

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20360028

研究課題名(和文) ホログラフィック光重合によるナノ微粒子-ポリマー複合光機能素子の創成

研究課題名(英文) Optically functional devices by holographic photopolymerization in nanoparticle-polymer composites

研究代表者

富田 康生 (TOMITA YASUO)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：50242342

研究成果の概要(和文)：

ホログラフィックナノ微粒子アセンブリング法によりナノ微粒子-ポリマーコンポジット中に記録した体積ホログラムが高い熱的安定性を持つことを実証した。また、チオール・エン系モノマーへの SiO₂ ナノ微粒子分散によるナノ微粒子-ポリマーコンポジット中に記録した体積ホログラムの重合収縮率を0.2%まで低減出来ることを実証した。さらに、CdSe 半導体量子ドット-ポリマーコンポジット中に回折効率がほぼ100%の体積ホログラムを記録することに成功した。加えて、ナノ微粒子-ポリマーコンポジット中に記録した体積ホログラムにより冷中性子ビームに対する50%-50%ビームスプリッター動作を実証した。

研究成果の概要(英文)：

It was shown that volume holograms recorded in nanoparticle-polymer composites (NPCs) by means of a holographic nanoparticle assembling method possessed high thermal stability. It was also shown that polymerization shrinkage of a volume hologram recorded in an NPC with SiO₂ nanoparticles and thiol-ene monomers can be reduced as low as 0.2%. In addition, volume holographic recording in semiconductor CdSe quantum dot-polymer composites with the diffraction efficiency near 100% was demonstrated. It was also shown that a volume hologram recorded in an NPC could serve as a 50%-50% beam splitter for a cold neutron beam.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2009年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学 工学基礎・応用光学 量子光工学

キーワード：光学素子、光学材料、フォトポリマー、ホログラム、ナノ微粒子

1. 研究開始当初の背景

液晶や高分子さらには生体などのソフトマター(soft matter)と呼ばれる物質群が示す豊穡な物理現象は30年以上たった現在ではソフトマター物理学という新しい学問分野として発展してきている。ソフトマターは、大

きな内部自由度やサイズに起因するエントロピー効果と相互作用エネルギー効果の平衡によって時空間の多様なスケールで秩序構造を形成するため、その秩序構造形成過程については統計力学における相転移ダイナミクスやパターン形成の観点から理論的・実験的な研

究が多くなされており、高分子分散液晶としてディスプレイにも応用されている。一方、近年のナノテクノロジーの目覚ましい進展に伴い、大きさが10nm程度のナノ微粒子が有する大きな面積比、表面修飾分子による機能化、量子サイズ効果などを利用した応用が数多く提案されている。また、1つあるいは少数のミクロンオーダーの微粒子を光で操作する技術や多数のナノ微粒子をホスト材料表面上の2次元サブミクロン微少領域で逐次処理によりアセンブリングする方法が提案されている。しかし、ホスト高分子材料中のナノ微粒子の分布を任意に多次元空間中においてアセンブルすることはこれまでには実現されていない。もし、ホログラフィック露光による光重合で形成されるナノ微粒子・フォトポリマーからなる新規ソフトマターの秩序構造形成過程を利用して多次元空間中でナノ微粒子分布の一括アセンブルが可能になると、ナノ微粒子の屈折率、光吸収特性、発光特性、光非線形性などの特徴とそのホスト高分子中での多次元周期配列構造による光波伝搬/発光/相互作用特性を利用したこれまでにない新しい光機能素子の実現が期待できる。

2. 研究の目的

光重合性モノマー（フォトポリマー）中に均一分散したナノ微粒子の空間的分布をホログラフィック露光により純光学的にアセンブルする手法（ホログラフィックナノ微粒子アセンブリング）の確立とそれを利用した新規光機能素子の創成を目的とする。特に、本研究では以下に関して究明する。

(1) ホログラフィックナノ微粒子アセンブリングの実証とナノ微粒子・高分子複合ソフトマターにおける光重合に伴う非平衡・相転移・秩序形成過程の理論的解明。

(2) ホログラフィックナノ微粒子アセンブリングによる高い屈折率変調(≥ 0.01)、低重合収縮性($< 1\%$)、耐環境性を兼ね備えた体積ホログラフィック記録材料の実現。

(3) ホログラフィックナノ微粒子アセンブリングによる半導体ナノ結晶や金属ナノ微粒子の周期配列構造を用いた分布屈折率フォトニック格子構造での線形/非線形光伝搬特性の究明とそれに基づく非線形光学素子の実現。

3. 研究の方法

(1) 図1に本研究で用いたナノ微粒子アセンブリングの方法を示す。この方法は、フォトポリマーとの屈折率差の大きな無機ナノ微粒子を用いて、ホログラフィック露光による光重合に伴う化学ポテンシャルの変化を

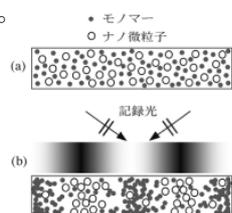


図1

利用してモノマーとナノ微粒子を相互拡散させる

ことでフォトポリマー中でのナノ微粒子のアセンブリングと高い屈折率変調を実現する。

(2) 実時間フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) と示差走査型熱量計 (DSC) によりモノマーの光重合反応における変換率と重合速度を実時間で測定する。また、モノマーおよびポリマーの種々の波長および温度における屈折率はAbbe屈折計により測定する。

(3) 波長532nmのNd:YVO₄レーザーからの二光束平面波によりナノ微粒子-ポリマーコンポジット中に体積ホログラムを記録し、ナノ微粒子-ポリマーコンポジットに光感度の無い波長633nmのHe-Neレーザーにより体積ホログラムからの回折効率を測定し、体積ホログラム形成過程を実時間で測定する。記録された体積ホログラムの体積収縮率と熱的体積変化の測定はBragg入射角度の変化から推定する。

(4) 記録された体積ホログラム中のモフォロジーは透過型電子顕微鏡 (TEM)、蛍光顕微鏡、マイクロラマン分光により測定する。

4. 研究成果

(1) ①ホログラフィックナノ微粒子アセンブリングによるフォトポリマー中にナノ微粒子とポリマー密度の空間的な周期構造を形成できることを実証した。この結果は、ホログラフィックナノ微粒子アセンブリングにより cm スケールで一括して多次元フォトニック格子構造を形成できることを示唆していて多方面への応用が期待される。

②時間依存 Ginzburg-Landau 方程式により2次元空間でのホログラフィックナノ微粒子アセンブリングの相転移ダイナミクスについて数値シミュレーションを行ない、光重合に伴う相転移ダイナミクスのナノ微粒子初期濃度や相互作用パラメータ値への依存性についての基本的特性を明らかにした。この結果は、統計力学的見地から新しい知見を与えるとともに、ホログラフィックアセンブリングを行う際の条件設定の指針を与える。

(2) ①FTIR により緑波長 (532nm) での無機 (SiO₂, ZrO₂) ナノ微粒子-アクリルポリマーコンポジットの重合速度および重合変換率へのナノ微粒子分散の依存性を究明し、最大重合速度を与える最適ナノ微粒子分散濃度が存在することを見出した。

②高い屈折率変調 (~ 0.01) と低重合収縮性 ($\sim 3\%$) を有する無機ナノ微粒子

-アクリルポリマーコンポジット中に記録されたホログラムの熱的安定性について測定評価し、従来の有機フォトポリマーに比べて熱膨張率を1/3程度低減出来ることを実証した。

③緑色記録光に光吸収の殆ど無い水素供与体/受容体を増感剤としてZrO₂ナノ微粒子-アクリルポリマーコンポジットに添加することで、ホログラフィック記録感度を1桁程度増大できることを実証した。

④青紫色波長(404nm)でのZrO₂ナノ微粒子-アクリルポリマーコンポジットに記録された体積ホログラムの屈折率変調および記録感度がホログラフィックデータ記録メディアとしての要求値を満足することを実証した。

⑤ZrO₂ナノ微粒子-アクリルポリマーコンポジットを用いた緑色波長でのホログラフィック多重光記録を実施し、角度多重法と面内回転多重法をスケジューリング記録法と併用することで膜厚500ミクロンで300枚の回折効率が均一な平面波ホログラムの多重記録を実証した。

⑥チオール・エン系モノマーへの有機ナノ微粒子分散により記録した体積ホログラムの重合収縮率を0.2%程度までに低減することに成功した。また、アリルエーテルエンモノマーに代えてトリアジン骨格エンモノマーの使用により、概エンモノマーの自己重合効果により光重合時の重合速度と架橋密度がアリルエーテルエンモノマーの使用の場合に比べて大幅に増加出来ることを明らかにした。また、概エンモノマーを用いたSiO₂ナノ微粒子-チオールエンポリマーコンポジットにより、記録された体積ホログラムの重合収縮率が0.4%程度までに低減出来るとともに、体積ホログラムの熱的安定性(特に熱膨張率)が有機ナノ微粒子を分散した場合に比べて大幅に低減出来ることを示した。さらに、概エンモノマーを用いたSiO₂ナノ微粒子-チオールエンポリマーコンポジットにより高忠実度のページデータ記録が可能であることも実証した。

【以上の成果から、無機ナノ微粒子-ポリマーコンポジットはホログラフィックデータ記録システムのための記録メディアに要求される諸条件を全て満たす有望な記録メディアであることが示された。】

(3) ①CdSe 半導体量子ドットをイオン性モノマーへ一様分散したナノ微粒子-ポリマーコンポジット中に回折効率ほ

ぼ100%の体積ホログラムを記録できることを実証した。

②金属(Au, Pt)-ハイパーブランチポリマー複合ナノ微粒子を用いたナノ微粒子-ポリマーコンポジット中に体積ホログラムの記録が可能であることを実証し、一様露光してポリマー化した試料における3次の非線形光学効果を測定して、局所プラズモン効果による非線形光学効果の増大を見出した。

【以上の成果から、CdSe 半導体量子ドットおよび金属ナノ微粒子を分散したナノ微粒子-ポリマーコンポジットによる非線形フォトニック格子構造の実現が可能であることが明らかとなり、非線形光学デバイスへの応用が期待される。】

(4) ①SiO₂ナノ微粒子-ポリマーコンポジットに記録した体積ホログラムにより波長2nmの冷中性子ビームに対する50%-50%ビームスプリッター動作を実証し、ナノ微粒子-ポリマー複合材料を用いたホログラフィック中性子光学素子の可能性を世界に先駆けて実証した。

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7件)

① M Fally, J. Klepp, Y. Tomita, T. Nakamura, C. Pruner, M. A. Ellabban, R. A. Rupp, M. Bichler, I. D. Olenik, J. Kohlbrecher, H. Eckerlebe, H. Lemmel, and H. Rauch, "Neutron optical beam splitter from holographically structured nanoparticle-polymer composites," *Physical Review Letters* **105**, 123904-1 - 123904-4 (2010), 査読有。

② E. Hata and Y. Tomita, "Order-of-magnitude polymerization-shrinkage suppression of volume gratings recorded in nanoparticle-polymer composites," *Optics Letters* **35**, 396 - 398 (2010), 査読有,

③ K. Omura and Y. Tomita, "Photopolymerization kinetics and volume holographic recording in ZrO₂ nanoparticle-polymer composites at 404nm," *Journal of Applied Physics* **107**, 023107-1 - 023107-6 (2010), 査読有。

④ X. Liu, Y. Tomita, J. Oshima, K. Chikama, K. Matsubara, T. Nakashima, and T. Kawai,

“Holographic assembly of semiconductor CdSe quantum dots in polymer for volume Bragg grating structures with diffraction efficiency near 100%,”

Applied Physics Letters **95**, 261109-1 - 261109-3 (2009), 査読有.

⑤ T. Nakamura, J. Nozaki, Y. Tomita, K. Ohmori and M. Hidaka, “Holographic recording sensitivity enhancement of ZrO₂ nanoparticle- polymer composites by hydrogen donor and acceptor agents,” (invited paper),

Journal of Optics A: Pure and Applied Optics **11**, 024010-1 -024010-7 (2009), 査読有.

⑥ Y. Tomita, T. Nakamura, and A. Tago, “Improved thermal stability of volume holograms recorded in nanoparticle-polymer composite films,” Optics Letters **33**, 1750-1752 (2008), 査読有.

[学会発表] (計 33 件)

① 富田康生, ” ホログラフィック応用、非線形光学、中性子光学のための光重合性ナノコンポジットポリマー,” (分科内招待講演)、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 25 日). (東日本大震災で中止)

② X. Liu, Y. Tomita, J. Oshima, K. Chikama, T. Nakashima, and T. Kawai, ” Holographic patterning of semiconductor quantum dots in polymer for constructing photonic lattice structures,” The 2010 Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2010), San Jose, California, U. S. A., May 20th, 2010.

③ Y. Tomita, ” Holographic nanoparticle-polymer composites for photonics and neutron optics,” (invited talk), The eighth Japan-Finland Joint Symposium on Optics in Engineering (OIE) '09, Tokyo, Japan, September 4th, 2009.

④ E. Hata, S. Koda, K. Gotoh, and Y. Tomita, “Volume holographic recording in nanoparticle-polymer composites with reduced polymerization shrinkage,” Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)-Europe, Munich, Germany, June 18th, 2009.

⑤ Y. Tomita, “Photonic nanocomposite media for holographic data storage,” (invited talk) IEEE/LEOS Optical Data Storage (ODS) 2009, Lake Buena Vista, Florida, USA, May 13th, 2009.

⑥ T. Nakamura, S. Koda, K. Ohmura, and Y.

Tomita, “ZrO₂ nanoparticle-polymer composite media for volume holographic recording,” The Joint International Symposium on Optical Memory and IEEE/LEOS Optical Data Storage (ISOM/ODS) 2008, July 14th, 2008, Waikoloa, Hawaii, USA,

[図書] (計 1 件)

① Y. Tomita, American Scientific Publishers, “Holographic nanoparticle-photopolymer composites,” 2011, in press, 16 pages.

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 4 件)

名称: 半導体微粒子を含む体積ホログラム記録材料組成物

発明者: 富田康生、大島寿朗

権利者: 電気通信大学、日産化学工業 (株)

種類: 特許

番号: 特願 2009-295777

出願年月日: 2009 年 12 月 25 日

国内外の別: 国内

名称: 金属ナノ微粒子-アンモニウム基含有高分子化合物複合体を含有する感光性組成物

発明者: 富田康生、小島圭介、大土井啓祐

権利者: 電気通信大学、日産化学工業 (株)

種類: 特許

番号: 特願 2009-201642

出願年月日: 2009 年 9 月 1 日

国内外の別: 国内

名称: ビニルシクロプロパンを含む感光性組成物

発明者: 富田康生、中村俊博、広岡明、大森健太郎、大島寿朗

権利者: 電気通信大学、日産化学工業 (株)

種類: 特許

番号: 特願 2009-112333

出願年月日: 2009 年 5 月 1 日

国内外の別: 国内

名称: 体積ホログラム記録材料及びホログラム記録媒体

発明者: 富田康生、羽田英司、小島圭介、大森健太郎

権利者: 電気通信大学、日産化学工業 (株)

種類: 特許

番号: 特願 2009-075666

出願年月日: 2009 年 3 月 26 日

国内外の別: 国内

[その他]
ホームページ等
<http://talbot.ee.uec.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富田 康生 (TOMITA YASUO)
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・
教授
研究者番号：50242342