# 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 Multi-segment Nanostructure Formation by Single Particle Nanofabrication Technique

- 関修平1) 杉本雅樹 佐藤隆博 及川将一2)
- Shu SEKI Masaki SUGIMOTO, Takahiro SATO, Masakazu OIKAWA
- <sup>1)</sup>大阪大学 <sup>2)</sup>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 ー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

本研究は、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、有機一無機転換高分子、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一無機転換反応を利用した耐熱ナノ構造機能材料、(4)溶媒、 温度、pHによって膨潤する高分子で他層を挟んだカプセルなど、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、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。ターゲットとなる材料には、 高分子に加え、マクロモノマー分子を構成ユニットとして用い、その多層膜を含めて使用した。シリ コン基板を表面処理後、上記高分子及びマクロモノマー分子を薄膜・多層化し、真空中で照射した。 試料膜厚は、1-5 µm 程度の範囲で制御し、照射後未架橋部分を可溶な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。また、有機ー無機転換型マクロモノマーにおいては、ナノ構造体形成後、 焼成反応により無機転換させ、その微細組織観察も同時に行なった。

### 3. 研究成果

ここでは、一例としてマクロモノマー使用によるナノ ワイヤーの形成と、その自己凝集による多次元ナノ構造 体の形成結果について述べる。右図に使用したダブルデ ッカー型シルセスキオキサンマクロモノマーの化学構 造を示す。この薄膜ヘイオンビームを照射し、溶媒によ る現像後、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. 2 に示した。形成されたナノワイヤ ーは基板上で完全に単離され、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。 用いたいずれのマクロモノマー及びその重合体におい ても長さ・太さが一様なナノワイヤーの形成が観測され、



**Figure 1.** Chemical structures of double-decker silsesquioxanes: DDV and DDOH.

高効率で1次元ナノ構造体を形成可能であることが示 唆された。これらのナノ構造体の形態は、用いたマク ロモノマー及び重合体の機械的特性をよく反映し、マ クロモノマーでは柔軟なナノ構造を形成するのに対し、 剛直な重合体では、直線状ナノ構造体を与える。

これらダブルデッカー型シルセスキオキサンは、 Si02構造形成のための前駆体としてよく知られており、 本研究では、これらのナノワイヤー形成後、熱反応に よる無機転換を試みた。1000K 2hの焼成後、ワイヤー の径方向の収縮が観測されると同時に、その数密度が 変化することなく、Si02への転化が観測され、超高精 細Si02ナノファイバーの形成に成功した。

#### 4. 結論・考察

本研究では、単一粒子ナノ加工法を高分子だけで なく、マクロモノマー系にも適用し、これを自由に ナノ構造化することに成功した。また、形成された ナノ構造を熱転換することにより、超微細光学ナノ ファイバー形成への可能性を確認した。

# 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.
- 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.



**Figure. 2.** AFM micrographs of nanofibers based on silsesquioxanes produced by SPNT. Images (a) – (d) were observed in the thin films of DDV, DDOH, DDP1, and DDP2 thin films at 300, 430, 200, and 220 nm thick after irradiation of 450 MeV Xe ion beam at the fluence of  $5.0 \times 10^9$  ions cm<sup>-2</sup>(a) or  $2.9 \times 10^9$  ions cm<sup>-2</sup> (b-d), respectively.