同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配布）
科学記者会（資料配布）

パルスレーザーを利用した高分子ナノワイヤーの作製に成功！

平成２０年９月３０日
独立行政法人物質・材料研究機構

概　要

１．独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）材料信頼性センターの後藤 真宏 主幹研究員、土佐 正弘グループリーダーらは、有機分子が分散した高分子膜にパルスレーザー[1)]の光強度を最適化して集光照射すると高分子のナノワイヤーが生成されることを発見し、さらに、超高速度カメラ[2)]で高分子ナノワイヤーの成長過程を時間分解測定することにも成功した。

２．ナノテクノロジーの発展に伴い、各種ナノワイヤーが作製され、様々な分野への応用展開が実現されつつある。中でも有機材料への注目が飛躍的に高まってきており、高分子のナノワイヤーの作製とその応用が注目を集めている。高分子ナノワイヤーは、量子サイズ効果[3)]をはじめとする物性研究や柔軟性などその特異な性質を生かして発光素子、光導波素子、光スイッチ素子などへの応用が期待されているものの、ナノワイヤー自体の作製が容易でないため、新たな高分子ナノワイヤーの簡便な生成法が待ち望まれていた。

３．今回、我々は、この問題を解決するため、当機構が有するレーザーテクノロジーを利用した全く別の手法で高分子ナノワイヤーが作製できないかと考え、様々な実験を行ったところ、従来のプロセスとは異なる高分子ナノワイヤーの生成法の開発に成功した。はじめに、ワイヤーの材料とする高分子のフィルムを準備し、その中にレーザ光を吸収する分子（例えば、クマリン、ペリレンなどの有機分子）を分散させておき、そのフィルムにパルスレーザー光（例、波長 440nm、900ps パルス幅）、1 パルスを、対物レンズを用いて集光照射すると、分子が光励起されると共に、そのエネルギーによって極めて細い（直径が 5～200nm 程度、長さ 10～2000μm 程度、条件により変化可能）高分子ナノワイヤーが生成されることを発見した。

　同時に、この生成プロセスを解明するために、超高速度カメラならびにゲート CCD カメラによる測定を行ったところ、生成時間は、約 1μs であり、これまでに試みた高分子全て（PMMA, PEMA, PBMA, Polystylene）のナノワイヤー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、いずれのケースでも高分子ナノワイヤーの生成には、レーザー光強度の最適化が必要であることが確認された。

４．今回、開発された新たな高分子ナノワイヤー作製手法を用いることにより、サイズや長さの異なる高分子ナノワイヤーを大気中のドライプロセス[4)]で非常に簡単に生成でき、多品種の高分子材料を利用できることを考えると、サイズ効果の関わる物性研究や各種光学・電子デバイスや超高感度ナノセンサーなどへの広範囲の展開が期待される。

５．高分子ナノワイヤーの生成過程の超高速度カメラならびにゲート CCD カメラによる観察実験において、株式会社島津製作所ならびに浜松ホトニクスにご支援をいただいた。

研究の背景

ナノテクノロジーの発展に伴って金属･半導体･セラミックス系各種ナノワイヤーが作製されており、様々な分野への応用展開が実現されつつある。最近では、中でも有機材料への注目が飛躍的に高まってきており、高分子のナノワイヤーの作製とその応用が注目を集めている。高分子ナノワイヤーは、量子サイズ効果をはじめとする物性研究や柔構造などその特異な性質を生かして発光素子、光導波素子、光スイッチ素子などへの応用が期待されているものの、その研究は、ナノワイヤー自体の作製が容易でないために、未だ多くはなされてきていない。その作製方法であるが、従来法では、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[5)]基板をテンプレート（鋳型）として、その穴の中に高分子材料を溶かし込み、固化させた後に、アルミナ材料を溶かすことにより、高分子ナノワイヤーを析出させるという手間のかかる手法が用いられていた。この手法の場合、テンプレートを用いなければならないこと、さらに、その穴に高分子材料を溶かし込む必要があるために、ナノワイヤーの直径は、およそ 300nm 程度であった。今後、この高分子ナノワイヤーを用いた各種デバイスへの展開を考える場合には、更なる細線化やプロセスの簡略化を実現する必要があるが、本手法の改良では困難とされており、新たな高分子ナノワイヤーの簡便な生成法が待ち望まれていた。

研究成果の内容

今回、当機構では、この問題を解決するために、当機構が有するレーザーテクノロジーを利用した全く別の手法で高分子ナノワイヤーが作製できないかと考え、研究を開始した。

様々な実験を行った結果、ワイヤーの材料とする高分子のフィルムを準備し、その中にレーザ光を吸収する分子（例えば、クマリン、ペリレンなどの有機分子）を分散させておき、そのフィルムにパルスレーザー光（例、波長 440nm、900ps パルス幅）、1 パルスを、対物レンズを用いて集光照射すると分子が光励起されると共に、そのエネルギーによって極めて細い（直径が 20～200nm 程度、長さ 100～2000μm 程度、条件により変化可能）高分子ナノワイヤーが生成されることを発見した。図 1 にその実験概観を示す。同時に、この生成プロセスを解明するために、超高速度カメラならびにゲート CCD カメラによる測定を行った。図 2（左）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 1μs であった。これまでに試みた高分子全て（PMMA,PEMA,PBMA,Polystylene）のナノワイヤー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た。いずれのケースでも高分子ナノワイヤーの生成には、レーザー光強度の最適化が必要であり、それ以外ではワイヤーの成長は難しかった。さらに、図 2（右）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（協力：株式会社日立製作所）。

波及効果と今後の展開

今回、開発された新たな高分子ナノワイヤー作製手法を用いれば、大気中のドライプロセスで非常に簡単にナノレベルの高分子ナノワイヤーを広範囲のサイズで作製でき、また多品種の高分子材料を利用できると考えられることから、今後、様々な機能性高分子のナノワイヤーを創製し、高分子系ナノワイヤー材料としてのサイズ効果の関わる物性研究やその特異な光学的あるいは電子的な特徴を生かした超高速光スイッチングデバイス[6)]への応用が期待される。

問い合わせ先：
〒305-0047　茨城県つくば市千現１－２－１
独立行政法人物質・材料研究機構
広報室　TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：
独立行政法人物質・材料研究機構
材料信頼性センター　微小材料工学グループ
後藤　真宏（ごとう　まさひろ）
ＴＥＬ：029-859-2746
ＦＡＸ：029-859-2746
E-mail: GOTO.Masahiro@nims.go.jp

【用語解説】

１）パルスレーザー

非常に短い時間間隔で光照射を繰り返すレーザーのことである。パルスレーザーの 1 回のレーザー照射時間は、パルス幅と呼ばれる。（本実験では、900ps である）

２）超高速度カメラ

非常に高速で起こる現象を撮影するために用いられるカメラ。今回の研究では、1 秒間に 100 万コマの画像撮影が可能なカメラを使用した。

３）量子サイズ効果

材料の大きさをナノサイズに近づけた時に起こるバルク状態の材料との物理的特性の変化

４）ドライプロセス

各種溶媒を利用して材料を創製する手法(湿式法：ウエットプロセス)に対して、溶媒を利用しないで材料を作製する創製法

５）ポーラスアルミナ

アルミニウムを酸性の電解液中で陽極酸化して得られる酸化皮膜であり、その酸化皮膜には、ナノメートルオーダーの細孔が密に形成されている。最近では、その細孔の穴径や長さまたは周期なども制御することが可能で、各種ナノワイヤーの作製のためのテンプレート（鋳型）として使用されている。

６）超高速光スイッチングデバイス

超高速でレーザーなどの光の進行方向を変えたり、遮断したりすることができるデバイスであり、次世代の光通信や光コンピュータの実現に必要とされている。

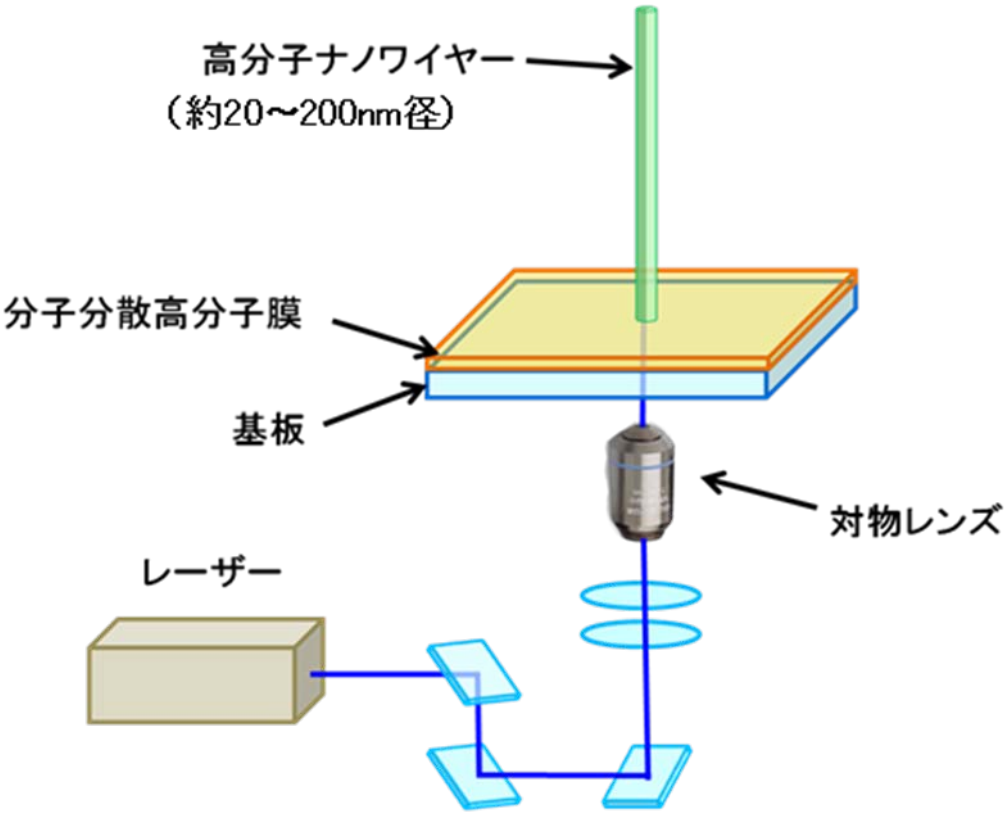

図1　高分子ナノワイヤー作製の実験概観図

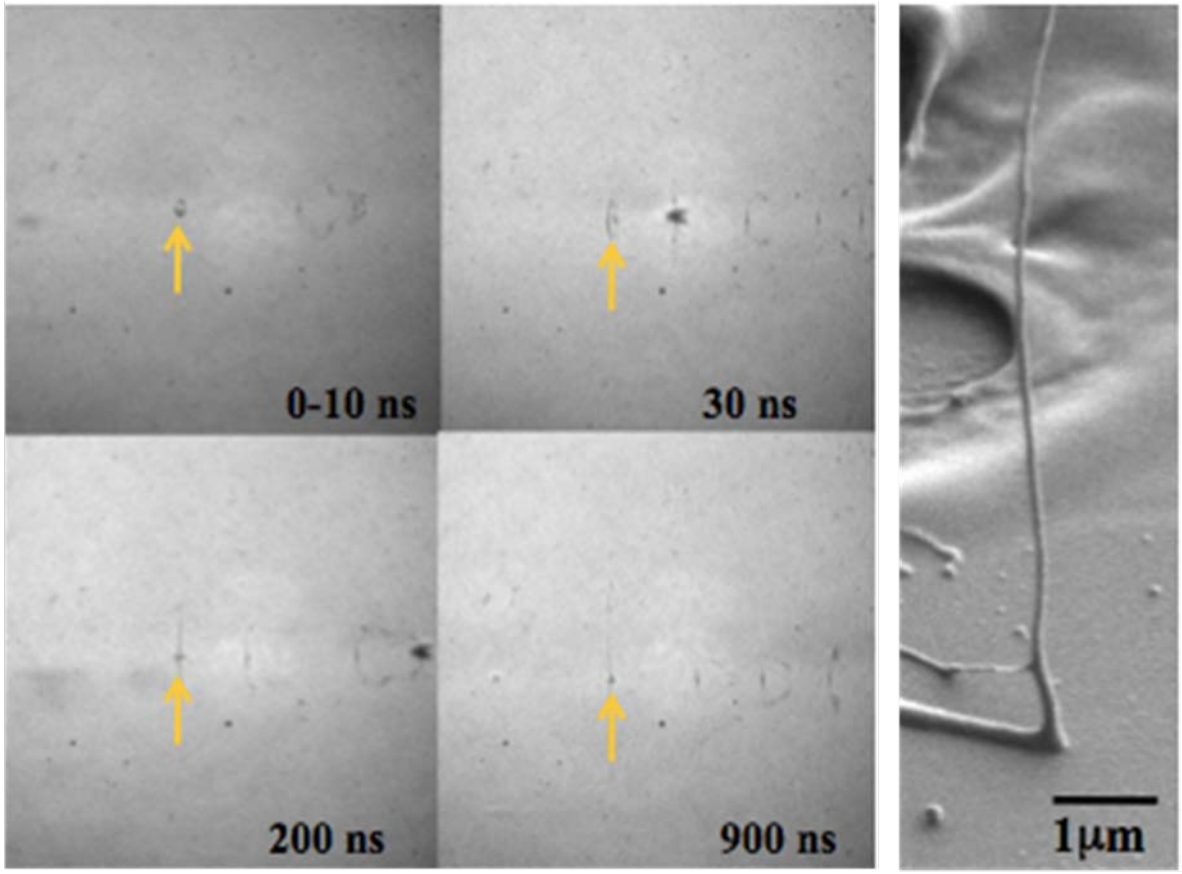

図2 ゲートCCDカメラを用いた高分子ナノワイヤー成長プロセスの時間分解測定（左）と走査型電子顕微鏡イメージ（右）：約100nm径、全長約10μm