京都大学	博士(工 学)	氏名	呉 楠
論文題目			ire Materials by Femtosecond Laser Irradiation よる光誘導ナノ構造材料の研究)

本論文は、フェムト秒レーザーパルスを集光照射することで実現される高い電場強度を利用することにより、光と物質の相互作用について詳細に調べている。特に、無機材料の表面の局所領域にナノサイズやマイクロサイズなどの微小構造を形成するとともに、その制御について調べている。さらに、同研究を固体のみならず液体にも展開し、新たな無機材料のナノ構造の合成法と制御についても論じている。これらの結果をまとめた本論文は以下の4章からなっている。

第一章は序論であり、フェムト秒レーザーの特徴、及び材料加工メカニズムについて 記述している。フェムト秒レーザーにおける光と物質の非線形光学的相互作用、及びそ れに起因する材料加工の詳細について説明しているほか、多方面の分野への応用につい て検討を行っている。

第二章はフェムト秒レーザーを用いて、光と物質の相互作用によるナノスケールの微小粒子析出の研究を述べている。また、このナノ粒子を利用して、選択的なメッキを試みている。フェムト秒レーザーを集光照射することによって、Ag ドープガラス表面に銀ナノ粒子を選択的に析出させることに成功している。さらに適切な条件で無電解 Cu メッキを施すことにより、選択的な Cu メッキができる手法を新たに開発している。この原理についても論じている。即ち、フェムト秒レーザー照射により、Ag ドープガラスの中の Ag $^+$ イオンは多光子吸収過程を経て、Ag 粒子に還元される。この Ag 粒子は触媒として、無電解 Cu メッキ液中の Cu イオンから Cu 粒子への還元反応をも促進する。また、同時に核として、Ag 粒子の周囲にのみ Cu 粒子を析出させることもでき、選択的なメッキができることを明らかにしている。 μ -TAS への応用も試み、マイクロヒーターを製作し、加熱温度を最高 80℃まであげることに成功した。

第三章はフェムト秒レーザーを用いて、光と物質の相互作用による様々なナノ構造を形成することを試みている。ナノ粒子だけでなく、ナノグレーティングやナノリップル、ナノネットなど、様々なナノ構造をフェムト秒レーザー照射により形成することを試みている。具体的には、Ti 金属薄膜表面を波長 λ のフェムト秒レーザーパルスで照射することにより、間隔 $\lambda/10\sim\lambda/8$ の周期的ナノ構造が形成されることを見出している。その構造形成の条件を明らかにすると共に、構造(ナノリップル、ナノグレーティング)と構造サイズをレーザーの偏光、フルエンス、及びレーザーパルス数で制御できることも示している。また、一次元だけでなく、照射方法を工夫することによって、二次元のナノ構造(ナノネット)を作製することにも成功している。これらの研究は近い将来、プラズマ表面増強効果や表面摩擦係数の低減、表面の特性改善(親水性、疎水性)、表面着色などへの応用が期待される。

第四章は光と物質の相互作用の研究を液体にも展開し、Zn0前駆体が共存した液相中にフェムト秒レーザーを照射し、Zn0ナノロッドの合成と制御を行うことを試みている。レーザーを混合溶液内部に集光照射することによって、その集光部に局所的に強電場形成

京都大学 博士(工 学) 氏名 呉 楠

させ、この強電場で核生成を誘起し、混合溶液から一部酸化亜鉛の結晶を生成している。この結晶を核として、熱処理により酸化亜鉛ナノロッドを成長させるという画期的な方法を新たに開発している。レーザー照射法による ZnO ナノロッド作製は、熱処理によるものよりも粒径が小さくなることを見出している。レーザー照射による形成した核の量が照射時間に依存し、照射時間を長くするにつれて ZnO ナノロッドの直径が減少していくことも示している。さらに、溶液の pH によって、ZnO のナノ構造を制御することにも成功している。これらの研究により、高性能ガスセンサーや高性能紫外光センサー、ナノデバイスなど、高性能デバイスへの発展が大いに期待される。

呉 楠

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、フェムト秒レーザーパルスを集光照射することで実現される高い電場強度を利用することにより、光と物質の相互作用について詳細に研究した結果をまとめたものである。特に、無機材料の表面の局所領域にナノサイズやマイクロサイズなどの微小構造を形成し、その制御について調べ、固体のみならず、液体にも展開し、新たな無機材料のナノ構造の合成法と制御についても述べている。本研究で得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) フェムト秒レーザーを集光照射することにより、Agドープガラス表面に銀のナノ微粒子を選択的に析出させることに成功している。さらに適切な条件で無電解 Cu メッキを施すことにより、選択的な Cu メッキができるといった新たな手法を開発している。即ち、フェムト秒レーザー照射により、Ag ドープガラス中の Ag^+ イオンは多光子吸収過程を経て、Ag 粒子に還元され、この Ag 粒子が触媒として、無電解 Cu メッキ液中の Cu イオンから Cu 粒子への還元反応を促進している。また、同時に核として、Ag 粒子の周囲にのみ Cu 粒子を析出させることもでき、その結果、選択的なメッキができるという新たな手法が開発された。さらに、この手法を用い、マイクロヒーターを内臓させた μ -TAS への応用にも成功している。
- (2) Ti 金属薄膜表面を波長 λ のフェムト秒レーザーパルスで照射することにより、間隔 $\lambda/10\sim\lambda/8$ の周期的ナノ構造が形成されることを見出している。その構造形成の条件を明らかにすると共に、構造(ナノリップル、ナノグレーティング)と構造サイズをレーザーの偏光、フルエンス、及びレーザーパルス数で制御できることも示している。また、照射方法によって、一次元だけでなく、二次元のナノ構造(ナノネット)も作製することに成功している。
- (3) Zn0 前駆体が共存した液相中にフェムト秒レーザーを照射し、Zn0 ナノロッドの合成と制御を行っている。レーザーを混合溶液内部に集光照射することによって、その集光部は局所的に強電場が形成し、この強電場により核生成が誘起されて、混合溶液から一部酸化亜鉛の結晶が生成することを見出している。この結晶を核として、熱処理の間に酸化亜鉛ナノロッドに成長するという方法も新たに開発している。レーザー照射法による Zn0 ナノロッド作製は熱処理のみによるものよりもサイズが小さくなり、また、溶液の pH によって、Zn0 のナノ構造を制御することも明らかにしている。

本論文は、フェムト秒レーザー集光照射による光と物質の相互作用を利用して、固体表面及び液体中に、ナノ粒子をはじめ、ナノロットやナノリップル、ナノグレーティグ、ナノネットなど、様々なナノ構造を形成し、そのメカニズムも論じており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。