

【1】

氏名(本籍)	すえ まつ のぶ ひこ 末松信彦(東京都)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第4815号		
学位授与年月日	平成20年4月30日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Dewetting Self-Assembly of Silver Nanoparticles into Two-Dimensional Hierarchic Structure (脱濡れに伴う自己集合による銀ナノ粒子の二次元階層構造の自己組織化)		
主査	筑波大学教授	Ph. D.	山本泰彦
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
副査	筑波大学教授	博士(工学)	寺西利治
副査	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構	プログラムマネージャー 薬学博士	山口智彦

論文の内容の要旨

本論文では、空間スケールの大きく異なる2つの周期構造(マイクロメートルとナノメートル)が入れ子になった二次元階層構造の自発的な形成(自己組織化)を、銀ナノ粒子を用いて実現すると共に、その形成機構および制御機構について明らかにした。

自発的なパターン形成現象は、原理的に異なる2つの現象に分類される。一つは平衡状態近傍で起こる「自己集合」で、エネルギー的に安定な、隣接基相互作用に基づく短い空間波長の周期構造を形成する。もう一方は平衡から遠く離れた条件の下でエネルギー散逸を伴いながら起こる「散逸構造」形成で、長い波長の周期構造を形成する。この両者が協奏的に起こることにより、空間スケールの異なる複数の周期を併せ持つ階層構造を形成できるものと期待される。この作業仮説のもと、銀ナノ粒子の分散した高分子溶液を用いて、散逸構造と自己集合構造が逐次的に形成されるシステムを構成した。固体基板上に塗布された高分子希薄溶液から、高分子凝集体の離散的な周期構造(デウェッティングパターン)が溶媒蒸発に伴い形成されることは知られており、例えば、縞状パターンや点状(ドット)パターンがマイクロメートルオーダーで形成される。本研究ではここに銀ナノ粒子を導入し、各高分子凝集体において銀ナノ粒子を自己集合させることにより、ナノメートルオーダーの周期を持つ構造体が、マイクロメートルオーダーの周期で二次元的に配列された階層構造が自発的に形成されることを明らかにした。

高分子凝集体は、溶媒蒸発に伴い後退する溶液の縁で高分子の濃縮が起こることにより、基板上に周期的に生成される。高分子凝集体のサイズは、塗布する高分子溶液の初期濃度が低いほど、そして後退速度が速いほど小さくなるという定性的な傾向は知られていたが、定量的な議論はなされていなかった。

本研究では、新たに考案した手法で、縞状および点状パターンを統一的に解析することにより、高分子凝集体のサイズが後退速度に反比例し、初期濃度に比例することを現象論的な考察と実験式で示した。

デウェッティング過程で後退する縁は銀ナノ粒子を集め、生成初期の高分子ドットでは縁に銀ナノ粒子が

偏在していることが観察結果から示唆された。銀ナノ粒子は高分子ドットの縁および中央で自己集合し、縁におけるリング状の集合体と、中央におけるスポット状の集合体（クラスター）を形成した（スポット構造）。このスポット状のクラスターの数にはドットの直径に依存し、ある臨界直径を下回るとクラスター数は0になり、リング状の集合体だけが形成された（ナノリング構造）。この臨界直径は、低分子量の高分子では増大した。また、界面エネルギーの計算からは、ナノリング構造が最安定構造であることが示された。それ故、自己集合構造は銀ナノ粒子の移動速度と移動時間に依存するものと考えられる。

溶媒蒸発過程におけるデウェッティングにより銀ナノ粒子の初期分布とドットの直径が与えられ、これらの初期条件・境界条件が銀ナノ粒子の自己集合構造を決めていることが示された。この様に、空間スケールの異なる2つのパターン形成現象が逐次的に発現し、それらが初期条件と境界条件を介してつながることが、本研究における階層構造の自己組織化に本質的な役割を果たしていることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、溶媒蒸発過程における高分子溶液の濃度変化を利用することにより、高分子のデウェッティングパターン形成と銀ナノ粒子の自己集合を逐次的に進行させて、銀ナノ粒子の二次元階層構造を形成することに成功した。これらの構造は銀ナノ粒子の移動度および移動時間に依存しており、大きな移動度のもとで十分な移動時間を与えると、自由エネルギー的に安定なナノリング構造が得られることが示された。この構造形成過程では、高分子濃度が次第に高くなるにつれて、デウェッティング、銀ナノ粒子の自己集合、および銀ナノ粒子の移動の抑制という現象が順次発現する。このように、複数のパターン形成が逐次的かつ自発的に起こることが、階層構造の自己組織化において重要な役割を果たすことが明らかにされた。本研究により得られた知見は、階層的な構造を形成する自己組織化現象の解明に重要であるだけでなく、自己組織化を利用した秩序構造の設計や調製にも有用であると考えられる。これらの研究成果の学術的価値はきわめて大きく、物理化学分野の発展に貢献する価値の高い論文である。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。