

単一粒子ナノ加工法を用いた多機能複合型高分子ナノ構造の形成

Multi-functional Multi-segment Nanostructure Formation by
Single Particle Nanofabrication Technique

関 修平 渡辺省伍¹⁾ 杉本雅樹 佐藤隆博 及川将一²⁾

Shu SEKI, Shogo WATANABE Masaki SUGIMOTO, Takahiro SATO, Masakazu OIKAWA

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: ナノファイバー・ナノワイヤー・単一粒子ナノ加工

(1行あける)

1. 目的

高エネルギー粒子が物質に侵入した際、粒子が物質に与えるエネルギーは、粒子の軌道に沿った超微細空間内に限定的に分布する。この付与されるエネルギーによって引き起こされる化学反応点もまた、このナノ空間内に選択的に分布し、たとえば高分子材料を用いた場合は分子間架橋反応を介して超微細空間内のみゲル化を誘起する。我々はこの単一粒子ナノ加工法により様々な高分子ナノワイヤーを形成し、原子間力顕微鏡で観察をすることに成功してきた¹⁻⁴⁾。

本研究では、生体分子をベースとしたナノ構造体の形成に着目し、ターゲットとする材料として糖分子、タンパク質、ポリフェノール系合成樹脂、生体適合性高分子を選択した。糖分子は生体特異性を持つ分子が多いため、ナノワイヤー化することで医学・生理学的応用にも繋がるのが期待される。環状オリゴ糖として知られるシクロデキストリン(CD)はその環構造の内部に小さな分子を選択的に内包することが可能であり、その機能はガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィー、水晶発振子マイクロバランス測定法などに応用されている。CDのナノ構造化およびその表面固定化技術に関しては報告例が極めて少なく、ナノ構造化に伴う表面積の大幅な増加によって、分子吸着能の劇的な向上が期待される。本研究では、単一粒子ナノ加工法を用いて、きわめて簡便に生体高分子ナノ構造体の形成、サイズ・形態の制御、ならびに表面固定化に成功し、その吸着特性を評価した。

2. 方法

ナノ構造化のための高エネルギー粒子として、日本原子力開発機構高崎量子応用研究所・サイクロトロン(TIARA)からの各種粒子を使用した。ターゲットにはCD誘導体とそのpoly(4-bromostyrene)(PBrS)との複合体、各種生体適合性高分子を用いた。シリコン基板を表面処理後、上記高分子を薄膜化し、真空中で高エネルギー粒子を貫通させた。試料膜厚は、100 nm~8 μm程度に制御し、照射後未架橋部分を可溶性溶媒で現像を行った。基板上に形成されたナノワイヤーを原子間力顕微鏡(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。分子吸着特性は水晶振動子微小質量分析法により測定を行った。

3. 研究成果

入射する粒子の飛程が十分確保できる場合には、異種の高分子

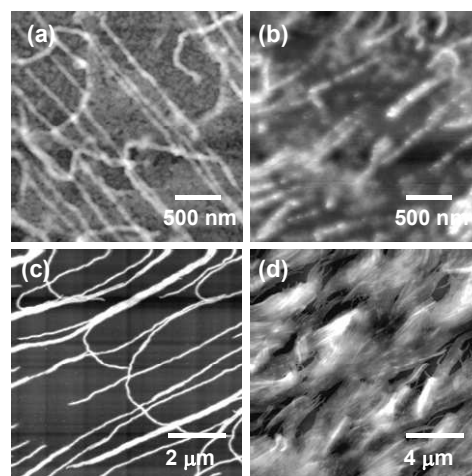


Figure 1. AFM micrographs of nanowires based on the bovine serum albumin produced by SPNT. Images (a) – (b) were observed in the thin films of the bovine serum albumin, images (c) – (d) were observed in the thin films of SU-8 at 500 nm ~ 8 μm thick after irradiation of 450 MeV Xe ion beams at the fluence of $1.6 \sim 3.0 \times 10^9$ ions cm^{-2} .

から構成される高分子膜をターゲットとして照射を行った際、それぞれの材料をベースとするナノワイヤーを自由に選択し、その連結体を形成できる。また、単体では分子間架橋・結合が十分に効率的に進行しない場合でも、架橋性高分子材料との複合化により、低分子・分解性高分子化合物を容易にナノ構造化・固定化することが可能である。アルブミン、ポリフェノール系複合樹脂の薄膜に粒子を入射し、適当な溶媒を用いて現像を行うことでナノワイヤーを得た。ナノワイヤーを基盤上に単離・固定した結果、観測された AFM 像を Figure 1 に示す。ナノワイヤーの全長は、ベースとなる高分子薄膜の初期膜厚によく一致し、SPNT 法により完全なコントロールが可能であることを示している。一方で β -CD-OAc と PBrS の高分子混合膜においても、粒子の入射後、toluene による現像をを経てナノワイヤーが形成できる。同手法により PBrS のみから形成されるナノワイヤーと比較した場合、顕著なナノワイヤー断面半径の減少が観測された。ナノワイヤーの形状、特にその径方向におけるサイズは、対象とする材料の分子間(架橋)反応効率に強く依存し、高い定量的相関関係がすでに報告されている⁵⁾。PBrS への β -CD-OAc の添加は、顕著な架橋反応効率の低下を引き起こすと予想され、観測されたナノワイヤー径の減少と矛盾がない。以上、これまで合成高分子を対象として確立されてきた SPNT 法によるナノ構造体のサイズ・形態制御のスキームは、糖・タンパク質などの生体高分子においても有効であることが本研究において確認された。

次に、水晶振動子基板上に稠密に形成された β -CD-OAc/PBrS 複合体ナノワイヤーの分子認識能を評価した結果について Figure 2 に示す。蟻酸ガスを注入した際の高分子混合ナノワイヤーと PBrS ナノワイヤーの応答波形をそれぞれ示した。周波数変化量は吸着された分子の質量を反映しており、ナノ構造化前の吸着量とナノ構造化後の吸着量を比較すると、約80倍の増加が観察された。また、Figure 2は、高分子混合ナノワイヤーとPBrSナノワイヤーの分子吸着特性を比較したもので、CDの添加により、さらに4倍程度分子吸着量が増加していることが明らかとなった。

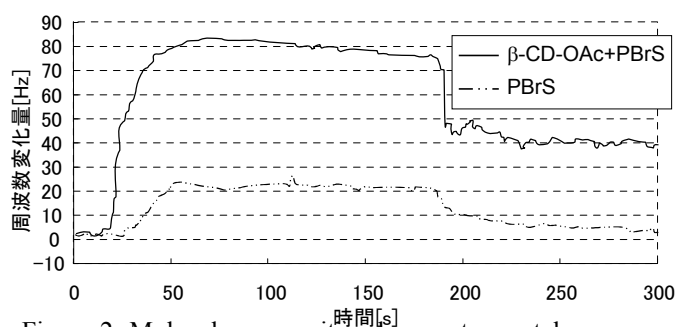


Figure 2. Molecular recognition by quartz crystal response of nanowires based on the blended polymer of β -CD-OAc and poly(4-bromostyrene) produced by SPNT.

4. 結論・考察

以上の結果は、ナノワイヤー形成に伴う表面積の拡張と、選択的分子吸着部位の導入により、きわめて高感度の活性表面として応用することが可能であることを示唆している。

5. 引用(参照)文献等

- 1) Seki, S., et al., *Adv. Mater.*, **13** (2001) 1663; 2) Seki, S., et al., *Macromolecules*, **39** (2006) 7446 ; 3) Watanabe, S., et al., *J. Polym. Sci. Technol.*, **21** (2008) 541; 4) Watanabe, S., et al. *Radiat. Phys. Chem.*, in press; 5) Seki et al. *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 144203
- 5) S. Tsukuda, et al.: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 19319.
- 6) S. Seki, et al.: *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 8486.
- 7) S. Seki, et al.: *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 8495.
- 8) S. Tsukuda, et al.: *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 8526.
- 9) S. Seki, et al.: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20** (2007) 125.