

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 5 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13307

研究課題名(和文) UVレーザーによる精密ナノ空孔化技術の開発

研究課題名(英文) Development of precious nanohole formation inside polymer particles by using UV laser

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：UVレーザーと光学系を組み合わせ、高精度な角度可変照射システムを構築した。水面上に展開した粒径500 nmのポリスチレン粒子にUVレーザーを60秒間照射すると約50 nmの球状の空孔が生成した。空孔は照射時間とともに上に向かって成長し楕円形となりポリスチレン粒子を貫通することを明らかとした。またUV光の照射角度によって空孔形成位置を粒子の中央部から周辺部に精密に調整できることや照射方位角によって空孔数が制御できることを証明した。さらに、紫外ランプと比較したところ、UVレーザーの方が空孔のサイズと形成位置は均一であり、精密な空孔形成に適していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：An irradiation equipment with variable incident angles was constructed by combining UV laser and an optical system. When UV laser was irradiated for 60s on polystyrene (PS) particles with 500 nm diameter floating on water surface, a hole with 50 nm was produced inside PS particles. The hole size increased with the laser irradiation time, and a long time irradiation caused the formation of a large elongate hole passing through the PS particle. Changing the irradiation angle of laser beam, we successfully controlled the hole position with a high precision from the center to the rim of PS particles. It was also possible to make two holes inside each PS particle by rotating PS particle monolayer through 180°. Further, as compared with conventional UV lamp, UV laser provides homogeneous hole size and position inside PS particles. We thus concluded that UV laser is better than UV lamp for the precision processing of PS particles.

研究分野：界面化学

キーワード：UVレーザー 中空粒子 ポリスチレン粒子

### 1. 研究開始当初の背景

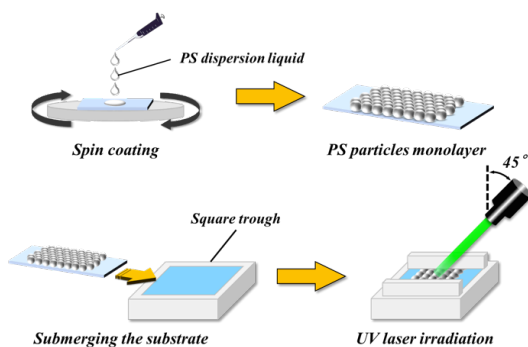
ナノ材料の合成に関しては、サイズや形状が揃った精密合成法や様々な形態や組成分布を持ったコアシェル粒子の合成法などが開発されている。しかし、ナノ材料のナノ加工技術についてはまだ未発達であり、多くの課題が残されている。例えば、ナノカプセルやナノバルーン粒子に代表される中空ナノ粒子の作製は、直接合成法も開発されているが、粒径や形状の制御が困難であり、一般的にはコアシェル粒子を作製した後、コア部分を除去するナノ加工技術を用いる。我々は、水面上のポリスチレン (PS) 粒子に紫外線を約 30 秒照射すると、新規な中空化現象を偶然発見した。中空化は TEM の 3 次元トモグラフィの断面図から明らかである。粒子上部・下部の断面図には孔は見られないが、中央部のそれには孔 (~ 30 nm) がはっきりと確認できた。すなわち、光の回折限界を超えた分解能で、表面形状を維持した状態で内部だけを中空化できるナノ加工技術を見出した。

### 2. 研究の目的

我々が発見した紫外線照射によるナノ粒子の中空化技術と指向性の高い UV レーザを組合せて、空孔位置の精密制御法を開発する。すなわち、高度な最先端ナノテクノロジーを使わずとも通常のレーザだけで、ナノ粒子内部に望みの空孔構造を高精度・高分解能で作製できる中空化技術の開拓に挑戦する。

### 3. 研究の方法

ポリスチレン(PS)粒子 (粒径 500 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の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上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。

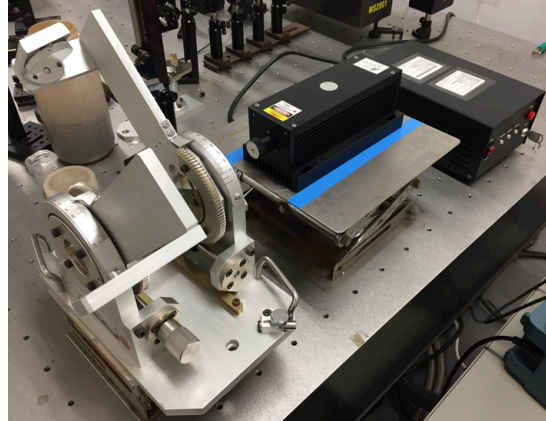


UV 光源としては DPSS(Diode Pumped Solid State)レーザを使用した。波長は 254 nm、照射光量は約 35 mW/cm<sup>2</sup>、ビーム径は 2 mm である。UV 照射後の粒子膜は、TEM 用のグリッドに dip 法で転写して、TEM 観察した。透過型電子顕微鏡 (TEM) は JEOL 製 JEM-1011 を用いた。

### 4. 研究成果

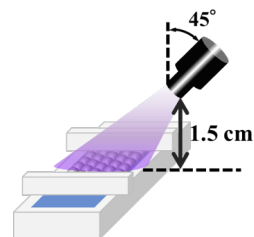
#### 4.1 UV レーザ照射システムの構築

PS 粒子にレーザ光を照射させるためには、レーザ光源と光学系を組み合わせる必要があった。これは水面上に展開した試料の粒子膜を傾斜させることができないことによる。さらに試料表面に様々な入射角でレーザ照射を行うために、下図のような照射システムを構築した。



ここで試料台としては、レーザ光照射の方位角を可変できるように回転ステージを用いた。ここで、PS 粒子の中空化において、試料の回転軸とレーザスポットとを一致させるアライメント調整が最も重要であることがわかった。さらに、指向性が高い UV レーザでは、光軸調整のために試料と光源との距離に関わらず、照射強度は常に一定に保たれるため、照射角度などの条件を変化させても再現性の高いデータが得られる長所がある。

通常の UV 光源ではオプティカルファーパーなどを用いても光源からの距離によって照射強度が減少する欠点がある。そのため、複雑な光学系を導入しない限り、試料と光源との距離をある程度短くする必要がある。このことは、下図のように斜めから UV 光を照射する場合、光源の手前側と奥側では入射角が異なり、照射角度の精度が悪い欠点があった。しかし、本研究で用いた照射システムと指向性が高いレーザ光源の組合せによって、照射角度は正確に調整できるため、照射角度による空孔形成位置の精密な制御が可能となった。

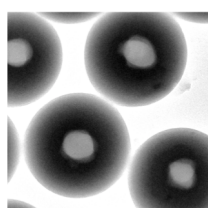


さらに、紫外線を試料に対して斜めから照射した場合、上図のように中心部と周辺部では照射強度が大きく異なる。このことは、空孔サイズが試料の位置によって大きく異なり、空孔サイズの幅広い分布の原因となっていた。一方、指向性の高い UV レーザでは、

試料全域で照射角度が均一であるため、照射位置によるサイズ分布の違いはほとんど観察されなかった。したがって、UV レーザの使用によって、空孔のサイズと形成位置を高精度に制御できることが明らかとなった。

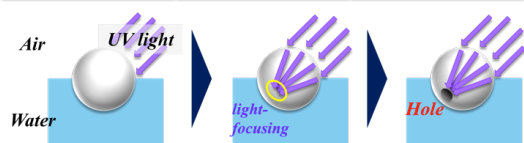
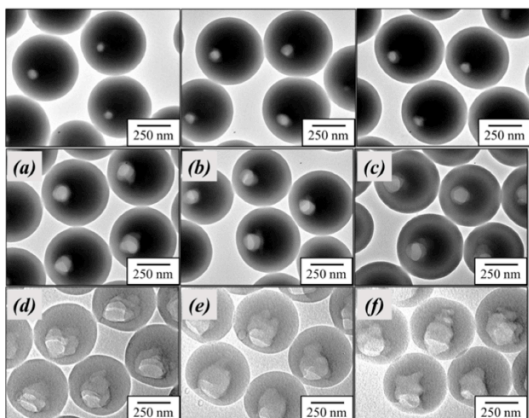
#### 4.2 UV レーザによる空孔形成

UV 光を粒子の真上から 60s 照射したところ、下図のように空孔が形成することが確認できた。したがって、紫外線ランプの代わりに、UV レーザを用いても、PS 粒子内部に同様の空孔が生成することがわかった。すなわち指向性の高いレーザー光の照射によっても、これまでの UV ランプ光源と同様の空孔化現象が起こることが確認できた。また、空孔サイズを測定したところ、約 100 nm と UV レーザの波長 254 nm よりも小さく、光の回折限界を超えたナノ加工を達成した。



#### 4.3 UV レーザの斜め入射による空孔位置制御

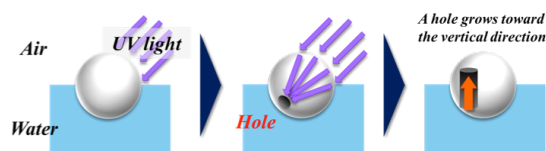
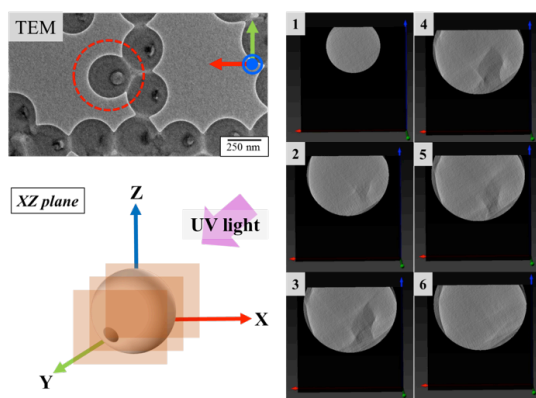
下図には、UV レーザ光を入射角  $30^\circ$  で 60s、80s および 120s 照射した PS 粒子の様々な箇所の TEM 像を示した。空孔は、いずれの照射時間でも中心からずれた位置に観測された。さらに液相側には空孔が形成したのに対して気相側には空孔は見られなかったことから、下図のモデル図のように、空孔は粒子の照射面と反対側の液相側から生成することが明らかとなった。また照射時間とともに空孔サイズは 45 nm から徐々に大きくなり、照射時間 120s では空孔が上部に貫通することもわかった。



ここで、空孔の位置とサイズ分布に注目すると、レーザー照射面の場所に関わらず、空孔形成の位置とサイズはほぼ同じであった。こ

のことは、本手法を用いれば空孔のサイズと形成位置を高精度に制御できることを示している。

試料を高角度に傾斜させながら、連続的に TEM 像や STEM 像を撮影し、得られた一連の連続傾斜像から、対象試料の 3 次元情報を再構築する技術を用いて、UV 照射後に形成した空孔の形状を 3 次元的な視点から解析した。すなわち、照射時間を長くすると孔が粒子を貫通する成長プロセスを調べるために、3D トモグラフィ手法を用いた。下図には、水面を XY 平面とした場合、粒子の XZ の断面図を示した。空孔は粒子の両端では観測されないが、粒子の中心に向かって大きくなった。興味深いことに、中心部の空孔は Z 方向に伸びた形状であった。このことは、孔は、レーザー光の照射方向に成長するのではなく、モデル図のように真上に成長することが明らかとなった。



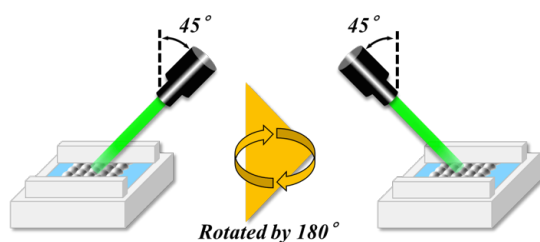
次にレーザー光の入射角を  $0^\circ$  から  $60^\circ$  と変化させて、照射角度の影響について検討した。下図には、入射角  $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $45^\circ$  および  $60^\circ$  の実験配置図と空孔が形成した PS 粒子の TEM 像を示した。空孔は、いずれの入射角においてもレーザー照射と反対の水相側で生成した。さらに、その形成位置は入射角を大きくすると徐々に水面（上側）に近づいていった。また下図から明らかなように、入射角を変えても孔のサイズおよび形成位置は均一であった。すなわち、レーザー光の照射角によっても、空孔の形成位置を高精度に制御できることが判明した。

Incident angle	$0^\circ$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$
TEM images (UV laser)				
Illustration				

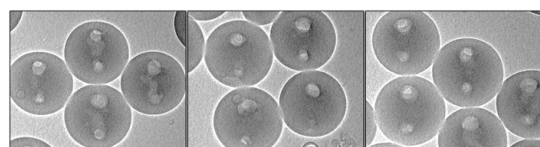
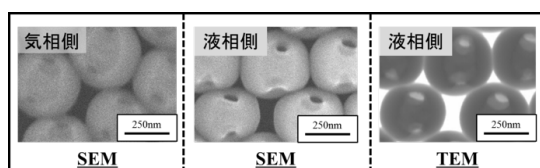
照射時間を長くすると、いずれの入射角でも、孔は垂直方向に成長して最終的には粒子を貫通した。すなわち、孔の成長メカニズムは入射角に依存せず、同一であることが明らかとなった。

#### 4.4 空孔数の制御

空孔を2つ持つ PS 粒子を作製するために、下図のように UV レーザを1度照射 (step 1) したのち、トラフを180°回転させ、もう1度同条件で UV 照射 (step 2) を行った。対象実験としてレーザ光の代わりに UV ランプを用いた実験も行った。



下図には、UV ランプ (上) およびレーザ (下) を用いて作製した中空 PS 粒子の電子顕微鏡写真を示した。どちらの光源を用いても2つの孔の作製には成功した。しかし、UV ランプでは2つの孔のコントラストの差が大きく、孔の間隔が狭く、さらに孔と孔の間も繋がっている様子が見られた。このことは、UV ランプの孔の加工精度が低いことを示している。一方、レーザ光を用いた場合、孔の間隔が広く、孔と孔は繋がっていなかった。したがって、加工精度はレーザ光の方が高く、多孔体を精度良く作製できることが示唆された。



#### 4.5 まとめ

UV レーザと光学系を組み合わせ、高精度な角度可変照射システムを構築した。水面上に展開した粒径 500 nm のポリスチレン粒子に UV レーザを 60 秒間照射すると約 50 nm の空孔が生成するが、120 秒では 250 nm まで大きくなることがわかった。また、空孔は照射時間とともに上部に成長し、球形から楕円形に徐々に変化し、120 秒ではポリスチレン粒子を貫通した。また UV 光の照射角度

によって、空孔形成位置を粒子の中央部から周辺部に渡って精密に調整できることも証明した。UV 光照射の方位角を水面上のポリスチレン粒子膜の回転によって変え、2つの空孔形成に成功した。すなわち、照射方位角によって空孔数を自在に制御できることを証明した。さらに、紫外ランプと比較したところ、UV レーザを用いた方が空孔のサイズ分布は小さく、さらに空孔の形成位置は UV 照射面全体で均一であり、精密な空孔制御に向いていることが示唆された。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 12 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 10 月 14 日.

(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 10 月 15 日.

(5) M. Takahashi, T. Kawai, Fabrication technique of the hollow nanoparticles by ultraviolet irradiation, Pacificchem 2015, Honolulu, USA, 2015 年 12 月 19 日.

(6) S. Hayakawa, T. Kawai, Fabrication of the hollow polystyrene particles by ultraviolet irradiation, Pacificchem 2015, Honolulu, USA, 2015 年 12 月 19 日.

(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 12 月 20 日.

(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 3 月 25 日.

(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 9 月 23 日.

(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 9 月 23 日.

(11) 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 3 月 16 日.

(12) 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 3 月 17 日.

〔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