

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」
平成 19 年度採択研究代表者

桑畑 進

大阪大学大学院工学研究科・教授

イオン液体と真空技術による革新的ナノ材料創成法の開発

1. 研究実施の概要

本研究課題は、イオン液体と真空技術を組み合わせることによるナノ材料創成を、反応を観察しながら行うことを目的としており、実際の研究としては(1)真空技術を用いたナノ材料の合成、(2)イオン液体中の反応の真空計測、(3)関連するその他の研究に分類される。いずれの研究においても以下に示すように着実に進捗しており、今年度は計 16 報の論文発表と1件の特許出願を行った。

(1)に関しては、イオン液体へのスパッタによる金属ナノ粒子の合成法の確立と、異種金属のターゲットを使うことによる、合金のナノ粒子合成に成功した。さらに、金酸を溶かしたイオン液体に電子線を照射することによって Au ナノ粒子が生成することを新たに発見し、それを基に、金酸や高分子を溶解したイオン液体にイオンビーム、または電子ビームを照射することによる、金属ならびに高分子のナノパターン形成という、全く新規なナノ技術を開発した(特許出願済)。(2)に関しては、イオン液体をベースとした試料の、電子顕微鏡観察を中心に行っている。特に、イオン液体中の化学反応の電子顕微鏡観察に関しては、それを可能とするセルの工夫を中心に行い、モノマー重合や金属析出をリアルタイムに観察することに成功した。(3)に関しては、バイオ材料をイオン液体で濡れた状態で観察することも精力的にやっており、種々の組織の SEM 観察と、リポソームの TEM 観察が主な成果である。また、(1)の中の量子ビームによるパターン形成が、最初はこちらに属していたが、技術が着実に進歩しているので、メインの課題へ入れることが可能となった。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

本研究課題は、イオン液体と真空技術を組み合わせることにより、反応を観察しながらナノ材料を創成することを目的とするものである。実際の研究としては、(1)真空技術を用いたナノ材料の合成、(2)イオン液体中の反応の真空計測、(3)その他、に分類される。

本研究課題は4つのグループが一丸となって推進しており、本当の意味での共同研究を行って

いるゆえ、論文にも複数のグループの代表者名が共著者となっている。よって、実施内容についてはグループ別に記載しない。

(1) 真空技術を用いたナノ材料の合成

(1) -i スパッタによる金属ナノ粒子合成

蒸気圧がほぼ0であるイオン液体を真空チャンバに入れて金属のスパッタリングをすることにより、副生成物が生成せず、安定化剤を添加せずに金属のナノ粒子を合成できる (T. Torimoto et al., *App. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006)) ことをベースにして、ナノ粒子の種類拡張を行っている。貴金属類である、Pt, Ag, Pd は合成可能であり、卑金属についても、いくつかの種類で可能性を示唆する結果を得た^{5,7,8,10,11}。

単体の金属ナノ粒子に加えて、合金のナノ粒子合成も検討した。すなわち、金と銀の両方をターゲットとしてに並べて配置し、それをイオン液体に同時にスパッタ蒸着することにより、AuAg 合金ナノ粒子の合成を目指した。イオン液体をスライドガラス上に均一に塗布し、種々の Au 面積比(f_{Au})を持つ Au-Ag 相互配列ターゲットを用いて Au と Ag を同時にスパッタ蒸着した。銀のみ($f_{Au}=0$)、金のみ($f_{Au}=1$)、そして銀と金の面積が1:1($f_{Au}=0.5$)のターゲットを用いてスパッタリングすることにより合成したナノ粒子分散液とその TEM 像を図1に示す。プラズモンの色の変化がターゲットの f_{Au} 値の変化に伴って連続的に変化し、これは分光測定でも吸収ピーク波長の連続的な変化として確認された。TEM 画像より、ナノ粒子は金と銀の混合体ではなく、合金であることが明確となった。

この研究結果を、英国化学会の速報誌である *Chemical Communication* に投稿した所、ホット・トピックスとして取り上げられ、研究を表すデザインを表紙に出して貰った(図2)¹⁾。そして、トピックスの解説として「最も簡単でエレガントな、金属および合金のナノ粒子の大量生産が可能なる方法」という評価を頂いた。

(1) -ii 量子ビームによる金ナノ粒子の合成

金酸($NaAuCl_4$)を溶かしたイオン液体を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、見ている間に金粒子がどんどん生成することを発見した。放置し、充分な量の金粒子が生成したところで観察を終了し、イオン液体は除去して生成した金粒子の SEM 画像と粒径分布を図3に示す。10 kV の加速

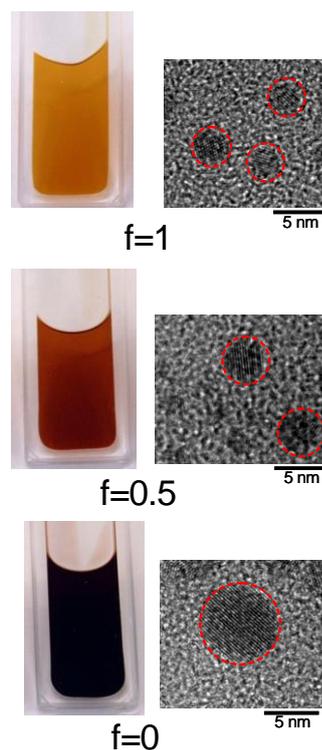


図1 Ag($f = 0$), Au($f=1$), および Ag-Au(1:1)合金($f=0.5$)のナノ粒子分散溶液(左)と TEM 像(右)。

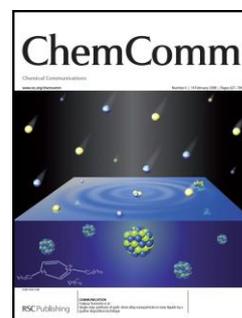


図2 *Chemical Communication* の 2008 年 6 号の表紙。

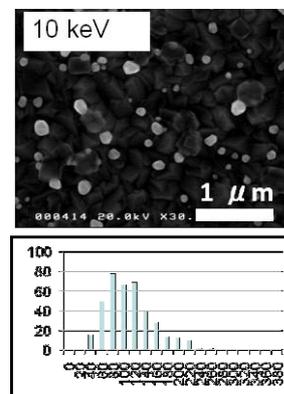


図3 SEM 観察で生成した金粒子の SEM 像と粒径分布。

電圧で SEM 観察した場合、真球ではないが、平均粒径が約 100 nm の Au 粒子が多量に生成した¹⁶⁾。加速電圧を変化させて粒子成長を行った所、電圧を上昇させることで粒径が大きくなることが解った。SEM は、試料に電子ビームを照射し、試料から放出する2次電子を検出することで拡大画像を得るものであるが、この2次電子は、物質の還元反応を行うことができるエネルギーを有している。これが還元電位が比較的ポジティブ側である金酸の還元を行い、金粒子を成長させていると考えられる。

2次電子で反応が起こるといふことであれば、電子ビームに限らず、イオンビームでも照射すれば2次電子が生成するので、同じ反応が起こる可能性がある。実際、イオンビーム(Ga^+)を照射することによる、金粒子の生成を確認した。

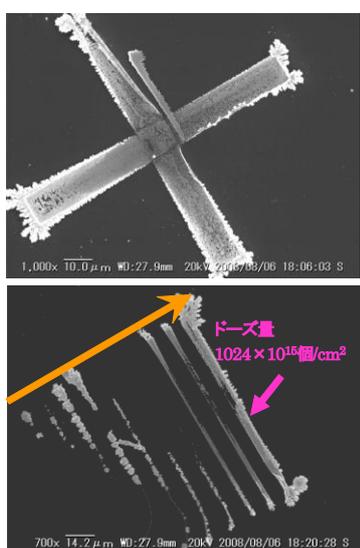


図4 イオン液体とポリビニルピロリドンの複合膜にイオンビームを照射することによるパターン形成。

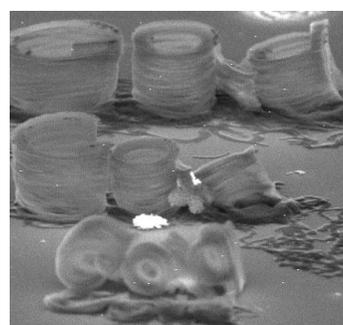


図5 薄膜のイオン液体複合膜にイオンビームを繰り返し走査して出来た3次元パターン。



図6 金酸を溶解したイオン液体をシリコンウェハ上に載せ、それへ電子線描画で還元析出させた金のラインパターン。

(1) - iii 収束イオンビームによるパターン形成

シリコンウェハ基板に 0.1 M NaAuClO₄ を溶解したイオン液体を滴下して広げ、それを収束イオンビーム装置 (Ga, 30 kV) に入れてイオンビームをパターン走査させたところ、金のパターンらしきものが形成した。しかし、基板との密着性が良く無いため、パターン形成を正確に確認することが出来なかった。そこで、イオン液体をシリコンウェハ基板上に密着させ、固定させることを考え、イオン液体とポリビニルピロリドン複合膜をシリコン基板にスピコートで均一に塗布し、それへイオンビームを照射した。その後、複合膜を除去した後に取った SEM 画像を図4に示す。密着性は、まだ充分とは言えないが、Au のパターンが形成することが解った。

金属イオンの還元だけでなく、イオンビームの照射によって、高分子の架橋反応を起こすことが解かった。コンジット膜を薄膜として、イオンビームを繰り返し走査すると、図5のように3次元の高分子パターンが形成されることを見出した。これは、この手法の発展性を示す結果であるといえ、この結果を基に、今後、3次元のパターン形成法の開発を進めていく。

イオンビームのみならず、電子ビームでも金属析出パターンを行える条件を、ごく最近に見出した。図6は、金酸を溶かしたイオン液体とポリビニルピロリドンの複合膜をシリコンウェハ上に広げ、それへ電子線によりラインを描いた後、イオン液体を除去することで作成した金のラインパターンである。電子ビームはイオンビームに比べて二次電子発生量が少なく、高分子への影響が少ないため、図5にあるような高分子の架橋は完全に避けることが出来る。よって、2次元のパターン描写においては、電子ビームを用いる方が好ましいことが解った。

電子ビームやイオンビームは、試料に照射することでリソグラフ用のパターンを形成するのに使われている。しかし、真空中での作業ゆえ、量子ビーム照射で行える化学変化の種類には大きな制限があった。イオン液体を試料室に導入することにより、種々の化学反応が行える状況が出来たので、今回、それを具体的に用いる方法を見出せた。これは、世界で初めての発見であることを確認したので、特許出願を行った(12月4日出願:特願 2008-309825)。

(2) イオン液体中の反応の真空計測

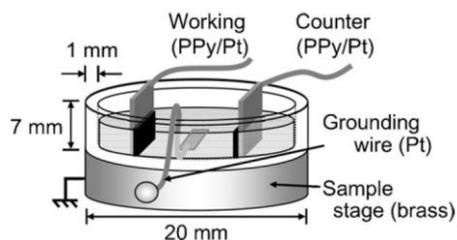


図7 SEM 中で電気化学反応を行うためのセル。

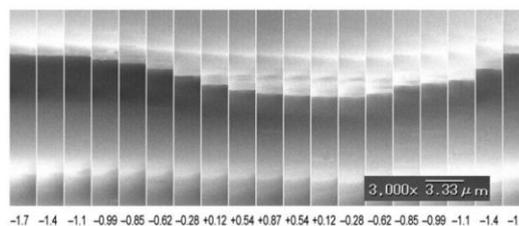


図8 ポリピロールの断面を SEM 観察し、印加電位と膜厚との関係を調べた結果。

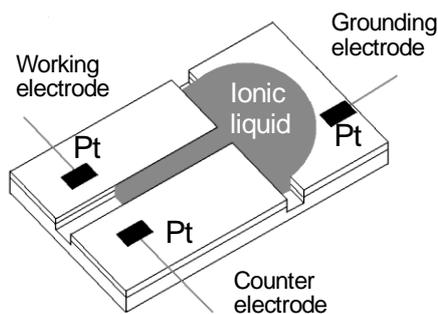


図9 電気化学的金属析出を観察するための電気化学セル。

イオン液体を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、帯電することなく観察できるという発見 (S. Kuwabata, et al. *Chem. Lett.*, **35**, 600 (2006)) を基に、化学反応を電子顕微鏡で観察する方法の開発を行っている。最初の例として、導電性高分子のひとつであるポリピロールのレドックス反応による高分子膜厚の変化を、図7に示したセルを SEM の中にいれて観察した。ポリピロールの断面を SEM 観察しながら、ポリマーに電位を印加した。結果を図8に示す。印加電位を負にシフトすることにより膜厚は増加し、ポリピロールを還元すると電解質カチオンがドーピングされる反応を行うことを直接的に観察することができた。また、SEM に装備された EDX 分析装置を用いれば、高分子の酸化還元反応による組成変化を調べることも可能となるので、酸化還元反応に伴って出入りするイオン種の種類を特定することも出来た^{2,3)}。

電気化学的還元反応による金属析出は、めっきや電池反応において重要であり、反応機構の解明が重要な研究課題である。それを、電子顕微鏡でその場観察が出来ることは、強力な反応機構解明法となる。しかし、単に大きな電極をイオン液体に漬けた状態では、イオン液体の存在が SEM 観察を邪魔する。それを避ける方法として、透明ガラス電極を図9のように加工して特殊な電気化学セルを作った。これだと、イオン液体表面から 1 μm 以内の所で析出反応が起こるので、SEM での観察が可能となる。

図10は、このセルを用いて、 Ag^+ イオンが溶解したイオン液体からの Ag 析出を SEM 観察したものである。過電圧を大きくして反応を行ったので、デンドライト状 (樹状) の Ag 析出が、連続的に観察することができた⁹⁾。そして、この方法により、あらゆる電気化学反応の観察が行えることを明らかにし、あらゆる SEM 観察にも応用して、今まででの方法では解らない現象を明らかにしている (4,6,12-15)。

(3) その他

バイオ材料の観察へのイオン液体の利用を検討している。図11は、気管の内壁の SEM

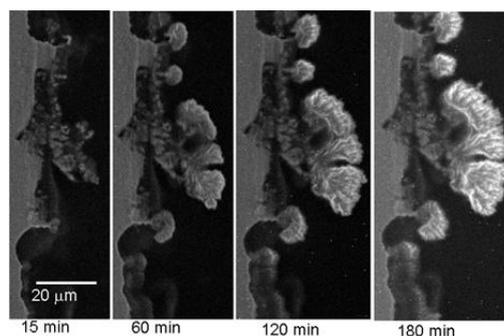


図10 銀析出によるデンドリマー成長の SEM 観察。

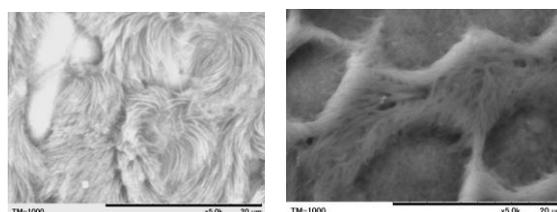
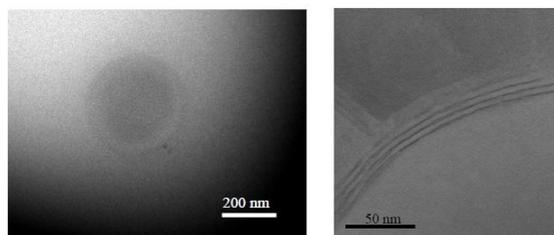


図11 気管内壁の SEM 像：左は従来法 (固定法) により調製した試料で、右はイオン液体を表面に塗布した試料。



TEM mag.: 15kx@ 120 kV

図12 フォスファチジルコリンリポソーム分散液とイオン液体の混合体を TEM グリッドに乗せて真空処理したものの TEM 像。

像で、従来の固定法と、イオン液体を表面に塗布して観察したものを比較した。繊毛を一本一本綺麗に観察するためには、高度な固定法技術が必要で、かつ、幾つかの試料を用いて異なる条件で処理し、その中から綺麗に見えるものを選ぶという作業が必要である。それに対して、イオン液体を塗布した試料は、そのような技術なしでも、繊毛の自然の姿が綺麗に映し出されており、ウェット状態で SEM 観察できることの特徴が明らかとなった。

いっぽう、フォスファチジルコリンのリポソームをイオン液体に分散させ、支持膜の無いグリッドに垂らして TEM 観察した像を図 1 2 に示す。リポソームが球形で分散された状態のそのものを観察（左）でき、分子膜が数層重なっている様子（右）も観察され、自然の姿の観察に成功したと言える。

3. 研究実施体制

(1) 桑畑グループ

①研究分担グループ長:桑畑 進(大阪大学 教授)

②研究項目

イオン液体と真空技術を組み合わせた単体ナノ材料の創成
SEM 観察, TEM 観察しながらのナノ材料の電気化学創成法の確立

(2) 鳥本グループ

①研究分担グループ長:鳥本 司(名古屋大学 教授)

② 研究項目

イオン液体に分散したナノ粒子の構造精密制御法の開発

(3) 鎌田グループ

①研究分担グループ長:鎌田 香織(東京工業大学 助教)

②研究項目

イオン液体-高分子ハイブリッドによるナノ構造形成とその機能

(4) 今西グループ

①研究分担グループ長:今西 哲士(大阪大学 准教授)

②研究項目:イオン液体と電気化学手法を組み合わせたナノ構造体の創成と反応プロセスの光電子分光測定

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. “Single-step synthesis of gold-silver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique,” Okazaki, Ken-ichi; Kiyama, Tomonori; Hirahara, Kaori; Tanaka, Nobuo; Kuwabata, Susumu; Torimoto, Tsukasa, *Chem. Commun.*, (6), 637-784 (2008).

2. "Development of In Situ Electrochemical Scanning Electron Microscopy Using Ionic Liquid as an Electrolyte," Arimoto, Satoshi; Oyamatsu, Daisuke; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu, *ChemPhysChem.*, **9**,763 (2008).
3. "Development of New Techniques for Scanning Electron Microscope Observation Using Ionic Liquid," Arimoto, Satoshi; Sugimura, Masaharu; Kageyama, Hitoshi; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu, *J. Electrochim. Acta*, **53**(21), 6228-6234(2008).
4. "Electrochemical desorption of a self-assembled monolayer of alkanethiol in ionic liquids," Oyamatsu, Daisuke; Fujita, Takeshi; Arimoto, Satoshi; Munakata, Hirokazu; Matsumoto, Hajime; Kuwabata, Susumu, *J. Electroanal. Chem.*, **615**,110 (2008).
5. "Photochemical Shape Control of Cadmium Sulfide Nanorods Coated with an Amorphous Silica Thin Layer", Tsukasa Torimoto, Masayuki Hashitani, Takahito Konishi, Ken-ichi Okazaki, Tamaki Shibayama, and Bunsho Ohtani, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**(1), 506–513 (2009).
6. "Electrodeposition of Al–Mo–Ti Ternary Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Room-Temperature Ionic Liquid," Tsuda, Tetsuya; Arimoto, Satoshi; Kuwabata, Susumu; Hussey, Charles L., *J. Electrochem. Soc.*, **155**(4), D256-D262 (2008).
7. "Polyacrylic acid coating of highly luminescent CdS nanocrystals for biological labeling applications," Sato, Keiichi; Tachibana, Yasuhiro; Hattori, Shinya; Chiba, Taeko; Kuwabata, Susumu, *J. Coll. Inter. Sci.*, **324** (1-2), 257-260 (2008).
8. "Self-Assembly of Ionic Liquid (BMI-PF₆)-Stabilized Gold Nanoparticles on a Silicon Surface: Chemical and Structural Aspects," Khatri, Om P.; Adachi, Kosaku; Murase, Kuniaki; Okazaki, Ken-ichi; Torimoto, Tsukasa; Tanaka, Nobuo; Kuwabata, Susumu; Sugimura, Hiroyuki, *Langmuir*, **24**(15), 7785-7792 (2008).
9. "Development of In Situ Scanning Electron Microscope System for Real Time Observation of Metal Deposition from Ionic Liquid," Arimoto, Satoshi; Kageyama, Hitoshi; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu, *Electrochem. Commun.*, in press.
10. "Reply to "Comment on 'Mechanisms for Photooxidation Reactions of Water and Organic Compounds on Carbon-doped Titanium Dioxide, as Studied by Photocurrent Measurements' " Haimei Liu, Akihito Imanishi, and Yoshihiro Nakato, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6211(2008).
11. "High Photovoltage Generation at Minority-Carrier Controlled n-Si/p-CuI Heterojunction with Morphologically Soft CuI" Hiroyasu Iimori, Satoshi Yamane, Takahiko Kitamura, Kei Murakoshi, Akihito Imanishi, Yoshihiro Nakato, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11586-11590 (2008).
12. "Highly Active Photocatalyst Bi_xTi_yV_xO_{4x+2y} (x≅y) for Oxygen Evolution under Visible-Light Illumination", Haimei Liu, Akihito Imanishi, Ryuhei Nakamura, Yoshihiro Nakato, *Physica Status Solidi B*, **245**, 1807-1815 (2008).
13. "Si(111) Surfaces Modified with □.□-unsaturated Carboxyl Group Studied by MIR-FTIR", Akihito Imanishi, Satoshi Yamane and Yoshihiro Nakato, *Langmuir*, **24**,

10755-10761(2008).

14. "Temperature Dependence of Competitive Reaction of Iodine Ions on H-Terminated Si(111) Surface in a Concentrated HI Solution", Akihito Imanishi, Takeshi Hayashi, Kenta Amemiya, Toshiaki Ohta, Yoshihiro Nakato, , *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19005-19011 (2008)
15. "Photoluminescence Enhancement of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles Layer-by-layer-assembled in Inorganic Multilayer Thin Films" Tatsuya Kameyama, Ken-ichi Okazaki, Yuji Ichikawa, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, *Chem. Lett*, **37**(7), 700-701 (2008).
16. "Formation of Au nanoparticles in ionic liquid by electron beam irradiation" Akihito Imanishi, Masaaki Tamuraa and Susumu Kuwabata, *Chem. Comm.* 2009, 1775-1777 (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 1 件)