

高エネルギーイオンビームによる刺激感応性ナノハイブリッド構造体の形成

Formation of stimuli-responsive nano-hybrid structures by high energy ion beam

佃 諭志¹⁾ 田中 俊一郎¹⁾ 関 修平²⁾ 杉本 雅樹³⁾ 吉川 正人³⁾

Satoshi TSUKUDA Shun-ichiro TANAKA Shu SEKI Masaki SUGIMOTO Masahito YOSHIKAWA

¹⁾東北大学多元研 ²⁾大阪大学大学院工学研究科 ³⁾原子力機構量子ビーム

(概要)

高エネルギーのイオンビームは「単一のイオン」においてもその飛跡に沿ったイオントラックと呼ばれるナノオーダーの局所領域に高エネルギーを付与することが可能である。高分子などを照射対象として選択することにより、このエネルギー付与場は十分に反応場として利用することが可能である。そのため架橋型の高分子薄膜への単一イオン照射によりその飛跡に沿った円柱状のナノ構造体（ナノワイヤー）が形成される。本研究課題は、高エネルギーイオンビーム照射により形成される微小領域での反応場を利用した高分子ナノ構造体の形成法を基盤とし、新たに対象となる高分子材料に無機粒子を混ぜ込むことによる、有機無機ナノ複合化、及び刺激感応性高分子を取り入れた外部場感応性ハイブリッドナノ材料の創生を目指す。

キーワード : Nanowire, Ion beam, Stimuli-responsive, Hybrid

1. 目的

放射線によってもたらされる微小領域内での反応場を新しい現象の誘起や材料開発に用いるための基礎研究は極めて少ないのが現状である。単一イオン飛跡に沿ったイオントラック内での局所的な反応場を利用して、直接的にナノ構造体を形成する本手法は、主に放射線の損傷・破壊などの現象を利用する他のビーム微細加工技術とは決定的に異なる。また、形成されるナノ構造体のサイズ及び数密度は、高分子及び照射するイオンビームの条件を変えることにより容易に制御することが可能である。

上述したように、すでに反応場自身がナノスケールであるため、高分子薄膜中へ無機粒子を「混ぜ込む」ことにより作製した無機微粒子内包型高分子薄膜への単一イオン照射により容易にナノ構造化に至ることが予測される。さらに、形成機構が高分子の架橋反応を利用しているため、構造体中は高分子のネットワーク構造を持ち、内包する粒子を内部に強く束縛することが予想される。

単一イオン照射によるナノ構造化は架橋反応を利用するため高分子ゲルへの適用が容易である。そこで、本課題では外界の変化（温度、pH、光など）に対してゲルが可逆的にその体積を変化させる刺激感応性高分子（例えば N-イソプロピルアクリルアミド:PNIPAm（温度感応性）など）を照射対象とし、刺激感応性ナノワイヤーの作製を試みた。また、これらの高分子を母材とし、上記ハイブリッド化と組み合わせることにより、外部場感応性のハイブリッド材料を創製し、センサー、アクチュエーター材料の展開を目指した。

2. 方法

1) 有機無機ハイブリッド膜 2) 刺激感応性高分子膜を下記のようにそれぞれ厚さ $\sim 1\mu\text{m}$ で作製し、サイクロトロンを用いたイオンビーム照射を行った。

<有機無機ハイブリッド膜の作成>ビーム照射を行う際に、ターゲットとなる高分子薄膜内に金属微粒子を分散させてから照射を行うことにより、金属微粒子を内包した高分子を母体としたナノ構造体の形成を行った。無機粒子分散膜の作製手法としては、ゾルゲル法やナノ粒子を薄膜中に分散させる手法を検討した。

<刺激感応性ナノ構造体の形成と設計>イオンの飛跡に沿ったナノワイヤー形成は、付与されるエネルギー及び化学反応活性種の密度とその拡散及び架橋点形成反応の速度との競争反応であり、この競争過程におけるナノワイヤー形成の閾値が、イオン飛跡に沿った動径方向のエネルギー分布内に存在したためだと考えられた。これらの条件を満たす刺激感応性高分子材料を探索するため PNIPAm, ポリアクリル酸:PA, ポリビニルピロリドン:PVP, などについて徹底的にサーベイを行った。

3. 研究成果

まず、PNIPAm, PA, PVP の各薄膜にイオンビーム照射を行ったが、すべての薄膜においてナノワイヤー化には至らなかった。上記ハイドロゲルは、高い膨潤性を有するため、溶媒洗浄過程において構造体が分解したと予測した。この点を改良するために、PVP の薄膜を作成する際に架橋剤を添加し、架橋反応の促進、および構造の安定化を試みた。この架橋剤を加えた PVP 薄膜にイオンビーム照射後、イソプロピルアルコールにより未反応部位を洗浄し、原子間力顕微鏡による表面観察を行った結果、右図で示したように、PVP ナノワイヤーの観察に成功した。架橋剤添加が構造の安定化に有効であることが判明したので、PNIPAm, PA 薄膜にも同様の手法を適用したところ、PNIPAm, PA ナノワイヤー形成にも成功した。また、PVP 薄膜に Au ナノ粒子を混ぜた複合膜へのイオンビーム照射によるハイブリッド化にも成功した。

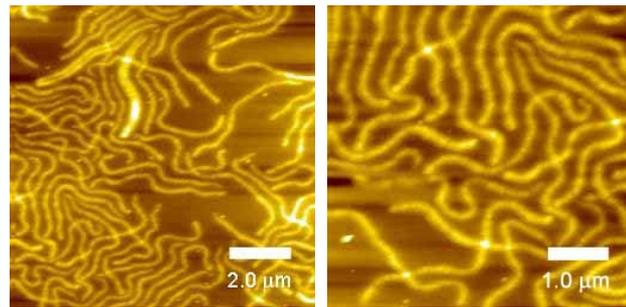


図 PVP ナノワイヤーの AFM 像

図で示したように、PVP ナノワイヤーの観察に成功した。架橋剤添加が構造の安定化に有効であることが判明したので、PNIPAm, PA 薄膜にも同様の手法を適用したところ、PNIPAm, PA ナノワイヤー形成にも成功した。また、PVP 薄膜に Au ナノ粒子を混ぜた複合膜へのイオンビーム照射によるハイブリッド化にも成功した。

4. 結論・考察

従来、単一ナノ加工法による高分子ナノワイヤーの作成法において水溶性高分子への適用例は少ない。今回の実験結果においても、PNIPAm, PA, PVP の各薄膜中でのナノワイヤー化には至らなかった。構造を安定化するためには、架橋点の増加が不可欠であるとの予測から、架橋剤添加したところ、上記三種類のナノワイヤーを安定に基板上に単離することに成功した。今回の研究成果より、刺激応答性高分子ナノワイヤーの応用展開が期待できる。また、これらの水溶性高分子ナノワイヤーの作成に成功したことは、本手法を利用したハイブリッド化に際しても、これまで使用制限があった金属塩及びそれらを原料としたナノ粒子の使用が拡大することを意味し、ハイブリッド化の組み合わせの増加と、ナノ構造体の任意設計による機能性材料への展開が期待できる。

5. 引用(参照)文献等

- S. Tsukuda, S. Seki, S. Tagawa, and M. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 233119-1-3.
 S. Seki, S. Tsukuda, S. Tagawa, and M. Sugimoto, *Macromolecules*, **39** (2006) 7446-7450.
 S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S. Tagawa, and S.-I. Tanaka, *J. Ceram. Proc. Res.*, **9** (2008) 466-469.
 S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Tagawa and S.-I. Tanaka, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22** (2009) 245-248.