エレクトロスプレー法によるナノファブリケーション

松本 英俊^{*1}・谷岡 明彦^{*1}・山形 豊^{*2}

1. はじめに

“エレクトロスプレー”は、ノズル中の溶液に高電圧を印加するとノズル先端から対電極に向かって溶液が噴霧（スプレー）される現象である¹⁾。エレクトロスプレーの歴史は古く、1882年のRayleigh卿による報告まで遡ることができる²⁾。この現象を利用すると比較的簡便な装置によって非常に微細な液滴を形成することが可能であることから、エレクトロスプレー法はこれまで高性能なアトマイザーとして放射線同位体のスプレー源など様々な分野で利用されてきた³⁾。近年では、質量分析計のイオナイザーとして実用化され、生体高分子の同定に広く利用されている⁴⁾。一方、エレクトロスプレー技術の紡糸への応用（エレクトロスピンニング：Electrospinning, ESP）は古く、1934年にA. Formhalsによる最初の特許が出願されている⁵⁾。その後この技術はほとんど顧みられることはなかったが、90年代に入るとナノスケールの直径を持つ繊維（ナノファイバー）を連続的に形成できる技術として再び脚光を浴びるに至った^{6), 7)}。ここ数年、エレクトロスピンニングを用いたナノファイバーの研究の進展は著しく論文数は指数関数的な増加を遂げている⁸⁾。

Morozov, V. N.らは、エレクトロスプレー法によって噴霧された溶液を基板上に集めて薄膜を作製する手法を提案し、エレクトロスプレーデポジション（Electrospray Deposition, ESD）法と名付けた^{9), 10)}。ESD法は、(1)比較的簡単な装置を用いて、室温・大気圧下というおだやかな条件で薄膜を作製できる、(2)低分子から超高分子量分子まで幅広い物質に適用できる、(3)溶液物性とスプレー条件の検討によってナノ・マイクロスケールにおいて粒子状から繊維状まで多様な形状の構造を形成できるという特徴を持つ^{11)~24)}。特にESD法の持つ無機粒子から生体分子を含む高分子物質まで適用可能な汎用性とナノ・マイクロ微細加工技術としてのポテンシャルは大きな注目を集めている。著者らは、当初生理活性を持つ生体分子のデポジションを目的にMorozov等と共同でエレクトロスプレー装置の開

発を進めてきたが、これを高分子材料に適用したところナノファイバーをはじめ極めて微細な構造体の形成が可能であることが判明した^{20)~22)}。本稿では、ESD法の原理・装置ならびにポリエチレンオキシド（PEO）を用いた著者らの研究を中心にESD法による高分子ナノ構造体の形成について解説する。

2. エレクトロスプレーデポジション法

図1にエレクトロスプレーデポジション装置の構成を示す。サンプル溶液は、微細な先端を持つガラスキャピラリーに収められ、キャピラリー内に電圧を印加するための電極（白金線）が挿入されている。キャピラリーの先端径は数10 μm であり、キャピラリー先端から対電極となる導電性基板までの距離は5~20 cm程度である。このキャピラリーと基板の間に数kV~数10 kVの電圧を印加すると静電気力によってキャピラリー先端から液滴が噴射される。ここでは内部に電極を挿入したガラス製キャピラリーを使用した。金属製ニードルを使用することも可能である。また、ノズルと対電極の配置は著者らの装置のように垂直方向でなく水平方向にしてもスプレーは可能である。

著者らの装置は、電極を挿入したキャピラリーと導電性基板という基本的なコンポーネント以外にも、スプレーさ

図1 エレクトロスプレーデポジション装置

^{*1} Matsumoto, Hidetoshi/Tanioka, Akihiko
東京工業大学大学院 理工学研究科
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)

^{*2} Yamagata, Yutaka
理化学研究所 中央研究所
2004. 7. 27 受理

れた溶質分子の捕集効率を高めるためのコリメータ電極、帯電現象を利用してデポジットを所望の形状に形成するためのテフロンシールドおよび絶縁体マスクを備えている。これにより希望する形状のデポジットを作製することが可能となる。装置は、アクリル製のチャンバーに収められ、スプレーは乾燥空気を注入した低湿度状態で大気圧にて行われる。エレクトロスプレーにより噴射されたジェット、液滴、ナノパーティクル、ナノファイバーなどのスプレーフレーム (spray flame) は、きわめて微小かつ希薄なため通常肉眼では観察することが出来ない。そこで、著者らは赤色レーザー光を装置側面から照射し、スプレーフレームのチンダル現象を観察することによってスプレー状態の確認を行っている。図2にレーザー照射時のスプレーフレームの様子を示す。

エレクトロスプレー現象のメカニズムは完全には解明されていないが、概略は以下のように考えられている。まず、電圧の印加によりノズル先端の液体表面に電極と反対符号の電荷をもつイオンが集まる。液体表面に蓄積された電荷と電場の相互作用によってキャピラリー先端ではメニスカスが半球球状に盛り上がる。より高い電圧の下では、テイラーコーン (Taylor-Cone)²⁵⁾ と呼ばれる円錐状のメニスカスが形成される。電圧をさらに大きくし、メニスカス表面の静電反発力が表面張力を上回ると、液体の一部がテイラーコーンから飛び出し、液滴あるいはジェットとして噴出を始める。噴出された液滴あるいはジェットは、強く帯電しており、電場により対電極へ引き寄せられる。場合によっては液滴内部での静電気力反発によってさらに分裂して細かい液滴あるいはジェットを形成する。このとき形成される液滴のサイズは極めて小さく、表面積が体積よりも非常に大きいため、きわめて短時間のうちに溶媒が蒸発する。通常、溶媒は飛行過程中に蒸発するので、対電極上には乾燥した溶質分子がデポジットされる。このとき対電極上には、ナノ・マイクロスケールの粒状、紡錘状、繊維状などの構造が形成される^{26)~29)}。一般に、分子量の比較的小さい試料 (分子量数万程度) からは粒状構造が、分子量の比較的大きい試料 (分子量数十万以上) からは繊維状構造が形成されやすい。

3. エレクトロスプレー法によるナノ構造体の作製

これまでに100種類を超える合成高分子および天然高分子

図2 キャピラリー先端付近のスプレーフレーム (キャピラリー先端径は約50 μ m)

子について、ESD法によるナノ・マイクロスケールの繊維構造形成が報告されている⁷⁾。ESD法による高分子のナノ構造形成においては、印加電圧、電極間距離などのスプレー条件と粘度 (濃度、分子量)、表面張力、電気伝導度、誘電率などサンプルの溶液物性が、スプレー状態、すなわち、スプレーフレームの形状に影響を与え、最終的に基板上に多様な構造のデポジットを形成する。ESD法におけるナノ構造形成メカニズムは非常に複雑であるため未解明な部分も多く、形成される構造体を理論的に予測することは難しいのが現状である。しかしながら、実際には、上述の制御因子を変化させることによってデポジットの構造を制御することが可能となる。ここでは、印加電圧および溶液濃度がナノ構造体に及ぼす効果について、著者らがポリエチレンオキシド (PEO, 分子量50万) を用いて行った研究を紹介する^{26), 29)}。

3.1 電圧によるナノ構造制御

図3に濃度50 g/LのPEO水溶液を異なる電圧においてスプレーしたときのデポジットの表面SEM写真を示す。デポジットの表面形態は、電圧の増加に伴い、粒子状から紡錘状を経て繊維状へ変化した。ナノ構造体の形状とスケールについてより詳細に検討するために表面SEM写真の画像解析を行い、図4に示す構造パラメーターを求めた。ここで、LDは粒子の長軸半径、SDは粒子の短軸半径、FDは繊維径である。画像解析の結果を図5に示す。図5から、電圧が低いほど均一に近い粒状構造が、また、電圧が高いほど直径の太い繊維構造が得られる傾向が明らかになった。表1に示すように電圧の増加に伴ってスプレーされる溶液量も増加した。これらの結果は、電圧の印加によって起こる溶液成分の静電的な帯電がスプレー (吐出) 量とスプレーされた溶液の延伸の両方に関係することを示唆している。従って、表面形態は吐出量と延伸のバランスによって決定される。

3.2 溶液濃度によるナノ構造制御

図6に濃度5~70 g/LまでのPEO水溶液を4.5 kVでスプレーしたときの表面SEM写真の画像解析から得られた構造パラメーターを示す。また各濃度における溶液物性を表2に示す。表面構造は濃度の増加に伴い、粒子状から紡錘状を経て繊維状へ変化した。図6において、10~50 g/Lの領域では、濃度の増加に伴い、LDは増加し、SDは減少した。濃度が50 g/L以上になると表面には繊維構造のみが形成され、濃度の増加とともにFDは増加した。この結果は、高分子濃度の増加による溶媒蒸発過程での高分子鎖のからみ合いの増加が繊維構造の形成に大きく寄与することを示唆している。表2に示すようにスプレー量は濃度の増加に伴って減少した。これはサンプル濃度の増加に伴い溶液の粘性が高くなり、静電気力によってキャピラリーから引き出されるのが困難になるためである。なお、図5、図6では、同一作製条件 (PEO濃度50 g/L, 電圧4.5 kV) における表面形態が、それぞれ紡錘状、繊維状となり異なっている。これはPEOデポジットの構造が湿度に非常に敏感であるために、紡錘状と繊維状の境界領域付近ではばらついたためと考えられる。

ESD法では、ここで紹介した電圧、濃度以外の因子による構造制御も可能である²⁹⁾。また、複数の因子について

図3 ESD法により作製されたPEOデポジット表面構造の電圧依存性
(a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7 kV

図4 画像解析に用いたデポジット表面の構造パラメーター

図5 デポジット表面構造に及ぼす電圧の効果

表1 各電圧におけるスプレー量

電圧 [kV]	スプレー量* [mL/h]
3	0.037
4	0.13
5	0.24
6	0.33
7	0.63

*キャピラリーの液面減少量から求めた。

同時に検討を行うことも可能である^{20), 29)}。

4. おわりに

本稿では、電場を利用した新規なナノファブリケーション技術である ESD 法について紹介した。ESD 法の利点は、比較的簡単な装置により室温・大気圧というおだやかな条件下でナノパーティクルからナノファイバーまで一連のナノ構造体を作製でき、さらに、ナノ構造体の形状やサイズをスプレー条件や溶液物性の調節によって容易に制御できる点にある。ESD 法により作製されるナノ構造体から成る 2 次元マテリアル (ナノファブリック) は、非常に大きな比表面積を持ち、バイオチップ・バイオセンサー、再生医療用培地、高性能フィルターなどへの応用が期待されている^{6)~8), 11)~24)}。また、ナノファブリックの創製だけでなく、ESD 法は、ナノコーティング³⁰⁾など界面制御あるいは表面

改質技術としても優れたポテンシャルを有している^{11)~24)}。さらに、この技術の持つ広範な物質への適用性から、ESD 法によるナノ構造を持つ有機・無機ハイブリッド³¹⁾あるいはバイオ・有機ハイブリッドマテリアル³²⁾の創製も注目される応用の一つである^{11)~24)}。

本稿では、著者等の開発した ESD 装置を用いた研究について紹介したが、最近の研究の中には、Wilkes, G. L. らによる、ノズルの内側を 2 層に仕切った装置を用いた 2 種

図6 デポジット表面構造に及ぼす濃度の効果

表2 各濃度における PEO 溶液の物性とスプレー量

濃度 [g/L]	粘度 [dPa・s]	表面張力 [mN/m]	スプレー量* [mL/h]
5	0.04	61.3	0.20
10	0.10	61.5	0.21
20	0.41	61.5	0.11
30	1.10	61.0	0.076
40	2.90	61.0	0.047
50	8.0	60.2	0.042
60	26	60.6	0.031
70	141	n.a.	—

*キャピラリーの液面減少量から求めた。

類の高分子からのコンジュゲートファイバーの作製³³⁾, Chu, B.らによるエレクトロスプレイングと高温エアブローとの併用³⁴⁾などの展開も見られる。また, 質量分析において, Hiraoka, K. はジェットに CO₂ レーザーを照射し溶媒の蒸発を促進するレーザースプレー法を提案している³⁵⁾。このようなエレクトロスプレー法と既存加工技術との融合はより高度なナノファブリケーション技術の確立という点からも興味深く, 今後の進展が期待される。

謝 辞

エレクトロスプレーデポジション装置の製作にあたり井上浩三博士をはじめとする(株)フューエンスの皆様のご助力を賜りました。また, 本稿で紹介した内容は, 主に東京工業大学谷岡研究室において皆川美江主任専門技術員, 新田和也博士, 斉藤敬一郎博士, 植松育生氏, 諸田賢治氏, 原聖氏, 鴻巣裕一氏, 水越智哉氏とともに行った研究成果の一部です。ここに謝意を表します。

参 考 文 献

- Meesters, G. M. H., Vercoulen, P. H. W., Marijnissen, J. C. M. and Scarlett, B.: *J. Aerosol Sci.*, **23**(1), 37 (1992)
- Lord Rayleigh: *Philos. Mag.*, **44**, 184(1882)
- Michelson, D.: *Electrostatic Atomization* (1990), Adam Hilger
- Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F. and Whitehouse, C. M.: *Science*, **246**, 64(1989)
- Formhals, A.: U. S. Patent, No.1975504(1934)
- Reneker, D. H. and Chun, I.: *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996)
- Dzenis, Y.: *Science*, **304**, 1917(2004)
- Reneker, D. H.: *Proceedings of 1st International Congress Nanofiber Science and Technology*, Tokyo, June 28, 31(2004)
- Morozov, V. N., Morozova, T. Ya and Kallenbach, N. R.: *Int. J. Mass Spectrom.*, **178**, 143(1998)
- Morozov, V. N. and Morozova: *Anal. Chem.*, **71**, 1415 (1999)
- 谷岡明彦: 繊維学会誌, **59**(1), 3(2003)
- 谷岡明彦: 工業材料, **51**(6), 56(2003)
- 谷岡明彦: 化学経済, **50**(8), 75(2003)
- 谷岡明彦: ウェブ・ジャーナル, **54**, 13(2003)
- 谷岡明彦: ウェブ・ジャーナル, **56**, 2(2003)
- 谷岡明彦: 工業材料, **51**(9), 18(2003)
- 谷岡明彦: 工業材料, **51**(9), 29(2003)
- 谷岡明彦: クリーンテクノロジー, **13**(10), 62(2003)
- 谷岡明彦: 機能紙研究会誌, **42**, 3(2003)
- 山形 豊, 松本英俊: 高分子, **52**(11), 829(2003)
- 山形 豊, 松本英俊, 谷岡明彦: 材料の科学と工学, **41**(1), 2(2004)
- 本宮達也監修: ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略(2004), シーエムシー出版
- 日向明監修: 機能性不織布の新展開(2004), シーエムシー出版
- Tanioka, A.: *Proceedings of 1st International Congress Nanofiber Science and Technology*, Tokyo, June 28, 6 (2004)
- Taylor, G. I.: *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **280**, 383 (1964)
- 諸田賢治, 谷岡明彦, 山形 豊, 井上浩三: 高分子論文集, **59**, 706(2002)
- 諸田賢治, 谷岡明彦, 山形 豊, 井上浩三: 高分子論文集, **59**, 710(2002)
- Uematsu, I., Matsumoto, H., Morota, K., Minagawa, M., Tanioka, A., Yamagata, Y., and Inoue, K.: *J. Colloid Interface Sci.*, **269**, 336(2004)
- Morota K., Matsumoto, H., Mizukoshi, T., Konosu, Y., Minagawa, M., Tanioka, A., Yamagata, Y., and Inoue, K.: *J. Colloid Interface Sci.*(2004), in press
- Hoyer, B., Sorensen, G., Jensen, N., Nielsen, D. B. and Larsen, B.: *Anal. Chem.*, **68**, 21(1996)
- Wang, D. L. Y. and Xia, Y.: *Nano Lett.*, **3**, 1167(2003)
- Jin, H. -J., Fridrikh, S.V., Rutledge, G. C. and Kaplan, D. L.: *Biomacromolecules*, **3**, 1233(2002)
- Gupta, P. and Wilkes, G. L.: *Polymer*, **44**, 6353(2003)
- Um, I. C., Fang, D., Hsiao, B. S., Okamoto, A., and Chu, B.: *Biomacromolecules*, **5**, 1428(2004)
- Hiraoka, K.: *J. Mass Spectrom.*, **39**, 341(2004)