

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350100

研究課題名（和文） 高分子ナノ集積体からなる極薄自立膜の構造及び機能界面への展開

研究課題名（英文） Free-Standing Films Based on Polymer Nanoassembly for Functional Interface

研究代表者

三ツ石 方也 (MITSUISHI MASAYA)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70333903

研究成果の概要（和文）：Langmuir-Blodgett 法を利用した高分子ナノ集積体による極薄自立膜作製技術の確立を目指し、架橋反応基を有する両親媒性高分子材料を用いて、厚さ 10nm の極薄自立膜の作製に成功した。得られた極薄自立膜についてバルジ試験や表面粘性の測定を行うことにより、高分子ナノ集積体そのものの物性評価を行えることが明らかとなった。バルクに比べ、非常に大きな伸び率を示した。今後フレキシブルな機能性極薄自立膜としての展開が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Free-standing nanofilms consisting of polymer Langmuir-Blodgett films were prepared. Incorporation of crosslinkable groups in polymer LB films allows us to prepare free-standing film with the minimum thickness of 10 nm. It was found that the stretching ratio reached 7 times larger than that of bulk films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：超薄膜、ナノ材料

## 1. 研究開始当初の背景

本申請研究者は、両親媒性高分子材料 poly(*N*-dodecylacrylamide) が水面上で安定な単分子膜形成能を有し（高分子ナノシート）、Langmuir-Blodgett 法により 1–2 nm という分子レベルでの高分子ナノ集積体の構築が可能であることを利用し、光機能性高分子ナノ集積体の構築に関する研究を進めてきた。ナノ物質の配列制御に関し、高分子ナノシートが非常に優れたテンプレートとなることを実証してきた。

近年、自己組織化単分子膜、交互吸着法、

Langmuir-Blodgett 法などのボトムアップナノテクノロジーの発達にともない、従来のマイクロメートルの厚さの高分子フィルムから、さらに厚みナノメートルの自立膜の作製に国内外において注目が集まっている。有機材料が、あるいはナノスケールで集積されたハイブリッドナノ材料がもっている性能をナノというスケールで引き出すことが重要な研究課題となっている。本申請研究者は最近、高分子ナノシートによる自立膜の作製に成功している (*Macromolecules*, 39, 5559 (2006))。特に高分子単体としては世界で初めてであ

る厚さ 3.3 nm(高分子ナノシート 2 層分)の自立膜の作製に成功した。得られた自立膜は、1.7nm の周期間隔を有した非常に高秩序なナノ薄膜であり、表面が平滑であるという特徴を有する。

## 2. 研究の目的

ナノメートルレベルの厚みの自立膜に関する研究は始まったばかりであり、その実態は明らかになっていない。そこで本申請研究では、まず、ナノメートルレベルの厚みの自立膜が示すナノ物性を明らかにすることを目的とする。近年のナノテクノロジーの進歩により、ナノメートルレベルの物性を評価する手段が格段に進歩している。高分子ナノ集積体からなる自立膜の機械的特性についてナノ構造との関係を軸に詳細に検討を行う。さらに、自立膜の表面・界面に着目し、機能界面の構築を目指す。

## 3. 研究の方法

*N*-dodecyl acrylamide を基本骨格とした種々の両親媒性高分子共重合体を合成した。架橋反応可能なグリシジル基(p(DDA/GMA))、アミノ基(p(DDA/DONH))を側鎖末端に有する高分子共重合体(図 1)、および光ネットワーク形成型高分子ナノ集積体として、シルセスキオキサンを有する高分子共重合体を研究対象用材料として選択した。これらをラジカル共重合法により作製した。

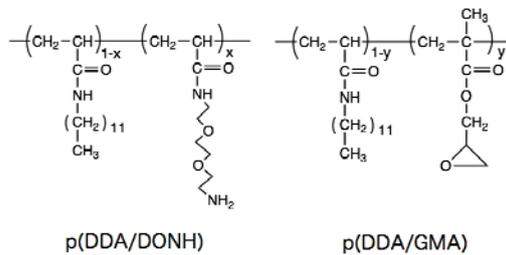
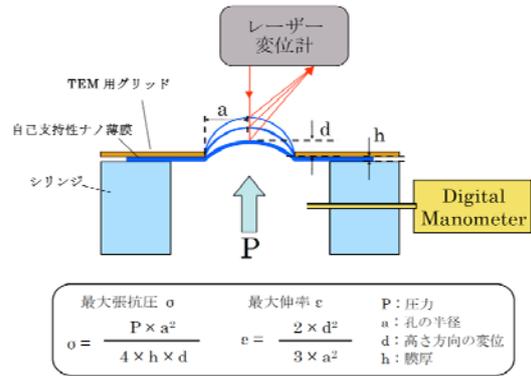


図 1 化学構造

まず、疎水処理を施したガラス基板に cellulose acetate (CA) 10 wt%アセトン溶液をスピコートした。加熱処理後、共展開膜を所定層垂直浸漬法で累積した。累積終了後、ピンセットで基板から薄膜を剥離した。この薄膜をアセトン上に浮かべて CA 層のみを溶解し、高分子 LB 膜単体の自立膜を得た。

作製した自立膜を、直径 1 mm の円形の孔をもつ透過型電子顕微鏡 (TEM) 用グリッドおよび五円玉に転写することを試みた。転写後の TEM グリッドは光学顕微鏡により、五円玉は走査型電子顕微鏡 (SEM) およびデジタルカメラにより観察した。

自作のバルジ試験測定システムを構築し、系内の圧力を制御しながら、数種類の膜厚の自立膜の変位を調べた (図 2)。サンプルは、



自己支持性ナノ薄膜が孔を覆った TEM グリッドをシリンジ先端に貼り付けることで作製した。系内の圧力制御には流量計内蔵ポータブル型ガス混合器を、圧力モニターにはデジタルマノメータを、膜の変位の測定には CCD レーザ変位計を用いた。レーザ変位計は、赤色半導体レーザの光線を測定対象物に照射し、拡散反射された光線の一部を受光する。対象物が移動すると変位計が受光する光線の角度が変化するため、その変化量から対象物の変位量を知ることができる。こうして得られた結果から最大抗張圧  $\sigma$ 、最大伸び率  $\epsilon$  を算出した。また、変位の初期に見られる弾性変形域の傾きからヤング率を算出した。

図 2 バルジ試験

## 4. 研究成果

p(DDA/GMA) と p(DDA/DONH) を有するコモノマーを導入した二種類の高分子ナノシートを用いて高分子ナノ集積体中に架橋反応を導入することで再現性よく極薄ナノ自立膜を取り出すことに成功した(図 3)。その構造解析のために原子間力顕微鏡・X 線回折・走査型電子顕微鏡・光学顕微鏡によって自立膜の観察、測定を行った。p(DDA/GMA) と p(DDA/DONH) の共展開膜から作製した自己支持性ナノ薄膜は 19 層で膜厚約 37 nm、1 層あたりに換算すると約 1.9 nm であり、X 線回折によりブロードではあるもののブラッグ反射が観測されたことから、LB 法特有の層構造が維持されていることがわかった。さ

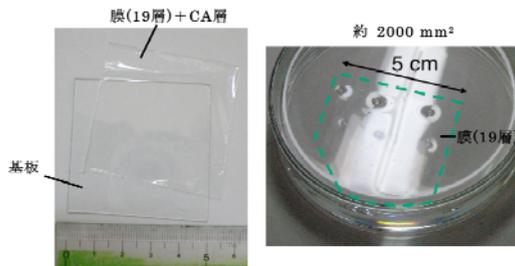


図 3 極薄自立膜 (左)取り出し前、(右)取り出し後

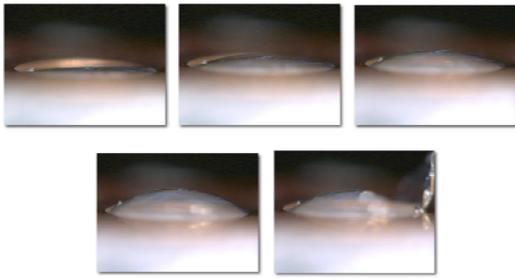


図4 バルジ試験結果

さらに、膜厚の規則性をほぼ維持したままで5層（膜厚約10 nm）まで自立膜の超薄膜化に成功した。19層の自立膜で、6mm径の孔全体を覆うことができた。孔の面積はpDDA単



図5 TEMグリッド上の極薄自立膜の各温度での光学顕微鏡像

体の自立膜が覆うことのできた面積の250倍以上であり、架橋構造導入による自己支持性ナノ薄膜の機械的強度向上が示唆された。水面上単分子膜の粘性評価から、p(DDA/GMA)に比べてp(DDA/DONH)の粘性が非常に高いことが分かり、DONH側鎖間の強い相互作用が示唆された。

動き解析マイクロスコープを使用して、作製した架橋性高分子ナノシートの自立膜の機械的強度を評価した。バルジ試験において徐々に自立膜が膨張し破裂するまでのナノ薄膜の変化を観察することができた（図4）。さらにレーザー変位計を用いることで、弾性

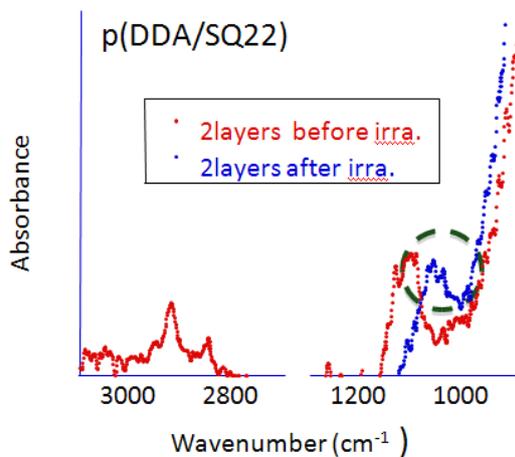


図6 光架橋反応前後のFT-IRスペクトル変化

変形から塑性変形へと移っていく膜の変位をサブマイクロオーダーで測定することができた。ヤング率 0.60 (GPa)、最大伸び率 3.95%と同程度の膜厚をもち、有機物のみで作製した他の自立膜の物性値と、今回作製した自己支持性ナノ薄膜の物性値を比較したところ、ヤング率に関しては同等の値であったが、伸び率に関してはp(DDA/DONH)/p(DDA/GMA)からなる自立膜が最大で10倍以上大きな値であることがわかった。しかしながら、この方法ではサンプル間の誤差が比較的大きく、再現性の良い測定を行うためにはさらなる測定系の改良が必要であることが課題として残った。

熱安定性を検討したところ、300°Cまで破壊することなく安定な膜状態を示すことが分かった（図6）。架橋反応性高分子ナノシートはバルジ試験にも耐える大きさ、機械的強度をもち、高分子超薄膜中に架橋基を導入することで飛躍的に強度が増す結果、極薄自立膜として取り出すことができることを実証した。

シルセスキオキサンを用いた光架橋反応型高分子ナノシートによる極薄自立膜の作製について、導入率の異なる(6, 10, 22 mol%)シルセスキオキサン含有高分子共重合体を利用して光架橋反応を検討したところ（図5）、いずれの導入率においても光架橋反応は可能であり、最小膜厚0.4 nmの超薄膜が得られることがわかった。今後さらなる研究によりナノメートル以下の極薄自立膜作製が期待できる。

#### 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5件）

- 1) M. Aminuzzaman, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, Fabrication of fluorinated polymer nanosheets using the Langmuir-Blodgett technique: characterization of their surface properties and applications, Polym. Int., 59, 583-596 (2010). 査読有
- 2) M. Aminuzzaman, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, Surface modification of a flexible polyimide film using a reactive fluorinated polymer nanosheet, Thin Solid Films, 519, 974-977 (2010). 査読有
- 3) M. Ishifuji, T. Suzuki, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, Molecular orientation of nonlinear optical polymer nanosheets on silica nanoparticle monolayer studied by optical waveguide spectroscopy, Thin Solid Films, 518, 457-461 (2009). 査読有
- 4) M. Mitsuishi, J. Matsui, and T. Miyashita, Photofunctional thin film devices composed of

polymer nanosheet assemblies, J. Mater. Chem., 19, 325-329 (2009). 査読有

5) M. Mitsuishi, M. Mihashi, M. Aminuzzaman, S. Kikuchi, and T. Miyashita, Temperature Imaging for Thermal Fluid Flow in Microchannels with Luminescent Polymer Nanosheets, J. Nanosci. Nanotechnol., 9, 90-96 (2009). 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

1) 池沼達也, 鈴木健朗, 三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子ナノシートを前駆体とした光酸化 SiO<sub>2</sub> 薄膜の構築, 第 59 回高分子討論会, 札幌 (2010.9.15)

2) T. Miyashita, T. Ikenuma, M. Mitsuishi, SiO<sub>2</sub> Ultrathin Film Formation using Silsesquioxane Copolymer Nanosheet Assembly, IIMM2010, England, (2010.9.1)

3) 池沼達也, 鈴木健朗, 三ツ石方也, 宮下徳治, シルセスキオキサンナノシートを利用した光酸化 SiO<sub>2</sub> 薄膜の構築, 第 59 回高分子学会年次大会, 横浜 (2010.5.26)

4) T. Ikenuma, T. Suzuki, Y. Kim, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Photo-induced SiO<sub>2</sub> Network Formation Using Silsesquioxane Copolymer Nanosheet Assembly, JSPS-ACP 第 1 回合同セミナー, Korea (2009.12.11)

5) 池沼達也, 鈴木健朗, 三ツ石方也, 宮下徳治, シルセスキオキサンナノシートを利用した SiO<sub>2</sub> ネットワークの構築, 第 58 回高分子討論会, 神戸 (2009.9.16)

6) T. Suzuki, M. Ishifuji, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Antireflection and Superhydrophilic Films by Silica Nanoparticle Assembly Using Polymer Nanosheet, KJF2009, Korea (2009.8.23)

7) M. Mitsuishi, Y. Kim, F. Zhao, A. Watanabe, T. Miyashita, Photoinduced SiO<sub>2</sub> Ultrathin Film Using Polymer Nanosheet Assembly, KJF2009, Korea (2009.8.23)

8) 三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子ナノ集積体を利用した自己支持性ナノ薄膜の構築, 電気通信研究所共同プロジェクト研究会「ナノ・バイオの融合による新規バイオデバイスに関する研究」第 13 回情報バイオエレクトロニクス研究会, 仙台, (2009.6.19)

9) 三ツ石方也, 鈴木健朗, 石藤美紀, Kim Yeji, 宮下徳治, 高分子ナノシートを用いた機能界面の構築, 新産業創造物質基盤技術研究センター平成 20 年成果報告会, 大阪 (2009.3.13)

10) 鈴木健朗, 石藤美紀, 三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子ナノシートとシリカナノ粒子の精密集積による機能表面の構築, 第 8 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (2008.12.11)

11) 平地圭, 遠藤洋史, 三ツ石方也, 宮下徳治, 架橋性高分子ナノシートによる自己支持性ナノ薄膜の物性評価, 第 57 回高分子討論

会, 大阪, (2008.9.24)

12) 鈴木健朗, 石藤美紀, 三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子ナノシート/シリカナノ粒子積層体による超親水表面の作製, 第 57 回高分子討論会, 大阪 (2008.9.24)

13) M. Mitsuishi, K. Hirachi, H. Endo, T. Miyashita, Free-standing Polymer Nanosheet Assembly Via Langmuir-Blodgett Technique, MAM08, Germany, Dusseldorf (2008.9.7)

14) 平地圭, 遠藤洋史, 三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子ナノシートを用いた自己支持性ナノ薄膜, 第 57 回高分子学会年次大会, 横浜 (2008.5.28)

〔図書〕(計 2 件)

1) 宮下徳治, 現代界面コロイド科学の事典, 高分子ナノシート自己支持性膜, 丸善, 178-179 (2010)

2) 三ツ石方也, 宮下徳治, 超分子サイエンス & ナノテクノロジー, 高分子ナノシート, NTS 出版, 385-392 (2009)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/miyashita/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三ツ石 方也 (MITSUSHI, Masaya)

東北大学・多元物質科学研究所・

研究者番号 : 70333903

(2)研究分担者

宮下 徳治 (MIYASHITA Tokuji)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40124630

(3)連携研究者

( )

研究者番号：