

令和元年6月27日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05903

研究課題名(和文) レーザー光誘起によるハイブリッド薄膜の局所的機能制御

研究課題名(英文) Laser induced local functional control of hybrid thin films

研究代表者

松川 公洋 (Matsukawa, Kimihiro)

京都工芸繊維大学・新素材イノベーションラボ・特任教授

研究者番号：90416321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ポリシルセスキオキサン(PSQ)は、ケイ素原子上に有機官能基を有するシロキサン骨格の有機無機ハイブリッド材料である。本研究では、PSQ中に金ナノ粒子を形成したPSQ薄膜の作製し、これらにブルーバイオレットレーザー(405 nm)を直接描画して、パターン形成を検討した。金ナノ粒子の形成には、金イオンの還元性とナノ粒子の保護機能を有するPSQの合成を行ない、最大のプラズモン吸収を得るための組成比の最適値を求めた。金ナノ粒子分散PSQ薄膜に、レーザー直接描画し、ミクロンサイズのパターン形成に成功した。金ナノ粒子の含有量によって、パターン深さが変化することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シロキサン骨格の有機無機ハイブリッド材料であるポリシルセスキオキサン(PSQ)に、金ナノ粒子を安定に導入させることに成功した。PSQ薄膜中に金ナノ粒子を形成するために、還元基と保護基を有する新規なPSQを合成し、ナノ粒子特有のプラズモン吸収を活用した機能性を調べた。プラズモン吸収帯に発光波長を持つブルーバイオレットレーザー(405nm)を照射して、直接描画できることを見出した。耐熱性に優れた有機無機ハイブリッド薄膜に、幅がミクロンサイズで、深さが数100ナノメートルの描画パターンが得られた。これらは、光反射率、導電性を変化させることができるので、新しいデバイス作成に活用できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Polysilsesquioxane (PSQ) is an organic-inorganic hybrid material based on siloxane structure with organic functional groups. In this study, PSQ thin films contained gold nanoparticles were prepared, and blue-violet laser (405 nm) was directly drawn onto them to form patterns. The reducibility of gold ions and the protection of nanoparticles in PSQ are necessary for the formation of gold nanoparticles. The optimum composition ratio for obtaining the maximum plasmon absorption was determined. After laser direct drawing onto gold nanoparticle dispersed PSQ thin film, the micron size pattern formation was successfully generated. It was confirmed that the pattern depth changes depending on the content of gold nanoparticles.

研究分野：高分子合成、有機無機ハイブリッド材料

キーワード：有機無機ハイブリッド 金ナノ粒子 レーザー描画 シルセスキオキサン

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) プリントブルエレクトロニクス(PE)に代表される塗布による薄膜作製技術は、既に実用レベルに達し、今後の応用展開が期待されている。基板上にスピコート等の全面塗工で安価に均一薄膜を作製することは容易である。しかし、大きめのパターンや微細配線を作製するにはスクリーン印刷やインクジェット法が用いられるが、 $8\mu\text{m}$ 以下の細線描画は困難である。更なる微細なパターン作製には、フォトリソグラフィ等の光加工技術によることになるが、高価な装置と煩雑な操作を必要とすることが問題である。

一方、近年、様々な波長のレーザー光源が安価になり、微細パターンの作成法として、それらを用いた方法が注目されるようになってきた。光学システム設計も多様化しており、 $1\mu\text{m}$ 程度の細線やドットの直接描画が可能になってきた。

(2) 代表的な有機無機ハイブリッド材料であるポリシルセスキオキサンは、様々な有機官能基を含んだシロキサン系無機高分子である。金属ナノ粒子は、特異なプラズモン吸収や触媒作用有しており、機能的物質として注目されている。例えば、金ナノ粒子は、 $520\text{nm}$ 付近に強いプラズモン吸収があり、光学特性や電気特性に興味が持たれている。このような金ナノ粒子をポリシルセスキオキサン中に安定に作成、固定するためには、官能基に還元性と保護性を付与する必要があり、それらのための基礎組成について既に検討していた。金ナノ粒子のプラズモン吸収帯にレーザー光照射を行うことで、微細加工の可能性や局所的な物性変化を調べることは、学問的、実用的にも有益である。

### 2. 研究の目的

ポリシルセスキオキサン(PSQ)は、ケイ素原子上の有機官能基とシロキサン骨格を併せ持つ有機無機ハイブリッド材料であり、官能基によりさまざまな特性を付与できる。PSQの多様性を探索するために、複数の官能基の導入を検討する。具体的には、炭素官能性シランカップリング剤とのゾルゲル反応で、様々なポリシルセスキオキサンを合成する。一方、金属ナノ粒子は特徴的な物理的・化学的特性を有する材料として注目されている。PSQ中に多彩な官能基を導入できることを活用すれば、その膜中に金属ナノ粒子の形成・固定化ができると考えられる。そこで、金ナノ粒子特有の特性を持つ機能材料の開発を目的として、金(III)イオンから金ナノ粒子を形成するのに必要な還元基と安定に金ナノ粒子を存在できる保護基を含んだ3元系PSQを合成し、ハイブリッド薄膜形成と同時に金ナノ粒子を膜中で形成する方法について研究する。3元系PSQと金イオンの反応は複雑系であるため、その組成比を決定することは至難であるが、実験的手法でその最適値を求め、金ナノ粒子形成を可能にする3元系PSQの合成と薄膜作成を検討し、熱処理による金ナノ粒子含有PSQハイブリッド薄膜の特性変化とレーザー光(ブルーバイオレットレーザー)の薄膜への直接描画による局所構造の物性変化を明確にする。また、レーザー直接描画によるパターン形成方法についても、検討する。

### 3. 研究の方法

金ナノ粒子の保護基となるアミド基とスルフィド基を含んだアルコキシシラン(P-TMS)は、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとアクリルアミドのエン-チオール反応により合成する。スキーム1には、N,N-ジエチルアクリルアミドとの反応を示す。本研究で用いるPSQにはP-TMSを含んだ3成分で構成されており、構成主成分であるメチルトリメトキシシラン(MTMS)、還元基を有するトリエトキシシラン(TEOS)、P-TMSの3種類のアルコキシシランを加水分解・共縮合を行い、3元系PSQ溶液を調製する(図1)。この3元系PSQ溶液に所定



量の塩化金酸を加え、石英基板上のスピコートにより製膜し、熱処理することで金ナノ粒子が分散したハイブリッド薄膜を作製する。金ナノ粒子に由来するプラズモン吸収測定から、PSQ中で金ナノ粒子をin-situ合成できたことを確認する。この薄膜に、対物レンズで集光したブルーバイオレットレーザー( $405\text{nm}$ ,  $50\text{mW}$ ,  $100\text{ms pulse}$ )を直接描画して、マイクロパターンを作成し、その形状を評価する。

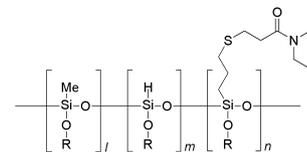


図1 3元系PSQ

### 4. 研究成果

金イオンの還元基としてヒドロシラン基を有するトリエトキシシランと金ナノ粒子の保護基となるP-TMS(スキーム1)を含んだPSQを合成を検討した。P-TMSは、アクリルアミドのアクリル二重結合へのメルカプトプロピルトリメトキシシランのチオール・エン反応で合成した。薄膜中の金含有量は、物性発現が可能である適量が好ましいので、金の仕込み量を制御する目的で、メチルトリメトキシシランを主成分とする3元系PSQ(図1)を開発した。ヒドロシラン基および保護基の両方を含まない場合は、安定なナノ粒子を生成しないことを確認した。金イオンに対してそれぞれの組成比を種々検討し、最大のプラズモン

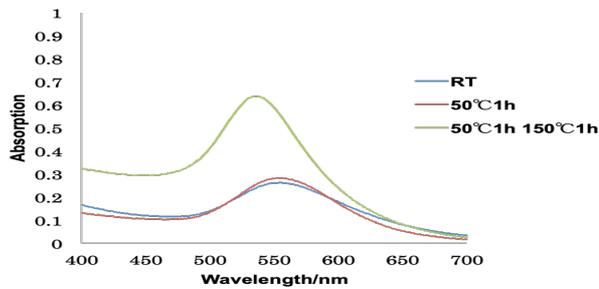


図2 処理温度によるプラズモン吸収の変化

吸収を得るための最適値を求めた。その結果、ヒドロシラン基：保護基：Au イオン = 3：1.5：5 (モル比) が効果的な組成比であることを見出した。また、加熱条件を2段階にすることが、金ナノ粒子形成に有効であることを確認した。室温から50°Cにおいては、Si-Hによる化学的な還元が起こり、続いて150°Cでの加熱で、熱還元が進行し、良好な金ナノ粒子が生成する。プラズモン吸収を図2に示す。図3に金イオンの含有量、処理温度の違いによるハイブリッド薄膜の着色の違いを示す。同じ金イオンの含有量でも、加熱温度により、プラズモン吸収は大きく異なり、2段階での加熱処理が効果的であることがわかった。加熱後は、ポリシルセスキ

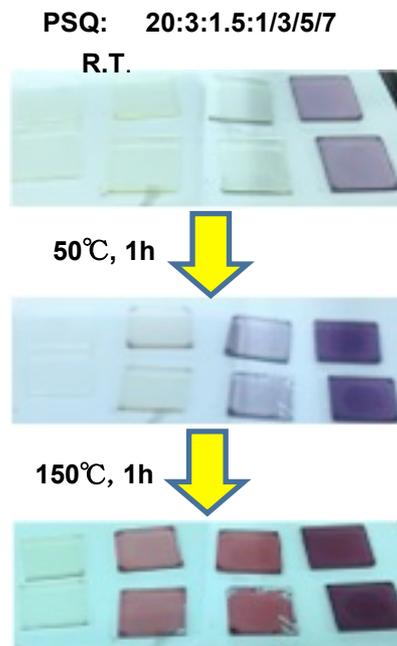


図3 処理温度の違いによる薄膜の色変化

オキサンとの縮合反応によるネットワーク構造が形成され、不溶化したハイブリッド薄膜が得られた。

レーザー光誘起によるナノ粒子分散ハイブリッド薄膜への直接描画によるパターン形成と局所的物性変化に関する研究を行うためのレーザー描画装置の作製を行った。ブルーバイオレット (BV) レーザー

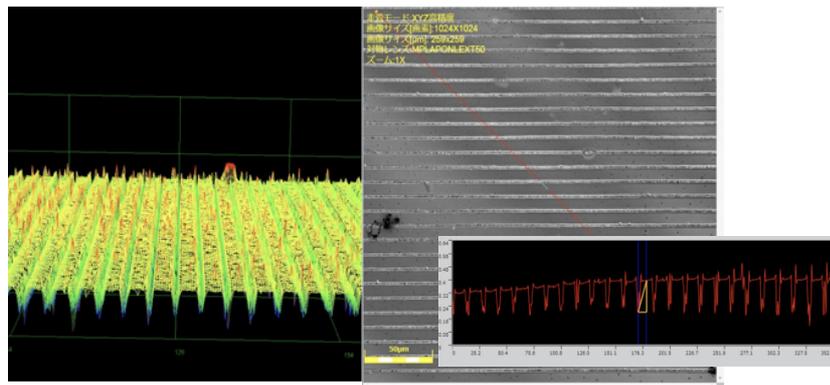


図4 レーザー顕微鏡で測定したレーザー描画パターン

波長は405nmで、集光用対物レンズに長焦点50倍のものを用いて、XYZステージ駆動をプログラムすることでL&Sやドットパターン描画を行った。金ナノ粒子を含んだPSQ薄膜を描画対象としてマイクロメートルサイズのパターン形成を検討した。金ナノ粒子のプラズモン吸収領域には、405nmが含まれているので、BVレーザーが吸収され、熱への変換が進行する。熱によるハイブリッド薄膜からのPSQ中の有機成分のアブレーションが起こっているものと想定できる。図4に示すように、BVレーザー照射後のレーザー顕微鏡測定でパターン深さを算出したところ、スピコートによる成膜後の膜厚が360nmで、描画パターン深さが196nmであった。よって、約50%の厚みがアブレーションしていると考えられる。

また、レーザー描画で作製したドットの可視光反射率が約1.5倍と高く、金ナノ粒子から金属粒への変換が起こっていると推察される。すなわち、PSQ中に固定化された金ナノ粒子がレーザー光を吸収し、高速高効率で熱エネルギーに変換することで、金ナノ粒子の溶解・融合が生じたものと考えられ、若干の導電性が生じていることも確認した。

金ナノ粒子含有ハイブリッドの熱重量分析の結果を図5に示す。300°Cと600°C付近の2箇所重量減少が見られた。300°C付近は、ハイブリッド薄膜の有機成分の分解と思われる、レーザー

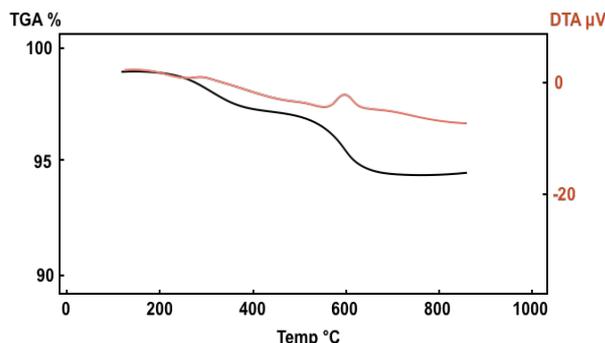


図5 金ナノ粒子含有PSQの熱重量分析

描画によるアブレーションはこれに相当すると考えられる。よって、レーザー光で発生する熱は、300℃以上であることが推定され、保護基などの比較的大きな有機基が分解したものと考えられる。600℃付近では、ケイ素原子に結合しているメチル基が分解脱離しているものと思われる。分解残渣は、金を含んだシリカであると推測される。また、300℃以上に熱処理した薄膜にレーザー照射しても、全くパターンを描くことができなかつたことから、アブレーション可能な有機物が存在していないことを意味している。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

1. 松川公洋, ナノ粒子ハイブリッド薄膜の光学特性, 日本画像学会誌, 査読有, 58, 2019, 131~137, DOI: 10.11370/isj.58.131
2. 松川公洋, 界面制御による有機無機ハイブリッドの創製と機能材料への展開, 査読有, 日本接着学会誌, 55, 2019, 81~87
3. Hideyuki Hatta, Yuhi Miyagawa, Takashi Nagase, Takashi Kobayashi, Takashi Hamada, Shuichi Murakami, Kimihiko Matsukawa, Hiroyoshi Naito, Determination of Interface-State Distributions in Polymer-Based Metal-Insulator-Semiconductor Capacitors by Impedance Spectroscopy, Applied Sciences, 査読有, 8, 2018, 1493~1493, DOI: 10.3390/app8091493
4. Daisuke Maeda, Kimihiko Matsukawa, Yasunari Kusaka, Yoshiro Kaneko, Preparation of a soluble polysilsesquioxane containing a macrocyclic structure and capture of palladium ions, Polymer Journal, 査読有, 51, 2018, 439~447, DOI: 10.1038/s41428-018-0151-6
5. Hiroaki Imoto, Shintaro Nishiyama, Takashi Yumura, Seiji Watase, Kimihiko Matsukawa, Kensuke Naka, Control of aurophilic interaction: conformations and electronic structures of one-dimensional supramolecular architectures, Dalton Transactions, 査読有, 46, 2017, 8077~8082, DOI: 10.1039/C7DT01383C
6. Shiori Takahashi, Shuhei Hotta, Akira Watanabe, Naokazu Idota, Kimihiko Matsukawa, Yoshiyuki Sugahara, Y. Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Oleyl Phosphate via Phase Transfer in the Toluene-Water System and Application of Modified Nanoparticles to Cyclo-Olefin- Polymer-Based Organic-Inorganic Hybrid Films Exhibiting High Refractive Indices, ACS Applied Materials & Interfaces, 査読有, 9, 2017, 1907-1912, DOI: 10.1021/acsami.6b13208
7. Satoshi Maeda, Masato Fujita, Naokazu Idota, Kimihiko Matsukawa, Yoshiyuki Sugahara, Preparation of Transparent Bulk TiO<sub>2</sub>/PMMA Hybrids with Improved Refractive Indices via an in Situ Polymerization Process Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Bearing PMMA Chains Grown by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, ACS Applied Materials & Interfaces, 査読有, 8, 2016, 34762-34769, DOI: 10.1021/acsami.6b10427
8. Hiroaki Imoto, Susumu Tanaka, Takuji Kato, Takashi Yumura, Seiji Watase, Kimihiko Matsukawa, Kensuke Naka, Molecular Shape Recognition by Using a Switchable Luminescent Nonporous Molecular Crystal, Organometallics, 査読有, 35, 2016, 3647-3650, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00614

〔学会発表〕(計22件)

1. 佐々木敦、榎本博行、吉山和秀、井本裕顕、中 建介、松川公洋、酸無水物で表面修飾したジルコニアナノ粒子分散体の調製とハイブリッド薄膜への応用、第67回高分子学会年次大会、2018
2. 松川公洋、佐々木 敦、榎本博行、吉山和秀、井本裕顕、中 建介、ノルボルネン誘導体で表面処理されたジルコニアナノ粒子分散体の調製とフレキシブルな高屈折率ハイブリッド薄膜への応用、第67回高分子討論会、2018
3. Kimihiko Matsukawa, Atsushi Sasaki, Hiroyuki Enomoto, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka, Preparation of high refractive index hybrid thin films by dispersing zirconia nanoparticles, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), 2018
4. Kimihiko Matsukawa, Preparation of Polysilsesquioxane Thin Films dispersing Metal Nanoparticles and Their Applications, US-Japan Hybrid Workshop, 2018
5. Kimihiko Matsukawa, Preparation of High Refractive Index Hybrid Thin Films Containing Zirconia Nanoparticles, 4th KU-NDSU Joint Symposium, 2018
6. 松川公洋、混ぜて創るハイブリッド光学材料、CSJ 化学フェスタ、2018
7. 前田大輔、松川公洋、日下康成、金子芳郎、デュアルサイト型シランカップリング剤のゾルゲル反応による大環状構造を有する可溶性ポリシルセスキオキサン合成、第65回高分子学会年次大会、2017
8. 松川公洋、佐々木 敦、山澤知恵子、御田村紘志、渡瀬星児、井本裕顕、中 建介、金ナノ粒子分散ポリシルセスキオキサン薄膜の調製とレーザー描画による局所物性変化、第66回高分子学会討論会、2017
9. 前田大輔、松川公洋、日下康成、金子芳郎、大環状構造を有する可溶性ポリシルセスキオキサンのゾルゲル合成と金属イオン捕捉、第66回高分子学会討論会、2017

10. 日下康成、浜前奈未、松川公洋、前田大輔、金子芳郎、特異な構造をもつシルセスキオキサン  
のNMR による構造解析、第66回高分子学会討論会、2017
11. 中村優志、小野凌平、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児、ポリシルセスキオキ  
サンにハイブリッド化したユーロピウム錯体の増感発光に及ぼす配位子の影響、第66回高  
分子学会討論会、2017
12. 松川公洋、ランダム型ポリシルセスキオキサンを用いた機能性有機無機ハイブリッド材料  
の開発、日本ゾルゲル学会 第15回討論会、2017
13. Kimihiro Matsukawa, Optical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Thin Films Using  
Phosphate-modified Titania Nanoparticles, The 19th International Sol-Gel Conference, 2017
14. Kimihiro Matsukawa, Recent Development of Photo-curing Organic-inorganic Hybrid Materials,  
RadTech China Annual Meeting 2017, 2017
15. Kimihiro Matsukawa, Preparation of Polysilsesquioxane Thin Films dispersing Metal Nanoparticles  
and Their Applications, NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and  
Polymers, 2017
16. Kimihiro Matsukawa, Atsushi Sasaki, Koji Mitamura, Seiji Watase, Kensuke Naka, Optical Hybrid  
Materials Containing Inorganic Nanoparticles, JSPM International Conference on Powder and  
Powder Metallurgy, 2017
17. Kimihiro Matsukawa, Atsushi Sasaki, Koji Mitamura, Seiji Watase, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka,  
Preparation of zirconia nanoparticle dispersion using dual-site silane coupling agents and their  
application to hybrid thin films, 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and  
Nanomaterials, 2016
18. Kimihiro Matsukawa, Atsushi Sasaki, Koji Mitamura, Seiji Watase, Preparation of Zirconia  
Nanoparticle Dispersions Using Dual-site Silane Coupling Agents and Their Applications,  
International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Blocks, 2016
19. Kimihiro Matsukawa, Optical Hybrid Materials Containing Inorganic Nanoparticles, 2nd  
KU-NDSU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymer, 2016
20. Kimihiro Matsukawa, Koji Nishio, Ikuto Urano, Daisuke Tohmori, Koji Mitamura, Seiji Watase,  
Self-healing Organic-inorganic Hybrid Coatings by Photo-crosslinking with Thiol-contained  
Polysilsesquioxane, RadTech Asia 2016, 2016
21. 松川公洋、ランダム型ポリシルセスキオキサンを基盤とする機能性ハイブリッド材料の開  
発、第65回高分子討論会、2016
22. 松川公洋、ジルコニアナノ粒子分散体を用いた元素ブロック高分子材料の創出、粉体粉末  
冶金協会平成28年度春季大会、2016

〔図書〕（計3件）

1. 松川公洋 他、シーエムシー出版、光機能性有機・高分子材料における新たな息吹、2019、  
333
2. Kimihiro Matsukawa 他、Springer, New Polymeric Materials Based on Element-Blocks, 2019, 444
3. 松川公洋 他、シーエムシー出版、ゾルゲルテクノロジーの最新動向、2017、416

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

名称：エポキシ硬化用化合物及びエポキシ樹脂組成物

発明者：中 建介、松川公洋、川崎徳明、池下真二、竹綱啓尚

権利者：京都工芸繊維大学、堺化学工業

種類：特許

番号：特願 2019-065899

出願年：2019 年

国内外の別： 国内

名称：熱伝導性粒子充填ファイバー

発明者：吉山和秀、中 建介、松川公洋

権利者：関東電化工業、京都工芸繊維大学

種類：特許

番号：特願2017-163218

出願年：2017 年

国内外の別： 国内

名称：無機充填材の表面処理方法

発明者：松川公洋、渡瀬 星児、御田村紘 志、吉山和秀

権利者：大阪市立工業研究所、関東電化工業

種類：特許

番号：特願2016-099858

出願年：2016 年  
国内外の別： 国内

○取得状況（計 3 件）

名称：Composition for resin surface roughening  
発明者：西岡聖司、前田宗輝、石倉 圭、松川公洋、柏木行康、斉藤大志  
権利者：大阪市立工業研究所、住友精化  
種類：特許  
番号：US20180371197A1  
取得年：2019 年  
国内外の別： 国外

名称：Metal oxide dispersion, polymerizable composition comprising the metal oxide dispersion, and polymer thereof  
発明者：松川公洋、渡瀬星児、平田 学  
権利者：大阪市立工業研究所、大八化学工業  
種類：特許  
番号：US9890264B2  
取得年：2018 年  
国内外の別： 国外

名称：Method for producing thin film having high refractive index and high transparency, and thin film produced by the method and polymer thereof  
発明者：松川公洋、渡瀬星児、御田村紘志、平田 学  
権利者：大阪市立工業研究所、大八化学工業  
種類：特許  
番号：US9845394B2  
取得年：2017 年  
国内外の別： 国外

#### 6. 研究組織

研究分担者氏名：中 建介  
ローマ字氏名：Kensuke Naka  
所属研究機関名：京都工芸繊維大学  
部局名：分子化学系  
職名：教授  
研究者番号（8桁）： 90416321

研究分担者氏名：渡瀬星児  
ローマ字氏名：Seiji Watase  
所属研究機関名：地方独立行政法人 大阪産業技術研究所  
部局名：森ノ宮センター 電子材料研究部  
職名：教授研究主任  
研究者番号（8桁）： 60416336