高分子配向薄膜を被覆した流路による金ナノ粒子チェーンの形成[†]

登 阪 雅 聡* 市 田 順 寛** 中 沖 隆 彦**

Formation of Gold Nanoparticle Chains in a Flow Cell Coated with Oriented Polymer Thin Films

by

Masatoshi TOSAKA*, Norihiro ICHIDA** and Takahiko NAKAOKI**

Gold nanoparticle chains are expected to be one of novel photonics materials in the next generation. We previously reported the formation of the gold nanoparticle chains from a colloidal gold solution on a glass substrate coated with oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE). According to the proposed formation mechanism, some requisite conditions for the fabrication of the gold nanoparticle chains were extracted. In this study, the requisite conditions were reproduced in a flow cell using a glass slide with the oriented thin layers of PTFE. By applying temperature gradient to the cell and injecting a colloidal gold solution, a continuous flow was induced in the cell. By this method, the gold nanoparticle chains were successfully formed over the wider area compared to the previous reports. The gold nanoparticle chains were mostly located in the regions where the PTFE thin films were peeled off from the glass substrate. It was suspected that the negatively-charged gold nanoparticles could be electrostatically adsorbed on the glass surface owing to the positive contact charging of the glass slide after the peeling of the PTFE films.

Key words: Flow-induced aggregation, Dichroism, Surface plasmon, Zeta potential, Contact charging

1 緒 言

金属ナノ粒子に光が作用すると、ナノ粒子内の空間に拘束された自由電子が光の電場と共鳴して、表面近傍に増幅された局在電場が発生する。複数の金属ナノ粒子が隣接する場合には、粒子間の共鳴作用により、一層強い増幅電場が形成される。また、連続的に金属ナノ粒子が並んだ構造（ナノ粒子チェーン）は次々と局在電場を伝搬していくため、光導波路としても作用する。¹⁾こうした性質から、金属のナノ粒子チェーンは色素増感光電池の高性能化や光コンピュータの高速化をもたらす次世代フォトニクス材料として、大きな期待を集めている。²⁾

金属ナノ粒子チェーンの光特性を利用するには、ナノ粒子の配列・集積構造を精密に制御する必要がある。微粒子の集積構造を制御する手法として、近年、自己組織化が注目を浴びている。特に球形の粒子を集積させて2次元あるいは3次元の「結晶」を形成する手法については、多くの報告がある。^{2), 3)}しかし、この様に多方向に接点を持つ充填様式では電場の強度が分散し、十分な増幅作用が得られない。また、一義的な光信号の伝搬も困難である。従って金属ナノ粒子を高性能なフォトニクス材料として利用するためには、一方向に並んだナノ粒子チェーンを形成する必要がある。この様な目的にかなう金属ナノ粒子チェーンを作製する場合、これまでは電子線リソグラフィなど多くの時間と費用をかける手法に頼らざるを得ず、簡便かつ安価な作製法を確立することが課題であった。

我々は以前の研究において、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の配向膜を形成したガラス基板上で高分子などの希薄溶液が蒸発する際、配向したナノロッドが形成される現象を発見した。⁴⁾さらに、金コロイド溶液からは金ナノ粒子チェーンが形成される事を見出し、⁵⁾その機構について検討を行った。⁶⁾

本研究では、前報⁶⁾で述べた金ナノ粒子チェーン形成機構の確認と制御を目的に、PTFE 配向膜を形成したガラス基板を用いて流路を作製し、一方向に並んだ金ナノ粒子チェーン形成のスケールアップを試みた。

2 実験方法

2・1 金ナノ粒子チェーン形成の原理⁶⁾

本研究で問題とする金ナノ粒子チェーンは、PTFE 膜の配向に対して垂直方向に伸びる様に、溶液中で形成される。構造形成の主要なドライビングフォースは、はく離した PTFE 膜とガラス基板の間に誘起される流動パターンであると考えられる。この時、巨視的な流動方向は PTFE 薄膜の配向と平行である。金コロイド粒子は負に帯電しているので互いに反発して水中に分散しているが、ある程度接近すると Van der Waals 引力が静電斥力を上回り、互いに凝集する性質を持つ。溶液が蒸発して濃縮すると粒子が相互に接近するため、この凝集力が発現する。濃縮と同時に上記流動の影響を受けると、1次元の配列、即ちナノ粒子チェーンが形成される。

さて、この様にしてナノ粒子チェーンが形成されても、固定されていなければ流動の終端まで流されてしまい、

[†] 原稿受理 平成 22 年 4 月 26 日 Received Apr. 26, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄, Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. Gokasho, Uji, 611-0011

** 龍谷大学理工学部 〒520-2194 大津市瀬田大江町, Facul. Sci. Tech., Ryukoku Univ., Seta, Otsu, 520-2194

単なる集積物になってしまう。実際にはナノ粒子チェーンはスライドガラス基板の特定の位置に固定されているので、両者の間に何らかの結合力が働いていると考えられる。この結合力の起源は PTFE 薄膜の存在に関係すると考えられるが、その詳細については後ほど議論する。

2・2 PTFE 配向膜を用いたセルの作製

前報⁶⁾と同様にして、洗浄した光学顕微鏡用スライドガラス表面に PTFE ロッドを擦りつけて PTFE 配向薄膜を作製した。その際、スライドガラスの温度は 300℃、PTFE ロッドの押付け圧力は 30MPa、掻引速度は 18cm/s とした。別途、同じ大きさのスライドガラスを準備し、上記の PTFE コート済みスライドガラスに少しずらせて重ね、四隅の開放したセルを作製した (Fig. 1 参照)。セルのギャップ厚は測定できなかったが、干渉色の様子から 300 ~ 500nm 程度だと推測される。

2・3 ナノ粒子チェーン試料の作製

金コロイド溶液として British Biocell 製 EMGC5, EMGC15, EMGC50, EMGC100 および EMGC200 (各々平均粒径が 5nm, 15nm, 50nm, 100nm および 200nm) を用いた。いずれの溶液も濃度は 0.01wt% である。各々、溶液中にイオン交換樹脂を 24 時間以上投入して脱塩処理した後、実験に用いた。Fig. 1 に示すように、温度勾配を付けたホットプレート (コフラーベンチ) 上に前項で作製したセルを置いた。低温側 (約 65℃) に設けたスライドガラスの隙間付近に金コロイド溶液を滴下し、毛細管現象によりセル内へ流入させた。溶液は PTFE の配向に沿って高温側 (約 110℃) へ流れるが、その間に解放された四隅から水分が蒸発して濃縮される。蒸発分を補うよう低温側から液滴を供給することにより、セル内に連続的なせん断流動 (Poiseuille 流) 場を形成した。こうして、巨視的には PTFE の配向に平行な流れを形成しつつ溶液を濃縮する事で金ナノ粒子チェーンを形成し、なおかつ PTFE 薄膜の存在によってナノ粒子チェーンをガラス表面に固定するという条件を再現した。所定量 (500 μ l) の金コロイド溶液を流入させた後、セルを解体して偏光顕微鏡で観察することにより、金ナノ粒子チェーンの形成状態を調べた。セルのギャップ厚と流路の幅、および所定量の溶液を流入するのに要した時間から見積もとると、流速は 1 ~ 3km/h 程度である。

Fig. 1 Schematic representation of the experimental setting.

2・4 光学顕微鏡観察

金ナノ粒子チェーンが形成されると、チェーンに平行および垂直な振動電場を持つ光に対して異なる共鳴作用を示すため、吸光度の違い (二色性) が生じる。その結果、クロスニコル下で観察すると、45° 配向を極大として通過する光が生じる。⁹⁾この特性を利用して、偏光顕微鏡を用い、金ナノ粒子がチェーン状に並んでいる部分を特定した。

また、落射照明による反射像を光学顕微鏡で観察し、金ナノ粒子の付着状態を評価した。この場合は配列の有無に関わらず、ナノ粒子の付着した部分が明るいコントラストとして観察された。

2・5 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

スライドガラス上のナノ粒子チェーン試料にカーボン蒸着を行い、レプリカ法によりガラスから剥ぎ取って TEM 試料を作製した。観察は加速電圧 200kV で行った。

2・6 ゼータ電位測定

未処理および脱塩処理済みの EMGC50 のゼータ電位を測定した。また、ポリスチレンラテックスをモニター粒子として用い、未処理および PTFE コート済みスライドガラス表面のゼータ電位も測定した。

3 実験結果および考察

3・1 平均粒径への依存性

Fig. 2 に、様々な平均粒径の金コロイド溶液から形成されたナノ粒子チェーンの偏光顕微鏡像を示す。矢印で示された方向に走る明るい筋は PTFE 配向薄膜であり、それに対してほぼ垂直な線状構造が金ナノ粒子チェーンである。この図に示すように、いずれの平均粒径の金コロイド溶液からも、セル内での流動により金ナノ粒子チェーンが形成された。特に平均粒径が 50 ~ 100nm の金コロイド溶液からは比較的広い領域に金ナノ粒子チェーンが形成されていた。逆に、平均粒径がその範囲から外れるほど、形成される領域は小さくなった。こうした粒径依存性には異なった二つの要因が考えられる。金コロイド粒子間の凝集力は Van der Waals 引力に起因すると考えられるが、その強さは粒子の質量に依存する。平均粒径の小さな金ナノ粒子では Van der Waals 引力が相対的に弱いので、凝集力が不足したのだと説明できる。一方、平均粒径の大きな金ナノ粒子では十分な凝集力が働くものの、金コロイド粒子の数密度はかなり低い。そのため、ナノ粒子チェーンの数も少なくなったのであろう。

さて、前報⁶⁾では金コロイド溶液を PTFE 基板上へ単に滴下して蒸発させただけであった。その結果、金ナノ粒子チェーンが形成された領域は PTFE の配向に沿って数百ミクロン程度であった。一方、今回のセルを用いた方法では PTFE に対して平行方向に数ミリの長さ、直交方向には数箇所の領域に金ナノ粒子チェーンが形成された。このことから、スケールアップに成功したと言える。

3・2 金ナノ粒子チェーンの配置

Fig. 2 において、矢印で示された方向に走る明るい筋は PTFE 配向薄膜である。この薄膜がはく離しスライドガラス表面がむき出しになっている領域に、特異的に金

Fig. 2 Polarizing microscopy images of the specimens prepared in the cell. The arrow indicates the orientation of the PTFE film. The discontinuous bright lines elongated perpendicularly to the arrow are the gold nanoparticle chains. The average diameters of the colloidal particles are (a) 5nm, (b) 15nm, (c) 50nm, (d) 100nm, (e) 150nm and (f) 200nm.

ナノ粒子チェーンが形成されている。さらによく観察すると、金ナノ粒子はPTFE薄膜の境界付近に最も多く付着し、そこから離れるほど減少する傾向がある。そこで、粒子の付着状態を解析するため落射照明による反射像の解析を行った。Fig. 3aは平均粒径50nmの金コロイド溶液を用いて作製した試料の反射像である。この場合、金ナノ粒子が付着した位置の輝度値が高くなっている。そこで、画像処理によりPTFE薄膜の配向に沿って輝度値を積算し、PTFE薄膜の境界からの距離と付着粒子量の関係性を評価した。Fig. 3bは、Fig. 3aに示した領域の輝度積算値を示す。スライドガラスが露出した領域において、金粒子の付着量はPTFE薄膜の境界付近に極大を持ち、そこから離れるにつれてほぼ線形に減少している。この結果は、金ナノ粒子を基盤に固定する力が、スライドガラスとPTFE薄膜の両方に関係する何らかの作用によってもたらされている事を示唆している。

3・3 スライドガラス基板への固定

マイクロメートルオーダーの粒径を持つコロイド粒子は、せん断流動により1程度のフラクタル次元を持つ凝集体を形成することが知られている。^{7)~9)}金ナノ粒子も同様な原理で鎖状に配列すると考えられるが、単に配列しただけではセルの末端まで押し流されてしまう。しかしながら前報⁶⁾で示したように、金ナノ粒子チェーンはスライドガラス基板への固定された位置に発生し、そこで生長している。従って、スライドガラス基板と金ナノ粒子チェーンの間を固定する何らかの結合力が存在しているはずである。本報の実験以外に、PTFEコートしていないスライドガラスを用いて同様な実験を行った場合には、金ナノ粒子チェーンは観察されなかった。この事か

Fig. 3 Adsorption of gold nanoparticles. (a) Epi-illumination reflection microscopy image of the specimen prepared using EMGC50. The arrow indicates the orientation of the PTFE film. (b) Intensity distribution of the image in (a) integrated along the longitudinal direction. The arrow indicates the region where the glass surface is exposed.

Fig. 4 TEM image of the gold nanoparticle chains prepared using EMGC50. The broken line indicates the edge of the PTFE film.

ら, スライドガラス基板と金ナノ粒子チェーンの結合力には PTFE の存在が関与していると考えらるべきであろう。

さて, それでは PTFE 分子が直接金ナノ粒子チェーンとスライドガラス基板を結合させているのだろうか? これまでの TEM 観察 (例えば Fig. 4) において, 金ナノ粒子をスライドガラス基板に拘束しているような PTFE の構造は全く観察されていない。むしろ, 金ナノ粒子は PTFE 薄膜を避けるように付着している (Fig. 2 および Fig. 3a 参照)。

今のところ, スライドガラス基板と金ナノ粒子チェーンの間の結合力は特定されていないが, 有力な候補として静電気が考えられる。Table 1 に EMGC50 およびスライドガラス基板のゼータ電位測定結果を示す。この表に示すように, 金コロイド粒子, 未処理スライドガラス基板, および PTFE コートしたスライドガラス基板のいずれも負に帯電しているため, そのままでは相互に反発する。しかしながら, PTFE とガラスが摩擦あるいははく離して発生する静電気において, PTFE は負に, ガラスは正に強く帯電する事が知られている。¹⁰⁾ 即ち, セル内に金コロイド溶液を流入させた際, スライドガラス基板から PTFE 配向膜がはく離した部分ではスライドガラス基板に強い正の電荷が発生し, 表面が負に帯電した金ナノ粒子チェーンが吸着固定されるのだと推測される。Fig. 3b に示すように金ナノ粒子の付着量は PTFE 薄膜の境界から離れるほど減少しているが, この事も PTFE とガラスの摩擦による帯電が関与している事を示唆している。

4 結 言

高配向 PTFE 薄膜上にコロイド溶液から金ナノ粒子チェーンが形成される条件として, (1) せん断流動の作

用により金ナノ粒子が一系列並び配向する, (2) 溶液の濃縮により, 金ナノ粒子が相互に接近して凝集力が十分に働くようになる, (3) 金ナノ粒子チェーンと基板の間に結合力が働く, という 3 つの要件が考えられる。これらの要件を満たすようセルを作製し, 金コロイド溶液を流入させたところ, セルを用いない従来の実験と比較して一桁以上広い範囲にナノ粒子チェーンを形成させることが出来た。

最後に, 本研究は科学研究費補助金基盤研究 (C) (No. 20550187) の助成を受けた事を記し謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) S. A. Maier, P. G. Kik and H. A. Atwater, "Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths : Estimation of waveguide loss", *Applied Physics Letters*, Vol.81, pp.1714-1716 (2002).
- 2) A. N. Shipway, E. Katz and I. Willner, "Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications", *ChemPhysChem*, Vol.1, pp.18-52 (2000).
- 3) P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, "Particles at fluid interfaces and membranes", (2001) Elsevier Science Ltd.
- 4) M. Tosaka, M. Tsuji, T. Ogawa, H. Kitano, K. Nakano, S. Kohjiya, R. Danev and K. Nagayama, "Self-assembly of nano-sized arrays on highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene)", *Polymer*, Vol.47, pp.951-955 (2006).
- 5) M. Tosaka, M. Tsuji, S. Kohjiya and K. Nagayama, "Self-assembly of nano-sized arrays on highly oriented thin films of poly(tetrafluoroethylene)", *Materials Science Forum*, Vol.539-543, pp.3525-3527 (2007).
- 6) M. Tosaka, Y. Murachi and M. Tsuji, "Self-organization of nanoparticle chains using oriented poly(tetrafluoroethylene) substrate", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.58, pp.41-45 (2009).
- 7) V. A. Tolpekin, M. H. G. Duits, D. Ende and J. Mellema, "Aggregation and breakup of colloidal particle aggregates in shear flow, studied with video microscopy", *Langmuir*, Vol.20, pp.2614-2627 (2004).
- 8) Y. Kikuchi, H. Yamada, H. Kunimori, T. Tsukada, M. Hozawa, C. Yokoyama and M. Kubo, "Aggregation behavior of latex particles in shear flow confined between two parallel plates", *Langmuir*, Vol.21, pp.3273-3278 (2005).
- 9) E. Moses, T. Kume and T. Hashimoto, "Shear microscopy of the "butterfly pattern" in polymer mixture", *Physical Review Letters*, Vol.72, pp.2037-2040 (1994).
- 10) A. F. Diaz and R. M. Felix-Navarro, "A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials : the influence of chemical structure and properties", *Journal of Electrostatics*, Vol.62, pp.277-290 (2004).

Table 1 Zeta potential.

Sample	Potential [mV]
EMGC50	-45
desalinated EMGC50	-65 ~ -55
uncoated glass slide	-15 ~ -14
PTFE-coated glass slide	-13 ~ -12