

[15007]

高エネルギーイオンビームを用いた機能性融合ナノ材料の形成 (1)

Formation of functional hybrid nano-materials by high energy ion beam

佃諭志^{#,A)}, 関修平^{B)}, 杉本雅樹^{C)},

Satoshi Tsukuda^{#,A)}, Shu Seki^{A)}, Masaki Sugimoto^{B)}

^{A)} Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

^{B)} Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

^{C)} Quantum Beam Science Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

Abstract

High energy ion beams, inclusive of even a single ion, can accomplish high energy deposition at high density along a single ion trajectory. Single Particle Nanofabrication Technique (SPNT) is a technique for the fabrication of nanowires based on polymeric material using the single ion event, that cause the cross-linking reaction of polymer chains within the ion tracks along the ion paths. In this study, hydrogel nanowires based on poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (MBA) were fabricated by SPNT. The swelling behaviors in air and water were observed using AFM. In addition, Au nanoparticles (NPs) were directly formed on the PVP nanowires by photoreduction in H₂AuCl₄-containing MeOH solutions. Au NPs were preferentially formed on PVP nanowires. The particle size and number density of the Au NPs were controlled by reduction conditions.

Keyword: ion beam, metal nanoparticles, gel nanowire,

1. はじめに

高エネルギーイオンビーム、特に単一のイオンを利用した「単一粒子ナノ加工法」(Single Particle Nanofabrication Technique: SPNT)は、高分子のナノワイヤー、ナノロッドなどの1次元ナノ構造体を作成するのに非常に特化した技術である^[1-3]。手法としてナノ反応場を利用しているため、架橋反応を起こす高分子であるならば容易に対象となる高分子をナノ構造化できる。さらに、長さ、太さ、数密度を簡単に制御可能であり、サイズ制御された「均質」なナノワイヤーを作製可能である。本研究では、単一粒子ナノ加工法により形成した高分子ナノワイヤーと金属ナノ粒子を融合させ、高分子では発現が難しい機能の付与や、高分子-金属の特性を組み合わせた機能性ナノ材料の創製を目的とする。特に Au 等のナノ粒子は、「局在表面プラズモン共鳴」により可視光領域に強い吸収を持ち、サイズや凝集状態によって吸収帯がシフトすることが報告されていることから^[4-6]、この「局在表面プラズモン共鳴」に注目し、水溶性の高分子から作製したハイドロゲルナノワイヤーと Au ナノ粒子のハイブリッド化を試み、膨潤特性を有するハイドロゲルナノワイヤーの膨潤体積変化により、ナノワイヤー上に担持された金属ナノ粒子の凝集状態を制御し、局在プラズモン共鳴変化に伴う光学応答(吸収波長の変化)をアウトプットとする可逆的センサー材料の開発を試みた。平成27年度においては、poly(vinylpyrrolidone) (PVP)ナノワイヤーを単一粒子ナノ加工法により作製し、その膨潤特性の評価を行った。また、PVP ナノワイヤーを塩化金酸を含む溶液中で光還元処理を行いPVP ナノワイヤー上での金ナノ粒子直接形成を行った。

2. 実験

2.1 PVP ナノワイヤーの形成と膨潤評価

PVP を 2-propanol に溶解させた後、架橋剤として *N,N'*-Methylenebisacrylamide (MBA) を 5~30 wt% 加えた溶液からスピコート法を用いて Si 基板上に PVP 薄膜を作製した(PVP/ MBA = 100/5, 100/15, 100/20, and 100/30)。この薄膜に日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所において、AVF サイクロトン加速器を利用し 490 MeV Os イオンビームを真空中で均一照射した。照射後、水に 10 分間浸し未架橋部を除去する現像処理を行い、乾燥後 AFM により直接観察を行った。膨潤評価は、膜厚が異なる PVP 膜への照射を行い、現像後のナノワイヤーの長さを照射した膜厚と比較する方法と、大気中、水溶液中での AFM 観察し、サイズの比較により、ナノワイヤーの長さ方向と径方向の膨潤率評価をそれぞれ行った。

2.2 金ナノ粒子ハイブリッド化

PVP ナノワイヤーへの Au ナノ粒子ハイブリッド化を行った、単一粒子ナノ加工法により作製した PVP ナノワイヤーを 0.6, mM H₂AuCl₄·3H₂O を溶かしたメタノール溶液に浸漬して紫外光還元処理を 5~40 分行った。反応後、リンス処理、乾燥を行い SEM, による直接観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 PVP ナノワイヤーの形成

MBA の添加量の異なる PVP 膜へイオンビーム照射を行い、現像後 AFM 観察を行った結果を図 1 に示した。架橋剤を加えた PVP 薄膜においては、PVP ナノワイヤーが基板上に観察されたが(Fig. 1(a)-(c))、

[15007]

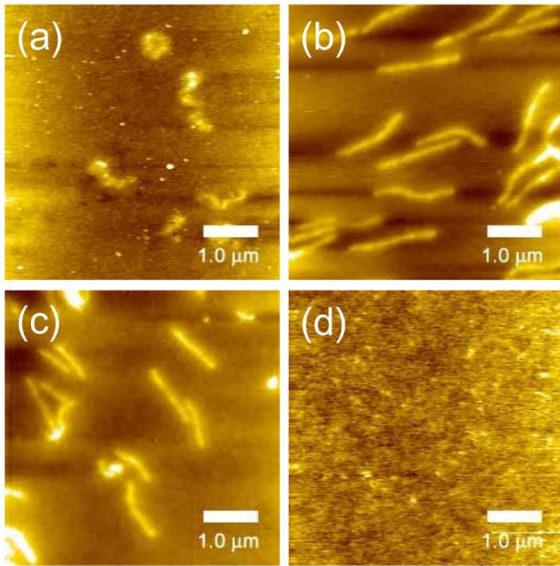


Figure 1. AFM micrographs of nanowires formed by irradiation of PVP/ MBA ((a)100/5, (b)100/15, (c)100/30, and (d)100/0) thin films using 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ ion beam with a fluence of 5.0×10^7 ions/cm².

Fig. 1 (d)で示した PVP 薄膜(MBA 無添加)へ照射を行った場合は、PVP ナノワイヤーが観察されなかった。また、架橋剤濃度が低濃度の場合(PVP/MBA=100/10, Fig. 1(a))、部分的に切断されたナノワイヤーが観察されたのに対して、添加する架橋剤の濃度の増加に従い連続的につながった PVP ナノワイヤーが観察された(Fig. 1 (c, d))。単一粒子ナノ加工法においては、単一イオン飛跡に沿ってエネルギー付与されたイオントラック内中での架橋反応により、ゲル化した領域が現像処理を経て基板上にナノワイヤーとして単離される。架橋剤を加えない PVP のみの場合では、イオントラック内中で形成される架橋点密度がゲル化するのには、不十分であり、現像過程において照射部も溶媒に溶解するが、架橋剤の添加により効率的に高分子鎖同士が結合し、架橋点密度が増加するため、不溶化し、連続的なゲル化体として不溶領域が単離された。

3.2 PVP ナノワイヤーの膨潤評価

単一粒子ナノ加工法においては、薄膜にイオンが垂直に入射した場合、膜中をイオンが完全に突き抜けるため、ナノワイヤーの長さは、照射する膜の膜厚に依存する。膜厚の異なる PVP 薄膜にイオンビーム照射を行った場合、Fig. 2 で示したように膜厚が増加するにしたがって形成されるナノワイヤーの長さが増加する傾向が観察された。

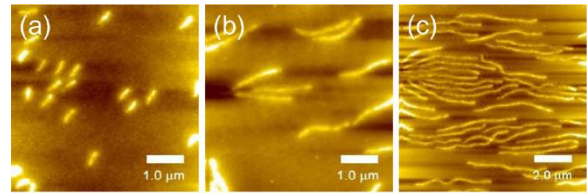


Figure 2. AFM micrographs of PVP/ MBA (100/15) thin films with different lengths. The nanowires were formed by irradiation with 490 MeV $^{192}\text{Os}^{30+}$ ion beam with a fluence of 5.0×10^7 ions/cm². The film thicknesses were (a) 186, (b) 530, and (c) 1307 nm, respectively.

PVP/MBA の比率、及び膜厚を変えて作製した PVP ナノワイヤーの長さとして照射した膜厚の関係を Fig. 3 に示した。すべてのサンプルに共通するのが、照射した膜厚に対して、現像後 Si 基板上に観察されたナノワイヤーの長さの値の方が大きいことである。この結果は、未架橋部を取り除く現像処理を行うため、照射後のサンプルを水溶媒に浸した時に、PVP ナノワイヤーが内部の架橋網目構造内に水分子を取り込み、膨潤していることを示す。また、溶媒中で膨潤した状態は、乾燥過程において、ワイヤーが基板上に倒れた状態で基板に張り付き、保持されるため、膨潤状態が維持されたまま乾燥されるので、元の膜厚に対して長いワイヤーが AFM により、観察されたと示唆される。また、それぞれの PVP/MBA 比率で膜厚のみを変えた場合、Fig. 3 に示したように長さとの関係は、1 次関数的に増加した。これは、どの膜厚においても長さ方向に対しての膨潤率が一定

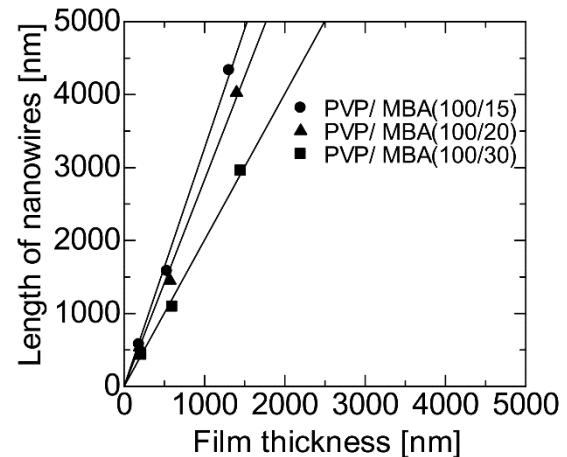


Figure 3. Relationship between nanowire length and film thickness. PVP/ MBA nanowires were prepared by SPNT from PVP/MBA (100/15, 100/20, and 100/30) with different film thicknesses.

[15007]

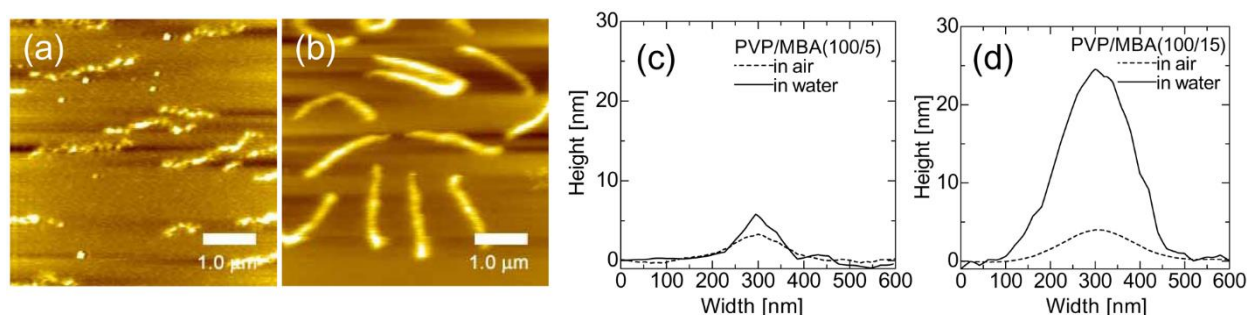


Figure 4. AFM micrographs of PVP/ MBA nanowires in water. The PVP/ MBA ((a)100/5 and (b)100/15) nanowires on Si substrates were immersed in water and observed using AFM. (c) and (d) show cross-sectional traces of PVP/ MBA ((c)100/5 and (d)100/15) nanowires in air and water.

であることを示す結果であり、入射イオンが進行方向に対して膜中に与えるエネルギーが一定であることに起因する。一方で、MBA 量が増加するに従い、Fig. 3 の直線の傾き（長さ方向に対する膨潤率）が減少した。架橋剤濃度の増加に従い、導入される架橋点密度が増加するため、高分子鎖同士が固定されるため膨潤率が低下したと示唆される。

また、Fig. 4. に液中での AFM 観察結果 (Fig. 4(a, b)) と径方向の断面プロファイル (Fig. 4 (c, d)) を示す。液中観察においても PVP ナノワイヤーが Si 基板上に倒れた状態で観察された。大気中、液中ともに基板に対して水平に観察されるため、それぞれの断面プロファイルから径方向の膨潤挙動を比較した (Fig. 4 (c, d))。架橋剤濃度が PVP/MBA=100/5 の場合は、大気中、液中でワイヤー径のサイズがあまり変わらないのに対して、PVP/MBA=100/15 の場合は、大気中に対して液中で観察された PVP ナノワイヤーの径のサイズが劇的に増大した。水を内部に含み十分にゲルとしての膨潤特性を示すことが示された。

3.3 PVP ナノワイヤー上での金ナノ粒子形成

単一粒子ナノ加工法により作製した PVP ナノワイヤーを塩化金酸溶液中で還元処理を行うことにより、ナノワイヤー上に Au ナノ粒子を形成することに成功した (Fig. 5)。また、反応時間の経過とともに、PVP ナノワイヤー上に形成される Au ナノ粒子数が、増加し、還元処理時間により、簡便に Au 粒子数を制御できる。また、還元処理時間が 10 分以下の場合 (Fig. 5 (a, b))、Au ナノ粒子は、PVP ナノワイヤー上のみ観察され、(c) 20、(d) 40 分の還元処理時間においては、ワイヤー以外の Si 基板上にも Au 粒子が観察されたことより、Au ナノ粒子の形成が PVP ナノワイヤー上で選択的に起きている。この結果より、PVP の架橋網目構造体で構成されているナノワイヤーが Au ナノ粒子の形成、固定化に寄与することが示唆された。

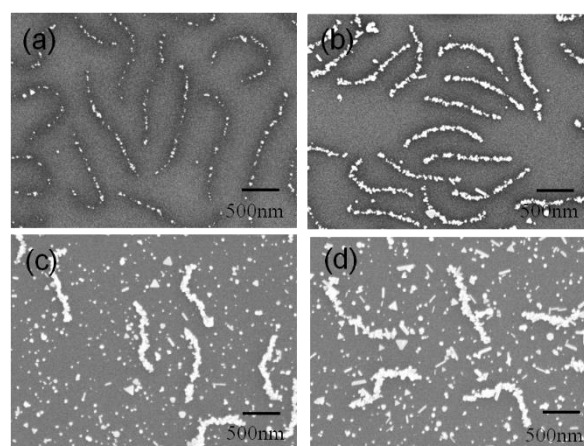


Figure 5. SEM micrographs of Au/PVP nanowires. Au NPs were formed by photoreduction in HAuCl₄-containing MeOH solutions for (a) 5, (b) 10, (c) 20, and (d) 40 min.

参考文献

- [1] S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita and H. Shibata, *Adv. Mater.*, 13, 2001, 1663-1665.
- [2] S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto and S. Tagawa, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005, 233119.
- [3] M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi and S. Seki, *Nature Communications*, 5, 2014, 3718.
- [4] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668-677.
- [5] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. E.-Sayed, *Nano Lett.*, 7, 2007, 2080-2088.
- [6] P. Chen, and B. Liedberg, *Anal. Chem.*, 86, 2014, 7399-7405.