

平成21年 5月21日現在

研究種目：	基盤研究(A)
研究期間：	2006～2008
課題番号：	18201019
研究課題名(和文)	自己組織化ハニカム構造によるフォトニック結晶導波路のラピッドプロトタイピング
研究課題名(英文)	Rapid Prototyping of Novel Optical Materials by using Self-organized Honeycomb-Patterned Polymer Films
研究代表者	
	下村 政嗣 (SHIMOMURA MASATHUGU)
	東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授
	研究者番号：10136525

研究成果の概要：本研究では、ボトムアップナノテクノロジーのキー技術である自己組織化によるナノ・マイクロ構造形成と、成熟した技術である無電解メッキを組み合わせることで、全湿式プロセスによるラピッドプロトタイピングが可能であることを示すことができた。また、マイクロメートルスケールの細孔を有するハニカム様多孔質フィルムが赤外領域でフォトニック結晶になりうることを確認しており、細孔径のサブミクロン化によって可視光領域でのフォトニック結晶が可能となる。金属化により、高屈折率化と力学強度にすぐれた材料が期待される。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	29,200,000	8,760,000	37,960,000
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
年度			
総計	40,800,000	12,240,000	53,040,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：自己組織化、ハニカム構造、フォトニック結晶、導波路、プロトタイピング

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、ポリマー溶液を高湿度下で塗布・乾燥する過程で、溶媒の蒸発による気化熱によって溶液表面が冷却され、溶液表面に結露し、結露した水滴の規則的な配列構造が鋳型となって周期性の高いハニカム状多孔質フィルムが得られることを見いだしていた(Langmuir, 16(15), 6031-6076 (2000))。ハニカム状多孔質フィルムは多様な高分子材料から作製できる。さらに申請者らは、多孔構造フィルムを出発構造として、マイクロレンズアレイ(Langmuir, 17(5), 1709-1711

(2005)) やフォトニック結晶(Molecular Crystals and Liquid Crystals, 377, 285-288 (2002)) など、光学素子として利用できる構造体の作製に成功してきた。

## 2. 研究の目的

本研究は、高分子溶液のキャストプロセスにおける自己組織化現象を利用してサブミクロン～ミクロンスケールの周期的な空孔を持つポリマー薄膜を形成し、これを金属化することにより高屈折率化するとともに、細孔内に充填した光硬化樹脂の光重合による

パターン化を行い、迅速かつ安価にフォトニック結晶導波路を作製する要素技術を開発することを目的としている。

本研究の特色は、フォトニック結晶形成に必要とされる周期的に屈折率が変化する構造体を自己組織化手法によって形成することで、従来のリソグラフィを用いた場合よりも迅速かつ安価にラピッドプロトタイピング（試作品の迅速な開発）が可能な技術を開発することにある。具体的には、周期的な多孔構造を持つ高分子フィルムを出発構造として、金属化による高屈折率化によるフォトニック結晶特性の向上とともに、空孔内に様々な屈折率を有する物質を包摂するに足りる力学強度や化学的安定性に優れた足場構造体を構築する。コンパートメント化された細孔内に屈折率制御が可能な光学媒体（例えば光架橋反応などによって屈折率が変化する高分子など）を含浸し光反応などによってパターン化することで、簡便にかつ自在に光回路設計を行うことが可能となる。

### 3. 研究の方法

#### (1) ハニカム構造の金属化

自己組織化で作製したハニカム様多孔質フィルムの屈折率を制御し、高屈折率化を図るために、金属でハニカム様周期構造を作製する。本研究では、高分子ハニカム様フィルムを鋳型とする無電解メッキを行う。

#### (2) ハニカム様多孔質フィルムの細孔径制御

フォトニック結晶導波路が動作する光波長は可視光～赤外領域である。従って、サブミクロンからミクロンサイズの周期性を持つハニカム構造化膜を均一に作製する手法の開発が求められる。空孔サイズは結露する水滴のサイズに依存しているため、ペルチェ温調器により露点の制御を精密に行うことで所望の空孔サイズを再現性良く達成する。

また、熱収縮性高分子などを利用することで、細孔径の微少化の可能性を検討する。

#### (3) ハニカム構造細孔のコンパートメント化と細孔内への物質導入

屈折率制御を目的として、ハニカム状多孔質フィルムの細孔内への多様な物質を導入・固定化を検討する。そのためには、光硬化樹脂を用いたハニカム様多孔質フィルムを作製し、細孔の機械的強度を高めるとともに細孔のコンパートメント化を図る。

#### (4) ハニカム状多孔質フィルムの光学特性 金属化による光学特性の評価を行う。

## 4. 研究成果

### (1) ハニカム構造の金属化

ハニカム構造フィルムへの無電解メッキでは、まず、メッキの触媒核となる金属あるいは金属イオンをハニカム構造フィルムへ導入する必要がある。走査型電子顕微鏡観察によって有機物などの非導電性試料を観察する場合、試料表面のチャージアップ（帯電）を除き二次電子の放出効率を向上させるために、グロー放電などによるスパッタリングで白金やパラジウムなどの金属薄膜をコーティングする。我々は、電子顕微鏡試料の前処理用のイオンコーターを用いて、ハニカム構造フィルム上におおよそ10ナノメートルの白金とパラジウムの薄膜を作製しこれを触媒核として無電解メッキを行った。硝酸銀、アンモニア、ヒドラジンなどを含む反応浴に浸漬することでハニカム構造フィルムの表面に銀メッキした。図1には、ハニカム構造フィルムならびにピラー構造フィルムを出発構造として、無電解メッキとその後の処理（溶媒抽出ならびにシンタリング）によって形成される構造体を示す。

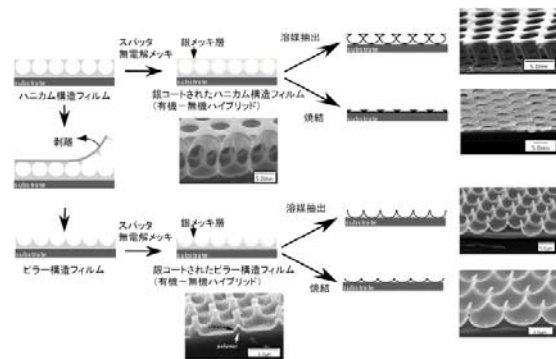


図1：ハニカム構造フィルムならびにピラー構造フィルムを出発構造とする無電解メッキ。溶媒抽出と焼結によって金属だけからなる構造体も作製できる。

### (2) ハニカム様多孔質フィルムの細孔径制御

ペルチェ温調器をキャスト基板であるガラス板の下に設置することで、基板温度の制御をおこなった。従前、基板上での結露実験は室温でおこなっていたが、基板温度の制御により露点制御が可能となり、サブミクロン領域で細孔を作製することが可能となった。

細孔の微細化のもう一つの手法は、一旦作製したハニカム様多孔質フィルムを熱収縮基板に貼り付け、基板とともに収縮させる方法である。熱収縮基板の収縮方向の異方性を利用することで、細孔の形や配向性も制御できる。

その結果、収縮方向の異方性を組み合わせることで、微細化とともに孔形制御も可能となった。熱収縮を繰り返すことで、フィルム

の平均孔径を 3.5 ミクロンから 300 ナノメータに小さくすることができた。

(3) ハニカム構造細孔のコンパートメント化と細孔内への物質導入

光架橋性エポキシ基を有するビスフェノールA系オリゴマーによるハニカム様多孔質フィルムの作製に成功した。出発物質は液状であるために、溶媒蒸発と結露ならびに光照射による固化のタイミングを計る必要がある。図6に示すように、液状物質の光硬化を行うことで、細孔がコンパートメント化されることが判った。

図6：光硬化樹脂によるハニカム様多孔質フィルムの作製

(4) ハニカム状多孔質フィルムの光学特性

ハニカム構造フィルムは多孔体であることから基本的には散乱体であり光透過性は良くない。光透過性には角度依存性があり、細孔の開口度（アパチャー）は入射角に依存し、垂直入射で最も大きい。幾何学的に計算したハニカム構造フィルムの光学的開口度と、メッキ前後のハニカム構造フィルムの500ナノメータにおける透過率の入射角度依存性をプロットすると、ハニカム構造フィルムが入射角度に大きく依存して透過率が変化する特性を有している事が明らかである。ここで注目すべきことは、メッキ化によってハニカム構造フィルムの可視光透過性が若干ではあるものの向上していることを示している。キャスト平膜、ハニカム構造フィルムの400から900ナノメータの可視光に対する透過率から、メッキ処理を施すことで平膜の透過性は著しく低下するのに対し、ハニカム構造フィルムではメッキしたもののほうが、若干ではあるが透過率が増加している。この結果は、有機-無機ハイブリッド化によって自己組織化構造を有するフィルムの特性が変化したことを示している。

#### 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15件) <全て査読あり>

- ① H. Yabu, R. Jia, Y. Matsuo, K. Ijio, S. Yamamoto, F. Nishino, T. Takaki, M. Kuwahara, M. Shimomura, Preparation of Highly Oriented Nano-Pit Arrays by Thermal Shrinking of Honeycomb-Patterned Polymer Films, *Advanced Materials*, 20(21), 4200-4204 (2008)
- ② M. Kojima, H. Yabu, M. Shimomura, Direct Observation of Dye-containing

Amphiphilic Copolymer in the Honeycomb-patterned Film, *Macromolecular Symposia*, 267, 109-112 (2008)

- ③ H. Yabu, Y. Hirai, Y. Matsuo, K. Ijio, M. Shimomura, Double-layered Metal Mesh Film Having a Limited Viewing Angle Property Prepared by Electroless Plating of Self-organization Honeycomb Film, *Macromolecular Symposia*, 367, 100-104 (2008)
- ④ Y. Hirai, H. Yabu, M. Shimomura, Preparation of Metal Microdots and Microdiscs by Using Honeycomb Template Prepared by Self-organization, *Macromolecular Symposia*, 267, 95-99 (2008)
- ⑤ H. Yabu, M. Shimomura, Miniaturization of Surface Patterns by Combination of Contact Etching Lithography and Multi-step Shrinking of Stretched Polymer Films, *Polymer Journal*, 40(6), 534-537 (2008)
- ⑥ H. Yabu, Y. Hirai, M. Kojima, M. Shimomura, Surface Properties of Honeycomb and Pincushion Structures of Various Hydrophobic Polymer Materials Prepared by Self-Organization, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22, 277-284 (2008)
- ⑦ D. Ishii, H. Yabu, M. Shimomura, Selective metal deposition in hydrophobic porous cavities of selforganized honeycomb-patterned polymer films by all-wet electroless plating, *Colloids and Surfaces A*, 313-314, 590-594 (2008)
- ⑧ Y. Hirai, H. Yabu, M. Shimomura, Electroless Deposition of Zinc Oxide on Pincushion Films Prepared by Self-Organization, *Colloids and Surfaces A*, 313-314, 312-315 (2008)
- ⑨ M. Kojima, H. Yabu, M. Shimomura, Preparation of microporous and microdot structures from photo-crosslinkable resin by self-organization, *Colloids and Surfaces A*, 313-314, 343-346 (2008)
- ⑩ 下村政嗣, 藪浩, 自己組織化による有機-無機ハイブリッド材料の創成と展望, *高分子*, 56(3), 125-128 (2007)
- ⑪ H. Yabu, Y. Hirai, M. Shimomura, Electroless Plating of Honeycomb and Pincushion Polymer Films Prepared by Self-Organization, *Langmuir*, 22,

- 9760-9764 (2006)
- ⑬ H. Yabu, M. Kojima, M. Tsubouchi, S. Onoue, M. Sugitani, M. Shimomura, Fabrication of Photo Cross-linked Honeycomb-patterned Films, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 284-285, 254-256 (2006)
- ⑭ H. Yabu, M. Shimomura, Surface properties of self-organized honeycomb-patterned films, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 445, 125-129 (2006)
- ⑮ H. Yabu, K. Inoue, M. Shimomura, Multiple-periodic Structures of Self-organized Honeycomb-patterned Films and Polymer Nanoparticles Hybrids, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 284-285, 301-304 (2006)
- ⑯ H. Yabu, M. Shimomura, Mesoscale pincushions, microrings, and microdots prepared by heating and peeling of self-organized honeycomb-patterned films deposited on a solid substrate, Langmuir, 22 (11), 4992-4997 (2006)

[学会発表] (計 3 2 件)

- ① Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Water repellency and adhesion properties of dome-spike hybrid film made from self-organized honeycomb-patterned polymer films [Hybrid Materials 2009] (2009年3月15日, フランス, Tuors)
- ② Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura, Droplet manipulation on high adhesion superhydrophobic surfaces [BIODEVICES\_2009] (2009年1月14日, ポルトガル, Porto)
- ③ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Droplet manipulation on high adhesive superhydrophobic metal-polymer hybrid surface Engineering ・ Neo-Biomimetics and Soft Nanomaterial, 仙台, (2008. 12. 12)
- ④ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Droplet Transfer between Superhydrophobic Surfaces via High Adhesive Superhydrophobic Surfaces Made from Self-Organized Honeycomb Films ISEN2008 Returns, 東京, (2008. 12. 10)
- ⑤ Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Yasutaka

- Matsuo, Kuniharu Ijiro, Masatsugu Shimomura Application of Metal-Polymer Hybrid Pincushion Films Prepared by Self-Organization and Vapor Deposition ISEM2008 Returns, 日本, 東京, (2008. 12. 9)
- ⑥ 石井大佑, 藪浩, 下村政嗣 液滴吸着性をもつ超撥水高分子膜 <第 46 回高分子と水に関する討論会, 東京, (2008. 12. 5)>
- ⑦ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Droplet Manipulation on High Adhesive Superhydrophobic Surfaces Prepared by Self-organization and Electroless Plating AsiaNANO2008, シンガポール, シンガポール, (2008. 11. 5)
- ⑧ M. KOJIMA, Y. HIRAI, H. YABU, M. SHIMOMURA Effect of Amphiphilic Copolymers on Fine Structure of Honeycomb-Patterned Polymer Films Prepared By Self-Organization The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO2008), Singapore, Singapore, (2008. 11. 5)
- ⑨ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura High Adhesion Superhydrophobic Dome-Spike Hybrid Films Molded from Self-Organized Honeycomb-Patterned Films Korea-Japan Joint Forum2008 (KJF2008), 千歳, (2008. 10. 23)
- ⑩ Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Yasutaka Matsuo, Kuniharu Ijiro, Masatsugu Shimomura, Simple fabrication for the surface enhanced Raman scattering substrate prepared by self-organization and vapor deposition 日本学術振興会 日韓高分子若手研究者シンポジウム 2008 (JAPAN-KOREA Polymer Young Scientist Symposium), 日本, 新潟, (2008. 10. 23)
- ⑪ Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Various Microstructures of Conjugate Polymers Prepared by Self-organization Processes 18th Iketani Conference, Japan, Awajishima, (2008. 10. 21)
- ⑫ Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Fabrication of Conductive Honeycomb-patterned Films by Self-organization and Their Application for Transparent Electrodes The 3rd International Workshop on Super-Hierarchical Structures, Japan, Awajishima, (2008. 1

0. 20)
- ⑬ 児島美季, 平井悠司, 藪浩, 下村政嗣 両親媒性高分子を用いた自己組織化ハニカムフィルムの構造制御 <第 57 回高分子学討論会, 日本, 大阪, (2008. 9. 26)>
- ⑭ 石井大佑, 藪浩, 下村政嗣 高吸着性超撥水表面を用いた液滴操作 <第 57 回高分子学会討論会, 大阪, (2008. 9. 25)>
- ⑮ 平井悠司, 藪浩, 松尾保孝, 居城邦治, 下村政嗣 銀蒸着自己組織化ピラー構造の表面増強ラマン散乱基板への応用 <第 69 回応用物理学会学術講演会, 日本, 名古屋, (2008. 9. 3)>
- ⑯ 石井大佑, 藪浩, 下村政嗣 液滴吸着性超撥水表面の創成およびその吸着力制御 <ハイブリッドナノマテリアルシンポジウム, 仙台, (2008. 7. 28)>
- ⑰ H. Yabu, Y. Hirai, M. Kojima, M. Shimomura Honeycomb Films; Their Unique Structures and Surface Properties 6th International Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion, USA, Maine, (2008. 7. 16)
- ⑱ Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Water Droplet Adhesion on Superhydrophobic Metal-Polymer Co-existing Surface 6th International Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion, アメリカ, メーン州, (2008. 7. 15)
- ⑲ Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Yasutaka Matsuo, Kuniharu Ijiro, Masatsugu Shimomura Wettability of various inorganic nano-structures prepared based on honeycomb-patterned polymer masks prepared by Self-organization process 6th International Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion, アメリカ, メーン州, (2008. 7. 15)
- ⑳ 石井大佑, 藪浩, 下村政嗣 無電解めっきを利用した高吸着性超撥水表面の作製と吸着性の電場制御 <第 57 回高分子学会年次大会, 横浜, (2008. 5. 30)>
- 21 平井悠司, 藪浩, 松尾保孝, 居城邦治, 下村政嗣 自己組織化高分子構造を用いた表面増強ラマン散乱測定への応用, <第 57 回高分子学会年次大会, 2008. 5. 28 (横浜)>
- 22 Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Tateo Shimozaawa, Masatsugu Shimomura SUPER-HYDROPHOBIC PROPERTIES OF SELF-ORGANIZED HONEYCOMB-PATTERNED POLYMER FILMS Biological Approaches for Engineering Conference, UK, Southampton, (2008. 3. 15)
- 23 Miki Kojima, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Water Repellency of Honeycomb-patterned Films The 1st International Symposium "International Center of Research & Education for Molecular Complex Chemistry (IREMC)", Japan, Sendai, (2008. 3. 14)
- 24 石井大佑, 藪浩, 下村政嗣 自己組織化ハニカム状高分子フィルムから得られる高吸着性超撥水表面 <平成 19 年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会, 仙台, (2008. 3. 13)>
- 25 Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Water Repellency and Adhesion Properties of Metal-Polymer Composite Surfaces Made from Self-Organized Honeycomb-Patterned Polymer Films ISEM2008, 東京, (2008. 3. 4)
- 26 Miki Kojima, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Fabrication of Honeycomb-patterned Films by Using Self-organization Method and Their Surface Properties International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organization (ISEM2008), Japan, Tokyo, (2008. 3. 4)
- 27 Daisuke Ishii, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Fabrication of High Waterdroplet Adhesive Superhydrophobic Surfaces Made of Metal?Polymer Composite Structures WPI & IFCAM Joint Workshop, 仙台, (2008. 2. 18)
- 28 平井悠司, 松尾保孝, 居城邦治, 藪浩, 下村政嗣 自己組織化ナノピラー構造体による表面増強ラマン散乱 <第 7 回多元研究発表会, 仙台, (2007. 12. 12)>
- 29 Miki KOJIMA, Hiroshi YABU, Masatsugu SHIMOMURA Fabrication of microporous and microdot polymer films by using self-organization method and their applications for non-wetting surfaces 2007 MRS Fall Meeting, アメリカ, ボストン, (2007. 11. 28)
- 30 Miki Kojima, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura Micro-patterned films fabricated by using self-organization process and their water repellency 2007 Korea-Japan Young Scientist Symposium in Sendai, Japan, Sendai, (2007. 11. 13)

- 31 Y. Hirai, H. Yabu, M. Natsuisaka, K. Tsujii, Y. Matsuo, M. Shimomura  
Fabrication of The Microporous Film  
by Dissipative Structures under High  
Gravity Third International  
Symposium on Physical Sciences in  
Space, Japan, 奈良, (2007. 10. 24)
- 32 Masatsugu Shimomura, Hiroshi Yabu,  
Takeshi Higuchi, Atsunori  
Tajima Nanoparticles of Functional  
Polymers Prepared by  
Self-organization  
Process Korea-Japan Joint Forum  
(KJF) 2007, Korea, Seoul, (2007. 9. 29)

〔図書〕(計 2件)

- ① M. Shimomura, World Scientific,  
Polymer Thin Films -Series in Soft  
Condensed Matter- (2008) 23
- ② 国武豊喜, 下村政嗣, 山口智彦, 居城  
邦治, 亀井信一, 高野潤一郎、フロン  
ティア出版、自己組織化ナノマテリアル  
(2007) 392

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1件)

名称:「温度応答性多孔質膜」

発明者: 下村政嗣、藪浩、児島美季、本吉究

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許権

番号: 特願2008-121428

出願年月日: 平成20年5月7日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

下村 政嗣 (SHIMOMURA MASATSUGU)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・

教授

研究者番号: 10136525

### (2) 研究分担者

居城 邦治 (IJIRO KUNIHARU)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号: 90221762

松尾 保考 (MATSUO YASUTAKA)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号: 90374652

藪 浩 (YABU HIROSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 40396255

(3) 連携研究者