

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13363

研究課題名(和文) 光電場によって構造制御された高分子超薄膜の創製

研究課題名(英文) Synthesis of structure-controlled polymer films using a laser

研究代表者

中嶋 隆 (Nakajima, Takashi)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授

研究者番号：50281639

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高分子膜と金属ナノ粒子の複合体、すなわち、ナノ複合膜は、既に様々な分野で活用されているが、これまでは主に化学還元の方法で高分子マトリクス内に金属ナノ粒子を生成させており、膜の作成に時間がかかる。本研究では、CO₂レーザー照射によってナノ複合膜を高速その場創成する手法を開発し、ナノ粒子前駆体の濃度やレーザー照射条件を変化させることにより、高分子マトリクス内の金属ナノ粒子の粒径サイズや数密度を制御できることを実験実証した。

研究成果の概要(英文)：Composite of a polymer film and metal nanoparticles, i.e., polymer-metal nanocomposites are already known to be useful for various purposes. However, the standard technique to synthesize nanocomposite films is to use the chemical reduction, which takes time for the synthesis. In this work we develop a new method to synthesis polymer-metal nanocomposite films using a CO₂ laser, and demonstrate that the size and the number density of nanoparticles in the polymer matrix can be controlled by the choice of the density of the precursor of nanoparticles and the laser parameters.

研究分野：応用物理学、薄膜、量子エレクトロニクス

キーワード：ナノ複合膜 レーザー 高分子 ナノ粒子 その場創成

1. 研究開始当初の背景

高分子薄膜は曲げることのできるフレキシブルな薄膜であり、様々な応用が期待されている。したがって、その結晶構造をその場でモニタリングする計測技術やさらには構造を制御する技術を開発することには大きな意義がある。レーザーを用いてこれらの事を成し遂げることができれば、高分子の局所構造のモニタリングや局所的に構造の異なる高分子薄膜の作成を行うことができる。

レーザーの中でも中赤外波長域のレーザーは高分子材料と相性が良く、高分子の振動モードのモニタリングや、ガラス基板上の薄膜の加熱に用いることができる。そこで我々は、中赤外レーザーを用いることによって上の2つが実現できないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、(a) 光電場、すなわちレーザーによって高分子薄膜の構造変化を実時間観測し、さらには、(b) 高分子とナノ粒子前駆体の混合溶液から作成した薄膜にレーザー照射を行うことにより、高分子-金属ナノ複合薄膜を創成することを目的とする。

3. 研究の方法

(a) 結晶性高分子は溶融すると結晶構造を失って非晶質になるが、ある特定の振動モードはこの構造変化(結晶性-非晶性)に伴ってスペクトル形状が大きく変化する。そこで、高分子を瞬時に加熱溶融するためのレーザーをポンプ光、高分子の構造変化に敏感な振動モードと共鳴な中赤外レーザーをプローブ光としてポンプ-プローブ計測を行い、プローブパルスの透過光強度の時間変化から高分子薄膜の構造変化を光学的に時間分解検出する。

(b) 高分子薄膜に機能を付加する一つの方法として、高分子薄膜内にナノ構造体を配置することが挙げられる。このような薄膜はナノ複合薄膜と呼ばれる。高分子とナノ粒子前駆体が混じった薄膜に中赤外レーザーを数秒間照射することによってナノ複合薄膜をその場創成し、その形状や光学特性を計測する。

4. 研究成果

(a) 結晶性高分子における構造変化の時間分解検出

汎用性の高い高分子材料の一つとしてプラスチックが挙げられるが、プラスチックはさらにポリエチレンやポリプロピレンのような結晶性プラスチックとポリスチレンやアクリルのような非晶性プラスチックに分類できる。このうち結晶性プラスチックは、完全ではないものの結晶構造を持つため、加熱溶融によって結晶性-非晶性への構造変化が、また、冷却凝固によって非晶性-結晶性への構造変化が起きると考えられる。

薄膜試料にはポリエチレン(融点約 140)

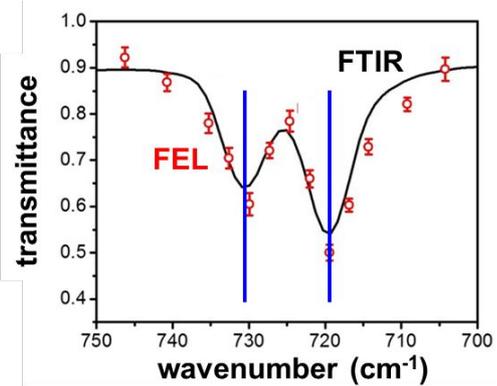


図1. 色素ドーブポリエチレン薄膜のFTIR スペクトルと狭帯域化したプローブパルスの透過スペクトル。

を用いることとした。ポリエチレンは極めて耐薬品性が高く、容易には溶解しないが、150 くらいに加熱したジクロロベンゼン中では少し溶けることがわかったので、薄い濃度のポリエチレン溶液を作り、それを予備加熱した NaCl 基板に滴下およびスピコートしてポリエチレン薄膜を作成した。ポリエチレン自身は近赤外～可視域でほぼ透明であり、従ってポンプ光に用いる Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm)や第2高調波(532 nm)はほとんど吸収されず、加熱効率が悪い。そこで、1064nm 近辺にピークがある吸収色素(IR165)をドーブしたポリエチレン薄膜を作成した。プローブ光には自由電子レーザー(KU-FEL)を用いたが、マイクロパルス幅はサブピコ秒のため、スペクトル幅は約 30cm⁻¹ と広く、結晶構造に敏感な 13.7μm (730cm⁻¹) と 13.9μm (719cm⁻¹) の近接した2つの振動バンドを波長分解できない。そこで、分光器を使って FEL パルスを 5cm⁻¹ 程度に狭帯域化することとした。色素ドーブしたポリエチレン薄膜の FTIR スペクトルと狭帯域化したプローブパルスの透過スペクトルを図1に示す。両者はよく一致する。IR165 色素をドーブしても、構造変化の検出に用いる 13.7μm (730cm⁻¹) および 13.9μm (720cm⁻¹) の振動吸収ピークは変化しないことも確認できた。

ポンプ-プローブ計測の実験配置を図2に示す。ポンプパルスとプローブパルスのタイミングは、KU-FEL の RF 加速管のタイミングとパルス遅延発生器を通して同期してあ

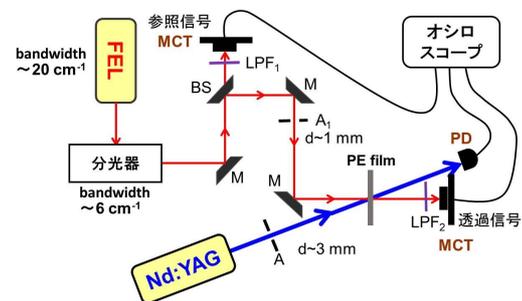


図2. ポンプ-プローブ計測の実験配置。

り、自在に時間遅延を変えることができる。まずはじめに、波長 1064 nm のポンプパルス色素ドープポリエチレン薄膜に照射すると同時に、波長 730 cm^{-1} に調整したプローブパルス(マクロパルス時間幅約 2 μs) を照射して、プローブパルスの透過率変化を時間の関数として計測した。ポンプパルスのフルエンスが増加するとともにプローブパルスの透過率も増加することがわかる。これは、ポンプパルスのフルエンスが増えるにつれてポリエチレンの加熱溶融が起こり、非晶性高分子となった結果、プローブパルスの透過率が增大することを意味している。ただ、この時間スケール(ポンプパルス照射から 2~3 μs 後まで)では加熱溶融したポリエチレン高分子の冷却は起こっていない。

そこで、ポンプパルスとプローブパルスの時間遅延を変えながら 730 cm^{-1} と 719 cm^{-1} の 2 つの構造変化に敏感な振動モードに対してプローブパルスの透過光強度の変化を測定した。結果を図 4 に示す。図 3 と異なり、図 4 の時間軸は ms となっていることに注意する。図 4 からわかるように、ポンプパルス照射によって加熱溶融されたポリエチレン高分子は非晶性となり、その後数ミリ秒をかけて冷却され、再結晶化する。本研究は、結晶性高分子薄膜の加熱溶融および自然冷却に伴う結晶性 非晶性 結晶性という一連の構造変化をその場で光学的に時間分解検出した世界で最初の成果である。

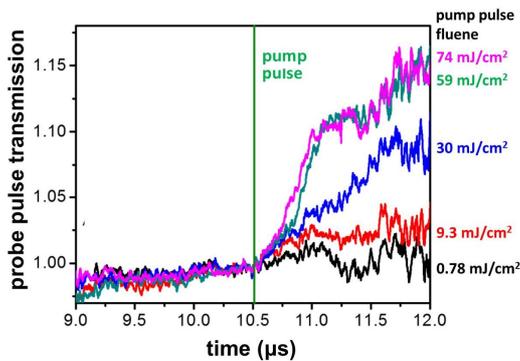


図 3 . プローブパルス透過光強度の時間変化とポンプパルスフルエンス依存性 .

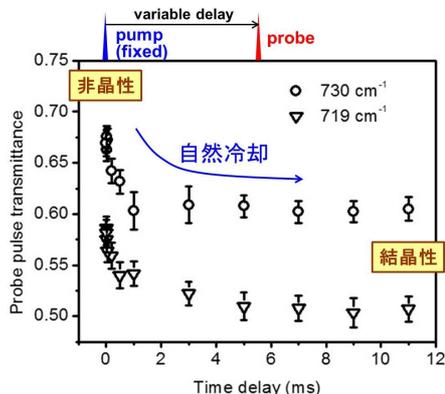


図 4 . プローブパルス透過光強度の時間遅延依存性 .

(b) 中赤外レーザー照射による高分子 - 金属ナノ粒子複合薄膜の高速その場創成

高分子薄膜を構造化する 1 つの手法として、高分子薄膜中に別の材質で出来たナノ構造体を分散・配置する方法(ナノ複合膜化)がある。この中でも特に、ナノサイズの微粒子が高分子薄膜中に分散しているものは高分子系ナノ複合膜と呼ばれ、太陽電池や光学材料に応用される。これらの材料の光学特性や機械強度特性などは、薄膜中のナノ粒子の大きさ、形状、凝集状態によって飛躍的に向上させることができる。高分子系ナノ複合膜の作製方法は、大きく分けて直接分散 (ex-situ) 法とその場創成 (in-situ) 法の 2 つに分類される。直接分散法では、予めナノ粒子を調製した後に、ナノ粒子を母体となる高分子溶液中に分散させる。この方法は簡便ではあるものの、ナノ粒子の偏りや凝集が起きやすく、ナノ粒子の高密度分散が困難である。そのため、ナノ粒子前駆体を含んだ高分子溶液を用いてまずは成膜し、その後、化学還元、熱還元、電子ビーム還元、光還元等の方法でナノ粒子を膜内にその場で生成させるという、その場創成法が注目を集めている。しかし、既存の創成法では安価かつ短時間の成膜が困難である。

そこで、我々は中赤外レーザー(CO₂レーザー)を用いてナノ複合膜のその場創成ができないかと考えた。この方法は、既に知られているような UV ランプや UV レーザーを用いた光還元法とは異なり、CO₂ レーザー照射により基板を瞬時に加熱し、基板からの熱拡散によって薄膜に熱を伝え、熱還元によってナノ粒子を薄膜中に創成する。我々は、熱アニールによるナノ複合膜のその場創成の報告例があるポリビニルアルコール(PVA)と硝酸銀(AgNO₃)を用いた Ag-PVA ナノ複合膜を CO₂ レーザー照射によって高速でその場創成することを試みた。

まずはじめに、CO₂ レーザーの出力および照射時間とガラス基板の温度の関係を調べるため、熱電対を用いて基板温度の時間変化を測定した。結果を図 5 に示す。わずか 1-2W の出力のレーザーを数 10 秒照射するだけで、十分に基板を加熱できることが分かった。

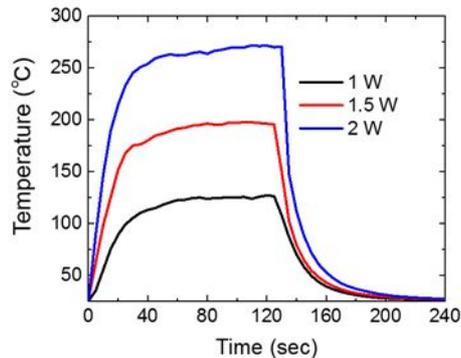


図 5 . CO₂ レーザー照射に伴うガラス基板の温度変化 .

次に、0.125 g の PVA を 2 mL の純水に溶かした溶液と 0.16 g の硝酸銀を 1 mL の純水に溶かした溶液をそれぞれ準備した後、それらを混合し、洗浄したガラス基板の上にスピコートして AgNO₃-PVA 膜を作成する。室温の大気中で十分に乾燥させた後、CO₂ レーザーを照射したところ、レーザー照射された部分の薄膜の色が黄色になった。1W のレーザーを 0, 5, 10, 40 秒照射した時の、薄膜の色の変化、吸収スペクトル、および SEM 像を図 6 に示す。図 6(b) から、わずか 5 秒のレーザー照射によって波長 410 nm 付近に吸収スペクトルが現れ、照射時間が 10 秒になるとそのピークは大きくなり、さらに 40 秒まで照射を続けるとピークは広がってなだらかになることがわかる。410 nm に現れるピークは銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴であり、銀ナノ粒子が PVA 膜内にできたことが光学スペクトルから確認できた。また、図 6(c)-(f) から、レーザー照射前には全くなかったナノ構造が 5-10 秒のレーザー照射によって発現し、40 秒の照射では凝集によってより大きなナノ構造になることが SEM 画像からも確認できた。

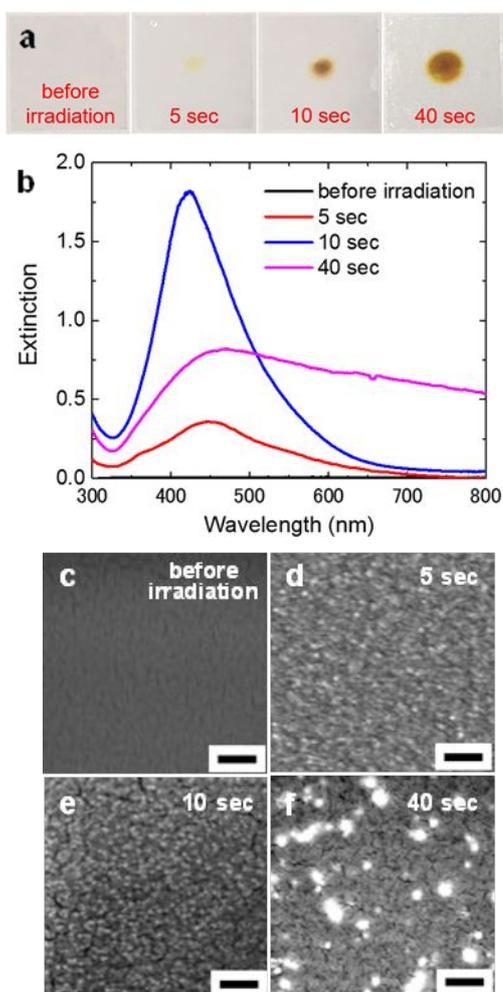


図 6 . 1W のレーザーを AgNO₃-PVA 膜に 0, 5, 10, 40 秒照射した後の(a) 光学写真、(b) 吸収スペクトル、および(c) SEM 像 .

これらの結果から、出力わずか 1W の CO₂ レーザーを 5-10 秒照射するだけで Ag-PVA ナノ複合膜を高速その場創成できることが示された。同様の方法で、Au-PVA 膜、Ag-PEG 膜も作成することができた。今後は、こうして高速創成したナノ複合膜を様々な方面で応用する研究展開を行う予定である。例えば、合成高分子の一種である PVA の代わりに自然界にふんだんに存在するセルロースを用いれば、環境に優しいナノ複合膜を作ることができる。ナノ粒子の導入によって導電性をもったセルロース系ナノコンポジット膜を作成することができれば、導電性有機材料としてその応用価値は飛躍的に高まるであろう。

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)

- [1] Sandeep Kumar Maurya, Yuki Uto, Kazuhiko Kashihara, Nobuaki Yonekura, and Takashi Nakajima, “Rapid formation of nanostructures in Au films using a CO₂ laser”, Appl. Surf. Sci. **427**, 961-965 (2018). doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.044 (査読有)
- [2] Yuki Uto, Keisuke Mizobata, Sandeep Kumar Maurya, Tsuyoshi Akiyama, and Takashi Nakajima, “Morphological change of crystalline polymer films by annealing: substrate- and heating/cooling-rate-dependent surface roughness”, Surf. Interface Anal. **49**, 577-583 (2017). doi: 10.1002/sia.6195 (査読有).
- [3] Takashi Nakajima, Xiaolong Wang, Souvik Chatterjee, and Tetsuo Sakka, “Observation of number-density-dependent growth of plasmonic nanobubbles”, Sci. Rep. **6**, 28667, doi: 10.1038/srep28667 (2016) (査読有).
- [4] Eduard Ageev, Keisuke Mizobata, Takashi Nakajima, Heishun Zen, Toshiteru Kii, and Hideaki Ohgaki, “Time-resolved detection of structural change in polyethylene films using mid-infrared laser pulses”, Appl. Phys. Lett. **107**, 041904 (2015). doi: 10.1063/1.4927666 (査読有).

[学会発表] (計 18 件)

- [1] 西川隼人, 中嶋隆, 「CO₂ レーザー照射による高密度な低環境負荷型ナノ複合薄膜のその場創成」, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17-20 日, 応用物理学会第 65 回春季学術講演会
- [2] 西川隼人, 榎原和彦, 中嶋隆, 「スパッタ蒸着と CO₂ レーザー照射の繰り返しによる

- る Au および Ag ナノ構造の尖鋭化」, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17-20 日, 応用物理学学会第 65 回春季学術講演会
- [3] 櫻原和彦, 西川隼人, 中嶋隆, 「スパッタ成膜と CO₂ レーザー照射プロセスの繰り返しによって高密度化された Au 薄膜のナノ構造」, みやこめっせ, 2018 年 1 月 24-26 日, レーザー学会学術講演会 38 回年次大会
- [4] 櫻原和彦, 西川隼人, 中嶋隆, 「CO₂ レーザー照射によってその場生成された高分子-金属ナノ粒子複合膜の粒径および粒子密度制御」, みやこめっせ, 2018 年 1 月 24-26 日, レーザー学会学術講演会 38 回年次大会
- [5] 西川隼人, 櫻原和彦, 中嶋隆, 「CO₂ レーザーを用いた低環境負荷型ナノ複合膜の高速その場創成」, みやこめっせ, 2018 年 1 月 24-26 日, レーザー学会学術講演会 38 回年次大会
- [6] Takashi Nakajima, “In-Situ Fabrication of Polymer/Metal Nanocomposite Films using a Mid-Infrared Laser”, Metanano2017, Sep.18-22, 2017 (Vladivostok, Russia) (招待講演)
- [7] Takashi Nakajima, “First observation of the number-density-dependent growth of plasmonic nanobubbles”, Advanced Laser Technology 17 (ALT’17), Sep.10-15, 2017 (Busan, Korea) (招待講演)
- [8] 西川隼人, 中嶋隆, 「CO₂ レーザー照射による低環境負荷型ナノ複合薄膜のその場創成」, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 5-8 日, 第 78 回応用物理学学会秋季学術講演会
- [9] 櫻原和彦, 宇都裕貴, 中嶋隆, 「CO₂ レーザー照射によってその場生成された高分子-金属ナノ粒子(PVA/Ag)複合膜の SEM 分析」, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 5-8 日, 第 78 回応用物理学学会秋季学術講演会
- [10] 櫻原和彦, 西川隼人, 中嶋隆, 「スパッタ成膜と CO₂ レーザー照射プロセスの繰り返しによって尖鋭化された Au 薄膜のナノ構造」, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 5-8 日, 第 78 回応用物理学学会秋季学術講演会
- [11] Sandeep Kumar Maurya, 宇都裕貴, 中嶋隆, 「金薄膜への CO₂ レーザー照射によるナノ構造化」, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14-17 日, 第 64 回応用物理学学会春季学術講演会
- [12] 宇都裕貴, 櫻原和彦, 中嶋隆, 「レーザー照射によるナノ複合薄膜のその場創成」, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14-17 日, 第 64 回応用物理学学会春季学術講演会
- [13] Takashi Nakajima, “Peculiar behavior in the growth of plasmonic nanobubbles”, Photonics 2016, Dec.5-8 (Kanpur, India) (招待講演)
- [14] Maurya Sandee Kumar, Mizobata Keisuke, Nakajima Takashi, Zen Heishun, Kii Toshiteru, Ohgaki Hideaki, 「Real-time observation of phase-change in an organic film using a mid-infrared free-electron laser IV」, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 19-22 日, 第 63 回応用物理学学会春季学術講演会
- [15] 宇都裕貴, 溝端圭介, Maurya Sandeep Kumar, 中嶋隆, 「光散乱を用いた結晶性高分子薄膜の構造変化検出の可能性について」, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 19-22 日, 第 63 回応用物理学学会春季学術講演会
- [16] 作花哲夫, 田村文香, 松本歩, 本多恭也, 西直哉, 天野健一, 深見一弘, 中嶋隆, 「レーザービーム透過法によるレーザー誘起気泡の観測」, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2016 年 3 月 19-22 日, 第 63 回応用物理学学会春季学術講演会
- [17] 溝端圭介, KUMAR Maurya Sandeep, 中嶋隆, 全炳俊, 紀井俊輝, 大垣英明, 「中赤外自由電子レーザーを用いた有機薄膜の相変化観測 III-膜質のさらなる改善とアニーリング効果-」, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13-16 日, 第 76 回応用物理学学会秋季学術講演会
- [18] Takashi Nakajima, E. Ageev, K. Mizobata, H. Zen, T. Kii, H. Ohgaki, “Time-resolved detection of structural change in polymer films using mid-IR laser pulses”, 24th International Laser Physics Workshop (LPHYS’15), July 21-25, 2015 (Shanghai, China) (招待講演)
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]
出願状況 (計 1 件)
- 名称 : 複合材料の製造方法
発明者 : 中嶋 隆
権利者 : 京都大学
種類 : 特許
番号 : 特願 2017-036904
出願年月日 : 2017 年 2 月 28 日

国内外の別： 国内

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

中嶋 隆 (NAKAJIMA, Takashi)
京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授
研究者番号：50281639