

令和元年6月4日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04240

研究課題名(和文) プラズモン援用多光子ナノ還元法による金属形状制御と生体透過光応答素子への応用

研究課題名(英文) Metallic nanostructuring based on plasmon-assisted multi-photon reduction

研究代表者

西山 宏昭 (Nishiyama, Hiroaki)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80403153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ金属構造と超短パルスレーザーの相互作用について研究を行った。日常的に目にする金属は光を反射散乱させるが、ナノサイズの金属は逆に光を効果的に吸収するようになる。このような特性はプラズモン共鳴と呼ばれる光と電子の相互作用で生じ、様々な高感度光センサーなどへの応用が期待されている。本研究では、レーザーを用いてこのプラズモニックナノ金属の微細形状制御手法の開発に取り組んだ。金属イオン含有溶液内に配置されたプラズモニック構造上で生じるプラズモン波を積極的に利用することでナノ粒子を析出させその形状修飾を実現するとともに、微粒子集積固化現象を見出しその機構概略を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノサイズの金属は特殊な光吸収特性と集束性を持ち、バイオイメージングや高感度センシングなどへの応用が期待されている。このため、ナノ金属と光の相互作用に関する研究は世界的に活発に行われている。本研究は金属ナノ構造の超微細加工に関する新手法の内容であり、高い波及効果が期待できる。ナノ金属の形状の制御をレーザー光で行い、これによりナノ金属の光学特性を直接的に変調する。これは半導体製造プロセスなど一般の微細加工プロセスでは原理的に困難な加工プロセスであり、ナノ金属とレーザー光の相互作用、また金属上で生じた特異なエネルギーと周辺溶液との光化学反応を考慮する必要がある。

研究成果の概要(英文)：Interaction between metallic nanostructures and ultrashort laser pulses were investigated. When light is incident to metals, most of such energy is reflected or scattered. However, light is, on the contrary, strongly absorbed in case of nano-scale metals. Such plasmonic interaction between free electrons and light is expected to be useful for highly functional sensors. In this study, we investigated novel laser nanostructuring of plasmonic nanometals. Surface nano-modification of plasmonic structures were realized via ultrashort laser pulses and plasmonic metals. In addition to this, we found a laser-induced assembly phenomenon of fine particles in solution. The assembly mechanism model was proposed based on multi-photon reduction.

研究分野：レーザープロセス

キーワード：超短パルスレーザー 表面プラズモン ナノ粒子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ金属に照射された光は、特定条件での光照射下において自由電子の集団振動モードへとエネルギー移行がなされる。このエネルギー移行と伝搬制御によって、入射光の回折限界を超えた微小空間へのエネルギー集束が可能となり、その高いエネルギー密度を用いた高感度センシングやナノマニピュレーションなどの研究が世界的に活発化している。このプラズモニック効果は、ナノ金属構造の形状に強く依存するため、金属形状制御は特性制御において本質的に重要である。一方で、金属構造のサイズが小さいため、その形状制御は既存の加工プロセスでは難しく、特に一旦作製した後のナノ金属の形状を変調することは容易ではない。形状を変えるには“削る”か“付ける”であるが、ナノ加工と言っても本当にピンポイントでナノ領域を除去することは極めて困難である。機械加工であれば位置合わせだけでも極めて高度な機器と温度制御環境が必要であり、また、レーザーで除去する場合でも除去部周辺には熱影響領域が残り、ナノ金属であれば金属構造全体が同領域内に含まれかねない。そこで、“付ける”方向で、微小金属を生成する手法である光還元に着目した。中でも、フェムト秒レーザー多光子反応で生じる金属サイズは集光スポットサイズ以下であることが報告されている。これは、多光子反応が光強度に強く依存するためであり、集光スポット内のさらに一部で還元反応が進行するためである。ただし、極めて高い開口数レンズでの集光下であっても 100 nm 程度であり、ナノ金属の形状制御には依然として大きい。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノ金属の形状トリミングを実現するため、ナノ金属のプラズモンモードを用いる。溶液透過性の高い近赤外レーザー光をナノ金属へと照射し、金属上にプラズモン波を生成する。このエネルギーによって周辺溶液の多光子還元を誘起し、これによるナノ金属形状変調を目指す。プラズモン波の実効波長は入射波長よりも短く、適切な析出反応によってナノ金属形状制御の実現が期待できる。

### 3. 研究の方法

希薄な硝酸銀溶液内に、近赤外応答性 Au ナノ周期構造を配置し、中心波長 780 nm のフェムト秒レーザーを集光照射することで、Au 構造上に Ag ナノ粒子を位置選択析出する。Au 周期構造は厳密結合波解析および時間領域差分法で設計し、電子線ビームリソグラフィを中心とした半導体加工プロセスで作製した。その作製プロセスを簡単に述べる。Cr 成膜された SiO<sub>2</sub> 基板の上にレジストをスピコートし、電子ビーム描画で所望のパターンを描いた後、Ar プラズマエッチングを行い、レジストパターンを下地基板へと転写する。レジストや Cr 膜を剥離後、スパッタ法で Au 薄膜を堆積した。条件によってこの Au 薄膜上にさらに SiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積した。中心波長 780 nm、パルス幅 127 fs のフェムト秒レーザーパルスを用い、プログラム制御された電動ステージ上に配置した溶液を走査することで描画を行った。

### 4. 研究成果

大きくは 2 つの成果が挙げられる。1 つは、当初研究計画のナノ金属の形状トリミング手法の開発であり、プラズモンモードを用いることで回折限界をはるかに下回るサイズの Ag 粒子析出とナノ金属への形状制御に成功した。もう一つは、フェムト秒レーザーパルスと微小金属の相互作用を調べる過程で、溶液分散微粒子の特異的な集積固化現象を見出したことである。

#### 4. 1 プラズモニック金属のナノ形状トリミング

作製した Au ナノ周期構造の原子間力顕微鏡で形状評価した。均一性の高い構造が形成されたことが分かる。フェムト秒レーザー発振波長である 780 nm において、Au 構造上でプラズモンモードへの結合を起こすため、位相整合式から周期 500 nm、溝深さはおよそ 30 nm とした。平行光を Au 周期構造に溶液中で入射したところ高い励起効率を示した。硝酸銀溶液下でフェムト秒レーザーを照射したときの析出挙動は Au 平板上とは大きく異なり、Au ナノ構造上のレーザー照射部では、効果的に Ag ナノ粒子が析出した。硝酸銀溶液へのフェムト秒レーザー照射によって、集光部近傍の高強度領域で多光子反応を介した Ag 析出が起こることは良く知られている。その析出物サイズの多くは集光スポット径よりやや大きいことが多い。例えば、集光スポット径 2 μm 程度であれば、析出物サイズは 2 から 3 μm 程度の析出物がよく生成される。このサイズ増大は集光部で生じたラジカルなどの熱拡散が一つの原因とされる。これに対し、Au ナノ構造を用いた本手法では析出物サイズを一桁から二桁程度ダウンサイズすることに成功している。このナノ粒子は Au ナノ構造に付着固定されており、また、各粒子はほぼ孤立しており溶液中ならびに溶液から取り出し乾燥後であっても凝集することはない。有限要素法による電場解析から、光照射によって基板の Au ナノ構造と析出粒子間に Au 薄膜上を走るモード間のエネルギー移行によって説明することが出来た。形状トリミングされた金属ナノ構造は高い電場増強度を示し、それは蛍光観察と解析から確認された。ナノ粒子析出位置は、電場解析から予測される位置からの不整合が見られたが、プラズモン波が生じた際の光熱変換によって溶液内で対流が生じたためと推定された。この析出現象を Au ナノ構造の上方および下方からの照射によって行い、析出位置を検証したところ、溶液対流に起因した影響が見られた。今後、近赤外光照射によって、形状トリミングされたナノ金属周辺に生じる温度場を温度応答性材料を用い

て測定する予定である。

#### 4.2 液中ナノ粒子の集積固化現象

フェムト秒レーザーの液中微小金属への照射において、溶液中に微粒子が分散しているとき、これら微粒子に特徴的な集積挙動が見られた。硝酸銀溶液中でのレーザー走査で得たラインパターン断面を透過型電子顕微鏡で詳細観察したところ、階層的断面構造が形成されることが分かった。断面は中央下部からポイド、Agと微粒子のコンポジット領域、そしてその周囲に微粒子が主として凝集した集積層が存在した。ポイド径は集光スポットよりも小さいが1 μm近くあり、集積層と非集積層の間には比較的明瞭な境界線が存在した。集光スポット内では光強度は連続的な分布を示し、このような非連続的な断面が形成されることを理解することは容易ではない。少なくとも析出金属によって入射光が遮断されることから、一見予想される光ピンセットのような輻射圧が主因子ではない。詳細な観察を繰り返すことで傍証を集め、プロセス概要を説明することに成功し、構築した概略モデルを学術論文において提案した。ただし、十分に説明できない構造上の特徴もあり、今後より詳細な観察と流体解析ならびに温度場解析を進めていく予定である。集積機構とは別に、この微粒子集積プロセスは集積量が大きく、完全被覆構造を形成することができるなど高いプロセス優位性を持つ。一般のレーザー直接描画プロセスとは材料パターンの形成過程が大きく異なるため、従来法では配線化が困難な材料であっても適用することが可能であった。このような材料的汎用性およびプロセスの有用性から国内および国外での特許出願を行った。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

西山宏昭, 齊藤泰登, 3次元マイクロスプリングを用いた高次回折モード型静電駆動プラズモニック素子, 電気学会E部門誌, 査読有, 136巻, 2016, 261-265  
DOI: <https://doi.org/10.1541/ieejsmas.136.261>

西山宏昭, アクティブプラズモニック素子, 電気学会誌, 査読有, 137巻, 2017, 361-364  
DOI: <https://doi.org/10.1541/ieejjournal.137.361>

〔学会発表〕(計20件)

H. Nishiyama, Femtosecond laser-reduction based assembly of functional nanomaterials, 3S-LP, 2019/02, Keio University, Japan

西山宏昭, 液中フェムト秒レーザー照射によるナノ粒子の集積とマイクロパターン形成, 第15回バイオオプティクス研究会, 2018/12, 山形大学(山形県)

池田一敏, 西山宏昭, 紫光励起プラズモン面内分布制御デバイス, 機械学会第9回マイクロナノ工学シンポ, 2018/10, 札幌市民文化センター(北海道)

阿相克, 西山宏昭, プラズモニックAgナノ粒子含有PNIPAMゲルファイバーの光駆動変形, 機械学会第9回マイクロナノ工学シンポ, 2018/10, 札幌市民文化センター(北海道)

木村開登, 梅津寛, 西山宏昭, フェムト秒レーザー誘起液中集積法による円筒内壁へのSiO<sub>2</sub>マイクロパターン描画, 機械学会第9回マイクロナノ工学シンポ, 2018/10, 札幌市民文化センター(北海道)

阿部晃大, 田端航, 西山宏昭, Au周期構造を用いたマイクロゲルの生体透過光駆動変形と偏光による特性制御, 電気学会第35回センサマイクロマシンシンポ, 2018/10, 札幌市民文化センター(北海道)

池田一敏, 遅澤伸宏, 西山宏昭, ダイアフラム構造を用いた紫光励起プラズモン面内分布の動的制御, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018/09, 名古屋国際会議場(愛知県)

阿部晃大, 田端航, 西山宏昭, 近赤外応答プラズモニック構造を用いたマイクロゲルファイバーの変形, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018/09, 名古屋国際会議場(愛知県)

小川雄也, 木村開登, 梅津寛, 西山宏昭, フェムト秒レーザー誘起液中集積法によるAuナノロッド含有SiO<sub>2</sub>構造の形成, 機械学会第8回マイクロナノ工学シンポ, 2017/10, 広島国際会議場(広島県)

遅澤伸宏, 池田一敏, 西山宏昭, 光インプリントを用いた紫光励起可変プラズモニック素子の高効率化, 機械学会第8回マイクロナノ工学シンポ, 2017/10, 広島国際会議場(広島県)

梅津寛, 西山宏昭, 液中フェムト秒レーザー照射によるTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の集積とマイクロパターン形成, 機械学会第8回マイクロナノ工学シンポ, 2017/10, 広島国際会議場(広島県)

田端航, 後藤美嵐司, 西山宏昭, Auプラズモニック構造を用いた温度応答性ゲルの生体透過光駆動変形, 電気学会第34回センサマイクロマシンシンポ, 2017/10, 広島国際会議場(広島県)

小田島駿, 阿相克, 西山宏昭, フェムト秒レーザー照射による温度応答性ゲル内部への金属粒子析出プロセスの開発, 電気学会第34回センサマイクロマシンシンポ, 2017/10, 広

島国際会議場（広島県）

西山宏昭，フェムト秒レーザーによる金属ナノ形状制御とセンサー素子応用，第 87 回レーザー加工学会講演会，2017/04，産総研臨海副都心センター（東京都）

山際利信，西山宏昭，HSQ インプリントで作製した AI 周期構造のプラズモン励起特性，機械学会第 8 回集積化 MEMS シンポジウム，2016/10，平戸文化センター（長崎）

西山宏昭，遅澤伸宏，マイクロダイアフラムアレイを用いた紫光励起プラズモン特性の並列的可変制御，第 8 回集積化 MEMS シンポジウム，2016/10，平戸文化センター（長崎）

梅津寛，西山宏昭，プラズモニックナノ粒子添加溶液を用いたフェムト秒レーザー金属造形，第 8 回集積化 MEMS シンポジウム，2016/10，平戸文化センター（長崎）

鈴木勝大，西山宏昭，3 次元マイクロ構造体への Ni 微粒子位置選択導入と外部磁場による操作，第 8 回集積化 MEMS シンポジウム，2016/10，平戸文化センター（長崎）

小田島駿，西山宏昭，フェムト秒レーザー照射による体積相転移ゲル内への金属粒子析出，第 77 回応用物理学会秋季学術講演会，2106/09，新潟朱鷺メッセ（新潟県）

西山宏昭，表面プラズモン共鳴の動的制御，第 6 回光科学異分野横断萌芽研究会 2016/08，熱海山喜旅館（静岡県）

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：固体微粒子で被覆された金属を含む複合体の製造方法

発明者：西山宏昭，梅津寛

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-200202

出願年：2017

国内外の別：日本

取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：馮 忠剛

ローマ字氏名：Feng Zhonggang

所属研究機関名：山形大学

部局名：大学院理工学研究科

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：1 0 3 3 2 5 4 5

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。