微粒子の配列制御と発色

コロイド結晶化は、本来溶液中で現れる微粒子の三次元 (3D) 配列現象である。最近、この粒子配列構造体を作製し、外部刺激による Bragg 回折に基づく干渉波長の変化をセンサーや光学材料に応用する研究が活発に展開されている。ここでは、微粒子の配列制御およびその固定化と発色について、最近の動向を解説した。

吉 永 耕 二

1. はじめに

粒子径がそろったサブミクロンサイズの微粒子が可視光波長に近い間隔で三次元に配列すると、光の Bragg 回折により虹彩色が発することはよく知られた現象である。この現象は、粒子だけではなく、可視光波長に近い周期構造をもつと、同様な原理で“構造色”が発現することは、鳥や蝶、天然オパールなどの色彩として自然界にも広く存在することもよく知られたことである。この現象を人工的に発現させた最初の例がコロイド結晶化である。これは、おもに球状コロイド粒子が三次元配列する現象であり、1960 年代に発見されているが、おもに水溶液中での現象であったために、材料開発という観点からの研究はほとんど見られなかった^{1)~4)}。しかし、1996 年に Asher ら^{5), 6)}が環境の変化または刺激分子の添加による Bragg 回折の波長変化(図 1)のセンサーへの応用を発表して以来、フォトニック結晶など、エレクトロニクス材料への応用も含めて注目を集めるようになった。本稿では、微粒子の配列制御と発色現象に関する最近の研究と動向について解説する。

図 1 微粒子の配列と Bragg 回折

図 2 微粒子配列法

2. 微粒子の配列制御

2.1 最密充填

微粒子の分散溶液中での重力による沈降または溶媒蒸発時の粒子間に発現する毛細管現象による粒子間引力を利用

YOSHINAGA, Kohji 九州工業大学工学部物質工学科 (804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1)・教授、工学博士。1973年 熊本大学大学院工学研究科修士課程修了。専門は高分子化学、複合材料。

Control of Particle Array and Structural Color

した最密充填型の粒子配列法である(図 2(a))。この方法で得られる粒子配列は、粒子がお互いに接触している点の特徴である。一般に、作製は比較的容易であり、広い面積にわたって粒子を三次元に並べることが可能である。最近、Ishii らは⁷⁾流動蒸発セルを用いて比較的大きな面積 (20 × 50 mm²) のコロイダルシリカの 3D 配列体を作製している(図 3)。Yang ら⁸⁾はコロイダルシリカおよびポリスチ

図3 流動蒸発セルを用いたシリカ粒子の最密充填配列⁷⁾
A, B, C は順に時間経過の様子である。

レンの懸濁液滴を交流電場下 (1.2~1.7 kV) で基板の上へ噴霧して、粒子が最密充填した構造体を得ている。これらの配列体の Bragg 回折に基づく発色では、その干渉波長分布が粒子径分布に直接反映されるので、色の鮮やかさで劣ることが多い。

2.2 粒子間静電反発

この粒子配列は粒子間に働く静電的反発を利用する方法である。粒子径がそろった球状コロイド粒子の分散水溶液の共存イオンを取り除いていくと、その粒子の周りの電気二重層は拡大し、溶液全体の容積よりも電気二重層を含んだ粒子の総体積が大きくなったときに、粒子間の静電反発によって粒子のブラウン運動が極端に制限されて、粒子が結晶のような配列構造をとる現象、すなわちコロイド結晶化による 3D 粒子配列である (図 2(b))。粒子の体積分率が比較的低い領域で現れる現象であるので、ソフト系コロイド結晶とも呼ばれる。一般に、溶液中でのコロイド結晶は多結晶であり、その単結晶サイズは数ミリ程度であるが、粒子の体積分率が、粒子配列が起こる最小体積分率、すなわち臨界体積分率 (ϕ_c) に近づくと大きくなり、数センチ程度になることもある。

筆者ら^{9), 10)}はコロイダルシリカ表面へポリマーをグラフトし、有機溶媒中で静電的反発に基づくコロイド結晶が形成することを報告している。このコロイド結晶化は、グラフトポリマーに対して良溶媒で、かつ高極性溶媒中で発現している (表 1)。この系での臨界体積分率は 0.02 以上となり、水溶液系のコロイダルシリカ系のそれに比べると約

図4 ニトロベンゼン中でのポリスチレン-グラフトシリカ (136 nm) のコロイド結晶

200 倍高くなっている。これは、有機溶媒の誘電率が水よりも低いことと、ポリマーグラフトによるシラノール基の減少に起因すると考えられている。図 4 に、ニトロベンゼン中でのポリスチレングラフトシリカ (136 nm) コロイド結晶の写真を示す。このコロイド結晶系へ塩 (NH_4PF_6) を加えていくと、その濃度とともに臨界体積分率が著しく増大し、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以上では結晶化は観測されない、という結果を得ている。このことは、コロイド結晶化が粒子間の静電的反発によって発現していることを示している。

2.3 表面ポリマー鎖の立体反発

この粒子配列は、最近 Fukuda ら¹¹⁾によって発表された有機溶媒中でのコロイド結晶形成に基づくものである。球状粒子表面へ高分子量で、かつ分子量分布の狭いポリマーを高密度でグラフトした粒子を用いて観測される結晶化現象である (図 2(c))。前項の静電的反発法に比べて若干高い臨界体積分率を示すので、準ソフト系コロイド結晶とも呼ばれ、その単結晶サイズはソフト系のそれらとほぼ同じである。Fukuda ら¹¹⁾はシリカ粒子表面へ原子移動ラジカル重合によってポリマーグラフトを行っている。この系では、溶液の脱塩を必要としない点の特徴である。また、最近筆者ら¹²⁾は表面グラフトポリマー鎖の立体反発に基づく 2D 非接触系シリカ配列膜の形成を報告している。これらの系は、微粒子表面への高密度ポリマーグラフトがやや煩雑であるという問題があるが、結晶化における溶媒が広く

表 1 ポリマー修飾シリカのコロイド結晶化における臨界体積分率^{a), 10)}

溶媒	臨界体積分率 (ϕ_0) ^{b)}			
	未修飾シリカ	P(MA-ST)/SiO ₂	PST/SiO ₂	PMMA/SiO ₂
アセトートリル	0.0208	0.0130	—	0.0230
N,N-ジメチルアクリルアミド	0.0701	0.0530	—	—
ニトロベンゼン	—	0.0501	0.0720	—
エタノール	0.0730	—	—	—
アセトン	0.0345	0.0260	—	0.0530
テトラヒドロフラン	—	—	—	—
アクリロニトリル	—	0.0450	—	0.0550

a) P(MA-ST)/SiO₂, PST/SiO₂ および PMMA/SiO₂ はそれぞれポリ(無水マレイン酸-co-スチレン)、ポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチル修飾シリカを示す。

b) “—” は結晶化しないことを示す。

高分子 55 卷 12 月号 (2006 年)

図7 ジェン鉄(0)カルボニルポリメタクリル酸メチル-グラフトシリカのコロイド結晶²⁴⁾
A: P(FeAc-MMA)/SiO₂, アセトン; B: P(FeAc-MMA)/SiO₂, DMF; C: P(FeM-MMA)/SiO₂, DMF.

子の電荷勾配を形成させて、数 cm にも及ぶシリカの柱状コロイド単結晶の形成およびその結晶のヒドロゲル中への閉じ込めにも成功している。また、Hu ら²⁶⁾はポリ(*N*-プロピルアクリルアミド-co-アリルアミン)ミクロゲルの水溶液懸濁液と有機溶媒を混合することによって、有機油滴ミセルの集合体の大きな柱状コロイド結晶構造体を形成している。

4. フォトニック結晶に向けての粒子配列体

単分散微粒子のコロイド結晶の固定化は、最近フォトニック結晶作製とも関連した興味ある研究も見られる。Ashrit ら²⁷⁾はエレクトロクロミック特性を有する WO₃ をポリスチレンラテックスのコロイド結晶の逆オパール間隙へ充填して、バンドギャップチューニングを提案している。Kuai ら²⁸⁾はチタニア粒子を高充填したフィルムをコロイダルシリカの最密充填系結晶の逆オパール構造を経て作製している。Russel²⁹⁾は電場下でのコロイド結晶の構造と体積分率の関係を調べている。Kim ら³⁰⁾は、連続的に屈折率が変化するシリカの 3D 配列体を作製し、その光学特性を測定している。Fougler ら³¹⁾ローダミン B/PMMA 層とポリスチレン配列層を積層して、この色素から発生する蛍光を粒子配列層の変形によって変調する有機レーザーを提案している。また、Jiang³²⁾は 2D シリカ配列構造をテンプレートとして、リソグラフ技術によって広い面積の 2D 周期構造体を構築している。

5. おわりに

水溶液中で、コロイド粒子の配列に基づくコロイド結晶が美しい虹彩色を発することの興味から始まった研究が、約 40 年間を経て、可視光を利用したセンサーや光学材料への応用研究へと展開してきている。最近の一連の研究は、フォトニック結晶をはじめとする光学素子開発の方向へと、今後ますます加速すると予想される。本稿で示した粒子配列法はいずれもトップダウン方式の制御であり、現段階ではこれらの方法から直接光学素子を作製することは困難であると思われる。この作製を可能にするには、微粒子間に働く微弱な相互作用をコントロールし、配列構造を自由に操ることができるような画期的なブレイクスルーが

必要であると考えられる。また、この分野の研究は自然界に生息する蝶や鳥の華麗な色彩の人工的な構築を目指しているという、自然科学本来の興味の対象でもあり、今後の展開が期待される。

文 献

- 1) R. H. Ottewill, J. N. Shaw: *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 154 (1966)
- 2) P. A. Hiltner, I. M. Krieger: *J. Phys. Chem.*, **73**, 2386 (1969)
- 3) S. Hachisu, Y. Kobayashi: *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 470 (1974)
- 4) T. Okubo: *Acc. Chem. Res.*, **21**, 281 (1988)
- 5) J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher: *Science*, **274**, 959 (1996)
- 6) J. H. Holtz, S. A. Asher: *Nature*, **389**, 829 (1997)
- 7) M. Ishii, H. Nakamura, H. Nakano, A. Tsukigase, M. Harada: *Langmuir*, **21**, 5367 (2005)
- 8) S.-H. Hong, J. H. Moon, J.-M. Lim, S.-H. Kim, S.-M. Yang: *Langmuir*, **21**, 10416 (2005)
- 9) K. Yoshinaga, M. Chiyoda, A. Yoneda, H. Nishida, M. Komatsu: *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 479 (1999)
- 10) K. Yoshinaga, M. Chiyoda, H. Ishiki, T. Okubo: *Colloid Surf. A*, **204**, 285 (2002)
- 11) K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda: *Macromolecules*, **39**, 1245 (2006)
- 12) E. Mouri, Y. Okazaki, S. Tatsuno, H. Karakawa, K. Yoshinaga: *J. Polym. Sci. B*, **44**, 2789 (2006)
- 13) H. Fudouji, Y. Xia: *Langmuir*, **19**, 9653 (2003)
- 14) J. D. Debord, S. Eustis, S. B. Debord, M. T. Lofye, L. A. Lyon: *Adv. Mater.*, **14**, 658 (2002)
- 15) L. A. Lyon, J. D. Debord, S. B. Debord, C. D. Jones, J. G. McGrath, M. J. Serpe: *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19099 (2004)
- 16) S. Tsuji, H. Kawaguchi: *Langmuir*, **21**, 8439 (2005)
- 17) A. C. Arsenault, H. M. Miguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, I. Manners: *Adv. Mater.*, **15**, 503 (2003)
- 18) H. Nakamura, M. Ishii: *Langmuir*, **21**, 11578 (2005)
- 19) Y. Iwayama, J. Yamanaka, Y. Takiguchi, M. Takasaka, K. Ito, T. Shinohara, T. Sawada, M. Yonese: *Langmuir*, **19**, 977 (2003)
- 20) Y. Takeoka, M. Watanabe: *Langmuir*, **19**, 9554 (2003)
- 21) K. Yoshinaga, K. Fujiwara, Y. Tanaka, M. Nakanishi, M. Takesue: *Chem. Lett.*, **32**, 1082 (2003)
- 22) K. Yoshinaga, K. Fujiwara, E. Mouri, M. Ishii, H. Nakamura: *Langmuir*, **21**, 4471 (2005)
- 23) K. Yoshinaga, E. Mouri, J. Ogawa, A. Nakai, M. Ishii, H. Nakamura: *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 340 (2004)
- 24) 吉永耕二ほか, 第 55 回高分子学会年次大会予稿集, **55**, 1311 (2006)
- 25) J. Yamanaka, M. Murai, Y. Iwayama, M. Yonese, K. Ito, T. Sawada: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7156 (2004)
- 26) J. Zhou, T. Cai, S. Tang, M. Marquez, Z. Hu: *Langmuir*, **22**, 863 (2006)
- 27) S.-L. Kuai, G. Bader, P. V. Ashrit: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 221110 (2005)
- 28) S.-L. Kuai, G. Bader, A. Hache, V.-V. Truong, X.-F. Hu: *Thin Solid Films*, **483**, 136 (2005)
- 29) W. B. Russel: *Nature*, **421**, 490 (2003)
- 30) J.-H. Park, W. S. Ohoi, H. Y. Koo, D.-Y. Kim: *Adv. Mater.*, **17**, 879 (2005)
- 31) J. R. Lawrence, Y. Ying, P. Jiang, S. H. Fougler: *Adv. Mater.*, **18**, 300 (2006)
- 32) P. Jiang: *Langmuir*, **22**, 3955 (2006)