu, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 8602-8605.
- [2-60] I. Das, P. Singh, N. R. Agrawal, R. P. Rastogi, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1997**, *192*, 420-431.
- [2-61] K. F. Mueller, *Science*, **1984**, *225*, 1021-1023.
- [2-62] R. Kubinek, J. Hozman, J. Varenka, *J. Cryst. Growth*, **1998**, *193*, 174-181.
- [2-63] (a) J. Suda, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1995**, *64*, 348-351. (b) J. Suda, T. Nakayama, A. Nakahara, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1996**, *65*, 771-777. (c) J. Suda, T. Nakayama, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1998**, *67*, 2981-2983.
- [2-64] J. Suda, M. Matsushita, K. Izumi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2000**, *69*, 124-129.
- [2-65] B. Szabo, T. Vicsek, *Phys. Rev. E*, **2003**, *67*, 011908-1-5.
- [2-66] K. M. Doxsee, R. C. Chang, E. Chen, A. S. Myerson, D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 585-586.
- [2-67] X. Y. Liu, P. D. Sawant, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 3518-3521.
- [2-68] D. Yang, L. Qi, J. Ma, *Chem. Commun.*, **2003**, 1180-1181.
- [2-69] P. I. Petrova, J. A. Swift, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, *2*, 573-578.
- [2-70] (a) Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 711-716. (b) Y. Oaki, H. Imai, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1407-1414. (c) Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir*, **2005**, *21*, 863-869. (d) Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir*, **2007**, *23*, 5466-5470. (e) Y. Oaki, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9271-9275.
- [2-71] K. Fukami, S. Nakanishi, H. Yamasaki, T. Tada, K. Sonoda, N. Kamikawa, N. Tsuji, H. Sakaguchi, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1150-1160.

- [2-72] P. Wei, Y. W. Mao, D. J. Shu, G. B. Ma, W. Mu, R. W. Peng, X. P. Hao, N. Ming, *J. Crystal Growth*, **2007**, *307*, 171–176.
- [2-73] L. Chaorong, Z. Xiaona, C. Zexian, *Science*, **2005**, *309*, 909-911.
- [2-74] (a) S. Nakanishi, K. Fukami, S. Sakai, Y. Nakato, *Chem. Lett.*, **2002**, *31*, 636-637. (b) K. Fukami, S. Nakanishi, S.-I. Sakai, Y. Nakato, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 532-533. (c) K. Fukami, S. Nakanishi, T. Tada, H. Yamasaki, S. Fukushima, S.-I. Sakai, Y. Nakato, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, C493-C497. (d) S. Nakanishi, K. Fukami, T. Tada, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9556-9557.
- [2-75] K. Fukami, S. Nakanishi, H. Yamasaki, T. Tada, K. Sonoda, N. Kamikawa, N. Tsuji, H. Sakaguchi, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 1150-1160.
- [2-76] V. Sharma, M. Crne, J. Park, *et al.*, *Science*, **2009**, *325*, 449-451.
- [2-77] J. C. Weaver, G. W. Milliron, A. Miserez, *et al.*, *Science*, **2012**, *336*, 1275-1280.
- [2-78] B. Lotz, S. Cheng, *Polymer*, **2005**, *46*, 577-610.
- [2-79] (a) J. Suda, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1995**, *64*, 348-351. (b) J. Suda, T. Nakayama, A. Nakahara, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1996**, *65*, 771-777. (c) J. Suda, T. Nakayama, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1998**, *67*, 2981-2983. (d) J. Suda, M. Matsushita, K. Izumi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2000**, *69*, 124-129.
- [2-80] J. H. Zhu, S. H. Yu, A. X. Xu, H. Cölfen, *Chem. Comm.*, **2009**, *9*, 1106-1108.
- [2-81] L. A. Gower, D. A. Tirrell, *J. Cryst. Growth*, **1998**, *191*, 153-160.
- [2-82] R. Yang, Y. Ding, L. W. Wang, *Nano Lett.*, **2004**, *4*, 1309-1312.
- [2-83] Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1363-1368.
- [2-84] M. J. Bierman, Y. K. A. Lau, A. V. Kvit, A. L. Schmitt, S. Jin, *Science*, **2008**, *320*, 1060-1063.
- [2-85] A. Shtukenberg, J. Freudenthal, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9341.
- [2-86] (a) J. D. Eshelby, *J. Appl. Phys.*, **1953**, *24*, 176-179. (b) D. C. Bassett, *Polymer*, **2006**, *47*, 3263-3266. (c) B. Lotz, S. Cheng, *Polymer*, **2006**, *47*, 3267-3270. (d) J. M. Schultz, *Polymer*, **2003**, *44*, 433-441.
- [2-87] F. Bernauer, “Gedrillte” Kristalle, Verlag von Gebruder Borntraeger, **1929**.
- [2-88] (a) M. Ito, M. Izui, Y. Yamazaki, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2003**, *72*, 1384-1389. (b) J. Suda, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2004**, *73*, 300-302.
- [2-89] F. Di Maria, P. Olivelli, M. Gazzano, A. Zanelli, M. Biasiucci, G. Gigli, D. Gentili, P. D’Angelo, M. Cavallini, G. Barbarella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8654.
- [2-90] H. Liu, J. Li, C. Lao, C. Huang, Y. Li, Z. Lin Wang, D. Zhu, *Nanotechnology*, **2007**, *18*, 495704.
- [2-91] X. Ran, P. Zhang, S. Qu, H. Wang, B. Bai, H. Liu, C. Zhao, M. Li, *Langmuir*, **2011**, *27*, 3945.
- [2-92] (a) E.W. Meijer, A.R.A. Palmans, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8948. (b) J. Q. Chen, Y. P.

- Cai, H. C. Fang, Z. Y. Zhou, X. L. Zhan, G. Zhao, Z. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 1605
 [2-93] D. Kalita, J. Baruah, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 5131.
 [2-94] A. Shtukenberg, J. Freudenthal, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9341.

第 3 章

- [3-1] (a) Y. Oaki, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9271-9275. (b) Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 711-716. (c) Y. Oaki, H. Imai, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1407-1414. (d) Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir*, **2005**, *21*, 863-869. (e) Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir*, **2007**, *23*, 5466-5470.
 [3-2] M. J. Olszta, E. P. Douglas, L. B. Gower, *Calcif. Tissue Int.*, **2003**, *72*, 583-591.
 [3-3] H. K. Henish, "Crystals in Gels and Liesegang Rings," Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1988**.
 [3-4] (a) S. Kai, *Ouyou Butsuri*, **1985**, *54*, 19-27 (in Japanese). (b) S. Kai, *Pattern Formation in Complex Dissipative Systems*, World Scientific, Singapore, **1992**. (c) S. Kai, *Hyoumen*, **1997**, *35*, 47-53.
 [3-5] R. Ise, Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 4397-4402.
 [3-6] S. Ibe, R. Ise, Y. Oaki, H. Imai, *CrystEngComm.*, **2012**, *14*, 7444-7449.
 [3-7] 緒明佑哉, 慶應義塾大学博士論文 **2006**.
 [3-8] 長野浩一, 山根三郎, 豊島賢太郎, 「ポバール」 高分子刊行会 **1970**.
 [3-9] (a) J. S. Langer, H. M. Krumbhaar, *Acta. Metall.*, **1978**, *26*, 1681-1687. (b) S. C. Huang, M. E. Glicksman, *Acta. Metall.*, **1981**, *29*, 701-715. (c) J. D. Hunt, *Acta. Metall. Mater.*, **1991**, *39*, 2117-2133. (d) G. Hansen, S. Liu, S. Z. Lu, A. Hellawell, *J. Cryst. Growth*, **2002**, *234*, 731-739. (e) Y. Couder, J. Maurer, R. González-Cinca, A. Hernández-Machado, *Phys. Rev. E*, **2005**, *71*, 031602. (f) K. Kishinawa, H. Honjo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2010**, *79*, 024802.
 [3-10] (a) T. Kuroda, *Kagaku*, **1980**, *50*, 682 (in Japanese). (b) H. Honjo, S. Ohta, M. Matsushita *J. Phys. Soc. Jpn.* **1986**, *55*, 2487-2490. (c) M. Yasui, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1992**, *61*, 2327-2333. (d) H. Honjo, *Boundary*, **1990**, *3*, 16-20. (in Japanese). (e) M. Wang, X. Y. Liu, C. S. Strom, P. Bennema, W. V. Enckevort, N. B. Ming, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *80*, 3089-3092. (f) S. C. Huang, M. E. Glicksman, *Acta Metall.*, **1982**, *29*, 701-707.

第 4 章

[4-1] (a) Y. Oaki, H. Imai, *J. Cryst. Growth*, **2003**, *3*, 711-716. (b) Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1363-1368.

[4-2] S. Ibaraki, R. Ise, K. Ishimori, Y. Oaki, G. Sazaki, E. Yokoyama, K. Tsukamoto, H. Imai, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 8516-8519.

第 5 章

[5-1] (a) Y. Oaki, H. Imai, *J. Cryst. Growth*, **2003**, *3*, 711-716. (b) Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 1363-1368.

[5-2] J. C. Weaver, G. W. Milliron, A. Miserez, *et al.*, *Science*, **2012**, *336*, 1275-1280.

[5-3] T. Zhang, Y. Ma, K. Chen, M. Kunz, N. Tamura, M. Qiang, J. Xu, and L. Qi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10361-10365.

謝辞

本研究を進めるにあたり、きめ細かく的確なご指導をいただくとともに、多大なご助力をいただきました今井宏明教授に、深く感謝申し上げます。時々の些細な思い付きにも、基礎に立脚した鋭いアドバイスをくださったことが本研究の発展につながり、ここにまとめ上げる事が出来ました。重ねて深く御礼申し上げます。また、樹枝状結晶成長の現象を理解するうえで重要な物理学的知見とアドバイスをくださいました機械工学科志澤一之教授、ディップコーターを貸してくださりディップ法を進めるための重要な情報をくださいました応用化学科藤原忍教授、学部四年時の頼もしい先輩であり、その後も多くのご指導、ご助言をくださいました応用化学科緒明佑哉専任講師に、ご多忙の中副査を引きうけてくださった事と併せて深く御礼申し上げます。

本研究を共同で進めてくださり、大きく発展させてくださった石守恒一郎さん、伊部総一郎さん、徳富大治郎さん、茨城俊介さんに深く感謝申し上げます。また、様々な相談に乗ってくださり、多くの有益なアドバイスをくださった渡辺洋人さん、岡田伸之介さん、景山宏之さんをはじめ、研究生活を盛り上げ、支えてくださった研究室の先輩、後輩、同期の皆様に深く感謝申し上げます。

最後に、心身ともに強く支えてくださった両親、兄妹、親戚の皆様に深く感謝申し上げます。

平成 28 年 1 月 12 日
伊勢隆太