

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22510113

研究課題名（和文） 低速イオンビーム照射と蒸着を用いた金属ナノ構造体の高密度・規則的配列

研究課題名（英文） Well-ordered arranging of metal nanoparticles by low-energy ion beam irradiation and deposition

研究代表者

高廣 克己 (TAKAHIRO KATSUMI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：80236348

研究成果の概要（和文）：熱酸化SiO₂基板中に低速イオンビームの注入により生成したAgナノ粒子において、極めて規則的な配列を見出すことができた。光電子分光の結果、イオン注入により生成されたAgナノ粒子は、酸化や硫化に対して安定であることが分かった。一方、基板上に生成したAuおよびAgナノ粒子は、実験室大気中での1ヶ月間の放置の結果、主に炭素、塩素、イオウの吸着によって、その光吸収スペクトルが著しく変化することを見出し、これらの不純物は、低速イオンビーム照射およびアルゴンプラズマ処理により、脱着することが分かった。

研究成果の概要（英文）：Well-ordered arrangements of Ag nanoparticles have been found for Ag-implanted SiO₂ at depths corresponding to the projected range and end of range of Ag ions. X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction confirm the stability of these Ag nanoparticles against oxidation and sulfidation when stored in ambient air for 19–21 months. For Ag nanoparticles deposited on SiO₂, we utilized low-energy Ar ion irradiation and Ar plasma exposure to recover their plasmonic properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：放射線物性

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：(1) 量子ビーム (2) ナノ材料 (3) 表面・界面 (4) パターン形成

1. 研究開始当初の背景

基板上に分散させた金属ナノ粒子は、水素分子から原子状水素の生成を代表とする触媒作用への応用や、表面増強ラマン散乱分光 (SERS), 表面増強赤外吸収分光 (SEIRA), 局所プラズモン共鳴 (LPR) による単分子検

出および電流・光応答ガスセンサーへの応用が期待されている。これらの実用化を目指して、これまで、おもに真空蒸着や金属コロイドのチオール修飾によって、基板上にナノ粒子を分散させている。しかし、いずれの方法においても、孤立した均一サイズの金属ナノ

粒子を高密度に配列させることは困難であり、新規手法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、高密度に集積した均一サイズ金属ナノ構造体の作製が強く望まれている。単分子検出および電流・光応答ガスセンサーを念頭に置いて、低速イオンビームを用いる独自の方法で、均一サイズの金属ナノ構造体を基板上に規則的に配列させ、高密度に集積化する手法を開発・確立することを目的とする。また、実用上必要となるナノ構造体の安定性に関して検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 5種類の基板 HOPG, Si, SiO₂, PET, ポリイミドに対して、斜入射・低速イオンビーム照射を行い、基板表面に形成されるパターンを観察し、再現性良くリップル（ストライプ模様）形成およびドット形成が起こる照射条件を見つける。次にパターン化基板上に Au, Pd, Ag および Cu ナノ構造体を成長させる。パターン化によりナノ構造体の高密度化を図る。

(2) 熱酸化 SiO₂ 基板中に低速イオンビーム (350 keV Ag⁺イオン) の注入により投影飛程近傍に Ag ナノ粒子を析出させる。高イオン電流密度 (4μA/cm²) での注入によって、基板を昇温することで、Ag 原子の拡散を促進させ、投影飛程近傍に局所的に Ag ナノ粒子を形成する。つまり、Ag ナノ粒子の高密度化を図る。Ag ナノ粒子の分布を断面 TEM を用いて観察するとともに、光電子分光によってその酸化状態を調べる。

(3) 基板上に作製した金属ナノ粒子を大気中に放置した場合、不純物吸着と化合物生成により、ナノ粒子の光学的性質が著しく変化することを見出した。本研究では、光学的特性を回復させるための手法として、プラズマ照射および低速イオンビーム照射を用いた。

4. 研究成果

(1) 5種類の基板 HOPG, Si, SiO₂, PET, ポリイミドに対して、斜入射・低速イオンビーム照射を行い、基板表面に形成されるパターンを観察し、再現性良くリップル（ストライプ模様）形成およびドット形成が起こる照射条件を探った。その結果、いずれの基板においても、0.8 keV Ar イオンを照射した表面に明瞭なパターンが観察された。50° および 60° 入射では、100 nm 程度の間隔をもつリップル構造が形成され、70° 入射では、ドッドに近い形状を有する表面が現れた。

上記のパターン化基板上に真空蒸着、スパ

ッタ蒸着を用いて、Au, Pd, Ag および Cu ナノ粒子を作製し、それらの分散状態を調べた。その結果、パターン化したことに起因するナノ粒子の高密度化は得られなかったものの、ナノ粒子生成過程には、パターン化基板に特徴的なナノ粒子の微細化が観察された。図 1 は、Au および Pt 蒸着量に対して、X 線光電子分光 (XPS) の内殻準位結合エネルギーをプロットしたグラフである。同一蒸着量でも、低速イオンビーム照射した HOPG 上に生成するナノ粒子の結合エネルギーは高いことから、より微小なナノ粒子が生成することが分かった。したがって、基板を低エネルギーイオンビーム照射することで、より高密度なナノ粒子を分散させることが可能である。

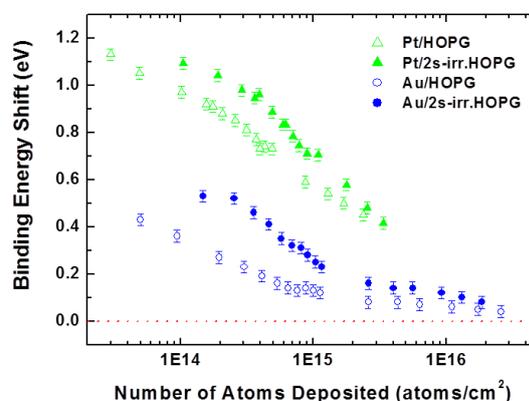


図 1: Au/HOPG (○), Au 照射-HOPG (●), Pt/HOPG (△) and Pt/照射-HOPG (▲) に対する XPS 4f 内殻準位結合エネルギーのバルク値からのシフト量の蒸着量依存性。

(2) 熱酸化 SiO₂ 基板中に低速イオンビーム (エネルギー: 350 keV Ag⁺, 注入量 1.2 × 10¹⁷/cm²) の注入し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて Ag ナノ粒子の深さ方向の分布を観察した。断面 TEM 観察 (図 2) に示されるよ

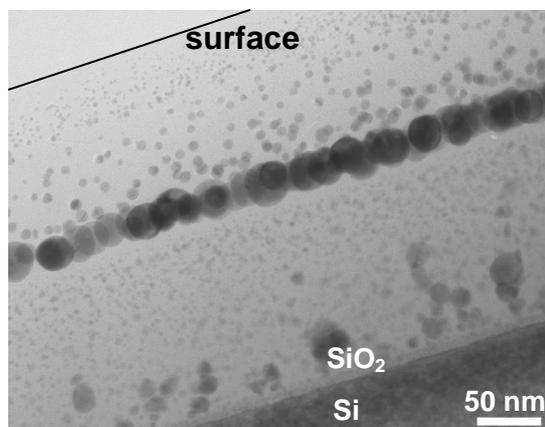


図 2: 350 keV Ag⁺イオン注入した熱酸化 SiO₂/Si 試料の断面 TEM 像。

うに、125 nm の深さに、直径 25-30 nm の球形ナノ粒子が表面と平行に 2 次元整列していることがわかる。使用したイオン電流密度が大きい ($\sim 4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ために、試料が 430 K 程度に昇温された。注入 Ag 原子が最も高濃度となる Ag 投影飛程近傍に局部的に結晶核が生成・成長し、クラスターを形成したのちオストワルド成長した結果だと考えられる。さらに、図 3 に示すように、 SiO_2/Si 界面近傍において、直径 2 nm 以下の微細析出物の 2 次元配列が観察された。高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法を用いて、析出物が Ag であることが分かった。したがって、低速 Ag イオン注入を用いて、界面近傍に微細 Ag ナノ粒子を形成可能であることが示された。また、2 年間近く大気中に放置したイオン注入試料を、X 線光電子分光によって分析した結果、基板中に埋め込まれた Ag ナノ粒子は、酸化や硫化に対して安定であることが分かった。

以上のことから、低速イオンビーム注入によって基板中に配列したナノ粒子が生成し、長期間安定に保存できることが分かった。さらに、低速イオンビームによって、表面層を除去することで、 SiO_2 基板中に生成したナノ粒子を、表面増強ラマン散乱分光 (SERS)、表面増強赤外吸収分光 (SEIRA)、局所プラズモン共鳴 (LPR) 基板として使用することができる。

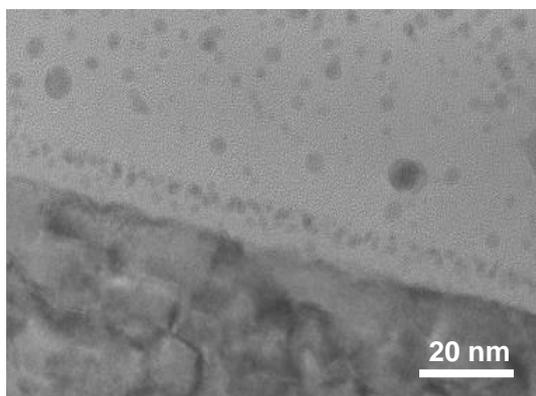


図 3: 図 2 の SiO_2/Si 界面近傍の高倍率像。

(3) 基板上に作製したナノ粒子は、作製時および大気中放置中に、不純物吸着や化合物生成によって、その光学的性質が著しく変化する。本研究では、プラズマ照射および低速イオンビーム照射によって、不純物の脱着とナノ粒子表面に形成される化合物層を除去することにより、変化した光学的特性を回復させることができた。

① 作製直後の Ag ナノ粒子に対するプラズマ照射効果

スパッタ蒸着によって作製された Ag ナノ粒子の光吸収分光における局在型表面プラ

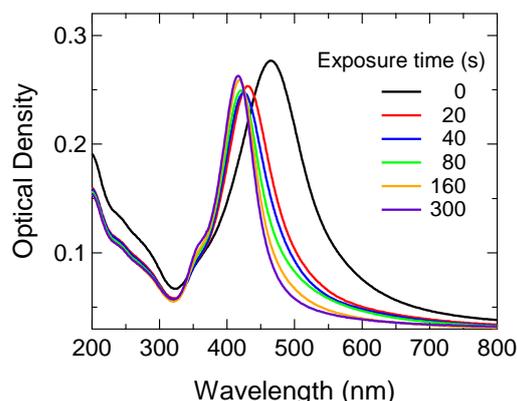


図 4: スパッタ蒸着によって SiO_2 基板上に作製した Ag ナノ粒子の光吸収分光スペクトル。0~300 秒 Ar プラズマ照射した。

ズモン吸収 (LSPR) バンドが、計算で予想される波長 (~ 380 nm) より長波長側に現れることを見出し、その原因が Ag ナノ粒子表面への炭素吸着であることを明らかにした。さらに、Ar プラズマを照射することによって、不純物炭素が脱着し、それに伴ってスペクトルの線幅の減少とブルーシフトを観測した。このように、Ar プラズマ照射が、Ag ナノ粒子の光学的性質を回復させるのに有効であることが分かった。

② 大気中放置 Ag ナノ粒子に対する低速イオンビーム照射効果

図 5 は、実験室において常温常圧下で放置した、Ag ナノ粒子/HOPG 試料の PIXE スペクトルである。試料作製直後 (1 d) には、Ag に加えて、不純物 Cl の存在が確認できる。長期間 (15 d および 35 d) 放置した試料のスペクトルには、Cl ピーク強度の増大とともに、Si および S 由来のピークが出現した。また、HOPG に対して同様な分析を行ったところ、そのような新規ピークは観測されなかった。したがって、不純物 Si、S および Cl は、Ag NP 表面に吸着したものと考えられる。これまで、

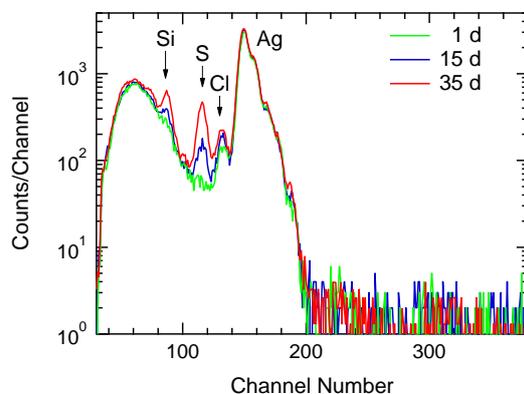


図 5: 超高真空蒸着によって HOPG 基板上に作製した Ag ナノ粒子のイオンビーム分析 (PIXE) スペクトル。1, 15, 35 日間大気中放置後に分析した。

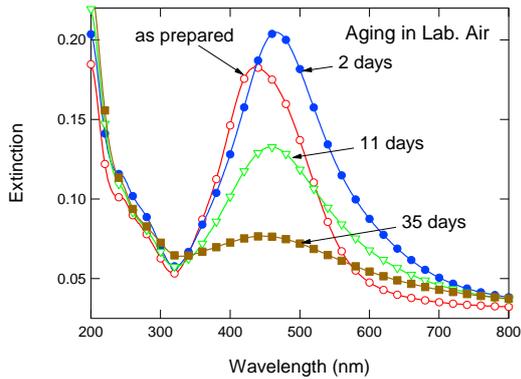


図 6: スパッタ蒸着によって SiO₂ 基板上に作製した Ag ナノ粒子の光吸収分光スペクトル。大気中で 35 日間放置した時の経時変化を表す

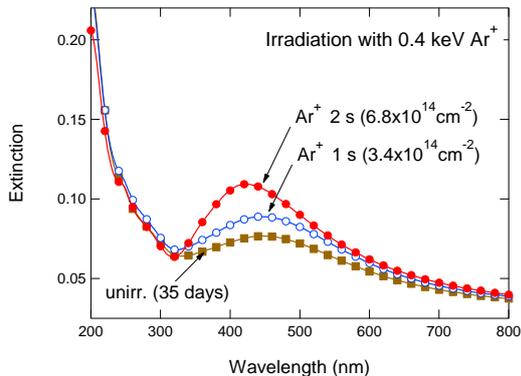


図 7: 図 6 で 35 日間放置した試料に対して、低速 Ar イオンビーム (0.4 keV Ar⁺) を、1 および 2 秒間照射した後の光吸収分光スペクトル。

S と O が Ag への主要吸着元素であるといわれていたが、本研究での測定により、新たな不純物吸着が明らかになった。

また、図 6 で示すように、不純物吸着に伴い、可視光領域に現れる LSPR に由来する吸光度が著しく減少する。本研究では、XPS 装置に付属するイオン銃を用いて、0.4 keV Ar⁺ を照射した。これにより、XPS による Ag ナノ粒子の表面元素分析と、低速 Ar イオンによる不純物除去を、同一装置内で繰り返して行うことができた。XPS で Ag シグナル強度が減少し始める 2 秒間まで照射を行った。低速 Ar イオンを照射すると、図 7 に示されるような、吸光度の回復が観測された。しかし、試料作製時の吸光度までには回復していないことから、不完全な不純物除去が示唆される。これ以上のイオン照射では、Ag のスパッタリングが顕著になるため、プラズマ照射 (上記①) との併用が有効と考えられる。

さらに、2 秒間照射した試料のラマン散乱分光では、未照射試料に比べて 20 倍程度スペクトル強度が増大した (図 8)。これは、イオン照射試料に、表面増強ラマン効果が発現したためと考えられる。このように、光吸収

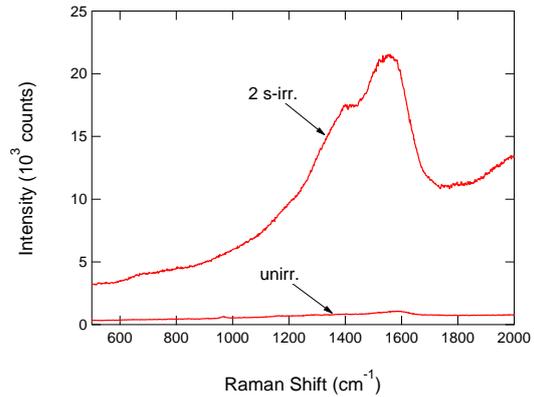


図 8: 図 7 で 0 および 2 秒間 Ar イオン照射した試料のラマン散乱分光スペクトル。

分光およびラマン散乱分光の両方で、低速イオンビーム照射による Ag ナノ粒子の純化が観測された。低速イオンビーム照射とプラズマ照射を用いることで、さらなるナノ粒子純化が期待できる。

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 3 件)

- ① K. Takahiro, K. Ozaki, M. Wada, N. Terazawa, F. Nishiyama, M. Sasase, "Irradiation-induced brightening of tarnished Ag nanoparticles", 査読有, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (2013, 掲載決定) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.04.022>
- ② K. Takahiro, Y. Minakuchi, K. Kawaguchi, T. Isshiki, K. Nishio, M. Sasase, "Well-ordered arranging of Ag nanoparticles in SiO₂/Si by ion implantation", 査読有, Applied Surface Science 258, 2012, 7322-7326. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.001>
- ③ K. Kawaguchi, M. Saito, K. Takahiro, S. Yamamoto, M. Yoshikawa, "Blue-shift and Narrowing of Plasmon Resonance Band of Silver Nanoparticles Exposed to Plasma", 査読有, Plasmonics 6, 2011, 535-539. DOI: 10.1007/s11468-011-9233-4

[学会発表] (計 12 件)

- ① K. Takahiro, K. Ozaki, M. Wada, N. Terazawa, F. Nishiyama, M. Sasase, "Irradiation-induced brightening of tarnished Ag nanoparticles", 25th International Conference on Atomic Collision in Solids, 2012 年 10 月 24 日, 京都大学
- ② Y. Iwakiri, K. Morimoto, N. Terazawa, K. Takahiro, S. Nagata, "Formation of noble metal nanoparticles on damaged and undamaged graphite studied by

- photoelectron and Auger electron spectroscopies”, 25th International Conference on Atomic Collision in Solids, 2012年10月23日, 京都大学
- ③ K. Kawaguchi, T. Sanari, K. Takahiro, S. Yamamoto, M. Yoshikawa, S. Nagata, “Optical property of gold nanoparticles modified by plasma exposure and sputtering”, 18th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2012年9月5日, 中華人民共和国, チンタオ市
- ④ 高廣克己, 西山文隆, 山本望鈴, 佐成巧, 寺澤昇久, “銀ナノ粒子表面に吸着した不純物のRBS/PIXE分析”, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月16日, 早稲田大学
- ⑤ Y. Minakuchi, K. Morimoto, K. Takahiro, N. Terazawa, T. Isshiki, S. Nagata, “Formation of Noble Metal Nanoparticles on Damaged and Undamaged Graphite Studied by Photoelectron and Auger Electron Spectroscopies”, 6th International Symposium on Surface Science, 2011年12月12日, 東京都 船堀ホール
- ⑥ K. Takahiro, Y. Minakuchi, K. Kawaguchi, T. Isshiki, K. Nishio, S. Yamamoto, F. Nishiyama, “Well-Ordered Arranging of Ag Nanoparticles in SiO₂/Si by Ion Implantation”, 17th international Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, 2011年9月15日, 中華人民共和国 ハルビン市, ハルビン工業大学
- ⑦ K. Kawaguchi, T. Sanari, K. Takahiro, S. Yamamoto, M. Yoshikawa, S. Nagata, “Optical Property of Gold Nanoparticles Modified by Plasma Exposure and Sputtering”, 17th international Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, 2011年9月15日, 中華人民共和国 ハルビン市, ハルビン工業大学
- ⑧ 川口和弘, 高廣克己, 山本春也, 箱田照幸, 吉川正人, “イオン照射による Au ナノ粒子の光吸収スペクトルの変化”, 第72回応用物理学学会学術講演会, 2011年9月2日, 山形大学
- ⑨ K. Kawaguchi, T. Sanari, K. Takahiro, S. Yamamoto, M. Yoshikawa, S. Nagata, “Sputtering and Plasma Exposure to Fabricate Gold Nanoparticles with Clean Surfaces”, International Symposium on Sputtering and Plasma Processes 2011, 2011年7月6日, 京都リサーチパーク
- ⑩ K. Kawaguchi, K. Takahiro, S. Yamamoto, T. Hakoda, K. Yoshimura, M. Yoshikawa, “Effects of Ion Irradiation on Localized Surface Plasmon Resonance of Ag and Au

nanoparticles”, 日本 MRS 学術シンポジウム, 2010年12月22日, 横浜市開港記念会館

- ⑪ K. Morimoto, M. Saito, K. Yasuda, S. Nagata, K. Takahiro, “Au and Pt Nanoclusters Formed by Sputter-Deposition on Graphite with and without Ion Irradiation” The 6th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology, 2010年10月27日, 神戸大学
- ⑫ 川口和弘, 高廣克己, 山本春也, 箱田照幸, 吉川正人, “イオンビーム照射による Ag ナノ粒子の光学特性変” 第71回応用物理学学術講演会, 2010年9月16日, 長崎大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高廣 克己 (TAKAHIRO KATSUMI)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号：80236348

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：