

## 金ナノ粒子表面における光重合反応の機構解明

(東工大院・理工) ○高橋諒士, 金子哲, 木口学

## Investigation on photopolymerization induced at surface of Au nanoparticles

(Tokyo Institute of Technology) ○Ryoji Takahashi, Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

## 【序論】

金属ナノ粒子は大きな比表面積、金属-分子間相互作用による触媒活性等、特異な物性を持つことから、応用・基礎科学の両方の面において注目されている。特に、金属ナノ粒子を用いた光化学反応は、局在プラズモン共鳴による増強効果等、特異な光学特性による新規反応が期待できるため、盛んに研究されてきた。近年、金属ナノ粒子を用いた光化学反応における反応場の評価方法として、ネガ型フォトレジスト SU-8 の活用が見出された[1]。SU-8 は光酸発生剤とエポキシ樹脂を含む化学増幅型レジストであり、光照射で発生した酸によって誘起される重合反応により硬化する。これまでナノ粒子の増強効果の解明の観点から、ナノ粒子のごく近傍における SU-8 の反応が詳細に研究されてきた。しかし一方で、反応の高効率化の観点から反応場を拡大することも興味深い課題の一つである。そこで、本研究では SU-8 を金ナノ粒子特有の光化学反応に適用し、反応場の拡大を目指した。更に金ナノ粒子存在下で条件を制御した光照射を行うことで反応のメカニズムの解明を目指した。

## 【実験】

金ナノ粒子はマグネトロンスパッタによりガラス基板上に製膜した金薄膜を加熱することで作製した。図1は金薄膜を加熱して作製した金ナノ粒子基板の走査型電子顕微鏡(SEM)像と紫外可視吸収スペクトルである。500~600nm に吸収帯をもつ直径数十ナノメートル程度の金ナノ粒子の形成が確認された。SU-8 はスピコートにより基板上に塗布した。光照射は恒温槽中で、シート状のヒーターにより基板温度を制御して行った。光照射後、アセトンで洗浄することで未反応の SU-8 を取り除いたのち、基板に残留した SU-8 の赤外吸収(IR)スペクトルを測定した。スペクトルに現れる SU-8 に由来するピークの強度から、重合反応が進行した SU-8 の量を見積もった。

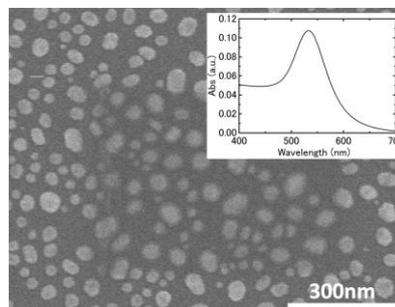


図1: 加熱により作製した金ナノ粒子基板の SEM 像と紫外可視吸収スペクトル。

## 【結果・考察】

図2は480 nm以上の波長の光を照射した場合において、基板に残留した SU-8 の IR スペクトルを測定した結果である。金ナノ粒子存在下では  $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$  付近にエポキシ樹脂の C-H 伸縮振動に由来するピークが観察され、基板には硬化した SU-8 の膜による干渉縞が観察された。一方、ガラス基板、平坦な金基板で同様の実験をおこなったところ SU-8 が残留しなかったことから、金ナノ粒子の存在により通常 400nm 以下の紫外光で進行する反応が 480nm 以上の可視光で誘起され、更に反応が基板全体に及んだことが示唆された。

次に反応のメカニズムを解明するために反応量の波長、光強度、温度、照射時間依存性に関する

る測定を行った。波長に関しては、バンドパスフィルターを用いて 500~700 nm の各波長領域で光照射を行ったところ、500 nm の波長の光では反応が進行したが、550 nm 以上の波長の光では反応が進行しなかった。光強度依存性に関して調べたところ反応量は光強度に対して正比例した(図 3A)。また、反応量は系の温度上昇に伴い増加した(図 3B)。更に反応量は光照射に伴い増加したが、光照射開始から一定時間経過後には反応量の増加が抑制された(図 3C)。

ナノ粒子の存在により、通常よりも長波長の光で反応が進行した理由として、プラズモンによる二光子吸収や、局所加熱、金ナノ粒子-分子間の相互作用等の影響が考えられる。二光子吸収の場合反応量が光強度の 2 乗に比例し、局所加熱の場合では反応量は光強度に対し指数関数的に増加することが知られている。今回の実験では反応量は強度に正比例したことから、一光子吸収で反応が進行することが明らかとなった。また、プラズモン共鳴に対応する波長では反応が進行しなかった事から、局在プラズモンの影響は殆どないと考えられる。従って、光酸発生剤の分子軌道が Au ナノ粒子に吸着することで変調し、反応のしきい波長が長波長側にシフトしたと考えられる。次に反応が基板全体に及んだ理由について基板温度、時間依存性の結果を基に述べる。まず観測された反応量の温度依存性は、光照射により発生した酸の拡散が高い温度で促進されたためであると考えられる。また時間依存性の実験において、反応が十分な光照射で飽和した事は、各ナノ粒子の表面で生成した酸がナノ粒子の間に十分拡散したことに由来していると考えられる。したがって、熱により反応量が増加し十分な光照射で反応が飽和した事から、熱による拡散が反応において重要な過程であり、基板全体への反応の拡張に寄与していたことが示唆された。

以上、金ナノ粒子上 SU-8 への光照射により、金ナノ粒子が存在しない場合に比べ長波長の光で光反応を進行させ、基板温度を高くすることでその反応を基板全体へ拡張することに成功した。さらに、各照射条件に対する反応量の依存性を測定することで、金ナノ粒子に吸着した分子の軌道の変調による反応波長の長波長シフトにより反応が進行すること、光照射で活性化した酸発生剤の拡散により基板全体に反応が拡張されることが明らかになった。

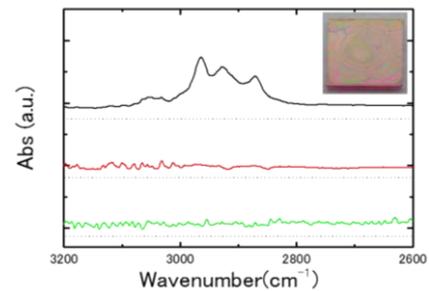


図 2: 光照射後基板の IR スペクトル。  
黒: 金ナノ粒子基板。赤: ガラス基板。  
緑: 金基板。

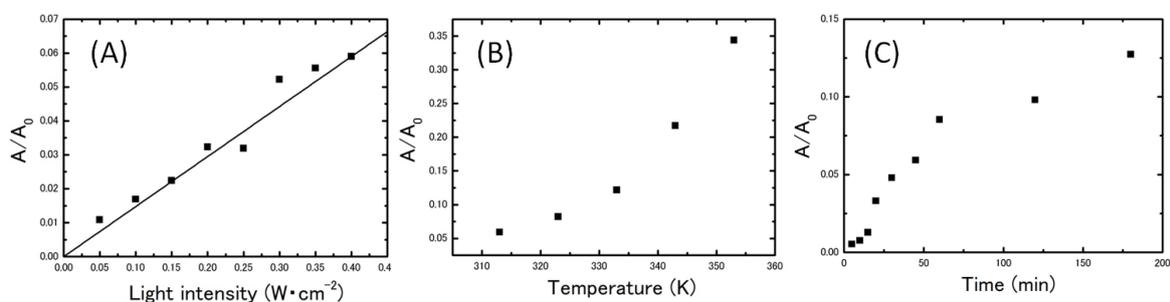


図 3: IR ピーク強度による、紫外光照射時と比較した反応量の(A)光強度依存、(B)温度依存、(C)時間依存性

【参考文献】

- [1] K. Ueno, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6928.