

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05630

研究課題名（和文）高分子表面の皺（しわ）を利用して針状結晶を整列させる方法の開発

研究課題名（英文）Formation of aligned needle-like crystals using wrinkles in polymer films

研究代表者

渡邊 真志（Watanabe, Masashi）

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：90301209

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：1次元の微小な材料はセンサー等への応用が期待されるが、その性能は材料が均一に整列しているか否かで変わってくる。しかし1次元微小材料を方向だけでなく間隔も制御することは今のところ難しい。本研究では等間隔に並べた微小液滴を乾かして均等な間隔で、かつ、同じ方向の針状結晶を作製する方法の開発を目的とした。ここではシリコン表面に座屈不安定性により形成させた皺を利用して液滴を均等に並べた。その結果、有機半導体の一つである9,10-ジブromoアントラセンの針状結晶を整列させることができた。本手法は簡便で、コストが低く抑えられ、また、比較的脆い有機低分子量化合物の結晶にも適用できるのが利点である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1次元微小材料を簡単な方法で整列させることは、このような材料を利用したセンサー等を製造する場合に重要である。加えて、低分子量の有機化合物からなる針状結晶やナノワイヤーは比較的脆いものが多いので、それらに機械的な力をかけずに整列させる手法の開発も望まれている。これらの観点も含め、本研究の手法は、低コストである点、脆い材料にも適用できる点、一度に多数の1次元微小材料を並べられる点で有用であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：One-dimensional micromaterials are potentially applicable in various sensing technologies. Variations in the sensing performance of such materials can be ameliorated by their regular arrangement. However, controlling both their orientation and spacing remains challenging. In this study, small evenly spaced droplets were aligned on a surface and the solvent in the droplets was then evaporated in air to obtain evenly spaced, aligned needle-like crystals of the solute. The droplets were confined to the concave portions of regular wrinkles formed due to buckling instability on a polydimethylsiloxane (PDMS) rubber surface. Well-aligned needle-like crystals of 9, 10-dibromoanthracene (DBA), an organic semiconductor, were obtained from the droplets. The advantages of this method include its simplicity, cost efficiency, and applicability to fragile materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：シリコン 座屈不安定性 有機半導体 針状結晶

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

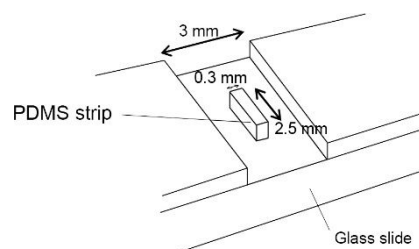
針状結晶やナノワイヤーなど、1次元的な形状の物質は電子材料や、化学、生化学、医療などの分野でのセンサー用の材料として重要とされている。しかしながらこのような物質を整然と並べる技術はまだ十分に確立されたとは言い難い。1本1本並べるのでは生産性が低く好ましくないし、特に低分子有機化合物からなるナノワイヤーは比較的脆いため機械的な力を使って並べる際には問題が出る。したがって、なるべく外力を掛けずに、かつ、多数を一度に並べる方法の開発が必要である。そのような観点から、ディップコーティングのような、溶液からナノワイヤーを析出させる過程でナノワイヤーの方向も揃える方法が提案されている。しかしながら現在のところ方向と長さは揃えられるものの、ナノワイヤー同士の間隔は揃えられず、センサー等への応用を考えた時にまだ十分な技術であるとは言えない。

### 2. 研究の目的

本研究では微小な液滴を整然と並べ、その中で低分子量有機化合物の針状結晶を析出させることにより、針状結晶を整然と並べる方法を開発することを目的とする。液滴を等間隔に並べる方法としては、座屈不安定性を利用してシリコンゴムの表面に形成させた規則的な皺を利用する。この手法の利点はフォトリソグラフィなどの微細加工技術と異なり、コストが非常に低く抑えられることである。また、単に丸い液滴を並べただけでは針状結晶の方向は揃わないが、本研究では細長い形の液滴を上述の皺(つまり溝)に形成させ、その中で針状結晶を析出させることにより結晶の向きを揃える。なお、低分子量有機化合物としては9,10-ジプロモアントラセン(DBA)を用いる。この化合物は有機半導体であることが知られているからである。

### 3. 研究の方法

シリコンゴムは市販の熱硬化型ポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いた。これをスライドガラスに塗り加熱硬化させて厚さ約0.3 mmのPDMS膜を得た。次に、部分的に表面のPDMSをカッターの刃で剥ぎ取り、幅約0.3 mm、長さ約2.5 mm、高さ約0.3 mmの直方体状のPDMSを得た(図1)。この表面をUVオゾンクリーナーで処理して酸化させた。



(図1) PDMS サンプルの形状

各種の有機溶媒に直方体状のPDMSを浸し、表面に皺が形成され、かつ、その皺に液滴が入るような実験条件を探した。次に、この溶媒にDBAを溶かし、皺の中の液滴の中で針状結晶が析出するように、各種の実験条件を検討した。最後に、試料を乾かし、得られた針状結晶がどれくらい整然と並んでいるかを、方向、間隔、長さの観点から評価した。

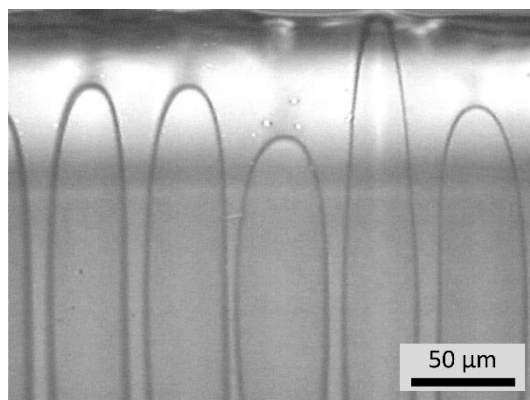
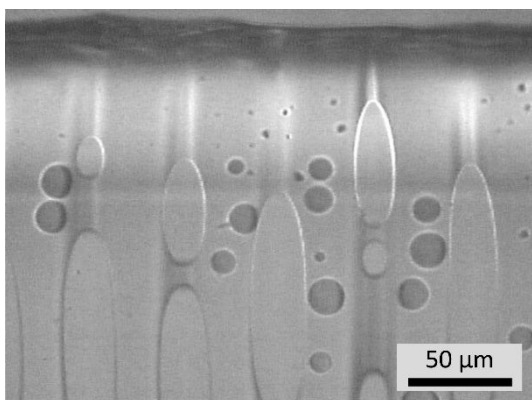
### 4. 研究成果

#### (1) 液滴サイズの問題

当初の計画通りPDMS上の皺に溶液を溜め、それを乾かしてDBAの針状結晶を析出させようと色々な条件で実験を行った。各種の溶媒を用いる、高温の溶液を冷やして過飽和状態にする、急冷する、等、種々の実験を行ったものの、針状結晶はほとんど析出しないことが分かった。何か本質的な問題点があると考えた所、次の実験から液滴が小さいことに起因すると考えられた。すなわち、DBAのN-メチルピロリドン(NMP)溶液(70では飽和溶解度以下であるが室温では過飽和になるような濃度)の液滴をPDMS上に置き、風乾して針状結晶が析出するかを見てみた。その結果、直径が65 μm程度の液滴からは針状結晶が析出しないまま乾き、非晶質の粒状のDBAが残った。この程度の大きさの液滴、数十個について乾燥後の状態を見たが、針状結晶が析出したものはほとんど無かった。一方、直径6 mm程度の液滴からは風乾により針状結晶が析出することが確認できた。このように同じ濃度の溶液でも、液滴のサイズが小さいと針状結晶が析出しないことが分かった。結晶核が液滴の表面で発生すると仮定すると、液滴の直径が65 μmの時は6 mmの時に比べて数千分の一の表面積しかないため、その一つの液滴において結晶核が生成する確率は数千分の一にしかならない計算になる。したがって実質的に直径65 μmの液滴からは結晶が析出しないことが理解できる。この実験から小さい液滴の場合には何らかの方法で外部から結晶核を導入しなければならないと考えられた。

#### (2) 皺に液滴を入れる条件の検討

サンプルをNMPに浸すとPDMS表面の酸化層が膨潤して皺が形成された。また、この皺にNMPの細長い液滴が入った(図2a)。しかしながら、やや弾かれるようであったので、NMPと酢酸イソアミルの混合溶媒を用いた所、6:4の重量比の時にうまく皺に液滴が入ることが分かった(図2b)。なお、その他にも各種の溶媒を検討した所、表面張力が25~30 mN/mになるような混合溶媒が適当であることが分かった。



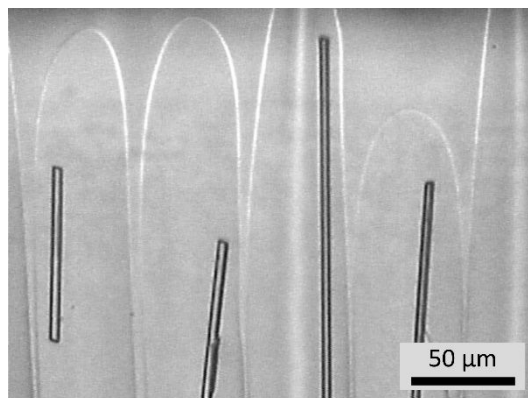
( 図 2 ) ( a ) NMP , ( b ) NMP / 酢酸イソアミル ( 6 : 4 重量比 ) に浸した場合の液滴

### ( 3 ) 液滴中での針状結晶の形成

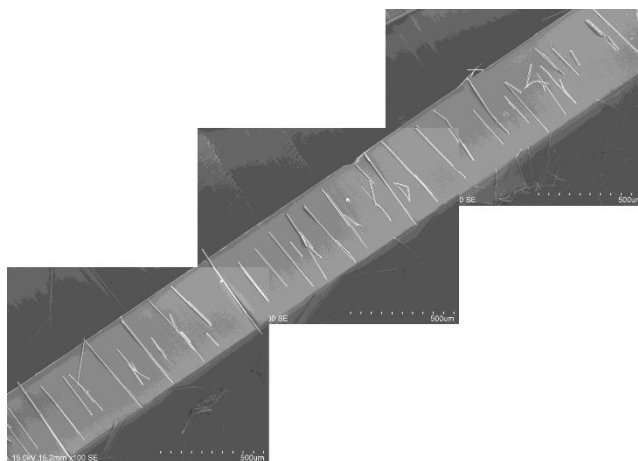
DBA 溶液( 溶媒 : NMP : 酢酸イソアミル = 60 : 40 wt% , 70 ) にサンプルを 20 秒程度浸して皺に溶液を入れ、室温まで冷ました。濃度的には室温で過飽和状態になるはずの濃度であっても、乾き切るまでの間に結晶が析出することはなかった。主要な原因は上述のように液滴が小さ過ぎるため結晶核の発生確率が非常に小さいとことであると考えられた。

そこで、液滴に濾紙を押し付け、セルロース繊維上での核形成を試みたが、針状結晶が生成することはなかった。この実験を行っているときに、たまたま 1 度使った濾紙をもう 1 回使ってしまったことがあった。その時、針状結晶が液滴の中に形成された。このことから、1 回使った濾紙、すなわち、予め少量の DBA 溶液を吸わせた濾紙を押し付けると効率よく針状結晶を発生させることができることが分かった。濾紙の表面を走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、偏光顕微鏡などで詳しく調べたが、表面には針状結晶は無かった。したがって、液滴中で針状結晶が発生したのであって、濾紙上の針状結晶が液滴に移動したわけではないと考えられた。今の所、1 回使った濾紙の表面には極々小さい結晶が形成されていて、そこから針状結晶が成長しているのであろうと推測している。

この方法で液滴中に針状結晶を発生させた例を図 3 に示す。また、乾燥後の針状結晶の SEM 写真を図 4 に示す ( 全体を示すために 3 枚の写真を連結したもの )。針状結晶が同じ方向に向き、かつ、間隔もおよそ一定になっていることが分かる。以上で、本研究の当初の目的は達成できた。



( 図 3 ) 液滴中の針状結晶



( 図 4 ) 整列した DBA 針状結晶の走査型電子顕微鏡写真

#### (4) その他、派生的研究による成果

本研究では、DBA 溶液の微小な液滴をシリコン表面の皺の中で乾かしたが、有機半導体である DBA の代わりに、医薬品として使われる有機化合物を用いてみた。医薬品にはある程度の水溶性が必要であるが、化合物によっては難溶性のものもあり、溶け難いのために薬効も小さくなるという問題が生じる。この場合、微粒子化することによって溶解速度を上げることで対処できるので、難溶性医薬品の微粒子化は重要である。そこで今回は、一つの例としてニフェジピンの微粒子化を行い、粒度分布の狭い微粒子を得ることができた。

また、本研究では細長い直方体状の PDMS を UV オゾン処理して用いたが、もっと長い紐状の PDMS を同様に UV オゾン処理してみたところ、リング状になることを見出した。そこで、この紐を擦じった状態で UV オゾン処理したところ、今度はコイル状になった。このようにして PDMS のマイクロコイルを UV オゾン処理によって簡便に作製する新規な手法を開発した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masashi Watanabe, Hirokazu Tazawa, and Kanako Suganuma	4. 巻 563
2. 論文標題 Preparation of drug microparticles with a narrow size distribution using regular dimples induced by buckling instability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 150251
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2021.150251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masashi Watanabe, Toshiki Tokutake, Ai Harada, and Masatoshi Kaminaga	4. 巻 7
2. 論文標題 Coil Formation of a Silicone String Using UV-Ozone Treatment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 11363-11370
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c00475	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------