

薄膜溶液からの新規な構造化有機結晶膜創生のための パターン形成機構の実時間観測研究

吉留 俊史

鹿児島大学理工学域工学系
〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40
TEL : 099-285-8341

要旨

マレイミドメタノール溶液薄膜からガラス基板表面に生成・成長するマレイミド結晶膜のミクロな視点での形態（パターン）は成長の途中で別のパターンに遷移する現象が観られる。どのようなパターン同士で遷移が起き、どのようなパターン同士では遷移が起きないか（遷移モード）に着目している。遷移モードの調査をこれまで、静止画実験で行ってきたが、今回、結晶膜の生成・成長を動画撮影で実時間追跡して遷移モードを調査した。その結果、大きく異なるパターン間でのダイナミックな遷移は観測されなかったものの、同属パターン間での遷移と多少異なるパターン間での準ダイナミックな遷移が観られた。また本実験系では、結晶膜周辺の溶液の塊（溶液塊）が振動する現象が観測されるが、両側を結晶膜に挟まれた溶液塊がそれらにはじかれながら振動する現象など、振動に関わる特徴的な生成・成長の様式とパターンが観測された。一方、結晶膜生成の動力学をシミュレーションするための基礎となるマレイミドメタノール溶液の濃度に関する微分方程式を導出できた。更に、結晶膜のミクロパターンを従来、身近な形状になぞらえて表現していたが、実験データの定量的解析に向けて、パターンを数値化することを試みたところ、ボックスカウント法を用いて“唐草”のフラクタル次元を算出することができた。

1. 緒言

結晶の生成・成長は薄膜産業や単結晶産業での基盤学理であり、様々な手法が開発され、手法ごとに生成・成長機構や結晶構造等の解明、それに基づいた改良が続けられている。一方、結晶生成・成長は非線形・非平衡現象であり、その制御及び理解は困難な課題である。特に近年では有機半導体が注目され、溶液からの簡便な成膜法の開発¹⁾、結晶膜の生成・成長機構や構造等の解析が盛んに行われている。そこで、我々は均一な形態・構造・状態の結晶膜の作製、新規な形態・構造・状態の結晶膜の創製、そして非線形・非平衡統計熱力学の確立への貢献を目的として研究を行っている。²⁻⁹⁾

本研究では溶液薄膜を利用する成膜法の開発を進めるとともに、結晶膜の静的・動力的解析に取り組んでいる。溶液薄膜を利用する成膜法は、垂直に設置した試験管内壁に厚さ約 5 μm のメタノール溶液薄膜が形成されることに着目した、我々独自の手法である。これまで、温度・湿度に依存して結晶膜の生成・成長の様子や形態等（パターン）がどのように変化するか調べ、条件ごとにマクロ・ミクロな視点で分類し、出現するパターンの頻度分布を明らかにしてきた。表面処理法、液膜作製法、乾燥法を工夫することで、温度・湿度条件にほぼ依らずに安定してマクロに均一な結晶膜を作製することが可能となった。結晶膜が生成・成長する過程でパターンが遷移する現象に着目し、静止画撮影によって網羅的にパターン間での遷移モードを調査し、その頻度を定量化することを試みた。しかし、静止画実験では、パターン間遷移しているのか、遷移ではなくそれぞれの結晶膜が独立に生成・成長したのか明確でない。そこで今回、結晶膜の生成・成長をミクロな視点での動画撮影で実時間追跡してパターン間遷移を調査した。動画撮影によると、パターン間遷移か否かを間違いなく判別することができる。

またミクロ動画撮影で、結晶膜周辺の溶液の塊（溶液塊）が間欠的に振動し、それに伴って結晶膜が生成・成長する様子がこれまで観察されている。今回この現象の力学および熱力学について考察し、濃度に関する微分方程式の導出を行った。更に、振動のタイミング、溶液塊の形や量および環境、成長フロントの形、結晶膜の色の変化（透明・灰色・黒・着色）、結晶膜成長速度などにも着目して解析した。

一方、これまで結晶膜パターンを身近にある形状になぞらえて、たとえば、“唐草”などと命名して表現してきた。実験データの定量的解析に向けて、パターンを数値化することを試み、今回フラクタル次元を採用し、ボックスカウント法を用いて唐草パターンのフラクタル次元の算出を行った。

2. 実験

マレイミドメタノール溶液薄膜からマレイミド結晶膜を生成・成長させる基板として試験管内壁を利用した。それをクレンザーで 1 分間ランダムにブラッシングして表面処理した。窒息雰囲気ボックス内で試験管に試料溶液を約 2 ml 注入して 5 分間静置した後、 N_2 ガスを 0.1 MPa で噴出した。1 分後 N_2 ガスフローを行ったまま、残った試料溶液を廃出し、さらに N_2 ガスフローを 3 分間行った（“抜き取り法”）。その後試験管を 8 の字を描くように振り、結晶膜を生成させた（“8 の字風乾法”）。8 の字風乾の途中で、まだ溶液膜が残っている状態から結晶膜が生成・成長する様子を動画撮影した。

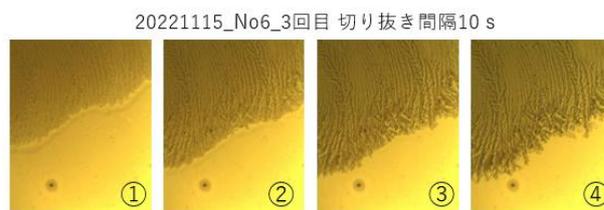


図 3. 1. 1 同属のパターン間遷移

フラクタル次元の算出については、ボックスカウント法を用いて、Microsoft Excel

上で行った。¹⁰⁻¹¹⁾ マレイミドメタノール溶液の濃度に関する微分方程式の導出は文献¹²⁾を参考にして行った。

3. 結果と考察

3. 1 動画撮影によるマイクロパターン間遷移

結晶膜の生成・成長を動画撮影して実時間追跡し、パターン間での遷移を調査した。

今回の動画撮影では期待したような、大きく異なるパターン間でのダイナミックな遷移は観られなかったものの、同属パターン間での遷移と多少異なるパターン間での準ダイナミックな遷移が観られた。両者の撮影例を以下に示す。

同属のパターン間遷移の例として“網”→“唐草”遷移を図 3. 1. 1 に示す。写真①と②の“網”から③と④の“唐草”へと同属間で遷移している。この他の同属のパターン間遷移として“縞”→“唐草”や“杉の葉”→“唐草”などが観察された。

準ダイナミックパターン間遷移の例として、“枝”→“石器(透明)”→“唐草”遷移を図 3. 1. 2 に示す。写真①では既に“枝”から“石器(透明)”への遷移が終了しており、②で“唐草”が生成し、③から④へと成長しており、いずれも、多少異なるパターン間での遷移と帰属した。このほかの準ダイナミックパターン間遷移として、“樹(大枝)”→“石器(透明)”

や“唐草”→“枝”→“無構造”などが観察された。これまでの実験では結晶膜の色は黒や灰色だったが、今回初めて透明の結晶膜が度々観察された。動画撮影された透明膜の例を図 3. 1. 3 に示す。透明膜は、“石器”や“杉の葉”に多く現れ、特に“唐草”→“石器(透明)”のパターン間遷移で頻出した。生成・成長の基板である試験管内壁表面の物理的・化学的状態の差異が原因の一つと考えられる。

このように今回の動画撮影実験では、同属のパターン間遷移と準ダイナミックパターン間遷移が観察され、ダイナミックパターン間遷移は観察することができなかったが、更に条件等を工夫すれば出現させることができるものと期待される。

3. 2 溶液塊の振動が関わる特異な結晶膜生成・成長の様式とパターン

これまで結晶膜周辺の溶液塊の振動を伴

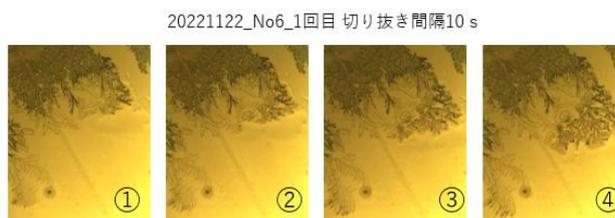


図 3.1.2 準ダイナミックなパターン間遷移

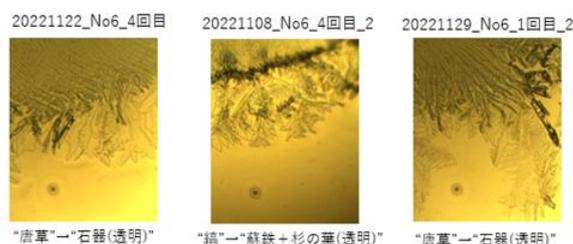


図 3. 1. 3 透明パターンの観察例

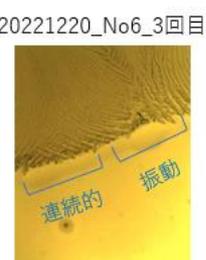


図 3. 2. 1 近傍で観察される振動成長と連続成長

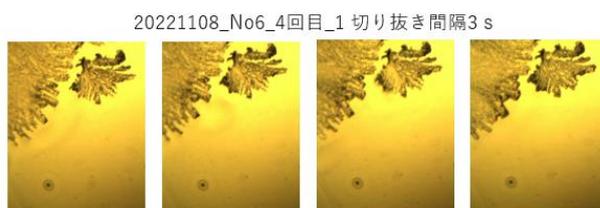


図 3. 2. 2 生成した 2 つの結晶膜にはじかれて往復する溶液塊

いながら結晶膜が生成・成長する様子（はじける成長）が観察されてきた。今回、このはじける成長が連続成長と共に隣り合って観察された（図 3. 2. 1）。両者は極く隣接していることから、溶液濃度などの環境はほぼ同じと予想され、非線形系に特有なカオス的な現象が観察できたものと解釈される。

この他に今回初めて動画撮影で観察された特異な結晶膜の生成・成長の様子とパターンを以下に示す：

① 2つの結晶膜にはじかれる溶液塊

（図 3. 2. 2）：近隣の2つの結晶膜の間にある溶液塊がそれらにはじかれながら往復運動する様子が観察された。振動を引き起こす駆動力が多様であることを示唆する。

② 溶液塊の振動の停止：溶液塊の振動が途中で止まる様子が観察された。このとき溶液塊が消滅したわけではなく存在していることから、振動を引き起こす駆動力が消失したためと考えられる。溶液塊の振動とそれに伴う結晶膜生成・成長の機構解明へのヒントになる。

③ 溶液塊の奥行幅増大に誘発される振動：結晶膜が連続的に成長した後一端成長が止まり、その後に溶液塊の振動が始まった。このとき溶液塊の奥行幅が大きくなっており、振動を誘発する原因の解明に今後つながるものと期待される。

④ 振動方向と成長方向の不一致（図 3. 2. 3）：溶液塊の振動方向と結晶膜の成長方向が一致しない現象が観察された。系内に何らかの異方性が生じたものと解釈される。

⑤ 結晶膜内部に向けて成長する結晶膜（図 3. 2. 4）：通常とは逆に結晶膜内部に向かって結晶が成長する様子が観察された。環境の変化が原因と考えられる。

⑥ 溶液塊の大域的な運動（図 3. 2. 5）：円板状の溶液塊が成長フロントに沿って大域的に運動した。このとき結晶膜の成長は観られなかった。溶液塊は通常3次元的な結晶膜の成長を誘起するので、溶液塊の新たな運動の様子が見出されたことになる。

⑦ “網”の特異な生成・成長（図 3. 2. 6）：“網”が小さい短冊で構成され、それらは内股、外股、内股と交互に歩くように配置されて成長する様子が

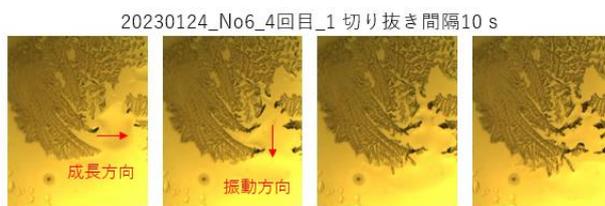


図 3. 2. 3 成長方向と振動方向の不一致

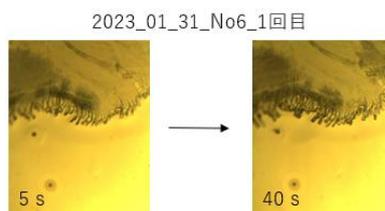


図 3. 2. 4 結晶膜内部に向かって成長する結晶膜

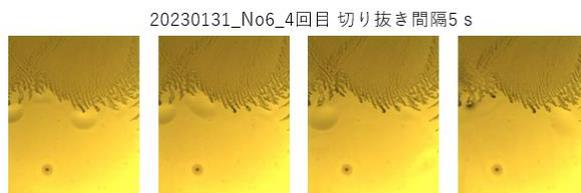


図 3. 2. 5 円形の溶液塊が成長フロントに沿って大域的に運動する様子

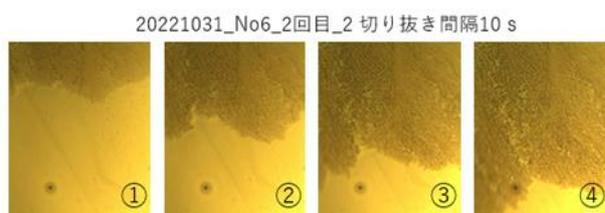


図 3. 2. 6 小さい短冊で構成された“網”の成長

観察された。

3. 3 濃度に関する微分方程式

これまで、結晶膜が様々に生成・成長する様子を動画撮影で捉えてきた。そのうち特に、結晶膜周辺の溶液塊の振動を伴いながら結晶膜が3次元的に生成・成長する様子は注目に値する。そこで、結晶膜および結晶膜成長フロントに存在する溶液塊が間欠的に動く様子に着目し、その力学および熱力学を考察し、溶液塊の振動について、溶液濃度が過飽和の場合と過飽和でない場合とに分けて微分方程式の導出を試みた。以下のような物理現象：

(マレイミドメタノール溶液中の濃度の時間変化)

$$= (\text{拡散}) + (\text{メタノールの蒸発}) - (\text{結晶膜の析出})$$

を考慮して定式化した。¹²⁾

導出した微分方程式を以下に示す：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E - Au(C - C')$$

ただし、 C は濃度、 C' は飽和濃度、 A は比例定数、 u は以下のヘヴィサイドの階段関数：

$$u(C - C') = \begin{cases} 0 & (C < C') \\ 1 & (C > C') \end{cases} \rightarrow Au(C - C') = \begin{cases} 0 & (C < C') \\ A & (C > C') \end{cases}$$

今後さらに検討を重ね、シミュレーションにまで進めていく。

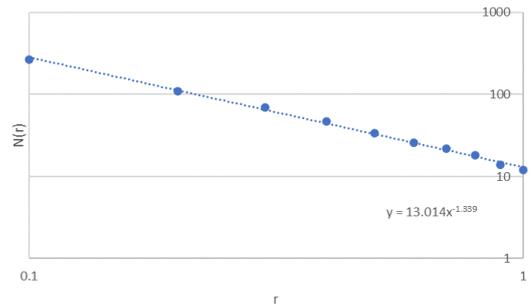


図 3.3.1 両対数プロットしたグラフ(“唐草”)

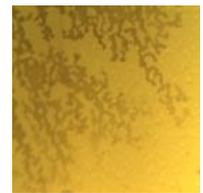


図 3.3.2 フラクタル次元を算出した“唐草”パターン

3. 4 “唐草”パターンのフラクタル次元算出

これまで、身近に観られる形状になぞらえてパターンを表現してきた。各パターンを数値化できれば、パターン間遷移を定量化したり、“ダイナミック遷移”と“準ダイナミック遷移”と“同族の遷移”を分類するのも有用である。そこでパターンの数値化を目標に、今回フラクタル次元を特徴量として用いることを試みた。その手法としてボックスカウント法¹⁰⁻¹¹⁾を使って、唐草パターンのフラクタル次元を算出した。

計算は Microsoft Excel 上で行った。セルの長さでカウントしたセルの個数を両対数グラフにプロットし、最小自乗曲線を求め、その

乗数をフラクタル次元とした。図 3.3.2 に示す“唐草”パターンのフラクタル次元をボックスカウント法で求めるのに作成したグラフを図 3.3.1 に示す。そのフラク

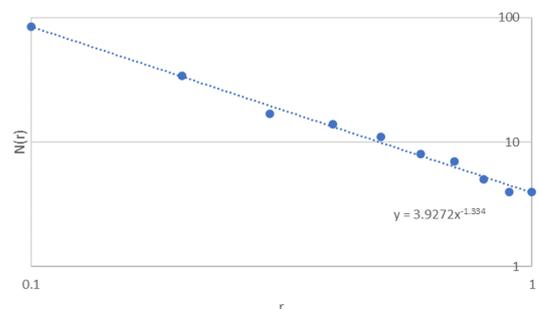


図 3.3.3 両対数プロットしたグラフ(“石器”)

タル次元は $D=1.339$ であった。その他同様に 17 個の“唐草”パターンを計算した結果、平均と標準偏差はそれぞれ、 1.288765 と 0.109395 であった。その他のパターンとして“石器”のフラクタル次元を算出した。図 3. 3. 4 に示す“石器”のフラクタル次元をボックスカウント法で求めるのに作成したグラフを図 3. 3. 3 に示す。そのフラクタル次元は $D=1.334$ であった。この値と“唐草”の値との差はその標準偏差を考慮すると優位であり、両者の数値表現に成功したと考えられる。しかしその差が小さいこと、また“石器”の標準偏差が得られていないことから、フラクタル次元がパターンの特徴量として適切かどうかを引き続き検討するとともに、ホモトピーやホモロジーなどの他の特徴量も今後検討していく。

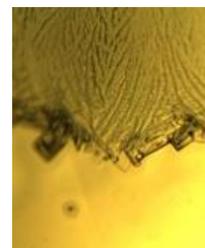


図 3. 3. 4 フラクタル次元を算出した“石器”パターン

4. まとめと今後の展望

これまでの静止画実験では、パターン間遷移しているのか、遷移ではなくそれぞれの結晶膜が独立して生成・成長したのか明確でなかった。今回結晶膜の生成・成長を動画撮影で実時間追跡してパターン間遷移を調査した。その結果、ダイナミックパターン間遷移は観測されなかったが、同属のパターン間遷移や準ダイナミックパターン間遷移が観られた。ダイナミックパターン間遷移は更に条件等を工夫すれば出現させることができるものと期待される。

本実験系では、結晶膜周辺の溶液塊が振動する現象が観測されるが、その振動が関わる特異な生成・成長の様式と結晶パターンが観測された。例えば、はじける成長と連続成長が隣り合って観察され、非線形系に特有なカオス的な現象と考察した。また、溶液塊の振動方向と結晶膜の成長方向とが一致しない現象が観察され、系内に何らかの異方性が生じたためと考察した。条件等を変えれば更に新規な現象が起こることが期待される。

一方、マレイミドメタノール溶液の濃度に関する微分方程式を導出することができた。今後結晶膜生成・成長の動力学をシミュレーションする予定である。

更に、ボックスカウント法を用いて“唐草”のフラクタル次元を算出することができた。今後、更に数値化を検討し、実験データを定量的に解析する予定である。

5. 謝辞

本研究を遂行するに当たり研究助成をしていただいた公益財団法人サンケイ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

1. K. Kang et al., *Nature* **2015**, 556, 656.
2. Yoshidome, T.; Fukushima, Y.; Higo, M., *Anal. Sci.* **2008**, 24, 443-449.
3. T. Yoshidome, N. Fukuyama, Y. Fukushima, M. Higo, *Anal. Sci.* **2008**, 24, 939-943.
4. B. J. Sarno, T. Yoshidome, Y. Ikuta, J. B. Rabor, Y. Tsurumura, M. E. Montecillo, M.

Higo, *Spectrosc. Lett.* **2013**, 46, 334–343.

5. B. J. Sarno, T. Yoshidome, Y. Ikuta, J. B. Rabor, Y. Tsurumura, M. E. Montecillo, M. Higo, *J. Appl. Spectrosc.* **2013**, 80 (4), 482-485.
6. J. B. Rabor, T. Yoshidome, K. Tamaki, Y. Tsurumura, B. Sarno, M. Higo, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* **2012**, 2(3), 183-195.
7. Y. Tsurumura, T. Yoshidome, J. B. Rabor, H. Miyazaki, M. Higo, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* **2013**, 3(2), 75-89.
8. J. B. Rabor, T. Yoshidome, T. Mitsushio, K. Yoshida, B. J. Sarno, M. Higo, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* **2013**, 3(3), 159-181.
9. M. E. Montecillo, T. Yoshidome, T. Yamagata, T. Yamasaki, M. Mitsushio, B. J. Sarno, M. Higo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2010, 83 (12), 1531-1533.
10. 児野武郎, “表面粗さ曲線のフラクタル解析”, *長野県工技センター研報*, No.5, p.P52-P55(2010).
11. “表計算ソフトを用いた景観分析用フラクタル次元の算出方法”, 土木学会第 60 回 年次学術講演会 (平成 17 年 9 月).
12. Y. Yamazaki, et al., *Journal of the Physical Society of Japan*, 83, 064002 (2014).

For the creation of novel structured organic crystal films from thin-film solutions Real-time observational study of pattern formation mechanisms

Toshifumi YOSHIDOME

Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN
tel/fax: +81-99-285-8341

The morphology (pattern) of the maleimide crystal film that is formed and grown from the thin film of the maleimide methanol solution to the surface of the glass substrate from a microscopic perspective is a phenomenon that transitions to another pattern during growth. We focus on what kind of patterns cause transitions and what patterns do not occur (transition mode). Until now, we have investigated the transition mode by still image experiments, but this time, we investigated the transition mode by tracking the formation and growth of the crystal film in real time by video recording. As a result, no dynamic transitions were observed between patterns that were significantly different, but transitions between patterns of the same genus and quasi-dynamic transitions between patterns that were somewhat different were observed. In this experimental system, a phenomenon in which a mass of solution (solution mass) around the crystal film is observed to vibrate, and a phenomenon in which a solution mass sandwiched between the crystal film on both sides vibrates while being repelled by it, and characteristic patterns of formation and growth related to vibration were observed. On the other hand, we were able to derive a differential equation related to the concentration of the maleimide methanol solution, which is the basis for simulating the dynamics of crystal film formation. Furthermore, the micro pattern of the crystal film has been expressed by comparing it to a familiar shape, but when we tried to quantify the pattern for quantitative analysis of experimental data, we were able to calculate the fractal dimension of "arabesque" using the box counting method.