

2 光子加工法を駆使したナノ領域でのポリマーの力学特性の解明

研究代表者

庄司 暁 大阪大学大学院工学研究科



1. 研究の背景と達成目標

本研究は、ナノスケールにおいて特有にあらわれるポリマーの力学的・熱力学的な物性とそのサイズ依存性を明らかにすることを目的とした。2光子吸収加工法と、超臨界二酸化炭素を用いた洗浄・乾燥法を駆使し、直径100nm～500nmのポリマー細線を螺旋状にしたナノスプリングを作製する。さらに非破壊で現像・乾燥し、自立した構造を得る技術を確認する。構造に印加した力学的応力と、それによって生じる構造の弾性変化を検出する。サイズの低下にともなう弾性率の上昇や転移温度の低下など、サブミクロン以下のポリマーに特有の力学特性の起源と特性を、大気中での実験との比較から探求する。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・直径100nm～500nmのポリマー細線をらせん状にしたナノスプリングの2光子加工成形技術の確立
- ・ナノスプリングのばね定数の測定と、ポリマー自身の弾性率、剛性率におけるナノサイズ依存性の観察
- ・カーボンナノチューブ、金ナノロッドのポリマーナノコンポジットの開発

3. 研究成果

メチルメタクリレートモノマーをベースとした光硬化性樹脂を材料として、2光子吸収加工法と超臨界洗浄を駆使することによって、直径100～500nmのポリマー細線を螺旋状にしたナノスプリングを作製することに成功した。いずれも空気中で自立しており、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる応力印加により、スプリングのばね定数を定量的に測定することに成功した。この値とスプリングの構造パラメーターより、ポリマーそのもののせん断弾性係数を算出することに成功した。500nmよりも細くなると、指数関数的にせん断弾性係数が増加することが明らかに観察された。金ナノロッドや単層カーボンナノチューブをポリマー中に混入した、コンポジット材料の開発を行った。ポリマー中でのナノチューブの配向制御を行いながら、3次元加工を行うことに成功した。レーザー光照射によりポリマーの弾性率変化が見られ、ポリマーナノ構造の光によるアクティブ制御が可能であることが示唆された。

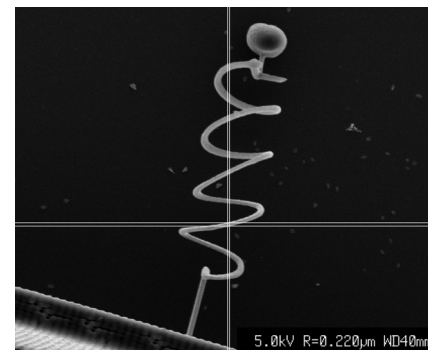


図1 作製したナノスプリングの例。電子顕微鏡写真。ワイヤー直径は220nm。

4. 今後の展開

本研究で見られた、ナノスケールにおけるポリマーの弾性率のサイズ依存性は、これまでにポリエチレンなど結晶性のポリマーで報告例のある剛性の増強とは全く異なるメカニズムであると考えられる。現在、顕微ラマン分光法を用いたポリマー鎖の配向や重合度の評価を行い、このサイズ依存性の起源を模索している。カーボンナノチューブや金ナノ粒子のコンポジット材料でナノスケールの立体成型を行った成果は、ナノ材料/ポリマーコンポジットをそのままマイクロ/ナノスケールで応用することを示した成果であり、実用的にも極めて価値のある成果であると考えられる。本研究で明らかにしたポリマー特有の力学特性を積極的に応用した光機能性材料、光駆動ナノデバイスの開発を目指したい。

5. 発表実績

原著論文

1. S. Ushiba, S. Shoji, K. Masui, P. Kuray, J. Kono, and S. Kawata, "3D microfabrication of single-wall carbon nanotube/polymer composites by two-photon polymerization lithography," *Carbon*, **59**, 283-288(2013).
2. K. Masui, S. Shoji, K. Asaba, T. C. Rodgers, J. Feng, X. M. Duan, and S. Kawata, "Laser Fabrication of Au nanorod aggregates microstructures assisted by two-photon polymerization," *Opt. Express*, **19**, 22786-22796 (2012).
3. K. Masui, S. Shoji, J. Feng, X. M. Duan, and S. Kawata, "Plasmonic resonance enhancement of single gold nanorod in two-photon photopolymerization for fabrication of polymer/metal nanocomposite" *Appl. Phys. A* **106**, 773-778 (2012).

書籍

1. Satoru Shoji and S. Kawata, "Two-photon lithography," *Nanocarbon Handbook* (S. Cabrini and S. Kawata Eds.) Taylor & Francis, 229-250 (2012). (分担執筆)

学会発表(20件)

1. S. Shoji, S. Ushiba, K. Masui, and S. Kawata, "Mechanical properties of crosslinked poly(methyl methacrylate) polymer nano coil springs fabricated by two-photon lithography", *Photonics West 2013*, Paper 8613-15, San Francisco, USA, February 2013
2. S. Ushiba, S. Shoji, P. Kuray, K. Masui, J. Kono, and S. Kawata, "Two-photon polymerization lithography for 3D micro fabrication of single-wall carbon nanotube/polymer composites" *Proc. SPIE*, 8613, 86130Y (2013)
3. K. Masui, Satoru Shoji, S. Ushiba, X.M. Duan, "Femtosecond laser fabrication of gold nanorods/polymer composite microstructures," *SPIE Optics+Photonics 2012*, San Diego, 8/12-16 (2012). (invited)
4. K. Masui, Satoru Shoji, S. Ushiba, X.-M. Duan, and S. Kawata, "Femtosecond laser fabrication of gold nanorods aggregation microstructures based on local surface plasmon induced two-photon polymerization," *SPIE Photonics West 2013*, San Francisco, 2/2-7 (2013).
5. 牛場翔太、庄司暁、河野淳一郎、河田聡、"2光子加工法を用いた単層カーボンナノチューブ/ポリマー複合材料の立体ナノ成形" 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、30p-D2-8、2013年 3 月
6. 庄司暁、牛場翔太、増井恭子、田口夏生、河田聡、"架橋PMMAナノワイヤーコイルばねの2光子加工作製と力学特性" 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、30p-D2-7、2013年 3 月
7. 田口夏生、庄司暁、牛場翔太、河田聡、"2光子加工法で作製した架橋 PMMA ナノワイヤーの顕微ラマン分光" 第 60 回応用物理学会春季学術講演会、29p-D2-7、2013年 3 月 他。