

シングルイオンナノ構造体形成法による多機能ナノ組織体の形成

Multi Functional Nanowires by Single Particle Nanofabrication
Technique

関修平、田川精一¹⁾ 杉本雅樹、佐藤隆博、及川将一²⁾

Shuhei SEKI Seichi TAGAWA¹⁾

Masaki SUGIMOTO Takahiro SATOH Masakazu OIKAWA²⁾

¹⁾大阪大学 ²⁾原子力機構

高エネルギー荷電粒子を放射線照射によって架橋反応を引き起こす高分子に照射した場合、荷電粒子1つ1つの飛跡に沿ってイオントラック内で架橋反応を起こしゲル化する。このため、ナノメートルスケールの円柱状のひも(ナノワイヤー)が形成が可能である。基板上に単離されたこれらナノワイヤーを原子間力顕微鏡によって直接観測し、高分子多層膜を用いた複合機能化ナノ粒子の形成や、有機-無機転換反応を利用した無機ナノワイヤーの形成に成功した。

キーワード：架橋、高分子、ナノワイヤー、シングルイオン、トラック

1. 目的

本研究では、単一イオンによってもたらされる極微小領域内での反応を用いた、全く新しいナノ構造材料形成法を利用している。現在、提案者らは、10数種の高分子において本手法を用いてナノ構造体が形成されることを確認している。これらの中には、共役高分子や、有機-無機転換高分子、タンパク質などが含まれており、それぞれのベースとなる高分子の物性を有したナノ構造体が形成される。本研究では、2, 3層と異種の高分子を組み合わせた試料中での多段ナノ構造体の形成を試み、(1) 輸送層と発光層を有するナノ構造体による高効率発光の電界発光素子の開発、(2) 親水性、疎水性の高分子を組み合わせた多段ナノ構造体によるミセルの形成、(3) 高温放射線場における有機-無機転換反応を利用した耐熱ナノ構造機能材料など、ベースポリマーの組み合わせによる単層では得られない物性の創生を目的とする。一方、高度に制御されたマイクロビーム技術を駆使して、これら形成されるナノ構造体の高い位置制御性を確保する。

2. 方法

本研究では、日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所のサイクロトロン及びタンデム加速器群(TIARA)からの各種イオンビーム及びマイクロビームを使用した。ターゲットとなる高分子材料にはポリスチレン(PS)、ポリシラン(PSi)、ポリカルボシラン(PCSi)、ポリビニルフェノール(PHS)、アルブミン(Alb)などの薄膜及びその多層膜を使用した。シリコン基板を表面処理後、上記高分子を薄膜・多層化し、真空中で照射した。試料膜厚は、0.2 - 5 μm 程度の範囲で制御し、照射後未架橋部分を可溶性溶媒で現像を行なった。基板上に独立に形成された量子細線について、原子間力顕微鏡(AFM)により直接観察し、そのサイズ・形態の特性評価を行った。

3. 研究成果

ここでは、一例として高分子多層膜の使用によるマルチセグメントナノワイヤーの形成と、その自己凝集による多機能ナノ構造体の形成結果について述べる。PHS/PMPSの2層膜へイオンビームを照射し、PMPS層のみをベンゼン溶液を用いて現像を行い、その表面を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した結果をFig. 1 (a)に示した。Fig. 1 (a)に示したようにPMPS中で形成されたナノワイヤーがPHS層上で観察された。薄膜中に入射したイオンは直進し完全に突き抜けるため形成されるナノワイヤーの長さは、ターゲットとなる高分子薄膜の膜厚を正確に反映する。Fig. 1 (a)で観察されたPMPSナノワイヤーにおいてもワイヤーの長さ(270 nm)との間で良い一致を示した。続いてPHS層の現像を行った結果を

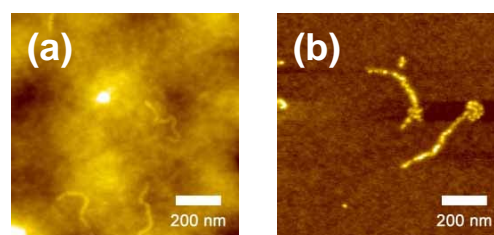


Figure 1. AFM micrographs of nanowires formed in PMPS layer (a) and PHS/PSi layer (b). The nanowires were formed by 320 MeV $^{320}\text{Ru}^{18+}$ beam irradiation at 1.0×10^{10} ions/cm².

Fig. 1 (b) に示した。上述したように、ワイヤーの長さは膜厚を反映する。ここで、2層膜全体の厚さは650 nm であり、観測されたワイヤーの長さもほぼ一致した。PMPS, PHSの2層膜にイオンビーム照射を行うことによって、PMPS, PHS部分を含む2段構造ナノワイヤーの形成に成功した。

次に3層膜を用いた3段構造を持つナノワイヤー形成を試みた。PMPS(第1層)、PHS(第2層)、PCS(第3層)の順で成膜した3層膜にイオンビームを照射し、照射後トルエンとイソプロピルアルコール(IPA)の2:1の混合溶液中で3層膜すべてを一括で現像を行った後、AFMを用いて表面観察を行った結果をFig. 2に示した。Fig. 2 (a) に示したような低フルーエンス照射の場合 (1.1×10^9 ions/cm²) それぞれのナノワイヤーは基板上で完全に単離されている。

現像段階において、溶媒中でPMPS, PCSで形成されたワイヤーは伸びた状態になるのに対して、PHS部は選択的に自己凝集をおこすためFig. 2 (a) で示したような凝集したPHS部分から2本のワイヤーが伸びた構造体が観察された。また、ナノワイヤーの数密度はイオンビームの照射量によって制御することができる。照射量を制御し、形成されるナノワイヤーの数密度上げていくと、PHS部の凝集は、単独のワイヤーでの凝集からワイヤー数本の凝集へと広がりFig. 2 (b) で示したようなPHS凝集部分より放射状にPHS, PMPSが伸びた構造体へと形態を変化させた。さらにフルーエンスを上げていくとワイヤーの数密度も増加していき、ワイヤー同士の平均距離が短くなるので、溶媒中でのPHS部での自己凝集が進行しやすくなったためFig. 3 (c) のように観察された。

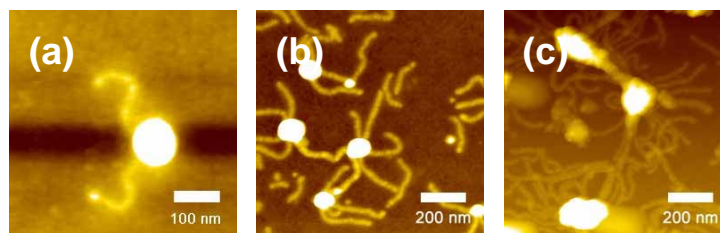


Figure 2. AFM micrographs of self-condensed polymer nanostructures. These structures were formed by 454 MeV Ru ion beam irradiation at (a) 1.1×10^9 , (b) 5.3×10^9 and (c) 1.0×10^{10} ions/cm² to the PSi/PHS/PCS thin film and development using mixed solvent (toluene: IPA = 2:1).

4. 結論・考察

以上のように3層膜を用いた際にも3段構造を持つナノワイヤーは形成され、高分子の組み合わせを生かした溶媒中での自己凝集性という新たな機能を付加することに成功した。また、照射量を制御することによって凝集体の形態は大きく変化していくことを明らかにした。その他、Albを含むような蛋白質ナノワイヤー及びその凝集複合体の形成・SiC及びSiO₂無機ナノワイヤーの形成などに成功している。

5. 引用(参照)文献等

- 1) S. Seki, et al.: *Adv. Mater.* **13** (2001) 1663.
- 2) S. Seki, et al.: *Macromolecules*, **38** (2005) 10164.
- 3) S. Tsukuda, et al.: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 233119.
- 4) S. Seki, et al.: *Macromolecules*, **39** (2006) 7446.
- 5) S. Tsukuda, et al.: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 19319.