

数学協働プログラム ワークショップ

表面微細構造の学理の探求：低環境負荷材料の創造に向けて

日程： 2月22日～23日

会場： 北海道大学 理学部5号館 5-203

2月22日（土）

10:30-11:00 趣旨説明

久保英夫（北海道大学）

11:00-12:00

「セミの翅の表面ナノパイル構造について」

針山孝彦（浜松医科大学）

ランチ

13:30-14:00 * 講演者を囲んで自由討論

14:00-15:00

「格子構造上の等周不等式について」

浜向直（東京大学）

15:15-16:15

「オパール薄膜の凹凸構造の形成について」

不動寺浩（物質・材料研究機構）

16:15-16:45 * 講演者を囲んで自由討論

16:45-17:45

「トリプル・ジャンクションをもつ相境界の安定性について」

高坂良史（室蘭工業大学）

2月23日（日）

09:45-10:45

「高分子微細構造の超撥水性について」

石井大佑（名古屋工業大学）

11:00-12:00

「粘着と剥離の数理モデルについて」

小俣正朗（金沢大学）

ランチ

13:30-14:00 * 講演者を囲んで自由討論

14:00-15:00

「ショウジョウバエの複眼の表面構造について」

木村賢一（北海道教育大学）

15:15-16:15

「結晶成長におけるスパイラルパターンについて」

荻原俊子（城西大学）

16:15-16:45 * 講演者を囲んで自由討論

16:45-17:45

「自己組織化によるハニカム構造の形成とその応用」

平井悠司（千歳科学技術大学）

世話人：久保英夫（北海道大学・理学研究院）



セミの翅の表面ナノパイル構造について

針山孝彦^{1,7*}, 魚津吉弘², 向井裕美³, 山濱由美¹, 弘中満太郎¹,
高久康春^{1,7}, 石井大佑^{4,7}, 下澤楯夫^{6,7}, 下村政嗣^{5,7}

¹浜松医科大学医学部, ²三菱レイヨン(株), ³鹿児島大学大学院, ⁴名古屋工業大学, ⁵東北大学 WPI, ⁶北海道大学電子科学研究所, ⁷JST-CREST

*E-mail: hariyama@hama-med.ac.jp

1. モスアイ構造

昆虫の複眼は、多数の個眼から形成されている。多くの夜行性の昆虫では、1つの個眼の角膜表面にナノパイル構造が集積している。この構造はBernhard and Miller (1962) によって初めて報告され、角膜表面に見つかったことから当初corneal nipplesと呼んでいたが、蛾の眼に特有と思われたことで後にモスアイ構造と呼ばれるようになった。

Bernhardら (1970) はその役割を調べ、ナノパイル構造が表面に集積していると光の反射を防ぐ機能があることを報告した。突起は一般に釣鐘状をしており、高さ200-250nmで、間隔は200nmくらいになっているものが多い (Stavenga et al. 2005)。このモスアイ構造は昆虫の眼だけではなく、オオスカシバ (Yoshida et al. 1997) やセミ (Stoddart et al. 2006, Sun et al. 2011) などの透明な翅でも発見され、この翅の反射を防いでいると考えられている。このようにナノパイル構造は、波長や光の入射角度の変化に対して優れた反射低減効果があるため、太陽光パネルなどへの応用が期待されている (Dewan et al. 2011)。

夜行性の蛾の例として、オオタバコガの複眼を正面から観察すると多数の個眼の集積であることがわかり (図1A)、その1個眼の角膜表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で強拡大すると多数のナノパイル構造が並んでいることが観察され、まさにモスアイ構造があることがわかる (図1B)。ところが、この構造はモスアイに限られたものではなく、エゾハルゼミの翅の透明な翅膜をSEMで観察すると、蛾の角膜表面に似たナノパイル構造があり (図1C)、その構造は蛾の眼の角膜表面にあるモスアイ構造 (図1B) に酷似している。一つのナノパイルの大きさは、直径50nm、高さ200nm程度で、頭部が丸まった円錐状の構造をしている。その翅膜部分の透過率をスペクトル測定すると紫外部でやや吸収があるものの、可視部帯域では100%に近い高い光透過性があることがわかる (図1D)。このようにモスアイ構造と呼ばれるナノパイル構造が蛾以外の昆虫にもあり、蛾の眼で発見された現象と同じように高い反射軽減効果をもつことが確認できる (Clapham and Hutley 1973)。

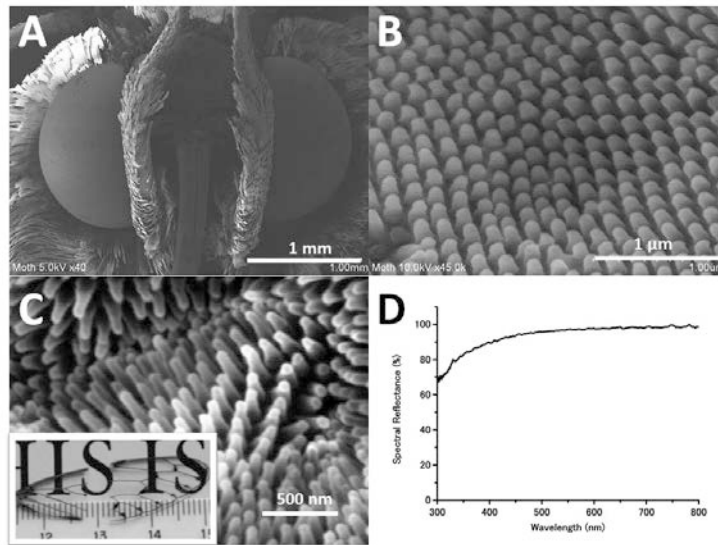


図1. オオタバコガのモスアイ構造 (A, B) とエゾハルゼミ翅膜の構造 (C).

Aは両複眼を蛾の正面から撮影した像で, Bはその複眼を構成する一個眼の一部を強拡大したものである. Cの挿入図はエゾハルゼミの前翅. 翅膜部分の透過率 (D) は, 400nm以上では100%近い値を示す.

2 反射低減効果をもつモスアイ構造の超撥水性

一方, モスアイ構造は蚊の複眼などでも発見され (Gao et al. 2007), 超撥水性を示すことが, 比較的近年になって報告された. 蚊は水辺で生活するだけでなく, オニボウフラから成虫に脱皮するのも水中であることを考えると, 体中に高い超撥水性があることは理解しやすい. そこで, エゾハルゼミの翅の翅膜のナノパイル構造に注目して, 微小液滴を翅に滴下する実験により撥水性の検討を行ったところ, 接触角が翅膜で 161.7 ± 2.5 , 翅脈で $149.5 \pm 1.3^\circ$ という高い超撥水性を示すことがわかった. 超撥水性は夏の早朝の朝露の多い時間帯に脱皮するセミにとって生存にかかわっているのではないかと考えられた. この超撥水性が, セミの生存にかかわっているとしたら, 翅に色素が含まれていて光透過性をほとんど示さないアブラゼミなどにもナノパイル構造が存在していることが想像された. アブラゼミの翅の表面微細構造を, SEMを用いて観察したところ, 透明なセミの翅の表面構造と同様のナノパイル構造で覆われていることがわかった (図 2B, 3B). エゾハルゼミと同様の実験をすることにより, アブラゼミの翅においても透明なエゾハルゼミの翅と同じように, 反射低減効果に加えて, 超撥水性と撥水性に基づく自浄作用の機能が備わっていることがわかった. そこで, 反射低減効果と超撥水性がナノパイルという構造によるものか否かを確かめるために, アブラゼミの前翅を切り出したままの試料とゴムなどで表面をラビングし (擦り), ナノパイル構造を破壊した試

料を用意した。図からわかるように、ラビング処理したものは表面が輝くようになった（図 2A）。ラビング処理を施さなかった微細構造と処理後のものを比較すると、図 2B の最上段の SEM 像のように、ラビング処理後のものではナノパイル構造が潰れ乱れていた。ラビング処理前の前翅の翅膜の a~c に対応する処理後の a' ~c' に微小液滴を落とすと、処理前のものの接触角は 146° 前後の超撥水性を示すが、処理後では 103° と大きく減少することがわかった（図 2 B d, d'）。図 1B の a~c と同量の水滴を落として上から観察した a' ~c' では、水滴が横に広がって大きな水滴のように見える。アブラゼミの翅にラビング処理をしてナノパイル構造を破壊したものでは、紫外部から可視域全体で反射率が倍以上に上がることがわかった（図 1C）。有色の翅であっても、ナノパイル構造はつや消の役割をしていて、恐らく天敵などに対して視覚情報量の減少を実現しているものと考えられる。

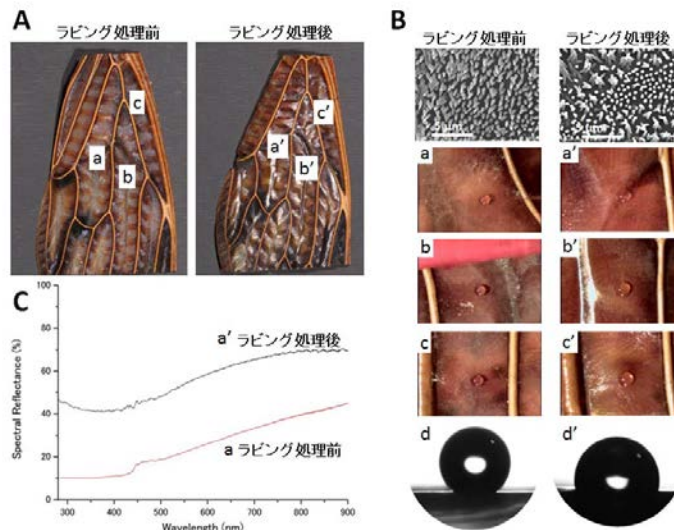


図2. アブラゼミ前翅のナノパイル構造と、反射と撥水性の関連.

ラビング処理前後の翅を観察する (A) と、処理後のものでは明らかに反射が増えている。そのナノパイルの形態は処理後に乱れ (B 右上)、微小液滴を翅膜に置くと処理後のものでは、撥水性が減少した。これはナノパイル構造がラビング処理によって破壊された為と考えられる。

3. モスアイ (ナノパイル) 構造の滑落性

既存の報告と同じ構造と機能がアブラゼミの翅にも存在していることを確認している実験中、このナノパイル構造が他種の昆虫の攻撃を避ける効果をもつことを野外観察によって発見した。つまり、アリなどの外敵がセミを襲う際に、翅にあるナノパイル構造の上を歩けないためにセミの上にあがるができないのである。そこで、アブラゼミ

の前翅と後翅を集めてシート状にして(図3 A), 歩行実験をしたところ, 捕食者として実験に用いたアミメアリは滑落した(図3C). しかし, ナノパイル構造をもたない種々のフラットな材料の上を虫は自由に移動することができる(図3D). アブラゼミの翅がもつナノパイル構造(図3B)と同様の構造体は, 無反射を目的としたモスアイシートとして, Uozu (2012) によって自己組織的なテンプレート作製技術と共に開発され大量に生産可能にされていたことから, このモスアイシートを用いてアブラゼミシートと同様の実験をした. すると, 実験に用いた20目100種近い害虫のうち, すべての昆虫が滑落した.

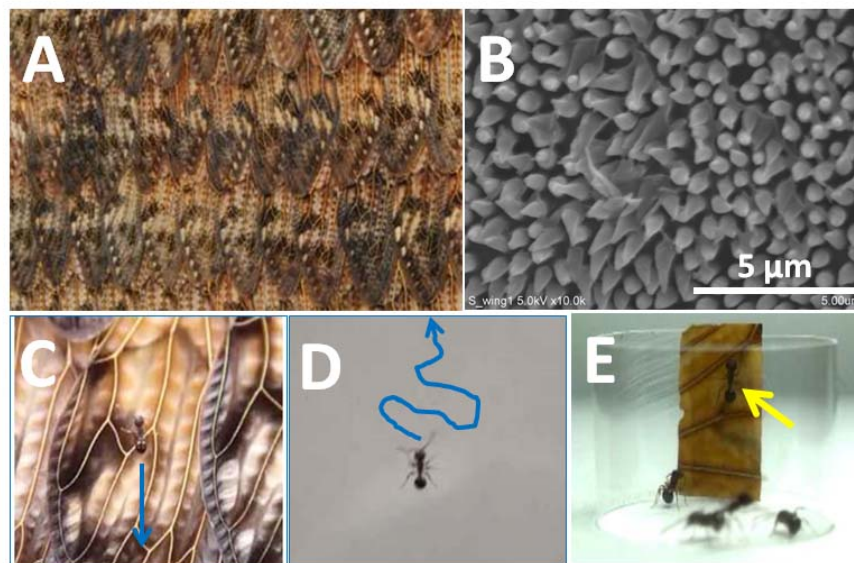


図3. アブラゼミの翅の滑落性.

翅で作ったシート (A) とその微細構造 (B). アブラゼミシートにアリを載せると垂直方向に滑落する (C) が, 垂直のガラス面表面などでは自由に移動できる (D). 大きめのガラスシャーレの内側に人工的に作ったナノパイル構造 (モスアイ構造) フィルムを貼るとアリは垂直移動できない. そこにラビング処理したアブラゼミの翅を入れると, その表面をアリは登ることができる (E矢印).

この発見によって, モスアイフィルムの滑落性能は, 虫と関係する農業現場や工場などですぐに利用できることがわかった. 利用が検討され始めたものの例を挙げると, 予察灯, 害虫駆除用トラップ, 夜間室内の照明を落とさない商店の窓の工夫などである.

本研究の始まりは, 多様な昆虫の翅や体部, そして脚先の微細構造が基本構造として同様の仕組みをもっていることを, 先に述べた長谷山エンジン (北海道大学大学院情報科学研究科・長谷山美紀教授が開発した自由な連想を誘発する検索エンジン) のデータベースから知ることができたことであった. つまり, 蛾の眼やエゾハルゼミの翅にあるナノパイル構造(図1C)が昆虫一般にあることが示唆されたことから, ナノパイル構造が

一般的であるならば透過性のないアブラゼミの翅にも同様の構造がある可能性を考えることができ観察することになったのである。一方、昆虫の脚先には、微細な毛状やヘラ状のクチクラの突起構造（剛毛）、あるいは褥板と呼ばれる袋状の構造が見られ、大きく分けてこの2つの構造でfootpadを形成していることも長谷山エンジンによるデータベースの検索から確認された。

すでに、ヤモリなどの脚の建物外壁への付着は、昆虫の脚先と同様の構造によるファンデルワールス力であることが知られていた（Autumn et al. 2000）ことから、実効接触面積を下げればその力が減少するだろうという単純な物理学的現象を予想することができたので、アブラゼミとその天敵の行動の野外観察において虫の表面が他の昆虫に対して滑落性があることに気づいたのである。生物の様に膨大な情報がある場合、その構造と機能の関連、あるいは種を超えた構造の相関などに関して、最先端の情報処理を利用して“気づき”を得ることは、バイオミメティクス研究などの複合領域の研究推進に有力なツールとなる。

これらの結果から、生物表面がもつナノパイル構造は、低反射材、超撥水性に加えて、滑落性の機能ももつことがわかり、農業資材としてすぐに利用可能である。生物がもつ構造は、マルチファンクションであることを再認識する必要があることを、この研究を通して感じた。

引用文献

Autumn K., Y.A. Liang, S. Tonia Hsieh, Wolfgang Zesch, Wai Pang Chan, Thomas W. Kenny, Ronald Fearing & Robert J. Full (2000) Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature* 405, 681-685.

Bernhard C. G. and W. H. A. Miller (1962) A corneal nipple pattern in insect compound eyes *Acta Physiol. Scand.* 56 385-386.

Bernhard C.G., G. Gemne and J. Saelistroem (1970) Comparative ultrastructure of corneal surface topography in insects with aspects on phylogeneis and function. *Z. vergl. Physiologie* 67, 1-25.

Clapham P. B. and M. C. Hutley (1973) Reduction of lens reflection by the “Moth Eye” principle. *Nature* 244, 281-282

Dewan R. , S. Fischer, V. B. Meyer-Rochow, Y. Oezdemir, S. Hamrazl and D. Knipp (2011) Studying nanostructured nipple arrays of moth eye facets helps to design better thin film solar cells. *Bioinspir. Biomim.* 7, 016003

Gao X. , X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, and L. Jiang, (2007) The Dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Adv. Mater.*, 19, 2213-2217.

Stavenga D.G. , S Foletti, G Palasantzas and K Arikawa (2005) Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies. *Proc. Roy. Soc. B.* 22, 661-667.

Stoddart P. R. , P. J. Caduschl, T. M. Boycel, R. M. Erasmus and J. D. Comins (2006) Optical properties of chitin: surface-enhanced Raman scattering substrates based on antireflection structures on cicada wings. *Nanotech.* 17, 680

Sun M. , A. Liang, Y. Zheng, G. S. Watson and J. A. Watson (2011) A study of the anti-reflection efficiency of natural nano-arrays of varying sizes. *Bioinspir. Biomim.* 6 026003 (9pp)

Uozu Y. (2012) Continuous roll imprinting of moth eye antireflection surface using anodic porous alumina. pp. 915-917 in "Design for innovative value towards a sustainable society" Springer

Yoshida A. , M. Motoyama, A. Kosaku and K Miyamoto (1997) Antireflective nanoprotuberance array in the transparent wing of a hawkmoth, *Cephanodes hylas*. *Zool. Sci.* 14, 737-741.

格子構造上の等周不等式について

東京大学大学院数理科学研究科

浜向 直 (HAMAMUKI Nao)

本講演では、 n 次元格子点の部分集合に対して定義された体積と表面積が満たす不等式、離散等周不等式を導き、等号を成立させる最適な図形は立方体に限ることを示す。証明は古典的な等周不等式に対する X. Cabré のアイデアに基づく。これは楕円型偏微分方程式の解に対する Aleksandrov-Bakelman-Pucci の最大値原理の証明手法を用いるもので、本講演ではノイマン境界条件付きの差分ポワソン方程式の可解性を示し、その解に対して Cabré の手法を応用する。

古典的な等周不等式は、 n 次元ユークリッド空間 \mathbf{R}^n の部分集合 E に対して、

$$\frac{|\partial E|^n}{|E|^{n-1}} \geq \frac{|\partial B_1|^n}{|B_1|^{n-1}}$$

という不等式が成り立ち、さらに等号成立は E が球の場合に限ることを主張する。ここで B_1 は原点中心で半径 1 の球、 $|E|$ と $|\partial E|$ はそれぞれ E の体積と表面積を表す。古典等周不等式は、言い換えれば、体積が一定の図形のうちで、その表面積が最小となるのは球であると主張している。

論文 [2] の中で Cabré は、あるノイマン境界条件付きポワソン方程式を E 上で考え、その解 u に対し、 u の上接集合の ∇u (u の勾配) による像の体積を、測度論の面積公式などを用いて巧みに評価することで古典等周不等式を導いている。このような評価の手法は、楕円型偏微分方程式の解に対する Aleksandrov-Bakelman-Pucci の最大値原理 (例えば [1, Theorem 3.2] や [3, Theorem 9.1] を参照) の証明中に現れる。図形の体積や表面積といった幾何的な量に関する不等式を、その図形の上での偏微分方程式の解を補助的に用いた解析的な手法によって導いている点が興味深い。

本講演ではこの Cabré の議論の離散化を試みる。すなわち \mathbf{R}^n の代わりに n 次元格子点 \mathbf{Z}^n 、より一般に各方向の幅が同じとは限らない n 次元格子点 $h\mathbf{Z}^n$ を考え、その格子点の部分集合 Ω に対し、 Ω 上での差分ポワソン・ノイマン問題の解を取り、同様の議論を適用することで離散版の等周不等式を導く。結果として得られる離散等周不等式は以下の形である：

$$\frac{\text{Per}(\Omega)^n}{\text{Vol}(\Omega)^{n-1}} \geq \frac{|\partial Q_1|^n}{|Q_1|^{n-1}}.$$

ここで Q_1 は原点中心で 1 辺の長さの半分の 1 の立方体、 $\text{Vol}(\Omega)$ と $\text{Per}(\Omega)$ はそれぞれ Ω に対して定義された体積と表面積を表す。等号は Ω が立方体であるときに限り成り立つ。

証明中で、離散化に伴ういくつかの非自明な点が現れる。問題となるのは主に次の 3 点である：

- (1) そもそも Ω の体積と表面積をどう定義しておくべきか。
- (2) 離散化された状況において ∇u をどう解釈すべきか。
- (3) 差分ポワソン・ノイマン問題の解 u は存在するのか。

(1) は、もちろん証明中の議論がうまくいくよう定義しておくべきであるが、次のようにすると良いことが分かる。与えられた Ω の各点を中心に、格子点の形成する閉直方体 (各辺の長さがその方向の格子点幅に等しい閉直方体) を配置して、それらの合併を取った集合として $E[\Omega]$ を定める。この $E[\Omega]$ の (\mathbf{R}^n の部分集合としての) 体積と表面積として、 $\text{Vol}(\Omega)$ と $\text{Per}(\Omega)$ をそれぞれ定義する (図 1 を参照)。この定義は、ある意味において自然であり、実際に証明中、特に (2) と (3) を考

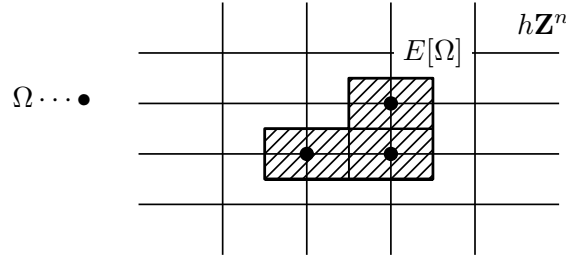


図 1 Ω の体積と表面積の定義. $\text{Vol}(\Omega) := |E[\Omega]|$, $\text{Per}(\Omega) := |\partial E[\Omega]|$ と定める.

察する部分で有効となることが分かる。なお $E[\Omega]$ が \mathbf{R}^n の立方体であるときに、 Ω を立方体と呼ぶ。(2) は、 ∇u を優微分 $\partial^+ u$ として解釈することで解決される。この優微分は、 u が格子点上で定義された関数であっても意味を持つ。証明で用いる u の上接集合が、この優微分を用いて書き表される点で相性がよい。また面積公式を用いる部分の Cabré の議論は、 $\partial^+ u$ による上接集合の像の体積を、 u の 2 階差分で直接評価することで置き換えられる。(3) の可解性の部分では、差分ポワソン・ノイマン問題の劣解の存在を示す。実は Cabré の議論のためには劣解さえあれば十分であり、これは離散化しても同じである。差分方程式を解くので対応する連立 1 次方程式を考えることになるが、その方程式の未知変数をあえて増やすという技法により劣解が構成できる。

なお、本講演の内容は [4] に収録されている。

参考文献

- [1] L. A. Caffarelli, X. Cabré, Fully nonlinear elliptic equations, American Mathematical Society Colloquium Publications, vol. 43, American Mathematical Society, Providence, RI, 1995.
- [2] X. Cabré, Elliptic PDE's in probability and geometry: symmetry and regularity of solutions, Discrete Contin. Dyn. Syst. 20 (2008), 425–457.
- [3] D. Gilbarg, N. S. Trudinger, Elliptic partial differential equations of second order, Reprint of the 1998 edition, Classics in Mathematics, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [4] N. Hamamuki, A discrete isoperimetric inequality on lattices, preprint, UTMS Preprint Series 2012-16 (<http://faculty.ms.u-tokyo.ac.jp/users/preprint/preprint2012.html>).

オパール薄膜の凹凸構造の形成について

独立行政法人 物質・材料研究機構
フォトニクス材料ユニット応用フォトニック材料グループ
主幹研究員 不動寺 浩

【はじめに】

タマムシなど甲虫の表皮内部にはサブミクロンサイズの高層膜構造が形成されており構造色の発色の原因となっている。また、表皮表面には凹凸構造（図1）があり、生物の多種多様な光学特性に大きな影響を与えている¹⁾。

我々は生物規範材料としてオパール薄膜（構造色を引き起こすコロイド粒子の周期構造体）に着目した。このオパール薄膜に凹凸構造を形成することで、構造色材料の高機能化について検討している。本ワークショップでは我々が開発した2つの構造形成プロセスを紹介する。

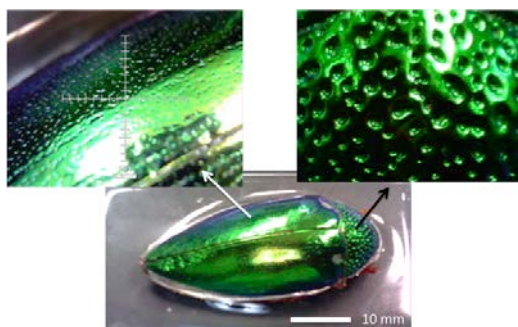


図1 タマムシ(タイ産)の表皮の拡大写真

【オパール薄膜のホットエンボス加工】

金属製のモールドを利用しホットプレス機で圧力を加えることでホットエンボス加工を行う。図2にその模式図を示す。オパール薄膜は3次元規則配列したポリスチレン粒子とその隙間を充填するシリコン(PDMS)エラストマーから構成される。構造色はこの規則配列構造に起因する。オパール薄膜は塑性変形を生じる熱可塑性樹脂シート上に形成する。金属モールド(メタルメッシュ)をオパール薄膜に接する場合[i]はシートが凸型に塑性変形するため凸型(ドーム状)の構造が形成される。逆の配置[ii]では凹型(くぼみ状)の構造が形成することが分かった²⁾。

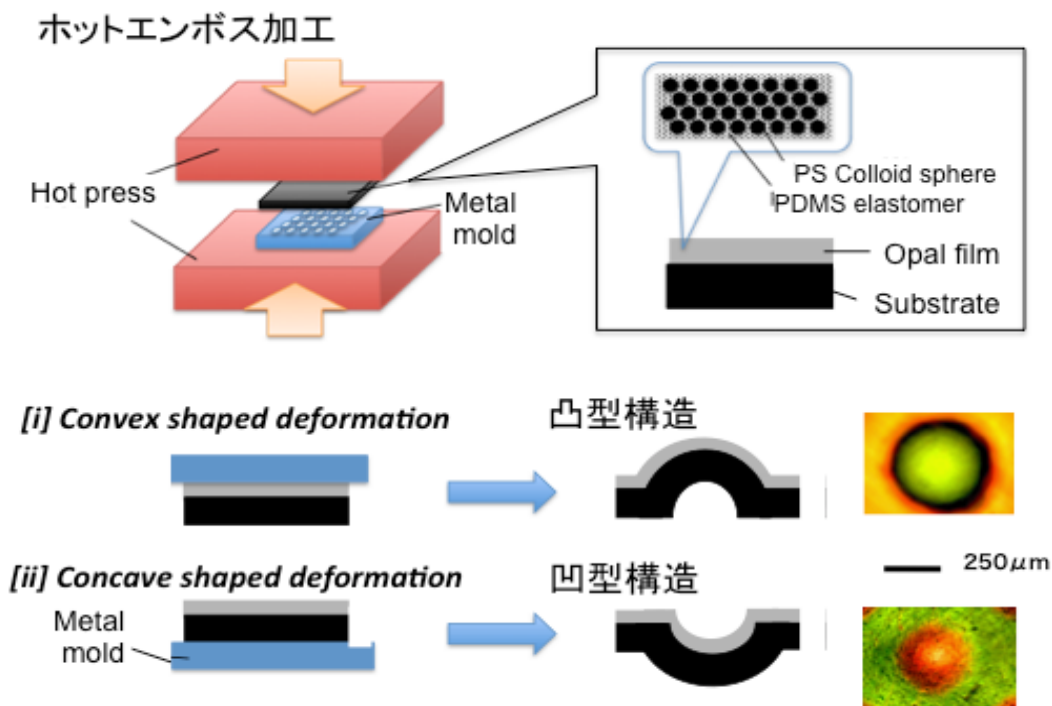


図2 ホットエンボスによるオパール薄膜シートの凹凸構造形成

平坦なオパール薄膜と比較し凹凸構造に起因する光学特性が観察された。通常のアパール薄膜の構造色は基板の角度に大きく影響される。一方、凸型のオパール薄膜では基板の角度を変えても構造色が変わらない。ドームの曲面によって入射する白色光の角度が一定に保たれることが原因である。一方、凹型ではくぼみ底辺付近が赤色であるが、側面付近では緑色の構造色が観察される（図2の凹型構造の顕微鏡写真）。この現象は甲虫の一部で観察される混色効果と同じ原因と考えられる。オパール薄膜の凹凸構造によって平板と異なる構造色材料が作製できた。

【タマムシレプリカ表面へのコーティング】

オパール結晶をタマムシの表皮に形成する方法としてタマムシ表皮の凹凸を転写したレプリカを作製した。レプリカの作製法であるが、最初にタマムシ表皮をシリコンエラストマーで転写し、ネガ型のモールドを形成する。次にネガ型のシリコンゴムをモールドとし、カーボン粒子を含んだエポキシの前駆体液体を固化することでタマムシのレプリカを形成した。

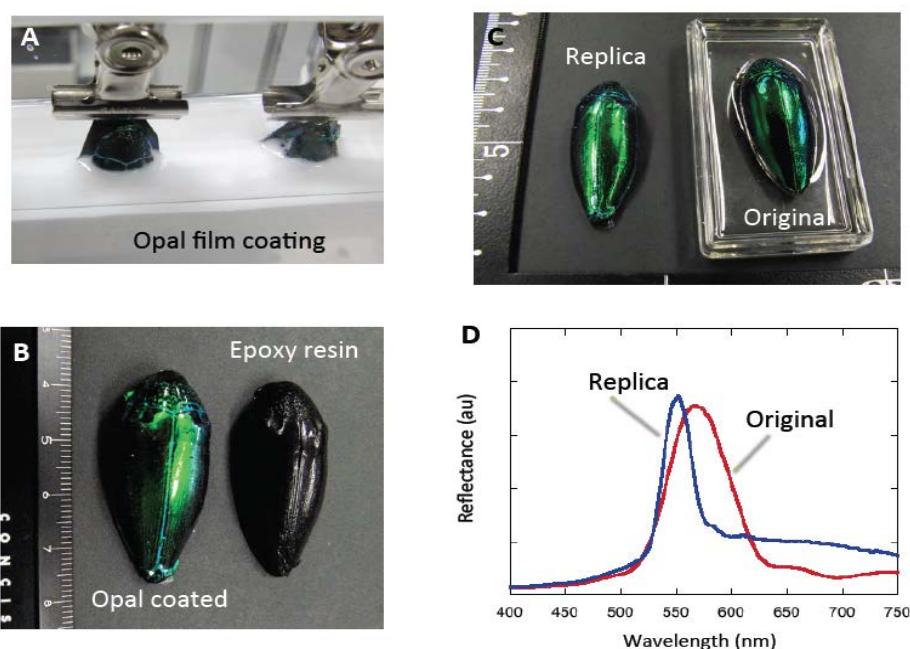


図3 タマムシレプリカへのオパール薄膜コーティングと構造色の比較

図3 写真 A に示した方法³⁾でタマムシレプリカの表面にオパール薄膜をコーティングした。さらに表面に規則配列したポリスチレン粒子を PDMS エラストマーで充填することで固定した。その後、配列粒子の周期構造をナノスケールで調整した。写真 B はオパール薄膜の成膜前後を比較している。金属光沢を有する緑色の構造色であることが分かる。さらに、オリジナルのタマムシを比較した（写真 C）。両者の色彩は非常に類似しており肉眼では両者の区別がつきにくい。ファイバープローブ方式の分光器で反射スペクトルを計測してみた。オリジナルのタマムシの反射ピークの幅が大きいものの、図3Dに示すように反射ピークがほぼ同じ位置にあった。

【謝辞】本研究はJSPS新学術領域「生物規範工学」B01-2班（針山研究総括）で実施した成果です。共同研究者（B01-2班員各位及び三菱レイヨン魚津博士、浜松医科大山濱博士）に感謝します。

【参考文献】

- 1) 木下 修一, “生物ナノフォトニクス—構造色入門”, 朝倉書店(2010).
- 2) 不動寺 浩 他, 高分子論文集, 70[5], pp. 227-231 (2013).
- 3) 不動寺 浩, 加藤 一郎, 澤田 勉, ケミカルエンジニアリング 58[10], pp46-54 (2013).

トリプル・ジャンクションをもつ相境界の安定性について

高坂良史*

(室蘭工業大学工学研究科)

以下の幾何学的発展方程式について考える:

$$V = -\Delta_{\Gamma(t)}H. \quad (1)$$

ここで、 V は時間発展する曲面 $\Gamma(t)$ の法速度、 H は $\Gamma(t)$ の平均曲率、 $\Delta_{\Gamma(t)}$ は $\Gamma(t)$ 上の Laplace-Beltrami 作用素である。(1) は表面拡散方程式と呼ばれ、1957年に W. W. Mullins[1] により、粒界溝の発展プロセスが表面拡散のみによる場合に、その発展プロセスを記述する方程式として提唱された。近年では、高温水素アニールによるシリコン微細構造の形態変化の解析に表面拡散方程式 (1) が利用されている [3, 4].

$\mathcal{A}[\Gamma(t)]$ を曲面 $\Gamma(t)$ の表面積とすると、表面拡散方程式 (1) は $\mathcal{A}[\Gamma(t)]$ の H^{-1} -勾配流として導出される。つまり、表面拡散方程式 (1) は $\Gamma(t)$ によって囲まれた部分の体積を一定に保ちながら $\Gamma(t)$ の表面積を最小化するという変分構造をもつ。また、(1) は曲面を何らかの関数で表した場合、その関数を未知関数とする非線形 4 階放物型偏微分方程式として表記される。

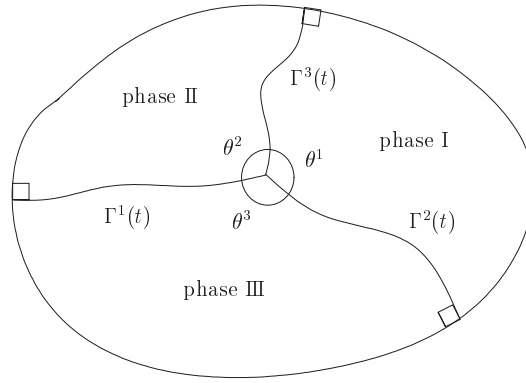
本講演では、表面拡散方程式 (1) による曲線の時間発展について考える。特に、トリプル・ジャンクションをもつ曲線について解析し、対応する定常曲線の安定性の判定条件の導出を行う。今、有界領域 Ω 内の曲線族 $\{\Gamma^i(t)\}_{t \geq 0}$ ($i = 1, 2, 3$) は以下の初期値・境界値問題によって運動が記述されているとする。

$$\left\{ \begin{array}{l} [\Gamma^i(t) \text{ 上の方程式}] \\ \quad V^i = -m^i(\gamma^i \kappa^i)_{ss} \text{ (表面拡散流方程式),} \\ [\Gamma^1(t) \cap \Gamma^2(t) \cap \Gamma^3(t) \text{ での境界条件}] \\ \quad \angle(\Gamma^i(t), \Gamma^j(t)) = \theta^k \text{ (角度条件),} \\ \quad \gamma^1 \kappa^1 + \gamma^2 \kappa^2 + \gamma^3 \kappa^3 = 0 \text{ (化学ポテンシャルの連続性),} \\ \quad m^1(\gamma^1 \kappa^1)_s = m^2(\gamma^2 \kappa^2)_s = m^3(\gamma^3 \kappa^3)_s \text{ (流量の平衡に関する条件),} \\ [\Gamma^i(t) \cap \partial\Omega \text{ での境界条件}] \\ \quad \Gamma^i \perp \partial\Omega \text{ (直交条件), } (\gamma^i \kappa^i)_s = 0 \text{ (流量 0),} \\ [\text{初期条件}] \\ \quad \Gamma^i(0) = \Gamma_0^i. \end{array} \right. \quad (2)$$

ただし、 V^i および κ^i はそれぞれ $\Gamma^i(t)$ の法速度および曲率を表し、 s は弧長パラメータである。また、 m^i は動的係数に関する正定数、 γ^i は $\Gamma^i(t)$ の表面エネルギーに関する正定数である。さらに、 θ^i は正定数であり、 $\theta^1 + \theta^2 + \theta^3 = 2\pi$ および

$$\frac{\sin \theta^1}{\gamma^1} = \frac{\sin \theta^2}{\gamma^2} = \frac{\sin \theta^3}{\gamma^3} \quad (\text{Young's law})$$

*e-mail: kohsaka@mmm.muroran-it.ac.jp



を満たす. ここで, $T^i(\cdot, t)$ を曲線 $\Gamma^i(t)$ の単位接ベクトルとすると, Young's law は

$$\gamma^1 T^1(\cdot, t) + \gamma^2 T^2(\cdot, t) + \gamma^3 T^3(\cdot, t) = 0 \quad \text{at } \Gamma^1(t) \cap \Gamma^2(t) \cap \Gamma^3(t)$$

と同値となる. このとき, $\Gamma(t) = \bigcup_{i=1}^3 \Gamma^i(t)$ は互いが囲む面積を一定に保ちながら,

$$E[\Gamma(t)] = \sum_{i=1}^3 \gamma^i L[\Gamma^i(t)] \quad (L[\Gamma^i]: \Gamma^i \text{ の長さ})$$

を最小化する方向に動くことに注意する.

(2) に対する定常曲線 ($V^i \equiv 0$ の場合の曲線) は曲率一定の曲線, つまり, 円弧または線分をつなげた曲線となる. 本講演では, これらの定常曲線の安定性の判定条件を導出する. より具体的には, 非線形放物型偏微分方程式として表される初期値・境界値問題 (2) を定常曲線の周りで線形化し, その線形化問題に対応する固有値問題を考え, 固有値の符号の変化に着目することで安定性の判定条件を導出する.

References

- [1] W. W. Mullins, *Theory of thermal grooving*, J. Appl. Phys., 28 (1957), 333–339.
- [2] H. Garcke, K. Ito, Y. Kohsaka, *Surface diffusion with triple junctions: a stability criterion for stationary solutions*, Advances in Differential Equations, 15 (2010), no. 5-6, pp.437-472.
- [3] T. Müller, D. Dantz, W. v. Ammon, J. Virbulis, and U. Bethers, *Modelling of Morphological Changes by Surface Diffusion in Silicon Trenches*, ECS Transactions, 2 (2006) no. 2, pp.363-374.
- [4] K. Sudoh, H. Iwasaki, R. Hiruta, H. Kuribayashi, R. Shimizu, *Void Shape Evolution and Formation of Silicon-on-nothing Structures during Hydrogen Annealing of Hole Arrays on Si(001)*, J. Appl. Phys., 105 (2009), 083536.

高分子微細構造の超撥水性について

(名古屋工業大学若手研究イノベータ養成センター) 石井 大佑

TEL 052-735-5392 FAX 052-735-7156 e-mail ishii.daisuke@nitech.ac.jp

1. 生物が行う液体操作

生物は生命活動を維持するために、巧みに水や養液等の液体を操作している(図1)。生物が行う液体操作を工学応用に結びつける生物模倣技術(バイオミメティクス)を実現するためには、その仕組みの物理化学的解明が重要である。本報告では、これらの液体操作の中でも超撥水性に関連する表面を詳細に論じる(図2)。

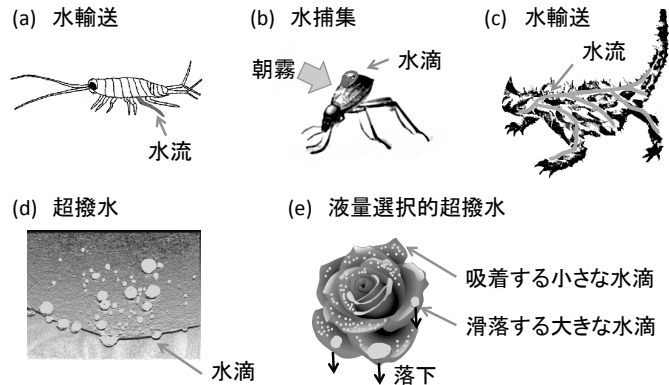


図1. 受動的なエネルギーを利用した生物の水を飲む仕組みの一例。
(a)フナムシの水輸送、(b)ゴキムシダマシの水捕集、(c)モロクトカゲの水輸送、
(d)蓮の葉の超撥水、(e)バラの花の液量選択的超撥水。

1. 1 蓮の葉の撥水

蓮の葉は、水滴をよくはじき濡れない特異的な濡れ性をもつ表面であることがボン大学の研究者により報告されている¹⁾。この特異的な濡れ性により、葉の表面に付着した汚れを水の流れと共に落とすことができ、光合成効率が向上する。濡れ性の指標は、液体・固体・気体の三相点の接線で決まる接触角で評価でき、その値は表面張力および界面張力と表面微細構造により決定される。接触角の値が、180度に近いと撥水性が高いと言えるが、平滑表面での撥水性はフッ素系化合物の接触角120度程度が限界であることがわかっている。蓮の葉の表面構造を詳細に観察すると平滑では無く、数マイクロメートル程度の突起が無数に配列しており、さらにその表面は疎水性の分泌ワックスでサブミクロンオーダーの微細凹凸構造が形成されている。このような微細凹凸構造は、見かけの表面積よりも実際の表面積を大きくし(Wenzel状態)²⁾、しかも微細構造の空間には水が浸入しにくい(Cassie-Baxter状態)³⁾、表面はよりいっそう水に濡れにくくなる。蓮の葉はこのような微細構造と疎水性分泌液の相乗効果により接触角150度以上の超撥水性(ロータス効果)を示している。アメンボの脚先や蝶の鱗粉も同様の仕組みにより超撥水性を示すことが報告されている。

(a) 超撥水微細凹凸構造 (b) 吸着性超撥水構造

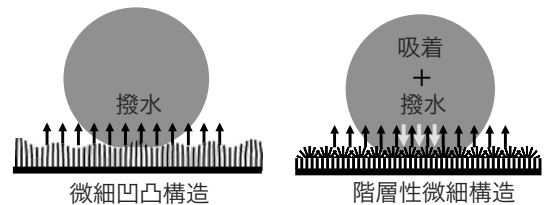


図2. 様々な表面構造と濡れ性。(a) 蓮の葉の微細凹凸構造、
(b) バラの花びらやヤモリの脚の階層性微細構造。

1. 2 バラの花びらの吸着超撥水

バラの花びらは、前述した蓮の葉と同様に微細構造と疎水性分泌液の相乗効果により超撥水性を示す。しかし、バラの花びらの上にある微量の水は、逆さまにしても落ちないことを中国科学院の研究者が報告している⁴⁾。花卉効果とよばれるこの現象は、バラの花びらの微細構造に起因している。同じ微細構造をもつこと超撥水性を示す蓮の葉と比べると、バラの花びらの微細凹凸構造は少し大きく、凸部から放射状にサブミクロンオーダーの溝構造が形成されている。バラの花びらの上ではじかれている水滴は、接している表面にある微細な溝構造に毛細管現象により引っ張られて吸着する。そのため、水と固体間の界面には高い親水性が生じ、球状を保ったまま吸着する。この吸着は、水滴の重さが10マイクログラム以上になると、水滴の重さが吸着力を上回って落下するため、水滴の液量に依存した吸着力であることが分かっている。このように、微細構造の違いにより、水滴の吸着力を制御可能である事が示唆されている。

1. 3 ヤモリの脚の吸着超撥水

ヤモリの脚の先端には、非常に高密度の微細毛があり、この微細毛の分子間力により天井や壁に吸着できることがマサチューセッツ工科大学のグループにより報告されている⁵⁾。この微細毛は前述した蓮の葉と同様に内部空間に空気を多く含むことができるため、Cassie-Baxter 状態の超撥水性を有する。また、ナノオーダーの微細毛のため、前述したバラの花びらと同様の毛細管現象が生じ、水滴と接触している表面に強い吸着力が生じる。その結果、水滴吸着性を有する超撥水表面となる。このような水滴吸着性超撥水表面は、微小液滴を自在に操作可能なシステムとしての利用が期待されている。

2. 1 超撥水凹凸表面 (図3)

1. 1項で述べた蓮の葉表面は、ナノメートルスケールからマイクロメートルスケールにかけての階層的微細凹凸構造で形成されている。このような微細凹凸構造をフォトリソグラフィなどのトップダウン的手法や⁶⁾、結晶成長などのボトムアップ的手法により作製し⁷⁾、表面に疎水処理を施すと、超撥水性が得られる。例えば、界面活性剤の微結晶表面が接触角 174 度の超撥水性を示すことが 1996 年に報告されている⁸⁾。この微結晶表面は、見かけの表面積に対して実際の表面積が非常に大きいフラクタル表面を形成しており、その面積比率が大きい程、撥水表面は超撥水表面になる。これは、Wenzel 状態の超撥水性である。さらには、酸化亜鉛のナノピン構造を疎水処理した表面が接触角 178 度の超撥水性を示すことが 2005 年に報告されている⁹⁾。このナノピン表面では、水滴と接触している表面と空気との接触面積比率は 0.001 と著しく小さいため、究極の Cassie-Baxter 状態の超撥水性であるといえる。より簡便な超撥水表面の作製法として、水滴の自己組織化を利用した方法がある。ポリスチレン等の汎用性高分子と両親媒性高分子を適した割合で混合した揮発性溶液を基板に塗布し、加湿空気を吹きかけながら蒸発させることで、孔径数マイクロメートルの空孔が六方細密充填しているハニカム構造化膜が得られる¹⁰⁾。得られたハニカム膜の構造は、上層の多孔質構造を非常に細い柱状構造が支持している二層構造であり、その柱状構造をテープ剥離処理により分断することで、針状構造表面が得られる¹¹⁾。この針状構造表面の接触角は約 160 度であり、ポリスチレンの平滑表面の接触角である約 90 度よりも高く、接触面積中に空隙が存在することで接触角が高くなる Cassie-Baxter 状態に合致している。このように、自己組織化によって形成されたハニカム構造化膜の上層剥離という簡便な二次加工により、蓮の葉と同等以上の超撥水表面を得ることができる。

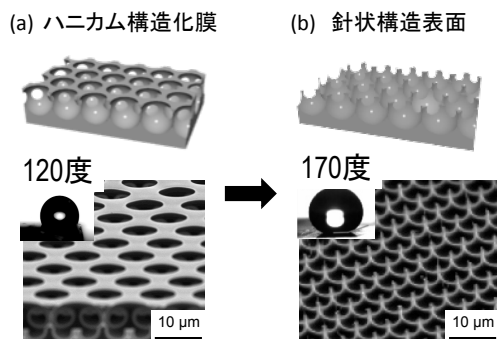


図3. 自己組織化により形成された(a)ハニカム構造化膜から形成される(b)超撥水針状構造表面のモデル図と走査型電子顕微鏡像。

2. 2 吸着性超撥水表面 (図4)

1. 2項や1. 3項に記したように、バラの花びらやヤモリの脚は水滴を吸着可能な超撥水構造をもつ。この微細凹凸構造を模倣し、水滴吸着性のある超撥水表面が近年注目されている。カーボンナノチューブを表面に垂直に配列させて、その毛管力による吸着を利用した例や¹²⁾、多段階の結晶成長により、水滴と接触する部位の表面積を大きくし、分子間力による吸着を利用した例などが報告されている¹³⁾。いずれの場合も水滴が接している表面での吸着力を著しく向上させている。ここでは、撥水性構造と親水

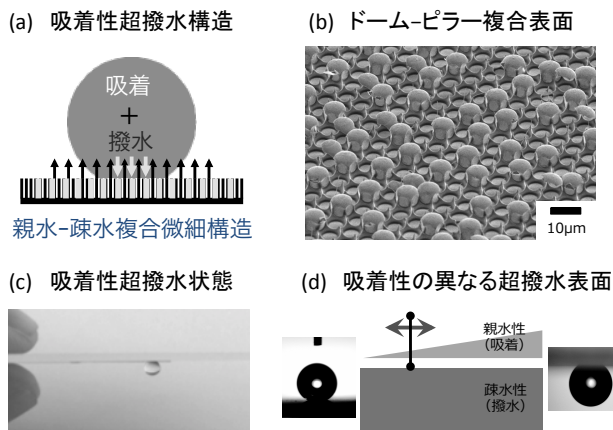


図4. (a)親水-疎水複合微細構造のモデル図と(b)ハニカム構造化膜から形成される親水性ドーム-疎水性ピラー複合表面の走査型電子顕微鏡像。(c)吸着性超撥水表面上の水滴の振る舞いと(d)吸着性制御の概念図。

性構造がマイクロメートルスケールで分布している表面における、水との親和力の制御による水滴吸着を利用した例について紹介する。上述したハニカム膜の孔内への液体のぬれ易さを、その液体の温度や粘度により自己組織的に制御し、孔内に部分的に金属や親水性高分子などの親水性物質を導入し、最後に剥離処理することで針状構造表面中に親水性物質からなるドーム構造がマイクロメートルスケールで分布している複合表面が作製できる¹⁴⁾。この複合表面は、針状構造由来の超撥水性と、親水性物質由来の吸着性という相反する物性を有する吸着性超撥水表面になる。また、ハニカム膜孔内に析出させる親水性物質の分布密度を容易に制御可能であるため、超撥水性を維持したまま水滴吸着力を変化させることができる¹⁵⁾。このような水滴吸着力の異なる超撥水表面を用いることで、水滴の形状を維持したまま液量の損失無く微量液滴輸送が実現できている¹⁶⁾。現在、水滴吸着力の精密制御による微量液滴操作は、バイオデバイスや微小反応場などへの応用が期待されるため、重要な研究対象となっている。

2. 3 刺激応答性超撥水表面 (図5)

近年では、上述した超撥水表面のさらなる機能化を目指し、温度や pH 等の外部刺激応答により、その濡れ性を変化させる研究が報告されている¹⁷⁾。例えば、温度に応答して親疎水性が変化する官能基であるイソプロピル基を最表面に有する超撥水表面は、その分子骨格の温度や pH 応答による二次構造変化により親水性と疎水性が変わり、超撥水表面と超親水表面とを制御可能である¹⁸⁾。また、光触媒として代表的な酸化チタンや酸化亜鉛などの微粒子で形成された超撥水凹凸表面や¹⁹⁾、紫外光照射により分子骨格が変化するアゾ基等の光応答性分子を表面にもつ超撥水表面は²⁰⁾、光照射により超撥水性の発現を制御できている。さらに、このような外部刺激応答プロセスを吸着性超撥水表面の吸着性物質に付与すると、超撥水表面での水滴吸着性を外部刺激により制御可能である²¹⁾。2. 2項に示した親水性ドーム構造表面に pH 応答可能な官能基を導入することで、pH の大きさに依存した水滴の吸着・脱離が観察されている²²⁾。このように、外部刺激により水滴の吸着・脱離を制御できれば、精密な微小水滴を自在に操れるようになり、バイオデバイスや微小反応場などへの展開に重要な要素として働くことが期待される。

(a) 刺激応答型吸着性超撥水構造 (b) 水滴吸着性のpH応答性

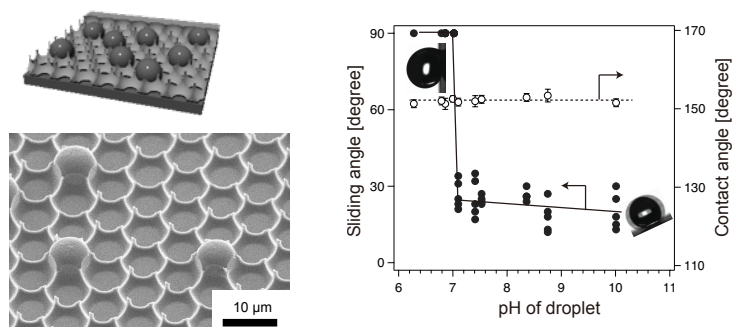


図5. (a)刺激応答型吸着性超撥水複合構造のモデル図と走査型電子顕微鏡像。(b)刺激応答型吸着性超撥水複合構造上のpHの異なる水滴の吸着性と撥水性。

な酸化チタンや酸化亜鉛などの微粒子で形成された超撥水凹凸表面や¹⁹⁾、紫外光照射により分子骨格が変化するアゾ基等の光応答性分子を表面にもつ超撥水表面は²⁰⁾、光照射により超撥水性の発現を制御できている。さらに、このような外部刺激応答プロセスを吸着性超撥水表面の吸着性物質に付与すると、超撥水表面での水滴吸着性を外部刺激により制御可能である²¹⁾。2. 2項に示した親水性ドーム構造表面に pH 応答可能な官能基を導入することで、pH の大きさに依存した水滴の吸着・脱離が観察されている²²⁾。このように、外部刺激により水滴の吸着・脱離を制御できれば、精密な微小水滴を自在に操れるようになり、バイオデバイスや微小反応場などへの展開に重要な要素として働くことが期待される。

参考文献

- 1) W. Barthlott, C. Neinhuis: *Planta*, **202**, 1(1997)
- 2) R. N. Wenzel: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988(1936)
- 3) A. B. D. Cassie, S. Baxter: *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546(1944)
- 4) L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang: *Langmuir*, **24**, 4114(2008)
- 5) A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Y. Shapoval: *Nat. Mater.*, **2**, 461(2003)
- 6) 日本学術振興会 薄膜第131委員会 編: *薄膜ハンドブック (第2版)*, オーム社 (2008)
- 7) 国武豊喜 監修: *自己組織化ハンドブック*, NTS (2009)
- 8) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii: *Langmuir*, **12**, 2125(1996)
- 9) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13458(2005)
- 10) N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, K. Ijio, O. Karthaus, M. Shimomura ら: *Thin Solid Films*, **327-329**, 854(1998)
- 11) H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, M. Shimomura: *Langmuir*, **21**, 3235(2005)
- 12) M. Jin, X. Feng, L. Feng, T. Sun, J. Zhai, T. Li, L. Jiang: *Adv. Mater.*, **17**, 1977(2005)
- 13) Y. Li, M. Zheng, L. Ma, M. Zhong, W. Shen: *Inorg. Chem.*, **47**, 3130(2008)
- 14) D. Ishii, H. Yabu, M. Shimomura: *Chem. Mater.*, **21**, 1799(2009)
- 15) D. Ishii, M. Shimomura: *Chem. Mater.*, **25**, 1(2013)
- 16) 石井大佑: *高分子論文集*, **69(10)**, 588(2012)
- 17) M. Liu, L. Jiang: *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3753(2010)
- 18) H. Yabu, Y. Hirai, M. Kojima, M. Shimomura: *Chem. Mater.*, **21**, 1787(2009)
- 19) F. Xia, H. Ge, Y. Hou, T. Sun, L. Chen, G. Zhang, L. Jiang: *Adv. Mater.*, **19**, 2520(2007)
- 20) W. H. Jiang, G. J. Wang, Y. N. He, X. G. Wang, Y. L. An, Y. L. Song, L. Jiang: *Chem. Commun.*, **28**, 3550(2005)
- 21) 石井大佑, 高橋章仁, 下村政嗣: *表面技術*, **64(1)**, 26(2013)
- 22) 石井大佑, 高橋章仁, 下村政嗣: *高分子論文集*, **70(5)**, 209(2013)

ショウジョウバエの複眼の表面構造について

木村 賢一 (北海道教育大学札幌校・生物)

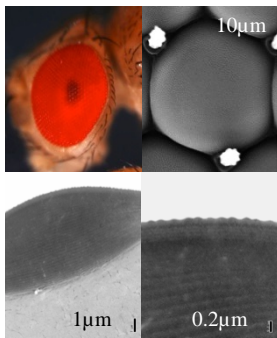


図1 ショウジョウバエの複眼とレンズ

複眼は蛹期に複眼成虫原基から形成され、1層の表皮細胞の層から視細胞の一つがまず形成され、その視細胞が周りの細胞に誘導をかけ、次々と8つの視細胞が形成される。その最後のステップで4つの円錐細胞 (cone cell) が誘導され、さらに残された細胞から2つの1次色素細胞 (primary pigment cell) が形成される、その後2次色素細胞、3次色素細胞、剛毛細胞が形成され、1つの個眼となる (図2)。

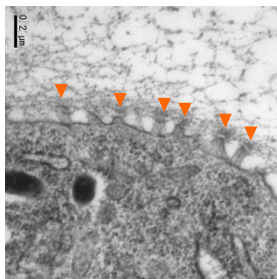


図3 蛹期の微絨毛

角膜レンズは、主に個眼内の円錐細胞と1次色素細胞から分泌された物質によりつくられる。ニップル構造は蛹の中期の限定された期間に形成される。レンズ形成過程の円錐細胞や1次色素細胞の表層 (apical側) には多数の微絨毛が存在し、それぞれの細胞から分泌された物質、あるいは細胞外に存在した物質が微絨毛の先端に集積する (図3)。続いてエピククラ層が形成されるとともに、その表層にニップル構造も見られるようになる。その後、プロクククラ層が形成され、レンズが作られる。

ニップル構造の形成メカニズムを明らかにするため、この形成に関わる遺伝子の同定を

試みた。突然変異などを用いて特定の遺伝子の作用を変化させ (①作用をなくす、②作用を減少させる、③作用を増強させる等)、レンズ表面のニップル構造が変化するかを調べた。

その結果、特定の遺伝子の作用を変化させることによって、レンズの表面構造も変化することが明らかになった、その変化は、次のように分類できる (図4)。

1. ニップルの欠失
 - ・ smooth surface (no nipples)
 - ・ rough surface (no nipples)
2. 波状パターン (sinuous sculpture patter)
3. ニップルの大きさが大きくなる (large nipples)
4. 粒状構造 (grainy structure)

どのようにしてレンズのニップル構造 (モスアイ構造) が形成されるかは、ほとんど明らかになっていない。形成過程の観察から、微絨毛の先端にニップル構造が見られるような像が得られており、微絨毛の関与が示唆される。しかし、ニップルを持たない昆虫の複眼やニップル構造のない他のクククラ領域にも、クククラ形成期には微絨毛が見られることから、微絨毛の存在だけでニップル構造の形成を必ずしも説明できない。

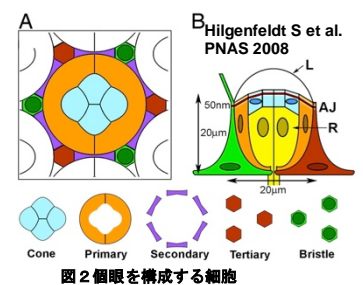


図2 個眼を構成する細胞

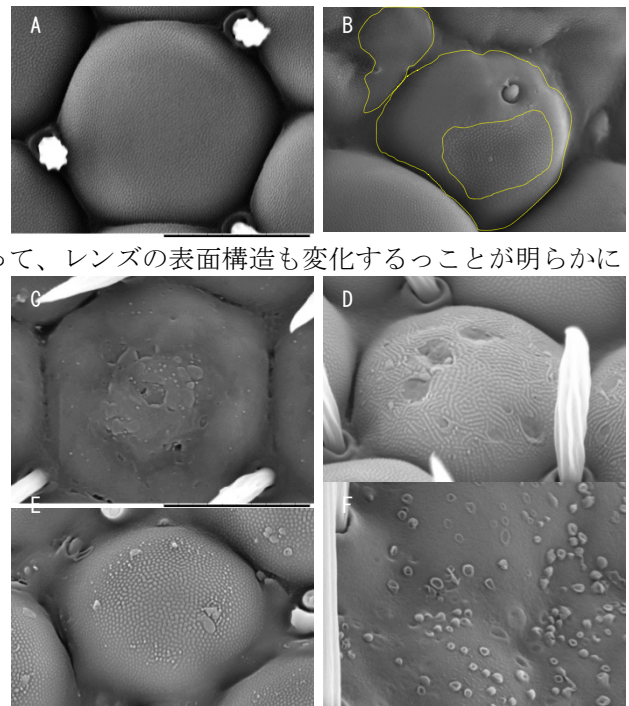


図4 レンズ表面の様々なパターン

A. 野生型、B. ニップル欠失 (smooth)、C. ニップル欠失 (rough)、D. 波状、E. 大きなニップル、F. 粒状

ニップルのパターンから、その形成過程にはチューリングの反応拡散パターンによる可能性を考えられる。確かに、チューリングの反応拡散のシミュレーションにより、突然変異にみられたような波状パターンやニップル構造の大きさの変化などを形成することができる(図5)。また、しわの形成により、ニップル様の構造が形成されることも知られている。このように、円錐細胞と1次色素細胞から分泌されたレンズ物質が硬化していく過程で、自己組織化によりニップル構造が形成される可能性も考えられる。

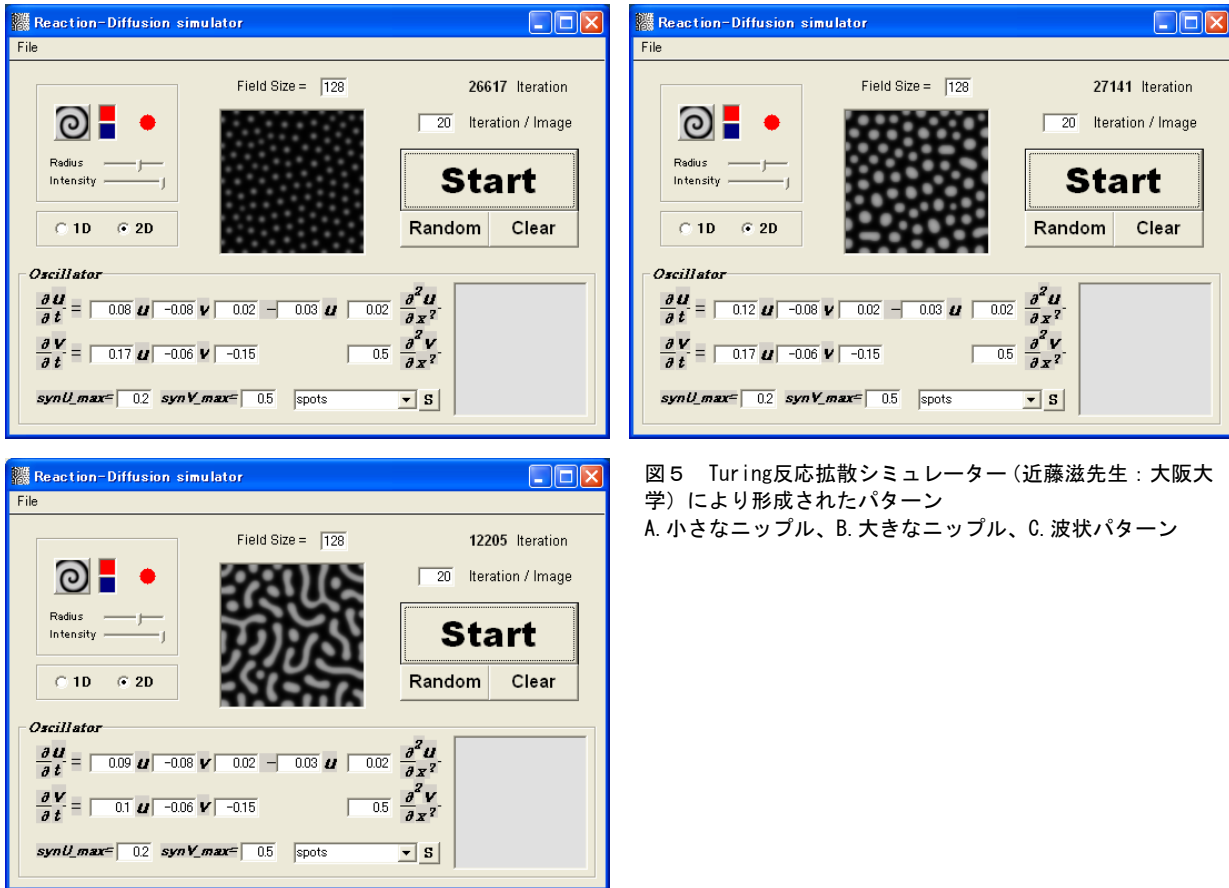


図5 Turing反応拡散シミュレーター(近藤滋先生:大阪大学)により形成されたパターン
A. 小さなニップル、B. 大きなニップル、C. 波状パターン

結晶成長におけるスパイラルパターンについて

荻原 俊子 (城西大学理学部数学科)

鉱物などの結晶が成長するメカニズムの1つに、らせん転位による成長がある。これは、線状の格子欠陥が結晶表面に現れてできるステップと呼ばれる1分子層の段差が、幾何学的必然性によりスパイラル模様を描きながら成長するというものである (Frank [2])。

らせん転位による結晶成長は、Burton-Cabrera-Frank [1] によりステップの前進速度 V がステップの曲率 κ に依存するという以下の曲率流方程式の形で定式化され、多くの研究がなされている。

$$V = v_0(1 - \rho_0\kappa) \quad (1)$$

ここで、 v_0 はステップが直線状である場合の前進速度、 ρ_0 は臨界曲率半径とよばれる定数である。この定式化では、ステップの位置は決定されるが、結晶表面全体の形状に関する情報は失われており、また、数学的にも、スパイラルの中心においてどのような境界条件を課すべきかという問題がある。

実際に結晶表面の1分子の厚みしかないステップの成長をリアルタイムで撮影すると、穴(結晶の欠けている部分)の周りを一定速度で回転するらせん形のステップが観察される。これを受け、小林亮氏(広島大学)は、らせん転位による結晶成長により結晶の厚さがどのように変化するかを記述する数理モデルとして、次のような2次元円環領域 Ω 上の反応拡散方程式を提案した。

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = \Delta u + \frac{1}{\varepsilon^2} f(u - \nu\theta; \varepsilon), & (x, y) \in \Omega, t > 0 \\ \frac{\partial u}{\partial r} = 0, & (x, y) \in \partial\Omega, t > 0 \end{cases} \quad (2)$$

ここで、 ν は自然数、 (r, θ) は $(x, y) \in \bar{\Omega}$ の極座標表示である。また、 u は結晶の正規化された厚さを表し、 $\varepsilon > 0$ は分子の大きさに関係した微小なパラメータ、 $f(\cdot; \varepsilon)$ は周期 2π の周期関数で、 $[0, 2\pi]$ においては 0 と 2π を安定な零点にもつ双安定型とする (f に関する詳細な仮定は講演で述べる)。

方程式 (2) の数値シミュレーションにおいては、図1あるいは図2のように線状の格子欠陥によって生じたステップが時間とともにらせん形状になっていき一定速度で回転しながら、結晶は厚みを増していきさまが観察される (図1と図2では、垂直方向は結晶の厚さを表している)。このように一定速度で回転しながら成長していく解、すなわち、ある関数 $\phi(r, \xi)$ とある定数 ω を用いて

$$\bar{u}(x, y, t) = \phi(r, \theta - \omega t) + \nu\omega t, \quad (x, y) \in \Omega, t > 0$$

という形で表される (2) の解 $\bar{u}(x, t)$ をらせん状進行波解とよぶことにする。

講演では、反応拡散方程式 (2) におけるらせん状進行波解の存在、安定性、一意性について述べる。また、(2) における $\varepsilon \rightarrow 0$ の特異極限として曲率流方程式 (1) が得られることを紹介する。

さらに講演では、複数個所で格子欠陥がおきている場合など、より複雑な成長を記述するモデル方程式を考え、数学的に得られた結果を紹介する。

本講演は、中村健一氏 (金沢大学) との共同研究に基づく。

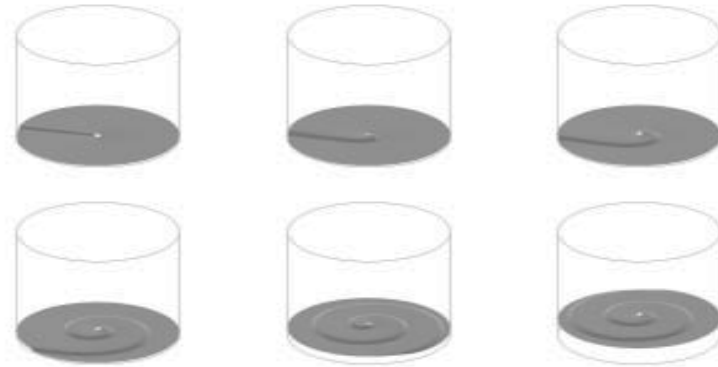


図 1 : (2) の数値シミュレーション ($\nu = 1$ の場合)

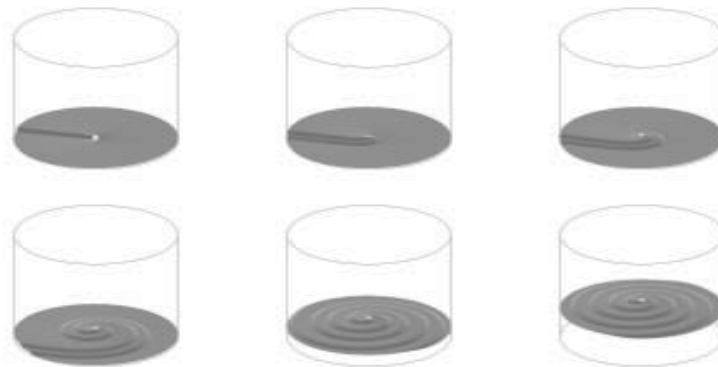


図 2 : (2) の数値シミュレーション ($\nu = 2$ の場合)

参考文献

- [1] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A*, 243 (1951), 299-358.
- [2] F. C. Frank, The influence of dislocations on crystal growth, *Disc. Faraday. Soc.*, 5 (1949), 48-54.
- [3] K.-I. Nakamura and T. Ogiwara, Periodically growing solutions in a class of strongly monotone semiflows, *Netw. Heterog. Media*, 7 (2012), no. 4, 881891.
- [4] T. Ogiwara and K.-I. Nakamura, Spiral traveling wave solutions of nonlinear diffusion equation related to a model of spiral crystal growth, *Publ. Res. Inst. Math. Sci.*, 39 (2003), 767-783.

自己組織化によるハニカム構造の形成とその応用

千歳科学技術大学 バイオ・マテリアル学科 平井 悠司
y-hirai@photon.chitose.ac.jp

自然界には微細構造により発現された様々な機能性表面があり、これらの構造と機能を模倣することで優れた材料を作製する、バイオミメティクスと呼ばれる研究分野が近年注目を集めている¹⁾。一般的な微細構造の作製方法としては、リソグラフィに代表されるトップダウン型のナノテクノロジー技術が主流では有るが、近年では省エネ、低環境負荷な微細構造形成技術であるボトムアップ形の自己組織化や自己集合と言った手法も注目を集めている。しかしながら現在使用されているICなどの配線において欠陥構造は許容できないため、ある程度欠陥構造が形成してしまう自己組織化形成技術は、精緻で多様な微細構造を再現よく形成可能なナノテクノロジー技術の代替技術にはなり得ないのが現状である。一方で、生物の機能性表面に目を向けてみると、ある程度の誤差や欠陥構造が合っても十分に機能が発現している²⁾。実際、生物は自己組織化などの技術により表面微細構造を形成、機能を発現させていることから、自己組織化を利用することでの生物に学ぶ機能性表面の作製は十分に達成可能であると考えられる。そこで、本発表では高分子ハニカム状多孔質膜を中心に、自己組織化によって形成可能な様々な微細構造の作製方法³⁾と、それらを利用した機能性表面の作製について紹介する。

ハニカム状多孔質膜の作製手法は非常に単純で、基本的には高湿度下で高分子溶液を塗布・製膜するだけである。実際には以下に記述するようなメカニズムによって構造が形成していると考えられている(図1)。固体表面に塗布された高分子溶液は、図1に記載されているように、(1) 溶媒の蒸発、(2) 気化熱による溶液表面の冷却、(3) 溶液表面への水滴の結露、(4) 毛管力による水滴のパッキング、(5) 溶媒蒸発に伴う高分子の析出、(6) 水滴の蒸発、というプロセスが自然に起こり、(5) の高分子が析出する際に水滴を鋳型とすることでハニカム状の高分子多孔質膜が形成する。このハニカム状多孔質膜の形成は、いくつかの条件をクリアすれば様々な材料への応用が可能であり、非常に汎用的な微細構造材料となっている(図2に使用可能な高分子の一例を示す)。

ハニカム状多孔質膜の特徴としては2次加工により様々な微細構造が形成可能な点である(図3)。ハニカム状多孔質膜は鋳型となった水滴の曲率により、細い柱状の構造で支えられた2層構造を形成しており、スコッチテープなどで上層を剥がしとることで超撥水性のピラー構造化膜が得られる⁴⁾。また、その際に剥がしとられた上層も、ネットワーク状の構造をしており、シリコンや金属のエッチングマスクとして応用が可能である⁵⁾。その他にも、金属化による多孔質電極の作製⁶⁾やマイクロレンズアレイの鋳型⁷⁾、細胞培養用基材⁸⁾としての応用なども可能である。当日はこれらの応用例のなかでも、ハニカム状多孔質膜の上層を使った無反射表面の作製⁹⁾、耐焼付き性を持つ金属表面加工¹⁰⁾、ピラー構造とリブレット構造を併せ持つサメ肌模倣材料の作製などについても報告する。

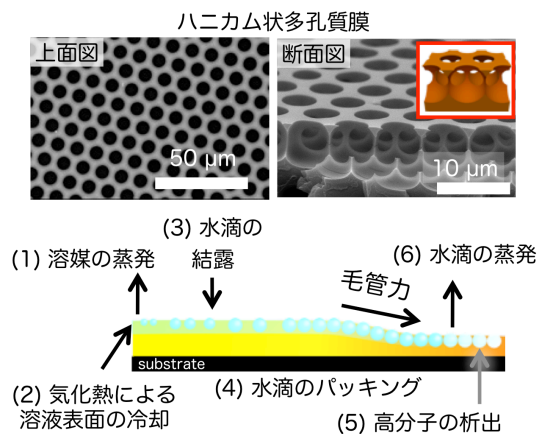


図1 ハニカム状多孔質膜で電子顕微鏡写真と形成メカニズム

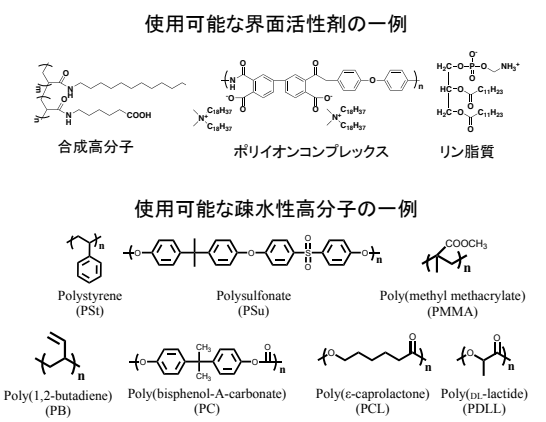


図2 ハニカム状多孔質膜作製に使用可能な高分子の例

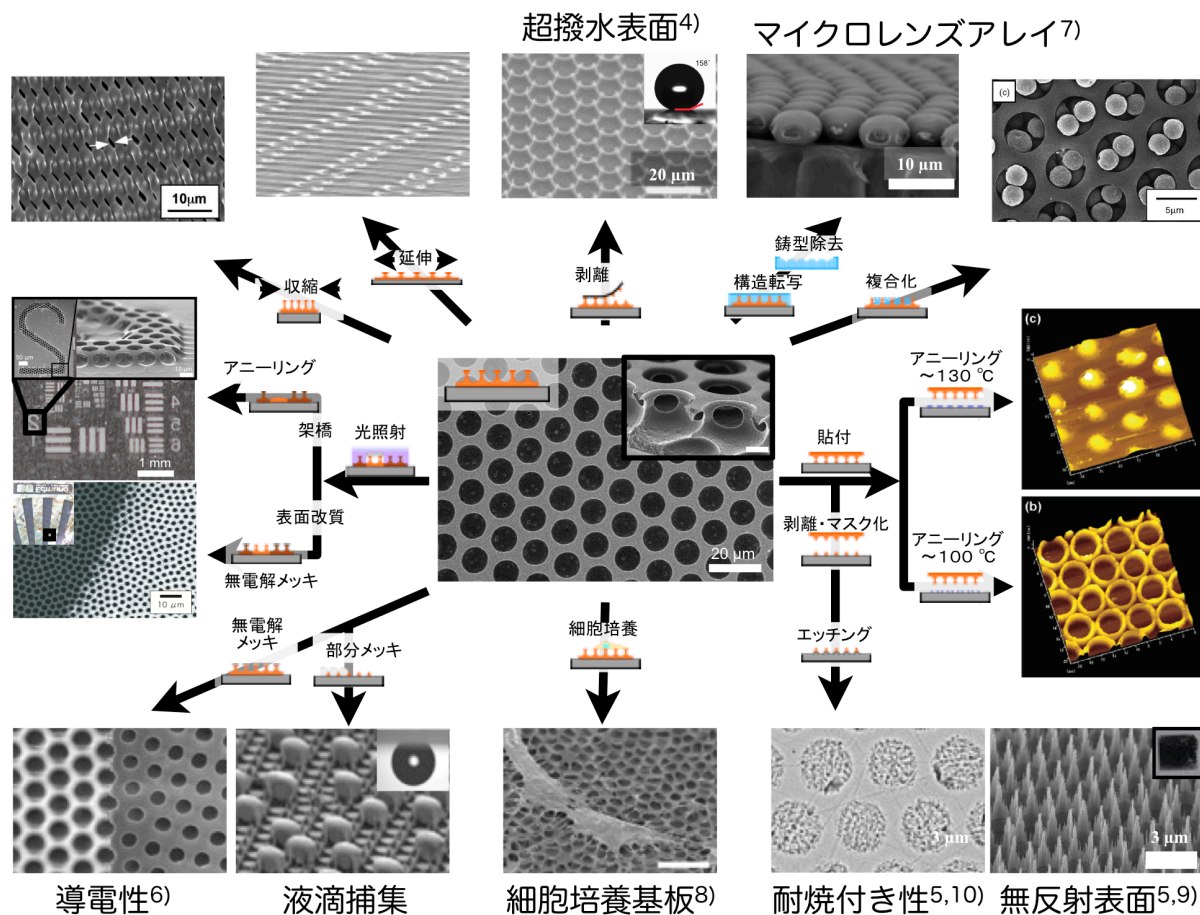


図3 ハニカム状多孔質膜の応用例。ハニカム状多孔質膜の2次加工により、様々な微細構造が形成可能であり、無機微細構造の鋳型としても利用も可能である

参考文献

- 1) F. Xia, L. Jiang; *Advanced Materials* **20**, 2842, (2008).
- 2) Vincent, J. F. V. et al., *Journal of the Royal Society Interface* **3** (9), 471 (2006).
- 3) N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijio, O. Karthaus M. Shimomura; *Thin Solid Films*, **329**, 854, (1998).
- 4) H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka M. Shimomura; *Langmuir*, **21**, 3235, (2005)
- 5) Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijio M. Shimomura; *Macromolecular Symposia*, **295**, 77, (2010).
- 6) H. Yabu, Y. Hirai M. Shimomura; *Langmuir*, **22**, 9760, (2006).
- 7) H. Yabu, M. Shimomura; *Langmuir*, **21**, 1709-1711 (2005)
- 8) T. Nishikawa, J. Nishida, K. Nishikawa, R. Ookura, H. Ookubo, H. Kamachi, M. Matsushita, S. Todo, and M. Shimomura; *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON COLLOID AND SURFACE SCIENCE*, **132**, 509-512 (2001)
- 9) Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijio M. Shimomura; *Journal of Materials Chemistry*, (2010).
- 10) 平井悠司; *表面技術*, **64**(1), 38 (2013)