

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21710139

研究課題名（和文） 世界一小さな孔を空ける

研究課題名（英文） Fabricate the smallest nanohole in the world

研究代表者

山田 和志（YAMADA KAZUSHI）

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教

研究者番号：30397608

研究成果の概要（和文）：

研究代表者は、金ナノ粒子をガラス基板上に固定化し、そこへポリマーコーティングを行いナノ加工ターゲット基板を作製した。その基板に対して波長 532 nm の可視光レーザーを大気中下で照射することにより、レーザーアブレーションを誘起させ、ポリマーコーティング膜およびガラス基板上へ世界最小のナノ加工（加工サイズ 10～30 nm）を行うことに成功した。また、金ナノ粒子のサイズまたはコーティング薄膜の厚みや種類等を変えることにより、ナノ加工サイズや形状を制御できることを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

I present a novel laser processing technique that enables us to form nanoholes ($d < 100$ nm) on a polymer film. The important feature of the present technique is the utilization of a hybrid target, which contains a polymer and gold nanoparticles. The Au nanoparticles were fixed to a glass substrate (avoiding aggregation of the nanoparticles) by a technique involving a self-assembled monolayer of 3-aminopropyltrimethoxysilane. The film was coated with a thin film of poly(methyl acrylate) and then irradiated with a nanosecond 532 nm pulsed laser light. The light excited the resonant plasmon absorption band of the Au nanoparticles. Subsequently, the particles underwent explosive vaporization via a superheated state, resulting in the formation of nanoholes within the film. In addition, it is noted that these nanohole shape depend on the gold nanoparticles size, the kinds of polymer, the film thickness, and the irradiation laser fluence.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：高分子薄膜、高分子物性、構造・結晶

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ加工、超薄膜、AFM、高分子構造・物性、ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

従来の光リソグラフィやドライエツ

チング法では、ナノ加工に使用するレーザー光の波長を短くすることによって、より小さ

なナノ加工が基板に対して施されてきた。しかしながら、現在のナノ加工法では光の回折限界によってナノ加工の限界に近づいている。

そこで、従来法とは異なった新たなナノ加工法の提案は、学術的にも工業的にも非常に重要なことである。さらに、従来の光リソグラフィ等でナノ加工が困難な基板材料に対して、本手法を用いて精密に微細加工することが可能となれば、ナノレベルでの学術的な知見を得るのみならず、産業界などへの波及効果も期待できる。

今回、研究代表者が提案する新たなナノ加工法、すなわち金ナノ粒子を基板上へ固定し、それらナノ粒子のプラズモン共鳴の利用によりナノ加工を達成した手法は、世界的にも他に例を見ることはなく、新規性および独創性の高い研究成果である。そこで研究代表者は、この知見を基盤とし、10 nm 前後の世界で一番小さなナノ加工法の確立を目指す。

2. 研究の目的

提案する技術では、照射するレーザー光強度と金ナノ粒子のサイズ、高分子薄膜の膜厚をコントロールすることにより、高分子/ガラス基板表面上に 20~80 nm 程度の範囲においていくつかの一定サイズ（ナノ孔の直径と深さ）に加工できることを見いだしている。

しかしながら、現在、ナノ粒子を基板上に 2 次元的に任意に配列できていないために、これらの成果を応用することは難しい。

本研究期間内において、世界で一番小さな孔を空けるために、次の 2 つの課題を検討する。

1. 基板に固定化する金ナノ粒子のサイズおよびコーティングするポリマーの種類の違いによる、加工サイズおよび形状の依存性
2. ブロックポリマー超薄膜の海島構造を利用した 2 次元配列ナノ加工

近年、レーザー光や電子線を駆使した材料のナノ加工が盛んに研究されているが、本研究技術の様にレーザーアブレーション法を積極的にナノ加工に応用する研究は殆どない。さらに金ナノ粒子の共鳴プラズモン吸収を利用し、可視光レーザーでナノ加工を行う研究例は世界的に見ても他に例はない。この様に、可視光（400~700 nm）領域のレーザー光を利用することにより、大気中でナノ加工を実行することが可能となる。実際、真空状態や窒素雰囲気下にすることなく、ごく一般的な実験室で 30 nm 以下のナノ加工を実現していることから、学術的にも非常に重要な現象を捉えていると考える。

一般的なナノ加工法では、使用するレーザーの波長を短くすることにより加工サイズ

を小さくしているが、本技術では、ナノ加工したい基板上に金ナノ粒子をターゲットとして配置し、それらナノ粒子だけを選択的にレーザーアブレーションを発生させている。この様に実験手法の逆転の発想は、研究代表者らの独創的な研究成果の一つである。本研究の進捗により、さらに微細なナノ加工が実現すれば、レーザーナノ加工による高分子薄膜およびガラス基板の光学特性の改善あるいは新規機能性の発現へと繋がる可能性を十分に秘めており、学術的にも工業的にも本研究を推進していく意義が大きいと考える。

3. 研究の方法

(1) 基板に固定化する金ナノ粒子のサイズおよびコーティングするポリマーの種類の違いによる、加工サイズおよび形状の依存性

世界一小さな孔を空けるためには、使用する金ナノ粒子のサイズおよび固定化基板表面にコーティングするポリマーの種類、膜厚、粘度等に関する依存性を検討した。

(2) ブロックポリマー超薄膜の海島構造を利用した 2 次元配列ナノ加工の検討

基板の材料特性および光学特性を検討するためには、固体基板上への金属ナノ粒子の配列制御を行う必要がある。さらに、ナノ粒子の粒径および粒子間距離の及ぼす影響なども考えられることから、これらについて検討した。

まず、ナノ粒子の 2 次元配列制御の 1 つとして、本研究ではブロックポリマーのマイクロ相分離構造を利用する。研究代表者は、ブロックポリマー超薄膜の構造制御やブロックポリマーのマイクロ相分離構造（海島構造）の 1 成分にのみ有機色素を吸着あるいは混入し、高分子超薄膜のマイクロなスケールでの光学特性を発現させることに成功してきた。これらを活用し、金ナノ粒子の 2 次元配列の制御を試みた。それら基板を用いて、ナノ加工を試み、配列および粒子間距離の違いにより、実際に創製されるナノ孔の依存性を検討した。

本研究で行ったレーザーアブレーション法による金ナノ粒子固定化基板のナノ加工法スキーム図を図 1 に示す。また、実験で用いたレーザーアブレーション法の装置イメージを図 2 に示す。

本研究では、粒子径 5~40 nm の金ナノ粒子を用いて実験を行った。また、基板コーティングポリマーとして、ポリメタクリル酸（PMA）およびポリカーボネート（PC）を用いて実験を行った。用いたレーザーは、Nd³⁺YAG レーザーで、ターゲット基板に対してシングルショットすることにより、レーザーアブレーションを誘起させ、ナノ加工を

試みた。

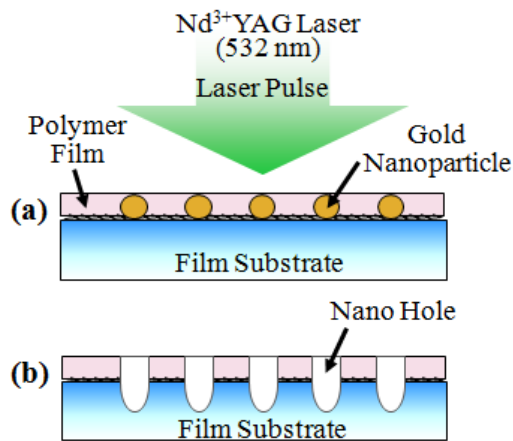


図 1 レーザーアブレーション法による金ナノ粒子固定化基板のナノ加工イメージ図

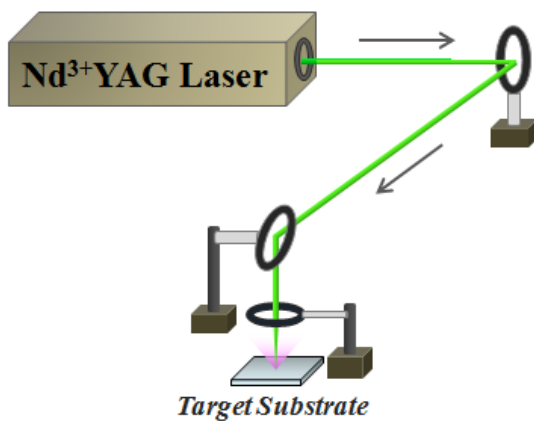


図 2 レーザーアブレーション法の装置イメージ図

4. 研究成果

(1) 粒子径 20 nm の金ナノ粒子固定化基板に対するコーティングポリマーの種類の違いおよび照射光レーザー強度依存性の結果について図 3 および図 4 に示す。図 3 は PMA コーティングを行った基板に対するレーザーアブレーション後の AFM イメージ像である。照射光レーザー強度が 5.2×10^2 mJ まではナノホールが形成されていないが、照射光レーザー強度がそれ以上で増加するに伴い、基板表面上に形成されたナノホールサイズが大きくなっていることがわかる。

図 4 は PC コーティングを行った基板に対するレーザーアブレーション後の AFM イメージ像である。PC の場合、 5.2×10^2 mJ 以上でナノホール形成が観察され、照射光レーザー強度の増加とともにそのサイズも大きくなっていることがわかる。また、コーティングポリマーの種類の違いにより、形成されるナノホールの形状も異なることがわかる。

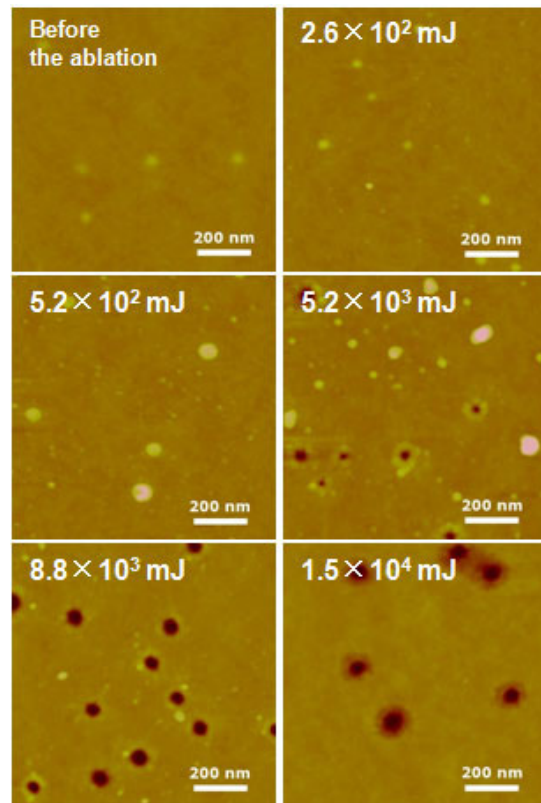


図 3 PMA コーティング薄膜基板に対するレーザーアブレーション後の AFM イメージ像

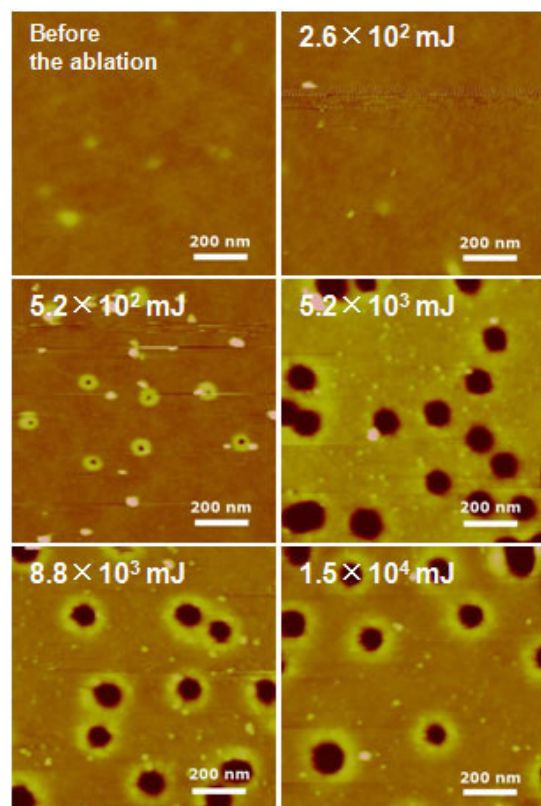


図 4 PC コーティング薄膜基板に対するレーザーアブレーション後の AFM イメージ像

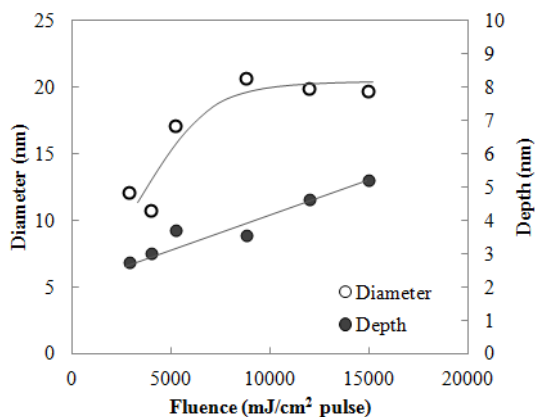


図 5 粒子径 5nm の金ナノ粒子を用いた際のナノ加工サイズ依存性

粒子径 5 nm の金ナノ粒子固定化基板を用いてレーザーアブレーションを行い、AFM 観察から測定したナノホールサイズを図 5 に示す。図からわかるように、照射光レーザー強度の増加にともない、ナノホール深さは、7 nm から 14 nm まで増加していることがわかる。また、ナノホールの直径についても同様に照射光レーザー強度の増加にともなって増加していることがわかる。しかしながら、10000 mJ 以上では約 20 nm とほぼ一定値になることがわかった。

(2) ブロックポリマーの海島構造を利用した 2 次元配列ナノ加工の結果を図 6 および図 7 に示す。図 6 を見てわかるように作製基板上に一樣にナノホールが形成されていることがわかる。また、それらナノホールは、ブロックポリマーのマイクロ相分離構造（海島構造）に対応して綺麗に配列していることがわかる。

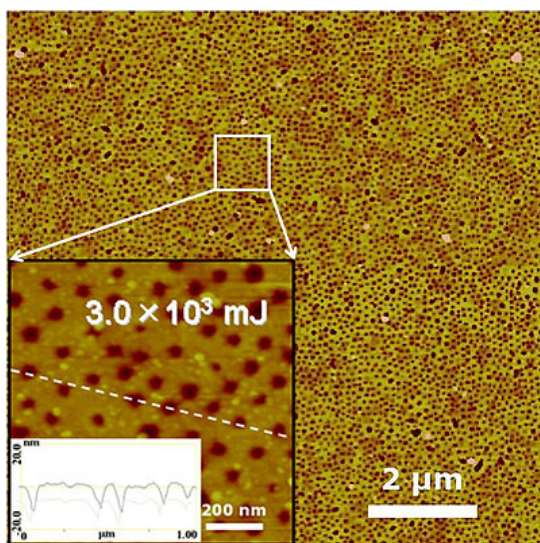


図 6 金ナノ粒子 2 次元配列基板のレーザーアブレーション後の AFM イメージ像

図 7 は照射光レーザー強度依存性を示す AFM 観察結果である。レーザー光照射前には金ナノ粒子が 2 次元状に並んでいることが AFM 像からわかり、レーザー光照射により金ナノ粒子部分のみがエッチングされナノホール化していることがわかる。さらに、照射光レーザー強度を増加させることにより、形成されるナノホールサイズの直径および深さが増加していることがわかる。

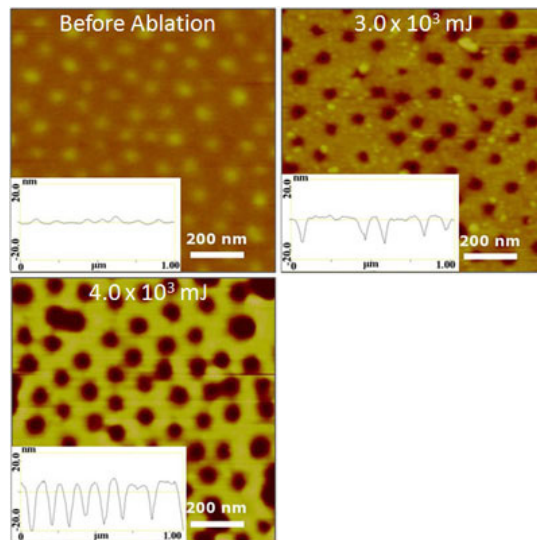


図 7 金ナノ粒子 2 次元配列基板に対するレーザー照射強度依存性

以上示した結果の一例より、金ナノ粒子をガラス基板表面に固定化し、ポリマーコーティングを行い、その基板に対して可視光レーザーアブレーションを施すことによって微細ナノ加工を行えることがわかる。さらに、粒子径 5 nm の金ナノ粒子を用いた場合には、直径約 11 nm、深さ 7 nm サイズのナノホールを形成できることを示した。これは現時点において、532 nm という可視光レーザーを用いたポリマーおよびガラス基板に対するナノ加工として世界一小さな孔であり、光リソグラフィや電子線エッチングに替わる新たな手法の一つとして提案する。

[参考文献]

名称：「穴材の製造方法、微細穴材ならびにそれを備えた分離膜」
 発明者：山田和志，増尾貞弘
 権利者：山田和志
 種類：特許
 番号：特許第 4 6 9 2 8 9 7 号
 取得年月日：平成 23 年 3 月 4 日登録
 国内外の別：国内

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 1 件)

1. 山田和志, 坪井泰之, "金ナノ粒子表面プラズモン吸収を利用した ポリマフィ ルムの $\lambda/10$ ナノホール加工", レーザ 加工学会誌(2009) 16(3), pp. 202~205. (査読あり)

[学会発表] (計 9 件)

1. Kazushi Yamada, "Nanohole Fabrication On Polymer Films By Applying Laser Ablation Technique", Molecular Materials Meeting (M3), 平成 24 年 1 月 9 日, IMRE, Biopolis, Singapore.
2. 山田和志, "可視光レーザーアブレーション法によるナノ加工技術", 第 49 回 UV/EB 研究会(招待講演), 平成 23 年 11 月 11 日, 大阪・住友クラブ
3. 村岡景太, 東海林竜也, 山田和志, 喜多村昇, 坪井泰之, "金ナノ粒子プラズモン共鳴吸収による光過熱を用いた高分子薄膜のサブ波長ナノホール加工", 第 5 回分子科学討論会 2011, 平成 23 年 9 月 23 日, 北海道・札幌コンベンションセンター
4. 村岡景太, 喜多村昇, 山田和志, 坪井泰之, "高分子薄膜のナノ多孔質レーザー加工: 金ナノ粒子プラズモン共鳴励起による光過熱機構", 光化学討論会 2011, 平成 23 年 9 月 6 日, 宮崎・宮崎市河畔コンベンションエリア
5. 山田和志, "可視光レーザーアブレーション法による Au-NPs/高分子薄膜のナノ加工法に関する研究", 第 22 回プラスチック成形加工学会年次大会, 平成 23 年 6 月 23 日, 東京・船堀タワーホール
6. 村岡景太, 喜多村昇, 山田和志, 坪井泰之, "金ナノ粒子プラズモン共鳴吸収を利用した高分子薄膜のサブ波長ナノホール加工", 第 60 回高分子学会年次大会, 平成 23 年 5 月 25 日, 大阪・大阪国際会議場
7. 木元隆平, 山田和志, 増尾貞弘, 町田真二郎, 板谷明, "金ナノ粒子のレーザー励起による高分子超薄膜のナノ加工", 第 59 回高分子討論会, 平成 22 年 9 月 16 日, 北海道・北海道大学
8. 木元隆平, 山田和志, 増尾貞弘, 町田

真二郎, 板谷明, "金ナノ粒子誘起レーザーアブレーションを利用した高分子超薄膜のナノホール形成", 第 59 回高分子学会年次大会, 平成 22 年 5 月 27 日, 神奈川・パシフィコ横浜

9. 木元隆平, 山田和志, 増尾貞弘, 町田真二郎, 板谷明, "可視光パルスレーザーを用いた高分子超薄膜の微細ナノホール形成", 第 58 回高分子討論会, 平成 21 年 9 月 18 日, 熊本・熊本大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.cis.kit.jp/~kazushi/HP/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 和志 (YAMADA KAZUSHI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究所・助教
研究者番号: 30397608

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

