科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年 5月 21日現在

研究種目:若手研究 (B) 研究期間:2007 ~ 2008

課題番号:19710094

研究課題名(和文) 2色2レーザー照射による三次元金属ナノ粒子アレイ作成技術の研究

研究課題名(英文) Three-dimensional fabrication of metal nanoparticles array using the two-color two-laser beams

研究代表者

坂本 雅典 (SAKAMOTO MASANORI) 大阪大学·産業科学研究所·特任助教

研究者番号:60419463

研究成果の概要:

三次元加工は電子機器の機能向上のためには欠くことのできない重要な技術と考えられている。本研究においては、独自の原理に基づく三次元光加工技術を開発した。この技術は2つの異なる波長のレーザーの交点において特殊な光化学反応を起こし、金属ナノ粒子を形成するというものである。交点を動かすことによって媒体中に金属ナノ粒子を作製することができる他、レーザー強度を調整することにより、空孔やトンネルを作製することができる。

交付額

(金額単位:円)

			(亚城十四・11)
	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	3, 100, 000	0	3, 100, 000
2008年度	400, 000	120, 000	520, 000
年度			
年度			
年度			
総計	3, 500, 000	120, 000	3, 620, 000

研究分野:複合新領域

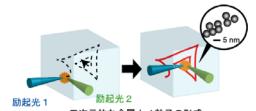
科研費の分科・細目:ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンスキーワード:金属ナノ粒子、三次元加工、2色2レーザー、ソフトマテリアル

1. 研究開始当初の背景

数ナノから数十ナノメートルサイズの金属微粒子である金属ナノ粒子は、特殊な性質を示すため、様々な用途への応用が検討されている。特に、その電気伝導性を利用した極微細配線に関する研究は、電子機器のさらなる小型化、軽量化、高機能化の鍵を握るといわれており、大きな注目を集めている。

申請者は独自の三次元光加工技術の研究を進め、波長の異なる2つのレーザーを用いて媒体中に金属ナノ粒子を三次元的に作製する技術の開発を提案した。具体的には、前

駆体および金属イオンを含む媒体に波長の 異なる2つのレーザー光を照射し、その交点



三次元的な金属ナノ粒子の形成 つの卑なる波長のレーザー(

図1.2つの異なる波長のレーザー(励起光 1および2)を用いた三次元加工。 で誘起される光化学反応を利用して金属ナノ粒子を作製するものである(図 1)。交点を動かすことによって三次元空間に自在に金属ナノ粒子を作製し、配線を行うことができる。

2. 研究の目的

携帯電話や携帯情報端末に象徴されるように、現代社会における電子機器の高機能化、小型、軽量化の要求はますます高まっており、同時にその内部に使用される電子回路についても高密度化、小型、軽量化が急激に進んでいる。三次元化は、電子機器の高機能化、小型、軽量化を推進していく上で欠くことのできない重要な技術と考えられている。

光によって直接的に三次元構造を形成する技術は、高価なフォトマスクや手間のかかる過程を伴わずに複雑な形状の加工を行うことが可能なため、さまざまな用途への応用が期待されている。

本研究においては従来の三次元加工方法とは異なる独自の技術である2色2レーザー加工技術の開発を行った。また、技術開発と平行して光化学反応や、媒体中での金属ナノ粒子の形成過程に関する基礎的な研究を行い、これらのデータに基づいた光加工技術の高効率化を目指した。

申請者の提案する2色2レーザー加工技術は、2つのレーザーを交差させるという特徴により、光損傷を受けやすい媒体内での加工が可能な点や、加工領域をレーザーの交差領域により調整できる等の従来の方法にはない利点を持つ。このため、従来法では困難であった様々な三次元光加工が可能となることが期待される。

3. 研究の方法

三次元光加工は、研究期間中に開発した2色2レーザー導入加工装置を用いて行った(図2)。加工装置の光源としては連続発振レーザーを用いた。サンプル内部で交点を結ぶように紫外および可視レーザーを照射し、サンプルを固定したステージをコンピューター制御により移動させることにより交点を動かし、三次元加工を行った。ステージ上部に設置した光学顕微鏡により交点での反応の観察を行った。

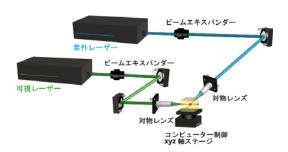


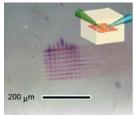
図2.2色2レーザー三次元加工装置。

2色2レーザーに誘起される光化学反応の過程の研究は、2色2レーザーフラッシュフォトリシスにより行った。この手法は、2つの異なる波長のパルスレーザーをタイミングをずらして照射し、第1レーザー照射で励起状態もしくは中間体を作製し、続く第2レーザーの照射でそれらをさらに励起するというものである。最低励起状態の分子や中間体はそれぞれ固有の吸収と寿命を持つため、2つのレーザーの照射間隔および波長を変えることによってそれらを選択的に励起し、高励起状態や中間体の励起状態を詳細に調査することができた。

4. 研究成果

2色2レーザー導入加工装置を開発し、実際にポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリルレート等の樹脂中において三次元的に金属ナノ粒子を作製することに成功した(図3)。2色2レーザーの照射により媒体中に自在に金属ナノ粒子を作製することができることを確認した他、レーザー強度を調整することにより、樹脂中に空孔やトンネルを作製することができることを発見した。一連の研究成果から、2色2レーザーを用いることにより、従来法では困難であった様々な光加工が可能となることが示された。

これらの成果は、国内では読売、日経、朝日、日刊工業等の新聞各紙で取り上げられるなどの大きな反響をよんだ。同時に国際的な企業コンサルタント会社である Frost & Sullivan で注目の最新技術として取り上げられ、産業的な見地からも価値のある技術であることが示唆された。また、米国の学会誌である MRS Bulletin や、Nature Publishing Group により運営されるインターネット上の論文紹介サイトである NPG Asia Material 等で紹介される等、学術的にも高く評価された。



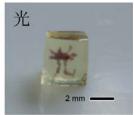


図3.2色2レーザーによって高分子媒体(ポリ酢酸ビニル)中に作製された金ナノ粒子によって描かれた網目構造(線幅は約5マイクロメートル)と「光」の文字。

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 13件)

- ①. <u>M. Sakamoto</u>, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, Two-laser-guided Three-dimensional Microfabrication and Processing in Flexible Polymer Matrix, *Adv. Mater.*, 20, 3427-3432, 2008. 查読有
- ②. <u>M. Sakamoto</u>, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, Three-Dimensional Writing of Copper Nanoparticles in a Polymer Matrix with Two-Color Laser Beams, *Chem. Mater.*, 20, 2060-2062, 2008. 查読有
- ③ . M. Yamaji, X. Cai, <u>M. Sakamoto</u>, M. Fujitsuka, and T. Majima, Photodecomposition Profiles of β-Bond Cleavage of Phenylphenacyl Derivatives in the Higher Triplet Excited States during Stepwise Two-Color Two-Laser Flash Photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 112, 11306-11311, 2008. 查読有
- ④. <u>M. Sakamoto</u>, S. S. Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima, Reversible Intramolecular Triplet-Triplet Energy Transfer in Benzophenone-N-Methylphthalimide Dyad, *J. Phys. Chem. A*, 112, 1403-1407, 2008. 查読有
- ⑤ . X. Cai, M. Yamaji, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, The C-O bond dissociation of naphthoxymethyl compounds in the higher triplet excited state using two-color two-laser flash photolysis, *Chem. Phys. Lett.*, 443, 248-252, 2007. 查読有
- ⑥. <u>M. Sakamoto</u>, T. Tachikawa, Sung Sik Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima, Fabrication of Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles-Poly(Vinyl alcohol) Thin Film Nanocomposite: New Coordination Method using the Ni(II)-Nitrilotriacetic acid Complex Formation, *ChemPhysChem*, 8, 1701-1706, 2007. 查読有
- ⑦. M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, Photochemical Formation of Au/Cu Bimetallic Nanoparticles with Different Shapes and Sizes in a PVA Film, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 857-862, 2007. 查読有
- ® . X. Cai, <u>M. Sakamoto</u>, M. Yamaji, M. Fujitsuka, and T. Majima, C-O-Bond Cleavage of Esters with a Naphthyl Group in the Higher Triplet Excited State During Two-Color

- Two-Laser Flash Photolysis, *Chem. Eur. J.*, 13, 3143-3149, 2007. 查読有
- ⑨. <u>M. Sakamoto</u>, S. S. Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima, Design of Cyclic Reaction Driven by Two-Color Two-Photon Excitation, *J. Phys. Chem. C*, 111, 6917-6919, 2007. 查読有
- ⑩. Y. Oseki, M. Fujitsuka, <u>M. Sakamoto</u>, X. Cai, and T. Majima, Energy Levels of Oligothiophenes in the Higher Excited Triplet States, *J. Phys. Chem. C*, 111, 1024-1028, 2007. 查読有
- ①. Y. Oseki, M. Fujitsuka, M. Sakamoto, A. Sugimoto, and T. Majima, Triplet Energy Transfer via Higher Triplet Excited State during Stepwise Two-Color Two-Laser Irradiation, J. Phys. Chem. A, 111, 9781-9788, 2007. 查読有
- ②. X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, One-Electron Oxidation of Alcohols by the 1,3,5-Trimethoxybenzene Radical Cation in the Excited State during Two-Color Two-Laser Flash Photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 111, 1788-1791, 2007. 查読有
- ⑬. <u>M. Sakamoto</u>, X. Cai, S. S. Kim, M. Fujitsuka, and T. Majima, Intermolecular Electron Transfer from Excited Benzophenone Ketyl Radical, *J. Phys. Chem. A*, 111, 223-229, 2007. 查読有

[学会発表] (計 6 件)

- ①. M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, "Three-dimensional writing of metal nanoparticles in a polymer matrix with two-color laser beams", ACS natinal meeting 2008 fall, Philadelphia, August (2008).
- ②. <u>坂本雅典</u>・立川貴士・藤塚守・真嶋哲朗, "2色2レーザーによるフレキシブル材料の三次元マイクロ加工"、光化学討論会,大阪,9月11~13日(2008).
- ③. <u>坂本雅典</u>・立川貴士・藤塚守・真嶋哲朗, "マルチカラーレーザーを用いた金属ナノ粒 子の三次元位置特異的生成技術"、日本化学会 春季年会,東京,3月26~30日 (2008).
- ④. <u>坂本雅典</u>・金成植・藤塚守・真嶋哲朗,"2 色2光子反応を用いた還元サイクルの構築"、 光化学討論会 信州大学松本キャンパス,9 月26~28日 (2007).
- ⑤. 坂本雅典・立川 貴士・藤塚守・真嶋哲

朗,"光化学的手法をもちいたポリビニルアルコール薄膜中での金/銅複合ナノ粒子の作製"、 光化学討論会 信州大学松本キャンパス,9 月 26~28 日(2007).

⑥. <u>坂本雅典</u>・藤塚守・真嶋哲朗, "2色2 レーザーを用いたポリビニルアルコール薄 膜中における金ナノ粒子作製法の開発"、日本 化学会春季年会, 関大千里山キャンパス, 3月 25~28日(2007).

[産業財産権]

○出願状況(計 4 件)

(1).

名称:金属クラスターの作製方法

発明者:真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤

塚守

種類:特許

番号:特願 2008-276335. 出願年月日: H20(2008) 10.28.

国内外の別:国内

2.

名称:レーザー3次元光加工

発明者:真嶋哲朗、坂本雅典、立川貴士、藤

塚守

種類:特許

番号:特願 2008-161367. 出願年月日: H20(2008) 6.20.

国内外の別:国内

③.

名称:修飾金属ナノ粒子およびその製造方法 発明者:真嶋哲朗、坂本雅典、藤塚守

種類:特許

番号:特願 2007-095031 出願年月日:H19(2007) 3.30.

国内外の別:国内

4.

名称:媒体中に金属ナノ粒子を形成する方法 発明者:真嶋哲朗、坂本雅典、藤塚守

種類:特許

番号:特願 2007-28166. 出願年月日: H19(2007) 2.7.

国内外の別:国内

[その他]

総説等

①. <u>坂本雅典</u>、真嶋哲朗 2色2レーザーによる三次元加工 生産と技術 2009, 61(1), 55-61. ((社) 生産技 術振興協会)

2. M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima,

Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism, *J. Photochem. Photobiol. C* 2009, 10, 33-56.

③. 坂本雅典、真嶋哲朗

光を用いた金属ナノ粒子/高分子複合材料の 作製

Polyfile 2008, 45(538), 28-31. 12.22 発行((株) 大成社)

Research highlight

- ①. Selected as the interesting research in MRS Bulletin, 33 (May08) (2008).
- M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Chem. Mater.*, 20, 2060-2062, 2008.
- $\ \ \,$ $\ \ \,$ Introduced in the High-Tech Materials alert of Frost & Sullivan, on September, 2008.
- M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Adv. Mater.*, 20, 3427-3432, 2008.
- ③ . Selected for highlighting in NPG Asia Materials website, a new online journal that highlights the best research published in the field of materials science by researchers in the Asia-Pacific region on December 3rd, 2008. www.asia-materials.com
- M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Adv. Mater.*, 20, 3427-3432, 2008.
- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

坂本 雅典 (SAKAMOTO MASANORI) 大阪大学·産業科学研究所·特任助教

研究者番号:60419463

(2)研究分担者 該当無し

(3)連携研究者 該当無し