

氏名	なかむら りょうたろう 中村 遼太郎
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第780号
学位授与の日付	平成28年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Study of Fabrication of Metal Structure through Two-photon Reduction of Metal Ion using Femtosecond Pulse Laser (フェムト秒パルスレーザーを用いた二光子金属イオン光還元 による金属構造構築に関する研究)
審査委員	(主査)教授 堤 直人 教授 池田憲昭 教授 宮田貴章

論文内容の要旨

本論文は、緒言の第1章、実験法の第2章、顕微鏡下でのフェムト秒パルスレーザーを用いたポリマーマトリックス中における金属イオン二光子光還元し構造構築を検討した本論の第3章～第6章、そしてまとめの第7章の全7章で構成されている。

第1章では、二光子励起の成り立ち、フェムト秒レーザーの特徴、二光子励起の原理および応用についての概略を記載した。

第2章では、顕微鏡を用いた光学系、レーザー照射方法、試料作製法および構築した構造の評価方法について記述した。ポリマーマトリックスとして poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) およびネガ型フォトレジストである SU-8、金属イオンとして塩化金 (iii) 酸、硝酸銀、酢酸銅を金属イオン源として用いた。それぞれ金属イオンを含む試料を作製し、その試料にフェムト秒パルスレーザーを照射することにより構造構築を行った。得られた構造を原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。その後エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX)、微小部 X 線回折計 (μ -XRD) および X 線光電子分光器 (XPS) を用いて元素分析を行った。

第3章では、PVP および硝酸銀を用いた構造構築について検討した。構造構築後、構造の観察および元素分析を行った。AFM 測定の結果では高さが 650 nm 程度である構造が構築されたことが示された。EDX および XPS を用いた元素分析では、銀イオンの濃度が低かったため構築された構造は炭素中心の構造であり還元された銀は構造中にわずかにしか存在しないことを示していた。さらに XPS 測定結果は還元された銀原子が PVP 鎖中のカルボニル基と相互作用を起していることを示唆した。

第4章では、PVP および高濃度の銀イオンを用いた構造構築を検討した。構造構築後、SEM を用いて構築した構造を観察し、また μ -XRD および XPS を用いて元素分析を行った。元素分析の結果、酸化銀および銀から構造が形成されていることが明らかになった。試料中の溶存酸素が構築した構造を酸化させたと考えた。そのため脱酸素を行った試料に対し構造構築を行った。結果として酸化していない銀構造が得られた。しかし XPS 測定の結果から還元された銀は PVP と相

相互作用を起こしていることを明らかにした。また構造の電気抵抗率を算出した。脱酸素をおこなっていない試料から得られた構造物の電気抵抗率は純粋な銀より 6 桁大きいことを示した。

第 5 章では、SU-8 および銀より安定な金のイオン源として四塩化金 (iii) 酸を用いた構造構築を検討した。構造構築後、元素分析および構造の観察を EDX、 μ -XRD、XPS および AFM を用いて行った。EDX、 μ -XRD および XPS の結果は構造が金およびわずかな量の架橋した SU-8 から構成されることを示した。また AFM の結果から構造は三角形の金構造から構成されていることが明らかになった。構築した構造物の電気抵抗率も測定した。構築中に存在する SU-8 および構造欠陥が原因で、得られた電気抵抗率は単体の金よりも 4 桁程度大きいことを示した。

第 6 章では、酢酸銅 (ii) を用いた構造構築を検討した。マトリクスには SU-8 を用いた。得られた構造を AFM、EDX、 μ -XRD および XPS を用いて観察および分析した。元素分析の結果から、構築された構造は架橋した SU-8 および光還元された銅ならびに酢酸銅から形成されていることを明らかにした。

第 7 章では、全体を総括し、今後の展望で締めくくった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、顕微鏡下でのフェムト秒パルスレーザーによる二光子励起を用いた金属イオン、具体的には、Ag (銀) イオン、Au (金) イオン、ならびに Cu (銅) イオンの光還元の機構を化学的側面より解明することを目的とする。その目的の達成のために、光還元した構造を原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。その後エネルギー分散型 X 線分光器 (EDX)、微小部 X 線回折計 (μ -XRD) および X 線光電子分光器 (XPS) を用いて得られた構造物を化学的に分析した。その結果、Ag イオンの光還元では、空気雰囲気酸化では酸素との反応が優先的に起こり、酸化銀 (Ag_2O) の生成とマトリクスの poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) のカルボニル基との相互作用を起こしていることを明らかにした。窒素雰囲気酸化では、酸化反応が抑えられ単体の銀構造を構築することに成功している。金は、イオン化系列中最もイオン化しにくい元素であるために、金イオンの光還元も容易に起こり、金イオンから光還元した金の結晶が大きく成長することが判明した。EDX、 μ -XRD、および XPS の測定結果より、金の微結晶間にマトリクスとして用いたフォトレジスト材の SU-8 の存在が認められた。微結晶間に点在する SU-8 が絶縁体として働き、生成した構造物の電気抵抗率は、単体の金のそれと比較して、四桁ほど大きいことが判明した。銅イオンは、本研究で用いた金属イオンの中で一番イオン化しやすいイオンである。構築された構造は架橋した SU-8 および光還元された銅ならびに酢酸銅から形成されていることを明らかにした。

以上の結果をまとめると、申請者の研究は、金属イオンの二光子光還元の研究において今まであまり行ってこられなかった化学的側面、特に元素分析の手法を中心に、生成した構造物の化学的同定に主眼を置いており、この分野での研究の発展に大きく寄与している。

研究内容は、以下の 2 篇の論文にまとめられている。その他、計 4 回国際会議で適時に発表している。

発表論文

- 1) Ryotaro Nakamura, Masao Hitomi, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi

Two-photon excitation by femtosecond laser in poly(*N*-vinylpyrrolidone) matrix doped with silver ions. *Chemical Physics Letters*, **558** (2013) 62-65.

- 2) Ryotaro Nakamura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi
Fabrication of the silver structure through two-photon excitation by femtosecond laser. *Chemical Physics Letters*, **610-611** (2014) 241-245.

国際会議（ポスター発表）

- 1) R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, "PHOTOREDUCTION OF SILVER ION THROUGH TWO PHOTON EXCITATION BY FEMTOSECOND LASER", 1st International Conference on Advanced Photonic Polymer, Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan, Dec. 2011.
- 2) R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, "Photo-reduction of silver ion by two-photon excitation using femtosecond laser", SPIE Organic Photonics + Electronics, San Diego Convention center, San Diego, USA, Aug. 2012.
- 3) R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, "Fabrication of metal structure through two-photon excitation in polymer matrix," International Polymer Conference 2014, International Congress Center EPHOCHAL TSUKUBA, Ibaraki, Japan, May 2014.
- 4) R. Nakamura, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, "Photo-reduction of metal ions through two-photon excitation in polymer matrix", Pacificchem 2015, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 2015.

参考論文（関連論文）

- 1) K. Kinashi, Y. Miyamae, R. Nakamura, W. Sakai, N. Tsutsumi, H. Ymane, G. Hatsukano, M. Ozaki, K. Jimbo and T. Okabe, "A spiropyran-based X-ray sensitive fiber," *Chem. Comm.*, Royal Society of Chemistry, **51**, 11170-11173 (2015).