

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18671

研究課題名（和文）透明球状ナノ粒子の選択的還元積層接合を利用した3次元熱ダイオードの作製

研究課題名（英文）Three-dimensional thermal diodes fabricated using selective bonding of transparent nanospheres

研究代表者

溝尻 瑞枝（Mizoshiri, Mizue）

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70586594

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、我々がこれまでに見出した、フェムト秒レーザーパルスを照射するとCu₂₀球状ナノ粒子が単層でCu薄膜上へ接合される新規現象を応用し、3次元積層造形とその熱整流作用を評価した。Au、Cu、Cr薄膜とSi基板上での接合実験結果から、接合最小エネルギーはAu<Cu<Cr<Siの順となった。電磁場解析によるCu₂₀球状ナノ粒子と基板との接点の電場強度を求め、この電場分布から入熱流速を求めて、レーザーパルス照射時の温度履歴を熱伝導解析により求めた。その結果、Cu₂₀球状ナノ粒子と基板との接点の最高到達温度は、Au<Cu<Cr<Siとなり、局所加熱を示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フェムト秒レーザーパルス照射により透明なCu₂₀球状ナノ粒子が単層でCu薄膜上へ局所接合される新規現象を応用し、Cu₂₀球状ナノ粒子の局所接合・還元メカニズムを明らかにした。局所的な電場増強の光熱変換による接合の可能性を示唆する結果は熱の局所制御の知見として学術的意義があり、社会的には、還元焼結によるCuパターニング技術への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Cu₂₀ nanospheres, which were coated on various thin film metal substrates, were irradiated by near-infrared femtosecond laser pulses to investigate the bonding mechanism of single-layered and multi- and melted Cu₂₀ nanospheres on the substrates. The minimum pulse energy of Cu₂₀ nanosphere bonding on the thin film substrates such as Au, Cu, Cr, and Si materials were examined. On the other hand, the electric field intensity distributions and temperature distributions were calculated using electromagnetic field analysis and heat transfer analysis. These results suggest that the local bonding was caused by the electromagnetic enhancement between Cu₂₀ nanospheres and underlying metal thin films.

研究分野：レーザー微細加工

キーワード：球状ナノ粒子 レーザー微細加工 接合

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでに、フェムト秒レーザーパルス照射により透明な Cu_2O 球状ナノ粒子が単層で Cu 薄膜上へ局所接合される新規現象を見出した。本研究では、このプロセスを応用し、 Cu_2O 球状ナノ粒子の局所接合・還元を用いた 3次元熱ダイオードの創製をめざす。具体的には、 Cu_2O 球状ナノ粒子 (直径約 500 nm 以下) の選択的還元・接合技術を応用することによって、Cu/ Cu_2O 球状ナノ粒子積層構造からなる 3次元微細造形を行う。高温で高熱伝導率の Cu_2O 球状ナノ粒子と高温で低熱伝導率の Cu 球状ナノ粒子を接合して発現される熱輸送の指向性を利用する。 Cu_2O ナノ粒子は還元剤に分散し、透過波長のフェムト秒レーザーパルス照射条件により選択的に還元・接合される[1, 2]。本現象は近赤外フェムト秒レーザーパルス照射時のみに生じる特異的な現象であり、Cu 薄膜との接点では局在プラズモン共鳴による電場増強により、バンドギャップ 2.1 eV の Cu_2O ナノ粒子の多光子吸収が誘起され、その無輻射失活時の発生する熱エネルギーによって局所加熱・接合・還元されたと考えている。そこで、 Cu_2O 球状ナノ粒子径と還元・積層特性を明らかにして選択的に Cu_2O -Cu 接合を作製し、3次元的な熱整流機能の発現の有無を検討する。

2. 研究の目的

フェムト秒レーザーパルス照射により透明な Cu_2O 球状ナノ粒子が単層で Cu 薄膜上へ局所接合される新規現象を応用し、金属酸化物球状ナノ粒子の局所接合・還元を用いた 3次元微細造形とその熱整流作用の有無を検討する。具体的には、各種サイズの Cu_2O 球状ナノ粒子を調製し、金属薄膜基板への接合条件を探索するとともに、接合過渡現象をポンプ・プローブ法により観測し、熱整流作用の可能性を調査する。

3. 研究の方法

Cu_2O 球状ナノ粒子の金属薄膜上への接合メカニズムの解明と 3次元選択還元積層と、3次元熱ダイオード創製への応用を目指し、目的に対応した 2項目について検討した。

- ① Cu_2O 球状ナノ粒子の選択的還元・接合現象の解明
- ② 3次元選択還元積層の検討と接合過渡現象の観測

4. 研究成果

4.1 Cu_2O 球状ナノ粒子の選択的還元・接合現象の解明

Cu_2O 球状ナノ粒子の各種金属薄膜への接合現象を明らかにするため、直径約 500 nm 以下の球状ナノ粒子を調製し、それらの金属薄膜基板上への接合現象を評価した。各種サイズのナノ粒子は、液中レーザーアブレーション法とポリオール法を用いて調製した。それらをインク化して用い、各種金属薄膜基板上へフェムト秒レーザーパルス照射し、接合条件からそのメカニズムを検討した。

4.1.1 Cu_2O 球状ナノ粒子のサイズ効果の検討

直径約 500 nm 以下の Cu_2O 球状ナノ粒子を調製するため、液中レーザーアブレーション法とポリオール法を用いて検討した。図 1 に液中レーザーアブレーション法を用いて調製した Cu 系球状粒子の FE-SEM 画像と X-ray diffraction (XRD) スペクトル結果を示す。これらの結果から、最大直径約 500 nm の球状ナノ粒子を調製できた。粒子は Cu_2O 、CuO からなり、その重量比は 62:38 であることが明らかとなった。

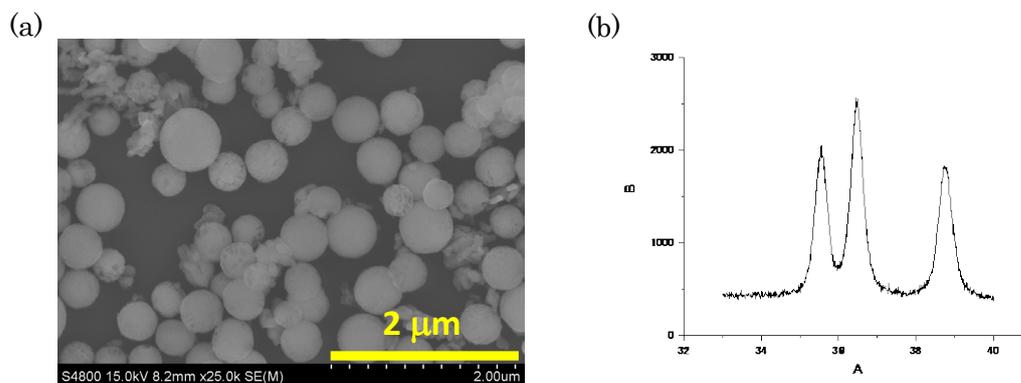


図 1 調製した球状ナノ粒子の(a)FE-SEM 画像と(b)XRD スペクトル。

次に、ポリオール法を用いて Cu_2O 球状ナノ粒子を調製した。図 2 に調製方法を、Table 1 に

調製条件とその調製結果を示す. 初めに, エチレングリコールをオイルバスにより各温度で加熱した. 次に, 硝酸銅ヘミ五水和物とポリビニルピロリドン (PVP) をそれぞれエチレングリコールに溶解し, 各注入速度でオイルバス中のエチレングリコールへ注入した. 加熱攪拌により反応させ, 溶液の色が変化した後, 析出ナノ粒子を分離・洗浄した. 最小直径 110 nm, 最大直径 250 nm の単分散球状ナノ粒子の調製に成功した.

そこで, 直径 110 nm と 250 nm の球状ナノ粒子を用い, 還元剤 2-プロパノールと PVP に混合してインク化した. SiO₂ ガラス基板上へ塗布し, その結晶構造解析と吸収特性を評価した.

図 3(a)に XRD スペクトルを, 図 3(b)吸収スペクトルを示す. インク塗布膜は Cu₂O のピークを示し, 還元剤と混合するのみでは還元されないことが明らかとなった. 吸収スペクトルから, 近赤外フェムト秒レーザー波長 780 nm では高い透過率を示し, その半波長で大きな吸収を有することが分かった. これらの結果は, フェムト秒レーザーパルスを実用膜内部へ集光照射することにより, インク内部で加熱できる可能性を示唆している.

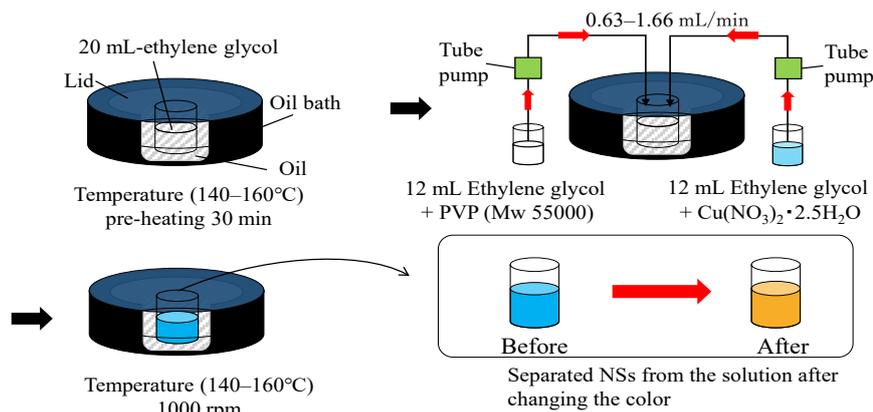


図 2 ポリオール法による Cu₂O 球状ナノ粒子の調製方法.

Table 1 ポリオール法の調製条件と調製結果

Sample No.	PVP (g)	Injection rate of PVP solution (mL/min)	Reaction temperature (°C)	Average size (nm)	Dispersibility/ coefficient of variation (%)
1	0.39	0.83	150	110	Mono/13
2	0.39	1.66	160	130	Mono/12
3	0.39	1.66	150	143	Mono/14
4	0.78	1.66	140	199	Mono/11
5	1.56	1.66	140	249	Mono/8
6	0.10	0.63	160	110	Poly/29
7	0.20	0.63	160	110	Poly/27
8	0.39	0.63	160	101	Mono/18
9	0.59	0.63	160	114	Poly/28
10	0.78	0.63	160	167	Poly/37

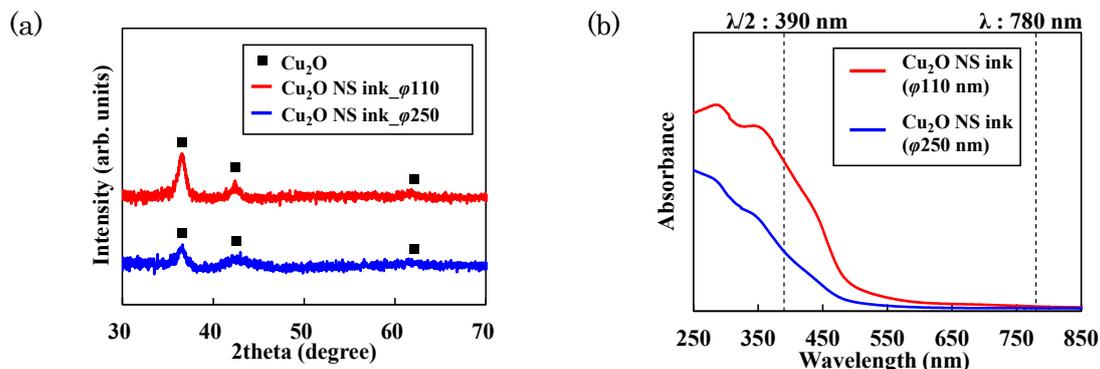


図 3 調製した球状ナノ粒子インクの(a)XRD スペクトルと(b)吸収スペクトル.

次にこのインク膜を用いて Cu₂O 球状ナノ粒子インクを用いてフェムト秒レーザー描画特性を評価した. 図 4(a)に線幅とパルスエネルギーの関係を, 図 4(b)に直径 110 nm, 250 nm の最小

線幅の FE-SEM 画像を示す。大球粒子の方が接合領域は小さくなったが、これは Cu_2O 球状ナノ粒子の熱容量が大きく、熔融加熱しにくいことに起因していると考えられる。更に、描画パターンの結晶構造解析を行ったところ、小球粒子では顕著な Cu ピークが見られた。

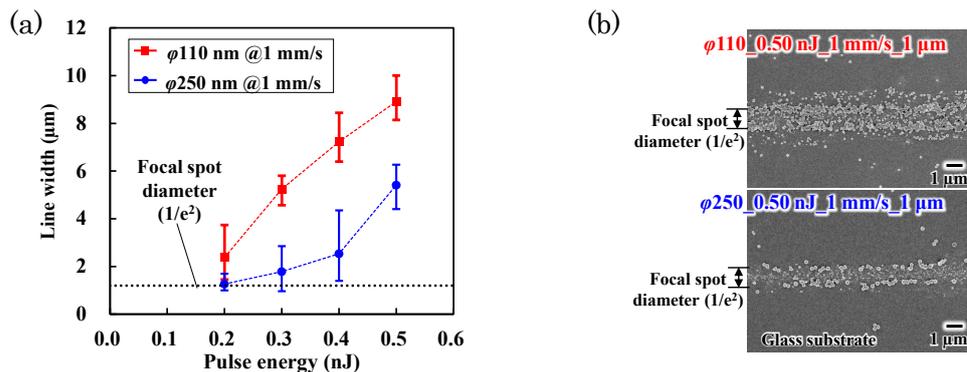


図 4 (a)パルスエネルギーと線幅の関係と(b)それぞれの最小線幅の FE-SEM 画像。

4.1.2 電場増強と Cu_2O 球状ナノ粒子と金属薄膜の接合状態の関連性の検討

4.1.1 において実験的に明らかにした局所接合・還元と照射レーザーパルス強度の関係を定量評価した。Cu 薄膜上で電磁場解析により電場強度を計算した[3]。図 5 に Cu_2O 球状ナノ粒子（直径 110 nm）と電場強度と吸収を考慮した電場強度を示す。計算結果より、 Cu_2O 球状ナノ粒子と Cu 薄膜基板接点では大きな吸収強度が得られた。一方、Si 基板ではナノ粒子と基板接点で電場増強は見られなかった。この結果は、Cu 薄膜基板上への接合最小エネルギーが 0.65 nJ である一方、Si 基板上的最小接合パルスエネルギーが 0.11 nJ となった実験結果とも一致した。

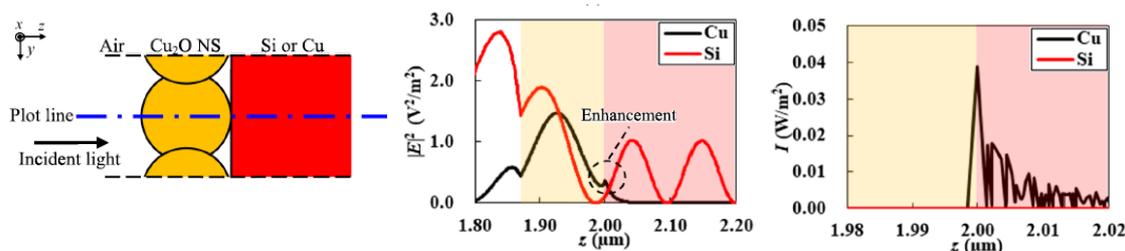


図 5 電場強度と吸収を考慮した強度分布[3]。

更に、薄膜基板に Au, Cr を用いて接合状態を比較した。その結果、その接合に必要な最小パルスエネルギーは、Au 薄膜基板上で最も小さなパルスエネルギーで $\text{Au} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Si}$ となった。また、この電場分布から入熱流速を求め、レーザー 1 パルス照射時の温度履歴を熱伝導解析により求めた。その結果、 Cu_2O 球状ナノ粒子と基板との接点の最高到達温度は、 $\text{Au} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Si}$ となり、局所加熱を示唆する結果を得た。

4.2 3次元選択還元積層の検討と接合過渡現象の観測

ポンプ・プローブ法を用い、Cu 薄膜基板上へフェムト秒レーザーパルスを走査しながら照射し、その時の反射率変化から過渡現象を観測した。図 6(a)に反射率の時間変化を、図 6(b)に照射後の FE-SEM 画像を示す。図 6(a)より、Cu 薄膜のみでは透過率変化が見られなかったが、Cu 薄膜上に Cu_2O ナノ粒子インク膜を塗布して描画したところ、300 ps から反射率が増加し、最終的に反射率が低下した。この結果は、照射後 300 ps から還元が生じ、最終的に熔融して透過率が低下したことを示唆している (図 6(c))。

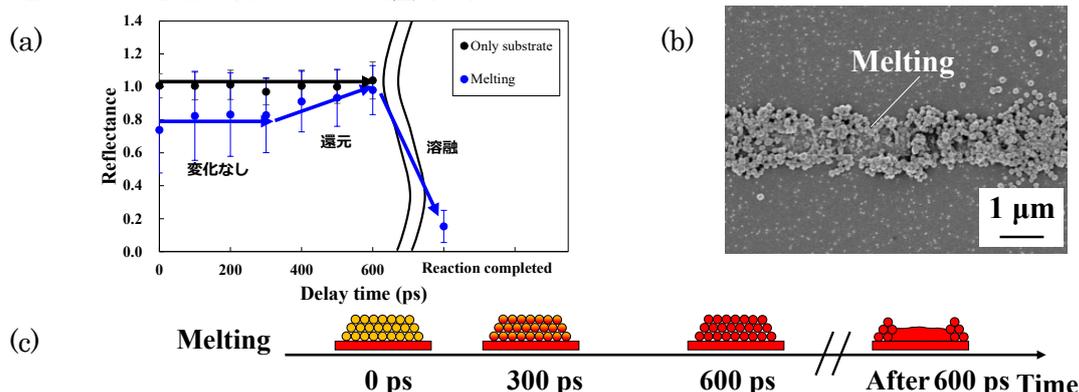


図 6 (a)反射率の時間変化, (b)FE-SEM 画像, (c)過渡現象の変化の概略図。

熱整流作用の可能性を示唆する結果は得られたものの、当初の背景で述べた熱電発電応用へは、デバイス化の時間がなく至らなかった。今後、配線の設計や微細加工プロセスを導入することで実現できると考えている。

<参考文献>

- [1] Mizue Mizoshiri, Yukinari Kondo, "Direct writing of two- and three-dimensional Cu-based microstructures by femtosecond laser reductive sintering of the Cu₂O nanospheres", *Optical Materials Express*, 9(7) (2019) 2828-2837.
- [2] Mizue Mizoshiri, Atsushi Tanokuchi, "Direct writing of Cu-based micropatterns inside Cu₂O nanosphere films using green femtosecond laser reductive sintering", *Optical Materials Express*, 10(10) (2020) 2533-2541.
- [3] Shohei Murayama, Kien Vu Nguyen, Masateru Anzai, Hideyuki Magara, Takahiro Nakamura, Mizue Mizoshiri, "Bonding of single-layered Cu₂O nanospheres on Cu substrates in irradiating near-infrared femtosecond laser pulses", *Japanese Journal of Applied Physics*, 61 (2022), SD1032.

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 Shohei Murayama, Kien Vu Trung Nguyen, Masateru Anzai, Hideyuki Magara, Takahiro Nakamura and Mizue Mizoshiri	4. 巻 61
2. 論文標題 Bonding of single-layered Cu ₂₀ nanospheres on Cu substrates in irradiating near-infrared femtosecond laser pulses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SD1032
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac54f1	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5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 NGUYEN VU TRUNG KIEN, 村山 章平, 安西 将輝, 真柄 英之, 中村 貴宏, 溝尻 瑞枝
2. 発表標題 3D微細造形のためのCu薄膜上へのCu ₂₀ 微小球還元接合特性評価
3. 学会等名 第12回「マイクロ・ナノ工学シンポジウム」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shohei Murayama, Kien Vu Trung Nguyen, Masateru Anzai, Hideyuki Magara, Takahiro Nakamura, Mizue Mizoshiri
2. 発表標題 Consideration of the mechanism of single-layered Cu ₂₀ nanospheres bonded on metal substrates in irradiating near-infrared femtosecond laser pulses
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 溝尻 瑞枝, 村山 章平, NGUYEN VU TRUNG KIEN, 安西 将輝, 真柄 英之, 中村 貴宏
2. 発表標題 フェムト秒レーザーパルス照射によるCu ₂₀ 微小球の局所加熱還元接合
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第42回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 溝尻 瑞枝
2. 発表標題 3次元Cu微細造形に向けたCu20球状ナノ粒子のフェムト秒レーザパルス誘起局所加熱接合"
3. 学会等名 第96回レーザ加工学会講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安西 将輝, 村山 章平, 真柄 英之, 中村 貴宏, 溝尻 瑞枝
2. 発表標題 フェムト秒レーザパルス照射による多分散Cu20球状ナノ粒子のCu薄膜上への還元接合
3. 学会等名 日本機械学会北陸信越支部2022年合同講演会
4. 発表年 2022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
研究 分 担 者	石川 善恵 (Ishikawa Yoshie) (20509129)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	

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
---------	---------