

論文の内容の要旨

論文題目 Two-Dimensional Fine Particle Arrays as Functional Materials
(和訳 機能性材料としての二次元微粒子アレイの基礎と応用)

氏名 松下祥子

1. 緒言

粒径数十 nm から数十 μm の球状微粒子またはタンパク質が固体基板上に二次元に配列した材料は微粒子アレイと呼ばれ、毛管力と表面張力により自己集積的に作られることから、人工蛋白集積のモデルとして研究されてきた。本研究では、微粒子アレイの粒径を活かした生物分野以外の工学的応用展開を試みた。一つはフォトニック結晶としてのマイクロスコピックなアプローチ、そしてもう一つは微粒子アレイをテンプレートとしたマイクロスコピック構造体の作製である。

2. フォトニック結晶としてのマイクロスコピックなアプローチ

誘電率の異なる二つの材料が周期的に配列した材料はフォトニック結晶と呼ばれ、光子を操る材料として精力的に研究が行われている。本研究では微粒子と空気の周期構造体である微粒子アレイをフォトニック結晶として用いる事を考えた。

2.1. 蛍光微粒子を含んだ微粒子アレイのパターン調整とフラクタル次元を用いた分散性評価

アプローチとして、まず、アレイ内にマイクロ光源を導入する事を検討した。すなわち、光源として蛍光ポリスチレン微粒子を含んだポリスチレン微粒子アレイの作製である。微粒子アレイの研究は集積理論こそほぼ確立しているが、現状では単一の微粒子アレイに関する報告しかなく、二種類の粒子が混合した微粒子アレイの作成はされていない。この場合、一般にはアレイの原料であるサスペンション中で同種粒子同士がドメインを形成して固まってアレイ中で分散性の悪い膜となり、光源による機能の発現を最大限に生かせない事が予想される。そ

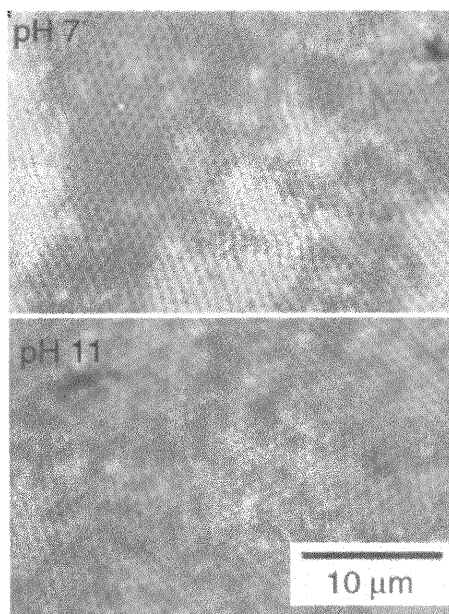


図1 蛍光微粒子を含んだ微粒子アレイの光学顕微鏡像。緑色に観察されるのが蛍光微粒子

こでまず分散性の良い複合微粒子アレイ作製を目標とした。二種の微粒子として蛍光およびカルボキシル基を付加したポリスチレン微粒子を用い、サスペンションの pH を一定にし粒子数を変化させたものおよび粒子数比を一定にしサスペンションの pH を変化させたものを用意した。分散性の数値的指標として新たにフラクタル次元を導入した。フラクタル次元のみでは正確な分散性の評価はできないが、占有面積と組み合わせる事によりある程度の評価が得られる事が分かった。作製したアレイの光学顕微鏡像のフラクタル次元を計測したところ、粒子数比が大きく開いたアレイおよび pH 8 以上のアレイで、目的とした分散性のよいアレイが得られた(図 1 pH 11)。

2.2. アレイ内の蛍光伝播を利用したパッキング情報の提示

アレイ内部に組み込んだ光源から、さまざまな情報を得る事が出来た。微粒子アレイをフォトニック結晶として考えた場合立方最密充填(fcc)が望ましいが、それまではどのドメインが fcc でどのドメインが六方最密充填(hcp)との判別がつかず、フォトニック材料学的見地から問題になっていた。しかし、光源から伝播する光のパターンを観察する事で、初めて充填情報を得る事が出来た。三層構造の微粒子アレイの蛍光顕微鏡像(図 2a)で、単一に最も明るく観察されるのは第 3 層目に存在する蛍光微粒子の、三点が三角形を構成しているのは第二層目に存在する蛍光微粒子の、そして六点で構成される三角形および 7 点で構成される六角形は第一層目に存在する蛍光微粒子からの伝播パターンである。through-focusing 観察により六点で構成される三角形が fcc 内の、7 点で構成される六角形が hcp 内のパターンである事が確認された。

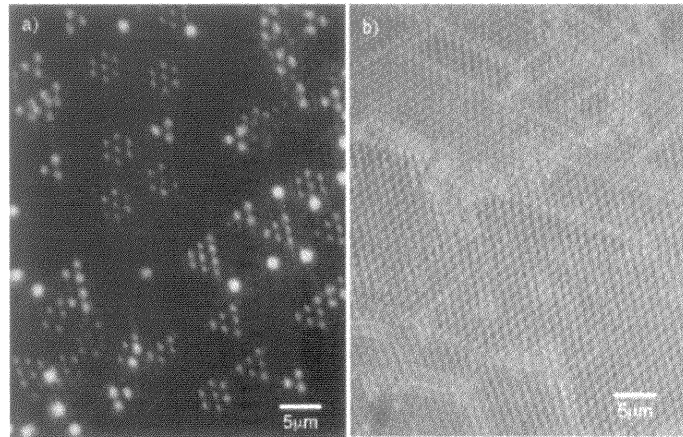


図 2 分散性の良い複合微粒子アレイ 3 層の蛍光顕微鏡像(a)と微分干渉顕微鏡像(b)

through-focusing 観察により六点で構成される三角形が fcc 内の、7 点で構成される六角形が hcp 内のパターンである事が確認された。

2.3. アレイ内に存在する光のモードの検討

この光の伝播は一層のみでも確認できる。ポリスチレンと空気ではポリスチレンの方が屈折率が大きいので、ポリスチレン内で発光した光はポリスチレン内部を選択的に伝播する。その結果、微粒子アレイ内部を微粒子が接している六方向に異方性を持って伝播することになる(図 3a)。この異方性は幾何光学的な光回路の構築(加算性、スイッチ機能、点欠陥への光の導入)に使える事が三種複合微粒子アレイの作製および蛍光顕微鏡観察により示された。

ここで観察される光の伝播は、アレイ内の発光波長および微粒子の粒径で決まる規格周波数 ω に依存する。 $\omega > 1$ 、すなわち微粒子の粒径が発光波長よりも大きい場合は前述した幾何光学的な光の伝播が観察される(図 3a)。 ω の値が徐々に小さくなり 1 以下、すなわち粒径が光の波長と同程度もしくはそれ以下になると、幾何光学的な微粒子に沿った伝播は減少し、一方で微粒子間にぼやけた光の散乱が確認される(図 3c)。ここで観察される散乱光は微粒子表面に伝わった近接場光が微粒子間に散乱された、すなわち隣接した微粒子がプローブの役目を果たして観察されたと解釈される。フォトニック結晶の持つ特異な光学的特性は近接場光の共鳴によるものであるから、結晶内の近接場光の状態が観察できた事は非常に有意義である。

また、理論的見地から推定された「共鳴の起きる規格周波数」と「共鳴の起きない規格周波数」で近

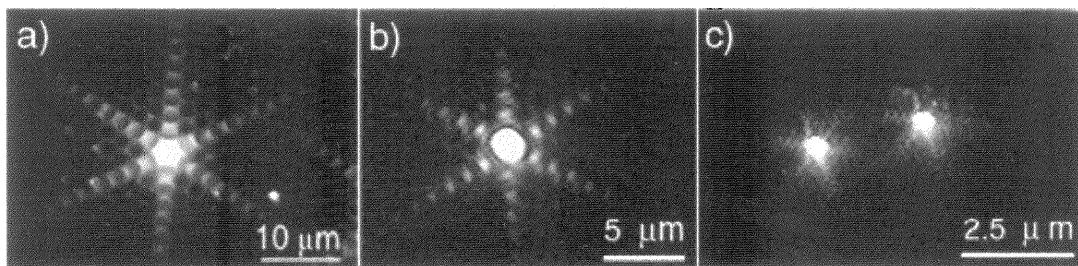


図 3 蛍光微粒子(発光波長 540 nm)を含んだ微粒子アレイ単層の蛍光顕微鏡像。粒径 3 μm (a)、1 μm (b)、0.5 μm (c)。

接場光の存在状態が異なり、理論的に言われていた近接場光の存在できない結晶方向を可視化する事も試みた。

2.4. 微粒子アレイのフリースタANDING化

微粒子アレイは溶液の表面張力と毛管力を利用して固体基板上に作製される。しかし、光のモードを考慮したとき、微粒子が基板に接触していると基板と結合する光のモードが邪魔をして理論計算とずれが生じる。そこでフリースタANDINGな微粒子アレイの作製を試みた。フリースタANDING化するためには、微粒子と微粒子が結合している必要がある。微粒子アレイの作成はサスペンションと基板にできるメニスカスを利用するが、このメニスカスを微粒子間を結合する場を選んだ。アミノ基を修飾した微粒子サスペンションにアミノ基同士を結合する光反応試薬を混入し、メニスカスのみに試薬が反応する波長の光を照射しながらアレイを製膜した。その結果、4層以上の微粒子アレイをフリースタANDING化する事が出来た。

3. 微粒子アレイをテンプレートとしたマイクロスコピック構造体の作製

微粒子アレイに利用できる材料は単分散な微粒子である必要があり、そのためポリスチレン微粒子以外の材料は現状では使用できない。しかし微粒子アレイが利用できるマイクロ・サブマイクロ領域はフォトニック結晶のみならずマイクロ化学・高効率触媒などへの応用も期待される。そこで、微粒子アレイをテンプレートとして他の周期構造体の作製を試みた。

3.1. 酸化チタン周期構造体の作製と光酸化還元能の確認

酸化チタンは高い誘電率を持ちフォトニック結晶として有効なだけでなく、光照射により酸化還元反応を起こす事が出来る材料である。そこで、シリカ微粒子アレイ上にスプレーパイロリシス法で酸化チタンを吹き付け、その後フッ化水素でシリカ微粒子を取り除き、酸化チタンのマイクロ・サブマイクロセルを作製した。それまでシリカ微粒子は吸水性が高くアレイ化しにくいという欠点があったが、基板の接触角などを化学的・物理的に制御する事によりテンプレートとして十分なものが得られた。作製したマイクロ・サブマイクロ酸化チタンセルは光酸化還元活性を有することがわかった。またこの研究の過程で、電子顕微鏡の電子線により酸化チタンの光酸化還元能が失われる事、それらは酸化チタン膜の厚さ(ここではセルの壁の厚さ)に依存する事を明らかにした。この半導体中空球構造体は理論的にフォトニック結晶の特性が強くなる材料として注目されている。

3.2. ダイヤモンド周期構造体の作製

ダイヤモンドは酸化チタン同様高い誘電率を持つだけでなく、特に半導体ダイヤモンドは広いバンドギャップを有し、その微小構造はエミッター材料として高く期待されている。シリカ微粒子アレイをシリコン基板またはダイヤモンド上に作成し、化学気相成長法ならびに酸素プラズマエッチングを利用して2種類のダイヤモンド周期構造体を得る事が出来た。一つは中空球が二次元に並んだ形状を、もう一つは柱が並んだ形状を持つ。前者はフォトニック結晶、および電気化学マイクロセルとして、後者は特に柱の底面が平らである事からエミッター材料として強く期待できる。

3.3. フォトニック結晶+エレクトロクロミック材料

フォトニック結晶は、条件により、ある波長を持つ光が存在できないフォトニックバンドという特異な光学特性を持つ。このバンドの開閉は光デバイス化にあたって重要と思われるが、現在のところ報告はない。本研究はエレクトロクロミック材料との複合化により電気化学的にバンドの開閉を行う事を考えた。すなわち、フォトニックバンド内にエレクトロクロミック材料が発色する波長を設定し、無色時にはフォトニックバンドによる光の抑制を、発色時にはエレクトロクロミック材料による光の吸収を促すのである。そのために二次元微粒子アレイを規則構造のテンプレートとして用い、エレクトロクロミック材料としてプルシアンブルーを電極上に電析析出させた。

このポリスチレン-プルシアンブルー複合体修飾電極を弱酸性電解液に浸漬し、電位-0.4Vまたは

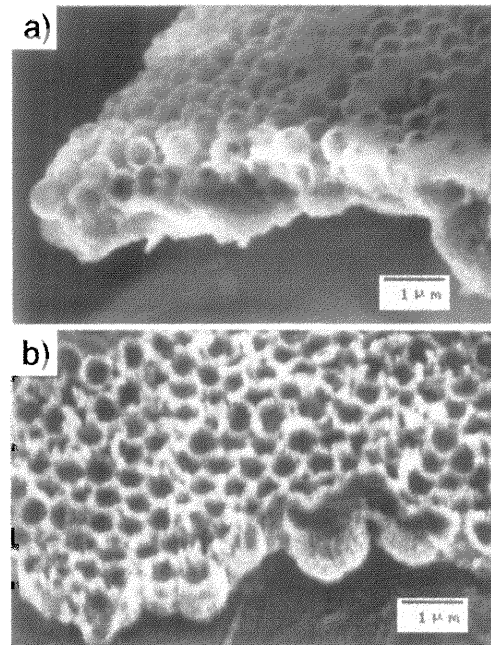


図4 酸化チタンマイクロセルの電子顕微鏡写真

+0.7V vs. Ag/AgCl を印加すると、アレイの存在する部分、しない部分双方で酸化側では農青色、還元側では透明となることが確認できた。本構造体をフォトニック結晶として考えた場合、規則構造を構成する材料の誘電率差が大きい事が重要だが、ポリスチレンとプルシアンブルーの誘電率差はごくわずかである。そこで、プルシアンブルーと空気から成る規則構造体の構成を試みた。ポリスチレン-プルシアンブルー複合体をトルエン中で処理するとポリスチレン微粒子が溶解し、プルシアンブルーのみの規則構造表面が電極上に作製できた。