

平成30年5月4日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03539

研究課題名(和文) 回折限界を超えるUVナノ加工技術による高分子ナノ粒子の中空化法の確立

研究課題名(英文) Nanoholes inside polymer particles prepared by UV nano-processing technique above the diffraction limit of light

研究代表者

河合 武司 (Kawai, Takeshi)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：10224718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：新規ナノ加工技術の開発を目的として、紫外線照射による高分子粒子への空孔形成の詳細について検討した。空孔形成には酸素とヒドロキシルラジカルが必須であることを示した。さらに、空孔は高分子粒子の粒径が250 nm程度であれば中心部に、それ以上では下部に形成すること、空孔の形成位置は媒体の屈折率に影響を受けること、紫外線の入射角によって空孔形成位置が制御でき、高分子粒子に複数の空孔を形成できること、および粒子以外に高分子薄膜にもナノ空孔を作製できることを実証した。また空孔の詳細な構造解析には3Dトモグラフィ法が、空孔形成の位置予測にはFDTD法が有効であることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated that UV irradiation onto polystyrene (PS) particles with ~200 nm resulted in the formation of a hole below the wavelength of the UV light. Oxygen in the air and hydroxyl radical in water were absolutely crucial for fabricating the hole inside the PS particles. We also demonstrated that (i) the hole formed in the center of PS particles below 250 nm in diameter, while it formed in the bottom of the particles above 300 nm in diameter, (ii) the hole position depended on the refractive index of the atmosphere, (iii) changing the irradiation angle of UV light provided many holes inside each PS particle, and (iv) this UV irradiation technique can be applied for making the hole pattern on PS films. Further, we proved that TEM 3D-tomography technique is very useful to analyze the hole structure inside PS particles and that FDTD simulation can predict the hole position.

研究分野：界面化学

キーワード：中空粒子 ナノ加工

1. 研究開始当初の背景

ナノ材料の合成に関しては、サイズや形状が揃った精密合成法や様々な形態や組成分布を持ったコアシェル粒子の合成法などが開発されている。しかし、ナノ材料のナノ加工技術についてはまだ未発達であり、多くの課題が残されている。例えば、ナノカプセルやナノバルーン粒子に代表される中空ナノ粒子の作製は、直接合成法も報告されているが、粒径や形状の制御が困難であり、一般的にはコアシェル粒子を作製した後、コア部分を除去するナノ加工技術が用いられている。

しかし、均一な厚みのシェル形成が困難であり、コア部分の除去プロセス(焼結あるいは溶媒への溶解)で粒子が変形するなどの問題点がある。さらに、(1)作製プロセスが多段階で非常に煩雑、(2)コア部分を溶媒で溶かすため、コアとシェルで使用できる材料に制限がある、(3)シェル部が薄いため(厚いとコア部が取り除けない)、機械的強度が低いなどの欠点がある。特に、(3)の欠点は空孔への薬剤・顔料などの充填に障害となる。このように従来法は、煩雑で加工精度が低く、材質にも大きな制約がある。

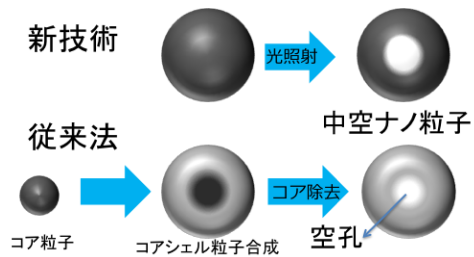
中空ナノ粒子は、シェル(殻)の組成・構造によって多機能化が図れる機能性ナノ材料であると同時に、シェル内部の空孔によって、通常の粒子とは光学特性・誘電特性・伝導特性・力学特性等が大きく異なる魅力的な材料でもある。シェルを誘電体に限定したナノバルーンでも、次のような他の素材にはない特徴がある。

1)軽量、2)低屈折率、3) 低誘電率・電気絶縁、4)低熱伝導率(高断熱性)、5)高弾力性
そのため、軽量化材料・断熱材料・通信周波数の高周波化材料として不可欠な低誘電率絶縁材料、高い応力歪み特性を活かした高性能な補強剤などへの応用が提案されている。さらに、中空ナノ粒子は医薬品など様々な物質のナノキャリアーとして利用することもできる。このように中空ナノ粒子は魅力的な機能性ナノ素材であり、医療・エネルギー・環境・建築・光学・情報・ナノ工学分野など多岐の産業分野での応用が期待されている。

2. 研究の目的

我々は、高分子ナノ粒子(粒径 200-500 nm)に水銀ランプの紫外線を照射するだけで中空化できることを見いだした。また空孔の大きさは紫外線波長の 1/10 程度(～30 nm)と光の回折限界を超える分解能で且つ材料内部(埋もれた「界面」)の光微細加工ができることを明らかとした。しかしながら、その詳細についてはほとんどわかっていない。そこで本研究では、① 望みの粒径・空孔径を持つ中空ナノ粒子の迅速・簡便な作製法の確立と中空ナノ粒子の生成過程の解明を目的とした。また、② 空孔位置の精密制御法の開発、③ ナノ粒子以外の曲面を持ったナノ材料

への適用についても検討し、紫外線照射による新規ナノ加工技術を確立する。

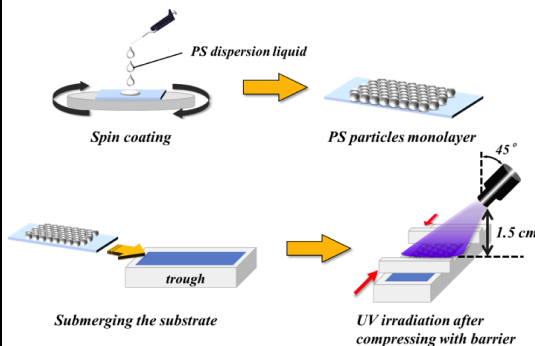


3. 研究の方法

ポリスチレン(PS)粒子(粒径 200-600 nm)は懸濁重合により合成した。水面上の PS 粒子膜は、下図のようにガラス基板上にスピコート法により作製した PS 粒子の単層膜を水面に転写させることにより作製した。水面上の PS 粒子膜をバリアで圧縮し、UV 光を照射した。

紫外線照射は、朝日分光株式会社製の REX-250 超高圧水銀光源を用いた。水銀ランプの出力は 250W で、主に 248 nm の輝線を用い、照射口と水面の距離は 1.5 cm とした。

空孔形成の評価は、透過型電子顕微鏡(JEOL 製 JEM-1011)および走査透過電子顕微鏡(STEM、日立ハイテクノロジーズ製 S-4800)を用いて行った。



4. 研究成果

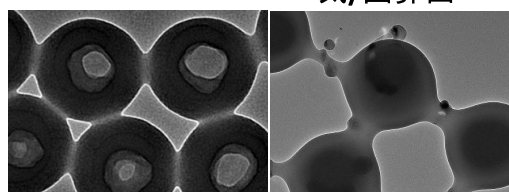
4.1 空孔形成の条件

基板の影響

水面上およびガラス基板上に PS 粒子膜を作製して紫外線を照射したところ、下図のように、水面上では空孔が形成したが、ガラス基板上では粒子が溶融して分解した。さらに、ガラス基板上の PS 粒子を水中に浸漬させて紫外線を照射しても、同様に融解した。すなわち、空孔形成には、気水界面が必須であることが明らかとなった。

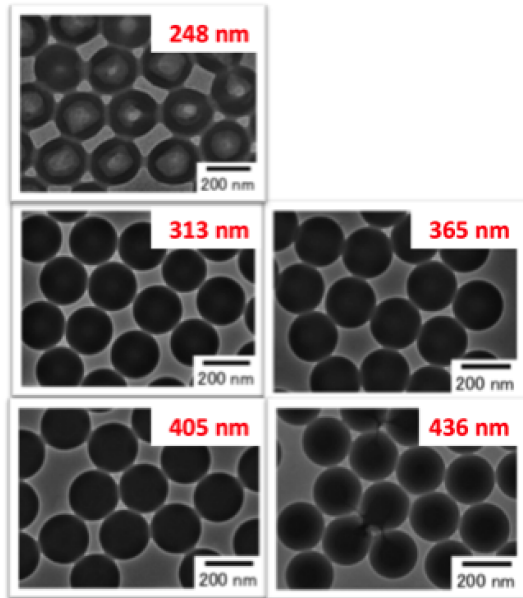
気/液界面

気/固界面



紫外線波長の影響

空孔形成に及ぼす紫外線波長の影響について、水銀ランプの輝線を光学フィルターを用いて選択し、水面上の PS 粒子に照射した。その結果、下図に示すように 248 nm の輝線では空孔が形成するが、それより長波長の輝線では、PS 粒子の分解は全く起こらないことがわかった。したがって、本実験では空孔形成に最適な波長を 248 nm とした。



高分子粒子の組成の影響

PS 粒子以外に、ポリメチルメタクリル (PMMA) 粒子およびポリピロール (PPy) 粒子を合成して、空孔形成について検討したところ、空孔は PMMA では形成しないが、PPy では小さな空孔が形成することがわかった。すなわち、空孔形成には 248 nm の紫外線を吸収する官能基を有することが必要であった。

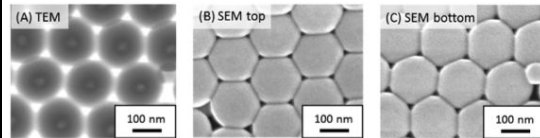
水相と気相の組成の影響

PS 粒子の空孔形成は、紫外線が粒子中心部に集光し、そこで PS が選択的に酸化分解されるためと考えられる。そこで、気相を空気からアルゴンに置換して、酸素の役割を調べたところ、空孔は全く形成しなかった。さらに、PS の光分解過程ではヒドロキシルラジカルが発生していると予想されるので、水相のヒドロキシルラジカルの影響についても検討した。ヒドロキシルラジカルの補足剤としてヒドロキノン を 1% 加えたところ、空孔の形成は阻害されることがわかった。さらにヒドロキシルラジカルの発生を促進する過酸化水素を水相に添加すると空孔形成が促進された。これらのことから、気相の酸素と水相のヒドロキシルラジカルが空孔形成に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

4.2 空孔構造

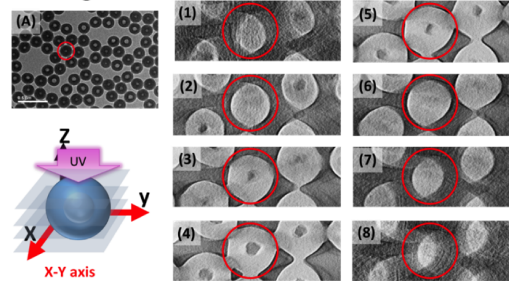
3D トモグラフ解析

粒径 200nm の PS 粒子に紫外線を照射すると、下図のように、粒子の上部と下部の SEM 像は元の粒子と変わらないが、TEM 像では粒子中央部にコントラストの薄い部分が観測された。このことは、粒子中央部に空孔が生じていることを示唆しているが、直接的な証拠がない。そこで、TEM 像の 3D トモグラフ法によって、空孔構造の詳細について調べた。



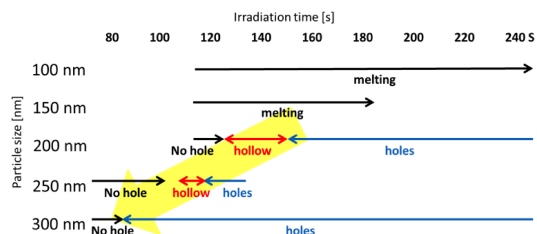
下図には、3D トモグラフの断面図を示した。図から明らかなように、粒子の中央部に紫外線の波長の 10 分の 1 程度 (約 30 nm) の空孔が生成していることが明らかとなった。したがって、本手法が空孔の解析には有効であることがわかった。

3D X-Y digital slice



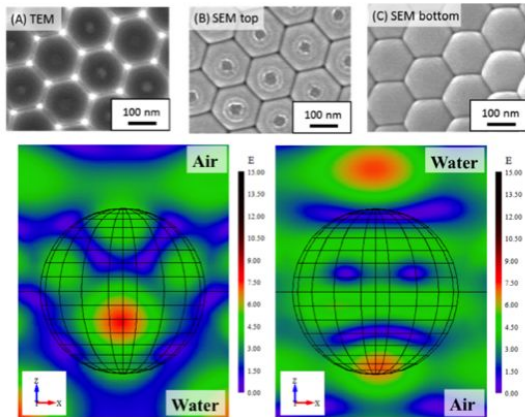
粒径の影響

空孔形成に及ぼす PS 粒子の粒径の影響について検討したところ、150 nm 以下では空孔を形成する前に紫外線照射による熱のために融解したが、200 nm 以上では粒径が大きいほど空孔が生成するのに要する照射時間が短くなった。これは、粒径が大きいと紫外線の受光面積が広がるため、集光部での照射エネルギーが増大し、PS の光分解が促進されたためと考えられる。また、空孔の形成位置は、200 および 250 nm では粒子内部 (hollow) であったが、それ以上では粒子の下部 (holes) であることがわかった。また、紫外線の照射時間を長くすると、空孔は粒子外部まで成長することも明らかとなった。



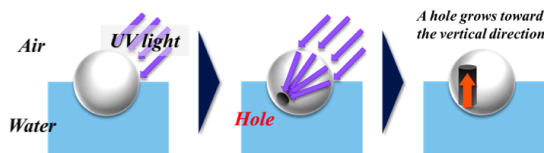
屈折率の影響

気水界面のPS粒子(粒径200 nm)の空孔は、空気側(屈折率 $n=1.0$)から紫外線照射すると粒子中心部で形成することを示した。スネルの法則から考えると、媒体の屈折率を変化させると集光位置も変化すると考えられる。そこで、紫外線を気相側から照射した場合と、水相側から照射した場合とで比較した。空気側から照射した場合は、粒子中央に空孔が形成したが、水相側から照射した場合は、粒子の上部に空孔が形成し、スネルの法則から定性的に説明できることがわかった。さらに、FDTD理論計算による紫外線強度分布を計算したところ、空気側(下図左)では粒子中央部で、水相側(下図右)では粒子の表面で紫外線強度が強いことがわかった。すなわち、理論的なシミュレーションと実験結果とは良く一致することが明らかとなった。

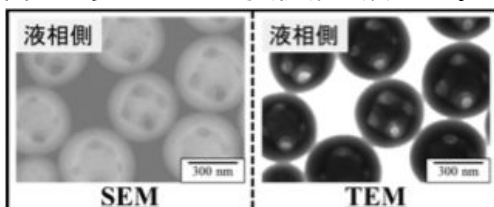


4.3 紫外線の入射角の影響

これまででは紫外線を水面上粒子膜に対して真上から照射していたが、紫外線を斜めから照射して中心から横方向にずれた空孔を形成させることを試みた。その結果、下図に示すように、紫外線の照射方向の反対側に空孔が形成した。さらに、3D トモグラフ解析から、紫外線の照射時間を長くすると、空孔は紫外線の照射方向ではなく、真上に成長することが明らかとなった。



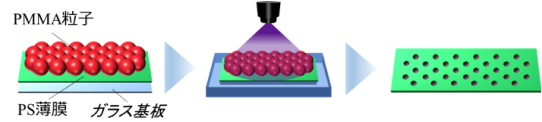
次に、粒子膜を回転させて紫外線照射をすることにより、空孔数の制御を行ったところ、下図のように4つの空孔形成に成功した。



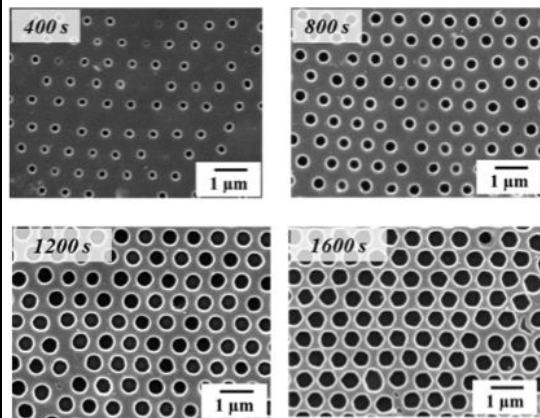
さらに、粒子を回転させながら紫外線を照射することによって、らせん状の空孔を持つ粒子の作製にも成功した。また、らせん空孔を持つ粒子は、特異な円二色性スペクトルを示すことも明らかとした。

4.4 薄膜への空孔形成

紫外線照射による空孔の生成は粒子のレンズ効果と思われるので、PS薄膜の上に配列したPMMA粒子に紫外線を照射し、PS薄膜への空孔形成について検討した。

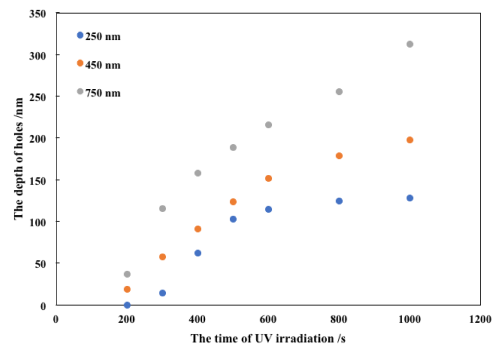


UV照射後のサンプルを乾燥させ、フッ素系溶剤に5分以上浸漬させることでPMMA粒子を選択的に除去し、ホールパターンを得た。また紫外線の照射時間を400 s, 800 s, 1200 s, 1600 sと変化させることによって、下図のようにホールの直径を変化させることも成功した。



PMMA粒子のサイズと紫外線の照射時間を制御することによって、容易に望みのサイズと深さのホールを持った薄膜が作製できることも証明した。

さらに、紫外線を斜めから照射する方法を組み合わせることによって、六方配列パターン以外に、直線状配列や擬八ニカム配列などのホールの形成にも成功した。



4.5 まとめ

高分子粒子に紫外線を照射すると、紫外光の集光部で光分解反応が起こり、粒子内部に空孔が形成することを明らかとした。光分解反応には、空気中の酸素と水相中のヒドロキシルラジカルが必須であるため、高分子粒子への紫外線照射は気水界面で行うことが重要であることを示した。高分子の組成として紫外光を吸収する官能基を有していることが必要であることも明らかとした。

さらに、空孔は高分子粒子の粒径が 250 nm 程度であれば中心部に、300nm 以上であれば下部に形成すること、空孔の形成位置は媒体の屈折率によって影響を受けること、紫外線の入射角を変えることによって、空孔形成位置が制御でき、高分子粒子の望みの位置に複数の空孔を形成できること、および粒子以外に高分子薄膜にもナノ空孔を作製できることを証明し、本技術の拡張性についても明らかとした。

また本研究で導入した 3D トモグラフ装置が空孔の詳細な構造解析には有効であることや FDTD 法の理論計算で空孔の形成位置を予測できることも明らかにした。

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 3 件)

(1) Shuji Ichikawa, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Ion-specific effect on oil-in-water emulsion gels containing a stimuli-responsive fibrous assembly of amidoamine-derivative hydrogelator, *Journal of Oleo Science*, Vol. 65, 985-991 (2016). 10.5650/jos.ess16176, 査読有

(2) Shuji Ichikawa, Takeshi Kawai, Fractionation of binary polymer blend based on size distribution of particles prepared by phase inversion method, *Polymer*, Vol. 125, 276-282 (2017). 10.1016/j.polymer.2017.08.006, 査読有

(3) Shuji Ichikawa, Takeshi Kawai, One-pot fabrication of multiporous polymer particles by phase inversion in emulsions, *Colloids and Surfaces A*. Vol. 532, 570- 577 (2017). 10.1016/j.colsurfa.2017.03.029, 査読有

[学会発表](計 24 件)

(1) 霧生貴裕, 高橋実和, 早川周作, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子膜への UV 照射による中空化技術:入射角の影響、第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、鹿児島大学、2015 年 9 月 11 日。

(2) 高橋実和, 霧生貴裕, 早川周作, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子膜への UV 照射による中空化技術:媒体の役割、第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、鹿児島大学

2015 年 9 月 11 日。

(3) 霧生貴裕, 高橋実和, 早川周作, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子膜への UV 照射による中空化技術:入射角の影響、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀 2015 年。

(4) 高橋実和, 霧生貴裕, 早川周作, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子膜への UV 照射による中空化技術:媒体の役割、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀 2015 年。

(5) M. Takahashi, T. Kawai, Fabrication technique of the hollow nanoparticles by ultraviolet irradiation, *Pacificchem* 2015, Honolulu, USA, 2015 年。

(6) S. Hayakawa, T. Kawai, Fabrication of the hollow polystyrene particles by ultraviolet irradiation, *Pacificchem* 2015, Honolulu, USA, 2015 年。

(7) T. Kiryu, T. Kawai, Fabrication technique of the hollow polystyrene nanoparticles by ultraviolet irradiation: Effect of incident angle, *Pacificchem* 2015, Honolulu, USA, 2015 年。

(8) 市川大翔, 伊村芳郎, 河合武司, コロイド粒子をレンズとして利用した紫外線照射による有機薄膜へのパターンニング、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学、2016 年。

(9) 高橋実和, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子への UV 照射による新規中空化技術の開発とその応用、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道教育大学旭川校、2016 年。

(10) 市川大翔, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, コロイド粒子膜をレンズとして用いた紫外線照射による有機薄膜への自在形状パターンニング、第 67 回コロイドおよび界面化学討論会、北海道教育大学旭川校、2016 年。

(11) 市川大翔, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, コロイド粒子をレンズとして用いた紫外線照射による有機薄膜への自在形状パターンニングとその応用、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀 2016 年。

(12) 石丸翔太, 伊村芳郎, 王可瑄, 河合武司, 紫外線照射を用いた自走金属-ポリスチレンヤヌス粒子の作製、日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学、2017 年。

(13) 吉田潤, 市川大翔, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子を鋳型とした金属ナノリングの新規作製法、日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学、2017 年。

(14) 吉田潤, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子膜への紫外線照射による有機-無機複合異形粒子の作製、第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、神戸大学、2017 年。

(15) 市川大翔, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, 紫外線照射および溶剤浸漬によるポリスチレン粒子加工技術、第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、神戸大学、2017 年。

(16) 市川大翔, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司,

紫外線照射による Pt-ポリスチレンハイブリッド自走粒子の作製および自走挙動の制御、第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、神戸大学、2017 年。

(17) Hiroto Ichikawa, Ke-Hsuang Wang, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Fabrication of anisotropic polystyrene particles monolayers by UV irradiation and immersion into solvent, The Asian Conference on Oleo Science 2017, Tokyo University of Science, 2017 年。

(18) Jun Yoshida, Ke-Hsuang Wang, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Fabrication of organic-inorganic hybrid non-spherical particles by ultraviolet on polystyrene particle monolayer, The Asian Conference on Oleo Science 2017, Tokyo University of Science, 2017 年。

(19) Shota Ishimaru, Ke-Hsuang Wang, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Control of self-propelled motion of Pt-polystyrene hybrid particles prepared by ultraviolet irradiation, The Asian Conference on Oleo Science 2017, Tokyo University of Science, 2017 年。

(20) 吉田潤, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, ポリスチレン粒子膜への UV 照射による中空化技術:入射角の影響、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀 2017 年。

(21) 市川大翔, 王可瑄, 伊村芳郎, 河合武司, 紫外線照射および溶剤浸漬によるポリスチレン粒子加工技術、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀 2017 年。

(22) Shota Ishimaru, Yoshiro Imura, Ke-hsuan Wang, Takeshi Kawai, Control of self-propelled motion of Pt-polystyrene hybrid particles prepared by ultraviolet irradiation, 90th JSCM Anniversary Conference, Tokyo, 2017 年。

(23) 木下和彦, 市川大翔, 伊村芳郎, 王可瑄, 河合武司, 紫外線照射によるポリスチレン粒子への位置選択的な金属担持、日本化学会第 98 春季年会、日本大学、2018 年。

(24) 村井洸太, 市川大翔, 伊村芳郎, 王可瑄, 河合武司, 紫外線照射によるポリスチレン粒子へのナノ螺旋空孔の作製とその光学特性、日本化学会第 98 春季年会、日本大学、2018 年。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ci.kagu.tus.ac.jp/lab/phy-chem2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 武司 (KAWAI, Takeshi)

東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：10224718