

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04622

研究課題名(和文)高機能ナノポーラスフィルムの創製

研究課題名(英文)Fabrication of nano-porous polymer films

研究代表者

山田 和志 (Yamada, Kazushi)

京都工芸繊維大学・繊維学系・准教授

研究者番号：30397608

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

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またはポリマーフィルム上にブロック共重合体ポリマーをテンプレートとして固定化し、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、ポリマー膜およびガラス基板上に30nm以下のナノホールが2次元的に配列したナノポーラスフィルム創製に成功した。また、20nm厚程度からなるブロック共重合体ポリマーの超薄膜を作製し、溶媒アニーリング法によりナノポーラスフィルムが形成されることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Gold nanoparticles were immobilized on a glass substrate as a block polymer on a polymer film as a template and made a nanofabricated target board. By irradiating the substrate with visible light with a wavelength of 532 nm under the atmosphere, it is successfully achieved that laser ablation is induced to create a nanoporous film in which nanoholes of 30 nm or less are arrayed in two dimensions on a polymer films or a glass substrates. In addition, it is found that a nanoporous film is formed by a solvent annealing method by making ultra thin film of block copolymer polymer of about 20 nm thickness.

研究分野：高分子物性、ナノ材料科学

キーワード：ナノ加工 レーザーアブレーション 高分子薄膜

1. 研究開始当初の背景

従来の光リソグラフィ法やドライエッチング法では、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り、その空間分解能は限界を迎えつつある。そこで、この回折限界を打ち破る手法を開発することは次世代ナノ加工へのブレークスルーとなることは間違いない。さらに、空間分解だけでなく従来の光リソグラフィ等でナノ加工が困難な基板材料(ガラス基板や、透明ポリマーフィルムシートなど)に対しても適用可能であり、安価な光源を用いながら、同時にセンチメートルオーダーの大面積一括加工も可能かつハイスループットな光ナノ加工法の登場が永い間渴望されてきた。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。さらに最近では燃料電池のセパレータにも機能性ポリマーフィルムの応用が注目されている。

本研究の特色および独創的な点は、レーザー光源側からではなく、材料側からのアプローチで光ナノ加工の超微細化を実現する点にある。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、光ナノ加工の超微細化を目指した研究の殆どは、フェムト秒レーザーのように超短パルス光による多光子吸収によるアプローチか、あるいはフッ素レーザーのような真空紫外域の短波長に光を用いるアプローチが殆どであった。つまり、光源の高性能化を加工の微細化に結びつける方法であった。これに対し、研究代表者は加工対象材料に化学修飾を行い、これに最適化された光パルスを用いて、非常に簡便に空間分解能の回折限界を大きく打破できることに成功した。この世界一小さな穴をあける光加工技術として紹介された。その詳細は後述するが、これは光源側からではなく、材料側からアプローチを行った、我々独自の発想に基づいている。一番の特色と言ってよい。加工材料の中に埋め込まれた金ナノ粒子を光励起することから、この加工は駆動される。その特徴は、金ナノ粒子を埋め込むあるいは表面修飾できる物質ならば、全てに適用可能であること、金ナノ粒子の共鳴プラズモン吸収を利用し、比較的安価なナノ秒パルス発振のグリーン可視光レーザーでナノ加工できる研究例は世界的に見ても稀有な方法であること、大面積加工も可能で、ローコストかつハイスループットであること、近年注目を集めつつあるプラズモン・ヒートモード現象に基づくこと、などであり、いずれもその価値は高い。

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20 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。

2. 研究の目的

研究代表者は、本ナノ加工技術を基盤とし、PETフィルムおよびITO/PETフィルム上にブロック共重合体ポリマーをテンプレートとして金ナノ粒子を100 nm以下のピッチ幅で2次元状に配列固定化し、レーザーナノ加工を施すことにより、ナノホールのピッチ幅の差異でITO/PETフィルムの導電率(または帯電率)を制御し、世界一小さな孔を有する高機能性ナノポーラスフィルムの創製を目指す。また、高機能性ナノポーラスフィルム創製にあたり、固定化する金ナノ粒子間隔と照射光レーザー強度との関係、ナノホールサイズおよび間隔とフィルムの導電性および光学特性との関係について明らかにすることを目標とする。

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る。この様に実験手法の逆転の発想は、研究代表者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各種基板の光学特性の向上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。さらに、ITO/PETフィルムに対して100 nm以下のピッチ幅でナノ加工し、導電性制御を可能にすれば、タッチパネルや先端電子部品への応用も期待できる。

3. 研究の方法

ナノ加工を行うためのターゲット基板の作製方法としていくつかあり、ガラス基板表面やPETフィルム表面その他ポリマーフィルム上に直接金ナノ粒子を固定化するためには、まずガラス基板表面やポリマーフィルム表面をシランカップリング処理することが重要である。その後、金ナノ粒子溶液中に浸漬・放置することにより金ナノ粒子の自己組織化作用でそれら基板表面上に金ナノ粒子を固定化することが可能である。また、特に本研究課題で注目した手法はブロック共重合体ポリマーのマイクロ相分離構造の1つである海島構造を利用し、その島状部分のみ金ナノ粒子を誘導・固定化させることにより2次的に配列させることである。

金ナノ粒子はナノ粒子合成時にクエン酸ナトリウムなど-COOH基を有する塩を少量添加することにより金原子を自己凝集させ

て作製しているため金ナノ粒子表面には-COOH基を有した構造となっている。そのため-COOH基または-OH基を有するブロック共重合体ポリマーを用いることにより、特定部位に金ナノ粒子を固定化することが可能となる。本研究課題では、ポリスチレン(PS)とポリ4ビニルピリジン(P4VP)との共重合体ポリマー(PS-b-P4VP)を用いた。PSブロックとP4VPブロックの分子量比はおよそ10:1のものを使用したため、海状部分がPS、島状部分がP4VPからなる海島構造を形成することができる。PS-b-P4VPの希薄溶液を作製し、スピコート法により膜厚25nm以下の超薄膜作製し、その基板を金ナノ粒子の2次元配列テンプレート基板をした。

また、ブロック共重合体ポリマーはバルク構造と薄膜、特に超薄膜で表面および内部構造が変わり、特にスピコート法により作製した超薄膜は平衡状態になる前に溶媒が蒸発するため非平衡状態でのミクロ相分離構造で固定化される。そのため例えば海島構造といっても島状構造の大きさに少しバラツキがあったり、島が等間隔に並ばずに偏りが生じたりした状態で薄膜化されることが多い。一方、そのような薄膜・超薄膜に対してガラス転移温度(T_g)以上で熱アニリングする、もしくは良溶媒の飽和蒸気雰囲気下で溶媒アニリングすることにより、海島構造やシリンダー状構造を規則正しく並べることができる。さらに最近ではこの溶媒アニリング法を応用して、表面やバルク中のミクロ相分離構造を制御する方法などもあり、本研究では溶媒アニリング法を上手く応用することにより、表面ナノ構造を制御した。

4. 研究成果

まず、PETフィルム表面上およびITOコーティングPETフィルム表面上への金ナノ粒子固定化については、ガラス基板表面上への固定化と同手法でシランカップリング処理を施すことにより可能であることが明らかとなった。この成果により、基本的にシランカップリング処理可能なポリマー表面上には金ナノ粒子を固定化することができることを示している。また、これらターゲット基板に対して532nmの可視光レーザーアブレーションを行うことにより、ガラス基板表面上と同様にナノホール形成(ナノ加工)可能であることがわかった。この場合においても、PETまたはITOコーティングPETフィルム表面上に加工されるナノホール径は平均粒子径20nmの金ナノ粒子を用いた場合およそ30~40nm程度であることから使用する金ナノ粒子径の1.5~2倍程度であり、ガラス基板表面上にナノ加工した結果と同程度であることが明らかとなった。

また、ITOコーティングPETフィルムの表面導電性はレーザーアブレーション後、低下することがわかり、表面コーティングされているITOの面積とナノ加工により減少した面

積分との相関があることが明らかとなった。またレーザーアブレーション前後におけるITOコーティングPETフィルムの全光線透過率%はおよそ85%とほぼ同一値を示すことがわかり、フィルムのヘイズ(%)はレーザーアブレーション前は約7%であり、レーザーアブレーション後約8%とわずかに上昇したが実質的には影響のないレベルであることがわかる。ITOコーティングPETフィルムはタッチパネルデバイスなどにも内蔵されている重要なパーツの一つであり、レーザーアブレーション法により表面ナノ構造を制御し、導電率をコントロールすることができれば、今後より多くの小型デバイスやその他電子機器への応用が期待される。

また、レーザーアブレーションを適用せずに薄膜表面上のナノ構造、特にナノホール形成ができないかについても検討をおこなった。ここでも金ナノ粒子の2次元配列テンプレート基板作製に用いたブロック共重合体ポリマーPS-b-P4VPの希薄溶液を使って、ガラス基板上にスピコートし、海島構造からなる超ナノ薄膜を作製した。このフィルムに対して、クロロホルム溶媒またはトルエン溶媒を用いて、雰囲気溶媒アニリングを実施した。その結果、クロロホルム雰囲気溶媒下でアニールすることにより、PS-b-P4VPの海島構造が崩壊し、ネットワーク状構造へと相転移することが明らかとなった。一方、PS-b-P4VPの海島構造薄膜に対してトルエン雰囲気溶媒下でアニリングした際には海島構造に変化は観察されなかったが、クロロホルム溶媒アニリング後のサンプル薄膜をトルエン雰囲気溶媒下でアニリングすることにより、再び海島構造を形成しようとして変化することがAFM観察より明らかとなった。しかしながら、膜厚25nm以下の超薄膜ではPSおよびP4VP分子の回転半径よりも十分に小さい膜厚であるため、スピコート後の非平衡状態から溶媒アニリングにより平衡状態に移動した後、再び海島構造を構成するには十分な膜厚がないため、完全に元に戻ることはできなかった。しかしながら、クロロホルム雰囲気溶媒下でアニリングすることにより、ネットワーク状構造を形成し、薄膜表面上に規則的なナノ微細孔が形成されることがわかったため、ナノレベルでの表面構造制御に溶媒アニリング法が応用できることを示した。さらに、そのネットワーク状構造を持つ薄膜を金ナノ粒子溶液中に浸漬させることにより、金ナノ粒子を薄膜に吸着させることに成功した。一方、PS-b-P4VP希薄溶液からスピコート法により作製した超薄膜を同じ金ナノ粒子溶液中に浸漬しても金ナノ粒子が吸着することはなかった。これはスピコート法により作製した海島構造の表面、すなわち島状構造の最表面部位もPS分子で覆われていたために金ナノ粒子を吸着することができなかったと考えている。クロロホルム雰囲気溶媒下でアニリン

グ処理することにより、これら海島構造が緩和しながら、最適構造へと相転移しながら PS と P4VP がわかれ、-COOH 基が表面サイドに出てきたことから、その薄膜基板を金ナノ粒子溶液中に浸漬することにより、吸着を可能にしたと推察できる。この溶媒アニーリング法によるナノ構造制御ならびにナノホール形成メカニズムに関しては今後詳細な追加実験等が必要になるが、構造変化ならびにナノホール形成を実現する現象としては各日に捉えることに成功しており、今後の応用が期待できる基盤技術であると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

(1) 山田和志*, “ ガラスや PET 基板に 10 ~ 100nm のナノ加工 ~ 金ナノ粒子を配置して可視光レーザー照射 ~ ”, 査読無, コンバーテック, 2016, Vol.5, pp.54-55.

(2) Kazushi Yamada*, “ Using Visible Light Lasers and Gold Nanoparticles to Replace Expensive Lithography Micromachining Techniques ”, 査読無, Converttech International, 2016, Vol.1, pp.56-57.

(3) Kazushi Yamada*, Chieko Narita, Ramanujam Kumaresan, Takuya Shinohara, Mitsuhiro Terakawa, and Yasuyuki Tsuboi, “ Nanofabrication of high throughput 30 nm hole 2D arrays by a simple visible laser ablation technique ”, 査読有, Applied Surface Science, Vol.420, pp.868-872, 2017.

(<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.243>)

〔学会発表〕(計3件)

(1) Kazushi Yamada, “ Nanohole Processing in Polymer Films by Using Laser Ablation Technique ”, (Invited Speaker), Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES) 2016, June 11-13, 2015, Krabi, Thailand.

(2) Kazushi Yamada, “ 2D Array Nanohole Processing on Ultrathin Polymer Films with Gold Nanoparticles ”, (Invited Talk), Asian Workshop on Polymer Processing 2015 (AWPP2015), Dec. 2, 2015, NUS, Singapore.

(3) Kazushi Yamada, “ Nanohole Processing in Polymer Films with Conductivity by Using Visible Laser ”, (Invited Speaker), Eco-Energy and Materials Science and Engineering (EMSES) 2015, December 1-4, 2016, UdonThani, Thailand.

〔その他〕

ホームページ

<http://www.fibro.kit.ac.jp/lab/yamada/>

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・繊維学系・准教授

研究者番号：30397608