

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550187

研究課題名（和文） 高分子の配向を利用したナノ粒子の配列

研究課題名（英文） Formation of Nanoparticle Arrays Controlled by Oriented Polymer

研究代表者

登阪雅聡（TOSAKA MASATOSHI）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：10273509

研究成果の概要（和文）：申請者の発見した自己組織化による手法でナノ粒子配列を形成し、ナノフォトニクス特性の発現を検討した。自己組織化の起こる詳細な機構を明らかにすることで、スケールアップしたナノ粒子配列構造の形成に成功した。また、比較試料としてゴムと金ナノ粒子のコンポジットを作製し、この試料でも伸長によりナノフォトニクス特性が可逆的に発現することを見出した。こうした現象が起こる機構を明らかにするため、各種のゴム材料について伸長下での分子鎖の配向挙動を検討した。

研究成果の概要（英文）：Nanoparticle arrays were formed by a self-assembly technique that the applicant has discovered, and manifestation of nanophotonics properties were investigated. For the self-assembly, by the clarification of the detailed mechanism, the technique was further improved, and then we succeeded in the formation of the nanoparticle arrays in the larger scale. The composite samples of rubber and gold nanoparticles were prepared for a comparative study, and we found the reversible manifestation of nanophotonic properties by expansion also from them. To investigate the mechanism of the latter phenomenon, the molecular orientation behavior for a variety of rubber materials under strain was studied.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：高分子構造

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子系複合材料

1. 研究開始当初の背景

申請者はガラス表面に形成したポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の高配向薄膜上にゲスト物質の希薄溶液をキャストして蒸発させると、微細な対流が誘起され100nm程度の周期で平行格子状パターンが生成する自己組織化現象を発見した。この現象をコ

ロイド溶液に適用すると、金属やシリカのナノ粒子が鎖状に配列した構造が形成される。有機物・無機物粒子（ポリスチレンやシリカなど）からも鎖状配列が形成されるなど、多様な物質に適用出来る点でこの現象は極めて興味深い。特に金属ナノ粒子の場合、こうして得られた鎖状配列は特有の近接場光学

作用を示す。

配列した金属ナノ粒子のギャップ部分では、表面プラズモン共鳴により入射光の電界が大幅に増強され、光化学反応の促進に利用出来る。また、金属ナノ粒子の鎖状配列は光伝搬路としても作用する。その信号伝達能力は遠隔場光の偏光吸収スペクトルによって評価する事が出来る。実際に申請者が作成した金ナノ粒子の鎖状配列について評価したところ、入射偏光の軸を回転させる事により吸収スペクトルのピークが移動し、信号伝達能力の存在が確認できた。ナノ粒子の配列構造を組み合わせると光信号のスイッチングも可能であると理論的に示されており、光コンピュータへも応用が考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、主として申請者の発見した自己組織化現象を利用して鎖状配列構造を作製し、電界増強や信号伝達に適した構造を実験的手法で検討する。その特色として、次の点が挙げられる。

- (1) 配向したナノ粒子の配列構造が集合体として形成され、遠隔場光による評価が可能。
- (2) 市販のコロイド溶液を用い、粒径の異なるナノ粒子から様々な構造を簡単に作製出来る。
- (3) 有機物など様々な粒子の配列構造についても検討可能。例えばフラーレンナノ結晶、コアシェル型ナノ粒子など。

本手法の根幹には、高分子が紐状であり配向させる事により高度な異方性が得られるという、トポロジー的特性がある。そこで今後の発展を念頭に、高分子の配向を利用した他の配列構造形成手法についても、比較検討を行う。

3. 研究の方法

(1) ナノ粒子による鎖状配列の形成

清浄なガラス基板を 300°C 程度に加熱し、表面に PTFE の棒を擦りつけて PTFE 薄膜を作製する。この操作はヒーターと可動装置を備えた特注の装置により再現性良く行える。

作製した PTFE 薄膜上に目的物質のコロイド溶液を所定量だけマイクロピペットにより滴下する。この液滴を乾燥すると自発的にナノ粒子の鎖状配列が形成される。

(2) 配列構造の観察

得られたナノ粒子構造体は、PTFE の配向に対して垂直方向に鎖状配列している。各々の鎖状配列は異なった長さを持つ。これらは相互にほぼ並行に並んでいるが、その間隔も様々である。透過型電子顕微鏡(TEM)、および光学顕微鏡により、こうした配列構造を観察・記録し、配列の長さや周期、粒子間ギャ

ップ間隔などを測定する。適時、画像処理により構造の乱れについても定量する。なお、金ナノ粒子については、配列形成過程のその場観察も行い、より詳細な形成機構を解明する。

(3) 分光特性の評価

既存の偏光顕微鏡にファイバー入力分光器を取り付け、試料中の特定の領域から偏光吸収スペクトルを得る。入射偏光がナノ粒子の配列方向に対して垂直および平行な場合を比較し、吸収ピーク波長のシフト量を求める。この値から、粒子間相互作用の強さが分かり、光信号伝達能を見積もる事が出来る。

(4) 電磁場のシミュレーション

代表的な例である金ナノ粒子の配列構造については、電磁場のシミュレーション計算を行う。

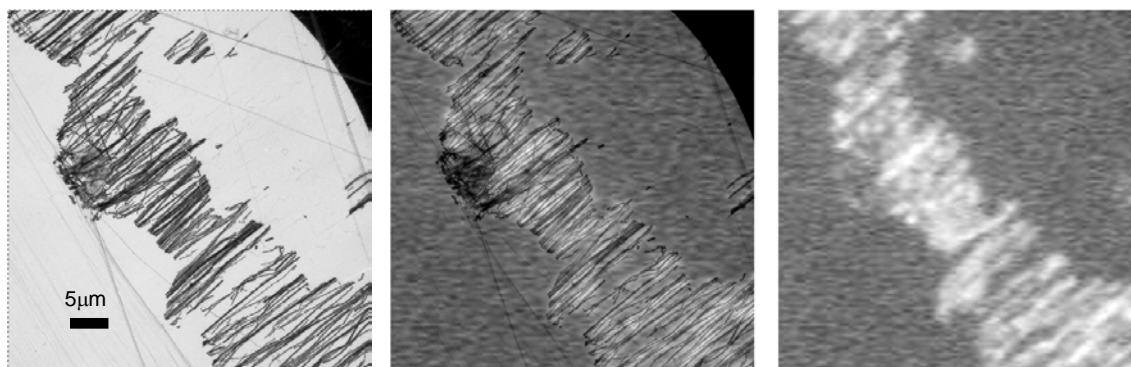
4. 研究成果

(1) ナノ粒子配列構造形成の詳細

当初、ナノ粒子配列構造の詳細な機構は不明であった。そこで PTFE 基板上で液滴が蒸発する挙動をその場観察し、ナノ粒子配列構造が形成される機構を明らかにした。

金コロイドより作製した試料をクロスニコル下で偏光顕微鏡観察した場合、偏光子に対して金ナノ粒子配列構造が 45° に配向した場合には透過光強度が最高になった。図 1 に、TEM グリッドに取った試料の同一箇所を TEM および偏光顕微鏡で観察した結果を示すが、金ナノ粒子配列構造の位置と透過光の位置が完全に対応していると確認できる。こうして検出された光学異方性の要因が吸光度の異方性(二色性)であると確認するため、金ナノ粒子配列に平行および垂直に偏光した光の吸収スペクトルを測定した。図 2 にその結果を示す。吸収ピーク付近を拡大した図 2 (b) を見ると、偏光方向が粒子配列に垂直な場合(Transverse)に比べて、平行な場合(Longitudinal)の吸収ピーク波長は長波長側へシフトしている。この吸収ピーク波長シフトを反映して、試料の色調は Transverse に比べて Longitudinal の方が青みがかっていた。これらの結果は、得られた金ナノ粒子配列構造に二色性が発現していることを示す。この二色性は表面プラズモン共鳴の異方性に起因すると考えられる。

この事を確認するため、FDTD 法による電磁場シミュレーションを行い、クロスニコルを透過する光の吸収スペクトルを実測値と比較した(図 3)。スペクトル形状の概観やピーク位置に着目すれば、シミュレーションと実測値は一致していると見なせる。図 2 では Longitudinal および Transverse の吸収ピーク波長は各々 545nm (2.27eV)、537nm (2.31eV)



(a) TEM image. (b) Superimposed image of TEM and polarizing microscopy images. (c) Polarizing microscopy

図 1 平均粒径 50nm の金ナノ粒子により形成された鎖状配列

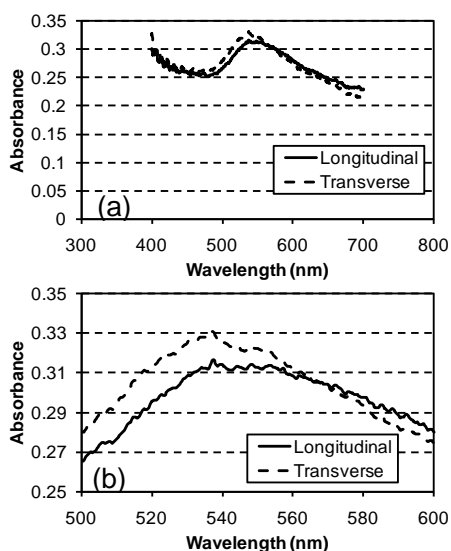


図 2 平均粒径 50nm の金ナノ粒子から形成された配列構造による偏向吸収スペクトル

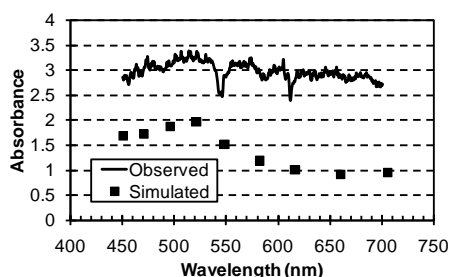


図 3 クロスニコルを透過する光に関する電磁場シミュレーション

であり、その差 0.04eV は既報の結果と近い値である。以上の結果から、表面プラズモン共鳴の異方性によって二色性が発現したと

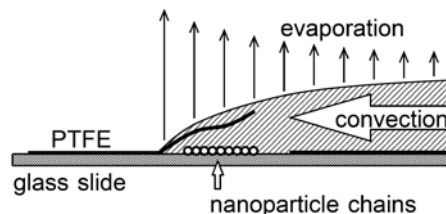


図 4 PTFE 基板上的の液滴断面

裏付けられた。

個々の金ナノ粒子は小さすぎて、光学顕微鏡の解像度では観察できない。しかしながら金ナノ粒子配列構造が形成されると、上に述べたようにクロスニコル下でその存在を判別出来る。この事を利用して、ナノ粒子配列構造形成の条件などを検討した。

金ナノ粒子の鎖状配列構造が形成される過程を、偏光顕微鏡で観察した。PTFE 薄膜はスライドガラスから剥離しており、メニスカスはほぼ一定の位置で長時間にわたり固定されていた。ナノ粒子配列構造は、剥離した FT-PTFE 薄膜の近傍から徐々に形成された。また液の深さ方向については、PTFE 膜とスライドガラスの間に金ナノ粒子配列構造が形成されていた。液滴のメニスカスが固定された状態で蒸発する場合、中央からメニスカスに向かう対流が発生し、溶質がメニスカスに濃縮すると知られている。図 4 に示す様に、FT-PTFE 基板の場合ではメニスカスに向かう対流がせき止められ、特異な流動パターンが発生していると考えられる。

以上の事から、蒸発中に特異な流動パターンが誘起され、ナノ粒子配列構造が形成されると考えられる。金コロイドは負に帯電しているため分散している間は互いに反発するが、ある程度接近すると Van der Waals 引力が静電斥力を上回り、互いに凝集する性質を持つ。そのため、一度形成された金ナノ粒子

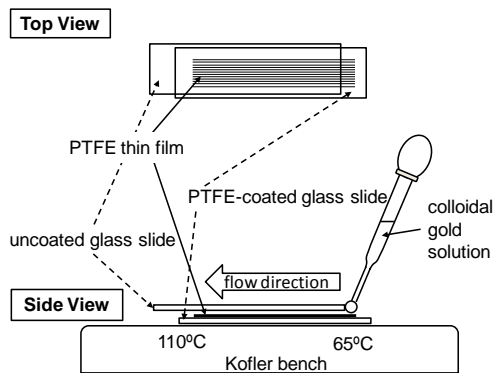


図5 ナノ粒子配列形成に用いたセルのセッティング

が液中で安定に存在していると考えられる。

(2) ナノ粒子配列構造形成の制御

引き続き、金ナノ粒子配列構造形成機構の確認と制御を目的に、PTFE 配向膜を形成したガラス基板を用いて流路を作製し、一方向に並んだ金ナノ粒子配列構造形成のスケールアップを試みた。

これまでと同様、スライドガラス表面に PTFE ロッドを擦りつけて PTFE 配向薄膜を作製した。別途、同じ大きさのスライドガラスを準備し、上記の PTFE コート済みスライドガラスに少しずつ重ね、四隅の開放したセルを作製した (図 5)。

図 5 に示すように、温度勾配を付けたホットプレート上に作製したセルを置いた。低温側 (約 65°C) に設けたスライドガラスの隙間付近に金コロイド溶液を滴下し、毛細管現象によりセル内へ流入させた。溶液が PTFE の配向に沿って高温側 (約 110°C) へ流れる間に、解放された四隅から水分が蒸発して濃縮される。蒸発分を補うよう低温側から液滴を供給することにより、セル内に連続的なせん断流動 (Poiseuille 流) 場を形成した。こうして、巨視的には PTFE の配向に平行な流れを形成しつつ溶液を濃縮する事で金ナノ粒子配列構造を形成し、なおかつ PTFE 薄膜の存在によってナノ粒子配列構造をガラス表面に固定するという条件を再現した。

図 5 の装置により、様々な平均粒径の金コロイド溶液から、セル内での流動により金ナノ粒子配列構造が形成された。金の周囲にポリマーをコートしたコアシェル型の粒子においても、配列構造が形成された。金コロイド溶液を PTFE 基板上へ単に滴下して蒸発させた場合、金ナノ粒子配列構造が形成された領域は PTFE の配向に沿って数百マイクロン程度であった。一方、図 5 のセルを用いた方法では PTFE に対して平行方向に数ミリの長さ、直交方向には数箇所の領域に金ナノ粒子配列構造が形成された。この事から、スケール

アップに成功したと言える。

ナノ粒子の付着状態を解析するため落射照明による反射像の解析を行った (図 6)。この場合、金ナノ粒子が付着した位置の輝度値が高くなっている。そこで、画像処理により PTFE 薄膜の配向に沿って輝度値を積算し、PTFE 薄膜の境界からの距離と付着粒子量の関係性を評価した。スライドガラスが露出した領域において、金粒子の付着量は PTFE 薄膜の境界付近に極大を持ち、そこから離れるにつれてほぼ線形に減少していた (図 6b)。

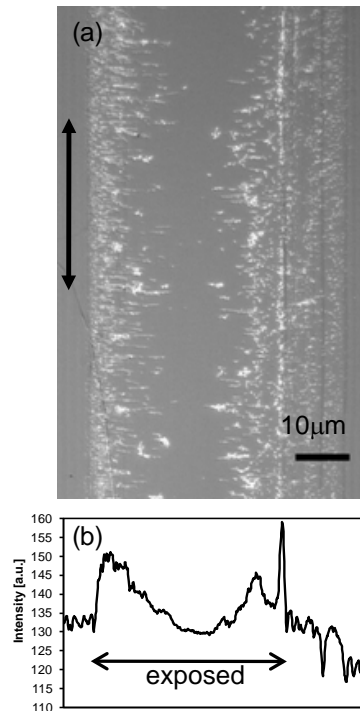


図6 金ナノ粒子の吸着様式。(a) 落射照明により観察した、平均粒径 50nm の金ナノ粒子による配列構造。(b) 上下方向に積算した輝度の分布。

TEM 観察において、金ナノ粒子をスライドガラス基板に拘束しているような PTFE の構造は全く観察されていない。これらの観察結果から、スライドガラス基板と金ナノ粒子配列構造は静電気力により結合されていると考えられる。ゼータ電位測定によれば、金コロイド粒子、未処理スライドガラス基板、および PTFE コートしたスライドガラス基板のいずれも負に帯電しているため、そのままでは相互に反発する。しかしながら、PTFE とガラスが摩擦あるいは剥離して発生する静電気において、PTFE は負に、ガラスは正に強く帯電する事が知られている。即ち、セル内に金コロイド溶液を流入させた際、スライドガラス基板から PTFE 配向膜が剥離した部分ではスライドガラス基板に強い正の電荷が発生し、表面が負に帯電した金ナノ粒子配列構

造が吸着固定されるのだと推測される。図 3b に示すように金ナノ粒子の付着量は PTFE 薄膜の境界から離れるほど減少しているが、この事も PTFE とガラスの摩擦による帯電が関与している事を示唆している。

(3) 金ナノ粒子含有ポリマーコンポジットの作製と、伸長による配列構造形成

配列構造形成に関する比較実験として、ポリジメチルシロキサン(PDMS)に金ナノ粒子を分散したコンポジットを作製し、伸長によるナノ粒子の配列挙動を光学的測定により検討した。

試料を伸長しながら入射偏光の電場振動方向が伸長方向と平行(longitudinal)および垂直(transverse)である場合の偏光吸収スペクトルを測定した。longitudinal の配置においては、transverse よりも常に長波長側に吸収ピークが出現した。これら吸収ピーク波長は、試料の伸長と共に変化した。電磁場シミュレーションの結果によれば、このスペクトル測定の結果はマトリックスの伸長方向に金ナノ粒子が配列していることを示している。

この様に、ゴム状ポリマー中に分散した金ナノ粒子が配列構造を形成する機構として、試料全体が均一に変形するというモデルは当てはまらない。そこで、ゴム状架橋ポリマーが伸長された場合、分子鎖の伸長状態がどのようになっているか、その他様々なゴム試料の複屈折測定によって検討した。複屈折と応力の関係から、分子鎖の伸びの程度を評価できる。なお、この検討のために伸長して濁りの生じた試料でも測定可能な複屈折測定システムを独自に作製した。

その結果、非結晶性のゴム試料では、破断に至るまで、分子鎖がそれほど伸びていないとの結果が得られた。一方、フィラー充填や結晶化により補強された試料では、分子鎖がかなり伸びきっている事が示された。また後者の試料は、二桁程度も高い応力で破断した。

これらの結果から、フィラーや結晶によりほぼ均等に応力が分散された分子鎖の領域が形成されることが示唆された。こうした高配向領域によって、ナノ粒子のクラスターが配列構造を形成すると考えられる。

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 7 件)

1. M. Tosaka, S. Toki, J. Che, L. Rong, B. S. Hsiao, Development of Internal Fine Structure in Stretched Rubber Vulcanizates, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics、査読

有、掲載決定済

2. 登阪雅聡、架橋ゴムの伸長による分子配向と結晶化および応力緩和、日本ゴム協会誌、査読有、84巻、2011、81-85
3. 登阪雅聡、市田順寛、中沖隆彦、高分子配向薄膜を被覆した流路による金ナノ粒子チェーンの形成、材料、査読有、60巻、2011、47-50
4. M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, B. S. Hsiao, Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber, Polymer Journal、査読有、42巻、2010、474-481
5. M. Tosaka, K. Yamaguchi, M. Tsuji, Latent orientation in the skin layer of electrospun isotactic polystyrene ultrafine fibers, Polymer、査読有、51巻、2010、547-553
6. M. Tosaka, A Route for the Thermodynamic Description of Strain-Induced Crystallization in Sulfur-Cured Natural Rubber, Macromolecules、査読有、42巻、2009、6166-6174
7. 登阪雅聡、村地優樹、辻正樹、配向ポリテトラフルオロエチレン基板を用いたナノ粒子チェーンの自己組織化、材料、査読有、58巻、2009、41-45

[学会発表] (計 26 件)

1. 登阪雅聡、金ナノ粒子/PDMS コンポジットに発現するプラズモン共鳴異方性、平成 23 年度繊維学会年次大会、2011/6/9、東京都
2. 登阪雅聡、ゴムの伸長による複屈折の波長分散、平成 23 年度繊維学会年次大会、2011/6/8、東京都
3. 登阪雅聡、プラズモン共鳴の異方性を示す金ナノ粒子/PDMS コンポジット、日本ゴム協会 2011 年年次大会 研究発表会、2011/5/31、東京都
4. 登阪雅聡、PDMS マトリックスの伸長による金ナノ粒子配列の形成、第 60 回高分子年次大会、2011/5/27、大阪市
5. 登阪雅聡、土岐重之、HSIAO B. S.、伸長した架橋ゴムにおける高次構造形成、平成 22 年度繊維学会秋季研究発表会、2010/9/28、米沢市
6. 登阪雅聡、妹尾政宣 PDMS/金ナノコンポジットの伸長と複屈折、第 59 回高分子討論会、2010/9/16、札幌市
7. 登阪雅聡、赤木友紀、片島拓弥、酒井崇匡、野本祐作、柴山充弘、Tetra-PEG の伸長による複屈折、第 59 回高分子討論会、

- 2010/9/16、札幌市
8. 登阪雅聡、土岐重之、HSIAO B. S.、架橋ゴムの伸長結晶化における高次構造形成、第 59 回高分子討論会、2010/9/15、札幌市
 9. 登阪雅聡、エラストマーの伸長による複屈折と破断、第 48 回日本接着学会年次大会、2010/6/25、吹田市
 10. 登阪雅聡、PDMS/金ナノ粒子コンポジットの伸長により発現する二色性、第 59 回高分子学会年次大会、2010/5/27、横浜市
 11. 登阪雅聡、天然ゴム架橋体の伸長による分子配向と結晶化および応力緩和、第 21 回エラストマー討論会、2009/12/4、東京都
 12. 登阪雅聡、伸長した架橋天然ゴムにおける複屈折と応力の経時変化、第 58 回高分子討論会、2009/9/18、熊本市
 13. 登阪雅聡、架橋天然ゴムの繰り返し変形における伸長応力と複屈折、第 58 回高分子討論会、2009/9/18、熊本市
 14. 登阪雅聡、市田順寛、中沖隆彦、高分子配向薄膜を有する流路を用いた金ナノ粒子チェーン形成、秋期第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009/9/8、富山市
 15. M. Tosaka、Effect of Strain-Induced Crystallization on Mechanical and Optical Properties of Cross-Linked Natural Rubber、2009 International Discussion Meeting on Polymer Crystallization、2009/8/13、上海・中国（招待）
 16. 登阪雅聡、架橋天然ゴムにおける伸長応力と複屈折の経時変化、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009/6/12、東京都
 17. 登阪雅聡、架橋天然ゴムの繰り返し変形における伸長応力と複屈折、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009/6/12、東京都
 18. 登阪雅聡、市田順寛、中沖隆彦、高分子配向薄膜を用いた流路による金ナノ粒子チェーンの形成、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009/6/11、東京都
 19. 山口勝也、登阪雅聡、辻正樹、エレクトロスピンニングにより作製した i-PS ナノファイバーの形態および内部構造、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009/6/11、東京都
 20. 登阪雅聡、様々な架橋密度の天然ゴムにおける伸長結晶化と複屈折、第 58 回高分子年次大会、2009/5/28、神戸市
 21. 登阪雅聡、市田順寛、中沖隆彦、高分子配向薄膜を用いた流路による金ナノ粒子チェーンの形成、第 58 回高分子年次大会、2009/5/27、神戸市
 22. 山口勝也、登阪雅聡、辻正樹、i-PS エレクトロスピンニングナノファイバーの形態および内部構造の観察、第 58 回高分子年

- 次大会、2009/5/27、神戸市
23. 登阪雅聡、天然ゴムにおける伸長応力と複屈折の時分割測定（2）、日本ゴム協会 2009 年年次大会 研究発表会、2009/5/22、大阪市
 24. 登阪雅聡、天然ゴムにおける伸長応力と複屈折の時分割測定（1）、日本ゴム協会 2009 年年次大会 研究発表会、2009/5/22、大阪市
 25. 登阪雅聡、遊佐真一、辻正樹、高分子配向薄膜を用いて形成されたナノ粒子チェーン、第 57 回高分子討論会、2008/9/26、大阪市
 26. 登阪雅聡、コロイド溶液蒸発時の流動によるナノ粒子チェーン形成、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008/9/3、春日井市

〔図書〕（計 1 件）

1. M. Tosaka、Nova Science Publishers, Inc.、Morphology of Strain-Induced Crystals in Vulcanized Natural Rubber in "Rubber: Types, Properties and Uses", Gabriel A. Popa Ed., Chapter 17、2010、総ページ数 11

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

登阪 雅聡 (TOSAKA MASATOSHI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：10273509