

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750194

研究課題名（和文） 単一イオン照射による刺激応答性高分子1次元ナノ構造体の形成と制御

研究課題名（英文） Formation and control of stimuli-sensitive polymer 1-dimensional nano-structures by single ion irradiation

研究代表者

佃 諭志 (TSUKUDA SATOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00451633

研究成果の概要（和文）：

本研究は、単一イオン照射法による高分子1次元ナノ構造化技術を基盤として、外部場刺激応答性の高分子のナノ構造化及び精密なサイズ制御による膨潤特性制御を第一目的とする。そして多層膜を利用した多ブロック連結ナノ構造化技術を利用し、外部場応答性高分子ブロックを取り入れた感応性ナノブロックシステムの創生への展開を目指す研究である。外部場により応答する可動部をもつナノシステムは、機能分子アクチュエーター、刺激応答型 DDS などの展開を期待しており、多分野への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：

In this study, 1-dimensional nano-structures based on stimuli-sensitive polymers were formed by single particle nano-fabrication technique. The sizes were precisely controlled by irradiation conditions. Multi-segments nano-wires including stimuli-sensitive polymer block were also fabricated using multi-layer polymer films. The functional nano-materials will be applied in many research fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

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できる。＜単一粒子ナノ加工法＞は、高分子、特に放射線に対して架橋反応を起こす高分子系において、単一イオンの飛跡に沿ったイオントラック内に直接的に高分子架橋ナノ構造体を「形成」する手法である。架橋反応を起こした部位は、ゲル化し溶媒に不溶となるため、洗浄操作に

より円柱状のナノ構造体（ナノワイヤー）を単離することができる。(S. Seki et al., Adv. Mater. 13 (2001) 1663-1665.)

一見リソグラフィやFIBのような既存のビーム加工技術と同様に思われがちであるが、これらの技術がビームの収束により加工を達成しているのに対し、上述では、ビームの最小構成単位である単一のイオンを利用して、ビームを収束するという概念を完全に取り除くことができ、想定される最大の分解能である個々の粒子での加工を達成することができる。国内外での単一イオンと高分子を利用した研究例として、単一イオンの飛跡に沿った存在飛跡を損傷減少として捉え、化学的エッチング処理と組み合わせ、微細な穴があいた膜（イオン穿孔膜, Ion Track Membrane）を作成する、またはこの膜を鋳型として用い、金属ナノロッドを作成する手法が開発されている。((1) J. Vetter et al., Nucl. Instrum. Methods B79 (1993) 691-694. (2) M. E. T. Molaes et al., Adv. Mater. 13 (2001) 62-65.) これらの研究が高分子の「分解・損傷」にのみ注目していることに対して、＜単一粒子ナノ加工法＞においては、照射対象高分子のナノ構造化、つまり高分子自身の機能を保持したナノ構造材料の形成が可能である。

2. 研究の目的

単一粒子ナノ加工法は、架橋反応を引き起こすなら、どのような高分子材料にも適用することができる高い汎用性を持つ。また、高分子架橋反応を利用するため、形成される1次元ナノ構造体はナノゲルである。高分子ゲル（ハイドロゲル）は、架橋による3次元網目を持つことより、優れた吸収性などから紙おむつなどの生理用品など広く利用されている。また近年においては、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応答性の高分子（ポリ N-イソプロピルアミド PNIPAm、温度応答性など）が注目されており、薬学、医学分野での有用な材料として盛んに研究が行われている。そこで本研究では、上述した PNIPAm に代表される刺激応答性高分子の薄膜への単一イオン照射を行うことにより、外部場応答性ナノワイヤーの形成を主目的とした。また、形成されるナノワイヤーの精密なサイズ制御と膨潤による体積変化の定量評価を行った。さらに、ハイドロゲルを含む異種の高分子を組み合わせた多ブロックナノ構造体の形成を試み、機能性のナノ材料展開を視野に入れ研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 単一粒子ナノ加工法に適用可能な刺激応答性高分子材料の探索。

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る。これらの条件を満たす高分子材料は、まだ存在するはずであるので、本手法が適用可能な水溶性高分子を探索し、ハイドロゲルナノワイヤーの形成を行った。各種高分子を溶媒に溶解させた後スピコート法を用いて Si 基板上に薄膜化した後、イオンビーム照射を行った。照射後、溶媒による単離を行い、形成の可否は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた直接観察により確認した。

(2) サイズ・形状規定による膨潤挙動の評価

本手法における高分子1次元ナノ構造体の形成は、入射した単一イオンは、完全に薄膜を突き抜けるため、照射する膜の厚さがそのまま形成されるナノ構造体の長さに対応されるため、容易に0~1次元の長さを制御することが可能である。また、形成されるナノワイヤーの数密度は、入射したイオンの数（線量）に依存する。上記、制御法を用い、Si 基板上に孤立状態のナノワイヤーを作成し、ナノワイヤー1本のサイズ定量評価を大気中・液中でAFMを使用し行い、膨潤挙動の解析を行った。

(3) 多層膜への照射による多ブロックナノ構造体の形成

イオンビームにおいてもMeVまで加速された粒子は、高分子薄膜中で~数10 μm の飛程に達する。異種の高分子を積層した多層膜の膜厚をイオンの飛程内に調整することにより、一度の照射によって容易に多ブロックから構成されたナノ構造体が形成される。多層膜の作製は、高分子の溶解性の違いを利用したスピコート法により行った。ポリスチレン、ポリカルボン酸 (PCS) などの非極性溶媒に溶解する高分子と、極性溶媒溶解性であるポリヒドロキシスチレン (PHS)、ポリビニルピロリドンの組み合わせで、2~3層の高分子多層膜を作成し、イオンビーム照射を行った。形成される多ブロックナノ構造体の形成の可否については、その長さが膜厚に依存することに基づき、照射・現像後にAFMで直接観察し、確認した。

4. 研究成果

(1) ハイドロゲルナノワイヤーの形成

まず、最初にポリビニルピロリドン (PVP), PNiPAM, ポリアクリル酸 (PA) 各種の高分子膜にイオンビーム照射を行い、溶媒処理後、Si 基板表面を AFM 観察したところ、各種ナノワイヤーは、観察されず、形成には至らなかった。これは、構造体中に導入される架橋点が少ないため、膨潤性の高いハイドロゲル高分子においては、溶媒処理中でナノワイヤー自体が分解してしまうと予測された。そこで、改善案として、架橋剤を加えることにより、イオン照射の際に引き起こされる架橋反応を促進させた。その結果、図 1 に示した各種ナノワイヤーの形成に成功した。

また、構造体中の架橋点制御には、 γ 線、電子線照射も有効であることが判明している。

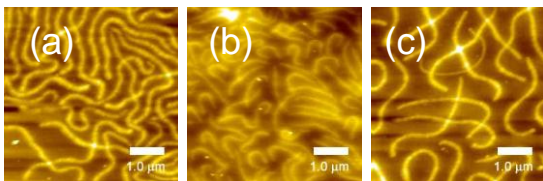


図 1 (a)PVP, (b)PNIPAAm, (c)PA ナノワイヤーの AFM 像。

(2) サイズ制御と膨潤評価

単一イオン照射法においては、入射イオンが高分子薄膜中を完全に突き抜けるため、形成される。そのため、ナノワイヤーの長さは、薄膜の膜厚に依存する。そこで PVP 溶液を各種濃度で調整し、スピコート法により膜厚の異なる薄膜を用意し、単一イオン照射法によりナノワイヤーを形成した。

図 2 に示したように、各長さのナノワイヤー

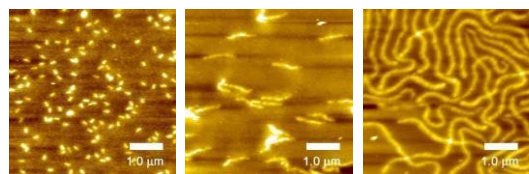


図 2 異なる長さを持つ PVP ナノワイヤーの AFM 像

の形成に成功した。また、従来の非極性溶媒系の高分子で作成したナノワイヤーは、膜厚と長さがほぼ一致するのに対して、PVP の場合は、長さが膜厚より 2.8 倍大きかった。これは、溶媒中で PVP ナノワイヤーが膨潤することに起因する。このナノワイヤー長と膜厚の関係を図 3 に示した。図からわかるように、膜厚に対して一定の伸び率を示した。このことから、ナノワイヤー中での長さ方向への網目構造が一定の規則性を持っていることが予測される。これは初期のイオン入射時に付与される入射進行方向でのエネルギー分布が、薄膜中では一定であること、それに付随して形成される架橋点も一定の分布を

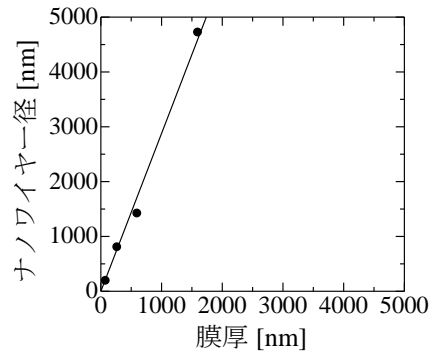


図 3 各膜厚で作成したナノワイヤー径

持つこと示される。

また、長さ方向の伸び率に対して、液中 AFM 観察を利用し、太さ方向の膨潤挙動を評価した (図 4)。大気中で観察されたナノワイヤー径に対して液中観察で、その径は、最大で約 4.6 倍まで増加した。また、添加する架橋剤濃度に対して膨潤挙動は変化した。これは、架橋剤濃度に依存してナノワイヤー中に導入される架橋点の数が増加し、発達した網目構造が形成されるため、溶媒を含みやすいゲル化体となる。しかしながら、架橋剤の量が増加しすぎると、架橋点が多く導入されるため、ナノワイヤーの構造自体は安定するが、網目同士が導入された過多の架橋点により固定されるため、膨潤が抑制されることが、判明した。以上のようにナノワイヤー中の架橋点密度を添加する架橋剤濃度により調整することにより、ナノワイヤー自身の膨潤挙動を制御できることが示唆された。

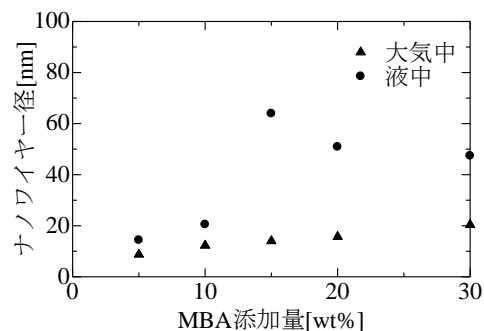


図 4 大気中・液中でのナノワイヤー径

有機無機複合化

イオン飛跡に沿ってナノワイヤーを直接形成できる単一粒子ナノ加工法を利用し、ポリヒドロキシスチレン (PHS) と塩化金酸の共溶解液より作製した PHS/Au 複合膜へ単一イオン照射を行い有機無機ハイブリッドナノワイヤーの形成を試みた。照射後、溶媒洗浄を行い AFM による PHS/Au ハイブリッドナノワイヤーの形成を確認した後、TEM 用グリッドへの転写を行い TEM で観察を行った。その結

果を図5に示した。TEMでの観察結果、大部分が図5(a)で示したようなナノワイヤーの凝集体として観察された。これは、Si基板からナノワイヤーを分離する際に、溶媒中でナノワイヤー自身がお互いに絡み合い凝集体を形成したためであると考えられる。一方で、部分的に図5(b)で示したように1~3本に単離されたナノワイヤーが観測された。また、PHSナノワイヤー内部に直径3.7nmの金ナノ粒子が内包されていることがTEM観察により確認された。ナノワイヤーの形成は高分子の架橋反応によるため、その内部構造は高分子鎖の3次元網目構造を持つことが示唆される。結果として、その網目構造が、内包するナノ

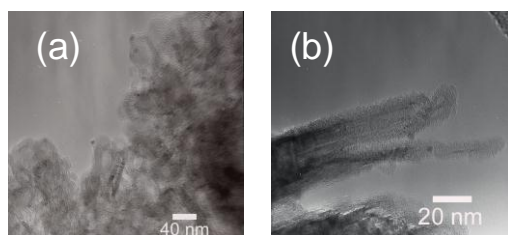


図5. Auナノ粒子を内包したPHSナノワイヤーのTEM像。

粒子を強く内部に束縛したと予測された。

(3) 多ブロックナノ構造への展開

PCS、PHS_Au、PCSの順番にスピコート法を用いてSi基板上に塗布し、3層膜を作製し、イオンビームを行った。照射後、トルエン:IPA=1:1の混合溶液で溶媒処理を行ったところ、PCS/PHS_Au/PCSの3セグメントナノワイヤーの形成に成功した(図1(a, b))。また、トルエン:IPA=2:1の混合溶液で現像を行った場合は、(c, d)で示したような中心部に凝集体を持つ構造が観察された。これは、ナノ構造体を構成する3セグメントが、PHSの親水部とPCSの疎水部からそれぞれ構成されているため、現像中の溶媒との相互作用によりPHS_Au部のみが選択的に凝集し、図6(c, d)で示した選択的凝集ナノ構造体として観察されたと示唆された。以上のように任意の部位にハイブリッド層を挿入すること、及び溶媒相互作用により3セグメントナノワイヤーの形状を制御することに成功した。

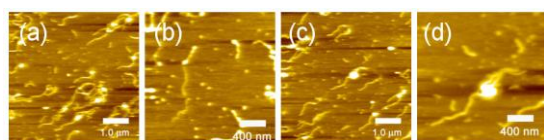


図6 3セグメントナノワイヤーのAFM像。イオンビームを高分子多層膜(PCS/PHS_Au/PCS)へ照射を行い、照射後の溶媒処理をtolueneとIPAの(a, b)1:1, (c, d)2:1の混合溶液でそれぞれ行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10件)

- ① Satoshi Tsukuda, Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, Atsushi Asano, Shu Seki, and Shun-Ichiro Tanaka, Poly(vinylphenol) nanowires including Au nanoparticles formed by single nanofabrication technique, *Radiat. Phys. Chem.*, 84 (2013) 39-41, 査読有 10.1016/j.radphyschem.2012.06.048.
- ② Satoshi Tsukuda, Shu Seki, Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, and Shun-Ichiro Tanaka, Direct formation of sol-gel hybrid nanowires using single particle nano-fabrication technique, *Surf. Coat Technol.*, 206 (2011) 825-828, 査読有 10.1016/j.surfcoat.2011.04.003

[学会発表] (計 19件)

- ① S. Tsukuda, R. Takahashi, A. Asano, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Seki and S.-I. Tanaka, Control of radial size of polymer nanowire formed by high energy ion beam irradiation, *8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Mater*, October 24-27, 2012, Kyoto, Japan.
- ② S. Tsukuda, R. Takahashi, S. Seki, M. Sugimoto, and S.-I. Tanaka, Formation of Silver Nanoparticles on Poly(vinylpyrrolidone) Nanowire Fabricated by SPNT, 10th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium, Krakow, Poland, 14-19 October 2012.
- ③ S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, A. Idesaki, A. Asano, and S.-I. Tanaka, Direct Formation of cross-linked polymer nanowires including Au particles by Single Particle Nano-Fabrication Technique, The 9th Meeting of The Ionizing Radiation & Polymers Conference, Maryland, USA, 25-29, October, 2010.

[その他]

ホームページ等

研究評価データベース

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/view-personal.php?pserial=2619>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佃 諭志 (TSUKUDA SATOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00451633