

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：52301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05005

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子を用いたガラスのナノ加工技術の開拓

研究課題名(英文) Nanofabrication on glass substrates exploiting metal nanoparticles

研究代表者

橋本 修一 (Hashimoto, Shuichi)

群馬工業高等専門学校・専攻科・特命教授

研究者番号：70208445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：厚さ100ミクロン程度のカバーガラスにナノスケールの穴あけ加工を行うことを目的として新規レーザー加工技術の開発を行った。アルカリ水溶液に浸漬した基板上の金ナノ粒子および白金ナノ粒子に波長488、532 nmの連続光レーザーを照射した。レーザー加熱されたナノ粒子から基板への熱移動により基板が加熱されエッチングされやすくなり、照射されたナノ粒子が基板内の潜るのが観察された。レーザー強度、アルカリ濃度、粒子サイズなどのパラメータを変化させて検討を行った。レーザー強度大きくすることによってエッチング速度は大きくなったが、金ナノ粒子では加熱に堪えないため白金を用いて貫通穴を作製できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はガラスの新規ナノ加工技術に関するものである。従来のフェムト秒レーザー加工では回折限界以下の加工は原理的に難しくナノ加工への技術的高精度化が求められている。本研究では貴金属ナノ粒子の連続光レーザー加熱とその場エッチングを組み合わせて比較的簡便にナノスケールの貫通穴を開ける技術を開発した。フェムト秒レーザーの代わりに連続光レーザーを用いるためローコストである。またフェムト秒レーザー加工では材料のレーザー照射による(エッチングを可能にする)改質とエッチング剤による改質部のエッチングの2段階プロセスが必要であったが、本法では1段階プロセスで済む。

研究成果の概要(英文)：Fabricating nano-sized through-holes on a coverslip with 100 micrometer thick is challenging but rewarding when applied to ultrafine filters that separate proteins, DNA and viruses from cells. Toward this end, we developed an in situ etching-assisted laser processing technique exploiting gold nanoparticles. Plasmonic heating of a single gold nanoparticle through focused illumination of a continuous-wave laser beam enables structural modifications localized to the contact area on the glass surface. This results in embedding of particles forming nanocavities resulting from chemical etching by hydroxide. Depending on the shape of the nanoparticle, a highly flexible face geometry design was achieved. The etching was monitored in situ through measurements of spectral red shifts in single-particle scattering with embedding. Overall, we were able to demonstrate true nano-laser processing free from diffraction-limited optics, with potential benefits of simple low-cost fabrication.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：金ナノ粒子 レーザー加工 連続波レーザー アルカリエッチング 光熱効果

## 1. 研究開始当初の背景

ガラスは優れた透明性、ナノスケールの平坦さを持ち、耐久性、耐薬品性かつ安価であることから光学材料として不動の地位を占めてきた。ガラス表面にナノメートルサイズの貫通穴を高密度に作製できれば、タンパク質、DNA、ウイルス等の分離が可能となる。これによって、医療用および極微量分析に応用可能な高精度なフィルターに用いることで、ガラスにナノ材料としての付加価値を付与できる。従来、ガラスの微細加工にはフェムト秒レーザーが用いられてきた。フェムト秒レーザー加工技術は、多光子吸収を利用して光の波長以下のサイズの加工をめざしてきた。本研究グループはフェムト秒レーザー照射と照射後の KOH による化学エッチングにより、直径 60  $\mu\text{m}$  でセンチメートル長の高アスペクト比のチャンネルを作製した実績を持つ。しかし、パルスレーザーの多重照射によって入口口径は増々増大する本質的な問題があった。また、レーザー照射後の化学エッチングではレーザー照射領域だけでなく、非照射領域までエッチングが進行してしまう問題があることが判明した。よって既存のパルスレーザー加工技術を用いた場合、直径 20  $\mu\text{m}$  以下の貫通穴作製は困難であった。オープン加熱を用いて金属微粒子の加熱のみによるガラスの穴あけも試みられたが、深さ 1  $\mu\text{m}$  程度にとどまった。また、ガラス上の金属膜にレーザーを照射すると、微粒子がガラス内部に入りこむが、この場合、穴は形成されなかった。以上より、加熱に加えてエッチングが必須であると考えに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、従来と概念的に異なるレーザー加工技術（スキーム 1）を開発して、例えば、板厚  $\sim 100 \mu\text{m}$  のガラス板に直径 20  $\sim 100 \text{nm}$  の貫通穴を高密度に開けるための技術開発を行う。具体的には、高濃度アルカリ溶液中に浸漬したガラス基板の上に金ナノ粒子を配置し、そのプラズモンバンド波長の連続波 (CW) レーザーを顕微鏡の対物レンズで絞って任意の時間照射することによってナノスケールの加工を施す (図 1 に概念図)。

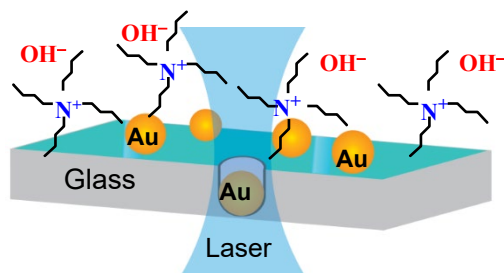


図 1 金ナノ粒子のレーザー照射によるガラスエッチングの概念図

そのため、(1) 光ピンセットの原理に基づくレーザー圧着技術を用いて基板上の任意の位置に金ナノ粒子を配置・配列する。(2) レーザー照射による金ナノ粒子の加熱により接触部分のガラスのみ熱的構造変化をおこしてエッチングされ易くする。また、この部分では水の加熱によるイオン強度の増大 (室温から 300 $^{\circ}\text{C}$  で約 1000 倍) によるアルカリのエッチング能が著しく増す。(3) レーザートラッピング技術と 3 次元ピエゾステージを利用して金ナノ粒子の進行方向を操作する。以上の 3 つの要素技術を用いて、極めて自由度の高い構造形成に挑む。

## 3. 研究の方法

アルカリ溶液中で単一金ナノ粒子に対物レンズで絞った CW レーザー照射し、ガラスの熱的改質と改質部のエッチングを同時に行うことで、ナノスケールの穴を作製する。予備的検討により、水酸化カリウム水溶液に浸漬した金ナノ粒子は波長 488 nm のレーザーの集光照射によりガラス内部に埋まるのを確認した。そこで、ガラス基板の面に沿ったチャンネル構造や垂直方向の貫通穴作製を目標とした。それには金ナノ粒子を強制的に深さ方向に動かす必要があり、3 次元ピエゾステージを用いて、レーザーの集光点を徐々に動かすことで粒子を強制的に動かす。

多重穴作成に関しては、高密度のナノ粒子修飾基板を作製しておいて、これに、ガラス表面でレーザービーム径を  $\sim 100 \mu\text{m}$  程度に拡げる拡大照明法を用いて、多数の粒子を同時にレーザー加熱することでおこなう。

## 4. 研究成果

ガラス表面の単一金ナノ粒子に対して、40%ww 水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液中で波長 488 nm のレーザーを対物レンズ (60X, 開口数 (NA): 0.70) で集光照射した。図 2 に実験結果の SEM 画像を示す。(a) は照射前のガラス基板上的球形金ナノ粒子、(b) は 10 秒照射後、(c) は 30 秒照射後の様子を示す。10 秒後ですでに粒子はガラス内に埋め込まれ、30 秒後には粒子が内部まで埋没していることがわかる。更に 30 分後には (d) 粒子が見えなくなっているが、これは粒子が消えてなくなったわけではない。事実、暗視野顕微鏡画像からは粒子は確かに存在していた。また、(e) では、球形金ナノ粒子の代わりに三角形粒子を用いたところ、その形のナノホールが作製された。この場合、粒子は奥に存在するため SEM 画像には見えない。(f) では、レーザーピーク強度を (e) の半分の大きさにしたところ、三角形粒子は基板に埋め込まれなかった。従って、(e) と (f) の比較から、ナノホール形成にはレーザー強度のしきい値が存在することがわかる。

ナノホールの深さを測定するためにはガラスを切断して断面形状を見る必要がある。そこで、収束イオンビーム (FIB) を用いてナノホールの付近を切断した。図 3(a) にその例を示す。

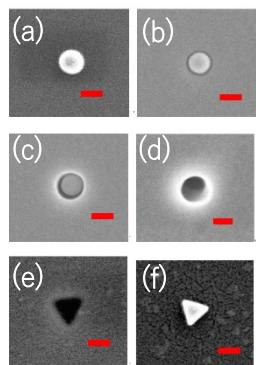


図 2  
ガラス基板上的ナノホールの SEM 画像 : (a-d) ガラス基板上的直径 100 nm 金ナノ球形粒子へのレーザー照射 (レーザーピークパワー密度  $5.0 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ ) によるガラス内部への包埋, (a) レーザー照射前; (b) 10 s 照射; (c) 30 s 照射; (d) 30 min 照射; (e, f) 金ナノ三角形粒子へのレーザー照射 : (e)  $3.3 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ , 180 s 照射; (f)  $1.7 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ , 180 s 照射. スケールバー : 100 nm.

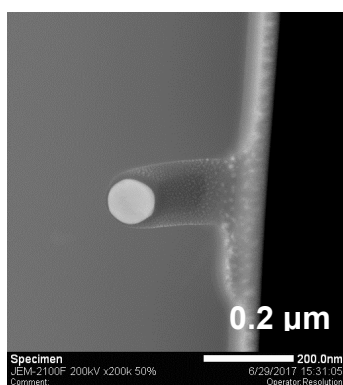


図 3 (a) シリカガラスに形成されたナノホールの断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像. 100 nm 金ナノ粒子 (白丸) がガラス表面から内部に侵入後その先端に存在する様子.

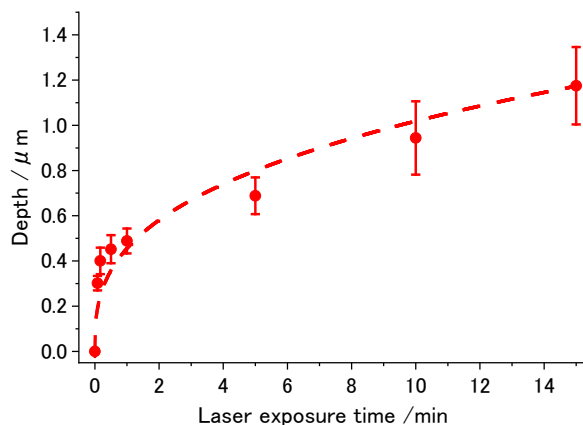


図 3 (b) TEM 画像から得られたレーザー照射時間対エッチング深さ. 直径 100 nm 金ナノ球形粒子, レーザーパワー  $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  (488 nm, 40%wwTBAOH).

ナノホールの先端には金ナノ粒子が埋まっていることがわかる。また、ナノホールの直径はナノ粒子の 1.3 倍程度である。図 3(b) は、レーザー照射時間対 TEM 画像から得られたエッチング深さをプロットした。図 3(b) は基板表面付近にレーザーを集光した場合、ナノホールの深さは  $1 \mu\text{m}$  程度までで照射を続けてもそれ以上にはならないことを示す。これは、金ナノ粒子から焦点がずれるため有効に加熱できなくなり、エッチング速度が急激に落ちるためである。そこで、光圧を用いて粒子を操作して、ナノホールを伸長させることを試みた (図 4)。図 4 (上) は暗視野顕微鏡画像である。左はレーザー照射前、右はレーザー照射により金ナノ粒子をガラス内に埋め込んだ後、さらにレーザーを横に動かすことによって粒子を動かした跡を示す。図 4 (下) はこの様子を図式化した。このことから、金粒子が埋まっていくのに従って焦点を動かし、常に粒子に追従してビームの焦点を動かす必要があることが分かる。

そこで、NA の大きな対物レンズを用いてレーザー強度を大きくして実験した。また、波長 488 nm に加えて金ナノ粒子のプラズモン波長に近い波長 532 nm のレーザー照射も行った。直径 100 nm に加えて 150 nm 粒子も用いた。エッチング時間 5 分で比較した結果を図 5 に示す。レーザー照射強度を上げることで目に見えてエッチングが進んだ。また、励起波長 532 nm では、150 nm 粒子のほうが明らかにエッチング深さが大きい。一方、150 nm 粒子同士で比較した場合は、エッチング深さに対する励起波長の影響はほとんどない。レーザー強度が  $10 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  では媒体の水の沸騰によるバブル発生が起こっているものと推測される。この場合、金粒子の温度が沸点 (3100 K) 以上になって粒子の蒸発が起こる可能性がある。そこで、直径 150 nm 白金ナノ粒子を用いて照射時間を変化させてエッチングの様子を調べた。白金の沸点は 4100 K であり、

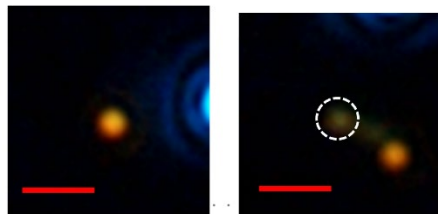


図4 レーザー走査によるナノホール形状制御を示す暗視野光学顕微鏡像。(左上)ガラス基板上的金ナノ粒子(左下)。(右上)縦方向に埋め込んだのち、レーザーを横に走査して動かした後(右下)。スケールバー：2  $\mu\text{m}$ 。

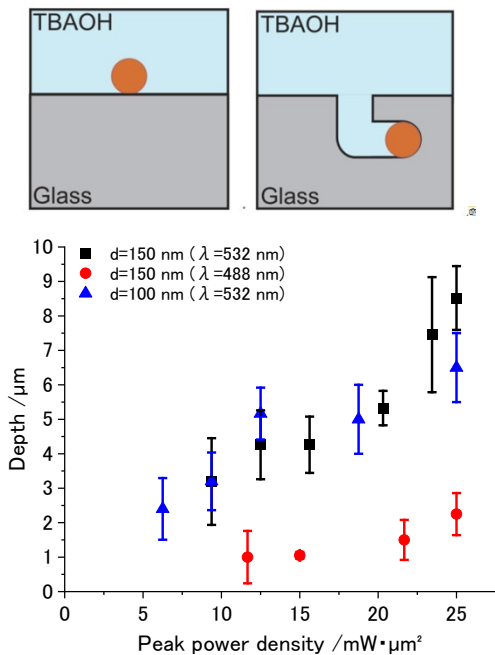


図5 レーザー照射強度対 TEM 画像から得られたエッチング深さに対する照射波長、粒子直径の影響。金ナノ粒子直径：100 または 150 nm. 照射波長：488 nm または 532 nm. 照射時間: 5 m.

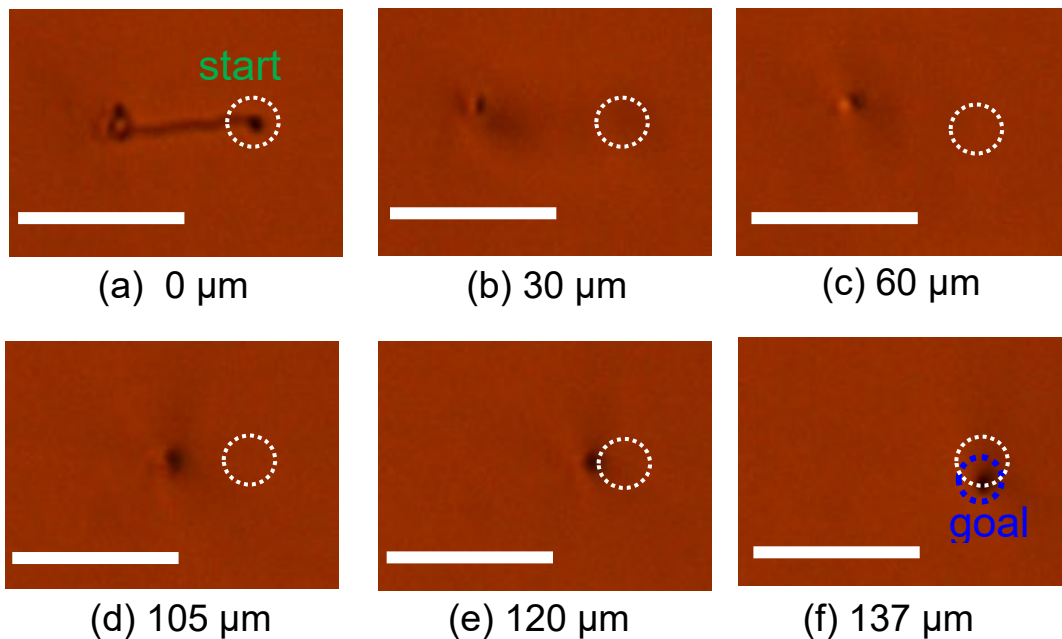


図6 白金ナノ粒子(直径 150 nm)を用いた板厚 139  $\mu\text{m}$  カバーガラスへの貫通穴の作製明視野顕微鏡画像。レーザー波長：488 nm, レーザー強度：20  $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ , 照射時間：8 h, エッチング液：40%ww KOH. (a)-(f)における数値は貫通穴作製後の顕微鏡の焦点深さ。白丸はエッチングスタート位置。青丸は貫通位置。スケールバー：5  $\mu\text{m}$ 。

金に比べて 1000 K 沸点が高く、レーザー強度の高いところでの沸騰による粒子破壊耐性が大きいはずである。図6は直径 150 nm 白金ナノ粒子を用いることで、8 h 照射後、貫通穴を作製できたことを示す明視野顕微鏡画像である。(a)はエッチング開始地点、(f)は終了地点を示す。各焦点位置でのスポットは穴の位置を示す。縦方向だけでなく横方向にも数 $\mu\text{m}$ 移動するジグザグ穴ができることを示す。図6に示すように、耐熱性の高い白金ナノ粒子を用いて比較的長時間照射すれば貫通穴作製も夢ではないことが分かった。そこで、更なる時間短縮をめざして、エッチング剤の濃度およびレーザー強度の影響を調べた(図7)。

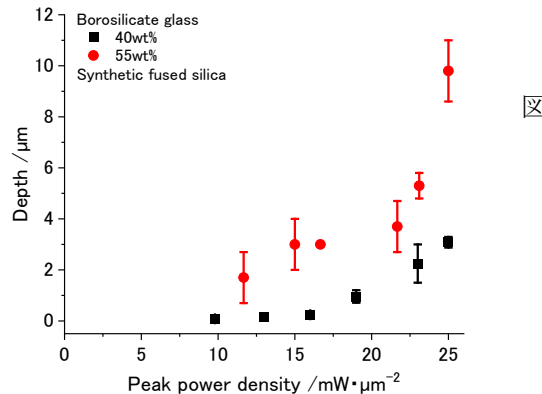
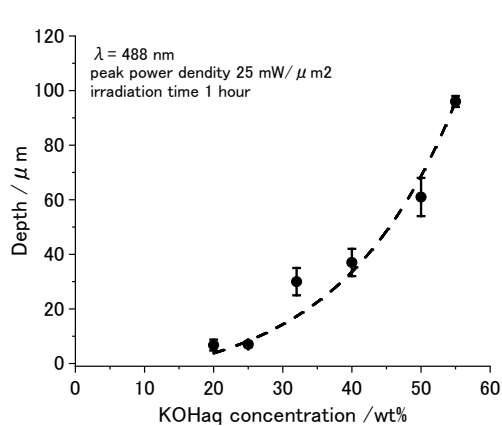


図 7(a) 150 nm 白金ナノ粒子の場合のエッチング剤の濃度対エッチング深さ。レーザー波長：488 nm，レーザー強度：25 mW/μm<sup>2</sup>，照射時間：1 h.

7(a), (b) からわかるように、エッチング深さは KOH で、図 7(b) 150 nm 白金ナノ粒子の場合のレーザー強度対エッチング深さ。レーザー波長：488 nm，照射時間：1 h，KOH 濃度：40，55% ww。照射時間：5 m.

た。結果は、図 8(b) に示すように、基板エッチングはレーザー強度の高いビーム中心部のみで見られるが、照射によって多くの金ナノ粒子がもとに位置からはがれて規則性を失ってしまう問題が生じた。ナノアイランド膜の密着性を上げること、レーザー強度をフラットにすることが課題といえる。

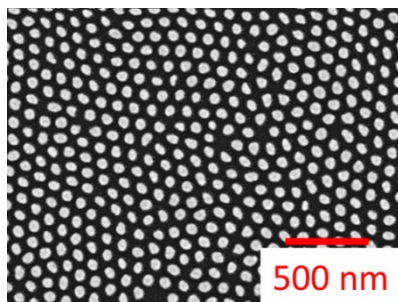


図 7(a) 金ナノアイランド基板（レーザー照射前）。レーザー波長：488 nm，レーザー強度：25 mW/μm<sup>2</sup>，照射時間：1 h.

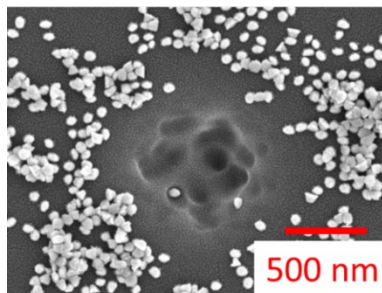


図 7(b) 金ナノアイランド基板のレーザー照射後。レーザー波長：488 nm，レーザー強度：1.7 mW/μm<sup>2</sup>，照射時間：10 m，TBAOH 40%ww.

ここでガラスのエッチングメカニズムについて考察する。ガラスは加熱によって構造変化を起こす。シリカは通常 0-Si-O 結合の六員環構造が安定である [10]。これが加熱によって四員環や三員環構造となって不安定化するとエッチングされやすくなる。これまでの研究によって、パルスレーザー照射においてレーザーエネルギーの吸収によってガラスが加熱されるとフッ酸等のエッチング剤でエッチングされやすくなることが報告されている [2]。従って、本研究の観測結果はガラスの熱改質により説明可能である。われわれの行ったその場エッチングが非常に有効であるのは、アルカリエッチング剤を高温で働かせると、水のイオン積が大きくなるため [OH<sup>-</sup>] が大きくなることによる。金ナノ粒子周囲の媒体温度が 500 K における水のイオン積は室温の約 1000 倍になることが知られている。しかし、エッチングメカニズムは完全に理解されたわけではない。たとえば、パルスレーザー照射では、ガラスの温度は融点を超える程度に高温になるため構造変化は著しいと予想されるが、500 K でどの程度ガラスの構造変化が進行するかはまだわかっていない。ラマン散乱分光法等を用いて引き続き解明する必要がある。

本研究はガラス基板上的金ナノ粒子をアルカリ溶液中で連続光レーザーで照射するというこれまでにない方法で、ナノ粒子と同等サイズの穴をあけてナノ粒子を基板内に潜り込ませる現象を発見した。従来、フェムト秒レーザーでガラスを改質後に改質部をエッチングしてチャンネルをつくる方法を応用した技術と言える。白金ナノ粒子を用いてアルカリ濃度や照射レーザー強度を調整することで、厚さ 140 μm のカバーガラスを貫通する堅穴を掘ることも実証できた。多重穴を作製することにも取り組んだが、これには成功していない。フェムト秒レーザーを用いるよりは光子コストははるかに小さい。堅穴がまっすぐにできないという課題もあるが、ガラスの面方向にアスペクト比の大きいナノチャンネルが作製できれば実用的価値は高い。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Aibara Issei, Katoh Tatsuki, Minamoto Chihiro, Uwada Takayuki, Hashimoto Shuichi	4. 巻 124
2. 論文標題 Liquid-Liquid Interface Can Promote Micro-Scale Thermal Marangoni Convection in Liquid Binary Mixtures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2427 ~ 2438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Chikazawa, T. Uwada, A. Furube, S. Hashimoto	4. 巻 123
2. 論文標題 Flow-Induced Transport via Optical Heating of a Single Gold Nanoparticle	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry	6. 最初と最後の頁 22496-22507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b11575	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Furube Akihiro, Hashimoto Shuichi	4. 巻 9
2. 論文標題 Insight into plasmonic hot-electron transfer and plasmon molecular drive: new dimensions in energy conversion and nanofabrication	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 e454 ~ e454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/am.2017.191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 橋本修一	4. 巻 46
2. 論文標題 プラズモニック・ナノヒーターとしての貴金属ナノ粒子	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 レーザー研究	6. 最初と最後の頁 517 - 521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 相原一生、古部昭広、橋本修一、増原宏
2. 発表標題 金ナノ粒子の光熱変換を利用した熱応答性高分子の光操作
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本修一、加藤樹、相原一生
2. 発表標題 金ナノ粒子のレーザー加熱による相分離誘起
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jun-ichi Chikazawa, Shuichi Hashimoto
2. 発表標題 Single gold nanoparticle-heating-induced flow generation and trapping
3. 学会等名 Molecular Plasmonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Hashimoto
2. 発表標題 Plasmonic heating induced phase separation
3. 学会等名 CECAM workshop Hot colloids, Ecole Normale Suprieure de Lyon site Descartes, Lyon, France (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大坂勇貴、菅野智士、橋本修一、原口雅宜
2. 発表標題 プラスモン加熱を用いたガラス表面へのナノ孔作製と観察方法の開拓
3. 学会等名 2018年光化学討論会，関西学院大学三田キャンパス，三田市（兵庫県）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近澤 淳一・橋本 修一
2. 発表標題 単一金ナノ粒子のレーザー加熱による物質輸送
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会，甲南大学岡本キャンパス，神戸市（兵庫県）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大坂勇貴、菅野智士、橋本修一
2. 発表標題 プラスモン加熱を用いたガラスへのナノホール作製
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大坂勇貴、菅野智士、橋本修一
2. 発表標題 プラスモン加熱によるガラスのナノ孔作製
3. 学会等名 レーザー学会中四国支部関西支部連合若手学術交流会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 大坂勇貴、菅野智士、橋本修一
2. 発表標題 ガラスのCWレーザー加工への金ナノ粒子の利用
3. 学会等名 レーザー学会第513研究会 新レーザー技術
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----