

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360301

研究課題名(和文)自己組織化金属ナノ粒子膜へのレーザー光照射によるナノテクスチャ形成と表面機能化

研究課題名(英文)Formation of nano-texture and surface functionalization by laser irradiation to self-organized metal nanoparticle film

研究代表者

渡辺 明(Watanabe, Akira)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40182901

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、レーザープロセッシングというトップダウン的な手法に、金属ナノ粒子/有機分子ハイブリッド材料の自己組織化構造形成というボトムアップ的な手法を導入することによって、金属表面へのテクスチャ構造形成と表面機能化のための新手法を開拓することを目的とした。金属ナノ粒子とPOSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) とハイブリッド膜で形成される自己組織化構造にレーザー光を照射・走査することにより、微細ナノテクスチャ構造を有する金属表面を形成した。銀ナノ粒子からなるマクロポア構造を有する薄膜は、疎水性表面や表面増強ラマン散乱センサー基板としての機能を示した。

研究成果の概要(英文)：The development of the metal surface texturing and the surface functionalization based on the combination of the top-down method using laser processing with the self-organization in a metal nanoparticle/organic molecule hybrid film was aimed in this study. A hybrid film with a self-organization structure was prepared by spin-coating on a substrate from the mixture solution of metal nanoparticle and POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) molecule. The metal surface with a micro-texture was formed by laser beam irradiation and the scanning. A film surface with a macropore structure consisting of silver nanoparticles showed the hydrophobicity and the application possibility of a sensor substrate for surface enhanced Raman scattering: (SERS).

研究分野：材料科学

キーワード：レーザープロセッシング 金属ナノ粒子 有機無機ハイブリッド 微細表面テクスチャ 自己組織化構造

### 1. 研究開始当初の背景

これまでに行ってきた研究においては、金属ナノ粒子分散膜へのレーザー直接描画法の適用によって、レーザー照射部のレーザーシンタリング(焼成)によってサブマイクロレベルの分解能での金属微細構造の形成が可能であることを報告してきた。しかし、さらに微小なナノサイズのパターンの形成を行うためには、金属ナノ粒子を用いたレーザー直接描画法というトップダウン法の適用だけでは難しい面があり、新たな手法を開拓することが必要であった。そこで本研究では、前駆体膜の自己組織化現象とレーザー直接描画法とを組み合わせることによって、レーザー照射による金属膜表面への新たなテクスチャ形成法についての検討を行った。

### 2. 研究の目的

本研究では、レーザー描画・加工というトップダウン的な手法に、金属ナノ粒子/有機分子ハイブリッド材料の自己組織化構造形成というボトムアップ的な手法を導入することによって、金属表面へのテクスチャ構造形成と表面機能化のための新手法を開拓することを目的とした。これにより、微細テクスチャ構造を有する金属表面を形成し、その機能に関する検討を行った。

### 3. 研究の方法

有機基で修飾された銀(Ag)や金(Au)等の金属ナノ粒子(粒径約4nm)と種々の有機置換基を有するPOSSとをトルエン溶媒中で混合し、基板の上にスピコート製膜することによって、金属ナノ粒子・POSSナノテクスチャ構造を有する前駆体膜を形成した。これらに、CWおよびパルスレーザー光を照射・走査することにより、ナノテクスチャ構造を有する金属薄膜表面を形成した。金属薄膜表面のテクスチャのモルフォロジー観察は、共焦点レーザー顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)によって行い、構造解析に関しては、顕微ラマン分光装置、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)および紫外可視近赤外分光光度計によって行った。

### 4. 研究成果

POSSは図1に示したような、かご状のSi-O-Si構造と有機側鎖から成る化学構造を有している。

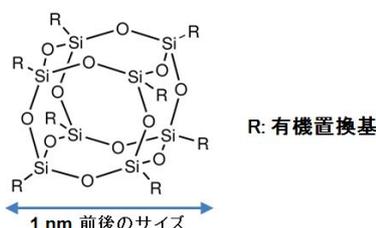


図1. POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) の化学構造

本研究において、金属ナノ粒子との会合体形成のための分子としてPOSSを選んだ理由の一つとして、POSSの耐熱性の高さがある。金属ナノ粒子の金属連続相形成温度は、300前後であり、熱分解性が高い有機化合物の場合には金属連続相形成前に自己組織化構造が乱れてしまうが、耐熱性の高いPOSSでは加熱過程での構造変化が低減されると考えられる。

図2には、種々の有機側鎖を有するPOSSとAgナノ粒子とのハイブリッドが形成する特異な自己組織化構造の光学顕微鏡写真を示した。POSSの8個の置換基すべてがビニル基であるオクタビニルPOSS(OV-POSS)やシクロヘキシル基であるオクタシクロヘキシルPOSS(OC-POSS)のような、剛直な対称構造を有したPOSSのハイブリッドの場合には、直鎖状に伸びる置換基が交差した植物のシダ状の自己組織化構造の形成が確認された。これに対して、POSSの7個の有機置換基がイソプロピル基で、残りの一つがビニル基やアリール基であるような非対称構造を有するPOSSの場合には、分岐構造の非対

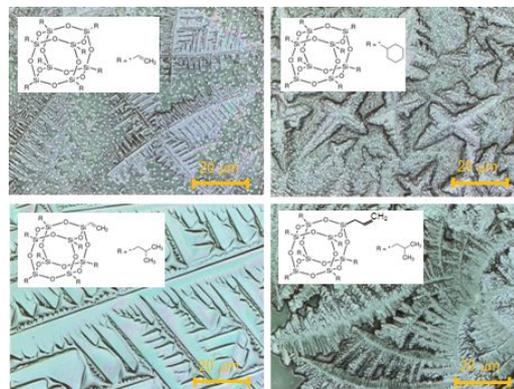


図2. 種々の有機側鎖を有するPOSSと銀ナノ粒子とのハイブリッド膜が形成する様々な自己組織化構造の光学顕微鏡写真.

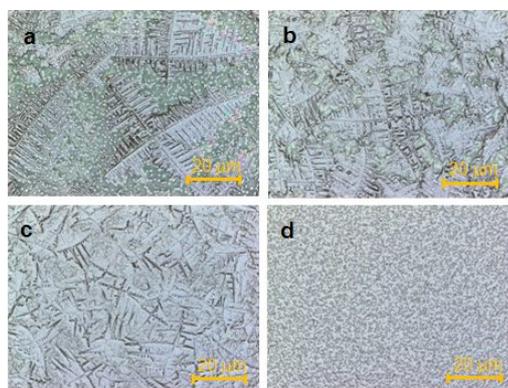


図3. POSSと銀ナノ粒子とのハイブリッド膜が形成する自己組織化構造における組成依存性. POSS組成; (a) 41.0, (b) 21.8, (c) 12.2, (d) 2.7 wt%.

称形な広がりや湾曲構造の形成が観察された。このように、Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の自己組織化構造には、POSS の有機側鎖の化学構造の影響が顕著に現われた。このような自己組織化構造は Au ナノ粒子の場合にも観測された。

Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の自己組織化構造においては、それらの組成の影響も顕著であった。図 3 に示すように、POSS の割合が高い場合 (41.0 wt%) には、数十  $\mu\text{m}$  のシダ状の自己組織化構造であったものが、POSS 組成が減少するにしたがってサイズが減少し、2.7 wt% のハイブリッド膜では数  $\mu\text{m}$  の球状に近い形状となった。このような特異な形状の自己組織化構造形成は、POSS の結晶成長が Ag ナノ粒子とのハイブリッド化によって阻害され、拡散律速型の結晶成長機構となるためと考えられる。その結晶化過程において、POSS と Ag ナノ粒子間には相互作用が働くことが、吸収スペクトルの測定から示された。図 4 には、種々組成の Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の吸収スペクトルを示した。Ag ナノ粒子単体の場合には 470 nm 付近にプラズモン共鳴による吸収がシャープに現われていたものが、POSS 組成の増加とともにブロードとなり長波長側にシフトすることが観測された。このようなプラズモン共鳴バンドのブロードニングと長波長シフトは、Ag ナノ粒子の会合によって引き起こされることが知られている。POSS の添加によって、Ag ナノ粒子表面を安定化している長鎖アルキル型の有機配位子の脱離が誘起されるためだと考えられる。

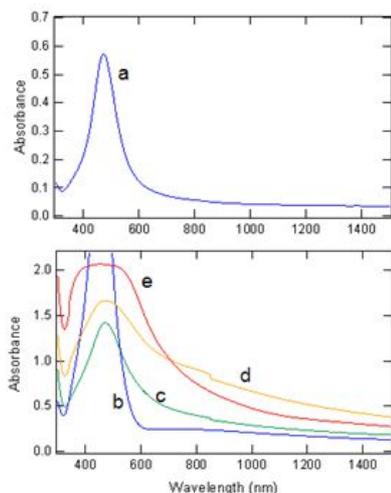


図 4. Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の吸収スペクトルにおける組成依存性. POSS 組成; (a) 0, (b) 4.2, (c) 12.2, (d) 21.8, (e) 41.0 wt%.

Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜 (POSS 41.0 wt%) の SEM 像を図 5 に示した。シダ状の特異な構造が、フラクタル状にサイズを変えながら繰り返し形成されている様子が観

察された。このような自己相似性は、自然界においてしばしば観察されるものであるが、それが Ag ナノ粒子と POSS という有機無機ハイブリッド膜においても観測されたことは興味深い。

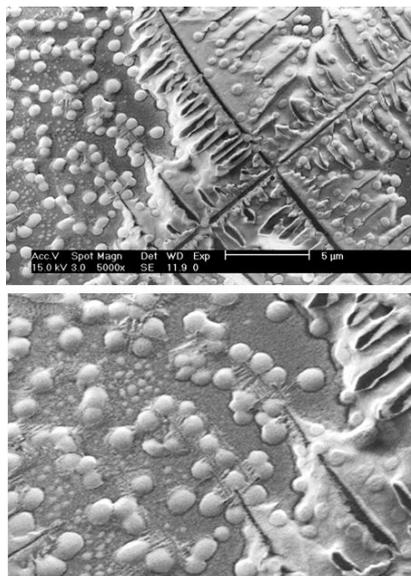


図 5. Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜 (POSS 41.0wt%) の SEM 像。

図 6 には、CW (連続波) レーザー光 (DPSS レーザー, 1064nm) のビームをライン状に整形して照射しながらスキャンすることによってシタリングした Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の光学顕微鏡写真を示した。図 6a では、中央を境に右側がレーザー未照射部、左側がレーザーシタリング部となっている。図 6b では、POSS のシダ状の結晶を取り巻くように凝集していた Ag ナノ粒子の金属化による構造が観察された。レーザーシタリング後の SEM 像を図 7 に示した。ハイブリッド膜において POSS の結晶化が起こっていた部分が POSS の昇華飛散によって空洞となったマクロポア構造の形成が観察された。また、Ag ナノ粒子は数十ナノメートル

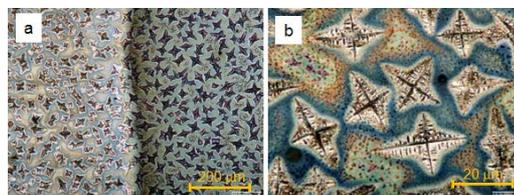


図 6. CW レーザーシタリング後の Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の光学顕微鏡写真。

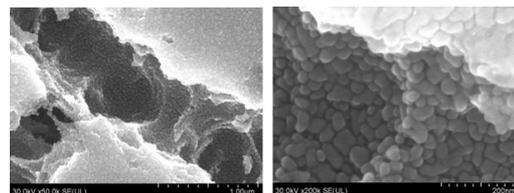


図 7. Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の CW レーザーシタリング後の SEM 像。

の会合体を形成しており、それらが凝集したナノポア構造の形成が示された

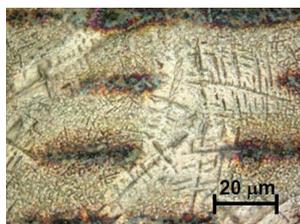


図8 fs レーザーシンタリング後のAg ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の光学顕微鏡写真。

Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜のレーザーシンタリングにおけるレーザー光源の影響を調べるために、fs レーザー光(波長 800 nm, パルス幅 10 fs, 繰り返し 80 MHz)照射による実験を行った。図8にfs レーザーシンタリング後のハイブリッド膜の光学顕微鏡写真を示したが、fs レーザー光の gaussian プロファイルによるレーザーパワー強度の高い照射部位で、レーザーアブレーションによる膜のダメージの発生が観測された。

図7のような銀ナノ粒子からなるマクロポア構造が有する機能として、ロータス効果による撥水性が期待される。ハスの葉は微細な凹凸による優れた撥水効果を示し、これより表面の微細構造により撥水性が発現する効果は、ロータス効果と呼ばれている。図9には、種々の組成のAg ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜のシンタリング後の、水滴の濡れ性の変化を示した。POSS を含まない銀ナノ粒子のシンタリング膜においては、水の接触角は  $22.3^\circ$  で親水性を示したのに対して、POSS を 21.8 wt% 含むハイブリッド膜では水の接触角は  $118^\circ$  で高撥水性の金属表面で

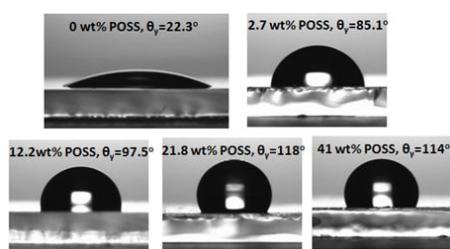


図9. レーザーシンタリング後のAg ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜における水の接触角。

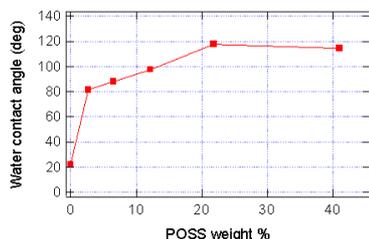


図10. レーザーシンタリング後のAg ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜における水の接触角のPOSS 組成依存性。

あることが示された。POSS の重量パーセントと接触角の関係を図10に示した。このように、金属表面の微細テクスチャによって、疎水性有機物によるコーティングを必要としない耐候性の高い撥水性表面を形成することができた。

ナノサイズの微細構造を有する銀薄膜における他の機能として、表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS) スペクトルに関する検討を行った。銀ナノ粒子は、そのプラズモン共鳴によって強い電場増強効果を有し、ある種の分子ではラマン散乱強度の著しい増大が誘起されることが知られている。しかし、ポリマー分散や熱処理等により基板に固定化しようとした場合、そのSERS効果が損なわれてしまうことが多い。これに対して、Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜のシンタリングによって形成した銀薄膜においては、銀ナノ粒子のマクロポア構造やナノ構造が保持されており、SERS効果の発現が期待される。図11には、p-aminothiophenol (PATP) の 1 mM エタノール溶液を滴下乾燥した各種基板のラマンスペクトルを示した。図11bのガラス基板においては、PATPからのラマン散乱は観測されずにガラス基板自身の非常に弱いラマンスペクトルであるのに対し、Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜のシンタリングによって形成した銀薄膜においては、明確なSERSスペクトルが観測された。レーザーキャン速度が遅い場合に、SERSスペクトルの強度が落ちているのは、図12の光学顕微鏡写真で銀の球状の大きなグレイン成長がより顕著であることから、過剰なレーザー光照射が原因と考えられる。

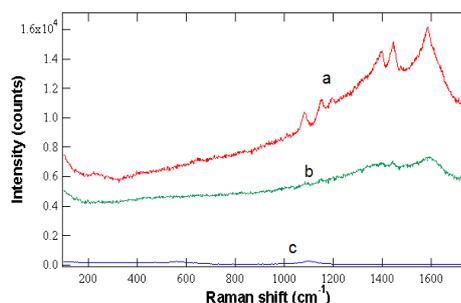


図11. PATP 溶液滴下基板からのラマンスペクトル。(a) レーザーシンタリング銀薄膜 (レーザーキャン速度 1000  $\mu\text{m/s}$ ), (b) レーザーシンタリング銀薄膜 (レーザーキャン速度 500  $\mu\text{m/s}$ ), (c) ガラス基板。

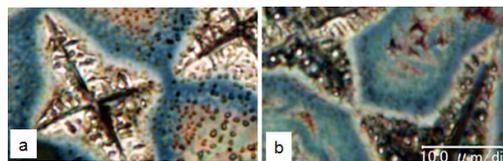


図12. レーザーシンタリング銀薄膜の光学顕微鏡写真。レーザーキャン速度; (a) 1000, (b) 500  $\mu\text{m/s}$ 。

レーザープロセッシングでは、直接描画法によって、マクロポア構造を有する Ag 薄膜パターンの形成が可能である。図 13 には、5×5のマトリックスで形成した Ag 薄膜パターンと、SERA センサー応用のイメージを示した。

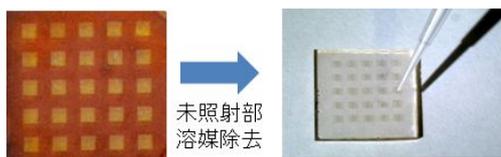


図 13. レーザー直接描画法で形成したマクロポア構造を有する Ag 薄膜パターンの 5×5 マトリックスと、SERA センサー応用のイメージ。

以上述べたように、Ag ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の自己組織化構造へのレーザーシンタリングの適用によって、銀薄膜表面への微細テクスチャ形成と機能付与を行うことができた。また、POSS が存在しない場合においても、レーザーシンタリングは高速加熱急冷プロセスであるため、10 nm 前後の Ag ナノ粒子極薄膜である場合には、Ag ナノ粒子溶融状態の表面での濡れ性によって、ネットワーク状の微細構造の形成が観測され、透明導電膜としての機能が示された。これも、一種の Ag ナノ粒子の溶融状態での自己組織化構造であると考えられる。レーザープロセッシングが非平衡状態にあることを生かしていくことによって、今後様々な表面テクスチャ形成法が開拓されてくることが期待される。

#### 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 10 件)

Akira Watanabe, Present status and future outlook of selective metallization for electronics industry by laser irradiation to metal nanoparticles, Proc. SPIE 9351, 査読有, 2015, in press  
DOI: 10.1117/12.2078081.

G. Qin, L. Fan, A. Watanabe, Effect of copper nanoparticle addition on the electrical and optical properties of thin films prepared from silver nanoparticles, J. Mater. Sci., 査読有, 2015, 50, 49-56,  
DOI: 10.1007/s10853-014-8564-x

G. Qin, A. Watanabe, Transparent conductive films by laser sintering of metal nanoparticles, J. Photopolym. Sci. Tech., 査読有, 2014, 27(5), 565-568.  
DOI: 10.2494/photopolymer.27.565

G. Qin, A. Watanabe, Conductive network structure formed by laser sintering of silver nanoparticles, 査読有, J. Nanoparticle Res., 2014, 16, 2684-1 -

2684-12,

DOI: 10.1007/s1051-014-2684-8

Akira Watanabe, Gang Qin, Transparent conductive films based on the laser sintering of metal and metal oxide nanoparticles, 査読有, Proc. SPIE, 2014, 8968, 1-6,

DOI: 10.1117/12.2037545

渡辺明, 金属ナノ粒子を用いたレーザー照射による金属化技術の現状と将来展望, 査読有, 第 80 回レーザー加工学会講演論文集, 2013, 80, 165-170,

<http://www.jlps.gr.jp/search/index.html>

Akira Watanabe, Laser sintering of gold nanoparticles on a copper substrate toward an alternative to gold plating, 査読有, Proc. SPIE, 2013, 860800, 1-8,

DOI: 10.1117/12.2001848

Akira Watanabe, Laser Sintering of Metal Nanoparticle Film, 査読有, J. Photopolym. Sci. Technol. 2013, 26(2), 199-205,

DOI: 10.2494/photopolymer.26.199

Akira Watanabe, Gang Qin, Chung-Wei Cheng, Wei-Chin Shen, Ching-I Chu, Hydrophobic Surface Based on Microtexture of Ag Nanoparticle/POSS Nanocomposite Film, 査読有, Chem. Lett., 2013, 42(10), 1255-1256,

DOI: 10.1246/cl.130532

A. Watanabe, Chung-Wei Cheng, Wei-Chin Shen, Ching-I Chu, Formation of Microstructures by Laser Sintering of Metal Nanoparticle/POSS Hybrid Films, 査読有, J. Photopolym. Sci. Technol., 2012, 25, 679-680,

DOI: 10.2494/photopolymer.25.679

[学会発表](計 11 件)

渡辺明, Qin Gang, Cai Jinguang, 銅ナノ粒子薄膜へのレーザー直接描画による銅グリッドパターンの形成, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県・平塚市, 2015 年 3 月 11-14 日.

A. Watanabe, Present status and future outlook of selective metallization for electronics industry by laser irradiation to metal nanoparticles, SPIE Photonics West 2015, San Francisco (USA), 2015 年 2 月 13-18 日.

渡辺明, 金属ナノ粒子を用いたレーザープロセッシングによる導電性微細パターン形成, 第 207 回フォトポリマー懇話会・第 208 回 JOEM 合同講演会, 東京, 2014 年 12 月 12 日.

渡辺明, 秦 剛, 金属ナノ粒子を用いたレーザーシンタリングによる透明導電膜形成, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋, 2014 年 5 月 28-30 日.

渡辺明, Qin Gang, 金属ナノ粒子薄膜のレーザーシンタリングによる透明導電膜形成,

第 61 回応用物理学会春季学術講演会，神奈川県・相模原市，2014 年 3 月 17-20 日。

渡辺明，金属ナノ粒子を用いたレーザー照射による金属化技術の現状と将来展望，第 80 回レーザー加工学会，東京，2013 年 12 月 4-5 日。

渡辺明，Qin Gang，金属ナノ粒子/POSS ハイブリッド膜の表面テキスチャ形成，第 62 回高分子討論会，石川県・金沢市，2013 年 9 月 11-13 日。

Akira Watanabe，Laser sintering of gold nanoparticles on a copper substrate toward an alternative to gold plating，SPIE 2012 Photonics West，San Francisco (USA)，2013 年 2 月 2-7 日。

渡辺明，Chung-Wei Cheng，Wei-Chin Shen，Ching-I Chu，POSS と金属ナノ粒子からなる自己組織化構造のレーザーと金属ナノ粒子からなる自己組織化構造のレーシタリング，第 61 回高分子討論会，名古屋，2012 年 9 月 19-21 日。

渡辺明，レーザー直接描画法による機能性薄膜の微細パターン形成，光材料・応用技術研究会，東京，2012 年 8 月 24 日。

Akira Watanabe，Chung-Wei Cheng，Wei-Chin Shen，Ching-I Chu，Formation of microstructures by laser sintering of metal nanoparticle/POSS hybrid films，The Conference of Photopolymer Science and Technology ICPST-29，千葉(日本)，2012 年 6 月 27-30 日。

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

渡辺 明 (WATANABE AKIRA)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40182901