

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06895

研究課題名(和文) 高分子修飾シリカ粒子からなる自己集積膜の構造制御とメゾレンズアレイへの展開

研究課題名(英文) Structural control of self-assembled monolayers of polyelectrolyte-grafted silica particles and their application to mesolens arrays

研究代表者

森貞 真太郎 (Morisada, Shintaro)

佐賀大学・理工学部・准教授

研究者番号：60401569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：フリーラジカル重合(FRP)によって高分子電解質を表面修飾したシリカ粒子の自己集積によって粒子間に間隔の空いた粒子配列(非最密充填構造)を有する単粒子膜を作製できる。そこで本研究では、表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)による高分子電解質の精密重合・修飾による非最密充填単粒子膜の規則性の改善を試みた。しかし、SI-ATRPによって高分子電解質をシリカ粒子に修飾することには成功したが、その粒子を用いた場合、非最密充填単粒子膜を得ることはできなかった。また、石英ガラス基板上に作製した非最密充填単粒子膜を焼成することで、数百nmのレンズが多数配列したメゾレンズアレイの作製も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非最密充填単粒子膜の連続作製技術は確立できているため、粒子配列の規則性の向上が実現できれば、その有用性は飛躍的に高まる。本研究では精密重合による高分子電解質のシリカ粒子表面への修飾には成功しており、修飾条件を調整することで規則性の高い非最密充填単粒子膜の作製につながると考えられる。また、様々な光学機器で利用されているマイクロレンズアレイは化学エッチングによって作製されているが、そのようなトップダウンプロセスでは、レンズの小径化や生産性に問題がある。そのため、本研究で用いた自己集積過程の様なボトムアッププロセスによってレンズの小径化や生産性の向上の実現が期待される。

研究成果の概要(英文)：Previously, we succeeded in fabricating the non-close-packed (NCP) colloidal monolayers through self-assembly of the silica particles grafted with polyelectrolyte by free radical polymerization. In the present study, we have tried to improve the regularity of the NCP colloidal array by using the polyelectrolyte-grafted silica particles prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). As a result, the polyelectrolyte-grafted silica particles were successfully obtained by SI-ATRP method, whereas the resultant colloidal monolayers failed to have a NCP structure. We have also tried to prepare the mesolens arrays by annealing the NCP colloidal monolayer composed of the polyelectrolyte-grafted silica particles and a quartz glass substrate.

研究分野：コロイド分散系工学

キーワード：粒子膜 高分子電解質 高分子ブラシ 移流集積 非最密充填構造 メゾレンズアレイ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

粒子膜とは微小な粒子を二次元に集積したものであり、粒子の種類とその粒子膜構造(主に粒子中心間距離)に起因する特異な磁気的および光学的性質を示すほか、様々な機能性材料のテンプレートとしても利用可能である。そのため、様々な粒子膜の作製手法に関する研究がこれまで報告されてきたが、これらの研究で作製された粒子膜のほとんどは、粒子同士が接触した規則的な配列、すなわち最密充填構造を有するものである。ここで、粒子間に一定の隙間の空いた粒子配列構造(非最密充填構造と呼ぶ)を有する粒子膜が作製できれば、用いる粒子の大きさや種類を変更することなく粒子膜の特性制御が可能となるなど、粒子膜の応用範囲を大きく広げることにつながると考えられる。このような非最密充填構造を有する粒子膜の作製を試みた研究もこれまでいくつか報告されているが、連続成膜や粒子間隔の制御といった応用に不可欠な要素を満たしていないという問題点があった^{①,②}。

また、様々な光学機器で利用されているマイクロレンズアレイ(数~数千 μm のレンズが多数並んだ光学素子)は、化学エッチングによって作製されている。しかし、そのようなトップダウンプロセスでは、これ以上のレンズの小径化は困難である上、低生産性という問題もある。

2. 研究の目的

代表的な連続成膜手法の一つに移流集積法がある。この手法では、溶媒乾燥に誘起された液流による粒子の移送と、粒子間にメニスカスが生じることで働く横毛管力という強い引力を利用して、ガラスやマイカなどの親水性の基板上に粒子を自己集積させることができる。これにより最密充填構造を有する粒子膜を簡便かつ連続的に成膜できることは、既往の研究において明らかにされている^{③,④}。この移流集積法において粒子を最密充填させている主要因は粒子間に働く横毛管力であるため、横毛管力に打ち勝つ強い斥力が粒子間に働けば、移流集積法により非最密充填構造を得ることが期待できる。そこで、高分子をシリカ粒子に表面修飾し、高分子に由来する立体斥力や静電斥力を粒子間に付与することで、移流集積法によって連続的に非最密充填構造の粒子膜が作製できるのではないかと考えた。実際に数種類の高分子を試した結果、カチオン性高分子電解質である poly(vinylbenzyl trimethylammonium chloride) (PVBTA) を修飾したシリカ粒子を用いることで、移流集積法による非最密充填単粒子膜の作製に成功した^⑤。しかし、得られた非最密充填単粒子膜は、最密充填構造の粒子膜と比べ、粒子配列の規則性が劣っているという課題があった。このPVBTA修飾シリカ粒子の合成にはフリーラジカル重合(FRP)を採用していたことから、修飾されたPVBTAの鎖長は不均一であると考えられる。そのため、移流集積の際に粒子間に働く斥力も不均一となり、最終的に得られる粒子膜配列の規則性が低下した可能性が考えられる。そこで本研究では、均一な長さの高分子を修飾することが可能な表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)法を採用することで、鎖長の揃ったPVBTAをシリカ粒子表面に修飾し、移流集積法によって得られる非最密充填粒子膜の規則性の向上を試みた。

また、ガラスもシリカ粒子も二酸化ケイ素を主成分とすることから、ガラス基板とPVBA修飾シリカ粒子からなる非最密充填単粒子膜を焼結することで、メソスケール(数百nm)レンズが基板上に多数配列した光学素子(メソレンズアレイと呼ぶ)の作製が可能であるかの検討を行った。

3. 研究の方法

(1) PVBTA修飾シリカ粒子の作製

(a) FRPによるPVBTA修飾シリカ粒子の作製

アンモニアを触媒とした tetraethyl ortho-silicate の加水分解反応(Stöber法)により、粒径0.4 μm 程度の単分散なシリカ粒子を作製し、得られたシリカ粒子の表面に3-methacryloxypropyl trimethoxysilaneを用いてビニル基を導入した。モノマーと重合開始剤2,2'-azobisisobutyronitrileをエタノールに溶解し、ビニル基導入後のシリカ粒子を加え、窒素雰囲気下でラジカル重合を行った。ただし、反応温度は333 K、反応時間は6時間とした。重合後の高分子電解質修飾シリカ粒子をエタノールおよび水で遠心洗浄し、透析膜を用いて1週間透析を行った後、水の分散液として保存した。シリカ粒子へのPVBTAの修飾を確認するため、シリカ粒子およびPVBTA修飾シリカ粒子の粒径(流体力学的直径)およびゼータ電位を動的光散乱(DLS)測定および電気泳動光散乱(ELS)測定によって求めた。

(b) SI-ATRPによるPVBTA修飾シリカ粒子の作製

上記と同様にして作製したシリカ粒子を合成し、エタノールを溶媒とした3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)とのシランカップリング反応によって表面にアミノ基を修飾した。次に、APTES修飾シリカ粒子をトルエンに分散させ、2-bromoisobutryl bromide (BIBB)とのアミド化反応によってシリカ粒子表面にATRP反応の開始点である有機ハロゲンを導入した。得られた開始点修飾シリカ粒子をエタノールに分散させ、モノマーであるVBTAとtris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me6TREN)、CuBr、CuCl₂を添加し、窒素雰囲気下、298 KでATRP反応を二日間行った。予定時間に重合溶液を空気に接触させることで反応を終了させ、エタノール、EDTA・2Na水溶液、水で遠心洗浄した後、透析膜を用いて1週間透析を行った。洗浄後の粒子は水の分散液として保存した。FRPによって作製したPVBTAシリカ粒子と同様にDLS測定およびELS測定を行った。

(2) 移流集積法による粒子膜の作製

ホウケイ酸ガラス基板(10 × 20 × 0.15 mm)または石英ガラス基板(10 × 20 × 0.3 mm)をアセトン、エタノール、水の順に超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥後、プラズマクリーナーを用いて洗浄した。洗浄後のガラス基板を、所定の粒子体積分率 ϕ に調整したPVBTA修飾シリカ粒子分散液に垂直に浸漬、固定した。これを333 Kのインキュベーター内に静置することで、蒸発に伴う液面降下を利用した移流集積を行

い、基板上に粒子膜を作製した。得られた粒子膜は、白金をターゲットに用いたスパッタリング処理を行った後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

(3) 粒子膜の焼成によるメゾレンズアレイの作製

石英ガラス基板を用いて作製した粒子膜をアルミナ板上に置き、マッフル炉を用いて1423 Kで焼成することで、PVBTAの燃焼除去とシリカ粒子の熔融によるメゾレンズアレイの作製を試みた。焼成後の粒子膜はアセトン、エタノール、水の順に超音波洗浄を行い、窒素ガスを用いて乾燥した。乾燥後の粒子膜の構造をSEMおよび原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した。ただし、焼成前の粒子膜のAFM観察を試みたところ、PVBTA由来の静電気によってAFM像を得ることができなかった。そのため、シリカ粒子の熔融が起こらない723 Kで1時間だけ焼成することで、PVBTAのみの除去を行った粒子膜のAFM観察結果を焼成前のものとした。

4. 研究成果

(1) PVBTA修飾シリカ粒子の評価

DLS測定およびELS測定から得られた各粒子の流体力学的直径とゼータ電位をTable 1に示す。シリカ粒子は中性付近の水において表面のシラノール基の一部が脱プロトン化するため、負のゼータ電位を示す。一方、PVBTA修飾シリカ粒子のゼータ電位はいずれの重合方法においても正の値となった。これはカチオン性高分子電解質であるPVBTAがシリカ粒子表面に修飾されたためである。また、流体力学的直径はPVBTAを修飾することで2倍以上となっていることもPVBTAが修飾されていることを示していると考えられる。ただし、SI-ATRP法によって作製したPVBTA修飾シリカ粒子のゼータ電位および流体力学的直径のいずれもFRP法によって得られたものより小さい値となった。

Table 1 Properties of unmodified and PVBTA-grafted silica particles.

Particle type	ψ^a [mV]	D_h^b [μm]
Silica particle	-55.0	0.421
PVBTA-grafted silica particle (FRP)	41.2	1.04
PVBTA-grafted silica particle (SI-ATRP)	21.2	0.954

^a Zeta potential.

^b Hydrodynamic diameter.

(2) 作製方法の異なるPVBTA修飾シリカ粒子からなる粒子膜の比較

FRP法およびSI-ATRP法によって作製したPVBTA修飾シリカ粒子とホウケイ酸ガラス基板を用い、移流集積法によって作製した粒子膜のSEM像をFigure 1にそれぞれ示す。ただし、移流集積時の分散液

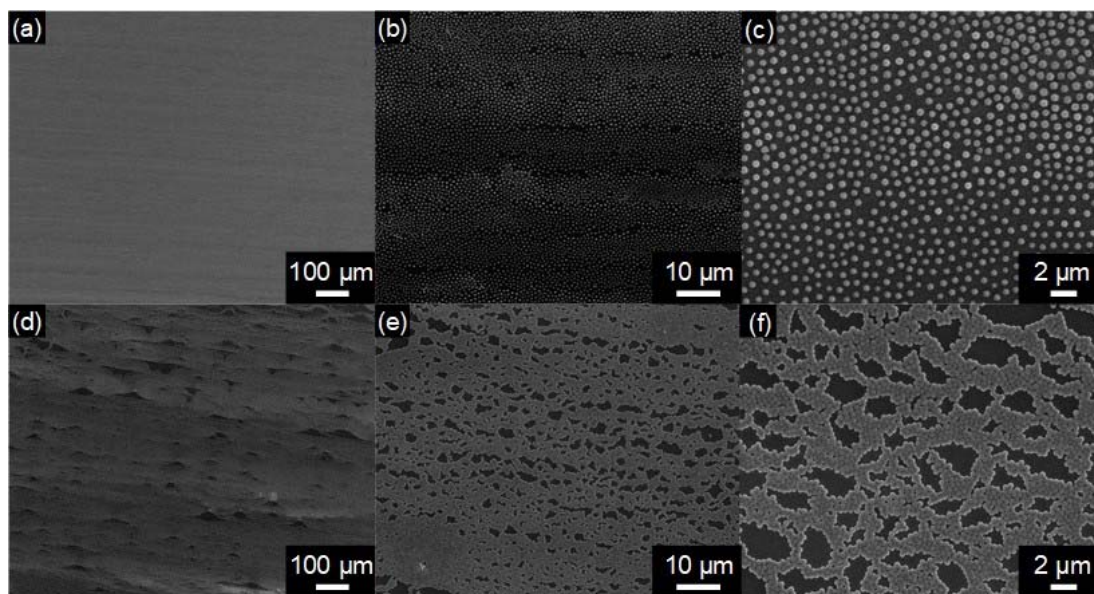


Figure 1 SEM images of PVBTA-grafted silica particle monolayers prepared on borosilicate glass substrates at $\phi = 0.75 \times 10^{-4}$: (a–c) FRP; (d–f) SI-ATRP.

の粒子体積分率は $\phi = 0.75 \times 10^{-4}$ である。以前の研究と同様に、FRP法によって作製したPVBTA修飾シリカ粒子を用いることで、非最密充填構造の単粒子膜を得ることができた (Figures 1a–1c)。一方、SI-ATRP法によって作製したPVBTA修飾シリカ粒子を用いた場合、非最密充填構造ではなく、粒子がある程度凝集した網目状構造の単粒子膜が形成された (Figures 1d–1f)。前項で述べたように、SI-ATRP法によってもPVBTAをシリカ粒子に修飾できたと考えられるが、FRP法に比べてその量は少ないか、あるいはシリカ粒子表面に不均一に修飾された可能性が考えられる。SI-ATRP法の条件を変えてPVBTA修

飾シリカ粒子を作製し、移流集積法による粒子膜作製を試みたが、Figures 1a–1cのような非最密充填単粒子膜を得ることはできなかった。PVBTA重合時の条件だけでなく、シランカップリング反応によるアミノ基の修飾、およびアミド化反応によるATRP開始点の導入時の条件も見直す必要があると考えられる。

(3) 非最密充填単粒子膜の焼成による構造変化

石英ガラス基板を用いた移流集積法によって粒子膜を作製し、1493 Kで0.5–5時間焼成した粒子膜のSEM像とAFM像を、焼成前のものと合わせてFigure 2に示す。ただし、用いたPVBTA修飾シリカ粒子

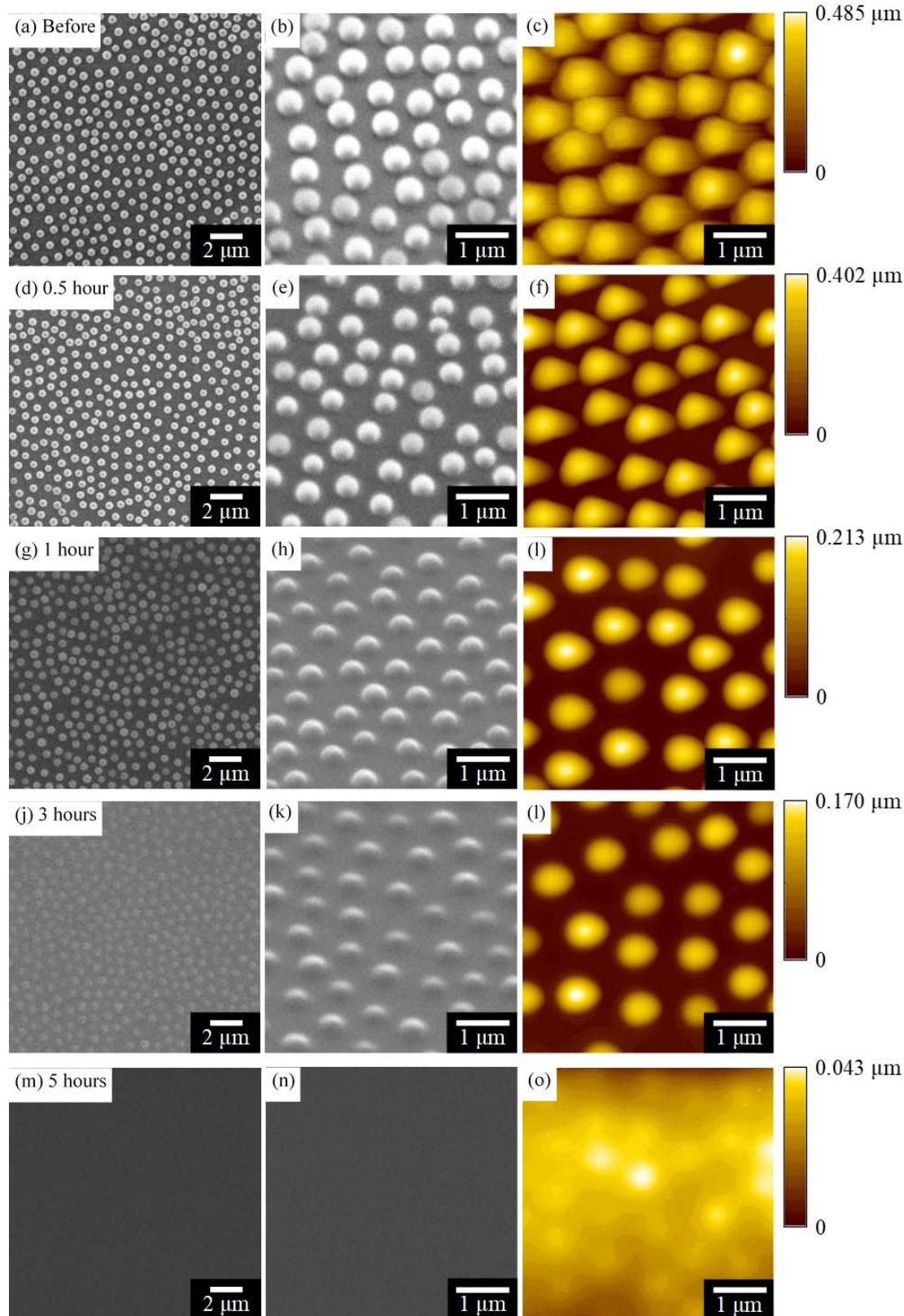


Figure 2 SEM and AFM images of PVBTA-grafted silica particle monolayers prepared on quartz glass substrates at $\phi = 1.00 \times 10^{-4}$ and then annealed at 1423 K: (a, d, g, j, m) top views of SEM images; (b, e, h, k, n) SEM images tilted 45 degrees; (c, f, i, l, o) AFM images; (a–c) before annealing; (d–f) annealed for 0.5 h; (g–i) annealed for 1 h; (j–l) annealed for 3 h; (m–o) annealed for 5 h.

はFRP法によって作製したものである。また、AFM像において粒子の右側が伸びているように見えるのは、カンチレバーの形状が原因であり、粒子の形状ではない。SEM観察より、焼成時間が長くなるにつれて粒子が溶融している様子がわかる。5時間焼成後では、溶融した粒子をSEM観察することはできなかったが、AFM像ではわずかに溶融した粒子の存在が確認できる。AFM観察によって得られた各焼成時間における粒子の高さのプロファイルを図3に示す。0.4 μm 程度のシリカ粒子が焼成によって溶融していく様子がよくわかる。各焼成時間におけるシリカ粒子の高さをAFMによって30個以上測定し、その平均値を算出した。その結果を図4に示す。焼成時間が長くなるにつれてシリカ粒子の平均高さが減少し、5時間後焼成後には5.4 nmとなった。これより、焼成時間が長くなるにつれてシリカ粒子とガラス基板の溶融が進行したと考えられる。

(4) まとめ

SI-ATRP法によって、FRP法と同程度のPVBTAをシリカ粒子表面に修飾することはできた。しかし、得られたPVBTA修飾シリカ粒子を移流集積法に適用することで得られた粒子膜は、FRP法によって作製した粒子を用いた場合と異なり、非最密充填構造ではなく、凝集した網目状構造であった。これより、SI-ATRP法によって作製した場合、シリカ粒子表面へのPVBTAの修飾状態がFRP法による場合と異なっていることが推測される。

FRP法によって得られたPVBTA修飾シリカ粒子と石英ガラス基板を移流集積法に適用することで非最密充填単粒子膜を形成し、得られた粒子膜を1423 Kで焼成することでシリカ粒子と石英ガラス基板が溶融することをSEM観察およびAFM観察によって明らかにした。今後は溶融後の粒子膜の光学特性を検討することで、メゾレンズアレイの特性評価を行う必要があると考えられる。

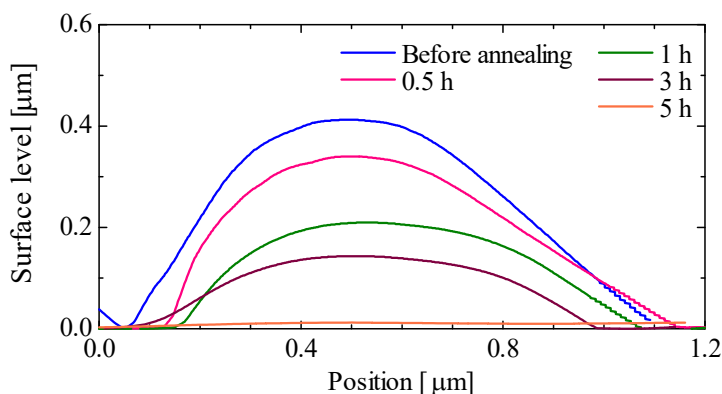


Figure 3 Height profiles of PVBTA-grafted silica particle monolayers annealed at 1423 K for different annealing time.

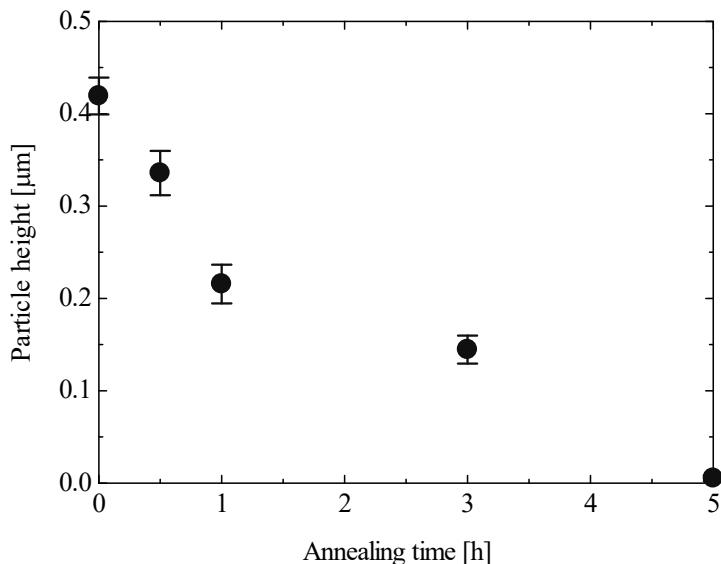


Figure 4 Average heights of PVBTA-grafted silica particles annealed at 1423 K as a function of annealing time.

<引用文献>

- ① Jiang, P.; McFarland, M. J. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778–13786.
- ② Bansmann, J.; Kielbassa, S.; Hoster, H.; Weigl, F.; Boyen, H. G.; Wiedwald, U.; Ziemann, P.; Behm, R. J. Controlling the Interparticle Spacing of Au-Salt Loaded Micelles and Au Nanoparticles on Flat Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 10150-10155.
- ③ Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 1303-1311.
- ④ Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132-2140.
- ⑤ Morisada, S.; Kojima, S.; Sumi, T.; Kawakita, H.; Ohto, K. Fabrication of Non-Close-Packed Colloidal Monolayers by Convective Self-Assembly Using Cationic Polyelectrolyte-Grafted Silica Particles. *Colloid Polym. Sci.* **2015**, *293*, 2985-2993.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 久原郁也, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎
2. 発表標題 SiO ₂ @高分子電解質ゲルを用いた移流集積法による非最密充填単粒子膜の作製
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Natsuki Okubo, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, and Shintaro Morisada
2. 発表標題 Preparation of Mesolens Array Using Non-Close-Packed Colloidal Monolayers
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Natsuki Okubo, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, and Shintaro Morisada
2. 発表標題 Fabrication of Mesolens Arrays Using Non-Close-Packed Colloidal Monolayers Prepared by Convective Self-Assembly
3. 学会等名 The 3rd Tri-U International Joint Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Natsuki Okubo, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, and Shintaro Morisada
2. 発表標題 Fabrication of Mesolens Arrays Using Non-Close-Packed Colloidal Monolayers
3. 学会等名 2019 Japan/Taiwan/Korea Chemical Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Natsuki Okubo, Miki Hayashi, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, and Shintaro Morisada
2. 発表標題 Fabrication of Non-Close-Packed Colloidal Monolayers by Convective Self-Assembly and their Application to Mesolens Arrays
3. 学会等名 The 10th Saga University-Liaoning University Joint Seminar (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Miki Hayashi, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, and Shintaro Morisada
2. 発表標題 Preparation of Non-Close-Packed Colloidal Monolayers on Hydrophobized Glass Substrates by Convective Self-Assembly Using Polyelectrolyte-Grafted Silica Particles
3. 学会等名 The 8th Saga University-Liaoning University Joint Seminar (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 実樹, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎
2. 発表標題 SI-ATRP法による高分子電解質修飾シリカ粒子合成および移流集積法による粒子膜作製
3. 学会等名 第29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保夏輝, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎
2. 発表標題 高分子電解質修飾シリカ粒子からなる非最密充填単粒子膜を用いたメソレンズアレイの作製
3. 学会等名 第29回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 実樹, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎
2. 発表標題 高分子電解質修飾シリカ粒子を用いた単粒子膜作製における基板表面の親・疎水性の影響
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林 実樹, 川喜田英孝, 大渡啓介, 森貞真太郎
2. 発表標題 高分子電解質修飾シリカ粒子の鎖長制御と非最密充填単粒子膜の作製
3. 学会等名 第28回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Miki Hayashi, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, and Shintaro Morisada
2. 発表標題 Preparation of Non-Close-Packed Colloidal Monolayers on Hydrophobic Substrates by Convective Self-Assembly Process
3. 学会等名 The 30th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森貞真太郎, 川喜田英孝, 大渡啓介
2. 発表標題 高分子電解質修飾シリカ粒子を用いた非最密充填単粒子膜の作製
3. 学会等名 粉体工学会2017年度第2回西日本談話会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Miki Hayashi, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, and Shintaro Morisada
2. 発表標題 Preparation of Non-Close-Packed Colloidal Monolayers on Hydrophobized Glass Substrates by Convective Self-Assembly Using Polyelectrolyte-Grafted Silica Particles
3. 学会等名 The 8th Saga University-Liaoning University Joint Seminar (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考