

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30日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656031

研究課題名（和文）

ポリマーの力学特性におけるナノサイズ効果に関する研究

研究課題名（英文）

Investigation of size-effect on mechanical properties of nanoscale polymers

研究代表者

庄司 暁 (SHOUJI SATORU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20437370

研究成果の概要（和文）：

本研究では、2光子重合加工法によるナノサイズでの立体ポリマー構造作製技術を駆使し、ポリマーの力学特性におけるサイズ効果を実験的に明らかにすることを旨とした。2光子加工法を用いて、半径100nm～500nmで様々なサイズのPMMAのポリマーナノワイヤーで作製されたコイルスプリングを作製した。レーザートラッピングと原子間力顕微鏡カンチレバーの2種類の方法を用いて、大気中でコイルスプリングのばね定数を定量的に評価した。また、ばね定数とコイルスプリングの構造パラメーターから、ポリマー自身の弾性率を求めた。その結果、ポリマーの弾性率は、そのサイズの低下にしたがって上昇することを確認した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this project was to investigate mechanical properties of polymers in the nanoscale and their size dependence. Two-photon nanolithography was utilized to fabricate coil springs made of poly(methyl-methacrylate) nanowires with radii of 100 – 500 nm. Spring constants of the fabricated nano coil springs were measured in dried condition by utilizing two methods: laser trapping and atomic force microscope cantilever. From the spring constant, as well as the geometrical parameters of nano coil springs, the elastic modulus of polymer was investigated. The result shows that the elastic modulus of polymer increases with the decrease of the diameter of PMMA polymer wires.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	270,000	3,070,000

研究分野：ナノフォトニクス

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：ポリマー、弾性、転移温度、ナノサイズ効果

1. 研究開始当初の背景

申請者らの最近の研究から、ポリマーはナノサイズになるとバルクとは全く異なる力学特性を示すことが分かってきた。申請者は長年、2光子吸収による重合反応を用いた3次元微細加工技術の研究を行っており、100nmを切る空間分解能で3次元のポリマー構造の加工を可能にした。さらに、直径200nmのポリマー細線によるスプリングの加工と液中での駆動[申請者ら, J. Phys. Chem. B 2008, Appl. Phys. Lett. 2007]など、MEMS応用を目指した力学機能を付加したナノデバイスの開発を行っている。その研究の過程で、ポリマーの粘弾性は、サイズがおよそ500nm以下になるとバルクの粘弾性から急激に低下し、粘弾性がサイズとともに変化することを見いだした。さらにこのようなサイズ効果は粘弾性のみならず、ポリマーの転移温度にも現れることを明らかにした。例えばPMMAの β 転移温度は通常60°C程度であるが、サイズが500nmを切るとサイズに依存して徐々に転移温度が低下し、100nm程度になると室温以下にまで低下した(ただしエタノール溶液中)。

このようなナノレベル特有の力学特性のサイズ効果は、2000年以降になって薄膜において類似の効果を示唆する論文がいくつか発表されはじめた[C. Roth et al., Eur. Phys. J. E, 2003. K. Fukao et al., Phys. Rev. E 2002, LaFratta et al., J. Phys. Chem. B 2004, 等]が、基板の影響、ポリマーそのものの物性かどうか等、議論が続いている。

2. 研究の目的

以上の経緯を背景に、本研究では申請者が有する2光子重合加工法を駆使してfree-standingなナノスケールのポリマー立体構造をテストパターンとして高精度に作製し、ポリマーにおける力学特性のナノサイズ効果とそのメカニズムを体系的に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、2光子重合加工法とレーザートラッピングを駆使し、以下に示す5つを大きな課題として、ナノポリマーの構造の製造と弾性測定評価、相転移温度測定を行い、2ヶ年計画で行った。

- (1) 2光子重合加工法による3次元ポリマーナノ構造テストパターンの作製
- (2) 溶媒の表面張力の影響下で変形・破壊なく3次元ポリマーナノ構造を現像する手法の確立

- (3) レーザートラッピング法を応用したポリマーナノ構造へのテンション印可と粘弾性の測定
- (4) 粘弾性の温度依存性の測定と転移温度の評価
- (5) ポリマーのサイズと粘弾性および転移温度の関係の評価

4. 研究成果

主な研究成果を以下に列挙する。

- (1) 直径200-500nmのポリマー細線で作られたコイルばねの構造を、自立したまま乾燥した状態で得ることに成功した。
- (3) レーザートラッピングの方法と、原子間力顕微鏡のカンチレバーを用いる方法の2つの方法により、コイルばねのばね定数を定量的に評価することに成功した。
- (3) 弾性測定の結果から、本研究で作製したナノワイヤーコイルばねがばねとしての弾性を有すること、その特性は広い変位量の範囲でフックの法則に従って線型であることを確かめることができた。
- (4) 直径の異なるポリマー細線によるコイルばねをそれぞれ弾性測定することにより、コイルばねのばね定数と、ポリマー自身の弾性・剛性のサイズ依存性を明らかにした。特に、本研究で用いたcross-linked PMMAの場合、サイズの減少に従って弾性率および剛性率が上昇する結果が得られた。
- (5) レーザー光照射による放射圧の印加により、ポリマーナノコイルばねを光駆動することに成功した。

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3件)

1. K. Masui, S. Shoji, K. Asaba, T. C. Rodgers, F. Jin, X. Duan, and S. Kawata, "Laser fabrication of Au nanorod aggregated microstructures assisted by two-photon polymerization", Opt. Express, 19, 22786 (2011).
2. K. Masui, S. Shoji, X. Duan, and S. Kawata, "Photo-polymerizable gold nanorods / methyl methacrylate composite for plasmonic optical

application” MRS Proc. 1312, mrsf10-1312-ii09-03 (2011).

3. K. Masui, S. Shoji, F. Jin, X. Duan, and S. Kawata, “Plasmonic resonance enhancement of single gold nanorod in two-photon photopolymerization for fabrication of polymer/metal nanocomposites” Appl. Phys. A, 19, 773 (2012).

[学会発表] (計 12 件)

1. S. Shoji, H. Kobayashi, T. Rodgers, and S. Kawata, “Femtosecond laser assisted photobleaching of single-wall carbon nanotubes,” SPIE Photonics West 2012, San Francisco, Jan. 23, 2012.
2. 庄司 暁、河田 聡、“ポリマーナノワイヤーコイルバネの 2 光子重合加工法とその力学特性,” Optics and Photonics Japan、大阪大学、11/29/2011.
3. S. Shoji, “Nanomechanical properties of polymers revealed through two-photon lithographically fabricated nanocoils,” Nanophotonics Symposium 2011, 松島、11/9/2011.
4. 庄司 暁、“2 光子重合加工法を応用したポリマーのナノ力学特性評価,” 先端フォトニクスシンポジウム、日本学術会議講堂、10/7/2011.
5. K. Masui, S. Shoji, K. Asaba, X. M. Duan, and S. Kawata, “Microstructure formation of Au nanorods/methyl methacrylate composite assisted by two-photon polymerization,” Nanophotonics in Asia 2011, 伊勢志摩、9/20/2011.
6. S. Shoji, T. Hamano, S. Kuwahara, T. Rodgers, and S. Kawata, “Environmental Effects on the Elasticity of Cross-linked Poly(methyl methacrylate) Nano-wires Produced by Two-photon Lithography,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, Nov. 29, 2010.

7. S. Shoji, T. Hamano, and S. Kawata, “Supercritical Fluidic Carbon Dioxide Development of Polymer Nano-springs Fabricated by Two-photon Lithography,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, Nov. 29, 2010.
8. S. Shoji, T. Rodgers, S. Ushiba, and S. Kawata, “Optical Polarization Properties of Uniaxially Aligned Single-wall Carbon Nanotubes in Polyvinyl Alcohol,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, Nov. 29, 2010.
9. T. Rodgers, S. Shoji, H. Kobayashi, S. Kuwahara, and S. Kawata, “Chirality-selective quenching of single-wall carbon nanotube photoluminescence by means of femtosecond laser irradiation,” 2010 MRS Fall Meeting, Boston, Nov. 29, 2010.
10. 庄司 暁、濱野友輝、河田 聡、“2 光子加工法により成形した 3 次元ポリマーナノスプリングの超臨界二酸化炭素乾燥” 第 71 回秋季応用物理学会学術講演会、長崎、9/14/2010.
11. 濱野友輝、庄司 暁、桑原彰太、河田 聡、“2 光子加工法により作製した PMMA ナノワイヤーの弾性評価” 第 71 回秋季応用物理学会学術講演会、長崎、9/14/2010.
12. S. Shoji, “Polymer nano-wire coil springs fabricated by two-photon nanolithography,” 5th PARC Symposium : Photonics in Asia, 伊勢志摩, 9/7/2010.

[図書] (計 1 件)

1. S. Shoji and S. Kawata, “Nanofabrication Handbook: Chapter 11 Two-photon lithography,” CRC press, Taylor & Francis group, 229-250, 2012.

[その他]

ホームページ :

<http://lasie.ap.eng.osaka-u.ac.jp/aplgl1stc/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

庄司 暁 (SHOUJI SATORU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20437370