

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630393

研究課題名(和文) ナノ凹凸体を利用したナノ構造体の大規模階層化技術の開発

研究課題名(英文) Development of Nano-structures in Nano-holes Printed on Surface of Polymer Sheet

## 研究代表者

木原 伸一 (Shin-ichi, Kihara)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30284524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：規則的に配置されたナノ凹凸パターンにナノ粒子群を導入する技術は、メタマテリアル等の革新的な機能性材料を創製するために必要である。本研究では超臨界流体の特性を利用し、ポリカーボネートシートに微細転写されたナノ孔に、有機・無機ハイブリッドナノ粒子を配置することを目指した。エントレーナを含む超臨界流体場、高温場で形状が維持される架橋ポリスチレンナノ粒子を作製し、その粒子を超臨界流体場で分散させナノ孔内に一部粒子を導入することができた。しかし、粒子凝集に伴う不均一性の回避や部分金属被覆ナノ粒子による方向性を持ったナノ粒子導入には研究期間中には至らなかった。今後も本研究を継続し当初目的を達成したい。

研究成果の概要(英文)：It is necessary to develop technology for nanoparticles arrangement using a regularly arranged nano-holes-pattern in order to create the innovative functional material, such as metamaterials. In this study, using the properties of supercritical fluids, we aimed to develop a nano-patterning method for hybrid nanoparticles into nano-holes printed on a polycarbonate sheet. The cross-linked nanoparticles (X-NPs) were synthesized to maintain the shape under processing and were dispersed into a supercritical fluid phase having an entrainer. We found that it was possible to introduce a part of X-NPs into the nano-holes. However, we could not achieve an embedding the XPS-NPs uniformly into the holes spread on the sheet. Although we could not make of a partial metallized nanoparticle to make special morphology with directionality interaction in the research period, we'd like also to continue this research to achieve the purpose described in original plan.

研究分野：化学工学・材料プロセッシング

キーワード：nanoparticle cross-linked supercritical fluids nano-hole polymer sheet pattern formation

## 1. 研究開始当初の背景

高分子はフレキシブル性や軽量性の点で優れた材料であるが、近年、高分子の一般的な特性に相反する高熱伝導性や電磁気特性を付与するだけでなく、それら特性が使用環境に応じてダイナミックに変化するナノコンポジット材料が求められている。このような材料の開発は、高分子に異種材料を高分散させアロイ化させる従来法の高度化では達成は難しく、機能が発現するように設計されたナノ素構造を材料中に高次に階層構造化させ、それらが使用環境下に応じて協同的に作用してマクロに応答する仕組みを大規模に作り込む技術が必要である。

一方で最近、マイクロ・ナノスケールの凹凸構造を有する高分子シートは、射出・圧縮成形により量産化される目処がつつあり、それに超臨界二酸化炭素を利用し、高分子が溶融しない低温でナノ構造体を高分子中に埋め込む方法を応用すれば、シート表面のマイクロ・ナノ凹凸構造をナノ構造体が自己組織化する起点とすることにより、規則性の高い三次元ナノパターンニング化と大面積化が容易に達成できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記背景から、限定された空間を利用して自己組織化を誘導し、ナノ構造体の階層的構造を内在させた材料開発方法を確立することを目的とした。本研究期間内では、超臨界二酸化炭素を用いて、コア-シェル素構造となる高分子ナノ架橋粒子を、マイクロ・ナノ凹凸構造内で自己組織化させ、LC共振回路に類似したナノ構造体を形成するにはどうすべきか、また、マイクロ・ナノ凹凸構造内でブロック共重合体を自己組織化させ、高分子ナノ架橋粒子をその中に超臨界流体で埋め込むことで、温度や変形などの外場に対してどのような協同的応答が発現するかを明らかにする。これら基礎的検討から、ナノコンポジット材料のバルク物性発現

の設計指針を得ることを大きな目標としている。

## 3. 研究の方法

本研究の目指す高分子材料を開発するため、次のアイデアにより新規な高分子材料を開発する。

(a) ナノ構造体の創製：20nm前後の架橋されたポリスチレンナノ粒子（誘電体）に、フッ素系の有機金属錯体を超臨界二酸化炭素の可塑化効果と溶解性を利用して収着させる。金属錯体の被覆制御が機能化に重要であり、その表面被覆パターンを超臨界流体の温度と圧力により変調させる。ナノ粒子表面に非被覆部を作り、電磁波の電場と磁場を変化させることにより負の屈折率を発現させる。LC共振回路設計に基づく素構造設計はチャレンジ性が高いが光学的かつ物理的機能発現には必須である。その基礎的検討として、自己組織化と階層構造化を併用し、高分子（誘電体）と金属（導電体）からなるナノ回路化する方法を探索する。

(b) ナノ構造体の階層構造化：超臨界流体の高拡散性と気液界面非形成操作性を利用して、日本製鋼所の溶融微細転写<sup>®</sup>にて成形されたパターン形成されたナノ孔（図1）にナノ構造体を埋め込む。基材は透明なポリカーボネート(PC)樹脂であり、孔内に機能性粒子を設置し組織化することで新たな光学材料開発が評価できる。尚、孔壁の二酸化炭素収着による膨潤を利用して粒子をトラップできるかを検討する。

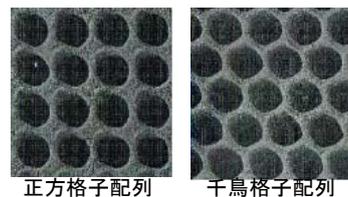


図1 ポリマーカーボネート(PC)樹脂 ( $T_g=140^{\circ}\text{C}$ )シート表面上のナノ孔 (直径: 250 nm, 深さ: 320 nm, 孔壁厚み: 約 20 nm). 日本製鋼所の溶融微細転写<sup>®</sup>

## 4. 研究成果

### 4. 1 架橋ナノ粒子への金属の被覆

本研究を加速させるため、試験提供されている架橋ナノ粒子を利用することとした。本粒子は、表面がフッ素で部分的に改質された部分架橋ポリスチレンナノ粒子であるが、凝集し、トルエン溶媒中で超音波浸透すると溶解するなど、想定したものと異なった。しかし、凝集体となった状態でも金属被覆実験は可能なので、ナノ粒子粉末とフッ素基置換された配位子をもつ金属錯体 (Copper(II) hexafluoro-2,4-pentandionate hydrate, Alfa Aesar 社, 融点 100°C) を高圧セルに設置し、8MPa CO<sub>2</sub> および 0.4MPa H<sub>2</sub>、雰囲気温度 80°C で 1h 静置し、本ナノ粒子凝集体表面の部分金属被覆実験を行った。セル内に残存した粒子の SEM 観察および EDX により元素分析から Cu 被覆できておらず、図 2 に示すように粒子融着のみが生じ、300nm 以上のサイズになっているため本研究には使用できないことがわかった。

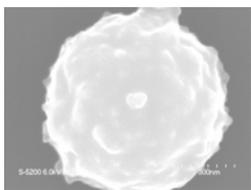


図 2 架橋スチレンの Cu 錯体流体還元後の SEM 画像。

尚、金属錯体のみで H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (0.4MPa/10MPa) 200°C で還元すると 0.5h で Cu に還元され、また、同条件で PS とともに還元すると 150°C、2h 以上で還元が進行することは確認できた。

以上の結果から、一旦、粒子表面の金属被覆実験は休止し、本研究の基材となる、十分架橋したナノ粒子を合成することとした。

#### 4. 2 架橋ナノ粒子の合成

十分に架橋したナノ粒子を合成するため、モノマーに 80%-*para* divinylbenzene (DVB) (Sigma-Aldrich 社)のみを用いて、Ishii ら(H, Ishii, et al., Polymer, **55** (2014) 2772-2779)の方法を参考に、水中での乳化重合 (温度 70°C、24h) を行った。界面活性剤には、sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) (Sigma-Aldrich 社)を使用し、重合開始剤として potassium persulfate (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (Sigma-Aldrich

社製, 99.0%)を使用した。

本研究では、図 1 に示す直径 250nm のナノ孔への粒子導入を行うため、粒子径が 100nm 以下で、超臨界二酸化炭素やエントレーナとして利用する有機溶媒に対して形状を保持できる耐性が必要である。粒子サイズを制御する目的で、表 1 に示す界面活性剤を含む条件で行った。

表 1 XPS 粒子重合条件

	DVB [mol/L-H <sub>2</sub> O]	SDBS [mmol/L-H <sub>2</sub> O]	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [mol/L-H <sub>2</sub> O]
#1	0.05, 0.1, 0.15	0.5	0.01
#2	0.05	0.5, 1.0, 1.5	0.01

図3に得られた粒子の SEM 画像を示す。合成した粒子は、水溶液中に分散した状態であり、孔径 100 nm PTFE フィルター (advantec 製)をつかって濾過分離回収し、濾過した液および濾過前の液を室温にて乾燥し、生成粒子分布を評価した。得られた粒子は、濾過前後でほぼ同一径の粒子であり、粒径が小さくなるほど粒子は凝集した状態であることがわかった。画像解析により個々の粒子径を数百個計測し、合成条件と平均径と変動係数の関係を算出した。その結果を図4に示す。

	0.05 mol-DVB/L-H <sub>2</sub> O	0.10 mol-DVB/L-H <sub>2</sub> O	0.15 mol-DVB/L-H <sub>2</sub> O
ろ過前			
	平均径: 49 nm CV: 11.8%	平均径: 92 nm CV: 11.3%	
ろ過後			
	平均径: 42 nm CV: 11.2%	平均径: 86 nm CV: 11.5%	
	0.5 mmol-SDBS/L-H <sub>2</sub> O	1.0 mmol-SDBS/L-H <sub>2</sub> O	1.5 mmol-SDBS/L-H <sub>2</sub> O
ろ過前			
	平均径: 49 nm CV: 11.8%	平均径: 36 nm CV: 12.2%	
ろ過後			
	平均径: 42 nm CV: 11.2%	平均径: 37 nm CV: 15.1%	

図3 乳化重合した架橋ナノ粒子の SEM 画像。

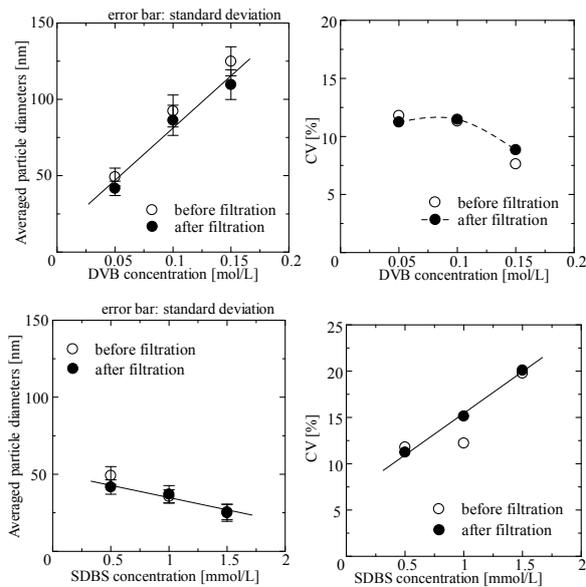


図4 重合条件に対する生成粒子の平均径と変動係数の関係(上段は#1条件、下段は#2条件での重合結果)。

球状ナノ粒子サイズは、PC基板表面上に転写されたナノ孔の孔径250nmの0.2から0.5倍であった。粒子サイズはDVB濃度に対して線形に増加し、界面活性剤に対しては線形に減少する結果であり、粒子サイズによる埋め込み効果が評価できる範囲の粒径が調整できた。またSEM画像から粒径が小さいほど生成した粒子に凝集傾向が見られる一方で、粒径が大きくなると表面に微柔毛的な状態になっており、表面緻密性が低い傾向が見られた。

#### 4. 3 生成架橋ナノ粒子の熱的耐久性

本研究では、超臨界二酸化炭素中での金属錯体収着および200°C程度での水素還元により金属被覆する。そのため熱特性の評価を行った。図5にN<sub>2</sub>雰囲気、2h静置した粒子のSEM画像を示す。粒子は、重合条件：DVB濃度0.05 mol/L、SDBS濃度0.5 mmol/L-H<sub>2</sub>Oの平均径42nmのナノ粒子である。

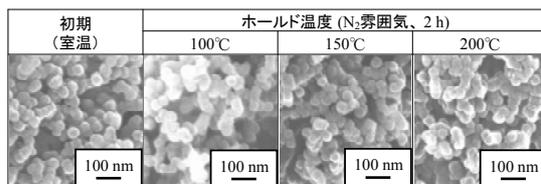


図5 合成したナノ粒子の形状熱安定性。合成したナノ粒子は想定されるプロセス条件(200°C、2h)まで形状を保持できることがわかるが、高温状態では一部に融着している

部分が見える。そこで、熱重量測定(TGA)および走査型熱量測定(DSC)を行った。比較のため汎用 atactic-PS (GPS9504, PS Japan)の結果とともに図6に示す。図6(a)より200°C付近から未架橋の atactic-PSは重量減少を始めるが、今回合成した架橋粒子は150°C付近から重量減少を始めている。この温度での重量変化は、界面活性剤のSDBSの重量変化と同じであり、合成時に残留しているSDBSによるものと推定される。 atactic-PSは350°Cで急激に重量減少するが架橋PS粒子は410°Cから急激に重量減少しており、架橋の効果がみられる。また、残留物が架橋PS粒子、SDBSともにみられ、貧酸素場での熱重量測定なので炭化する傾向が見られたと推定される。一方、図6(b)から atactic-PSには明確なガラス転移温度が見られるが、架橋PS粒子には200°Cまで転移に関係するような変化がなく、熱的に安定であることがわかる。しかし、225°C以上から発熱がみられ、ビニル基残渣が反応しているものと推定されたが、 atactic-PSも発熱に移行しているため原因が明らかでない。

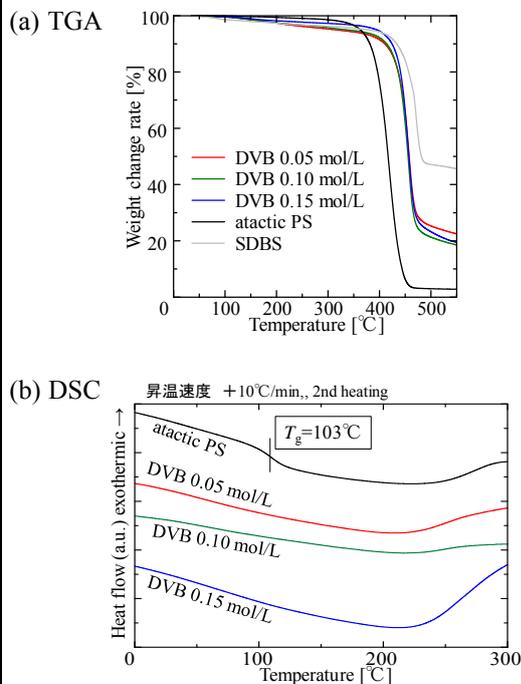


図6 粒子合成時のDVB濃度(平均粒径に比例)に対する生成粒子の熱重量測定結果(a)と走査型熱量測定結果(b)。参考までにSDBSおよび汎用のアタクチックPSの変化も示す。(ともにN<sub>2</sub>雰囲気、10K/minで昇温)

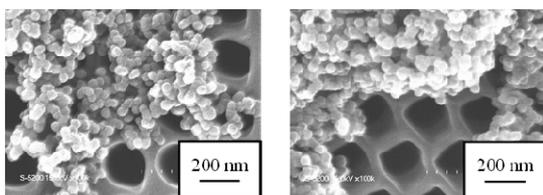
一方で、トルエンやベンゼンなど atac-PS を溶解する有機溶媒に超音波分散させ、その後乾燥させても粒子形状を保持し、溶解しないことから、生成したナノ粒子は少なくとも 200°C までの耐熱性と耐有機溶媒性を備えた粒子であることがわかった。

#### 4. 4 架橋ナノ粒子のナノ孔への導入実験

本研究目的では、架橋ナノ粒子の部分金属被覆が必要であるが、ナノ孔への未金属被覆のナノ粒子導入の方法を検討した。乳化重合後の水溶液をそのまま滴下した場合 (図 7 (a)) と一旦粒子を 60°C で乾燥し、それをエタノールに同重量濃度にして超音波分散させ滴下した場合 (図 7 (b)) とを比較した。滴下後の試料は、60°C で 30min 真空乾燥して SEM で観察した。

水溶液では PC 表面との親和性が低いためナノ孔表面上で乾燥が進むにつれ表面上で凝集が進み、ナノ孔へ浸透することなく粗大化して埋め込みができないことが確認された。一方でエタノールでは水の場合よりも PC へのぬれ性が高く蒸発速度も高いため、粒子は多少の凝集を形成しているが、水の場合に比べて凝集は少なく、またナノ孔入口付近までの浸透が見られる。

##### (a) 水中分散溶液



##### (b) エタノール分散溶液

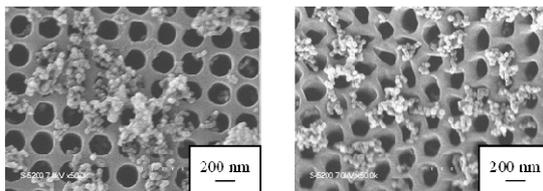


図 7 室温・大気中での溶液滴下による PC ナノ孔表面への架橋 PS 粒子 (平均径 42nm CV=11.2) 分散および埋め込み状態の比較。

よって、超臨界二酸化炭素に、より親和性のあるエタノールを用いることにした。

図 8 に超臨界流体を利用した埋め込み実

験装置概略図および高压セルの内部の概略図を示す。本装置設定では、超臨界二酸化炭素中に溶解した溶媒とともに分散したナノ粒子が PC ナノ孔に確率的に浸透することを期待している。溶媒種の影響を比較するために表 2 に示す 2 種類の溶媒と溶媒なしの条件で実験実施した。

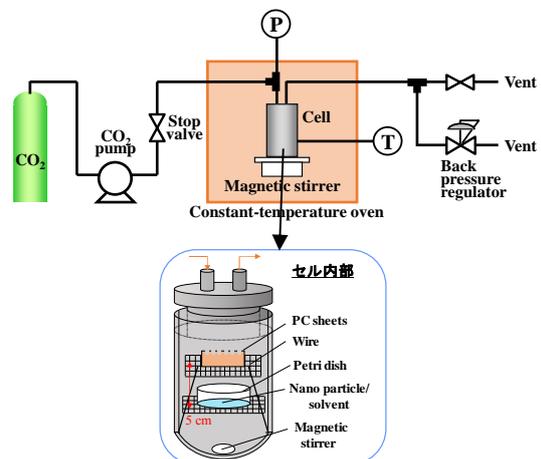


図 8 超臨界流体を利用した埋め込み実験装置の概略図。

表 2 ナノ粒子埋め込み実験条件

粒子設置条件	温度	圧力
#1 粒子のみ	40°C	15, 20 MPa
#2 トルエン分散		
#3 エタノール分散		

溶媒中にできるだけナノ粒子を浮遊させ分散させるために、超臨界二酸化炭素はできるだけ高密度である方が望ましい。合成した架橋 PS 粒子の密度をゲーリュサック型ピクノメーターとエタノールと水を使って求めた密度は、架橋 DVB ナノ粒子 (重合条件: DVB 濃度 0.05 mol/L-H<sub>2</sub>O, SDBS 濃度 0.5 mmol/L-H<sub>2</sub>O) で、約 0.97 g/cm<sup>3</sup> であり、atac-PS の密度 (1.04 g/cm<sup>3</sup>) よりも小さめであった。本測定法ではナノ粒子群間の脱泡が問題で、それが多少影響しているかもしれないが、それに近い密度となる範囲の超臨界流体状態を設定した。図 9 に超臨界二酸化炭素の温度および圧力に対する密度との関係を示す。

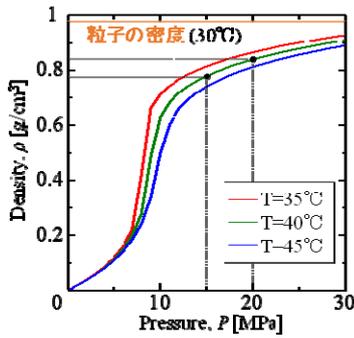


図9 埋め込み実験における超臨界二酸化炭素の密度と粒子密度の関係 (二酸化炭素密度: R. Span, W. Wagner, Int. J. Thermophys., 24, 1-39 (2003))

本装置のガスシール性の限界で 25MPa 以下の圧力設定での実験を行った。この領域では、架橋 PS 粒子のない場合、表 2 に示すエタノール、トルエンは超臨界二酸化炭素に溶解し均一相となっている。それら条件にて実施した架橋 PS 粒子のナノ孔への埋め込み実験結果を図 10 に示す。

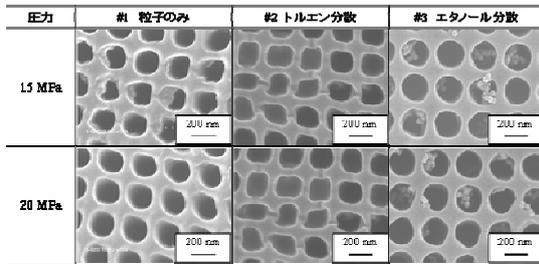


図 10 超臨界二酸化炭素を利用した架橋 PS 粒子 (平均径 42nm CV=11.2) のナノ孔への埋め込み実験結果. セル温度は 40°C, 静置時間 1h.

図 10 の #1, #2 では粒子は観察されていないことから、超臨界二酸化炭素系および超臨界二酸化炭素/トルエン系には架橋 PS 粒子は分散できておらず、約 5cm 上に設置してある PC シート面上に粒子がほとんど達していなかったと考えられる。また、トルエンは PC シートを膨潤しナノ孔の変形が観察された。一方で、超臨界二酸化炭素/エタノール系では PC 表面のナノ孔をほぼ変形させず、またナノ孔に架橋 PS 粒子が浸透していることから、ぬれ性が高く、15MPa の密度でも超臨界二酸化炭素/エタノール系中に架橋 PS 粒子を分散できていることがわかる。埋め込み頻度は、おおよそ半分程度のナノ孔に架橋 PS 粒子が導入されている。一方で、500nm を超える凝集粒子が PC 表面に残っている場合もあった。

#### 4. 5 まとめ

規則的に配置されたナノ凸凹パターンにナノ粒子群を導入する技術は、メタマテリアル等の革新的な機能性材料を創製するために必要である。本研究では超臨界流体の特性を利用し、PC に微細転写されたナノ孔に、有機・無機ハイブリッドナノ粒子を配置することを目指した。エントレーナを含む超臨界流体場、高温場で形状が維持される架橋ポリスチレンナノ粒子を作製し、その粒子を超臨界二酸化炭素/エタノール系で分散させナノ孔内に一部粒子を導入することができた。しかし、粒子凝集に伴う不均一性の回避や部分金属被覆ナノ粒子による方向性を持ったナノ粒子導入には研究期間中には至らなかった。そのため、本研究課題での検討項目はすべては実施できていない。しかしながら、興味深い課題であるため、今後も継続して研究を進め当初目的を達成したい。

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

1. 竜田 康平, 森野 浩司, 春木 将司, 木原 伸一, 滝島 繁樹, ”ナノ孔を有するポリマーシートを利用した有機/無機ハイブリッドナノ粒子のパターニング”, J27 化学工学会 第 18 回化学工学会学生発表会 (福岡) 2016.3.5

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/highpres/>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

木原 伸一 (KIHARA, Shin-ichi)  
 広島大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号: 30284524

##### (2)研究分担者

滝島 繁樹 (TAKISHIMA, Shigeki)  
 広島大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号: 10188120

春木将司 (HARUKI, Masashi)  
 広島大学・大学院工学研究院・助教  
 研究者番号: 90432682