

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 13 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21360146

研究課題名（和文） エレクトロスピンニング法によるナノファイバーの作製と電子デバイスへの基礎研究

研究課題名（英文） Fabrication of Electrospun Nano-Fibers and Applications to Electronic Devices

研究代表者

金子 双男（KANEKO FUTAO）

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：20016695

研究成果の概要（和文）：

キャピラリー内に銅線電極を配置したエレクトロスピンニング装置を開発した。本方法によって径の小さいナノファイバーを作製できた。カルバゾール前駆体ファイバーをエレクトロスピンニング法で堆積し、その後に電解重合やドーピングを行うことによって、またファイバーへの金微粒子の添加量によっても発光特性を変えることができた。堆積したナノファイバーを用いて長距離伝搬表面プラズモン・バイオセンサを作製し、ヒト免疫グロブリンGの検出を試み、電子デバイス応用への基礎的な研究を行った。

研究成果の概要（英文）：

Various polymer nanofibers were fabricated using electrospinning method with a copper wire in the capillary tube as an electrode, and fundamental device applications have been investigated using the fibers. A soluble carbazole precursor polymer with gold nanoparticles was fabricated using this method and then was cross-linked by applying potential cycles to be converted to conjugated polymer fibers. The fluorescence from the conjugated fibers was dependent on the rate of the conversion, doping and the amount of gold nanoparticles. A biosensor using electrospun fibers detecting human immunoglobulin G was fabricated utilizing long-range surface plasmon resonance with stronger evanescent waves than that of conventional surface plasmon, and the sensing property was shown for the biosensor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2012年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：エレクトロスピンニング、高分子構造物性、ナノ材料、電気電子材料、表面プラズモン共鳴励起、バイオセンサ

1. 研究開始当初の背景

エレクトロスピンニング法は、高分子溶液を高電圧印加した細い電極ノズルから対向電極板まで電界によって雰囲気中に放出し、雰囲気中でファイバー化した高分子をコレクター電極基板上に堆積させるものである。この方法で導電性や絶縁性、生物由来の様々なミクロンオーダーやサブミクロン径のファイバー状の高分子堆積膜が基板上に得られ、ファイバー状の膜を厚く堆積し高分子の表面積を著しく増大できることから、フィルターや医療材料、センサや電子デバイスへの応用が可能であることから注目されてきた。これまでに既に申請者を含む国内外の大学・研究機関、例えば、慶応大、京都工芸繊維大学、米国ドレックス大学やヒューストン大学などの研究者がエレクトロスピンニング法による高分子ファイバー膜の作製を行ってきた。

エレクトロスピンニング法を用いれば、目的に応じてさまざまな高分子が用いられ、ファイバー形状もさまざまであること、またファイバーを薄くも厚くもできることなど、高分子の機能をファイバー状にして顕在化できることから学術的に興味あるだけでなく、産業応用上においても新規な機能性材料として注目されてきている。

しかしながら、得られたファイバーの形状（ファイバー径、ビーズ状、ネット状、多孔質など）は、溶媒分子、その溶液濃度や印加電圧、雰囲気温度、ノズル形状、コレクター電極基板までの距離など、作製条件によって大きく変化する。これまで研究されてきた基本的なエレクトロスピンニング法の装置では、高電圧装置で高分子溶液の入った細い筒状の金属針のノズルとコレクター電極基板間に10~30kV程度の直流電圧を印加し、圧力で高分子溶液をノズルに送りながら電界によって高分子溶液をジェット状にノズル先端から雰囲気中に放出するものである。申請者等はより細いファイバーを安定して堆積できるエレクトロスピンニング法の新しい溶液放出ノズル構造を提案し、この方法による種々のナノファイバーの作製を始めたところである。

2. 研究の目的

均一でより細い径のミクロンファイバーやナノファイバーを安定に得ることが、表面積の増加や異方性の発現、ナノ領域での新しい電子・光機能の発現に、基盤技術として必要となっている。そこで、既にこれまでに報告の無い新しいノズル（高分子溶液に電界が直接加わるようにしたことなど）を用いて、種々の機能をもつ高分子ファイバー（PVK、ポリビニールアルコール（PVA）、ポリスチレン（PS）、ポリアニリン（PA）など）

の作製をさまざまな堆積条件で試みている。均一でより細い径のミクロンファイバーやナノファイバーを安定に得ることを第一の目的に、特にこれまでほとんど考慮されていなかったノズル先端での高分子溶液の電界の効果（イオン化と高分子ジェットなど）、堆積する高分子ファイバー径や高分子膜を詳しく調べ、エレクトロスピンニング法によるナノファイバーの作製法を簡便により効率的にすることとした。

ナノファイバー膜は、通常の高分子薄膜よりも表面積が多いこと、ファイバー形状で配向性が期待できること、異なる性質の高分子を混ぜたものも簡単にできること、他の分子や微粒子（カーボンナノチューブや金属ナノ粒子）などを簡単に添加できること、さらに2次処理で性質を制御できること、ファイバー膜だけでなく、得られたナノファイバーそのものも利用できることなど、多くの興味深い利点・特徴がある。ナノファイバーは、従来の薄膜とは異なる機能の発現（表面積、分子吸着特性や電気特性や光特性、光電特性など）が期待される。そこで第二の目的として、種々のナノファイバーの新しい機能の発現を調べ、これを利用したセンサなどの電子デバイスの開発に向けた基礎研究を行なう。

3. 研究の方法

本研究で使用したエレクトロスピンニング法による高分子ファイバーの作製装置を図1に示す。

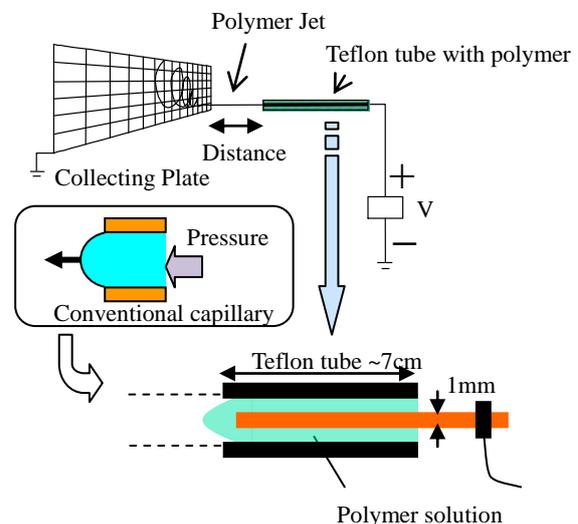


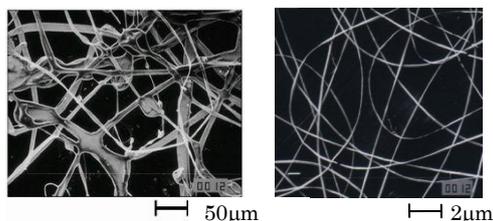
図1 エレクトロスピンニング法による高分子ナノファイバーの作製装置

一般に、エレクトロスピンニング法では高電圧電源、電極兼コレクショナルプレート、径の小さな電極針の付いたシリンジが用いられる。シリンジには高分子溶液が貯められており、一定圧力で溶液を押し出すと共に、シリンジに接続された電極針とコレクティング

電極間に電圧が印加される。シリンジ内の溶液表面が帯電し表面張力に打ち勝つと高分子ファイバーが放出され、コレクティング電極上に堆積する。我々は、一般に用いられる金属電極シリンジの代わりにテフロンチューブ内に銅線を通し、そこに高電圧をかける方式を提案している。本手法では、溶液に圧力を加える必要は無く、静電引力のみで高分子溶液が放出される。

ここでは本手法を用いて堆積したポリビニルカルバゾール (PVK) について報告する。PVK のクロロホルム 12wt% 溶液を用い、電極間距離は 20 cm、20 kV の電圧を印加してファイバーを堆積させた。図 2 (a) は従来法によって堆積された膜の SEM 写真であり、(b) は提案した電極を用いて堆積したファイバーの SEM 写真である。図のように電圧など同じ条件にもかかわらず従来法ではこの条件で均一なファイバーは得られず厚く幅広いリボン状の膜などが堆積している。一方 (b) では直径 1 μm 以下のナノファイバーが得られた。溶液中に Cu 線電極を入れた場合には、より低い印加電圧でもナノファイバーが得られている。これは従来法の溶液を放出する電極よりも提案した電極では、溶液表面に電圧がかかりやすくなっていることに起因している。また、従来法では溶液を後ろから押し出す圧力装置を必要としているが、提案の方法ではこのような圧力装置を必要としない利点もある。

本手法を用いて電子デバイスへの基礎研究を行ったので、次節以降で紹介する。



(a) 従来型の針電極使用 (b) 銅線電極使用
図 2 ポリビニルカルバゾールファイバーの SEM 画像

4. 研究成果

(1) ポリビニルカルバゾールファイバーの重合・ドーピング・金ナノ粒子添加による発光特性

PVK のエレクトロスピンファイバー膜を堆積し、また金ナノ粒子を添加した PVK ファイバー膜の一部を電解重合で架橋し、得られた共役ポリカルバゾール (PCz) 膜のドーピングや脱ドーピングに対して、さらに金ナノ粒子添加量に対して発光特性を詳しく調べた。

PVK はトルエンの 15wt% 溶液を用いてエレクトロスピンニングファイバー膜を 20kV の印

加電圧で堆積させた。金ナノ粒子 (直径 3-6nm) はドデシルチオールで機能化し PVK 溶液と混ぜて使用した。電解重合は ITO 基板上に堆積したファイバー膜に対して 0.1M のテトラブチルアンモニウム 6 フッ化リンのアセトニトリル溶液中で行った。0~0.9V の範囲で電圧を印加して、電解重合 (架橋)、ドーピング、脱ドーピング処理を行った。図 3 に金ナノ粒子を含む PVK と電解重合で架橋した共役 PCz の分子構造を示した。ファイバー径はポリマー溶液が電極間を飛ぶスピードや溶媒の蒸発速度などで決まるため、溶媒の種類や濃度、電圧、電極間距離で変化した。ここで得られたファイバーの直径は、10~14 μm の間であった。

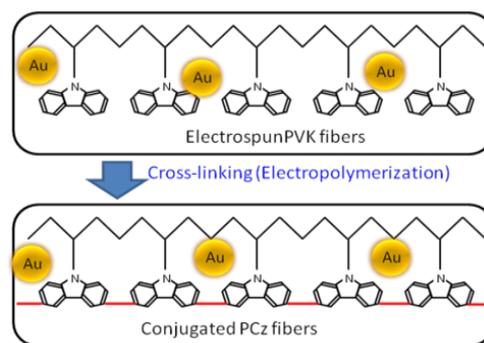


図 3 金ナノ粒子を含む PVK と架橋共役 PCz の構造

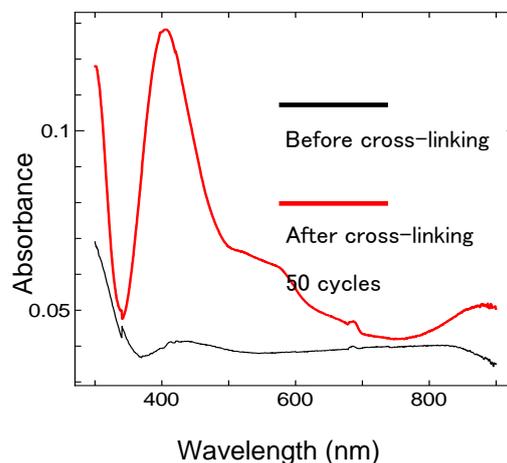


図 4 PVK ファイバー膜と架橋共役 PCz ファイバー膜の光吸収特性

図 4 にサイクリックボルタメトリー (CV) 法によって PVK ファイバー膜を、0~0.9V、50 回処理し、重合及びドーピングしたファイバー膜の光吸収特性を示す。電解重合後は架橋共役および部分的なドーピングにより強

い光吸収が 400nm に、また 590nm 890nm にも小さいピークが観察されている。

図 5 に PVK ファイバー膜、及び重合後の PCz 膜、さらに金ナノ粒子を含有させて重合したファイバー膜のホトルミネッセンス特性を示す。励起光は波長 365nm の紫外光を用いた。堆積のままの PVK ファイバーは波長 400nm 以下の紫外光を照射することによって青色の発光を示した。電解重合を施すことで緑色の蛍光へと変化した。これは電解重合によってポリマー中のペンダント分子であるカルバゾールモノマーが架橋されて共役系が発達し、蛍光波長が長くなったためと考えられる。また、金微粒子を添加したファイバーの電解重合後のホトルミネッセンスは、金ナノ粒子を含まない場合と比較して青い発光を呈している。金微粒子の濃度が高いほどこの変化は大きくなり、緑色よりも青色の発光が強くなっていく。これは金の微粒子が局在プラズモンによって 520nm 付近に大きな吸収ピークを持っており、この吸収波長がファイバーの緑色の発光波長と重なったためにクエンチが生じたものと考えられる。

このように PVK ファイバーの発光特性を、重合・架橋や金ナノ粒子の添加によって変化させることができることから、本手法は発光特性の制御に有効であると考えられる。

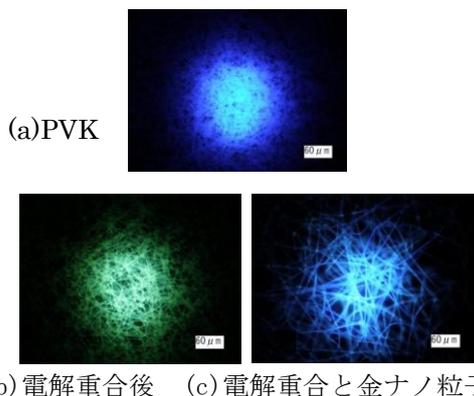


図 5 PVK ファイバー膜(a)及びその電解重合膜(b)、金ナノ粒子含有重合膜のホトルミネッセンス特性

(2) ナノファイバーを用いた長距離伝搬表面プラズモン・バイオセンサ

エレクトロスピンニング法で堆積した表面積の大きなナノファイバーを用い、通常の表面プラズモン励起よりも大きなエバネッセント電界が期待できる長距離伝搬表面プラズモンによる新しいバイオセンサの構築に向けて研究を行っている。ヒト免疫グロブリン G (IgG) のセンシングを例として示す。センシング用の基となるファイバーにポリアクリル酸ナノファイバーを用いた。図 6 に測定試料配置を示す。ガラス基板上にサイトップ

を 800nm スピンコートし、その上に金薄膜 30nm を真空蒸着し、その表面を MPS と PDADMAC で処理した後、エレクトロスピンニング法で β シクロデキストリンとポリアクリル酸 (PAA) の混合溶液からナノファイバーを堆積させた。堆積後 140°C、20 分間熱処理で架橋し安定化させた。さらに PDADMAC 溶液と PAA 溶液を用い LbL 法でそれらの上にこれらの薄膜を堆積させた。PAA には抗体を固定するためのカルボキシル基を持っている。この試料をプリズム、溶液セルからなる表面プラズモン測定系に設置し、入射レーザー光に対する反射光を測定することでバイオセンサとした。

図 7 に構築したバイオセンサの測定例を示す。EDC/NHS によってカルボキシル基に EDC を反応、結合させる。ついで EDC に NHS が反

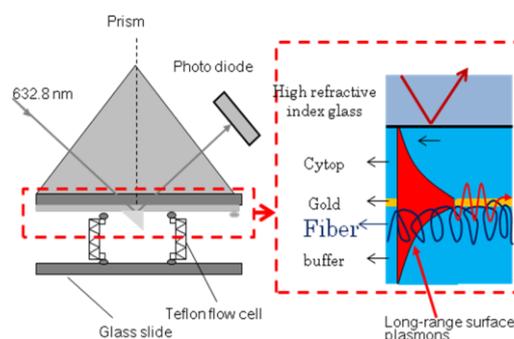


図 6 長距離伝搬表面プラズモン・バイオセンサ測定系

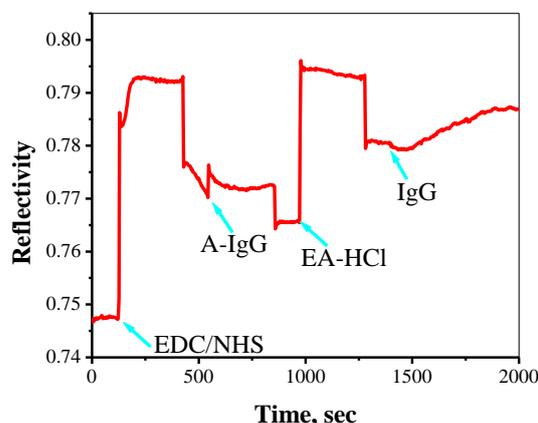


図 7 長距離伝搬表面プラズモン・バイオセンサの測定例 (EDC/NHS, A-IgG, EA-HCl, IgG を順番に導入した時のプラズモン励起による 51.5° での反射率変化)

応して活性化された表面に、抗体である Anti-IgG を反応させて固定化し、反応残基を EA-HCl で不活性化し IgG バイオセンサとした。なお各反応の間には PBS バッファ液を導入した。各処理においても表面プラズモンの反射

率は変化した。IgG の導入によって反射率は変化しており、バイオセンサへの今後の応用が期待された。

(3) 研究成果のまとめ

提案した新しい電極形状を用いたエレクトロスピンニング法で様々なナノファイバーを堆積できた。PVK ファイバーの重合やドーピング、金ナノ粒子の添加で発光特性を制御できることが分かった。また、ナノファイバーを用いた長距離伝搬表面プラズモン・バイオセンサを構築した。本測定法によってより高感度なセンシングへの応用が期待できる。

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 2 件)

(1) 小野塚 信太郎, 星野 力也, 水野 佳紀, 新保 一成, 大平 泰生, 馬場 暁, 加藤 景三, 金子 双男, 細管内金属ワイヤ電極を用いたエレクトロスピンニング法による高分子ファイバの作製と構造観察, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌) 130 巻、頁 210 - 220 (2010) 査読有

(2) Kazunari Shinbo, Shintaro Onozuka, Rikiya Hoshino, Yoshinori Mizuno, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato, and Futao Kaneko, Preparation of Electrospun Polymer Fibers Using a Copper Wire Electrode in a Capillary Tube, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.49, p.04DK24-1-04DK24-5, (2010) 査読有

[学会発表] (計 12 件)

(1) Akira Baba, Takumi Nakatsukasa, Akihisa Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko, Fabrication of Fluorescence Tunable Electrospun Conjugated Polycarbazole Fibers Containing Gold Nanoparticles, The 20th Int. Conf. on Molecular Electronics & Devices, Seoul, Korea, May (2009) 招待講演 2009年5月22日

(2) 小野塚信太郎, 星野力也, 水野佳紀, 新保一成, 大平泰生, 馬場 暁, 加藤景三, 金子双男、細管内金属ワイヤ電極を用いたエレクトロスピンニング法による高分子ファイバの作製と構造観察、電気学会 A 部門大会、静岡大学工学部・浜松市、2009年9月10日

(3) 中務匠、馬場暁、新保一成、加藤景三、金子双男、エレクトロスピンニング法による導電性高分子-金微粒子複合ファイバーの作製、2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会、富山大学・富山市、2009年9月10日

(4) 中務匠、馬場暁、新保一成、加藤景三、金

子双男、エレクトロスピンニング法による導電性高分子-金微粒子複合ファイバーの作製、電子情報通信学会信越支部大会、信州大学工学部・長野市、2009年10月3日

(5) K. Shinbo, S. Onozuka, R. Hoshino, Y. Mizuno, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato and F. Kaneko, Preparation of Electrospun Polymer Fibers using a Copper Wire Electrode in a Capillary Tube, 2009 Int. Conf. on SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS, Sendai, Oct. (2009)

2009年10月7日

(6) 中務匠 馬場暁 新保一成 加藤景三 金子双男、エレクトロスピンニング法によるポリビニルカルバゾールファイバーの作製と電気化学特性評価、電気学会 第41回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、秋田市、2010年11月16日

(7) Paphawadee Netsuwan, Akira Baba, Saengrawee Sriwichai, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko, Sukon Phanichphant, Fabrication of Water-stable Electrospun Poly(acrylic acid) Fibers for Long-Range Surface Plasmon Resonance Biosensor, 平成23年度 応用物理学会北陸・信越支部学術講演会、金沢市金沢歌劇座, 2011年11月19日

(8) P. Neaphawan, A. Baba, S. Sriwichai, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, S. Phanichphant, Long-Range Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Water-Stable Electrospun Poly(Acrylic acid) Fibers, 平成24年電気学会全国大会、広島市広島工業大学 2012年3月21日

(9) 金子双男, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三、エレクトロスピンニング法によるナノファイバーの作製と電子デバイスへの応用、招待講演、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 OME2012-4、軽井沢、長野県、2012年7月19日

(10) 梨本尚宏, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男、エレクトロスピンニング法を用いた水晶振動子ガスセンサの高性能化、第43回電気電子絶縁材料システムシンポジウム、MVP-3、三島市、2012年9月10日

(11) 三宮拓、馬場 暁、Paphawadee Netsuwan, Saengrawee Sriwichai、新保一成、加藤景三、金子双男、Sukon Phanichphant、水中で安定な PAA ファイバーの作製とロングレンジ表面プラズモン共鳴法によるバイオセンサへの応用、2012 年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会 C-13-2, p121 富山市、2012年9月11日

(12) Hiroto Mimiya, Paphawadee Netsuwan, Akira Baba, Kazunari Shinbo,

Keizo Kato, Futao Kaneko, Saengrawee Sriwichai, Sukon Phanichphant, Fabrication of Water-stable Electrospun Poly(acrylic acid) Fibers and Their Application to Long-range Surface Plasmon Resonance Based Biosensors, 10th Int. Conf. on Nano-Molecular Electronics (ICNME2012), PT08, Himeji, Dec. 2012、 2012年12月12日

[その他]

ホームページ等

<http://researchers.adm.niigata-u.ac.jp/rs/staff/?userId=223&lang=>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 双男 (KANEKO FUTAO)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：20016695

(2) 研究分担者

加藤 景三 (KATO KEIZO)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：00194811

研究分担者

新保 一成 (SHINBO KAZUNARI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：80272855

研究分担者

馬場 暁 (BABA AKIRA)
新潟大学・超域学術院・准教授
研究者番号：80452077