

研究課題別評価書

1. 研究課題名:

有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御

2. 氏名:

赤松謙祐

3. 研究のねらい

バルク物質とは異なる様々な興味深い性質を示す金属ナノ粒子の合成および特性評価は、既にナノテクノロジーを代表する研究分野として注目を集めており、様々な応用展開が期待されている。特に、金属ナノ粒子を高分子やセラミックス等の誘電材料中に分散させた複合材料(ナノコンポジット)は、金属ナノ粒子が有する電氣的・光学的量子サイズ効果とマトリックス材料の誘電的・機械的性質を組み合わせた機能性ハイブリッド材料として学术界、産業界を問わず様々な分野において盛んに研究が行われている。最近では厳密な構造制御を施したコンポジット材料をプラズモン導波路や超高密度磁気メモリーなどの新しい電子光学・磁気デバイスに利用しようという試みがなされつつある。

ナノ粒子個々の特性は、合成技術の発展とともに広く解析が進められているが、複合体中に高濃度に分散した集合体としての特性はほとんど明らかとなっていない。金属ナノ粒子を含むコンポジット薄膜の物性を左右する微細構造パラメータとしては、膜厚、粒子サイズ、粒子間距離が主と

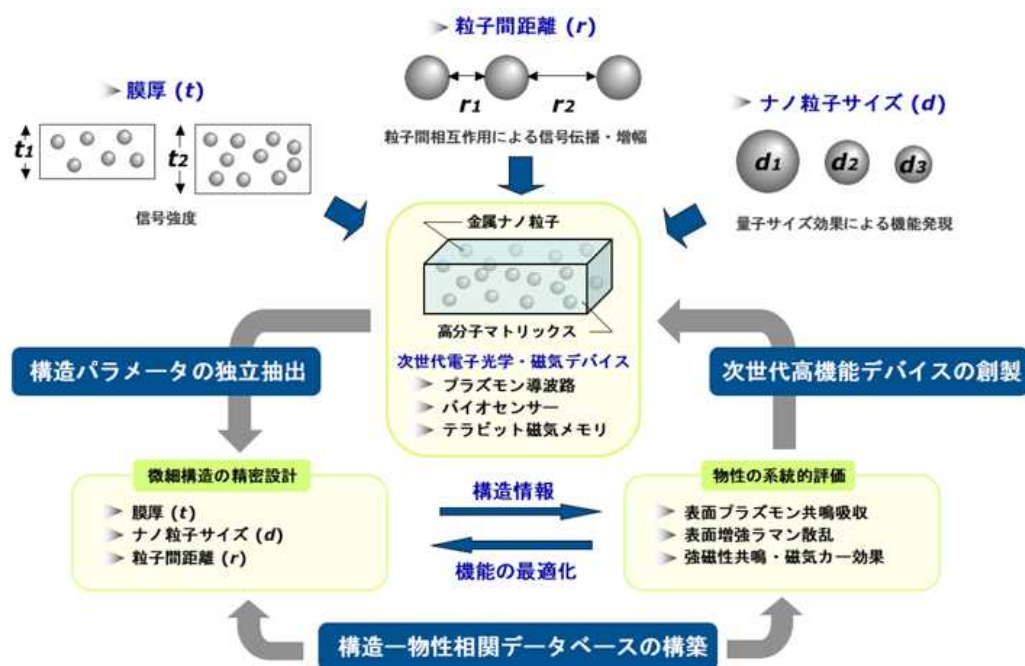


図1. 本研究「有機・無機ナノ複合体の創製と精密微細構造制御」の概略図

して挙げられる(図 1)。デバイスとしてコンポジットを利用する際には、コンポジット層の膜厚はデバイスから発信される信号強度と直接的に関係するため、厳密に制御する必要がある。また種々の金属ナノ粒子が発現する様々な電気、光学および磁氣的性質は量子サイズ効果によって支配されることから、粒子サイズのもつ重要性は大きく、サイズ分布も単分散であることが望ましい。さらに、最近ではナノ粒子が発現する物性に及ぼす粒子間相互作用の影響についても大きな関心が集まっており、粒子間距離の厳密な制御を可能とするプロセスの開発が待望されている。しかしながら個々のパラメータを独立に制御可能な合成プロセスは開発されておらず、したがって各パラメータとコンポジット材料が示す物性との相関はいまだ不明な点が多い。

以上の背景から本研究は、金属ナノ粒子が均一に分散した高分子ナノコンポジット薄膜を対象とし、膜厚、ナノ粒子サイズおよびナノ粒子間距離の3つの微細構造パラメータを“独立に”制御したナノコンポジット材料の高効率製造手法を確立するとともに、微細構造と薄膜の光学的、磁氣的性質との相関をデータベース化することによって次世代薄膜型電子光学・磁気デバイスの設計指針を提案することを目的とする。微細構造を厳密に制御して合成したコンポジットの物性を系統的に評価することで、各パラメータの効果を独立して抽出することができ、得られたデータベースを材料合成段階にフィードバックさせることで高機能デバイスのオン・デマンド設計が可能になると考えられる。具体的には、高分子フィルムの表面改質により金属イオンをドーピングした前駆体をベースに、実験条件(イオンドーピング量、還元温度など)を厳密に制御することによって微細構造を制御したナノコンポジット材料を作製し、構造の最適化を行う。微細構造を厳密に制御した薄膜から集約されたデータベースを、望みの物性を有するナノコンポジット材料の調製のための設計指針とし、異種材料の特徴を最大限に生かした次世代光学・磁気デバイスの開発を目指す。

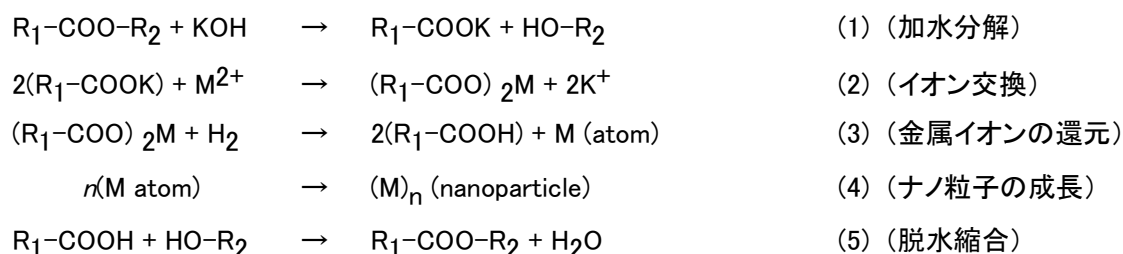
4. 研究成果

本研究では研究項目として3つのフェーズに分け、フェーズ1「粒子形成機構の解明と微細構造制御」、フェーズ2「構造—物性相関データベースの構築」およびフェーズ3「デバイスへの展開」を主題とし、応用例の希少な材料を「有用な新材料」へ進化させるべく検討を進めた。フェーズ1に関しては、全期間を通じて複合体の作製を行い、その微細構造の制御手法の確立に務めた。2年次以降フェーズ2について検討し、複合体の磁気特性および光学特性についていくつかの興味深い現象が見いだされ、構造と物性の相関に関するデータ集約を行った。フェーズ3については最終年度において、強磁性体ナノコンポジットの左手系材料への展開が期待できるデータが得られている。以下に各フェーズにおける具体的成果について述べる。

フェーズ1: 粒子形成機構の解明と微細構造制御

1. 磁性ナノコンポジットの作製と構造制御

高分子マイクロスフィアを用いて、独自に開発した化学的手法により金属イオンをドーピングし、水素還元により内部に金属ナノ粒子を析出させることに成功するとともに、形成した金属ナノ粒子のサイズおよび粒子間距離を独立に制御することに初めて成功した。まずジビニルベンゼンを主成分とするエステル共重合体スフィアを NaOH 水溶液を用いて加水分解し、イオン交換基であるカルボキシル基を形成させた。その後イオン交換反応により Ni イオンをドーピングした後、水素気流中にて加熱処理を施すことによってスフィア内部に Ni ナノ粒子を形成させた。300° C 程度の加熱処理により、スフィア内部に Ni ナノ粒子が均一に分散していることが明らかとなった(図2)。また、サイズ分布は平均粒径の 10%以下であり、比較的単分散なナノ粒子が得られている。還元プロセスは非常に単純であり、下記に2価金属を用いた場合の一般的な反応の概略を示す。



無機材料に比較して高分子マトリックスは free volume が大きいと、水素分子は容易にマトリックス内部に浸透することが可能である。ここで、水素還元を利用する利点の一つにマトリックスの構造変化が挙げられる。金属イオンの還元に伴いイオンはカルボキシル基から脱離するが、カルボキシレートアニオンは酸化によって生じたプロトンと結合しカルボキシル基となる。一般に遷移金属の場合、水素ガスによる還元温度は 150° C 以上であるので、形成したカルボキシル基は脱水縮合反応によりエステルに戻る。すなわち、加水分解反応によって一旦解裂した官能基が、ナノ粒子形成と同時に再び縮合することで、マトリックスの構造を維持したまま内部に金属ナノ粒子を析出させることが可能であり、これが本手法の最大の特徴である。

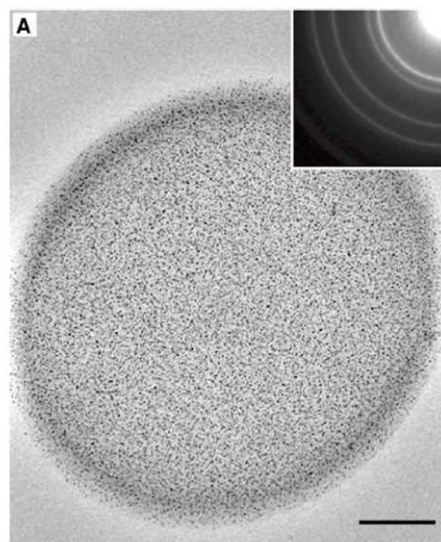


図2 Ni ナノ粒子分散高分子スフィアの断面 TEM 像 (スケール 50nm)

次に加水分解反応時間を変化させることによってイオンドーピング量を制御し、ナノ粒子形成を試み

たところ、ドーピング量の増大に伴って Ni ナノ粒子サイズは減少することが分かった。これはドーピング量の増大にともなって核発生が優先的に起こるため、サイズの小さい粒子が多量に形成したためと考えられ、本手法におけるサイズ制御法としての重要な概念となっている。ナノ粒子サイズは、導入イオン量(濃度)を変化させることにより 2~15nm の範囲で制御することができる。さらに、水素気流中で加熱を続けると Ni ナノ粒子が触媒となってマトリックスを分解し、スフィア全体の体積が収縮することが分かった。収縮に伴うナノ粒子サイズの減少はみられなかった。すなわち、Ni ナノ粒子サイズは変化しないまま濃度(体積充填率)のみが増大(平均粒子間距離は減少)することを意味しており、本研究の目的の1つであった、「ナノ粒子サイズと粒子間距離の独立制御」が可能となる手法の開発に成功した。これはすなわち、粒子サイズおよび粒子間距離が物性にどのような影響を与えるかを独立に評価できることを意味するもので、物性支配因子を明らかにする上で有用な成果であると考えられる。粒子間距離の変化は数~数十 nm であり、粒子間のカップリングが十分に起こり得る範囲での制御を可能にしている。

2. 複合フォトニック結晶の作製

本手法の3次元ナノ構造体への展開として、複合フォトニック結晶の作製と光学特性制御について検討した。SiO₂ インパースオパールをテンプレートとして、スチレン、メタクリル酸、およびジビニルベンゼン共重合体ポリマーを作製した。重合後得られた試料を HF 水溶液に浸漬することで SiO₂ を除去し、オパール型フォトニック結晶を得た。本プロセスにおいて得られたポリマーは MAA 由来のカルボキシル基を有している。そこで得られた共重合体ポリマーフォトニック結晶を室温にてアルカリ処理し、その後ポリマーを AgNO₃ 水溶液に浸漬させることで、カルボキシル基のイオン交換反応によりポリマー内へ Ag イオンのドーピングを行った。その後、試料を水素気流中で所定温度にて熱処理を行うことで Ag イオンを還元し、フォトニック結晶内に Ag ナノ粒子を析出させた。

SEM 観察の結果、得られた試料は共重合体ポリマーが規則的に配列していることが確認でき、その周期構造に由来する反射ピークを有することが明らかとなった。また熱処理前後において試

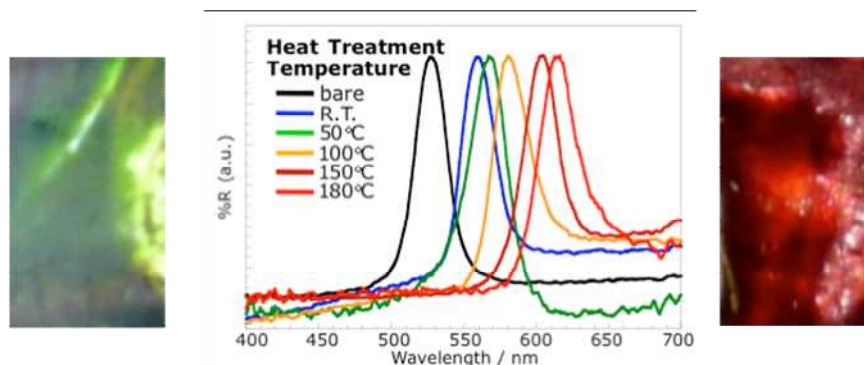


図 3 Ag ナノ粒子分散フォトニック結晶の反射スペクトル

料の周期構造に変化は見られなかった。しかしながら断面 TEM 観察を行ったところ、熱処理後の試料ではポリマー内部に Ag ナノ粒子が均一に形成していることが明らかとなった。また、熱処理温度の増加に伴い、フォトニック結晶内に形成する Ag ナノ粒子サイズが増大し、フォトニック結晶の反射ピーク波長は連続的にレッドシフトすることが明らかとなった(図3)。Ag イオンを吸着させなかった試料を加熱した場合にはフォトニック結晶の反射波長に変化は見られなかったことから、試料の反射波長はポリマー内に Ag ナノ粒子が析出し、サイズが徐々に増大することに伴った複合体の有効誘電率変化に起因すると考えられる。そこで、前述した試料と同様に得られた試料の有効誘電率をブラッグ-スネルの式より算出した結果、銀ナノ粒子形成後において、1.70(未処理)から 2.43 へと増加することが明らかとなった。本手法は、フォトニック結晶作製後に熱処理を施し金属ナノ粒子を析出させ、有効誘電率を変化させることにより反射波長を連続的にシフトさせることが可能であるという点において、従来のフォトニック結晶作製法および光学特性制御法とは大きく異なっている。また、他の金属イオン(例えば Cu^{2+} や Ni^{2+})もポリマー内部に導入することができることから、光学デバイスのみならず磁気デバイスなどへの適用の可能性を秘めている。したがって、本手法を確立することにより、現在フォトニック結晶の応用展開として期待されているオプトエレクトロニクス分野のみならず、情報産業やエネルギー産業分野へと展開できると期待される。

3. 合成高分子を用いた複合薄膜の作製

上述の成果は、各論的な複合体の合成手法の確立であり、将来的にナノコンポジット材料を有用なデバイスとして利用するためには、薄膜化およびパターニングを可能にし、かつ種々の金属ナノ粒子に対して応用可能な材料の開発が必須である。そこで精密に分子設計を行った架橋高分子を用いて、ガラス基板上に密着性に優れた薄膜を作製するプロセスについて検討し、イオン濃度、膜厚等のパラメータを任意に制御可能な高分子マトリックスを開発した。本項目ではポリメタクリル酸を主骨格とし、部分的に2重結合を有する官能基を導入し、紫外線により架橋が進行

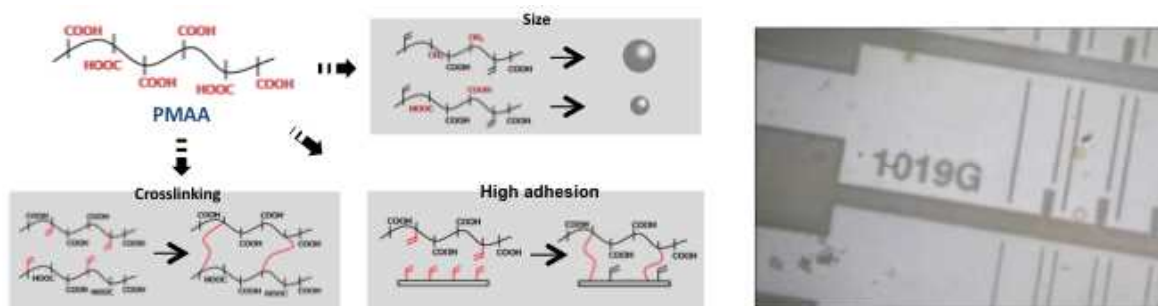


図4 汎用性高分子マトリックスの設計概念図とガラス基板上に作製したNiナノ粒子分散コンポジット薄膜の光学顕微鏡像

するマトリックスを合成した。本材料は 350° C 程度の熱処理に対して比較的安定であり、Ag, Ni, Cu などの金属イオンをドーブし、ナノ粒子を形成させることに成功した。また、カルボキシル基導入量を分子合成段階において変化させることで、ナノ粒子サイズを 2~20nm 程度の比較的広い範囲で制御できることが明らかとなっている。さらに、光マスクを用いて紫外線重合を施すことによって、微細なナノコンポジットパターンを作製可能であることが明らかとなった(図4)。以上の結果より、汎用性に優れたマトリックスの開発に成功したと考えているが、分子構造によって得られる複合体の微細構造が大きく変わることが分かっており、今後さらに合成段階での分子設計を詳細に検討する必要がある。

フェーズ2: 構造-物性相関データベースの構築

1. 磁性ナノコンポジット薄膜の磁気特性

本研究で用いた手法により、金属ナノ粒子のサイズおよび平均粒子間距離を独立に制御できることが明らかとなっており、本項目では Ni ナノ粒子が分散したポリイミド薄膜を合成し、ナノ粒子サイズの異なる試料に対して磁気特性を評価した。測定は奈良先端大学院大学の富田知志助教と共同で行った。サイズが約 5nm および 8nm の Ni ナノ粒子が分散したポリイミドを作製し、加熱時間を変化させることでそれぞれ体積充填率の異なる試料を作製した。SQUID を用いた磁気特性評価を行った結果、超常磁性による熱擾乱が抑制されるブロッキング温度が、Ni の体積充填率が増大する(ナノ粒子の平均粒子間隔は減少)とともに高温側へシフトすることが分かった。また、ナノ粒子サイズが 5nm の試料では、体積充填率が 3%~15%へと変化するに伴ってブロッキング温度は約 20K~40K へと増大した。一方、サイズが 8nm の試料では同様の体積充填率の範囲でブロッキング温度は 40K~100K へと大きく上昇し、サイズが大きいほど温度依存性が大きくなることが明らかとなった。体積充填率の増大に伴って平均粒子間距離が減少するため、磁氣的相互作用(磁気モーメントのカップリング)が顕著となり、ブロッキング温度が上昇したと考えられる。このような相互作用を含む系での磁気特性はいまだ不明な点が多く、今後さらに実験、理論両面からの検討が必要である。

2. pH 応答性マイクロゲルの作製と光学特性

本項目では、ナノコンポジットにおける微細構造の可逆制御に着目し、pH 応答性マイクロゲルを利用したコンポジットの光学特性制御を試みた。刺激応答性マイクロゲルはマイクロリアクターやドラッグデリバリーシステムの基盤材料としての利用が注目され、最近では金属ナノ粒子を担持した複合マイクロゲルを新規触媒反応系の構築に利用する試みや、ナノ粒子をプローブとしたセンサー材料の開発が進められつつある。本研究では、ナノ粒子を担持した複合マイクロゲルの高機能化をめざし、金属イオンをドーブした前駆体を利用して pH 応答性マイクロゲル表面に金ナノ粒

子を析出させる手法を確立した。

ポリビニルピリジン（PVP）を主骨格とする架橋高分子マイクロゲルを乳化重合により作製し、塩化金酸水溶液と混合することにより金イオンをドープした前駆体試料を作製した。マイクロゲル作製は、大阪工業大学の藤井秀司講師と共同で行った。得られた前駆体をジメチルアミンボラン水溶液と混合したところ、ゲル表面に金ナノ粒子が析出することが明らかとなった（図5）。また金イオンの還元速度を増大させると、析出する金ナノ粒子のサイズが減少することが明らかとなった。これは前述の、マイクロスフィアの系と同様に、還元速度の増大に伴って核発生が優先的に起こったためであると考えられる。金ナノ粒子のサイズは8～30nm程度の範囲で制御可能であり、比較的単分散性に優れたナノ粒子が得られた。断面観察の結果、金ナノ粒子はゲル表面に析出していたことから、ゲル表面で起こる還元反応に伴い内部に存在する金イオンが表面に拡散し、粒成長していると考えられる。金ナノ粒子は表面のみに担持されているため、ゲルの機能は維持されている。そこで pH 変化によるゲルの体積収縮・膨潤にともなうゲルの光吸収特性を評価したところ、pH 減少によるゲルの膨

潤に伴い金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収波長はレッドシフトし、pH 変化に
応答して可逆的にシフトすることが明らかとなった。本成果は金ナノ粒子を表面にのみ析出させることにより、体積の3次元的变化を粒子間距離の2次元的变化に対応させ、可逆的变化を可能にしたという点で興味深い。

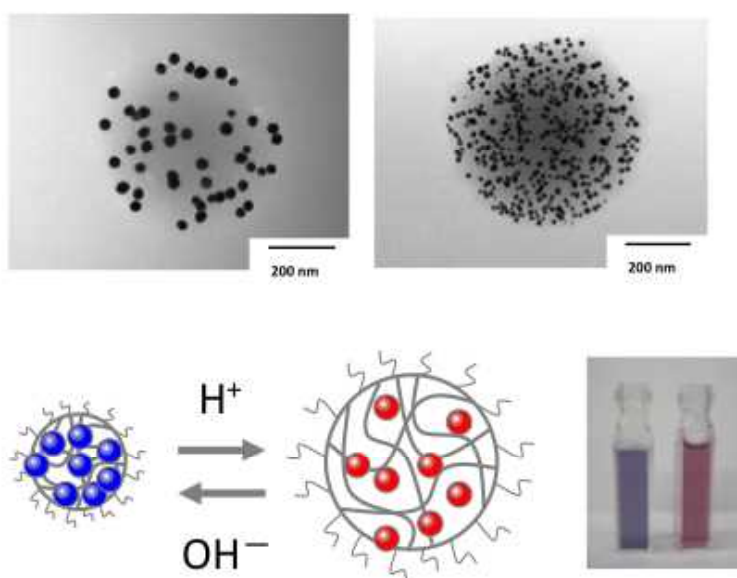


図5 Au ナノ粒子を析出させた pH 応答性マイクロゲルの TEM 像 （左上）サイズ 30nm （右上）サイズ 10nm

フェーズ3: デバイスへの展開

本項目では主として左手系メタマテリアル（Left-Handed Materials）の実現に向け、誘電率および透磁率が同時に負となる材料をナノ粒子分散コンポジットを用いて開発することを目的とした。本項目は奈良先端大学院大学の富田知志助教と共同で行った。磁性ナノ粒子分散高分子スフィ

アを大量合成し、磁場中でのマイクロ波に対する応答性について評価したところ、高周波領域において強磁性共鳴を示すデータが得られた。今後さらにコンポジットの微細構造を最適化すれば、実材料において左手系材料が実現できる可能性を示唆している。

5. 自己評価

本研究課題では、クリアすべき研究項目を3つに分け目標を設定し、研究を遂行した。よって、得られた成果を元にそれぞれの目標達成率のおおよそを示したい。

フェーズ1「粒子形成機構の解明と微細構造制御」に関しては、複合スフィアにおけるナノ粒子のサイズおよび充填率の独立精密制御、ナノ粒子析出によるフォトニック結晶の反射波長制御、およびイオン濃度、膜厚等のパラメータを任意に制御可能な高分子マトリックスの開発、にそれぞれ成功した。フェーズ1における目的である「ナノ粒子形成機構の解明」については、化学反応機構を明らかにすることができた。「微細構造の独立制御」に関しては、用いた各材料それぞれでマトリックスの化学構造や実験条件が異なっているが、材料の特性を把握することで構造パラメータの精密な制御が可能となったことから、フェーズ1に設定した課題については100%達成できたと考えている。しかしながら、汎用性に優れた高分子マトリックスの開発に関しては、当初目標としては2年目には試作材料が合成できる予定であったが最終年度になっており、この点は今後の展開に生かしたい。

フェーズ2「構造-物性相関データベースの構築」に関しては、磁性ナノ粒子のブロッキング温度とサイズおよび体積充填率の相関、および刺激応答性ナノコンポジットにおけるサイズおよび体積充填率の変化に伴う光学特性の可逆制御、に成功している。磁性ナノ粒子におけるブロッキング温度と、金属ナノ粒子における表面プラズモン共鳴吸収の2つの物性に特化した成果であるが、それぞれ各論としては物性予測が可能になったと考えており、特にサイズや粒子間距離のわずかな変化(1nm以下)が物性値に大きく影響することが明らかとなった点は意義深い。しかし、やるべきことはまだ残されているため、達成率は60%であると考えている。特に、理論計算との比較は重要である。通常ナノ粒子分散系の物性には粒子配置などの規則性が仮定として導入されているが、実際の試料は粒子がランダムに配置した構造となっており、ランダム性を導入した理論との比較は興味深い。

フェーズ3「デバイスへの展開」に関しては、実材料としての左手系マテリアルの開発を目指し、磁性ナノ粒子分散複合体に関して研究を進め、マイクロ波透過実験において強磁性共鳴を示唆するデータが得られるところまでは達成できた。しかし、シグナルが非常に弱く、実験系の確立にも課題が残されていることから、現時点での達成率は30%程度であるといわざるを得ない。材料の探索からの見直しが必要であると考えており、今後も継続して研究していきたいと考えている。

本研究の成果により、イオンをドーピングした高分子前駆体を用いる本手法において、固相還元反

応におけるいくつかの興味深い現象が見いだされ、構造を厳密に規制した材料に基づく物理緒量および理論の検証が可能になりつつあると考えている。

6. 研究総括の見解

高分子マイクロスフィアを用いて、加水分解とイオン交換反応による独自の化学的手法に基づいて金属イオンをドーブし、引き続く水素還元により金属ナノ粒子を析出させることで、金属ナノ粒子のサイズと粒子間距離を独立に制御できうる手法の開発に初めて成功した。これは粒子サイズと粒子間距離の物性を独立に評価できることを意味し、物性因子を明らかにする上での有用な成果であり、高く評価できる。またこれにより当初の基本的な目標は十分に達成された。さらにナノコンポジットの左手系材料に関する興味あるデータも得られ、今後の展開も期待できる。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. S. Tomita, P. E. Jonson, K. Akamatsu, H. Nawafune, and H. Takayama
“Controlled magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in polyimide films”
PRB, 76, 174432(1-6), 2007
2. K. Akamatsu, S. Adachi, T. Tsuruoka, S. Ikeda, S. Tomita, and H. Nawafune
“Nanocomposite Polymeric Microspheres Containing Ni Nanoparticles with Controlled Microstructures” *Chem. Mater.*, 20, 3042-3047, 2008
3. K. Akamatsu, M. Shimada, T. Tsuruoka, H. Nawafune, S. Fujii, and Y. Nakamura
“Synthesis of pH-Responsive Nanocomposite Microgels with Size-Controlled Gold Nanoparticles from Ion-Doped, Lightly Cross-Linked Poly(vinylpyridine)” *Langmuir*, 26, 1254-1259, 2010

②受賞

表面技術協会進歩賞 受賞(2007年2月)

③著書

[総説・解説]

1. 赤松謙祐、縄舟秀美、富田知志
「金属粒子分散ハイブリッド材料の創製」
技術総合誌 OHM、Headline Review, 8, 8, 2008
2. 鶴岡孝章、熊崎祥太、縄舟秀美、赤松謙祐
「金属ナノ粒子／ポリマー複合体フォトニック結晶の作製」

ケミカルエンジニアリング、54, 49, 2009

④学会発表

[招待、依頼講演]

1. K. Akamatsu

“ Chemical Route to Synthesize Metal/Polymer Nanocomposites with Controlled Microstructures ” (招待講演)

3rd International Workshop on Polymer/ Metal Nanocomposites、2007 年 10 月

2. 赤松謙祐

「磁性ナノ粒子を機能性ユニットとしたナノ構造材料の創製」(依頼講演)

日本材料学会第31回材料講習会「ナノ材料最前線」、2008 年 11 月

3. 赤松謙祐

「無機・有機ハイブリッド粒子の合成とナノ構造制御」(依頼講演)

表面科学技術研究会 2010、2010 年 1 月

4. 赤松謙祐

「金属ナノ粒子分散複合体の精密合成と機能」(依頼講演)

日本化学会第 90 春季年会特別企画、2010 年 3 月

[学会口頭発表]

1. 赤松謙祐、足立智史、縄舟秀美、富田知志

「磁性金属ナノ粒子分散高分子微粒子の作製と微細構造制御」

日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月

2. 鶴岡孝章、足立智史、赤松謙祐、縄舟秀美、富田知志

「Ni ナノ粒子分散高分子微粒子の作製と微細構造制御」

第 60 回コロイドおよび界面化学討論会、2007 年 9 月

3. 赤松謙祐、嶋田恵、青方友哉、鶴岡孝章、縄舟秀美、藤井秀司

「pH 応答性マイクロゲル表面における金ナノ粒子形成とサイズ制御」

日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月

4. K. Akamatsu, M. Shimada, T. Tsuruoka, H. Nawafune, and Syuji Fujii

“Controlling Surface Plasmon Absorption of pH-responsive Microgels with Size-Controlled Gold Nanoparticles”

XXII nd IUPAC Symposium on photochemistry、2008 年 7 月

5. K. Akamatsu, S. Adachi, T. Tsuruoka, S. Ikeda, H. Nawafune, S. Tomita

“Formation and Size Control of Magnetic Nanoparticles in Polymeric Matrix”

2009 MRS Fall Meeting、2008 年 12 月

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. 富田知志、赤松謙祐、八代晴彦、三俣千春

「強磁性金属ナノコンポジットを用いた左手系メタマテリアル」

応用物理、6, 523, 2009