

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02474

研究課題名(和文)フェムト秒レーザー液中還元に基づく微粒子集積固化現象の解明と制御指針の構築

研究課題名(英文) Mechanism study of nanoparticle assembly based on femtosecond laser multi-photon reduction

研究代表者

西山 宏昭 (Nishiyama, Hiroaki)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80403153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：従来マイクロ配線は、リソグラフィやエッチングなどの廃液の多い工程を経て作製するか、インクジェットで廃液は少ないが微細ではない配線を作る 경우가多い。これに対して、我々は、光照射だけで多様な機能性材料についてマイクロ配線を形成する手法を開発している。この手法はレーザー集光部で起こる特異現象の発見に端を発しており、本研究ではこの手法の高度化を目指し、なぜそのような現象が起こるのかについて調べた。高速度カメラでの集光部の詳細な観察と伝熱解析は我々の提案機構の妥当性を指示していた。集光部では大きな時間差を有する2つの現象が進行しており、それに基づきプロセスを大幅に高速化する新手法へと展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果の学術的意義として、従来のレーザー直接描画手法の原理的課題ともされてきた適用材料の制限を克服し得る特異現象について、集光部で起こる光化学反応とそれを起点として誘起される流体现象の関係を明らかにした。いずれか一方だけの現象はこれまでも多く報告されており、ある意味で事前に現象を予測することも可能だが、この複合現象は当初、機構の推定が二転三転して解明には時間を要した。ただ、この機構解明を通して、廃液がほぼなく光照射だけで、多様な機能性材料についてマイクロ配線を高速で描く手法を開発することができ、これは脱炭素や効率的なエネルギー利用に役立つといった社会的意義に繋がったと考える。

研究成果の概要(英文)：In conventional micropatterns have been fabricated by several processes such as lithography and etching, which generate a large amount of waste liquid, or by inkjet printing, which produces a small amount of waste liquid but is not so fine. On the other hand, we have developed a direct photofabrication process for functional materials only by light irradiation. This process is based on the findings of unique phenomenon that occurs in the laser focus. In this study, we investigated this phenomenon to understand the mechanism. Detailed observation with high-speed camera and heat transfer simulation indicated the validity of our proposed physical mechanism model. Two phenomena with large time difference proceeded during the laser writing. From this understanding the mechanism, we newly developed another laser writing process with high efficiency.

研究分野：レーザー工学

キーワード：超短パルスレーザー ナノ材料 光熱変換 レーザー描画

### 1. 研究開始当初の背景

レーザー直接描画プロセスは集光部の走査によってマイクロパターンを形成する付加製造型プロセスであり、リソグラフィや成膜/エッチングなどの真空工程が必須の半導体製造プロセスに比べてシンプルで環境負荷も小さい。これまでに、感光性樹脂や金属ナノインクなどを用いた誘電体や導電性パターン形成の他、それらを用いたフォトニクスやエレクトロニクス応用などが報告されている。これら直接描画手法では、集光部で起こる光重合や光焼結、光炭化、光酸化、光還元などが用いられてきたが、レーザー直接描画手法は有用であるが、現在に至るまで大きな問題を抱え続けてきた。それは、プロセスの適用が感光性材料に限定されており、対象材料には適切な光吸収特性とその後の光化学的/物理的反応経路が必須であることだ。世の中にある大半の機能性材料は非感光性であるため、実際には、レーザー描画手法の適用可能範囲は非常に狭い。非常に高いピーク強度を持つ超短レーザーパルスを集光すれば非感光性材料の改質的加工を行うことは可能だが高いエネルギーが必要であり、付加製造的加工は、現在なお非常に困難である。

そのような中、我々は、超短パルスレーザー駆動光還元反応を起点とした微粒子集積固化現象を発見し、同現象を用いた超広域材料選択性を備えたレーザー直接描画プロセスの開発を行っている。ナノ粒子が分散した金属イオン含有溶液に、低強度の超短パルスレーザーを照射すると集光部では金属の析出とその周囲へのナノ粒子集積層の形成が起こる。この現象を用いることで、代表的な非感光性材料であっても低強度光でのパターン描画が可能であった。このことは、感光性に制限されない汎用的光パターンング実現の可能性を示唆している。しかしながら、同現象は溶液中の微小空間で起こる特異現象であり、その機構は仮説を構築しながらも未解明であった。プロセスの高度化やその適用性、限界を明らかにしていく上で、その特性評価と機構解明は必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究では、この超短パルスレーザー駆動集積固化現象の機構解明とその制御指針の獲得を目的とする。低真空下において微粉末を音速以上で基材に衝突させると、衝撃固化現象が起こり緻密な微粒子層が形成される。仮に、集光部で二光子還元反応に起因した金属析出が起こり、後続パルスによるアブレーションによってキャビテーションバブルが発生した場合、その急激なバブル膨張収縮によって上記衝撃固化と類似の固化現象が生じる可能性があると考えられる。また、集光部でアブレーションは生じず、熱バブルが生じた場合、表面温度勾配に由来した対流が生じ得る。ただし、実験的に得られているレーザー走査速度を考えれば、極めて高い流速が生じたことになる。これらを2つの可能性を念頭に、レーザー集積固化プロセスの実験パラメータの影響評価およびレーザー集光部の直接観察を中心に研究を進める。

### 3. 研究の方法

光源として近赤外波長でのフェムト秒パルスレーザーを用いた。中心波長は780 nmである。図1は、照射光学系を模式的に示しており、それぞれ集光部でのステージシステムを配置し照射パラメータを制御して描画を行った。超短パルスレーザー駆動集積固化プロセス中の集光部を多方向から高速度カメラで観察し周辺流体の直接観察を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 近赤外フェムト秒レーザー集積固化特性の評価[1]

SiO<sub>2</sub>粒子、TiO<sub>2</sub>粒子、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を分散したAgNO<sub>3</sub>溶液に、低強度フェムト秒レーザーパルスを集光し連続的走査を行った。走査方向に沿って付加製造的にパターンが生成された。その線幅は平均レーザー出力に連動して単調に増加し、30 mWのとき、最大で11.3 μmにも達した。これは回折限界2 μmの6倍近い。TiO<sub>2</sub>ナノ粒子が分散したAgNO<sub>3</sub>溶液で描いたラインについて、集束イオンビームで超薄切片を作製し透過型電子顕微鏡で断面観察を行った

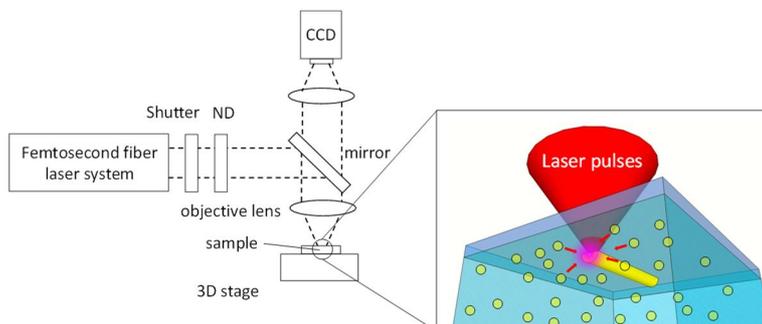


図1 超短パルスレーザー照射光学系

ところ、断面は階層化しており 2  $\mu\text{m}$  径ほどのボイドを含む Ag ベースコアがあり、その上に厚さ 2  $\mu\text{m}$  ほどの粒子層が形成されていた。粒子の径は 20 nm ほどであった。また、この断面観察試料について、エネルギー分散型 X 線分光法による組成分析を行ったところ、コア部では高濃度の Ag が検出された一方で、粒子層にはほとんど含まれなかった。粒子層およびコア部からは Ti および O 由来の信号が強く検出された。コア径は集光スポットに近い 2  $\mu\text{m}$  ほどであり、粒子層とコアの間には比較的明瞭な組成差があり境界線が観察された。この組成差による境界線の存在は、コアと粒子層が異なる機構によって形成されたことを強く示唆している。また、Ag ベースコア部のサイズが集光径に近いことから、コアは二光子還元反応によって形成されたと考えられるが、一方で粒子層は明らかに集光スポット外にあり、また、比較的急峻な組成差が形成されたことから熱拡散による階層化でもない。粒子層内および溶液分散下での平均粒子間距離を比較したところ、60 倍以上の粒子濃度の濃縮が起きており、これらの結果から、Ag ベースコアは集光スポット内での光析出反応によって形成されたが、粒子層は少なくとも集光スポット体積を大きく超えるスポット外空間からコア上に集積および堆積されて生じたと推定された。この集積の起源については集光部の直接観察によって明らかにする。

## (2) レーザー集光部での対流観察 [2]

超短パルスレーザー駆動集積固化プロセスにおける集光部近傍の直接観察を行った。粒径 2  $\mu\text{m}$  のポリスチレンビーズを  $\text{AgNO}_3$  溶液に分散した溶液について、集光部を四方向からその場直接観察、および、その周辺対流の可視化を行った。超短パルスレーザー二光子還元を起点とした集積固化現象において、集光部で生じていた 10  $\mu\text{m}$  径ほどのバブルが、本研究で初めて観察された。また、集光部の走査方向に沿って Ag ラインが形成されていく様子が見られた。周辺では、衝撃波を反映した流体挙動は見られず、むしろ、レーザー走査方向に対して、後方から集光部に流入した後、前方に流出される強力な対流が観察された。この対流発生は、定性的には、熱バブルが生じた際の挙動に近いものであったが、当初予想しなかった非対称性と傾斜軸を持つことが明らかとなった。推定機構と観察結果を比較検証することで、この傾斜は一義的にはバブル表面温度勾配から理解し得ることを示した。また、高速度カメラでの流速評価と解析式から、バブル表面の温度差を概算しながら見積もることに成功した。集光部の走査方向に対して、平行と直交方向で流れ方向の対称性や流速が大きく異なり、これらの観察および画像解析からマランゴニ力を算出し、集光部近傍で生じる場の異方性を定量的に評価した。本研究を通して、集光部で生じる多段階の現象を概ね統一的に理解し得る物理的描像を得ることに成功した。今後、後継プロジェクトで、まだ残る提案集積機構で解釈が難しいいくつかの現象についてその解明に取り組む予定である。

## (3) 形成機構に基づいたプロセス分離 [3]

超短パルスレーザー駆動集積固化現象の機構に基づけばプロセス分離が可能と推定される。そこで、2 段階プロセスへの分離の可否を検証した。プロセス分離は可能であり、このことは上記の推定機構の妥当性を強く支持していた。この分離プロセスは応用上の有用性が高く、量子ナノ材料でのレーザー直接描画などにも成功するとともに特許出願も行った。今後、後継プロジェクトでこの分離プロセスの高度化を含めて研究を進めていく。

## 参考文献

- [1] H. Nishiyama, et al., Scientific Reports,9(2019)14310.
- [2] 西山宏昭, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 2023/3/18
- [3] 西山宏昭, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 2023/3/18

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 西山宏昭	4. 巻 51
2. 論文標題 レーザー二光子還元反応を起点とした機能性微粒子 の集積体形成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 75-79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Nishiyama, S. Odashima, S. Asoh	4. 巻 28
2. 論文標題 Femtosecond laser writing of plasmonic nanoparticles inside PNIPAM microgels for light-driven 3D soft actuators	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 26470-26480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.399440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 K. Mizuguchi, Y. Nagano, H. Nishiyama, H. Onoe, and M. Terakawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Multiphoton photoreduction for dual-wavelength-light-driven shrinkage and actuation in hydrogel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optical Materials Express	6. 最初と最後の頁 1931-1940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OME.399874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 H. Nishiyama, K. Umetsu, K. Kaito	4. 巻 9
2. 論文標題 Versatile direct laser writing of non-photosensitive materials using multi-photon reduction-based assembly of nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 14310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-50630-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 H. Nishiyama
2. 発表標題 Nonlinear light-based controls of bottom-up assembly toward direct laser writing beyond material limitation
3. 学会等名 理研光量子工学研究センター71st RAP seminar (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西山宏昭, 阿相克
2. 発表標題 フェムト秒レーザー照射によるマイクロゲル内への位置選択的Agナノ粒子導入と 光駆動変形特性
3. 学会等名 バイオオプティクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Nishiyama, S. Nara
2. 発表標題 Femtosecond laser direct writing of layered pure hydroxyapatite based on nanoparticle assembly
3. 学会等名 MNC2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Nishiyama, K. Kimura, K. Umetsu
2. 発表標題 Direct laser writing of non-photosensitive materials using femtosecond laser microbubble-based assembly
3. 学会等名 LPM2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Omori, K. Umetsu, K. Kimura, H. Nishiyama
2. 発表標題 Versatile direct laser writing of non-photosensitive materials using multi-photon reduction-based assembly
3. 学会等名 The 8 th International Conference on Smart Systems Engineering ( 国際学会 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Takahashi, N. Chizawa, K. Ikeda, H. Nishiyama
2. 発表標題 Optical property controls of DUV plasmon using microactuated diaphragms
3. 学会等名 The 8 th International Conference on Smart Systems Engineering ( 国際学会 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Nakajima, W. Tabata, S. Odasima, A. Abe, H. Nishiyama
2. 発表標題 NIR-driven deformation of PNIPAM microgels using plasmonic focusing effects
3. 学会等名 The 8 th International Conference on Smart Systems Engineering ( 国際学会 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山宏昭
2. 発表標題 材料感光性に制限されないバブル駆動レーザー微細描画プロセス
3. 学会等名 第41回レーザー学会年次大会 ( 招待講演 )
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西山宏昭
2. 発表標題 レーザー多光子還元を起点とした光機能性微粒子の集積固化と素子応用
3. 学会等名 第40回レーザー学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西山宏昭
2. 発表標題 レーザー多光子還元を起点とした機能性微粒子の集積体形成
3. 学会等名 第16回バイオオプティクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本春加，西山宏昭
2. 発表標題 液中フェムト秒レーザー照射されたAgマイクロドットのナノ粒子集積特性の評価
3. 学会等名 応用物理学会東北支部講演会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奈良尚悟，馮忠剛，西山宏昭
2. 発表標題 液中フェムト秒レーザー照射によるハイドロキシアパタイト微粒子の集積固化
3. 学会等名 応用物理学会東北支部講演会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山宏昭, 沼田洸, 青山昌央
2. 発表標題 フェムト秒レーザー粒子集積プロセスにおける 集光部近傍の伝熱解析
3. 学会等名 第70回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西山 宏昭, 松本 春加, 大森 隆史
2. 発表標題 二段階フェムト秒レーザー照射による 非感光性粒子集積体のライン描画
3. 学会等名 第70回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西山宏昭, 奈良尚悟
2. 発表標題 二光子還元反応を起点としたレーザー集積固化プロセスにおける周辺対流の直接観察
3. 学会等名 第83回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 レーザー照射による複合体の製造方法及び複合体	発明者 西山宏昭, 松本春加	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/005217	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 レーザー照射による複合配線の製造方法及び複合配線	発明者 西山宏昭, 松本春加	権利者 山形大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-019324	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------