

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22686063

研究課題名（和文） 流動によるコロイド結晶の形状制御と新しい光機能性材料への応用

研究課題名（英文） Shape control of colloidal crystals by microfluidics and their applications to optical functional materials

研究代表者

金井 俊光 (KANAI TOSHIMITSU)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10442948

研究成果の概要（和文）：

マイクロ流体技術をコロイド結晶作製に適用することにより、様々な形状をもつコロイド結晶の作製に成功した。具体的には、コロイド結晶をシェルにもつコア-シェル粒子の作製に成功し、センサー機能を有した新しいマイクロカプセルとして応用できることを示した。またコロイド結晶ファイバや $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の大面積高品質コロイド結晶フィルムの作製に成功し、コロイド結晶の形状に起因した新しい光学材料への応用展開を示した。

研究成果の概要（英文）：

Colloidal crystals, three-dimensional periodic arrays of monodisperse particles, have received considerable attention with respect to the possible application, particularly as photonic crystals. The colloidal crystals are conventionally fabricated on the substrate, and the film shape limits the utility of these crystals for many applications. In this work, we have succeeded in fabricating colloidal crystals in various shapes such as shells, fibers, and large films by microfluidic techniques. We demonstrated that the gel-immobilized colloidal crystal shells are potentially useful for microcapsules that can monitor changes inside and outside the capsules through the Bragg diffraction wavelength or diffraction color.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2012 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
年度			
年度			
総計	19,600,000	5,880,000	25,480,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：光機能材料、コロイド結晶、フォトニック結晶、高分子ゲル、マイクロ流体

1. 研究開始当初の背景

コロイド微粒子の3次元周期配列構造体であるコロイド結晶は、フォトニック結晶の一種であり、安価で大量生産が可能であることから、フォトニック結晶の実用化材料として注目されている。これまでコロイドフォトニック結晶を用いた様々な光学的応用が提案されているが、多くの場合、粒子配列性が悪く、動作原理の実証にとどまっている。これまでのコロイド結晶の作製方法は、コロイド分散液を用い、基板上で液体分を蒸発させる方法が一般的である。湿度を調整したり、基板にパターンを施したりと色々な工夫が試みられているが、それでも数百 μm オーダーではクラックが生じてしまい、光学特性を著しく劣化してしまう。またこれまでのコロイド結晶は基板に支持された薄膜状のものがほとんどであり、用途が限定されている。高品質で様々な形状のコロイド結晶が作製できれば、コロイドフォトニック結晶の応用に向けて、大きなブレークスルーになると思われる。

我々は、液体分を蒸発させる一般的なコロイド結晶作製方法とは異なり、コロイド微粒子同士が静電反発力により液体内で周期配列する、荷電コロイド結晶について研究を行ってきた。そして荷電コロイド結晶に特有の、流動による結晶方位の配向現象を利用することにより、大面積で均質な単結晶コロイド結晶フィルムを作製することに成功している。具体的には、エアパルスを駆動力とする流動システムを開発し、多結晶のコロイド結晶を平板状キャピラリーセル内で流動させことで、1秒以下の極めて短時間で、 cm^2 オーダーの高品質単結晶コロイド結晶を作製できることを見出している。さらにコロイド微粒子間を高分子ゲルで埋めることにより、大面積単結晶をゲルフィルム内に固定化し、自己支持膜として扱えることを見出している。得られたコロイド結晶ゲルフィルムはゲルの特性を併せもつため、例えば溶媒置換や一軸圧縮により、コロイド結晶の格子定数を変化でき、その結果ストップバンド波長を結晶作製後に制御できる、チューナブルフォトニック結晶として利用することもできる。

また我々は、マイクロフルイディクスによる単分散エマルジョン作製技術を荷電コロイド結晶に適用することにより、単分散の高品質な球状コロイド結晶の作製に成功している。具体的には、ガラスキャピラリーデバイス内で、水分散の荷電コロイド結晶とオイルを同時に流動させることにより、単分散球状コロイド結晶ドロップを作製し、その後、光照射による光重合を行うことで、球形を維持したまま高分子ゲル内にコロイド結晶を

固定化することに成功している。球状コロイド結晶では、試料の回転に対してブラッグ反射条件が変わらない特徴があり、モバイルな化学・バイオセンサー、ラベリング剤などへの応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、流動による高品質コロイド結晶作製技術を発展させ、様々な形状のコロイド結晶を作製し、その形状を生かした新しい光機能性材料へ応用することを試みる。具体的には、マイクロフルイディクスによる球状コロイド結晶作製方法を発展させ、コロイド結晶をシェルに持つダブルエマルジョン（コア-シェル構造体）を作製し、新しい光機能性を見出すことである。また平板状セル内での流動単結晶化技術を二重円筒状チューブに応用することにより、高品質なコロイド結晶ファイバの作製を試みる。

3. 研究の方法

(1) マイクロ流体デバイスによるコロイド結晶をシェルにもつコア-シェル粒子の作製

①コロイド結晶シェルダブルエマルジョンの作製と高分子ゲルによる固定化

ガラスキャピラリーを組み合わせて、ダブルエマルジョン作製用マイクロ流体デバイスを作製した。コア相と連続相には、PDMS オイルを用いた。コアとなる液滴を安定化させるためにコロイド結晶シェル相に界面活性剤 (Tween 20) を添加した。これら3液体をシリンジポンプを用いて流速を制御してマイクロ流体デバイス内に流動させた。3液体の流速、セルサイズ、界面活性剤の濃度などを最適条件にすることで、コロイド結晶をシェルに持つ安定な単分散ダブルエマルジョンを形成させた。

コロイド結晶シェル相に、予め水溶性のゲル化剤 (モノマー、架橋剤、光重合開始剤) を溶解し、上述と同様の方法でダブルエマルジョンを形成させ、その後、紫外光を照射し光重合することで、コロイド結晶シェル内のコロイド粒子配列をゲルで固定化した。

②ゲル固定化コロイド結晶シェルのセンサー機能

コロイド結晶シェルの新しい応用例として、周囲環境変化をモニタリングできるマイクロカプセルとしての応用について検討した。温度応答性を有するポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAm) ゲルを用いることにより、温度応答性を有するマイクロカプセルの作製を試みた。

③コロイド結晶シェルを利用したレーザー発振

コロイド結晶シェルの新しい応用例として、微小球レーザーとしての応用を検討した。レーザー色素を溶解したオイルをコア相に用い、レーザー色素コアコロイド結晶シェルのダブルエマルジョンを作製した。本試料に励起光を入射し、色素からの発光をコロイド結晶シェルのブラッグ反射によりコア内で共振させ、レーザー発振が起こるか検討した。

(2) 流動による高品質コロイド結晶ファイバの作製

コロイド結晶中空ファイバを作製するため、ガラスキャピラリー、ガラス棒などを組み合わせて、二重円筒状チューブを作製した。内径 8 mm、長さ 10 cm のガラス管内に、外径 7.8 mm、長さ 10 cm のガラス棒を入れ、径の中心が一致するように固定し、厚さ 0.1 mm の筒状の流路を作製した。この筒状セルにエアパルス流動システムを接続し、荷電コロイド結晶を流動させた。粒子濃度 10%、粒径約 200 nm の単分散シリカ微粒子からなる荷電コロイド結晶を用い、様々なパルス圧でセル内に流動させた。流動後の結晶の品質を透過スペクトル測定、反射スペクトル測定などから評価した。

(3) 大面積単結晶コロイド結晶フィルムの作製

我々が開発した流動誘起単結晶化法を進展させ、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の大面積単結晶コロイド結晶フィルムの作製を行った。 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の平板状セルを自作し、プランジャーを用いることにより幅広い流路内にコロイド結晶を均一に流動できるか検討した。次に、平板状セルにエアパルス流動システムを接続し、コロイド結晶を流動させた。得られた結晶について、透過スペクトル測定、反射スペクトル測定などを行い、結晶の均一性を評価した。

4. 研究成果

(1) マイクロ流体デバイスによるコロイド結晶をシェルにもつコア-シェル粒子の作製

①コロイド結晶シェルダブルエマルジョンの作製と高分子ゲルによる固定化

3液体の流速、セルサイズ、界面活性剤の濃度などを最適条件にすることで、図1に示すように、コロイド結晶をシェルに持つ安定な単分散ダブルエマルジョンを作製できた。また各流速を制御することにより、カプセルの大きさを制御することができた。特にコロイド結晶シェルの厚さを約 $10 - 30 \mu\text{m}$ の範囲で制御することができ、内包させるコアドロップの数も 1-4 個の範囲で制御することができ

た。さらに予めコロイド結晶内に溶解させたゲル化剤を、ダブルエマルジョン形成後、光照射し光重合することにより、コロイド結晶の粒子配列とシェル形状を維持したまま、ゲル固定化することができた。

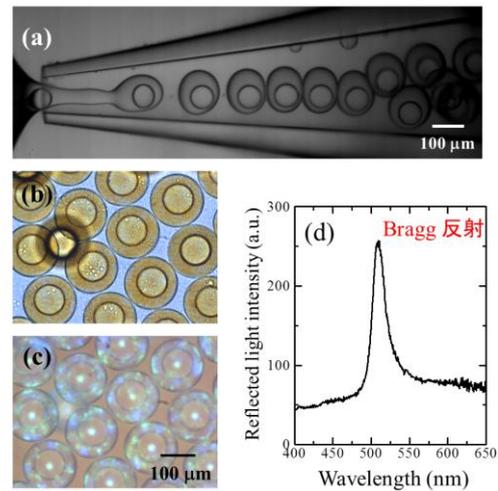


図1 マイクロ流体デバイスによるコロイド結晶シェルダブルエマルジョンの作製。(a)デバイス内のダブルエマルジョン形成過程,(b)得られたダブルエマルジョンの透過イメージ,(c)反射イメージ,(d)反射スペクトル

②ゲル固定化コロイド結晶シェルのセンサー機能

高分子ゲルとして、温度応答性を有するPNIPAmゲルを用いても、同様のゲル固定化が可能であった。PNIPAmゲルで固定化したコロイド結晶は、熱によりゲル体積が変化するた

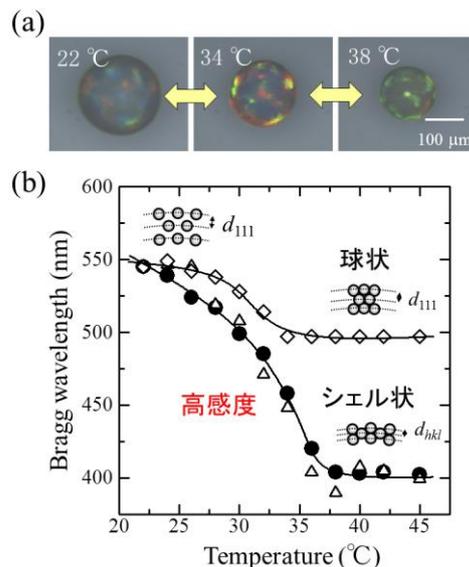


図2 PNIPAmゲルで固定化した球状コロイド結晶ゲルの温度依存性。(a)顕微鏡像,(b)ブラッグ反射波長の温度依存性。

め、図2のように、コロイド結晶のブラッグ反射波長を変化させることができた。本材料は周囲や内包物質の温度変化をブラッグ反射色や反射波長変化から計測できるセンサー機能を有した新しいマイクロカプセルとしての応用が期待できる。

③コロイド結晶シェルを利用したレーザー発振

レーザー色素であるナイルレッドをトルエンに溶解させ、ポリスチレン微粒子からなる荷電コロイド結晶とともにマイクロ流体デバイス内で流動させた。連続相、コロイド結晶相内に添加した界面活性剤の種類、濃度を調整することにより、レーザー色素コア-コロイド結晶シェルからなるダブルエマルジョンの作製に成功した。粒径 160 nm、粒子濃度 10%のポリスチレン微粒子からなるコロイド結晶を用いることにより、レーザー色素の発光波長とコロイド結晶のブラッグ反射波長を一致させることができた。Nd:YAG レーザーを用いてレーザー色素を励起し、色素からの発光をブラッグ反射によりコア内で共振させることで、レーザー発振を試みた。しかしながら発光ピークの増強はみられたものの、レーザー発振には至らなかった。レーザー色素コアの大きさやコロイド結晶シェルの厚さを大きくすることにより、レーザー発振する可能性が残っている。本研究期間は終了したが、本研究で得られた知見を元に、引き続きコロイド結晶シェルからのレーザー発振を試みる予定である。

(2) 流動による高品質コロイド結晶ファイバの作製

図3 (a), (b) に示すジョイントを設計・自作し、ガラス棒とガラス管を固定することにより二重円筒状チューブを作製した。ジョイントの反対側にはプラスチックチューブを接続できるポートを設け、エアパルス流動システムに接続した。

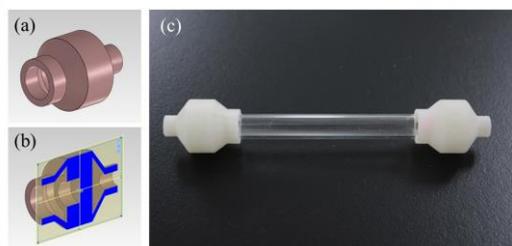


図3 作製した二重円筒状チューブ。(a),(b)設計したジョイントのCADイメージ。(c)組み立て後の二重円筒状チューブ。

図4には、流速が小さい場合と大きい場合に得られた結晶の写真と顕微鏡像を示す。流速が小さい場合、図4 (a)のように試料は白濁しており、図4 (b)の顕微鏡像からわかるように、試料は数十 μm オーダーの微結晶体か

らなる多結晶体であった。一方、流速が大きい場合、図4 (c)のように、結晶は濃い青色に変化した。図4 (d)の顕微鏡像から、流速が小さい場合で観察された微結晶体の量が減少しているのがわかり、流動により結晶が高配向したことが示唆された。また垂直反射スペクトル測定からチューブ壁面に平行に配列した FCC 構造の(111)面からのブラッグ反射に起因する鋭いピークがみられ、他の結晶面からの反射ピークがみられないことや、測定場所を変えても同様のスペクトルが得られたことから、結晶が高配向していることが示唆された。このように、流動により中空ファイバ形状でも、高配向のコロイド結晶が作製できることがわかった。

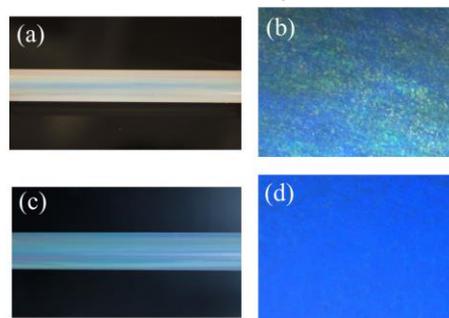


図4 流速が小さい場合のコロイド結晶の写真(a)と反射顕微鏡像(b)。流速が大きい場合のコロイド結晶の写真(c)と反射顕微鏡像(d)。

(3) 大面積単結晶コロイド結晶フィルムの作製

3D プリンタを用いて流入口、流出口を作製し、これらとガラス板を組み合わせることにより、試料面積が $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の大面積セルを作製できた。粒子濃度 10%のコロイド結晶を流入口に入れ、プランジャーを介すことにより、コロイド結晶を均一にセル内で流動できることを確認した。流速を増加させることにより、図5のように、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の大面積領域で高品質な結晶を得ることができた。

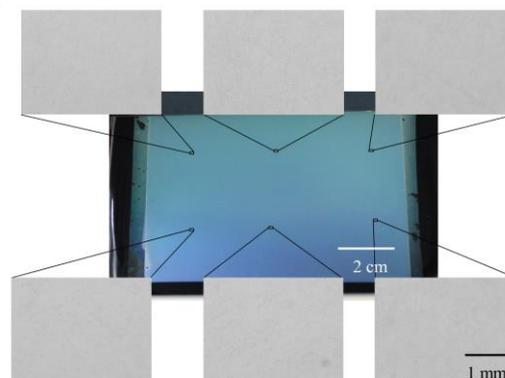


図5 大面積セルを用いたコロイド結晶の外観写真と透過顕微鏡像。

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 12 件)

- ① H. Sugiyama, T. Sawada, H. Yano, T. Kanai, Linear thermosensitivity of gel-immobilized tunable colloidal photonic crystals, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, 印刷中.
- ② T. Kanai, Gel-immobilized single-crystal-like colloidal crystal films, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 120, 87-92 (2012).
DOI: 10.2109/jcersj2.120.87
- ③ T. Kanai, S. Yamamoto, T. Sawada, Swelling of Gel-Immobilized Colloidal Photonic Crystals in Ionic Liquids, *Macromolecules*, 査読有, 44, 5865-5867 (2011).
DOI: 10.1021/ma200850m
- ④ S. Furumi, T. Kanai, T. Sawada, Widely Tunable Lasing in Colloidal Crystal Gel Film Permanently Stabilized by Ionic Liquid, *Advanced Materials*, 査読有, 23, 3815-3820 (2011).
DOI: 10.1002/adma.201101825
- ⑤ T. Kanai, D. Lee, H. C. Shum, R. K. Shah, D. A. Weitz, Gel-Immobilized Colloidal Crystal Shell with Enhanced Thermal Sensitivity at Photonic Wavelength, *Advanced Materials*, 査読有, 22, 4998-5002 (2010).
DOI: 10.1002/adma.201002055

[学会発表] (計 13 件)

- ① 金井俊光, ゲル固定コロイドフォトニック結晶の作製, 日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012 年 3 月 21 日, 京都府 京都大学.
- ② 金井俊光, マイクロ流体デバイスを用いた球状コロイド結晶の作製, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山県 富山大学.
- ③ T. Kanai, MICROFLUIDIC FABRICATION OF COLLOIDAL CRYSTAL FILMS AND SPHERES, 19th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, 2011 年 7 月 27 日, 中国 上海.
- ④ 金井俊光, 流動による高品質コロイド結晶の作製, 化学工学会 第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 6 日, 京都府 同志社大学.
- ⑤ T. Kanai, T. Sawada, Preparation of Dry Colloidal Crystals without Cracks, 11th International Conference on Ceramic Processing Science, ICCPS-11, 2010 年 8 月 30 日, スイス チューリッヒ工科大学.

[図書] (計 1 件)

- ① T. Kanai, RSC Publishing, Chapter 6 Tunable Colloidal Crystals Immobilized in Soft Hydrogels, *RSC Smart Materials No.5, Responsive Photonic Nanostructures: Smart Nanoscale Optical Material*, 2013, 119-149, 印刷中.

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: コロイド結晶ゲル、コロイド結晶ゲルを製造する方法、および、素子

発明者: 澤田勉、豊玉彰子、金井俊光、山中淳平、伊藤研策

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 5256565 号

取得年月日: 2013 年 5 月 2 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.tkanailab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金井 俊光 (KANAI TOSHIMITSU)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 10442948