

令和 3 年 5 月 3 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18958

研究課題名（和文）回折限界を超える極微細金属構造のレーザーファブリケーション

研究課題名（英文）Laser-based fabrication of precise metal structures

研究代表者

寺川 光洋（Terakawa, Mitsuhiro）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・准教授

研究者番号：60580090

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：収縮性の高分子材料を構造支持体に用いることで、多光子還元により作製する金属構造を高密度かつ微小なものとするを研究目的とした。温度変化に応じて体積相転移を示すpNIPAMハイドロゲルを使用し、光刺激により金属微細構造が収縮することを実験実証した。電子顕微鏡観察より、作製構造は直径十ナノメートル前後の金属ナノ粒子から構成されていることを明らかにし、高い繰り返し周波数のレーザーパルスを用いることで生じる熱蓄積効果によって一部ではあるが熱溶解が生じたと考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

作製した金属微細構造の寸法変化が可能であることを実験実証するとともに、生成する金属微細構造がナノ粒子ならびにそれらのクラスターから構成されることを明らかにした。この成果は、多光子還元により作製した金属微細構造を可変光学特性を活用した応用に展開できることを意味している。さらに、研究開始当初は想定していなかった成果として、金属微細構造の配置によってハイドロゲルの体積相転移を局所的に誘起することが可能であり、当該技術がソフトアクチュエーターにも展開できることを示した。

研究成果の概要（英文）：This study was performed with the aim of developing the fabrication method based on the multiphoton photoreduction for high density and precise metal microstructure. Shrinkage of metal microstructures was demonstrated concurrently with the volume change of the supporting pNIPAM hydrogel by light stimulation. Electron microscopy revealed that the fabricated structure was composed of metal nanoparticles with a diameter of around 10 nanometers. The heat accumulation by the use of high repetition rate laser pulses was considered to be effective to induce partial thermal melting.

研究分野：ソフトマテリアルのレーザープロセッシング

キーワード：レーザー付加工 三次元金属構造 高分子材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超短パルスレーザー加工は、相互作用時間が短く熱影響が極めて小さい、ピーク強度が高く非線形光学効果を誘起しやすいことといった特長があり、微細加工を目的として20年以上にわたり研究および実用化が進められてきた。その対象は除去加工だけでなく付加工も含まれる。しかし、伝搬光によるプロセッシングでは加工可能な寸法は回折限界により制限される。超短パルスレーザーの光還元による金属構造作製では、二光子吸収の閾値とガウシアンビームの強度分布を利用した回折限界以下の線幅の作製も研究されているものの、その場合であっても近接する構造への光吸収および散乱が生じるため高密度かつ微細な構造の作製は容易ではない。研究代表者は、金属、半導体材料に加え、高分子材料、細胞、生体組織までを対象として、超短パルスレーザーの非線形相互作用物理と微細加工、局在増強光を用いたナノスケール加工を中心として研究を行ってきた。直近の研究において、二光子還元によるソフトマテリアル内部への金属構造の作製に着目し、収縮性ハイドロゲルの内部にフェムト秒レーザーを照射することで金属微細構造を作製できること、さらに作製した金属構造が形状を維持したまま収縮することを示した。この知見を高密度かつ微細な三次元金属構造作製に活用できると考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、収縮性の高分子材料をレーザー加工時の構造支持体に用いることで、レーザー付加工(アディティブ・マニファクチャリング)における従来の最小加工寸法を超えた高密度・極微細な三次元金属構造を作製可能とするレーザー加工技術を研究することとした。具体的には、(1)支持体として収縮性の高分子材料(ハイドロゲル)を使用し、その内部にフェムト秒レーザーを集光して二光子光還元により金属微細構造を作製、(2)レーザー照射後、支持体とともに金属構造を収縮させる。すなわち、大きく作って小さくする方法である。提案方法は高密度構造の作製時に制限となっていた近接する構造への光吸収・散乱を回避できる。

3. 研究の方法

フェムト秒レーザーを用いた金属微細構造の作製、収縮性の支持体となる高分子材料の検討、三次元構造作製と金属構造の形状および寸法の保持を目的とした実験を実施した。

金属微細構造作製では、作製構造の形状、密度、寸法の作製制御性を調べた。支持体に金属イオンを含有させ、内部に超短パルスレーザーを集光・走査して三次元の金属微細構造を作製した。並行して、支持体として使用する高分子材料につき、二光子還元の容易さ、収縮の度合いと三次元均一さ、作製構造保持の観点から、高分子材料の検討を行った。ポリエチレングリコール(PEG)によるハイドロゲルに加え、ゼラチン、ポリN-イソプロピルアクリルアミド(pNIPAM)、コラーゲンゲル、アガロースゲルを比較検討した。

4. 研究成果

金属イオンを含有したハイドロゲルに超短パルスレーザーを集光・走査して三次元の金属微細構造を作製した。作製した構造の電子顕微鏡観察より、作製構造は直径十ナノメートル前後の金属ナノ粒子から構成されていることがわかった。また、レーザー照射条件によっては金属ナノ粒子のクラスターが形成されることが明らかになり、堅牢な構造の作製には金属ナノ粒子の密度を高くすることならびにクラスター形成を促進させる必要があると考察した。

構造作製における熱効果を調べることを目的として、作製した金属微細構造の電子顕微鏡観察を行った。ウェットSEMカプセルを用いて含水試料の表面を観察可能したところ、カバーガラス表面に滴下した液体中における多光子還元の場合と比較して、ハイドロゲル内部に作製した金属微細構造では金属ナノ粒子の結晶成長が小さく、粒子が散布しやすいことが明らかとなった(図1)。これは、SEM像において観察された5マイクロメートル以下の寸法の空間を持つ網目構造、すなわちハイドロゲルマトリクスが関係していると考えられる。フェムト秒レーザーパルス照射によりハイドロゲルマトリクスが切断されるとともに、高い繰り返し周波数のレーザーパルスを用いることで生じる熱蓄積効果によって一部ではあるが熱溶解が生じたと考えられる。

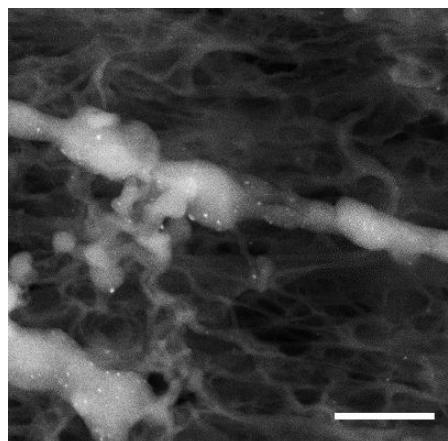


図1 ハイドロゲル内部に作製した金属微細構造の電子顕微鏡画像。スケールバーは5 μm 。

また、支持体内部への金属イオンの混入方法につき実験による検討を行った。具体的には、ゼラチンへの金属イオン含有方法につき、架橋後に金属イオン溶液を浸潤させる方法と、金属イオンを予め混合してゲルの架橋を行う方法を比較した。その結果、後者の方法において生成される金属ナノ粒子の密度が高いことがわかった。金属イオン濃度もしくはゼラチンの濃度を变化させた金属構造作製の実験を行った結果、金属イオン濃度 60 mg/ml ではレーザー集光走査により作製される金属微細構造は直線状の形状を保持することができるが、より高い金属イオン濃度では作製した構造の形状が保持されないことがわかった。

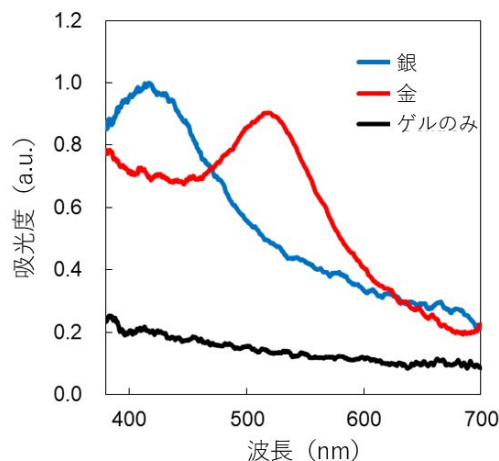


図 2 金属微細構造を内部に作製したハイドロゲルの吸収スペクトル

収縮性の高分子材料を支持体に用いることでその内部に作製した金属微細構造を収縮させる実験では、温度変化に応じて体積相転移を示す pNIPAM ハイドロゲルを硝酸銀水溶液あるいは塩化金水溶液に浸透させた後、フェムト秒レーザーパルスを集光照射することでハイドロゲル内部に銀もしくは金の微細構造を描画した。同構造はそれぞれの金属に応じたプラズモン吸収特性を示すため波長選択的光吸収が得られる(図 2)。支持体を収縮させることで内部の金属微細構造の収縮を試みたところ、波長 405 nm もしくは 520 nm の連続光を外部刺激として用いることで、金属微細構造が収縮することを実験実証した(図 3)。さらに、断続的な光刺激を用いることで金属微細構造の収縮は可逆的とあり、光刺激により収縮と膨潤を繰り返すことが可能であることを示した(図 4)。以上より、本研究におけるマイルストーンのひとつである刺激応答性の高分子材料を支持体に用いることでその内部にレーザー描画した金属微細構造を収縮させる概念実証を達成した。

また、研究開始当初は想定していなかった成果として、金属微細構造の配置によって支持体となるハイドロゲルの体積相転移を局所的に誘起することが可能であり、異なる金属を用いることで作製した金属微細構造をアクチュエーションにも展開できることを示した。

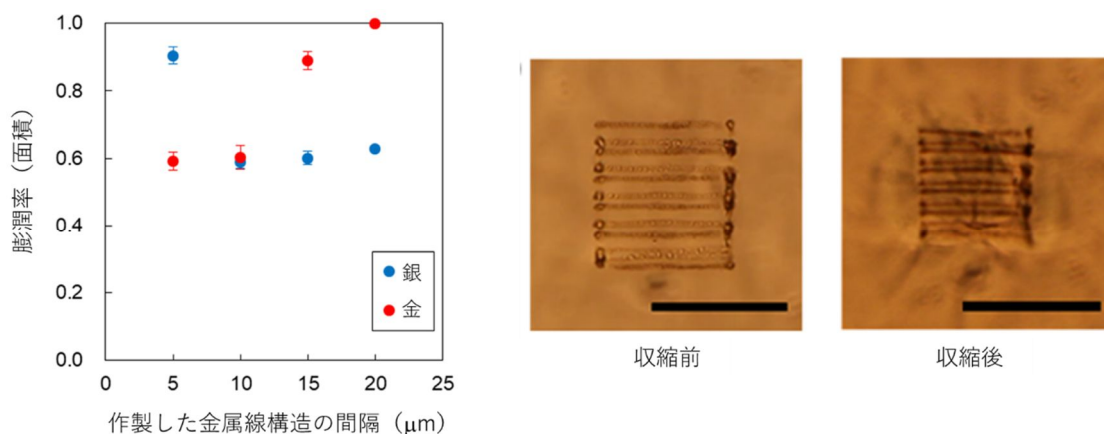


図 3 ハイドロゲル内部に作製した金属微細構造の収縮特性。光学顕微鏡画像のスケールバーはいずれも 100 μm 。

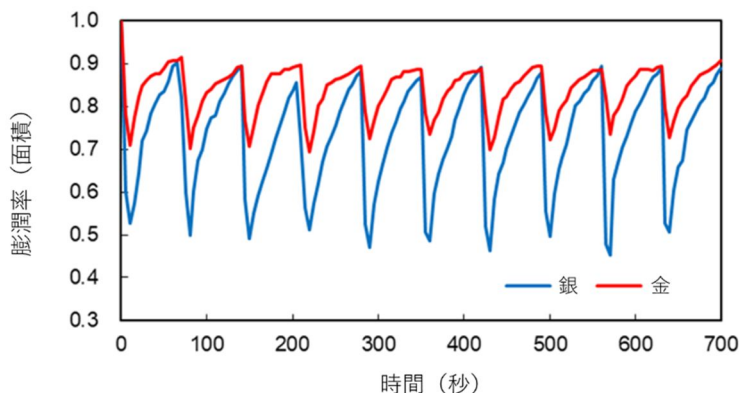


図 4 膨潤と収縮の可逆性検証実験結果。収縮のための光刺激は 10 秒、繰り返し回数は 10。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Mizuguchi, Y. Nagano, H. Nishiyama, H. Onoe, 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 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 富川啓文、長野陽、寺川光洋
2. 発表標題 多光子還元法を利用した温度応答性ハイドロゲルの受動的透過率制御
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Nagano, K. Mizuguchi, H. Onoe, M. Terakawa
2. 発表標題 Fabrication of the light-responsive microchannel inside hydrogel
3. 学会等名 21st International Symposium on Laser Precision Microfabrication 2020 (LPM2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Terakawa, S. Hayashi, F. Morosawa, N. Nedyalkov
2. 発表標題 Femtosecond laser-induced modification of elastomers to conductive materials
3. 学会等名 The International School on Quantum Electronics "Laser Physics and Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Mizuguchi, Y. Nagano, H. Onoe, M. Terakawa
2. 発表標題 Metal microstructure in hydrogel fabricated by multiphoton photoreduction for light-stimulated shrinkage
3. 学会等名 SPIE Photonics West 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水口晃介、尾上弘晃、寺川光洋
2. 発表標題 多光子還元法による収縮性金属構造の作製
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第40回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片山暁人、寺川光洋
2. 発表標題 金イオン含有ハイドロゲルへのフェムト秒レーザー照射による金ダブルトラック構造の作製
3. 学会等名 第92回レーザー加工学会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺川光洋
2. 発表標題 多光子還元によるハイドロゲル内部への金属微細構造の作製
3. 学会等名 OCU先端光科学シンポジウム(2019) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Terakawa, M. Machida, H. Onoe, T. Niidome, A. Heisterkamp
2. 発表標題 Fabrication of Metal Microstructures in Elastic Hydrogel by Multiphoton Photoreduction
3. 学会等名 2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manan Machida, Takuro Niidome, Hiroaki Onoe, Alexander Heisterkamp, Mitsuhiro Terakawa
2. 発表標題 Laser Direct Writing of Multi-Metal Microstructures in Hydrogel, From Core-Shell Nanoparticle Formation to Spatially-Selective Plasmon Absorption
3. 学会等名 2019 MRS, Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsuhiro Terakawa, Yasutaka Nakajima, Shuichiro Hayashi, A. Katayama, O. Suttmann, N. Nedyalkov, A. Heisterkamp
2. 発表標題 Integrating soft materials and metal microstructures by femtosecond laser processing
3. 学会等名 SPIE Photonics West 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihiko Uemura, Manan Machida, Alexander Heisterkamp, Hiroaki Onoe, Mitsuhiro Terakawa
2. 発表標題 Fabrication of conductive silver structure inside a hydrogel by femtosecond laser-induced photoreduction
3. 学会等名 International Symposium on SSS Laser Processing at Keio University (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akito Katayama, Kazuki Eda, Manan Machida, Mitsuhiro Terakawa
2. 発表標題 Femtosecond-laser-based synthesis of high-density silver nanoparticles in gelatin
3. 学会等名 International Symposium on SSS Laser Processing at Keio University (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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		
ドイツ	Laser Zentrum Hannover e.V.	Leibniz University Hannover	