

平成 21 年 4 月 2 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19510106
 研究課題名（和文） ファイバーアレイを利用した無欠陥コロイド結晶の作製とそのフォトニック特性
 研究課題名（英文） Fabrication and optical property of colloidal crystal without cracks by using flexible fiber array
 研究代表者
 河合 武司（KAWAI TAKESHI）
 東京理科大学・工学部・教授
 研究者番号：10224718

研究成果の概要：

基板引上げ法によるコロイド結晶作製法は低エネルギーかつ低コストという利点があるが、数十 μm 間隔でクラックが発生する問題がある。本研究は、基板に柔軟なガラスファイバーを用いてクラックの発生を抑制することを目的とした。様々な条件で評価した結果、ファイバー間にサポートファイバーを配置することにより大面積の無欠陥コロイド結晶が得られることに加え、結晶形成の位置を制御できることが明らかとなった。さらに、無欠陥領域の拡大にはアガロースなどの高分子を加えることが有効であることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	2,200,000	660,000	2,860,000
20年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：クラスター・微粒子

1. 研究開始当初の背景

光通信デバイスへの応用が期待されている新規材料にフォトニック結晶がある。フォトニック結晶は光の波長程度の周期構造を有し、特定の波長領域の光に対する禁制帯を持つため、結晶内に制御された欠陥を導入すると、光を曲げたり、特定波長の光のみを取り出すことができ、光導波路としての応用が可能である。フォトニック結晶の作製法としてはトップダウン法のマイクロリソグラフィ法やエッチング法などが用いられているが、低エネルギーかつ低コストな作製法である単分散性コロイド粒子の自己組織化法も数

多く提案されている。コロイド粒子の3次元集積体の代表的な作製方法としては、分散溶液から粒子を沈降させる方法、分散させた溶液から溶媒を徐々に蒸発させる方法、基板と粒子との静電相互作用を利用した方法などがある。沈降法や溶媒蒸発法では結晶性の高い粒子集積体を得られるが、作製には長時間要し、特に沈降法では数週間も要する。また静電相互作用を利用する方法では一般的に粒子配列の規則性は低い。

これらの欠点を克服するために、操作に工夫を凝らした方法がいくつか報告されている。Parkらはポリスチレン（PS）粒子の分散

溶液を厚み 12 μm のセルに流し込んだ後に超音波照射すると、規則配列した PS 粒子の集積体が得られることを示している。Reclusらは、水面上に展開したシリカ粒子の単粒子膜を Langmuir-Blodgett 法によって基板に積層する方法で粒子集積体を作製し、粒子径と光学特性について詳しく研究している。この方法では望みの粒子径の粒子を一層ごとに積層できるが、厚い粒子層を得るには煩雑な操作を繰返す必要がある。一方、Guらは粒子の分散溶液から基板をゆっくり引き上げるにより、粒子集積体を作製し、粒子膜の厚みを粒子の分散濃度や引き上げ速度によって制御できることを明らかにしている。この方法は大面積の粒子集積体を容易に作製できる特徴を有しているが、粒子集積体には数多くのクラックが生成する問題がある。フォトニック結晶の光導波路への応用を考えた場合に、結晶内での不必要な欠陥は光の伝搬の妨げとなるため、無欠陥なコロイド結晶作製法の開発が切望されている。

2. 研究の目的

我々はこれまでに、粒子分散溶液から基板を引上げ方法で作製したコロイド結晶には、乾燥時に引上げ方向に大きなクラックが発生することやその原因は主にコロイド粒子間の収縮であることを明らかにした。そこで本研究では、収縮する基板を使用すればクラックの発生が抑制できると考え、柔軟性を有するガラスファイバーをコロイド結晶の支持基板に用い、クラックの抑制効果に加え、自立コロイド結晶の光学特性・粒子配列に及ぼすファイバー間距離・ファイバー径などの影響について検討した。

3. 研究の方法

(1) 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) はエタノールから再結晶して用いた。スチレンモノマーは、減圧蒸留して用いた。非イオン性界面活性剤の Triton X-100 $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\phi-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}, (n=9,10)]$ は Aldrich 社製のもをそのまま用いた。分散溶液に添加した高分子としては、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム (PDDA; Aldrich, $M_w=100,000-200,000$), ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩, (PSS; Aldrich, $M_w=70,000$), ポリアクリルアミド-アクリル酸共重合体 (PAM-PAA; Aldrich, $M_w=5,000,000$) およびアガロース (Wako) を用いた。

(2) ポリスチレン(PS)粒子の合成

PS粒子の合成は、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を乳化剤、過硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) を重合開始剤に用いて乳化重合法で行った。蒸留水 120ml に SDS (0.16 g) を溶解させ、水酸化

ナトリウムを用いて pH10 に調製した。この溶液にスチレンモノマー (16 ml) を加えた後、アルゴン雰囲気下で攪拌・加熱した。70 $^\circ\text{C}$ に達したところで蒸留水に溶解させた $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.1 g) を加え、75 $^\circ\text{C}$ で約 7 時間攪拌して PS 懸濁液を得た。SEM 像および TEM 像から粒子サイズを測定したところ、合成した PS 粒子のサイズ分布はいずれも標準偏差 10% 未満であった。本実験では粒径 153nm および 165nm の二種類の PS 粒子を用いた。なお、粒子集積体作製において両者の相違はなかった。

(3) 粒子集積体の作製と評価

粒子集積体作製の基板としては精密ガラス細管を用いた。親水部はキャピラリーの表面をそのまま活かし、疎水部は Au を蒸着させ、そこにチオール SAM を形成させて疎水基を導入した。操作手順は、キャピラリーに蒸着部が 3 mm・ガラス表面のまま保たれる部分が 5 mm になるようなマスクをして、Cr を 100 \AA 、続いて Au を 900 \AA 蒸着した。蒸着はキャピラリーの向きを変えて 4 回行い、蒸着部のキャピラリーの周囲が Au で覆われるようにした。その後、蒸着パターンのついたキャピラリーを 1 mM 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctanethiol/EtOH に一晩浸漬させ SAM を形成させた。溶液から取り出したキャピラリーはエタノールで洗浄した後、乾燥させた。

粒子集積体の作製は、シリンジポンプ (KS Scientific 社製 Model 100) を用いて PS 粒子分散液に漬した基板を液面から垂直に一定速度で引き上げるによって行った。分散溶液の温度制御は湯浴を用いて行った。粒子集積体の SEM 像, TEM 像および光学顕微鏡像の観察は、それぞれ日立社製 S-5000 型走査型電子顕微鏡, H-9000 型透過型電子顕微鏡およびキーエンス社製デジタルマイクロスコープ VHX-500 を用いて行った。

4. 研究成果

(1) キャピラリーの選択

まず、基板として用いるキャピラリー (ファイバー) の太さや材質、表面の濡れ性などを考慮し、粒子膜作製に最適なキャピラリーを選択した。石英ファイバー (旭硝子製)、マークチューブ (今川理化学器械製作所) および精密ガラス細管を用いて粒子膜を作製した。

石英ファイバーを基板とした場合には粒子との親和性が悪く、粒子は所々ランダムに付着するのみであった。そこで、このファイバーをより親水性にするため、クロロホルムおよびアセトン中で超音波洗浄しオゾン処理を行ったが、洗浄中に 1 本のファイバーが 2 つに分裂した。2 つに分かれたファイバー

の断面を見てみると、一方が中空になっていることがわかった。そして、それぞれの径を測定した結果から、一方が芯となり、もう一方が覆い被さっていたと考えられる。恐らくこの石英ファイバーは光ファイバー用に作られ、コアとなる石英部分と、それを覆うポリマー部分とから成るものと推測される。そして、石英部分にはフッ素がドーブされ、撥水性になっている可能性がある。そのため、芯となる方(径 125 μm)のみを利用して引き上げを行っても、粒子膜が形成しにくい状況には変わりがなかった。

次に、ソーダガラス製のマークチューブを利用した。管の径を 0.08 mm, 0.1 mm, 0.2 mm, 0.3 mm と変化させて粒子膜作製を試みたが、いずれも粒子が付きにくく、粒子膜は得られなかった。この場合においても、基板を超音波洗浄し、オゾン処理も施したが、基板の濡れ性は改善されず、粒子膜は形成しなかった。

精密ガラス細管を用いた場合には、良好な粒子膜が形成した。光学顕微鏡画像からは、精密ガラス細管上で形成された粒子膜が、構造色を示した。管の径が 0.3 mm, 0.5 mm, 0.8 mm, 1.0 mm と変化しても、それぞれ粒子膜が形成されていることが確認できた。したがって、以降の実験で用いるキャピラリーはすべて精密ガラス細管とした。

(2) 1本のキャピラリー系

まずは、1本のキャピラリーを基板として製膜した場合の PS 粒子膜の配列状態に焦点を当てた。室温で最適条件を用いて平板上に作製した粒子膜はすべて六方配列をとっていたが、基板をキャピラリーに変えることによって粒子配列にも変化が現れた。以下には、条件変化に伴う粒子配列の様子について述べる。

① キャピラリーの径による粒子配列への影響

まず、キャピラリーの径を変化させたときの PS 粒子の配列状態を観察した。キャピラリーの径はそれぞれ 0.08 mm, 0.3 mm, 0.5 mm, 0.8 mm および 1.0 mm を用いた。SEM 像から、径が 1.0 mm のときには六方配列のみであったが、0.8 mm 以下の径では六方配列と正方配列が混合することがわかった。ただし、径が 0.08 mm のときには粒子膜のつき方にむらがあった。平板上で六方配列のみを形成した条件で、基板だけを径の小さなキャピラリーに変えると、正方配列が見られるようになったことから、基板の曲率が大きいと、粒子はより粒子間の隙間の多い正方配列をとるようになると思われる。

② 溶液の攪拌に伴う粒子膜の形態と粒子配列の状態

次に、攪拌速度は 60 rpm, 120 rpm および 180 rpm として粒子膜を作製したところ、粒子膜表面に凹凸の構造が見られることがわかった (図 1)。

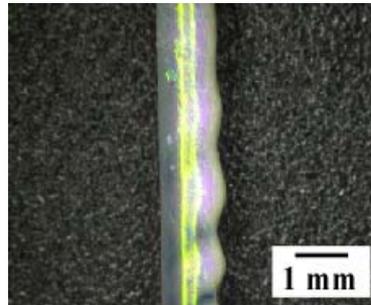


図 1 粒子膜の SEM 写真

この凹凸構造の太い部分と細い部分とは粒子配列が異なるのか調べた。その結果、どちらの部分においても六方配列と正方配列が混合しているものが大半であったが、キャピラリーの径が 1.0 mm のときには、凹凸に関係なく六方配列をとりやすい傾向にあった。この結果からも基板の曲率の影響が大きいと言える。また、120 rpm で攪拌し、キャピラリーの径を 0.5 mm とした場合のように、太い部分には六方配列が、細い部分には正方配列が優勢になるサンプルもあった。

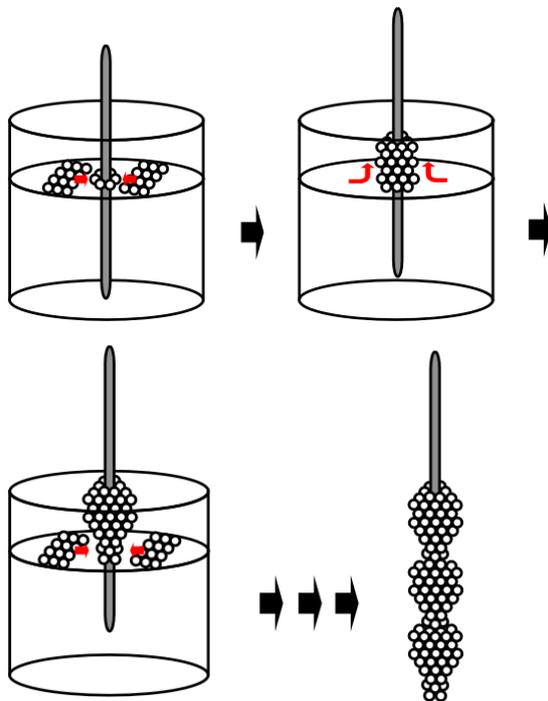


図 2 コロイド結晶成長のモデル図

粒子膜が凹凸をもった形状になる理由は

次のように考えた。溶液を攪拌することによって粒子が液面にも多く存在するようになる。その液面の粒子が中央に立てたキャピラリーの方へ集合し、基板とともに引き上げられ厚い膜となる。一度液面の粒子が引き上げられた後は、比較的粒子が疎の状態になるため、次には薄い膜が形成する。液面での粒子数が豊富な状態と疎の状態が周期的に起こるため、凹凸の構造になるのではないかと推測される (図 2)。

③ 粒子濃度・引き上げ速度の選択

キャピラリーの径は 0.3 mm、溶液の温度は 40 °C に固定し、PS 粒子濃度や基板の引き上げ速度を変化させることで、PS 粒子の正方配列制御を試みた。引き上げ速度 80 nm/s、PS 粒子濃度 2.14 wt% の条件では六方と正方の混合配列となっていた。引き上げ速度は同じで、粒子濃度を 1.07 wt% とすると、約 1.2 mm に亘る正方配列の粒子膜を得ることができた。キャピラリー径、引き上げ速度、分散濃度などを変えた様々な条件で検討した結果、連続した正方配列が得られたのは溶液温度 40 °C、引き上げ速度 80 nm/s、PS 粒子濃度 1.07 wt% としたときのみであった。ここで、上記の作製条件だけではなく、基板の影響もあることを再確認するため、同じ条件で平板上に粒子膜を作製した。その結果、平板上では主に六方配列となることがわかった。以上の結果より、基板の曲率、温度、乾燥速度、粒子濃度の全てを制御することで、正方配列に制御された粒子膜が得られることが明らかとなった。

(3) 2本のキャピラリー系

① 粒子膜が形成する距離の検討

まず、PS 粒子を用いて 2 本のキャピラリー間に粒子膜が形成する距離を調べた。用いたキャピラリーの外径はすべて 0.3 mm とした。図 3 は室温で作製した場合である。

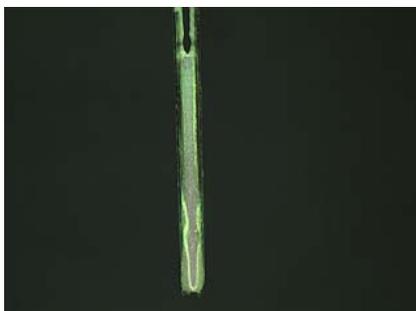


図 3 PS 粒子膜、キャピラリー間隔 ; 0.6 mm.

光学顕微鏡像から、キャピラリー間距離が 0.6

mm のときに良好な粒子膜が得られることがわかった。

次に 40 °C で粒子膜を作製したところ、キャピラリー間距離を 0.8 mm まで広げても粒子膜が形成することがわかった。このことから、溶液を加熱したことによって、対流の影響で液面付近の粒子数を増やすことができ、より長い間隔でも粒子膜が得られることがわかった。さらに高温にすると、溶液の対流の影響が大きく現れ、キャピラリー自体が振動するなど不安定な状態になり、粒子膜の結晶性が低下した。

PS 粒子に Agarose を添加して 40 °C で試みたところ、キャピラリー間距離を 1.1 mm としても発色状態の良い粒子膜が得られた。

② ドメインサイズの比較

ここで、各サンプルのドメインサイズを比較した。室温でガラス平板上に作製した粒子膜のドメインは 0.05 mm × 0.05 mm 程度であったが、同じ条件で基板を 2 本のキャピラリーに変更した場合には、それが 0.4 mm (引き上げ方向) × 0.6 mm (キャピラリー間距離) ほどにまで拡大することが明らかとなった。また、図 4 によると、粒子膜のクラックは、縦方向がキャピラリーによって抑えられ、横方向のみとなり、平板上で作製した粒子膜のドメインの形状とは大きく異なっていた。

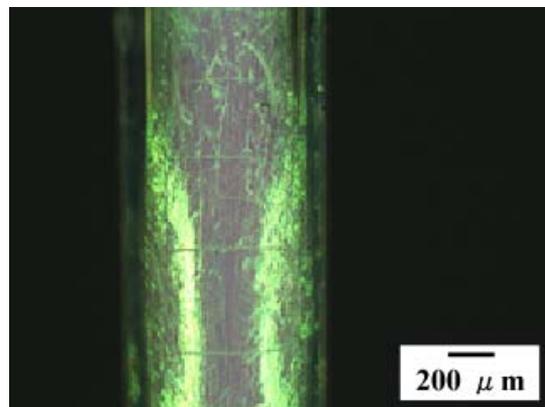


図 4 PS 粒子膜の拡大 SEM 写真

ドメインの横幅をここまで広げられたのは、2 本のキャピラリー間に働く毛管力が大きな影響を与えていると考えられる。キャピラリーの周囲に存在し、直接キャピラリー上に配列していく粒子だけでなく、毛管力によってキャピラリーの間隙に溶媒とともに流れ込んだ粒子によって、粒子膜が形成されていると思われる。そこへ高分子を添加して 40 °C で引き上げると、さらにキャピラリー間隔、すなわち、ドメインの横幅を広げることが可能になり、0.4 mm (引き上げ方向) × 1.1 mm (キャピラリー間距離) の領域を得ることに

成功した。

③ 網目状に発生するクラックの原因

キャピラリーを基板として PS 粒子膜を作製すると、縦方向のクラックが消失し、横方向のみにクラックが生じることがわかった。ここで、横方向にクラックが発生するのは粒子自体に原因があるのではないかと考えた。PS 粒子は有機系高分子より成り、軟らかく変形しやすいという特徴がある。そのため、分散溶液中で粒子内部に溶媒を取り込み膨潤している可能性がある。乾燥する際には、その内部の溶媒も蒸発するために粒子が収縮し、さらに粒子間に隙間が生じて細かいクラックが発生すると考えられる。

粒子膜の乾燥プロセスの *in situ* 観測からも窺えるように、第一段階として、溶媒の蒸発の影響を受けて粒子は安定な配置へと移動する。その結果、粒子間の距離が収縮し、粒子が配列する領域が形成する一方で、粒子間の隙間も生じることになる。これが原因で最初の縦方向のクラックが形成する。そして、第二段階では、ある程度配列した粒子が、粒子内部の溶媒を蒸発させることで、粒子サイズが収縮し多くのクラックを引き起こす。そのため、粒子膜上には細かい網目状のクラックが発生したと思われる。したがって、細かいクラックの発生を抑制するには、粒子サイズの変化が起こりにくい SiO₂ 粒子を用いることを考えた。

④ SiO₂ 粒子膜の作製

ガラス平板上の SiO₂ 粒子膜作製の最適条件である、40 °C で Agarose を添加した状態で、2 本のキャピラリーを基板として引き上げを行った。粒子を変更することによって、クラックを減少させることができるのか実験した。40 °C で SiO₂ 粒子に Agarose を 4×10⁻³ wt% 添加した系で、2 本のキャピラリー間に粒子膜が形成する距離を調べたところ、距離が 0.7 mm 以下のときに粒子膜が得られることがわかった。

次に、サンプルの粒子膜の状態を調べるため、光学顕微鏡の高倍率観測をした。キャピラリー間距離を 0.7 mm としたときの SiO₂ 粒子膜には、PS 粒子膜に比べクラックは減少していた。さらに、距離が 0.6 mm のサンプルでは殆どクラックが発生していないことが確認できた。すなわち、40 °C で SiO₂ 粒子に 4×10⁻³ wt% の Agarose を添加し、2 本のキャピラリーを基板として引き上げると、ほぼ無欠陥な粒子膜が得られることがわかった。(図 5)

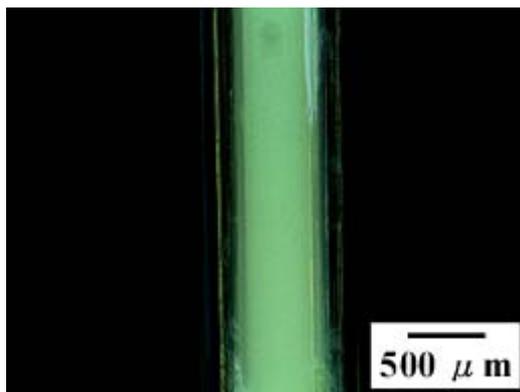


図 5 シリカ粒子膜の SEM 写真

(4) 複雑な 3 次元コロイド結晶の作製

2 本のキャピラリーを基板とすると、大面積で無欠陥な SiO₂ 粒子膜を作製できることがわかったので、更なる結晶の大面積化および複雑な構造の 3 次元コロイド結晶の作製を試みた。すなわち、キャピラリーの本数を増加させて粒子膜を作製した。また、得られた粒子膜の光学特性についても調べた。

① 複数のキャピラリーを用いた SiO₂ 粒子膜作製

図 6 は、キャピラリーの本数を 2 本、3 本と横方向に増加させて SiO₂ 粒子膜を得た結果である。3 本をそれぞれ 0.5 mm の間隔で、4 本を 0.4 mm、5 本を 0.4 mm の間隔で配置させて作製した。

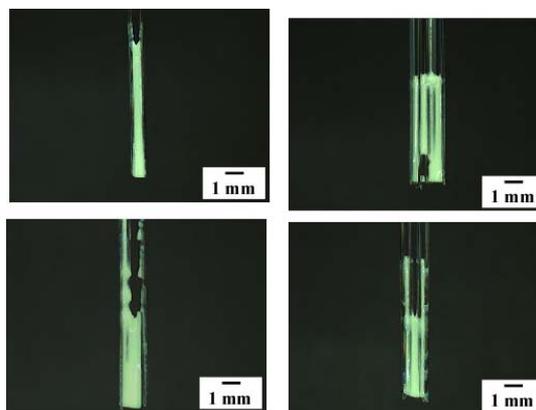


図 6 キャピラリーの本数の効果 (シリカ粒子)

キャピラリーの本数によって、キャピラリー間距離の最適値もそれぞれ変化した。反射スペクトル測定の結果からは、いずれのサンプルも波長 400 nm 付近にフォトニックバンドギャップ由来の反射ピークが現れていることが確認できた。全体的に反射率は低い、これは、照射光がキャピラリーに当たって散

乱したためと思われる。また、反射ピークの強度は、キャピラリー部分を除いた粒子の結晶面積に依存していた。

② 複数のキャピラリーを用いた PS 粒子膜作製

PS 粒子を用いた場合においても、キャピラリーの本数を増やして実験を行った。SiO₂ 粒子に比べて細かいクラックが発生するものの、5 本のキャピラリーを用いた場合のキャピラリー間距離を 0.6 mm にまで広げることができた (図 7)。

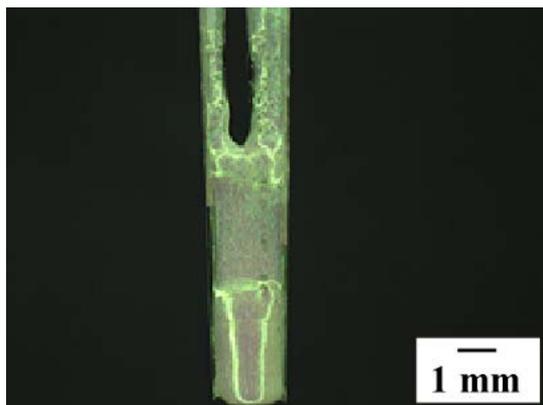


図 7 5本のキャピラリーによるPS粒子膜のSEM写真

欠陥の少ない粒子膜を作製するには SiO₂ 粒子が有効であるが、様々なキャピラリーの配置に従って粒子膜を形成できるのは PS 粒子であった。PS 粒子の方が SiO₂ 粒子よりも沈降しにくく、液面で集合しやすいために基板に応じた配列ができると思われた。

キャピラリーを平面的ではなく立体的に配置して、基板の引き上げを行った。図 8 は 3 本のキャピラリーの距離をそれぞれ 0.6 mm とし、40 °C で Agarose を加えた系である。各方向からの光学顕微鏡観察と反射スペクトル測定より、上記の条件でキャピラリー 3 本間に粒子膜を形成させられることがわかった。

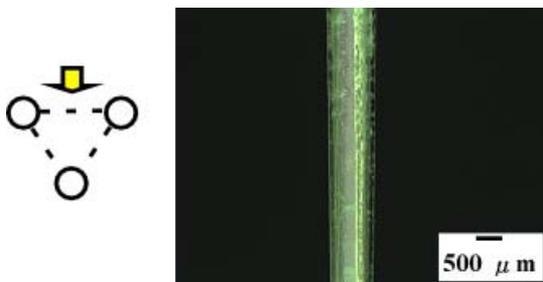


図 8 3本のキャピラリーによるPS粒子膜

粒子濃度や添加物、溶液の温度は変えずに、さらにキャピラリーの本数を増加させていった。図 9 は 5 本のキャピラリー間距離をそれぞれ 0.5 mm とした場合である。粒子の結晶領域が広く見られる方向での反射率が高く、強い構造色を発色していた。これらの結果から、キャピラリーを基板とする引き上げ法を用いれば、キャピラリーの本数や配置次第で望みの 3 次元コロイド結晶を作製できる可能性があると言える。

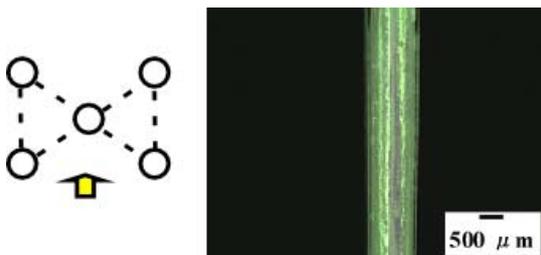


図 9 5本のキャピラリーによるPS粒子膜

(5) キャピラリーを基板とした粒子膜の形成プロセス

キャピラリーを基板とした粒子膜の形成プロセスを考える上で、いくつかの興味深い現象と光学顕微鏡による in situ 観測を基にした。粒子膜の形成メカニズムを明らかにするため、キャピラリーの間隔を変化させたサンプルの状態を調べた。図 10 に示すのは、2 本のキャピラリーを基板とした粒子膜の形成プロセスを、光学顕微鏡を用いて in situ 撮影した画像である。どちらも 40 °C で 2.14 wt% PS 粒子分散溶液から引き上げを行った様子を倍率 32 倍で観測したものである。

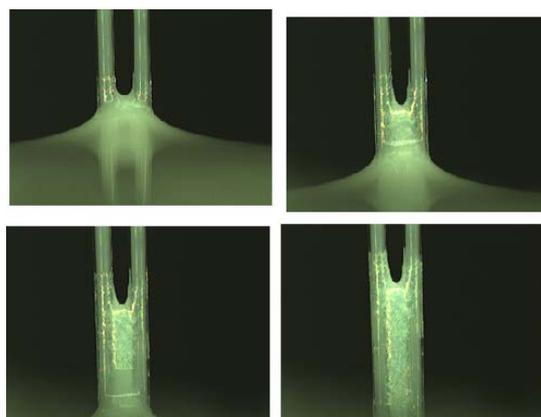


図 10 粒子膜の生成過程

2 本のキャピラリー両方からの引力が強いためか、メニスカスはそれぞれのキャピラリーの内側にはっきりと現れる特徴があった。分散溶液の液面降下とともに、キャピラ

リー間に形成したメニスカスがすぐに重なり合って粒子膜が形成していくことがわかった。また、キャピラリー間に液膜が形成してから、それが徐々に上部から結晶化していく様子が観測された。一方、キャピラリー間距離を拡げると、キャピラリーの上部ではまだ粒子膜が形成しない。距離が開いているために互いのメニスカスが重ならない場合には、途中で液面が一瞬のうちに降下する様子が観測された。そのため、各キャピラリー上に途切れた粒子膜が形成した。また、液面で形成した結晶もキャピラリー間に集合し、粒子膜を構成する一部となっていることが確認できた。

キャピラリー間距離 0.8 mm として、キャピラリーの本数を変えた場合では、キャピラリーが 4 本のときまで膜を形成させることができた。しかし、5 本とした場合には、両端の 2 本ずつには各々膜が形成したが、5 本すべてを覆うような膜は得られなかった。この実験で注目したいのは 3 本と 4 本の系である。どちらの場合においても、粒子膜が形成し始める位置が、各キャピラリー間で異なっていた。例えば、3 本の系では、左側と中央のキャピラリーの間で膜が形成した位置は、中央と右側のキャピラリー間で形成した位置よりもかなり低いところとなっていた。この原因を調べるため、3 本のキャピラリーを引き上げた場合の粒子膜形成プロセスを観測した。各キャピラリーとも内側でメニスカスを発達させるが、キャピラリーが 3 本の場合、中央に配置したキャピラリーが左右どちら側でメニスカスを先に発達させるかによって、粒子膜が形成する順が決まった。そして、最初の液膜形成に使用されなかったキャピラリーは、メニスカスを隣接するキャピラリーに向けて徐々に成長させていき到達した時点で粒子膜が形成される。このため、それぞれの粒子膜の形成開始位置にばらつきが生じることがわかった(図 1 1)。



図 1 1 3 本の P S 粒子膜の生成過程

キャピラリー上での粒子膜形成プロセスにおいて、重要と思われることをまとめると次のようになる。キャピラリー上の粒子膜は、キャピラリーに直接配列する粒子と、溶媒の蒸発により液面で形成した結晶とから構成された。また、複数のキャピラリーを基板と

する場合には、液面での粒子濃度および結晶生成量が粒子膜の形成に大きな影響を及ぼした。つまり、粒子数が充分であると、隣合うキャピラリーのメニスカスが重なり、キャピラリー間に粒子膜が形成した。しかし、それが不十分であるとメニスカスが重ならず、メニスカスが途切れた形の周期構造をもつ粒子膜が、それぞれのキャピラリー上に形成した。

(6) サポートファイバーの導入効果

ファイバーシステムの問題点がコロイド結晶の形成位置が制御できないことである。そこで、ファイバー間にサポートファイバー(図 1 2)を配置し、コロイド結晶のクラック抑制効果に加え、形成位置の制御について検討した。

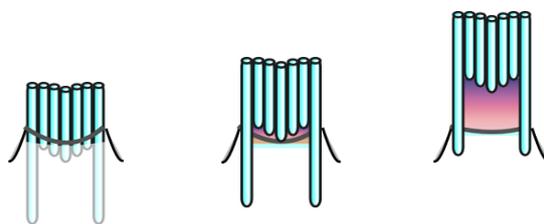


図 1 2 サポートファイバーの導入図

サポートファイバーを用いることにより、コロイド結晶の形成位置を制御させることに成功した。また、ファイバー間距離を 1.5mm まで大きくしても、クラックの極めて少ないコロイド結晶が得られることがわかった(図 1 3)。

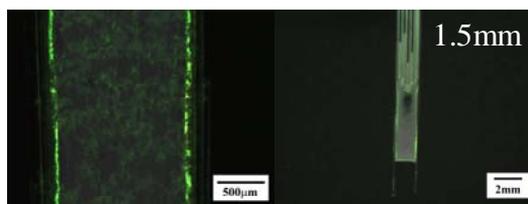


図 1 3 サポートファイバーの効果

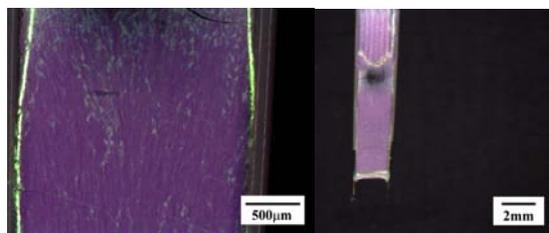


図 1 4 Agarose の添加効果

さらに、分散溶液に Agarose を加えたところファイバー間距離を 2.1mm まで拡張できた(図 1 4)。その結果、欠陥の無い領域(2.1mm×2.1mm)では反射率が高い粒子膜

であることもわかった (図 15)。これは、コロイド結晶中で Agarose の水素結合による網目構造が形成され、コロイド粒子間の結合が強くなったためと推測される。また、得られたコロイド結晶の SEM 写真から、粒子膜は欠陥の少ない六方最密充填構造であった(図 16)。

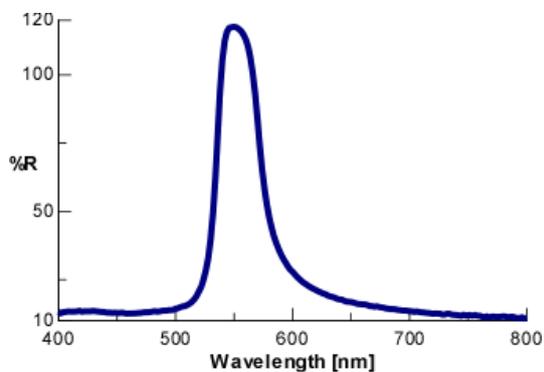


図 15 コロイド結晶の反射スペクトル

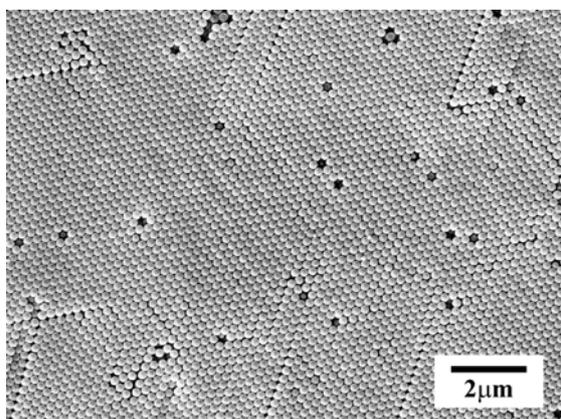


図 16 コロイド結晶の粒子配列

サポートファイバーの導入は、膜厚の増加および均一性に効果があることがわかった。図 17 には、コロイド結晶の断面図を示した。サポートファイバーが無い場合は、膜厚はファイバー径より大きくなり、且つ形成過程で徐々に厚くなる傾向があったが、サポートファイバーを導入すると、図 17 に示すように、ファイバー径 300nm の場合、約 200nm となり、さらに非常に平坦なコロイド結晶が作成できることが明らかとなった。このことは、光学材料への応用にとって非常に重要な特徴であるフラット性が確保できることを示している。

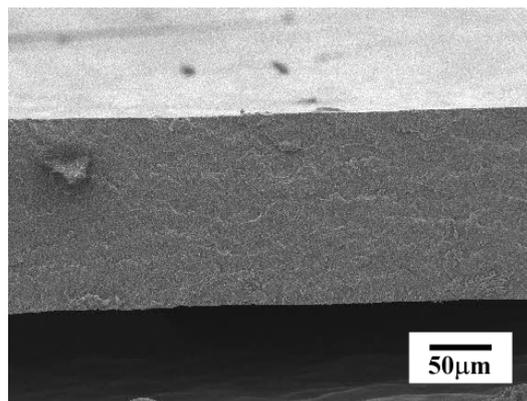


図 17 コロイド結晶の断面 SEM 写真

(7) 成果のまとめと今後の展望

本研究では、ファイバーを基板としたコロイド結晶の作製法の確立とコロイド結晶膜に及ぼす因子の解明を行った。コロイド結晶の作製については、国内外で数多く報告されているが、ファイバー基板の研究は皆無であることから、本研究の成果は新規性・独創性がある。また、サポートファイバーの導入により、これまで基板引き上げ法で得られたコロイド結晶に比べて、無欠陥領域を十倍以上拡大することに成功した。さらに、基板引き上げ法では、引き上げ初期と後期とで粒子膜の厚みが異なる問題点があったが、ファイバー基板とサポートファイバーの組合せによって厚みの制御を可能にした。

今後の展開としては、得られたコロイド結晶を鋳型として、無欠陥逆オパール構造を作製し、機能性光学材料の開発を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① Y. Imura, M. Suzuki, C. Morita, T. Kondo, T. Kawai, Fabrication of 2-Dimensional Honeycomb Film by using Polystyrene Particle Monolayer, KOBUNSHI RONBUNSHU, Vol. 64, 166-170 (2007). 査読有

② 鈴木真帆、藪原靖史、磯田麻美、近藤剛史、河合武司、自己組織化単分子膜で被覆したポリスチレン粒子膜の濡れ性, J. Jpn. Soc. Colour Mater, Vol. 80, 285-288 (2007). 査読有

③ T. Kondo, S. Aoshima, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, T. Kawai, Fabrication of Covalent SAM/Au Nanoparticle/Boron-Doped Diamond Configurations with a Sequential Self-Assembly

Method, J. Phys. Chem. C, Vol. 111, 12650-12657 (2007). 査読有

④ T. Kawai, Y. Yamada, T. Kondo, Adsorbed Monolayers of Mixed Surfactant Solution of Sodium Dodecylsulfate and Cetylpyridinium Chloride Studied by Infrared External Reflection Spectroscopy, J. Phys. Chem. C, Vol.112, 2040-2044 (2008). 査読有

⑤ T. Kawai, A. Sumi, C. Morita, T. Kondo, Preparation and Photocoagulation in Chloroform of Au Nanoparticles Capped with Azobenzene-Derivatized Alkanesulfides, Colloids Surfaces A, Vol.321, 308-312 (2008). 査読有

⑥ 河合武司、二次元粒子膜、化学レポート：現状と将来、⑮-25 (2008)、査読無し

⑦ T. Kondo, S. Aoshima, K. Hirata, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, T. Kawai, Crystal Face-Selective Adsorption of Au Nanoparticles onto Polycrystalline Diamond Surfaces, Langmuir, Vol. 24, 7545-7548 (2008). 査読有

⑧ T. Kawai, S. Nakamura, A. Sumi, T. Kondo Control of Dispersion-Coagulation Behavior of Au Nanoparticles Capped with Azobenzene-Derivatized Alkanethiol in a Mixed Chloroform-Ethanol Solvent, Thin Solid Films, Vol.516, 8926-8931 (2008). 査読有

[学会発表] (計 15 件)

① 河合武司、ナノ粒子およびコロイド粒子の周期構造体の特徴と機能、RIDAI SCITEC CLUB セミナー、2007 年 7 月 11 日、森戸会館

② 伊村芳郎、中澤紘子、松下絵美、近藤剛史、河合武司、ポリスチレン分散溶液表面で形成するコロイド結晶の光学特性、色材協会創立 80 周年記念会議、2007 年 9 月 6 日、東京理科大学

③ 薮原靖史、近藤剛史、河合武司、超音波照射を利用するコロイド結晶の作製、色材協会創立 80 周年記念会議、2007 年 9 月 6 日、東京理科大学

④ 伊村芳郎、中澤紘子、森田くらら、近藤剛史、河合武司、気液界面で形成するポリスチレンコロイド結晶薄膜とその光学特性、第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、2007 年 9 月 20 日、信州大学

⑤ 小島多恵、近藤剛史、河合武司、基板引き上げ法による PS コロイド粒子膜の形成プロ

セス、第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、2007 年 9 月 20 日、信州大学

⑥ 薮原靖史、近藤剛史、河合武司、PMMA 粒子のコロイド結晶化に及ぼす超音波照射の影響、第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、2007 年 9 月 20 日、信州大学

⑦ 加藤雅則、近藤剛史、河合武司、コロイド粒子膜を利用する一次元配列した半球状の金属薄膜の作製、日本化学会第 88 回春季年会、2008 年 3 月 28 日、立教大学

⑧ 平田孝輔、近藤剛史、青島信介、藤嶋昭、河合武司、UV/オゾン処理多結晶ダイヤモンド表面における金ナノ粒子の選択的吸着、日本化学会第 88 回春季年会、2008 年 3 月 28 日、立教大学

⑨ 松下絵美、伊村芳郎、近藤剛史、河合武司、ガラスファイバーを基板に用いた自立 PS コロイド結晶膜の作製、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会、2008 年 9 月 9 日、九州大学

⑩ 加藤雅則、近藤剛史、河合武司、二次元コロイド粒子膜を利用した一次元半球状金属薄膜の作製、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会、2008 年 9 月 9 日、九州大学

⑪ 生駒薫、近藤剛史、河合武司、Clay/シリカ粒子の LB および LbL 膜による棚構造の創製とその構造色特性、日本油化学会第 47 回年会、2008 年 9 月 19 日、日本大学

⑫ T. Kawai, C. Morita, S. Nakamura, T. Kondo, Photoregulation of dispersion-coagulation behavior of Au nanoparticles capped with azobenzene-derivatized alkanethiol in a solvent. 12th International Conference on Organized Molecular Films. 2007 年 9 月 19 日, Poland

⑬ T. Kawai, Fabrication of Noble Metal Nanowires in Organogels. KOCs-JOCS Joint Symposium. 2007 年 10 月 4 日, Busan

⑭ T. Kawai, Y. Imura, H. Sugimoto, T. Kondo, Fabrication of Gold Nanowires in Organogel of a Long-Chain Amidoamine Derivative. 11th ECOF. 2008 年 7 月 10 日, Potsdam

⑮ T. Kawai, Y. Imura, K. Matsue, T. Kondo, Fabrication of Straight Gold Nanowires by the Use of a Novel Cationic Surfactant bearing Amidoamine Groups. AsiaNANO 2008, 2008 年 11 月 4 日, Singapore

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 武司 (カワイ タケシ)
東京理科大学・工学部・教授
研究者番号: 10224718

(2) 研究分担者

近藤 剛史 (コンドウ タケシ)
東京理科大学・工学部・助教
研究者番号: 00385535