

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656058

研究課題名(和文)パルスレーザーによる高分子ナノワイヤー生成機構の解明

研究課題名(英文) Investigation into growth mechanism of polymer nanowires synthesized by a pulsed laser irradiation

研究代表者

後藤 真宏 (Goto, Masahiro)

独立行政法人物質・材料研究機構・MANA・MANA研究者

研究者番号：00343872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：高分子ナノワイヤーは、その微小なサイズ効果から、マクロなサイズの材料が持つ特性を凌駕する光学特性、力学特性、電気的特性を有しており、様々なデバイスへの応用が期待されている。我々は、パルスレーザー照射により高分子ナノワイヤーを作製すると共に、その成長過程をシャドグラフィイーイメージで撮影することに成功した。さらに、ナノ構造体(直径15nmのナノ酸化鉄粒子)をこの高分子ナノワイヤーに導入することにも成功した。これにより、高分子ナノワイヤーの成長メカニズムについてモデルを提唱すると共に、今後の各種デバイスへの応用への道を開拓した。

研究成果の概要(英文)：Polymer nanowires have much attention for their excellent use in gas sensors, lasers, and organic field-effect transistors owing to their excellent electrical, magnetic, and optical properties. The production method of novel polymer nanowires is quite important for realizing future nanotechnology applications. We have succeeded in generation of polymer nanowires by sub-nanosecond pulsed laser irradiation and time-resolved images of the growth of polymer nanowires with uniform diameters at atmospheric pressure were measured. Also nanoFeO-doped PS nanowires were successfully synthesized using this method. A plausible mechanism of polymer nanowire synthesis was proposed. It is expected to be utilized in a wide range of application fields such as in the fabrication of molecular devices and ultrahigh-sensitivity sensors in the future.

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：高分子ナノワイヤー パルスレーザー 時間分解測定 ナノワイヤー

1. 研究開始当初の背景

ナノワイヤーは、その微小なサイズ効果から、マクロなサイズの材料が持つ特性を凌駕する光学特性、力学特性、電気的特性を有しており、様々なデバイスへの応用が期待されている。特に最近では、有機材料を利用した分子デバイス、有機 EL や有機薄膜太陽電池などの研究が注目されており、一部では高分子ナノワイヤーを利用したデバイス作製も進められつつある。従来、高分子ナノワイヤーは、主にサブミクロンレベルの多数の穴が開いているポーラスアルミナ材料をテンプレートとし、そこに有機溶媒に溶解した高分子を流し込み乾燥させることでナノワイヤー状に固化させ、さらにエッチングでポーラスアルミナテンプレートを除去することにより、高分子ナノワイヤーを作製してきた。しかしながら、本プロセスはエッチングプロセスを必要とすることから、使用できる高分子材料の制限や高分子ナノワイヤー自体のダメージ、さらには、細いワイヤー径（数十ナノメートル以下）の実現は、テンプレート穴への高分子充填などの問題から困難であった。極最近になって、我々は、高分子膜にパルスレーザーを集光照射すると高分子ナノワイヤーが成長する現象を世界で初めて発見し、それを用いて様々な種類の高分子ナノワイヤーをドライプロセスで作製することを実現した。これは、レーザー照射領域から基板に垂直に高分子ワイヤーが成長する極めて不可思議な現象であり、その新現象の理解やメカニズムの解明が期待されていた。この現象解明自体も新規のものであるため、非常に重要であることは明白であるが、現象が明らかとなれば、高分子ナノワイヤーの長さ・太さの制御や、分子・クラスターなどのドーピングを可能とする重要な知見を得ることができる。

2. 研究の目的

高分子ナノワイヤーの成長過程を直接、時間分解観察することにより、その成長機構ならびに現象を解明し、高分子ナノワイヤーの構造制御ならびにドーピングを実現することを、本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 高分子ナノワイヤー成長過程の時間分解可視化に関する研究

① 有機分子分散高分子膜（ソースフィルム）の作製

高分子溶液に極微量の有機分子（クマリン、ピレンなどの色素）を分散させ、ガラス基板上にスピコートして、高分子ナノワイヤーの発生源となるソースフィルムを作製した。

② 時間分解シャドグラフィー観察装置の作製

倒立型顕微鏡とナノ秒パルス色素レーザーからなる高分子ナノワイヤー作製システムを基盤とし、そこに超高速カメラ、デジタル遅延パルス発生器ならびに観察光学系を組み合わせた装置を構築した。(図 1)

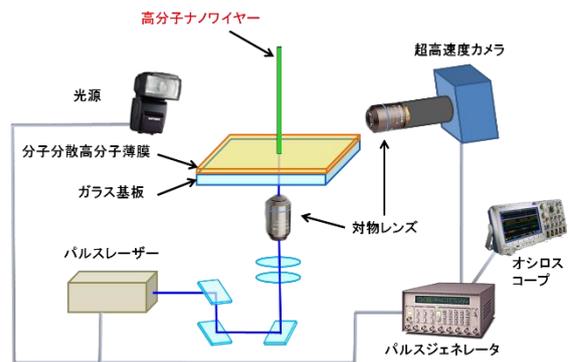


図 1 高分子ナノワイヤー成長過程を直接観察するシステムの概念図

③ 高分子ナノワイヤー成長過程の観察

②で作製した装置を用いて高分子膜上に生成される高分子ナノワイヤーを時間分解可視化した。

(2) 高分子ナノワイヤーの電気特性に関する研究

① 高分子ナノワイヤーの電気特性の測定

(1) -③で作製した高分子ナノワイヤーを絶縁体基板に配置し、タングステンプローバーで高分子ナノワイヤー両端にプロービングし、その電気特性の測定を行った。

(3) 高分子ナノワイヤーのドーピング

① ドーピング高分子膜の作製

(1) -①と同様の高分子溶液に FeO ナノ粒子 (nanoFeO) を分散させ、それを用いて高分子ソースフィルムを作製した。

② ドーピング高分子ナノワイヤーの作製

(3) -①で作製したドーピング高分子膜に (1) ③の手法でパルスレーザー光を照射し、nanoFeO がドーピングされた高分子ナノワイヤーが成長可能かを観察した。

(4) 高分子ナノワイヤーの構造制御法の確立

① 高分子ナノワイヤーの構造解析

(3) -②の nanoFeO ドーピング高分子ナノワイヤーの電子顕微鏡、および、エネルギー分散型 X 線分光法による観察・評価を行なった。

4. 研究成果

(1) 高分子ナノワイヤー成長過程の時間分解可視化に関する研究

図 2 は、クマリン 6 分子が分散したポリブチルメタクリレート (PBMA) 高分子フィルムにレーザー光を照射して表面から成長した高分子ナノワイヤーの成長過程をゲート CCD カメラで時間分解撮影したものである。生成時間は、約 $1\mu\text{s}$ であった。これまでに試みた高分子全ての高分子ナノワイヤー (PMMA, PEMA, PBMA, Polystyrene) 生成が可能であった。また、分散させる分子種を変更してもワイヤー作製は可能であるが、ワイヤーサイズ・形状のレーザー光強度依存性は変化しなかった。いずれのケースでも高分子ナノワイヤーの生成に

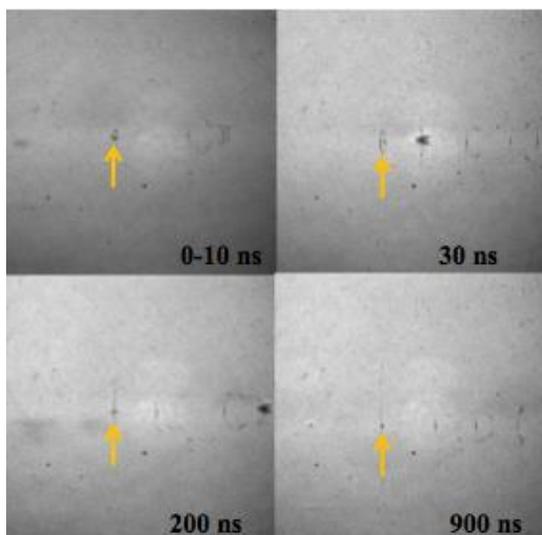


図 2 ゲート CCDカメラを用いた高分子ナノワイヤー成長プロセスの時間分解測定

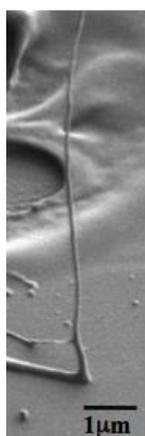


図 3 高分子ナノワイヤーの電子顕微鏡観察イメージ

は、レーザー光強度の最適化が必要であり、それ以外の領域ではワイヤーの成長は難しかった。さらに、図 3 に高分子ナノワイヤーの走査型電子顕微鏡イメージを示す。直径は、約 30~50nm で均一であり、数百ミクロン長のワイヤーが作製できる。

(2) 高分子ナノワイヤーの電気特性に関する研究

電気伝導性を有する高分子ナノワイヤーの

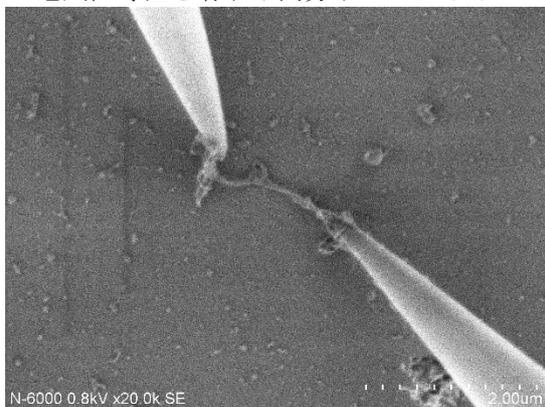


図 4 SEM 環境下のプロービングシステムを用いて電気特性を測定している様子

作製は、各種電子デバイスへの応用には必要である。そこで、導電性高分子（ポリエチレンジオキシチオフェン）を用いて高分子ナノワイヤーの作製ならびに電気伝導特性の測定を試みた。図 4 に SEM 環境下のプロービングシステムを用いて電気特性を測定している様子例を示す。約 1.6 ミクロン離れた高分子ナノワイヤーの 2 点にプロービングし、その電気

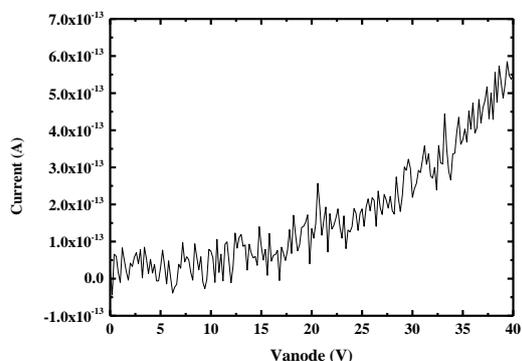


図 5 導電性高分子ナノワイヤーの I-V 特性測定結果

特性を測定した。図 5 に I-V 測定結果を示す。現状では、非常に困難な実験のため未だ多くのデータは得られていないが、高分子ナノワイヤーの電気伝導性は、確認できるに至っている。今後、引き続き研究を強化し、デバイス化に向けて進展させる必要性が大きい。

(3) 高分子ナノワイヤーのドーピング

作製された nanoFeO 含有機能性高分子ナノワイヤーの SEM イメージ例を図 6 に示す。約

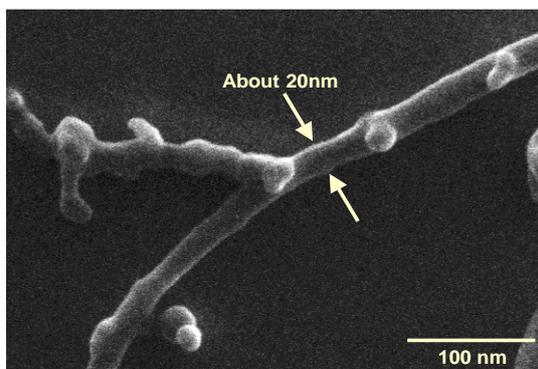


図 6 nanoFeO-PS ナノワイヤーの SEM

20~30nm 径の nanoFeO 含有高分子ナノワイヤーが形成されていることが明らかとなった。さらに、それには直径 10-15nm の粒子が含有あるいは付着されていることを確認した。添加した nanoFeO の平均粒径は 10nm 程度であることから、高分子ナノワイヤー成長時に nanoFeO が取り込まれ、高分子ナノワイヤーの内部および表層で固定されたものと考えられる。この結果は、高分子ナノワイヤーにナノ材料をドーピング可能であることを初めて示したものである。

(4) 高分子ナノワイヤーの構造制御法の確立
直径 25nm、長さ約 20 ミクロンの酸化鉄ナノ粒子分散ポリスチレンナノワイヤーが作製できていることがわかる。この細部を拡大した走査型電子顕微鏡写真が図 7 である。ポリ

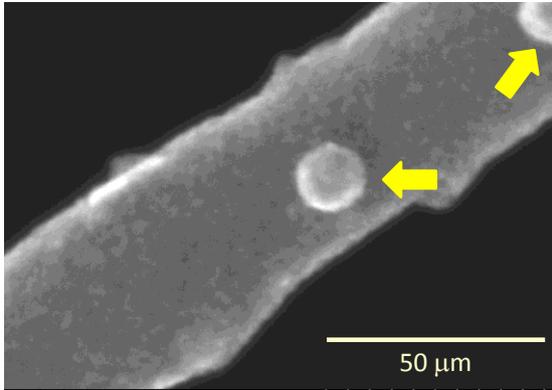


図 7 酸化鉄ナノ粒子を含んだポリスチレンナノワイヤーの走査型電子顕微鏡写真 (一部を拡大して撮影：粒上の酸化鉄ナノ粒子が観察される (黄色矢印))

スチレンナノワイヤーに直径約 15nm の酸化鉄ナノ粒子 (黄色矢印) が含有されている様子が分かる。さらに、この高分子ナノワイヤーの同じ位置を走査透過型電子顕微鏡により電子線を透過させて観察したのが図 8 である

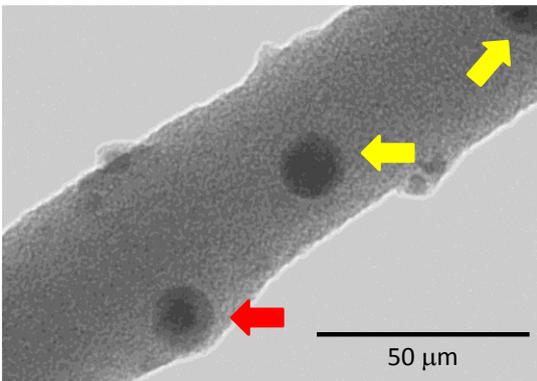


図 8 酸化鉄ナノ粒子を含んだポリスチレンナノワイヤーの走査透過電子顕微鏡像 (走査型電子顕微鏡写真では観察されていない内部に含有された酸化鉄ナノ粒子が現れている (赤色矢印))

が、高分子ナノワイヤーの表層だけでなく内部にも酸化鉄ナノ粒子 (赤色矢印) を含有していることも確認できた。本測定は、測定対象となる高分子ナノワイヤーが電子線で非常にダメージを受けやすいことや、さらに、20nm 以下という極細線形状であることから、測定が極めて困難とされていたが、日立ハイテクノロジーズ社製の超高分解能電界放大型走査電子顕微鏡 SU9000 の機能を駆使することにより、観察することに成功した。図 7 に、酸化鉄ナノ粒子を含んだ高分子ナノワイヤーの元素分析マッピング画像を示す。図 7 (a) は

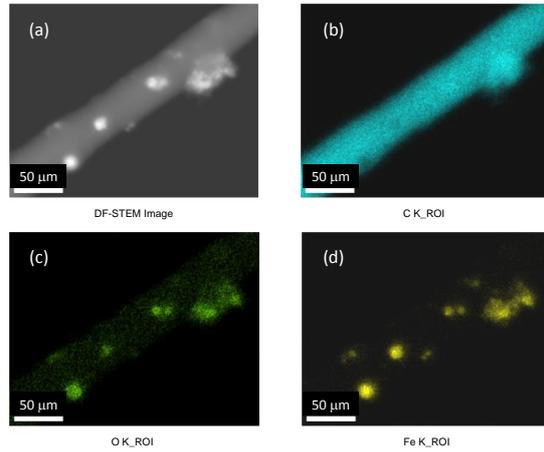


図 9 酸化鉄ナノ粒子を含んだポリスチレンナノワイヤーの元素マッピング画像

透過型電子顕微鏡の暗視野像 5) である。図 9

(b) ~ (d) は、それぞれ、炭素 (C)、酸素 (O)、鉄 (Fe) 元素のマッピング像である。帯状のものは、炭素から構成されており、高分子ナノワイヤーであることがわかる。さらに、粒上の物質は、酸素と鉄の元素から構成されており、酸化鉄のナノ粒子であることが明確となった。この例では、典型的な磁性材料である酸化鉄を含有することに成功したため、高分子ナノワイヤーに新たに磁気的な機能性を付加することができている。このナノワイヤーは、磁場で運動する機能を有することが予想され、例えば、生物の鞭毛のような運動を引き起こし、人体血管内を移動する生体用マイクロマシンの駆動源としての応用が期待される。

<謝辞>電子顕微鏡イメージ、プローブ測定の取得にあたり、日立ハイテクノロジーズ社様のご協力をいただきましたことに感謝いたします。

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 4 件)

①Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara, and Masahiro Tosa, Properties of Molecular Nanojets in Different Solutions, Jap. J. Appl. Phys., 52 (2013) 110119-1-110119-4、査読有

②Michiko Sasaki, Masahiro Goto, Akira Kasahara, Masahiro Tosa, Toyohiro Chikyow, Synthesis of polystyrene nanowires doped with iron oxide nanoparticles using a pulsed laser, Appl. Phys. Exp., 6 (2013) 045004-1 - 045004-3、査読有

③Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara and Masahiro Tosa, Reduction of friction force by light, Appl. Phys. Exp., 6 (2013) 047202-1 - 047202-2、査読有

④後藤 真宏, 佐々木 道子, 笠原 章, 知京 豊

裕, 土佐 正弘、パルスレーザーを使って機能性高分子ナノワイヤーの作製が可能に、O plus E、Vol.5、2012、385-386、査読無

[学会発表] (計 13 件)

①Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara, Masahiro Tosa and Toyohiro Chikyow、パルスレーザーを用いた高分子ナノワイヤーの作製、日本化学会 2014 年春季年会、2014 年 03 月 26 日～2014 年 03 月 29 日、名古屋大学

②Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara, Masahiro Tosa and Toyohiro Chikyow、パルスレーザーを用いた機能性高分子ナノワイヤーの創製、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 03 月 17 日～2014 年 03 月 20 日、青山学院大学

③Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara, Toyohiro Chikyow and Masahiro Tosa、Novel Fabrication Technique of Functional Polymer Nanowires by a Pulsed Laser Irradiation、ACSIN-12、2013 年 11 月 04 日～2013 年 11 月 08 日、つくば国際会議場

④Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara, Masahiro Tosa and Toyohiro Chikyow、Functional Polymer Nanowires Synthesized by a Pulsed Laser Irradiation、Nano-S&T 2013 (招待講演)、2013 年 09 月 26 日～2013 年 09 月 28 日、Xi'an Qujiang International Conference Center, Xi'an, China

⑤Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara, Masahiro Tosa and Toyohiro Chikyow、異相界面へのパルスレーザー照射による機能性ナノ材料の創製、液層アブレーション研究会 (招待講演)、2013 年 08 月 29 日～2013 年 08 月 29 日、北海道大学

⑥Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Akira Kasahara, Masahiro Tosa and Toyohiro Chikyow、POLYMER NANOWIRES SYNTHESIZED BY A PULSED LASER IRRADIATION、E-MRS 2013 spring meeting、2013 年 05 月 27 日～2013 年 05 月 31 日、Congress Center, Strasbourg, France

⑦Michiko Sasaki, Masahiro Goto, Akira Kasahara, Masahiro Tosa and Toyohiro Chikyow、Magnetic Functional Polystyrene Nanowires Fabricated by Laser Technology、E-MRS 2013 SPRING MEETING、2013 年 05 月 27 日～2013 年 05 月 31 日、Congress Center, Strasbourg, France

⑧佐々木道子, 後藤真宏, 笠原章, 土佐正弘、パルスレーザーを用いた機能性高分子ナノワイヤーの創製、第 53 回真空に関する連合講演会、2012 年 11 月 14 日～2012 年 11 月 16 日、神戸

⑨Akira Kasahara, Michiko Sasaki, Hiroshi Suzuki, Masahiro Goto, Masahiro Tosa、Development of Test instrument for the

mechanical strength of micro-nano Wires、AVS 59th International Symposium、2012 年 10 月 28 日～2012 年 11 月 02 日、Tampa Florida USA

⑩佐々木道子, 後藤真宏, 笠原章, 知京豊裕, 土佐正弘、レーザー照射による機能性高分子ナノワイヤーの作製、表面技術協会第 126 回講演大会、2012 年 10 月 28 日～2012 年 10 月 28 日、室蘭

⑪佐々木道子, 後藤真宏、機能性高分子ナノワイヤー、第 12 回 NIMS フォーラム、2012 年 10 月 25 日～2012 年 10 月 25 日、東京

⑫Masahiro Goto, Akira Kasahara, Masahiro Tosa, Character of molecular nanojet in liquids depending on their viscosity and ion concentration、14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference、2012 年 05 月 13 日～2012 年 05 月 18 日、仙台

⑬Michiko Sasaki, Masahiro Goto, Akira Kasahara, Toyohiro Chikyow, Masahiro Tosa、Iron oxide nanoparticles doped polystyrene nanowires synthesized by a pulse laser irradiation、International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference、2012 年 05 月 13 日～2012 年 05 月 18 日、仙台

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ナノ粒子含有高分子ナノワイヤー及びその製造方法

発明者：佐々木道子、後藤真宏、笠原章、知京豊裕、土佐正弘

権利者：潮田資勝

種類：特許

番号：PCT/JP2012/082421

出願年月日：2012 年 12 月 13 日

国内外の別：外国

6. 研究組織

(1) 研究代表者 後藤真宏 (GOTO, Masahiro) 物質・材料研究機構・MANA ナノエレクトロニクス材料ユニット・MANA 研究者 研究者番号：00343872

(2) 協力研究者 佐々木道子 (SASAKI, Michiko) 物質・材料研究機構・先進高温材料ユニット・NIMS ポスドク研究員 研究者番号：50415171