

# 新しい高分子ハイブリッドナノ薄膜の合成および集積機能化に関する研究

代表研究者 東北大学多元物質科学研究所 教授 宮下 徳治

## はじめに

我々はアクリルアミド系両親媒性高分子材料が、アミド基に由来する水素結合の自己凝集力により優れたラングミュアープロジェクト膜形成能を有し、分子配向の制御された安定な高分子ナノ薄膜 (1~2 nm) を与えることを見出している。本研究プロジェクトでは、高分子単分子膜の多様性、超薄膜を利用したナノ機能界面の構築や固体基板上への有機分子団のナノコーティングおよびナノ平滑界面の構築、さらには有機分子・金属・セラミックなどのナノ物質群のナノ薄膜の高次積層によるハイブリッドナノ集積体の構築およびその機能化を目指したものである。以下に本研究プロジェクトにおいて得られた研究成果をまとめる。

## 金属ナノ粒子と高分子ナノ薄膜によるハイブリッドナノ集積体の作製

我々が系統的に研究を展開している高分子ナノ薄膜の特徴として、様々な機能団を共重合体という形で導入できることがあげられる。機能団が自身のドメインを形成することなく均一にナノ薄膜中に導入でき、導入量を合成の段階で調節できることも高分子ナノ薄膜の利点である。ここではまず、図 1 に示す 4-ピニルピリジンを含む高分子共重合体 (p(DDA/VPy)) をラジカル共重合法により合成した。また、金ナノ粒子は塩化金酸とクエン酸を用いた還元法により作

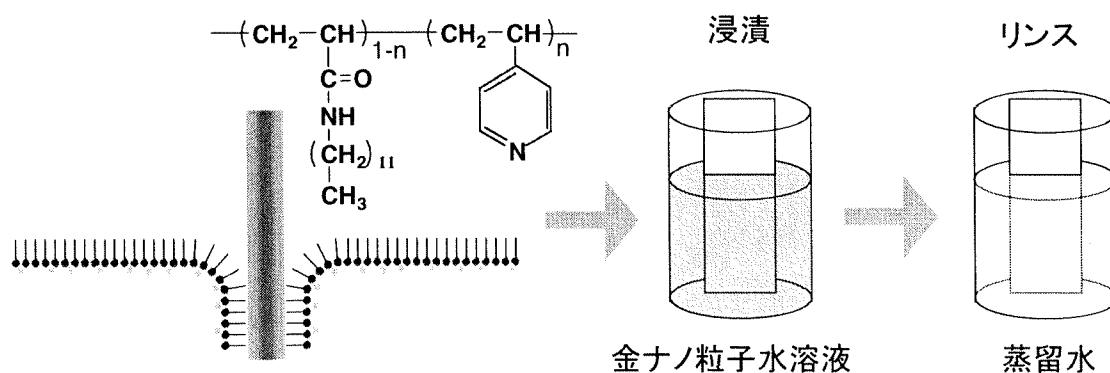


図 1 p(DDA/VPy)ナノシートによる金ナノ粒子の固定

製した。作製された金ナノ粒子は表面をクエン酸イオンで覆われていることが知られている。つまり、この場合、負に帯電していると考えられる。SEM 観察などから、合成した金ナノ粒子が直径約 30nm であり、比較的サイズのそろった単分散性のナノ粒子であることが分かった。表面プラズモン共鳴法により金ナノ粒子（直径約 30nm）の p(DDA/VPy)高分子 LB 膜表面への吸着挙動を測定した。金ナノ粒子の固定化には数時間から 20 時間ぐらいを要することが示された。比較的長い吸着時間であるが、この時間領域では p(DDA/VPy)LB 膜の脱着はみられず、しっかりと基板表面に固定されていると考えられる。また VPy 基を含まない pDDA では反射率はほとんど変化しておらず、金ナノ粒子の吸着には VPy 基が強く関与していることを示している。

続いて、p(DDA/VPy)LB 膜（2 層）を累積した基板を金ナノ粒子水溶液に浸漬し SEM で観察した。p(DDA/VPy)LB 膜表面に金ナノ粒子からなる単粒子層が形成されることがわかる（図 2）。これは金ナノ粒子表面が負に帯電しているため、金ナノ粒子間の静電反発により金ナノ粒子が重なった状態をとれないためと考えられる。金ナノ粒子は面内で一様に分散しており、高分子ナノ薄膜中の VPy 基の分布を反映した金ナノ粒子の固定化が示唆された。上述の表面プラズモン共鳴法による結果と同様に pDDALB 膜上には金ナノ粒子は固定されていないことも明白である。このことから、金ナノ粒子の固定の駆動力としてカチオン性の VPy と負に帯電している金ナノ粒子間の静電相互作用が考えられる。さらに図 2 より VPy 基の導入率によって金ナノ粒子の吸着量を制御できることも明らかとなった。つまり高分子ナノ薄膜中の VPy 基の表面密度を調節することで金ナノ粒子の面内吸着量を制御できることを意味する。

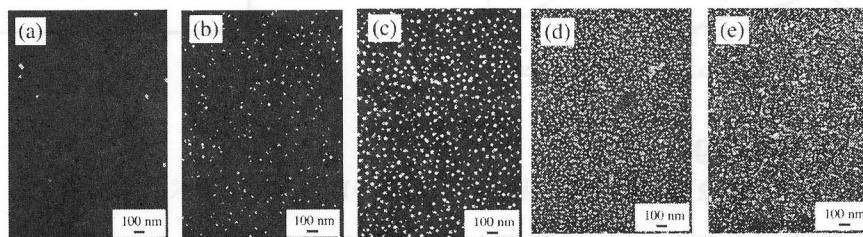


図 2 金ナノ粒子水溶液浸漬後の SEM 像 (a) pDDA、(b) p(DDA/VPy6)、(c) p(DDA/VPy11)、(d) p(DDA/VPy29)、(e) p(DDA/VPy56)

金および銀などの貴金属ナノ粒子は表面プラズモンに由来する吸収を可視光領域に示す。図 3 に金ナノ粒子と p(DDA/VPy11)LB 膜（VPy 導入率 11mol%）か

らなる有機-無機ハイブリッド集積体の吸収スペクトルを示す。図中、水溶液中での金ナノ粒子の吸収スペクトルをあわせて示している。溶液中では 530 nm 付近に極大ピークを持つ金ナノ粒子はナノハイブリッド化される際、p(DDA/VPy)LB 膜中の VPy 基の導入率によってその吸収特性を大きく変化する。p(DDA/VPy11)LB 膜 2 層による金ナノ粒子層 1 層では溶液中の吸収ピークに対応したものとさらに長波長側に新しい吸収ピークがみられた。これは面内での金ナノ粒子の相互作用によるものと考えられる。さらに、p(DDA/VPy11)LB 膜 2 層と金ナノ粒子単粒子層上に p(DDA/VPy11)LB 膜を 2 層累積し、金ナノ粒子水溶液に浸漬、そしてリンスの操作を繰り返して吸収スペクトル測定を行ったところ、サイクル回数が増すにつれ、700nm 付近にみられる吸光度が増加した (図 3)。p(DDA/VPy11)LB 膜は 1 層あたり 1.74nm の厚さであり、この場合、長波長側での吸収は層間での金ナノ粒子の相互作用による表面プラズモン吸収であると考えられる。以上のことから、カチオン性的高分子ナノ薄膜を用いることにより、2 次元平面内だけでなく、積層方向を含む 3 次的にも有機-無機ナノハイブリッド組織体を自在に構築できることが示せた。

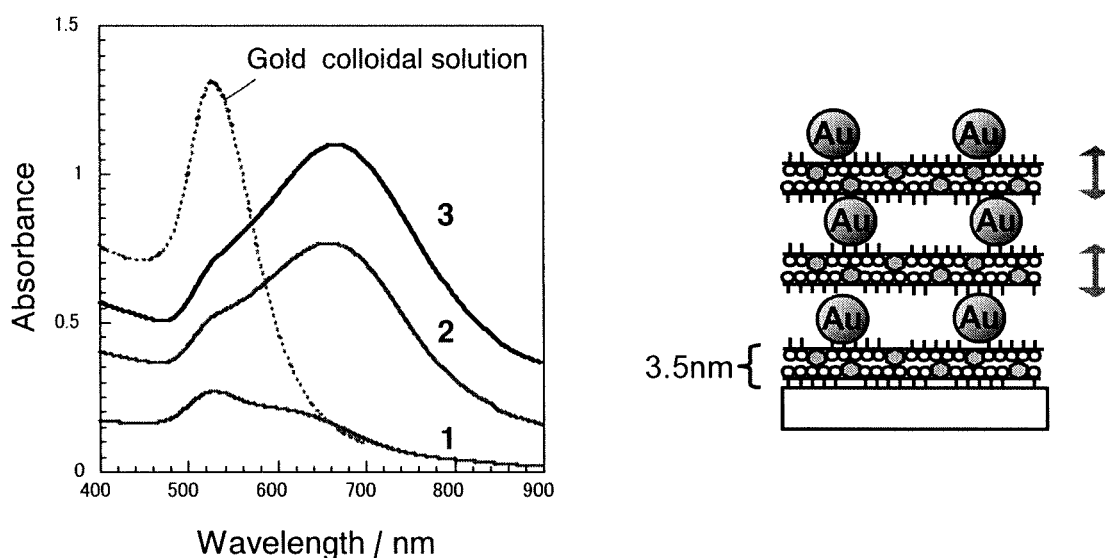


図3 金ナノ粒子多層膜(p(DDA/VPy11))の吸収スペクトル

高分子ナノ薄膜は分子レベルで平滑な膜を与えるだけでなく、上述に示したように光などによって様々な模様を微細描画することが可能である。例えば p(DDA/VPy)LB 膜は 2,3 層レベルでは deep UV 光によって容易に光分解反応が促進する。そこでフォトマスクを介して p(DDA/VPy)LB 膜に deep UV 光を照射すると未照射部分と照射部分が生じ、金ナノ粒子は未照射部分にのみ選択的に吸

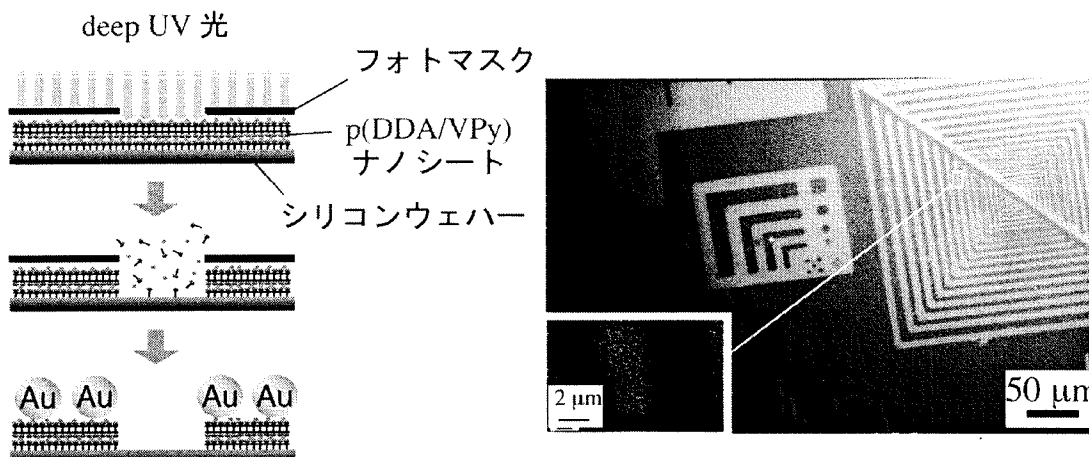


図 4 p(DDA/VPy)ナノシートを用いた金ナノ粒子層のパターン

着した (図 4)。図 4 では  $1\mu\text{m}$  幅の解像度を有する金ナノ粒子配列が見られる。原子間力顕微鏡や近接場光学顕微鏡などを利用すればナノメートルスケールの有機-無機ナノハイブリッド集積体を自在に構築することが可能であり、ナノ細線や単粒子配列などへの展開が期待できる。

### 高分子ナノ薄膜の光パターンニング

図 5 に示す化学構造を有する両親媒性高分子 p(DDMA-tBVPC) をラジカル共重合法により合成した。この化合物は LB 膜形成能を有するドデシルメタクリルアミドと光分解やアルカリ現像が可能である tert-ブトキシ-4 ビニルフェニルカーボネートの共重合体であり、重合反応時の仕込み比によって 12、28、42、60、69mol% のものが得られた。これらのクロロホルム溶液を調製し、水面上での単分子膜挙動を表面圧-面積等温線により検討した。いずれの導入率の場合も鋭い立ち上がり

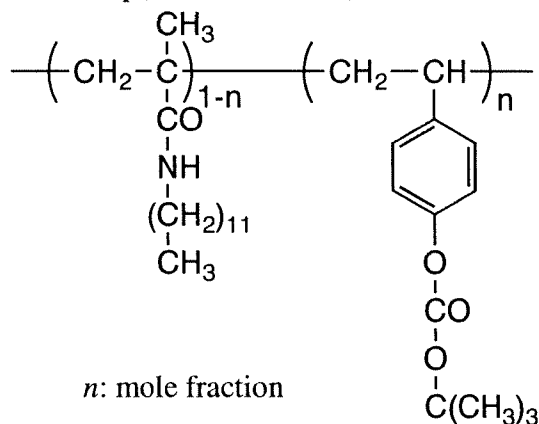


図 5 p(DDMA-BVPC)の化学構造

と高い崩壊圧を示し、安定で密に凝縮した高分子単分子膜が形成されていることが示唆された。疎水処理を施した固体基板を用い、垂直浸漬法により累積比を求めたところ、いずれも上昇および下降時ともほぼ 1 の値を示した。さらに、

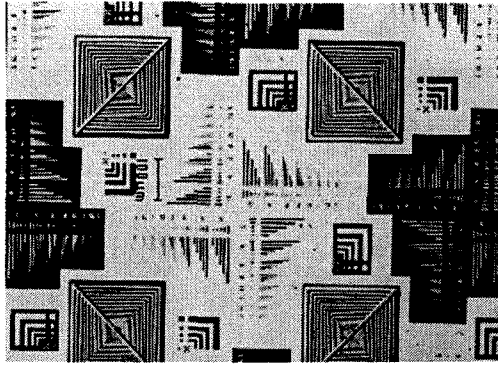


図6 p(DDMA-tBVPC60)LB膜60層の  
フォトパターン像

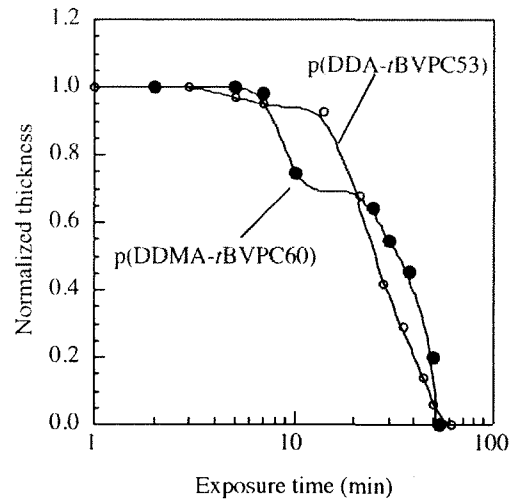


図7 p(DDMA-tBVPC60)LB膜の感度曲線

累積層数の増加とともに吸光度が直線的に増加したことから、p(DDMA-tBVPC)LB膜が規則正しく積層できることがわかった。

p(DDMA-tBVPC60)LB膜60層について、フォトマスクを介して deep UV ランプを照射し、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に浸漬したところ、照射部分のLB膜が取り除かれたポジ型のパターンが得られることが分かった(図6)。また、解像度はマスク限界の  $0.75\ \mu\text{m}$  であり、さらなる高解像度が期待できる。感度曲線が二段階の変化を示したことから(図7)、上述のようなポジ型パターン形成のメカニズムとして、まず最初に tBVPC の切断が起こり、続いて DDMA のメチル基等から発生するラジカルによる主鎖切断が起こっていると考えられた。吸収スペクトルや GPC 曲線さらには FT-IR スペクトルの光照射時間変化からも同様な反応メカニズムが推測された。

続いて p(DDMA-tBVPC60)LB膜20層を金薄膜の上に積層し、フォトマスクを介して deep UV 光を照射、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で現像後、エッチング剤に浸漬した。解像度  $1\ \mu\text{m}$  でパターン化された金薄膜が得られたことから、p(DDMA-tBVPC60)LB膜がレジスト膜として機能することを明らかにした。わずか数十ナノメートルの厚さで p(DDMA-tBVPC60)LB膜が高いエッチング耐性を有することを意味する。

以上をまとめると光分解性およびアルカリ現像可能な官能基を有するメタクリルアミド系高分子共重合体 p(DDMA-tBVPC)を合成し、そのナノ薄膜をLB法により作製した。得られた p(DDMA-tBVPC)LB膜は高解像度の光パターンが得られ、高いエッチング耐性を有することが明らかとなった。

## まとめ

本研究プロジェクトは、新しい高分子ハイブリッドナノ薄膜の作製およびその集積化に関する基盤技術を確立することを目的としたものである。負に帯電した金ナノ粒子をカチオン性の高分子ナノ薄膜により固定できること、また、VPy の導入率によって金ナノ粒子の吸着を面内および膜厚方向へと自在に配列制御可能であることを明らかにした。紫外光照射によりカチオン性の高分子ナノ薄膜に微細パターンを作製することができ、微細パターンに応じた形で金ナノ粒子の配列制御を行うことができることから、LB 法により作製される高分子ナノ薄膜が金属ナノ粒子の固定化に対しすぐれたテンプレートとなることを明らかにした。金属ナノ粒子の表面に発生する表面プラズモンを機能性に結びつける研究が最近注目されている。金属ナノ粒子では、光を直接照射することで粒子表面にプラズモン場を発生することができる。このような遠隔場 (far field) から近接場 (near field) への“光-光変換”を利用した光電子機能デバイスへの発展が期待される。また、光分解性の高分子ナノ薄膜材料を合成し、その高分子ナノ薄膜がすぐれた光パターン形成能を有し、金属ナノ薄膜のエッチング耐性を有することが明らかとなった。高分子ナノ薄膜を用いることで様々な材料の微細加工を容易にする一例を示せた。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご援助いただきました J F E 21 世紀財団に心より感謝の意を表します。

## 参考文献

T. Li, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *Thin Solid Films*, 446, 138-142 (2004).

H. Tanaka, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *Langmuir*, 18, 3103 (2003).