

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630385

研究課題名(和文) 高分子薄膜内のナノ粒子2次元配列構造形成機構の解明及び構造制御指針の確立

研究課題名(英文) Investigation of formation mechanism of two-dimensional spatial structures of nanoparticles in polymer thin films

研究代表者

塚田 隆夫 (Tsukada, Takao)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10171969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン基板にスピニング法により塗布された表面修飾セリアナノ粒子を含むポリスチレン(PS)薄膜、及びこれを加熱した際の薄膜内のナノ粒子の空間構造を、TEM及びSPMにより観察した。結果として、ナノ粒子は、加熱前、PS薄膜表面上に単粒子層からなる2次元構造を形成するが、この薄膜をPSのTg以上に加熱すると2次元構造を維持したまま薄膜表面から基板側に移動した。ここでは、加熱前後におけるPS薄膜中のナノ粒子の空間構造に及ぼす溶媒/有機修飾鎖及び有機修飾鎖/高分子間の相互作用の影響を明らかにした。また、以上のナノ粒子の移動メカニズムについて考察した。

研究成果の概要(英文)：The spatial structures of organic molecule-modified CeO₂ nanoparticles in polystyrene (PS) nanocomposite thin films spin-coated on silicon substrates were observed by TEM and SPM, before and after the films underwent thermal annealing above the glass transition temperature of PS. TEM images indicated that the nanoparticles segregated to the surface of PS nanocomposite thin film after spin-coating process. Then, the nanoparticles migrated away from the film surface to the substrate/film interface during thermal annealing, maintaining the two-dimensional spatial structures. Here, we clarified the effect of interaction between nanoparticles, i.e., surface modifiers on the nanoparticles, and solvent or PS on the spatial structures of nanoparticles before and after thermal annealing. In addition, the mechanism of nanoparticle migration across the PS thin film was investigated.

研究分野：化学工学

キーワード：高分子薄膜 ナノ粒子 2次元配列 アニール

1. 研究開始当初の背景

高分子材料の力学的、電氣的、磁氣的、光學的、熱的機能の飛躍的向上を図る手段として、近年、無機ナノ粒子を高分子材料中に内包させ、ナノレベルで複合化する、いわゆる高分子ナノコンポジット材料の開発が盛んに行われている。高分子ナノコンポジット材料の機能や特性は、高分子及びナノ粒子を構成する化学種、ナノ粒子のサイズ及び形態により決定されることは言うまでもないが、高分子中のナノ粒子の空間構造にも強く依存する。従って、ナノコンポジット材料の機能制御のためのキーテクノロジーの一つは、ナノ粒子の空間構造の制御技術に他ならない。

高分子ナノコンポジット材料を“薄膜”として利用する場合、薄膜“表面”及び薄膜を支持する基板“界面”が存在するため、高分子とナノ粒子のアフィニティだけでなく、高分子あるいはナノ粒子と“表面・界面”とのアフィニティの程度に依存して、ナノ粒子は様々な空間構造（2次元あるいは3次元、分散あるいは凝集構造）をとることが予想され、それぞれの薄膜内空間構造を利用したデバイスへの展開が期待できる。

最近、申請者らは、スピんキャスト法により Si 基板上に作製したオレイン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子/ポリスチレン(PS)コンポジット薄膜をガラス転移温度以上に加熱すると、PS 薄膜表面に2次元的に規則配列したナノ粒子が、PS 薄膜中を2次元的に配列を維持したまま基板に向かって移動することを発見した(第50回伝熱シンポジウム(仙台, H13.5), isCEBT2013(岩沼, H13.9), 化学工学会第45回秋季大会(岡山, H13.9)にて発表)。申請者らは、この現象のメカニズムを解明し、高分子薄膜表面及び薄膜中にナノ粒子を2次元的に配置する新たな構造制御法として利用できないかと考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界水熱法により合成した有機分子表面修飾無機ナノ粒子を内包する高分子コンポジット薄膜を対象とし、ナノ粒子の薄膜内空間構造(2次元構造に限る)に及ぼす諸因子(ナノ粒子濃度、表面修飾有機分子の種類、溶媒の種類、加熱プロセスの各種条件)の影響を検討し、高分子薄膜内のナノ粒子の2次元移動のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

高分子にはポリスチレン(PS; $M_w=50,000$ g/mol、 $T_g=104$)を、ナノ粒子には超臨界水熱法(例えば、J., Zhang, *et al.*, *Adv. Mater.* **19** (2007), 203)により合成したオレイン酸、またはデカン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子を用いた。平均粒径はそれぞれ 6 nm, 5.2 nm である。溶媒にはトルエンまたはシクロヘキサンを用いた。まず、溶媒に対して PS 濃度が 1.2~1.9 wt%, PS に対してナノ粒子濃度が 0~30 wt%

となるようにトルエンまたはシクロヘキサン溶液を調製した。そして、この溶液を 23 mm×23 mm の Si 基板上にスピんコーティング法により塗布・乾燥することで、膜厚約 50 nm の高分子ナノコンポジット薄膜を作製した。さらに、この薄膜を空气中でポリスチレンの T_g 以上(160)に 0~1440 分間加熱した。加熱前後の薄膜断面のナノ粒子の空間構造は透過型電子顕微鏡(TEM)により、また薄膜表面のナノ粒子の構造は走査型プローブ顕微鏡(SPM)の位相モードにより観察した。なお、TEM 観察において薄膜の表面位置を確認するために、試料表面の一部に金を蒸着した。加熱前後の膜厚は、エリプソメーターを用いて測定した。

4. 研究成果

図1に、30 wt%のオレイン酸修飾 CeO_2 ナノ粒子を含む高分子ナノコンポジット薄膜の断面の TEM 像を示す。ここで、薄膜はトルエンを溶媒として作製し、(a)は加熱前の薄膜断面像であり、(b)は PS の T_g 以上である 160 で 360 分間加熱した薄膜断面像である。(a)中の点線は、エリプソメーターにより測定した膜厚に相当する薄膜表面の位置を示す。(b)の薄膜表面には、表面の位置を確認するための金が蒸着されている。図より、加熱前では、ナノ粒子は薄膜表面に偏析し、単粒子層を形成している。一方、加熱後では、ナノ粒子は薄膜表面から離れ、薄膜中に2次元(層状)に存在している。以上より、PS の T_g 以上で加熱すると、加熱前に薄膜表面に偏析していたナノ粒子が2次元構造を維持したまま基板側に移動することが分かる。

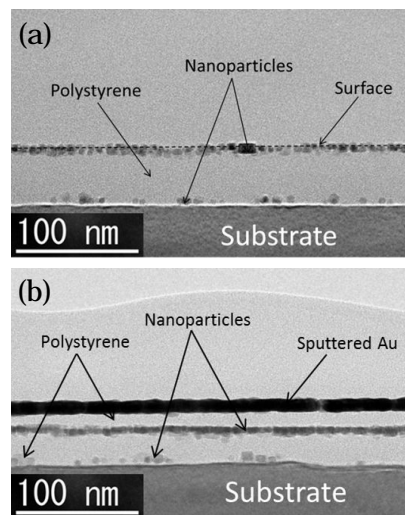


図1 PS コンポジット薄膜の TEM 像。(a) 加熱前、(b) 加熱後 360 min。

図2に、図1のような TEM 像から求めたナノ粒子の位置 x と移動速度の経時変化を示す。ここで、ナノ粒子の位置(基板表面を 0)は膜厚で規格化された値であり、また移動速度は、加熱に伴い薄膜中の残留溶媒が薄膜表

面から蒸発すること（蒸発による膜厚減少速度）を考慮した値である。図より、加熱初期ではナノ粒子は薄膜表面に存在するが（移動速度は0）、加熱が進むに連れてナノ粒子は基板側に移動し、またその移動速度は徐々に減少し、やがて薄膜中で停止することが分かる。

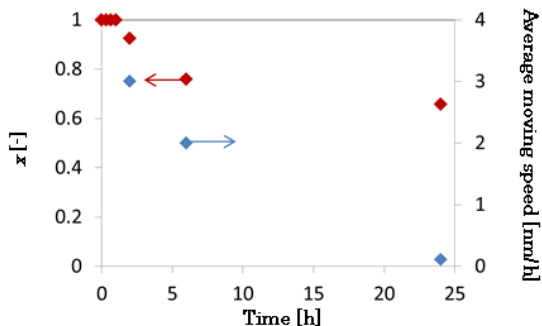


図2 ナノ粒子の位置と移動速度の経時変化

図3に、360分加熱後のナノ粒子の表面被覆率及び移動距離に及ぼすナノ粒子濃度の影響を示す。ここで、移動距離は薄膜表面からの距離であり膜厚で規格化した値である。図より、加熱による薄膜中のナノ粒子の移動距離は、ナノ粒子濃度に依らずほぼ同じであった。そこで、以降はナノ粒子濃度10 wt%の結果を用いて議論を進める。

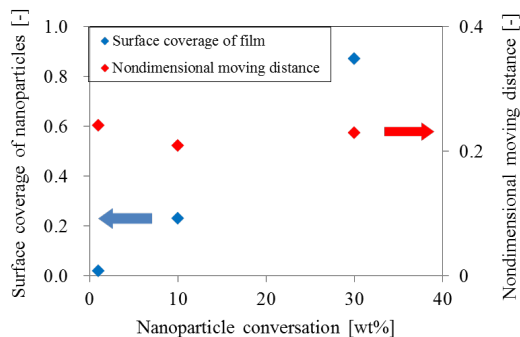


図3 ナノ粒子の被覆率及び移動距離に及ぼすナノ粒子濃度の影響

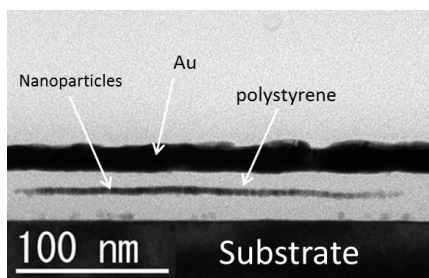


図4 10 wt%デカン酸修飾ナノ粒子を含むPS薄膜の断面TEM像（加熱後360分）

図4に、10 wt%のデカン酸修飾ナノ粒子を含むPS薄膜を360分間加熱した場合のTEM

像を示す。製膜時の溶媒にはトルエンを用いた。図1(b)のオレイン酸修飾ナノ粒子の場合と同様に、360分加熱後にはナノ粒子が薄膜中に層状に存在した。以上より、ナノ粒子表面の修飾鎖の種類によらず、加熱によりナノ粒子が移動することが分かった。

図5に、ナノ粒子濃度10 wt%の場合の加熱前の薄膜表面のSPM像（位相像）を示す。ここで、(a)はオレイン酸修飾ナノ粒子、(b)はデカン酸修飾ナノ粒子を含む薄膜である。なお、各画像の色の濃い部分はナノ粒子が存在する領域であり、色の薄い部分はナノ粒子が存在しない、すなわち高分子が存在する領域である。これらのSPM像より、いずれの修飾鎖の場合でも、ナノ粒子は薄膜表面に島状の凝集体を形成し、その凝集体平均径は、オレイン酸修飾ナノ粒子の場合0.21 μm、デカン酸の場合は0.31 μmであった。この凝集体の大きさの違いの一つの要因として、ナノ粒子と溶媒の親和性が考えられる。

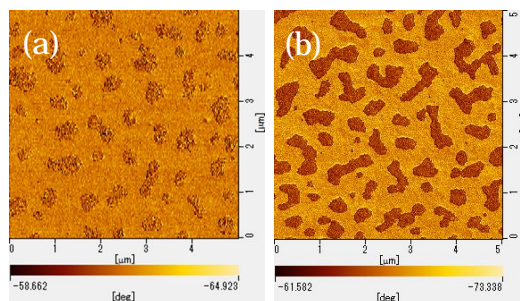


図5 薄膜表面のSPM像 (a) オレイン酸修飾、(b) デカン酸修飾ナノ粒子。

表1 2成分間のχパラメータ

	oleic acid	decanoic acid
toluene	0.051	0.268
cyclohexane	0.015	0.045
PS	0.271	0.588

2成分、例えば表面修飾ナノ粒子/溶媒間の親和性は式(1)に示す相互作用パラメータ(χパラメータ)を用いて評価できる。

$$\chi_{12} = \frac{V_1 + V_2}{2} \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (1)$$

ここで、 V_i は成分*i*のモル体積、 δ_i は成分*i*の溶解度パラメータ、 T は温度、 R は気体定数を表す。χパラメータの値が小さいほど、成分間の親和性は高い。表1に式(1)を用いて計算した2成分間のχパラメータを示す。トルエン/デカン酸よりトルエン/オレイン酸のχパラメータの方が小さいため、オレイン酸修飾ナノ粒子はデカン酸修飾ナノ粒子に比ベトルエンとの親和性が高い。したがって、オレイン酸修飾ナノ粒子は製膜時の溶媒であるトルエンに分散しやすく、溶媒蒸発後の

薄膜表面の凝集体径がデカン酸修飾ナノ粒子に比べ、小さくなったと考えられる。

図6に、図5の各薄膜を加熱した後の薄膜表面のSPM像を示す。(a),(b)はオレイン酸修飾ナノ粒子の場合,(c),(d)はデカン酸修飾ナノ粒子の場合である。60分加熱すると、オレイン酸修飾ナノ粒子の場合は薄膜表面にナノ粒子が見えないのに対し、デカン酸修飾ナノ粒子の場合では、薄膜表面にナノ粒子が存在していた。しかし、360分加熱すると、いずれの場合もナノ粒子は表面に存在しなかった。したがって、加熱前に薄膜表面に存在したナノ粒子は、加熱によって薄膜表面から内部に移動することがSPM像からも確認できた。また、デカン酸修飾ナノ粒子よりもオレイン酸修飾ナノ粒子の方が速く薄膜中に取り込まれた。これは、加熱前のオレイン酸修飾ナノ粒子の凝集体の方が小さいことも1つの理由と考えられるが、表1に示すように、PS/デカン酸よりPS/オレイン酸間の χ パラメータの方が小さく、オレイン酸修飾ナノ粒子の方がPSとの親和性が高いため、薄膜中に取り込まれやすいためと考えられる。

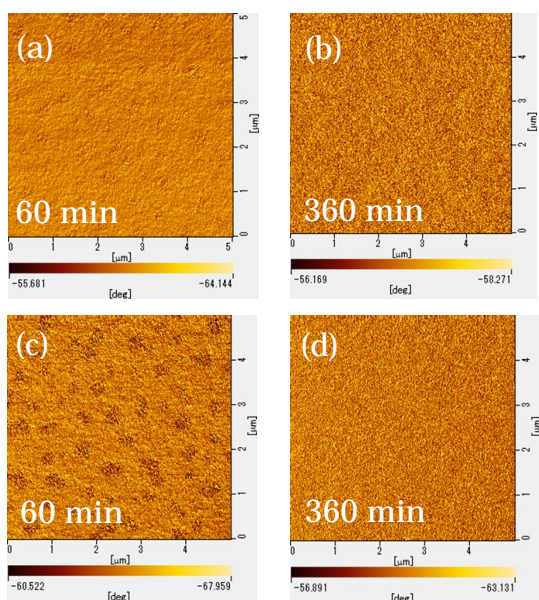


図6 薄膜表面のSPM像,(a),(b)オレイン酸修飾,(c),(d)デカン酸修飾ナノ粒子。

以上の結果より、成膜時に表面に存在していたナノ粒子は、表面の修飾有機分子の種類あるいは濃度に依らず、加熱により表面から基板に向かって移動することが示された。本研究では、その移動メカニズムとして、薄膜加熱後、ナノ粒子に基板との相互作用により引力が作用し、この力により基板側に移動すると考えた。ここでは、この相互作用力と、 T_g 以上の高分子から移動するナノ粒子に作用する抵抗力が等しいとして、各時間でのナノ粒子の移動速度を見積もった。なお、PSの粘度は、膜厚-ガラス転移温度、ガラス転移温度-粘度の関係を利用し、推算した。表2にナノ粒子の移動速度の推算値と実験値

の比較を示す。移動速度の経時変化は実験結果と異なるが、移動初期の移動速度の絶対値はおおむね一致することがわかる。

表2 ナノ粒子の移動速度

Predicted values		Measured values	
Time [h]	Moving Speed [nm/h]	Time [h]	Moving Speed [nm/h]
1	0.68	1 - 2	3.0
2	0.72	2 - 6	2.0
6	0.96	6 - 24	0.11

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 1件)

Y. Liu, T. Kato, M. Kubo, K. Sugioka, T. Tsukada, S. Takami and T. Adschiri, “Annealing-Promoted Unidirectional Migration of Organic-Modified Nanoparticles Embedded Two-Dimensionally in Polymer Thin Films”, Journal of Applied Polymer Science, 査読有, 132,42760(1)-(9) (2015)

〔学会発表〕(計 4件)

劉洋, 加藤巧, 村井優太, 久保正樹, 塚田隆夫, 高見誠一, 阿尻雅文, 「高分子ナノコンポジット薄膜内の有機修飾ナノ粒子の空間構造に及ぼす thermal annealing の影響」, 第53回日本伝熱シンポジウム, 2016年5月26日, グランキューブ大阪(大阪)

Y. Liu, T. Kato, M. Kubo, T. Tsukada, S. Takami and T. Adschiri, “Effect of Solubility Parameter on Spatial Structure of Organic-Modified Nanoparticles in Nanocomposite Thin Films”, isCEBT2015, 2015年9月7日, 台北市(台湾)

劉洋, 加藤巧, 久保正樹, 杉岡健一, 塚田隆夫, 高見誠一, 阿尻雅文, 「熱アニーリングによる高分子ナノコンポジット薄膜内2次元配列ナノ粒子の一方向移動」, 化学工学会第46回秋季大会, 2014年9月17日, 九州大学(福岡)

Y. Liu, T. Kato, M. Kubo, K. Sugioka, T. Tsukada, S. Takami and T. Adschiri, “Two-Dimensionally Unidirectional Migration of Organic-Modified Inorganic Nanoparticles in Polymer Thin Films by Thermal Annealing”, isCEBT2014, 2014年9月10日, 桃園市(台湾)

6. 研究組織

(1)研究代表者

塚田 隆夫 (TSUKADA, TAKAO)
 東北大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 10171969

(2)研究分担者

阿尻 雅文 (ADSCHIRI, TADAFUMI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・教授
研究者番号：60182995

(3)連携研究者

久保 正樹 (KUBO, MASAKI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50323069
杉岡 健一 (SUGIOKA, KENICHI)
富山県立大学・工学部・講師
研究者番号：80438233