

機関番号：12102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21710108

研究課題名 (和文) 2色2レーザーを用いた三次元加工技術の研究

研究課題名 (英文) Research for the three-dimensional processing using the two-lasers with different wavelength

研究代表者

坂本 雅典 (SAKAMOTO MASANORI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教

研究者番号：60419463

研究成果の概要 (和文)：三次元加工は電子機器の機能向上のためには欠くことのできない重要な技術と考えられている。私は、独自の三次元光加工技術として異なる二つの波長のレーザーを用いる方法を開発している。本研究では、申請者の開発した三次元光加工技術を三次元配線等へ実用化するため、加工効率の上昇を目指して様々な光反応を調査した。また、配線を行う上で重要な要素である様々な媒体中および環境下での金属ナノ粒子の核形成過程を調べ、その過程において高分子薄膜中で金イオンを光化学的に還元することによって、直径 2 nm 以下の金クラスターを選択的に合成する方法を開発した。これら一連の成果を、それぞれ論文や総説としてまとめ、国際的な学会誌において発表した。

研究成果の概要 (英文)：The development of a novel three-dimensional (3D) processing technique is viewed as the key to advance several emerging technologies. I have been investigating the original 3D photo-processing method using the two lasers with different wavelength. In this research, I investigated the several useful photochemical reactions, which applicable for the effective 3D processing using the two lasers with different wavelength. In addition, I investigated the photochemical formation mechanism of metal nanoparticles in a variety of environment, such as polymer film, gel, and solid-liquid interface, and discovered a novel fabrication method for gold clusters. Those results were published in international academic journals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	700,000	210,000	910,000
2010 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：金属ナノ粒子、三次元加工、2色2レーザー、ソフトマテリアル

1. 研究開始当初の背景

高い空間分解能と汎用性を併せ持つ光加工技術は、新規機能性材料の開発や、電子機器の小型化、高機能化を推進していく上で欠くことのできない重要な技術と考えられている。光によって直接的に三次元構造を形成す

る技術は、高価なフォトマスクや手間のかかる操作を伴わずに複雑な加工を行うことができるため、さまざまな用途への応用が期待されている。

私は、独自の三次元光加工技術として異なる二つの波長のレーザーを用いる方法を開

発している。具体的には、前駆体および金属イオンを含む媒体に波長の異なる2つのレーザーを照射し、レーザーの交点に励起ラジカル等の反応活性種を生成させることによって金属イオンを還元して金属ナノ粒子を作成するというものである。交点を動かすことによって自在に金属ナノ粒子アレイを作成することができるため、三次元配線技術として応用できる。

提案する2色2レーザー加工技術は、2つのレーザーを交差させるという特徴により、光損傷を受けやすい媒体内での加工が可能な点や、加工領域をレーザーの交差領域により調整できる等の従来の方法にはない利点を持つ。このため、従来法では困難であった様々な三次元光加工が可能となることが期待される。しかしながら、この方法を実用化するには光反応効率の低さによる加工効率の悪さという大きな問題を解決する必要がある。また、媒体中での光による金属ナノ粒子の形成過程は、いまだによくわかっていない点が多いため、本技術を様々な媒体に応用するには、媒体中での光によるナノ粒子の形成過程を明らかにする必要性があった。

2. 研究の目的

ノートパソコンや携帯情報端末に象徴されるように、現代社会における電子機器の高機能化、小型、軽量化はますます加速しており、同時にその内部に使用される電子回路についても高密度化、小型、軽量化が急激に進んでいる。三次元加工は電子機器の機能向上のためには欠くことのできない重要な技術と考えられており、様々な方法論が盛んに研究されている。

申請者は、独自の三次元光加工技術として異なる二つの波長のレーザーを用いる方法を開発している。この方法は二つの波長の光を吸収したときのみ進行する特殊な光増感反応を利用しているが、従来用いられていた反応は、光反応効率の低さや増感剤の耐久性の低さのため、効率的であるとは言えなかった。また、本技術を三次元加工や三次元配線といった技術として実用化するためには、様々な媒体中でナノ粒子を形成させ、その機構を詳細に調査することが必要不可欠であった。

本研究では、実用化を目指した加工技術の改良のため、三次元加工を行う上で有用と思われる様々な“二つの異なる波長のレーザーの段階的照射により進行する光化学反応”を調査する。レーザーフラッシュフォトリシス等を用いた基礎研究において十分な効率を得られると判断できた場合、光反応を三次元加工へと応用し、二つの波長のレーザーを用いる三次元加工の高効率化を図るとともに実用化の可能性を探る。同時に、様々な媒体

中での金属ナノ粒子の形成過程を分光法や電子顕微鏡を用いて調査することで、本方法の適用可能な媒体を明らかにし、本方法の応用の可能性を探る。

3. 研究の方法

“二つの異なる波長のレーザーの段階的照射により進行する光化学反応”の研究は、2色2段階レーザーフラッシュフォトリシスにより行った。この手法は、二つの異なる波長のパルスレーザーを段階的に照射し、最初のレーザーで励起状態もしくは中間体を作製し、続く第2レーザーの照射でそれらをさらに励起するというものである。最低励起状態の分子や中間体はそれぞれ固有の吸収と寿命を持つため、二つのレーザーの照射間隔および波長を変えることによってそれらを選択的に励起し、高励起状態や中間体の励起状態を詳細に調査することができた。

光加工に関しては独自に開発した2色2レーザー導入加工装置を用いて行った。加工装置の光源としては連続発振レーザーを用いた。サンプル上で交点を結ぶように紫外および可視レーザーを照射し、加工を行った。加工により得られたナノ構造およびナノ粒子の評価は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法、透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡によって行った。また、吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定、蛍光顕微鏡測定等により、形成されたナノ粒子の光化学的性質の調査を行った。

4. 研究成果

(1) 光によって直接的に三次元構造を形成する技術は、高価なフォトマスクや手間のかかる操作を伴わずに複雑な加工を行うことができるため、さまざまな用途への応用が期待されている。

我々は、独自の三次元光加工技術として異なる二つの波長のレーザーを用いる方法を開発している(図1)。この方法は二つの波長の光を吸収したときのみ進行する特殊な光増感反応を利用しているが、従来の反応は光照射により増感剤が分解するため、効率的ではなかった。そこで、2009年度はより効率的な光増感反応として、二つの光によって推

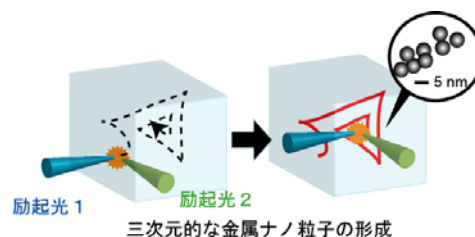


図1. 2つの異なる波長のレーザー(励起光1および2)を用いた三次元加工。

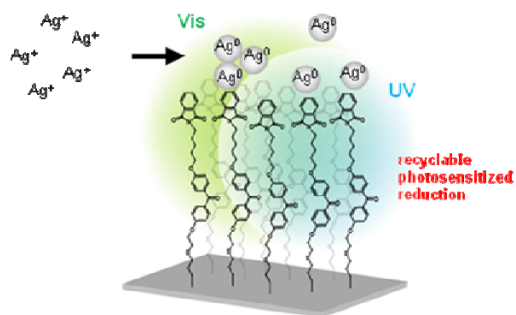


図2. 2つの光によって推進される還元サイクルによる銀イオンの還元。

進される還元サイクルの構築を試みた (図2)。この機構においては、光照射により生じた活性種が金属イオンを還元することにより光増感剤が再生するため、繰り返し使用することができ、効率的に三次元加工を行うことができる。

リサイクル可能な光増感剤を合成し、2色2段階レーザーフラッシュフォトリソにより、共存する金属イオンの還元により光増感剤の再生が起きることを確認した。さらには、シリコンウェハー表面にこの光増感剤を塗布し、銀イオンの存在下で二つの異なる波長の光を同時に照射することにより、光増感反応により銀イオンが還元されることを確かめた。

また、従来の増感剤の吸光係数の低さや光反応速度の遅さに由来する光反応効率の低さを改善するため、2010年度はより効率的な光増感反応として、チオフェンの高励起状態からの電子移動の調査を行った。チオフェンは、吸光係数が高く、チオフェンを増感剤として使用することにより、従来の方法よりも効率的な三次元加工を行うことが可能となることが期待できる。そこで、チオフェンと電子受容体を化学的に連結させた分子を合成し、2色2段階レーザーフラッシュフォトリソを用いて高励起状態から高速の電子移動が進行することを確認した。

(2) 金クラスターは一酸化炭素の無害化やアルコールの酸化、カップリング反応など多



図3. 高分子薄膜中に作成された金クラスターの写真。フォトマスクを用いて高分子中に金クラスターで“光”の文字を書いている。

くの重要なプロセスに対して高い触媒活性を示すのみならず、その発光特性から蛍光標識としても期待されている。クラスターの発光特性や触媒活性はそのサイズに大きく依存するため、サイズを厳密に制御した合成方法の確立は重要な課題である。しかしながら、不安定な金クラスターの合成は困難であり、そのサイズを制御する方法は限られていた。また、合成の困難さのため、発光特性に大きな影響を与えるクラスターの光反応性に関してはほとんど研究されていなかった。

我々は、様々な媒体中でのナノ粒子の形成過程を調査する際、高分子薄膜中で金イオンを光化学的に還元することによって、直径2 nm以下の金クラスターを選択的に合成することができることを発見した (図3)。また、高分子中において光化学的に作製した金クラスターを、遮光条件下で成長させることによりサイズの異なるクラスターを作製することに成功した。形成された金クラスターは、直後には青色の発光を示したが、遮光条件下で2~3週間程度おいておくと、発光は青色から桃色に変化した。電子顕微鏡による観察の結果、この発光の変化は高分子中で金クラスターが成長し、そのサイズが増加したことが原因であることがわかった。

また、青色および桃色の発光を示す金クラスターの光反応性を単一分子蛍光顕微鏡によりそれぞれ調査し、金クラスターの光反応性がサイズによって大きく異なることを発見した。さらには、金クラスターの励起状態には有機分子のように一重項と三重項が存在し、スピン多重度によって光反応性が異なることを世界で始めて発見した。

(3) 有機・無機複合体は、それぞれの材料の有する機能の融合による新機能の発現が期待できるため、世界各国で盛んに研究が行われている材料である。機能性有機分子を修飾した金属ナノ粒子は、光電変換、触媒、ナノエレクトロニクス等の様々な用途への応用が期待されている。

金ナノ粒子に対して平面分子が“面”で配位した機能性ナノ粒子は、光電変換等の様々な用途において有望な材料である。我々は、ポルフィリン誘導体を平面的に配位させた金クラスターを合成し、その光反応性をレーザーフラッシュフォトリソにより調査した。その結果、ポルフィリンの高励起状態から高速の電荷分離とそれに伴う電荷再結合が進行し、その速度はクラスターとポルフィリンの間の距離に依存することが明らかとなった。このような、金クラスターに対しπ系が平面に配位した系での光電子移動の観察は世界で初めてであり、ポルフィリンの高い吸光係数を生かした太陽電池への応用などを検討している。

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 7 件)

① M. Sakamoto and T. Majima, Photochemistry for the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 1133-1154, 2010. (Accounts, Invited). 査読有

② M. Fujitsuka, T. Nakatani, M. Sakamoto, A. Sugimoto, and T. Majima, Electron Transfer from Oligothiophenes in the Higher Triplet Excited States, *J. Phys. Chem. A*, 114, 10789-10794, 2010. 査読有

③ M. Sakamoto, S. S. Kim, K. Furusho, and T. Majima, Photochemical Fabrication of Silver Nanostructure at Solid-liquid Interface Using the Recyclable Photosensitized Reduction Process, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 365-372, 2010. 査読有

④ 坂本雅典、真嶋哲朗, 2 波長 2 レーザーの光化学反応: 三次元光加工への応用, レーザ加工学会誌, 16, 147-151, (2009). (新製品・新技術紹介) (編集・発行 レーザ加工学会) 査読無

⑤ 坂本雅典、真嶋哲朗, 光化学反応で金ナノ粒子をつくる—2 波長 2 レーザーを用いて三次元加工を実現! , 化学, 64, 23-28, (2009). (解説) (編集・発行 化学同人) 査読無

⑥ M. Sakamoto, M. Fujitsuka, and T. Majima, Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism, *J. Photochem. Photobiol. C* 10, 33-56, 2009. 査読有

⑦ M. Sakamoto, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, Photochemical Reactivity of Gold Cluster; Dependence of Size and Spin Multiplicity, *Langmuir*, 25, 13888-13893, 2009. (25th Anniversary Special Issue, invited). 査読有

[学会発表] (計 6 件)

① 坂本雅典・真嶋哲朗、Photochemistry for the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles, The 7th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience、(招待講演)、2010 年 10 月 24 日、Inter-Burgo Hotel, Daegu, Korea

② 坂本雅典・田中大介・寺西利治、ポルフ

ィリン平面配位金クラスターにおける高速光電子移動、日本化学会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学、横浜キャンパス

③ 坂本雅典・田中大介・金原正幸・寺西利治、Photochemical properties of porphyrin-coordinated small gold nanoparticles, Pacificchem2010、2010 年 12 月 18 日、Hawaii Convention Center、Honolulu, Hawaii, USA

④ 坂本雅典・田中大介・金原正幸・寺西利治、ポルフィリン修飾微細金ナノ粒子の光化学的性質、日本化学会、第四回関東支部大会、2010 年 8 月 30 日、筑波大学

⑤ 坂本雅典・田中大介・金原正幸・寺西利治、ポルフィリン修飾微細金ナノ粒子の光化学的性質、光化学討論会、2010 年 9 月 8 日、千葉大学

⑥ 坂本雅典・立川貴士・藤塚守・真嶋哲朗、金クラスターの光反応性のサイズおよびスピ多重度依存性、光化学討論会、2009 年 9 月 17 日 群馬県桐生市市民文化会館

[その他]
ホームページ

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/mec/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 雅典 (SAKAMOTO MASANORI)

筑波大学・大学院数理工学物質科学研究科・助教

研究者番号: 60419463