

# ナノ粒子配列構造の制御と反射防止特性

久野 豪 士<sup>\*1</sup>  
坂口 孝 太<sup>\*2</sup>

## Control of Nanoparticle Array Structures and Their Anti-Reflection Properties

Goshi KUNO  
Kota SAKAGUCHI

Nanostructures are attracting great interest regarding their application to mechanical engineering, optics, biology, and so on. One of the most effective methods of forming nanostructures is using nanoparticle array structures with controlled shapes and placements. Here we report on novel methods that can form the two types of nanoparticle arrays, homogeneous arrays of spherical nanoparticles and vertically aligned arrays of anisotropic nanoparticles. Firstly, we explain several coating methods that homogeneously arrange SiO<sub>2</sub> spherical nanoparticles. Secondly, we explain how to use the layer-by-layer method to vertically align the SiO<sub>2</sub>-polymer core-shell anisotropic nanoparticle arrays to the substrate. Both of these nanoparticle array structures show good anti-reflection properties and high transparency.

### 1. はじめに

昆虫や植物の表面には特異な微細構造が存在しており、それらが持つ機能を模倣した新しい材料が注目を集めている。例えば、蓮の葉を模倣した超撥水材料<sup>1)</sup>、蛾の目を模倣した反射防止フィルム<sup>2)</sup>、ヤモリの足を模倣した接着テープ<sup>3)</sup>等が報告されている。これらの微細構造の形成には、ナノインプリント法や自己組織化法が代表的な製造方法として用いられている。ナノインプリント法では金型を用いて微細構造を作製するが、微細構造がサブミクロン～ナノサイズの領域となるにつれ量産性等に課題が生じる。一方、自己組織化法としては例えば、ナノ粒子を基材上に並べて微細構造を形成する手法が報告されており<sup>4)</sup>、このような手法は量産性を損なうことなく、大面積で微細構造の作製が可能である。しかしながら、作製可能な構造に制限があることが多く、粒子の形状を含めたナノ粒子配列膜の構造制御は数例<sup>5-7)</sup>を除きほとんど報告がない。

本報告では、ナノ粒子の自己組織化を制御したコーティング手法の検討、並びに、得られたナノ粒子配列膜の反射防止特性について評価した。

### 2. 実 験

#### [1] 試薬

検討に使用したシリカナノ粒子は日産化学工業株式会社、シランカップリング剤 KBM-503 及び防汚剤 KY-1203 は信越化学工業株式会社、アクリレートモノマー A-DPH は新中村化学工業株式会社、光開始剤 IRGACURE 907 は BASF ジャパン株式会社より入手した。その他の試薬については和光純薬工業株式会社又は東京化成工業株式会社、シグマアルドリッチジャパン合同会社より購入し、購入品をそのまま用いた。

#### [2] ナノ粒子の調製及びナノ粒子配列膜の作製

##### (1) ナノ粒子の調製

##### 1) 球状ナノ粒子の表面処理

球状シリカナノ粒子の水分散液にメタノールを加

\*1 ファンクショナルポリマー研究所 環境バイオグループ

\*2 ファンクショナルポリマー研究所 光学材料グループ

え、表面処理剤としてシランカップリング剤3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-503) 又はトリメトキシ (1H,1H,2H,2H-ノナフルオロヘキシル) シラン (TMNFSi)、反応触媒としてアンモニア水を加え、65°Cで3時間反応させた。反応後、エバポレーターにより溶媒置換を行い、表面処理が施された球状ナノ粒子を得た。調製した球状ナノ粒子の特性を **Table 1** に示す (1s ~ 3s)。

2) コア-シェル球状ナノ粒子及び異形ナノ粒子の合成  
コア-シェル球状ナノ粒子及び異形ナノ粒子の合成は既報<sup>8)</sup>を参考に行った。合成スキームを **Scheme 1** に示す。

平均粒径 45 ~ 65nm のシリカナノ粒子の水分散液を窒素バブリングにより30分間脱気した。シランカップリング剤 KBM-503 を加えて30分間攪拌後、p-スチレンスルホン酸ナトリウム (NaSS) 及びメタクリル酸メチル (MMA) を加え、さらに2時間攪拌した。2時間後、溶液を65°Cに昇温し、重合開始剤としてペ

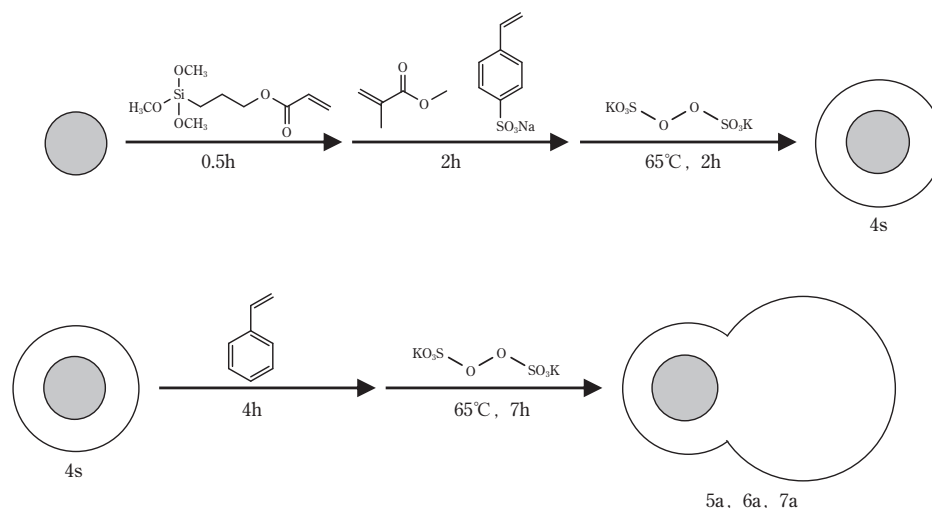
ルオキシ二硫酸カリウム (KPS) を加え、窒素雰囲気下、65°Cで3時間反応させた。反応後、遠心分離により精製し、シリカ-PMMA コア-シェル球状ナノ粒子分散液を得た。

上記コア-シェル球状ナノ粒子分散液を窒素バブリングにより30分間脱気した。スチレン (St) を加えて4時間攪拌後、溶液を65°Cに昇温し、KPS を加え、窒素雰囲気下、65°Cで7時間反応させた。反応後、遠心分離により精製し、異形ナノ粒子分散液を得た。合成したコア-シェル球状ナノ粒子及び異形ナノ粒子の特性を **Table 1** に示す (4s, 5a ~ 7a)。

## (2) ナノ粒子配列膜の作製

1) 球状ナノ粒子/アクリレートモノマーのコーティング

KBM-503 又は TMNFSi で表面処理を施した球状ナノ粒子 (1s, 2s) 分散液に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (A-DPH)、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オ



**Scheme 1** Synthesis of core-shell spherical nanoparticle (4s) and anisotropic nanoparticles (5a~7a)

**Table 1** Characteristics of nanoparticles used in this study

| Nanoparticle | Materials                             | Shape       | Diameter (nm) | Aspect ratio <sup>1</sup> | Polydispersity <sup>2</sup> (%) |
|--------------|---------------------------------------|-------------|---------------|---------------------------|---------------------------------|
| 1s           | SiO <sub>2</sub> /methacrylate silane | spherical   | 180           | 1                         | 2.4                             |
| 2s           | SiO <sub>2</sub> /fluorocarbon silane | spherical   | 180           | 1                         | —                               |
| 3s           | SiO <sub>2</sub> /methacrylate silane | spherical   | 110           | 1                         | 4.8                             |
| 4s           | SiO <sub>2</sub> /PMMA                | spherical   | 140           | 1                         | 5.3                             |
| 5a           | SiO <sub>2</sub> /PMMA/PSt            | anisotropic | 170 / 120     | 1.4                       | 4.8                             |
| 6a           | SiO <sub>2</sub> /PMMA/PSt            | anisotropic | 220 / 110     | 2.0                       | 6.7                             |
| 7a           | SiO <sub>2</sub> /PMMA/PSt            | anisotropic | 250 / 150     | 1.6                       | 6.8                             |

<sup>1</sup>Nanoparticle's [long axis length/short axis length] ratio measured by transmission electron microscopy.

<sup>2</sup>Determined by dynamic light scattering measurement with cumulant method.

ン (IRGACURE 907)、KY-1203、希釈剤としてメチルエチルケトン (MEK) を加えてコーティング液を調製した。親水化処理されたガラス基材にコーティング液をスピコートし、80°Cで乾燥した。窒素雰囲気下、積算照射量 1000mL/cm<sup>2</sup> で UV 照射することにより塗膜を作製した。

## 2) 球状ナノ粒子/ポリマーのコーティング

KBM-503 で表面処理を施したシリカナノ粒子 (1s) 分散液に、重量平均分子量 100 万のポリメチルメタクリレート (PMMA)、KY-1203、高沸点溶剤として 1,3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、希釈剤として MEK を加え、球状ナノ粒子及びポリマーを含むコーティング液を調製した。親水化処理されたガラス基材にコーティング液をスピコートし、室温で乾燥した。

## 3) 球状ナノ粒子/昇華性物質のコーティング

KBM-503 で表面処理を施した球状ナノ粒子 (3s) 分散液に、昇華性物質としてボルナン-2-オン (ショウノウ)、KY-1203、希釈剤として MEK を加え、球状ナノ粒子及び昇華性物質を含むコーティング液を調製した。親水化処理されたガラス基材にコーティング液をスピコートし、室温で乾燥した。

## 4) コア-シェル球状ナノ粒子又は異形ナノ粒子のコーティング

コア-シェル球状ナノ粒子 (4s) 又は異形ナノ粒子 (5a ~ 7a) のコーティングは Layer-by-Layer 法 (LBL 法) と粒子融着を組み合わせた方法によって行った。1mg/mL 濃度のポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA) 水溶液にガラス基材を浸漬し、イオン交換水により洗浄し、エアーを吹きつけて乾燥した。この基材上にナノ粒子分散液を滴下し、10 秒後、イオン交換水により洗浄した。続けて、基材表面が乾燥する前にエチレングリコールを基材上に滴下し、基材表面がエチレングリコールにより覆われている状態で 110°C に昇温し、ナノ粒子を基材に融着させた。室温まで冷却した後にイオン交換水により洗浄し、エアーを吹きつけることにより乾燥させた。なお、ナノ粒子分散液は、必要に応じて粒子表面電荷の調整のための無機塩として塩化ナトリウム (NaCl) を添加したものをを用いた。

## [3] 測定

### (1) ナノ粒子配列膜の表面構造測定

作製したナノ粒子配列膜は、原子間力顕微鏡 (日立

ハイテクサイエンス株式会社製 AFM5100) 又は走査型電子顕微鏡 (キーエンス株式会社製 VE-9800) を用いて、基材面に対して垂直方向又は 45° 斜め方向から表面構造を確認した。

### (2) 異形ナノ粒子の形状測定

合成した異形ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製 JEM-2100F) を用い、異形ナノ粒子分散液をコロジオン支持銅メッシュ上にキャスト乾燥したサンプルを測定することで形状を確認した。

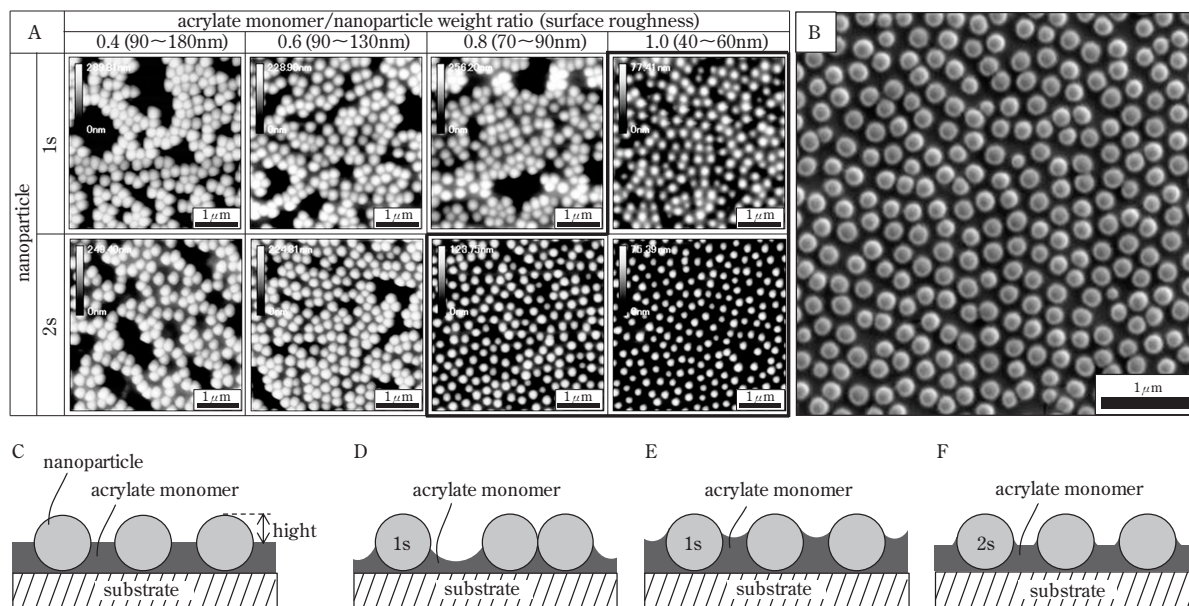
### (3) 光学特性の測定

反射率は角度可変絶対反射付属装置が付属した分光光度計 (日立ハイテクサイエンス株式会社製 U-4100) を用い、波長 380 ~ 780nm における反射率を 5nm 間隔で測定した。測定は裏面反射の影響を除くため、試料の裏面をマジックで黒く塗りつぶし、さらに裏面に黒色テープを貼り、入射角 10° で測定を行った。ヘーズはヘーズメーター (日本電色工業製 NDH-5000) を用いて、基材の一方の面に粒子配列膜を作製したサンプルについて測定を行った。

## 3. 結果と考察

### (1) 球状ナノ粒子の配列性

球状ナノ粒子とアクリレートモノマーを含むコーティング液をコーティングした球状ナノ粒子配列膜について、アクリレートモノマー/球状ナノ粒子の重量比と形成される微細構造の関係を、ナノ粒子の表面状態と共に **Figure 1** に示した。アクリレートモノマー/球状ナノ粒子の比を小さくすることにより、微細構造の凸部高さを大きくすることができるが、アクリレートモノマー/球状ナノ粒子の比が 0.6 ~ 0.8 以下では、球状ナノ粒子の配列が乱れ始め、均一な微細構造が形成されなくなった。これは、コーティング後の乾燥過程で球状ナノ粒子が液面から露出する際に、毛管力によって球状ナノ粒子同士が互いに引き寄せ合い、凝集してしまうことが原因と考えられる。また、球状ナノ粒子の均一な配列を維持しつつ形成可能な微細構造の凸部高さは、ナノ粒子の表面状態によって変化した。例えば、**Figure 1** は球状ナノ粒子の粒径が 180nm の場合の結果であり、メタクリル基を有するシランカップリング剤 (KBM-503) で表面処理した 1s では凸部高さ 60nm、パーフルオロアルキル基を有するシランカップリング剤 (TMNFSi) で表面処理した 2s では凸部高さ 90nm の均一な微細構造が得られた。



**Figure 1** Atomic force microscope images of acrylate monomer/nanoparticle 1s and 2s coated substrates, with various acrylate monomer/nanoparticle weight ratio (A); scanning electron microscope image of nanoparticle 2s coated substrate, with monomer/nanoparticle weight ratio=0.8(B); schematic illustration of spherical nanoparticles coated substrates of uniform arrangement (C), aggregation (D), 1s uniform arrangement (E), 2s uniform arrangement (F)

これらの結果から、粒子の低表面エネルギー化がより大きな凸部高さ／凸部幅の比を有する微細構造の形成に有効であることがわかる。ただし、粒子の低表面エネルギー化には限界があり、この手法では形成可能な微細構造の凸部高さ／凸部幅の比は 0.5 程度が上限であった。

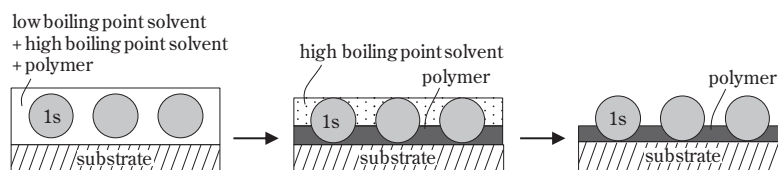
## (2) ポリマー固化による球状ナノ粒子の均一配列

凸部高さが大きな微細構造の形成を目的に、ポリマー固化による球状ナノ粒子の配列固定化を試みた。この手法の模式図を **Figure 2** に示す。本手法では、低沸点溶剤（希釈剤）と高沸点溶剤を用いたコーティング液を塗布後、低沸点溶剤が揮発すると、球状ナノ粒子は高沸点溶剤とポリマーによって埋設されており、液面から露出していない状態にある。さらに、高沸点溶剤に不溶のポリマーを用いると、ポリマーが固化し、高沸点溶剤が揮発して球状ナノ粒子が液面から露出する過程では、固化したポリマーによって球状ナノ粒子が固定化され、毛管力による球状ナノ粒子の

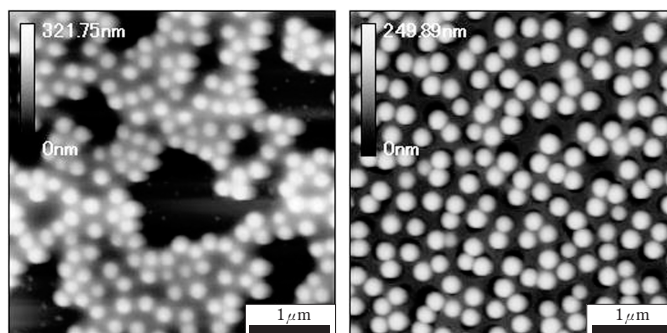
凝集を抑制することが可能と考えた。**Figure 3** より、PMMA の良溶媒であるトルエンを高沸点溶剤として用いた場合には、球状ナノ粒子の配列に大きな乱れが生じている一方で、高沸点溶剤として PMMA が不溶の 1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンを用いた場合、均一構造の球状ナノ粒子配列膜が得られた。この結果から、毛管力による球状ナノ粒子同士の凝集力が発生する前に粒子を固定化する手法は、均一な微細構造の形成に有効であることがわかった。この系では凸部高さ 120nm（凸部高さ／凸部幅 = 0.67）までは配列の乱れが起こらず、高いアスペクト比の凹凸構造を形成可能とわかった。作製される微細構造の凸部高さは球状ナノ粒子／ポリマーの比によって制御可能であった。

## (3) 昇華性物質による球状ナノ粒子の均一配列

前述 (2) とは別の方法として、毛管力が発生しない条件で球状ナノ粒子を露出させる方法を考えた。**Figure 4** にこの機構の模式図を示す。また、コーティ



**Figure 2** Schematic illustration of spherical nanoparticles arrangement using polymer solid-liquid separation

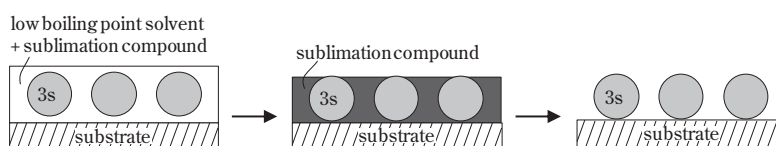


**Figure 3** Atomic force microscope images of PMMA/nanoparticle 1s coated substrates using polymer solid-liquid separation, with toluene (left image) and 1,3-Bis(trifluoromethyl)benzene (right image) as high boiling point solvent

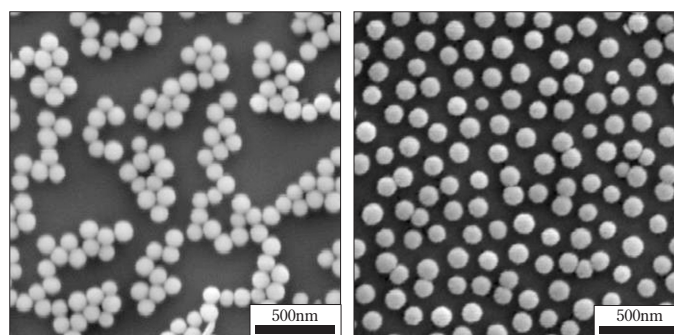
ング液に昇華性物質を添加していない場合、添加した場合の球状ナノ粒子 (3s) 配列膜の構造を **Figure 5** に示した。この手法では低沸点溶剤の揮発後、昇華性物質により球状ナノ粒子が埋設された状態となり、その後、昇華性物質の昇華によって球状ナノ粒子が露出し微細構造が形成される。液体の乾燥時の液面降下とは異なり、昇華時には毛管力による球状ナノ粒子同士の凝集力が発生しないため、均一な球状ナノ粒子配列膜が得られる。**Figure 5** より、昇華性物質の添加によって球状ナノ粒子の配列が劇的に均一化することがわかった。また、この手法では球状ナノ粒子を全く埋設させる必要がないことから、凸部高さ/凸部幅の比が 1.0 の構造が作製可能であった。

#### (4) LBL 法及び基材への融着による粒子配列

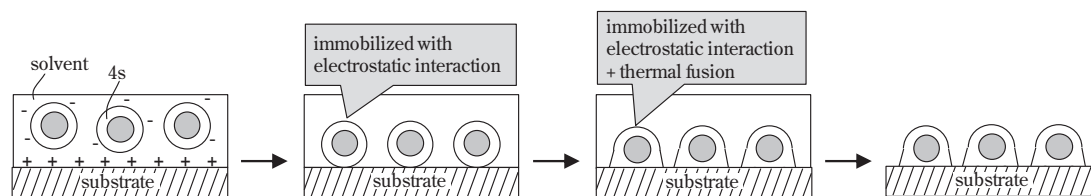
LBL 法は静電相互作用を利用してポリマーを積層する方法であり、ナノ粒子の場合にも基材表面電荷と逆電荷の表面電荷を有する粒子を用いることによって、単層で基材上に粒子を配列させることができる。しかしながら、LBL 法を用いた場合にも、ナノ粒子が液面から露出する際の毛管力によって粒子配列が乱れてしまう問題があった。そこで、LBL 法とナノ粒子の基材への融着を利用した新規の粒子積層方法の検討を行った。この手法の模式図を **Figure 6** に示す。また、LBL 法によって SiO<sub>2</sub>-PMMA コア-シェル球状ナノ粒子 (4s) を配列させた後の、融着の有無によるナノ粒子配列膜の構造の比較を **Figure 7** に示した。静電相互作用により基材上に配列したナノ粒子は、分散媒の存



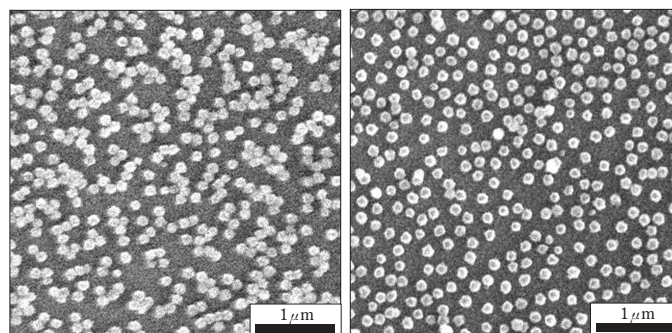
**Figure 4** Schematic illustration of spherical nanoparticles arrangement using sublimation compound



**Figure 5** Scanning electron microscope images of nanoparticle 3s coated substrates without sublimation compound (left image) and with sublimation compound (right image)



**Figure 6** Schematic illustration of spherical core-shell nanoparticles arrangement using LBL method and thermal fusion



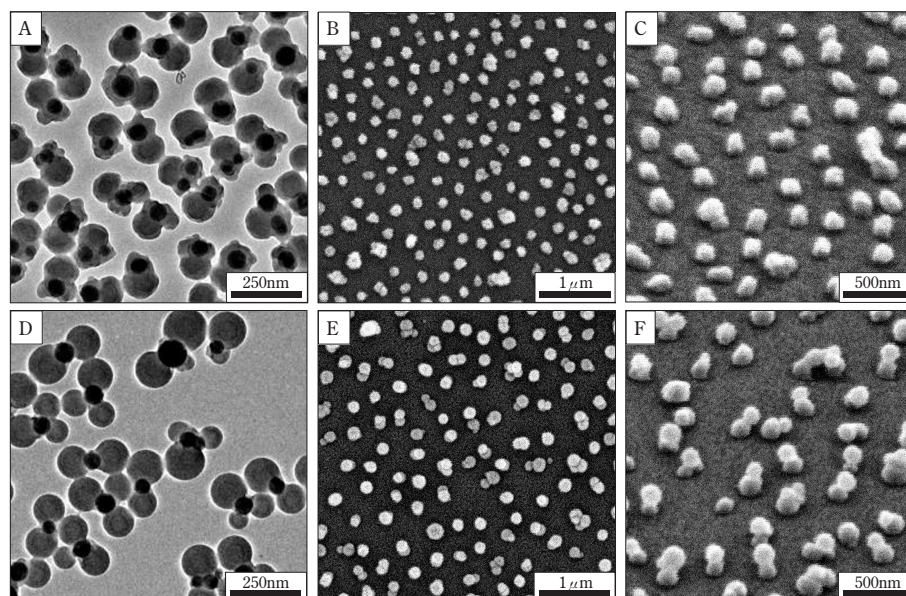
**Figure 7** Scanning electron microscope images of nanoparticle 4s coated substrates without thermal fusion (left image) and with thermal fusion (right image)

在下では電荷反発力により互いに均一な間隔を保って配列している。そのまま乾燥させると前述のようにナノ粒子の配列が乱れてしまうが、乾燥前に粒子を基材上に融着させることで、粒子配列が均一に固定化された膜を得ることができた。なお、融着には粒子の最表面を形成しているポリマー層のガラス転移温度 ( $T_g$ )

以上の温度での熱処理が必要であった。

#### (5) 異形ナノ粒子の配列制御

前述 (4) の検討より、球状ナノ粒子を均一間隔で配列させることができたことから、異形ナノ粒子の配列への適用を試みた。この手法によって作製した  $\text{SiO}_2$



**Figure 8** Transmission electron microscope images of nanoparticle 5a (A) and 6a (D); scanning electron microscope top image (B) and oblique image (C) of nanoparticle 5a coated substrate; scanning electron microscope top image (E) and oblique image (F) of nanoparticle 6a coated substrate

-PMMA/PSt コア-シェル異形ナノ粒子配列膜の構造を Figure 8 に示す。また、融着の有無による異形ナノ粒子配列の比較図を Figure 9 に示す。LBL 法により異形ナノ粒子を配列させた後に融着を行わない場合、粒子の大部分は基材上に倒れた状態で存在していた。一方、融着を行った場合、異形ナノ粒子が基材に対して 50 ~ 80% 程度の割合で垂直に配向した状態で配列している様子が観察され、最大で凸部高さ/凸部幅の比が 1.7 の膜を得ることができた。本手法は電場等の外部応力の印加を必要とせず、自己組織化的に異形ナノ粒子を配列させるものであり、複雑な装置を必要とせず、広い面積で異形ナノ粒子配列膜を作製可能な画期的な配列制御方法と言える。

## (6) ナノ粒子配列膜の光学特性

表面にサブミクロン~ナノの微細構造を有する材料は優れた反射防止特性を示すことが知られていることから<sup>2)</sup>、作製したナノ粒子配列膜の反射防止性を評価した。球状ナノ粒子配列膜は前述の「(2) ポリマー固化による球状ナノ粒子の均一配列」による方法で作製したものを、異形ナノ粒子配列膜は、粒子密度を高めるため無機塩を添加した溶液を用いて前述の「(4) 異形ナノ粒子の垂直配列」による方法で作製したものを評価した。Figure 10 に反射率の波長依存性を表すグラフを示す。いずれのナノ粒子配列膜も可視光領域で 2% 以下、視感度の高い 550 ~ 580nm 付近で 1% 以下の反射率を示しており、反射防止性に優れることがわかった。また、Table 2 に視感反射率及びヘーズ値を

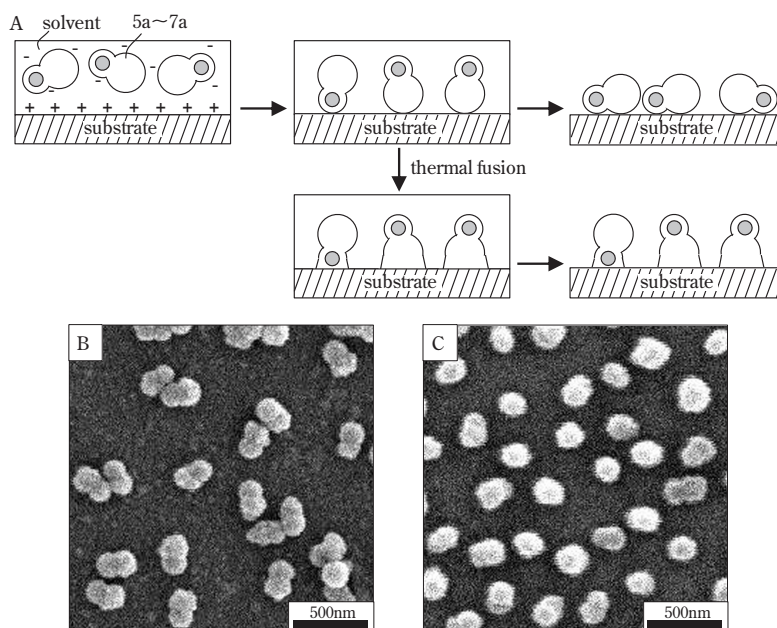


Figure 9 Schematic illustration of anisotropic nanoparticles arrangement using LBL method and thermal fusion (A); scanning electron microscope top images of nanoparticle 7a coated substrates without thermal fusion (B) and with thermal fusion (C)

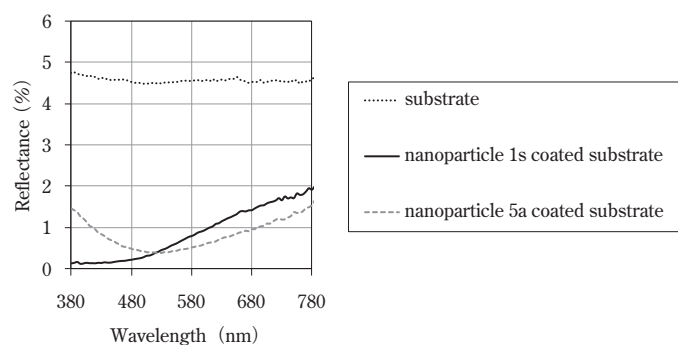


Figure 10 Reflectance spectra of nanoparticle 1s and 5a coated substrates

**Table 2** Optical characteristics of nanoparticle 1s and 5a coated substrates

| Coated nanoparticle | Luminous reflectance (%) | Haze (%) |
|---------------------|--------------------------|----------|
| 1s                  | 0.77                     | 0.5      |
| 5a                  | 0.49                     | 0.9      |

示した。低反射率であることに加え、透明性に優れることがわかり、これらのナノ粒子配列膜は低反射率かつ高透明性の反射防止膜への応用が期待できる。

#### 4. まとめ

ナノ粒子の配列について検討を行い、溶剤揮発時の毛管力による粒子同士の凝集を抑制することによって、均一な構造を有するナノ粒子配列膜が得られることがわかった。また、異形ナノ粒子についても粒子配列の均一化が同様に可能であり、LBL法と粒子の融着を組み合わせた新規コーティング手法は、異形ナノ粒子の配向も制御可能であることを見出した。さらには、これらの粒子配列膜は優れた反射防止性を示すことがわかった。本報告の知見がバイオミメティクス全般の材料設計に役立つことを期待する。

#### 参考文献

- 1) C. Neinhuis, W. Barthlott, *Ann. Bot.*, **79**, 667 - 677 (1997)
- 2) P. B. Clapham, M. C. Hutley, *Nature*, **244**, 281 - 283 (1973)
- 3) A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Yu. Shapoval, *Nature Materials*, **2**, 461 - 463 (2003)
- 4) N. C. Linn, C. H. Sun, P. Jiang, *App. Phys. Lett.*, **91**, 101108 (2007)
- 5) H. Zhao, F. Liang, X. Qu, Q. Wang, Z. Yang, *Macromolecules*, **48**, 700 - 706 (2015)
- 6) Y. Yin, S. Zhou, B. You, L. Wuj, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 3272 - 3279 (2011)
- 7) D. Nagao, M. Sugimoto, A. Okada, H. Ishii, M. Konno, A. Imhof, A. Blaaderen, *Langmuir*, **28**, 6546 - 6550 (2012)
- 8) D. Nagao, M. Hashimoto, K. Hayasaka, M. Konno, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1484 - 1488 (2008)