

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550163

研究課題名(和文)二次元ナノパターン精密制御法開発及びナノ機能材料創製

研究課題名(英文) Precise control of two-dimensional nanopatterns and fabrication of nano functional material

研究代表者

松本 睦良 (Matsumoto, Mutsuyoshi)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：00358053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：二次元ナノパターン精密制御手法の開発を目指し、長鎖脂肪酸、両親媒性シランカップリング剤からなる混合LB膜作製の際の転写圧、温度の制御による線張力と双極子-双極子相互作用の精密制御を行った。またマイクロメートルスケールの円盤状ドメインのパターンを有するPNIPAAmのパターン化したポリマーブラシの作製を行い、環境応答性のナノパターン表面作製を行った。

研究成果の概要(英文)：Line tension and dipole-dipole interaction in the mixed LB films of long-chain fatty acids and amphiphilic silane-coupling agents were precisely controlled by adjusting the transfer pressure and temperature to explore the method of controlling structures of two-dimensional nanopatterns. Polymer brushes of PNIPAAm were grown on patterned surfaces and served as environmental responsive nanopattern surfaces.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：LB膜 相分離 ナノパターン 線張力 双極子-双極子相互作用 ポリマーブラシ

1. 研究開始当初の背景

不溶性の両親媒性分子が水面上に形成するラングミュア膜及びラングミュア膜を固体基板上に転写して作製される LB 膜において二成分以上の両親媒性分子が共存すると相分離が起こる。形成するドメインのサイズと形状は線張力と双極子 - 双極子相互作用という二つの競合する相互作用の兼ね合いで決定される。線張力は表面張力の二次元版であり、大きな(マイクロメートルスケールの)円盤状ドメインの形成を有利にする。二次元に配列した長鎖脂肪酸からなるラングミュア膜及び LB 膜中で有効に働く双極子は両末端の原子団、つまり、メチル基とカルボキシル基に起因する双極子のみである。隣接する分子のそれぞれの双極子は同一方向を向いているため、双極子 - 双極子相互作用は斥力となる。そのため、双極子 - 双極子相互作用の寄与が大きくなると、細長い and/or 小さいドメイン形成が優勢となる。このように相分離構造を決定する相互作用は知られていたが、私が研究を始めるまでは、その相分離構造の制御に関する報告がなかった。また形成するドメインの殆どがマイクロメートルスケールであり、ナノメートルスケールのドメインを系統的に作製する手法は知られてなかった。

そこで以下の研究を行い、その研究成果が本応募研究課題の背景となっている。長鎖脂肪酸 ($C_kH_{2k+1}COOH$: HkA) とハイブリッドカルボン酸 ($C_mF_{2m+1}C_nH_{2n}COOH$: FmHnA) の混合 LB 膜の相分離構造について検討したところ、HkA ($k = 17, 19, 21$) と F8H10A の 1:1 混合 LB 膜中ではナノワイヤーが形成し、ナノワイヤーの幅は k の値とともに増加すること、及び、H17A と FmHnA の混合 LB 膜中では、 $m + n < 16$ の時はマイクロメートルスケールのドメイン、 $m + n \geq 16$ の時はナノスケールのドメインが形成することが分かった。簡単な考察から、分子構造の変化は双極子 - 双極子相互作用に殆ど影響を与えないことがわかったので、統計力学的手法を用いて分子構造の変化が線張力に与える効果を考慮することにより、炭化水素鎖長 k の増加に伴い、混合ギブスエネルギーが増加、つまり、線張力が増加しドメイン境界長の総和が減少すること、及び、ハイブリッドカルボン酸のフッ化炭素鎖長 m 、炭化水素鎖長 n の増加に伴い、ドメイン境界長の総和が増加することを明らかにした。この結果は、単純なモデルを用いて長鎖脂肪酸とハイブリッドカルボン酸の疎水基の構造が相分離構造に与える効果を定性的に説明できることを示している。さらに第三成分として両親媒性シランカップリング剤 $C_pF_{2p+1}C_2H_4SiX_3 \cdot FpH2SiX$ (但し $X=Cl, OCH_3, OC_2H_5$) を加えることにより、ナノスケールのパターンを有する鋳型を作製することが可能となり、金ナノ粒子によるナノワイヤー、銅ナノワイヤー及び色素の J 会合体からなるナノワイヤーの作製に成功した。以上の成果

は、自己組織化を利用して作製した鋳型を用いたナノ構造体創製が可能であることを示している。

2. 研究の目的

本研究では二次元パターンの精密制御手法の開発を第一の目的とする。混合ラングミュア - プロジェクト (LB) 膜中に働く線張力と双極子 - 双極子相互作用の精密制御による二次元相分離パターンの精密制御を行う。このことにより、二次元相分離の発展機構に関する詳細な知見を得る。またシランカップリング剤を含む混合 LB 膜を利用した鋳型作製が第二の目的である。さらに、鋳型上でのポリマーブラシ成長による環境応答性のナノパターン表面作製を第三の目的とする。

3. 研究の方法

長鎖脂肪酸とハイブリッドカルボン酸の混合 LB 膜の相分離構造の精密制御を、製膜時の転写圧、温度制御により行う。また 2 種類の長鎖脂肪酸を用いることにより、ハイブリッドカルボン酸との混合 LB 膜中の線張力制御を行う。これらの成果を基に、長鎖脂肪酸、ハイブリッドカルボン酸、シランカップリング剤からなる混合 LB 膜の相分離構造の精密制御を行う。長鎖脂肪酸と $FpH2SiX$ の混合 LB 膜中のナノワイヤー型ドメイン構造について、検討を行う。また原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いて、鋳型表面からポリマーブラシを成長させ、環境応答性のナノパターン表面作製を行う。

4. 研究成果

二次元ナノパターン精密制御手法の開発を目指し、転写圧、温度の制御による線張力と双極子 - 双極子相互作用の精密制御を行った。相分離混合ラングミュア膜及びラングミュア - プロジェクト (LB) 膜中に形成するドメインのサイズと形状は、線張力と双極子 - 双極子相互作用の兼ね合いで決定される。線張力が優勢の場合はマイクロメートルスケールの円盤ドメインが形成する。一方、双極子 - 双極子相互作用の寄与が大きくなると、細長い and/or 小さいドメイン形成が優勢となる。このことを利用して相分離構造を制御することが可能である。表面圧の増加とともに、長鎖脂肪酸、両親媒性シランカップリング剤の相分離混合 LB 膜中に形成するドメインが、マイクロメートルスケールの円盤ドメインから、ナノメートルスケールのワイヤー構造に変化した。分子配向秩序の向上により、双極子 - 双極子相互作用が優勢になったためと考えられる。また、LB 膜作製の際の下相水の温度の上昇とともに、分子配向秩序が低下し、線張力の寄与が大きくなることがわかった。長鎖脂肪酸とハイブリッドカルボン酸の混合 LB 膜の相分離構造はドメイン境界に働く線張力の調整によっても制御可能

である。そこで、長鎖脂肪酸を2種類混合して、ハイブリッドカルボン酸との混合LB膜を作製することによる線張力の制御を行ったところ、相分離構造の制御が可能であることが明らかになった。また長鎖脂肪酸と両親媒性シランカップリング剤の相分離混合LB膜中に形成するドメインが、長鎖脂肪酸のアルキル基の長さの変化とともに系統的に変化した。このことは長鎖脂肪酸のアルキル基が長くなると線張力が増加することを考慮することにより説明が可能である。

また鑄型上でのポリマーブラシ作製を目指し、マイクロメートルスケールの円盤状ドメインのパターンを有する鑄型を作製し、その鑄型に自己組織化を用いて重合開始基を固定した。その重合開始基から、原子移動ラジカル重合により、PMMA及びPStのパターン化したポリマーブラシの作製を行い、原子間力顕微鏡を用いてその構造を明らかにした。鑄型に固定した重合開始基から、原子移動ラジカル重合により、PNIPAAmのパターン化したポリマーブラシの作製を行い、原子間力顕微鏡を用いてその構造を明らかにした。さらにこのポリマーブラシ上での水のぬれ性の温度依存性を明らかにし、環境応答性のナノパターン表面作製を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18件)

S. Watanabe, Y. Akiyoshi, T. Asanuma, M. Matsumoto, Micropatterning of Functional Dye Films on Wettability-Patterned Surfaces Using Soft Liquid-Phase Adsorption, *Colloids Surf., A*, 査読有, 443 巻, 2014, pp. 296-302
DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.11.040

S. Watanabe, Y. Fukuchi, M. Fukasawa, T. Sassa, A. Kimoto, Y. Tajima, M. Uchiyama, T. Yamashita, M. Matsumoto, T. Aoyama, In Situ KPFM Imaging of Local Photovoltaic Characteristics on Structured Organic Photovoltaic Devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, 6 巻, 2014, pp. 1481-1487
DOI:10.1021/am4038992

K. Sakai, N. Umemoto, K. Aburai, Y. Takamatsu, T. Endo, B. Kitiyanan, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, Physicochemical properties of oleic

acid-based partially fluorinated gemini surfactants, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 63 巻, 2014, pp. 257-267

<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jos/>
S. Watanabe, Y. Akiyoshi, M. Matsumoto, Fabrication of organic and metal films on wettability-patterned templates, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 62 巻, 2013, pp. 65 - 71
DOI:10.5650/jos.62.65

K. Oka, H. Shibata, S. Watanabe, K. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, Structures of Langmuir-Gibbs Films Consisting of Long-Chain Fatty Acid and Water-Soluble Surfactants, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 62 巻, 2013, pp. 681-693

<http://www.jstage.jst.go.jp/browse/jos/>
S. Watanabe, T. Asanuma, H. Hyodo, K. Soga, M. Matsumoto, Micromolding in Capillaries for Calcination-Free Fabrication of Flexible Inorganic Phosphor Films Consisting of Rare-Earth-Ion-Doped Nanoparticles, *Langmuir*, 査読有, 29 巻, 2013, pp. 11185-11191
DOI:10.1021/la401810x

S. Watanabe, Y. Akiyoshi, M. Matsumoto, "Soft" Liquid-Phase Adsorption for the Fabrication of Solution Processable Organic Material Films on Wettability-Patterned Surfaces, *Langmuir*, 査読有, 29 巻, 2013, pp. 7743-7748
DOI:10.1021/la400520m

T. Mori, K. Sakakibara, H. Endo, M. Akada, K. Okamoto, A. Shundo, M. V. Lee, Q. Ji, T. Fujisawa, K. Oka, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, J. P. Hill, K. Ariga, One-touch Nanofabrication of Regular-sized Disks through Interfacial Dewetting and Weak Molecular Interaction, *Chem. Lett.*, 査読有, 41 巻, 2012, pp.

170 - 172

DOI:10.1246/cl.2012.170

J. C. Ribierre, M. Satoh, A. Isizuka, T. Tanaka, S. Watanabe, M. Matsumoto, S. Matsumoto, M. Uchiyama, T. Aoyama, Organic field-effect transistors based on J-aggregate thin films of a bisazomethine dye, *Organic Electronics*, 査読有, 13 巻, 2012, pp. 999 - 1003

DOI:10.1016/j.orgel.2012.02.020

S. Watanabe, N. Tamura, M. Matsumoto, Lithography of Self-assembled Semiconductor Quantum Dots on Templates Fabricated from Mixed Langmuir-Blodgett Films, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 61 巻, 2012, pp. 277 - 283

DOI:10.5650/jos.61.277

S. Watanabe, H. Hyodo, H. Taguchi, K. Soga, Y. Takanashi, M. Matsumoto, Calcination-Free Liftoff Photolithography of Mixed Dip-coated Films Consisting of Rare-Earth-Ion-Doped Nanoparticles on Plastic Sheets, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 61 巻, 2012, pp. 565 - 573

DOI:10.5650/jos.61.565

S. Watanabe, Y. Fukuchi, M. Fukasawa, T. Sassa, M. Uchiyama, T. Yamashita, M. Matsumoto, T. Aoyama, Electron Donor and Acceptor Spatial Distribution in Structured Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Induced by Periodic Photopolymerization, *Langmuir*, 査読有, 28 巻, 2012, pp. 10305 - 10309

DOI:10.1021/la3005618

R. Okuda, S. Watanabe, M. Matsumoto, Phase-Separated Structures of Mixed Langmuir-Blodgett Films of Behenic Acid and Hybrid Carboxylic Acid, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, 37 巻, 2012, pp. 425 - 428

DOI:なし

H. Shibata, T. Ogura, K. Nishio, H. Sakai, M. Abe, K. Hashimoto, M. Matsumoto, Fabrication and Pore Size Control of Large-Pore Mesoporous Silica Particles through a Solvent Evaporation Process, *Silicon*, 査読有, 3 巻, 2011, pp. 139 - 143

DOI:10.1007/s12633-011-9094-7

K. Sakai, N. Umemoto, W. Matsuda, Y. Takamatsu, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, Oleic Acid - Based Gemini Surfactants with Carboxylic Acid Headgroups, *J. Oleo Sci.*, 査読有, 60 巻, 2011, pp. 411 - 417

DOI:10.5650/jos.60.411

S. Watanabe, R. Okuda, R. Azumi, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, Effect of Subphase Temperature on the Phase-Separated Structures of Mixed Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Fatty Acid and Hybrid Carboxylic Acid, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 363 巻, 2011, pp. 379 - 385

DOI:10.1016/j.jcis.2011.07.069

J. C. Ribierre, S. Watanabe, M. Matsumoto, T. Muto, D. Hashizume, T. Aoyama, Thickness Dependence of the Ambipolar Charge Transport Properties in Organic Field-Effect Transistors based on a Quinoidal Oligothiophene Derivative, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 115 巻, 2011, pp. 20703 - 20709

DOI:10.1021/jp206129g

S. Watanabe, H. Hyodo, H. Taguchi, K. Soga, Y. Takanashi, M. Matsumoto, Calcination- and Etching-Free Photolithography of Inorganic Phosphor Films Consisting of Rare Earth Ion Doped Nanoparticles on Plastic Sheets, *Adv. Funct. Mater.*, 査読有, 21 巻, 2011, pp. 4264 - 4269

〔学会発表〕(計 47 件)

小林正大、渡邊智、松本睦良、長鎖脂肪酸、ハイブリッドカルボン酸、シランカップリング剤からなる混合 LB 膜中に形成する螺旋構造、第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、2013 年 9 月 18 日～9 月 20 日、名古屋工業大学(愛知)

M. Kobayashi, S. Watanabe, M. Matsumoto, Formation of Spiral Domains in the Mixed Langmuir-Blodgett Films of Fatty Acid, Hybrid Carboxylic Acid and Silane-Coupling Agent, 11th International Conference on Materials Chemistry (MC11), 2013 年 7 月 8 日～7 月 11 日, Coventry (英国)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 睦良 (MATSUMOTO, Mutsuyoshi)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号: 00358053