

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：14303
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04830
研究課題名（和文）高感度プラズモニクセンサーの実用化に向けた銀ナノ粒子表面修飾と特殊基板加工
研究課題名（英文）Surface modification of Ag nanoparticles and their substrates for high sensitive plasmonic sensors
研究代表者
高廣 克己（T, KATSUMI）
京都工芸繊維大学・材料化学系・教授
研究者番号：80236348
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：第一に、高速イオンビームによる溶融および合成石英ガラスの変形が、SiO₄四面体の3員環構造の増加に伴う高密度化に起因することを明らかにした。その変形の度合いは、高速イオンの核的エネルギー付与量に依存することが示された。第二に、銀ナノ粒子へのイオン照射によりVOC蒸気応答の向上を図ることができた。また、銀ナノ粒子へのPt薄層コーティングにより、経時変化の少ないVOC蒸気応答性を維持することができた。第三に、低エネルギーArイオン照射したSi単結晶基板に対して、比較的低温度（300℃）で基板を加熱しながらAuを蒸着すると、イオン照射周縁部にアスペクト比の高いAu NWが成長することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン照射したAg NPsの化学的安定性を検討した結果、Ag NPs環境に応じたLSPR変化を発現することから、イオン照射 Ag NPsの環境センサーへの応用が期待できる。イオンビーム加工されたガラス基板上のイオン照射/PtコーティングAg NPs分散デバイスを用いることで、経時変化の少ない高感度VOCセンサーシステムを構築できる。

研究成果の概要（英文）：First, the mechanism of deformation of fused and synthetic quartz glass caused by high-energy ion beams has been clarified. This is due to the densification caused by the increase in the number of three-membered ring structures of SiO₄ tetrahedrons. The degree of deformation depends on the nuclear energy deposition given by the high-energy ions. Second, the VOC vapor response of Ag NP aggregates has been improved by ion irradiation and thin platinum layer deposition on them. Third, the site-selective growth of freestanding single-crystalline Au NWs at a low temperature (approximately 573 K) by pretreating a silicon substrate with low-energy ion beams, followed by thermal evaporation of Au, has been demonstrated. Using this method, Au NWs with aspect ratios up to 1000 or more, that is, 50-200 nm in diameter and lengths ranging from several hundred nanometers to approximately 100 μm, can be fabricated.

研究分野：放射線物性

キーワード：イオンビーム ナノ粒子 ナノワイヤ 表面・界面 パターン形成 ガラス 表面コーティング センサー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子のもつ特徴的な光吸収特性の一つである局所型表面プラズモン共鳴 (LSPR) は、その波長や強度が、金属ナノ粒子周囲の環境に強く依存することから、ウイルス・揮発性有機化合物 (VOC) のセンサーへの応用が期待されている。また、LSPR を利用した光電場増強による表面増強ラマン散乱 (SERS) への応用も進行中である。ウイルス・VOC センサーや SERS 等プラズモニクセンサーでは、「高強度 LSPR」、「高化学的安定性」、「高再現性」が要求される。これまで、化学的安定性の観点から、金ナノ粒子 (Gold NPs) が用いられてきた。一方、高強度 LSPR を得るためには、銀ナノ粒子 (Ag NPs) が最適である。これまで、Ag NPs を用いた多数の研究成果が報告されているが、化学的不安定性と実用化に言及したものは皆無である。しかし、当該分野の研究者間では、Ag NPs の化学的不安定性がネックとなるため、その使用・実装が控えられているのが現状である。化学的安定性の課題が解決できれば、Ag NPs を使用した、これまでにない高感度プラズモニクセンサーが実現できる。

2. 研究の目的

本研究では、十分制御された環境下に置かれた Ag NPs の化学的安定性と高強度 LSPR 回復・維持の可能性を示し、特殊凹凸加工されたガラス基板上に表面修飾された Ag NPs を三次元高密度配列させることを目指した。高エネルギー加速器施設の封鎖もあり、当初の計画通りに研究を遂行できなかったため、以下の (1) と (2) を目的とした。

- (1) 申請者の見出したイオンビーム誘起ガラス変形の機構を解明
- (2) イオン照射による Ag NPs LSPR の高強度化とコーティングによる化学的安定性維持

3. 研究の方法

- (1) イオンビーム誘起ガラス変形機構の解明のために以下の実験を行った。

試料は熔融石英ガラス (CoorsTek ; T-2630)、合成石英ガラス (ShinEtsu Quartz ; SUPRASIL-P20)、単結晶石英 (Earth Chemical) を用いた。照射には、主に 2 MeV He⁺ イオンビームを用いた。試料は照射する面の半分をアルミ箔で覆い、試料中心部にイオンを照射することで照射部分と未照射部分の境界を明確にした。また、イオン照射による試料表面の帯電を低減するために、真空蒸着法により試料表面に 10 nm 程度の Au 薄膜を堆積させた (figure. 1)。試料の分析として、イオン照射中にその場発光分光 (*in-situ* OES) をおこなった。また、イオン照射後には原子間力顕微鏡 (AFM) および紫外可視分光法 (UV-Vis)、顕微ラマン分光をおこなった。イオン飛程および阻止能の計算には SRIM コード [1] を用いた。

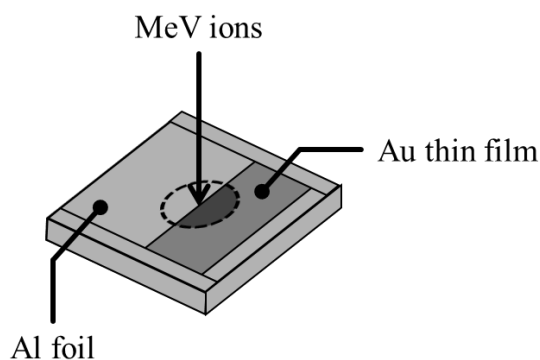


Figure 1. Schematic diagram of irradiation on samples. Samples were covered with ~10 nm Au thin film and wrapped by Al foil. Ions were irradiated from normal direction to the surface.

- (2) Ag NPs の化学的安定性と高強度 LSPR 回復・維持の可能性を示すために、以下の実験を行った。

DC スパッタリング蒸着 (QUICK COATER SC-701 MkII, SANYU ELECTRON, 電流: 6.0–6.5 mA、蒸着時間: 80 sec) により透明石英基板 (T-2630, CoorsTek KK) に銀ナノ粒子凝集体 (Ag/SiO₂) を作製し、7 日間真空中に保存した。この試料に対して 30 keV He イオン (ターゲット電流密度:

1.3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、照射量: 1×10^{16} $\text{He}\cdot\text{cm}^{-2}$) を照射した。その後 DC スパッタリング蒸着 (JFC-1600, JEOL Ltd., 電流: 10 mA、蒸着時間: 9 sec) により試料表面に Pt コーティングを施した。未照射・照射済・コーティング済の試料について紫外可視分光の測定を行った。なお、紫外可視分光器のセル内に VOC (エタノール、アセトン、トルエン) を数滴滴下することで Ag/SiO₂ 試料の蒸気応答性を評価した。

4. 研究成果

(1) イオンが照射された熔融石英ガラスおよび合成石英ガラスの表面には、ともに 100 nm 程度のくぼみが形成された。このくぼみから密度変化率を計算し、イオン照射によって付与される核的エネルギー堆積量に対してプロットすると Figure 2 のようになり、イオン照射による熔融および合成石英ガラスの密度変化率はイオン種に依らず、イオンによる核的エネルギー付与 (S_n) に依存することが示唆された。

顕微ラマン分光では、熔融および合成石英ガラスにおいて SiO₄ 四面体の 3 員環構造由来する 606 cm^{-1} の散乱ピークが照射量とともに増大することが確認できた (Figure 3)。この 3 員環構造の増加が高密度に起因すると考えられる。また、熔融および合成石英ガラスの間で差異はみられなかった。

イオン照射中のその場発光分光および紫外可視分光の結果から、イオン照射によって点欠陥 (色中心) が生成し、一部は照射後も残留していることが判明した。また、点欠陥の生成および残留は、熔融石英ガラスと合成石英ガラスで異なった。これは石英ガラス中に含まれる OH 等による影響であると考えられる。一方、今回の実験では、点欠陥の生成と密度変化率の相関は認められなかった。

熔融および合成石英ガラスとは異なり、単結晶石英は照射部分が隆起した。これはイオン照射に伴い、単結晶石英が非晶質化し、密度が低下したためと考えられる。しかし、照射中の発光分光および照射後のラマン分光からは、非晶質化にともなうスペクトルの変化は確認できなかった。これはイオン照射による非晶質化が、損傷の著しい一部の領域 (Bragg peak) でのみ生じているためと考えられる。

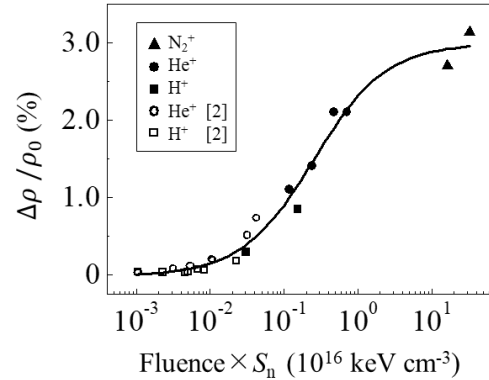


Figure 2. Dependence of density change rates of vitreous silica on nuclear energy deposition S_n . Open circles and squares are cited from [2]. The solid line is a guide to the eyes.

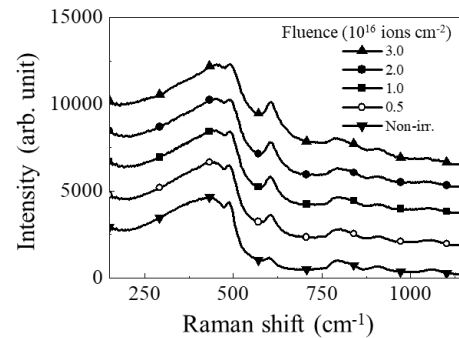


Figure 3. Raman spectra of pristine and irradiated synthetic silica samples. Fluence increases in order from the bottom to the top.

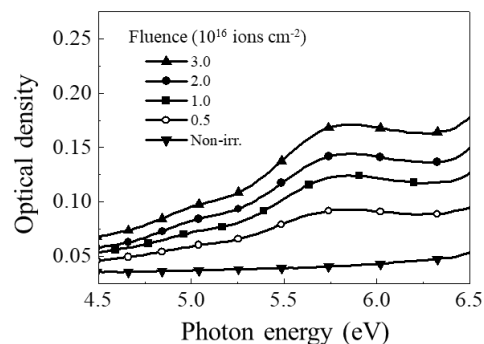


Figure 4. Near UV absorption spectra of pristine and irradiated synthetic silica samples. Fluence increases in order from the bottom to the top. The absorption centered at 5.9 eV corresponds to Si dangling bond (E' center) [3].

(2) Figure 5 に示すように、試料を VOC 蒸気に曝すことで、照射の有無に関わらず、銀ナノ粒子凝集体の LSPR ピークの長波長シフト及び吸光度増大が観察された。この変化は、銀ナノ粒子凝集体周囲の誘電率の違いに起因する。この変化について、VOC 蒸気曝露後のピーク波長 (Figure 5 における点線上の波長) における VOC 蒸気曝露前後の吸光度比を蒸気応答 $R (= A_{\text{VOC}}/A_{\text{Air}})$ と定義し、イオン照射前後における蒸気応答性を比較した。その結果、Table 1 に示す通り、照射によってすべての VOC (エタノール、アセトン、トルエン) 蒸気に対して、 R 値が増大した。これはイオン照射により LSPR ピークが先鋭化されたことで、わずかなピークシフトで R 値が増大しやすくなったためである。このことから、イオン照射によって銀ナノ粒子凝集体の VOC 蒸気応答性が向上したことが明らかとなった。

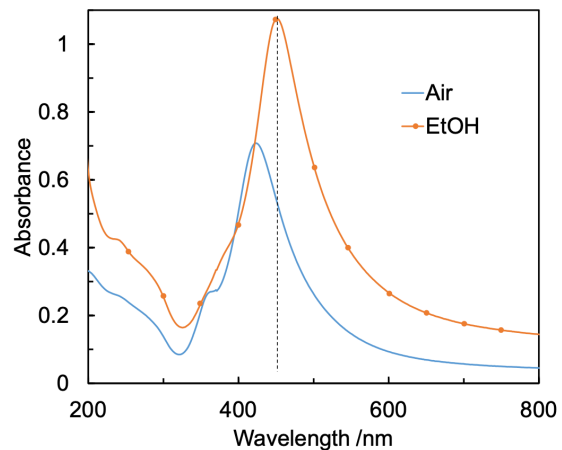


Figure 5. UV-Vis spectra of Ag NPs/SiO₂ irradiated with He ions before and after expose to ethanol vapor.

Table 1 R for various VOC before and after irradiation.

VOC	Ethanol	Acetone	Toluene
R before irr.	1.43	1.34	1.51
R after irr.	2.00	1.63	2.23

次に、銀ナノ粒子凝集体表面保護の有効性を議論する。Pt コーティングにより、銀ナノ粒子凝集体が示す LSPR ピーク強度はわずかに減少し、ピーク波長は長波長シフトした。これは、Fanら [4]が報告した Ag@Pt コアシェル LSPR ピーク変化 (強度減少および短波長シフト) とは異なることから、本研究で作製された Pt コーティング銀ナノ粒子凝集体の構造は、単純な Ag@Pt コアシェル構造ではないと考えられる。Figure 6 には、Pt コーティング有無による光吸収スペクトル経時変化の差異を表す。ここで、両試料とも実験室内の金属製デシケーターに 32 日間保存した。表面保護なしの試料では、32 日間の保存で LSPR ピークの吸光度は作製直後の 60 %程度になった。これはデシケーター内の反応性窒素化合物と銀との反応により、ナノ粒子表面の金属銀成分が減少したためと考えられる。一方、Pt コーティング試料では日数経過による LSPR 強度変化は見られなかった。ナノ粒子金属銀成分の減少は抑制されていると考えられる。また、同試料では、保存日数経過に伴うトルエン蒸気応答性の著しい低下は認められなかった。このように、Pt コーティングによる銀ナノ粒子表面保護の有用性を示すことができた。

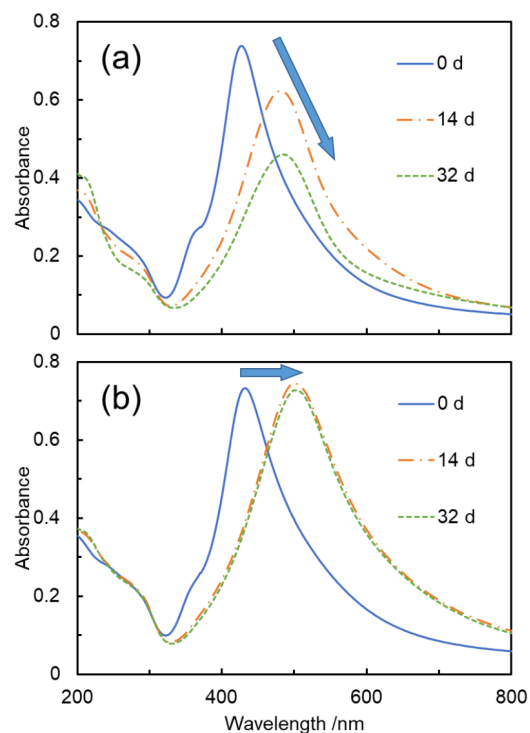


Figure 6 (a) Change over time of UV-Vis spectra of Ag NPs/SiO₂ without coating and (b) coated with Pt. Samples were stored in a metallic desiccator for 32 days.

(3) 本研究の目的ではないが、Ag NPs と比較するために Au NPs を作製する過程において、極めてユニークな現象を見出したので、研究成果の一部として記載する。低エネルギーAr イオン照射した単結晶 Si 基板に Au を蒸着すると、イオン照射周縁部に Au ナノワイヤ (NW) が成長することを発見した。Au-Si 系の気相における Si NW 成長はよく知られているが、Au NW 成長の報告例はない。イオン照射周縁部に Au NW が成長したことから、多数の照射部/非照射部界面を形成することで、Au NW 収量が増加するかどうかを検討した。また、透過型電子顕微鏡による電子回折図形観察により、Au NWs の成長方向を調べた。

まず、n-Si (100)基板に対して 5 keV Ar イオン照射 (照射量: 1.6×10^{16} Ar ions cm^{-2}) を行った。イオン照射部と非照射部の界面を多数形成するために、Si 基板にファインメッシュ (目開き: 10 μm , 線径: 6 μm) を被せてイオン照射を行った。次に、高真空 ($\sim 2 \times 10^{-6}$ Pa) 下で Au を蒸着した。蒸着中は Si 基板を 300°C に加熱した。水晶振動子膜厚計により測定した蒸着速度は約 0.1 nm s^{-1} であった。電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて、Au 蒸着試料を観察した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、Au NWs の結晶構造を調べた。本方法により、直径が 50–300 nm、アスペクト比が最長で 1000 程度の Au NWs を作製することができた。Au NWs はイオン照射部内の照射部と非照射部の境界でのみ成長し、10 μm あたり 3 本程度の NW が観察された。(Figure 7 (a), (b))。また、Si 上にファインメッシュを設置して多数の照射部/非照射部境界を作製することで NWs の収量を増やすことに成功した。また、TEM を用いて得た制限視野電子回折図形から、Au NWs の多くが [110] 方向に成長することが分かった [5]。さらに、結晶 Si の非晶質化、非晶質 Si 表面の酸化、Au-Si 合金形成、非晶質 Si の再結晶化という 4 つのプロセスが Au 結晶核生成に必要であると結論し、NW の結晶核生成から成長までの Au NW 形成機構を提案することができた [6]。

<引用文献>

- [1] J. Ziegler, "SRIM—The Stopping and Range of Ions in Matter", <http://www.srim.org/>.
- [2] M. Fujimaki, et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 5534 (2000).
- [3] M. Ma, et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268**, 67 (2010).
- [4] Y. Fan, et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **6** (2), 1193 (2023).
- [5] H. Mizutani et al., *Appl. Surf. Sci.* **604**, 154616 (2022).
- [6] H. Mizutani et al., *Appl. Surf. Sci.* **638**, 158063 (2023).

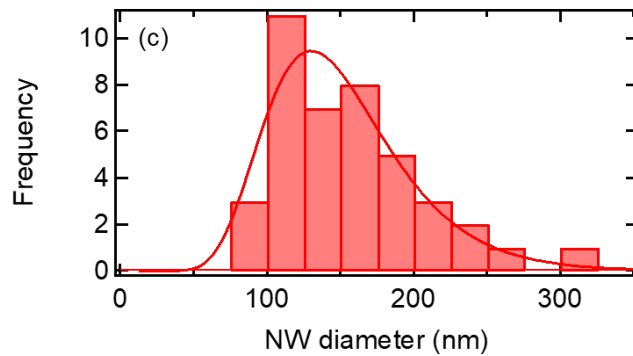
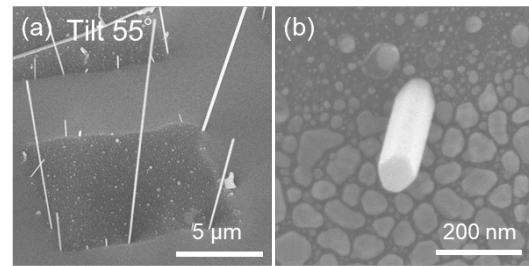


Figure 7 (a) SEM image of Au NWs on a Si substrate and (b) enlarged one. (c) Histogram of NW diameter.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mizutani Hitomi, Nishio Koji, Takahiro Katsumi	4. 巻 604
2. 論文標題 Site-selective low-temperature growth of Au nanowires on Si substrates irradiated with low-energy Ar ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 154616 ~ 154616
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2022.154616	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 Mizutani Hitomi, Nishiyama Fumitaka, Takahiro Katsumi	4. 巻 552
2. 論文標題 Sputtering of silver nanoparticles bombarded with 3?100?keV Ar ions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms	6. 最初と最後の頁 165355 ~ 165355
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2024.165355	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 Mizutani Hitomi, Yamamoto Shunya, Takahiro Katsumi	4. 巻 638
2. 論文標題 Mechanism of Au nanowire growth by Au evaporation on Si substrates irradiated with Ar ions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 158063 ~ 158063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2023.158063	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11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Makoto Mitsuo, Yuya Yamada, Fumitaka Nishiyama, Katsumi Takahiro
2. 発表標題 Carbon substrates for thin film compositional analysis by Rutherford backscattering spectrometry
3. 学会等名 26th International Conference on Ion Beam Analysis & 18th International Conference on Particle Induced X-ray Emission (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuta Odani, Kengo Watanabe, Shunya Yamamoto, Katsumi Takahiro
2. 発表標題 Measurement of fraction of neutral particles in ion beams produced from ion implanter
3. 学会等名 26th International Conference on Ion Beam Analysis & 18th International Conference on Particle Induced X-ray Emission (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hitomi Mizutani, Fumitaka Nishiyama, Katsumi Takahiro
2. 発表標題 Sputtering of silver nanoparticles bombarded with 3-100 keV Ar ion
3. 学会等名 26th International Conference on Ion Beam Analysis & 18th International Conference on Particle Induced X-ray Emission (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 水谷仁美, 山本春也, 高廣克己
2. 発表標題 イオン照射Si基板上へのAu蒸着によるAuナノワイヤ形成機構
3. 学会等名 第84回 応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高嶋 勇伍, 水谷 仁美, 高廣 克己
2. 発表標題 イオン照射Si基板上に成長させたAuナノワイヤのSi基板面方位依存性
3. 学会等名 第71回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 渡邊 謙吾、水谷 仁美、高廣 克己
2. 発表標題 イオン照射による銀ナノ粒子凝集体の低密度化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水谷 仁美、山本 春也、高廣 克己
2. 発表標題 Siスパッタ蒸着基板へのAu蒸着によるAuナノワイヤ低温気相成長
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊 謙吾、小谷 祐太、高廣 克己
2. 発表標題 イオン照射による銀ナノ粒子凝集体のプラズモン吸収帯の尖鋭化とVOC蒸気応答性の向上
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 水谷 仁美、山本 春也、高廣 克己
2. 発表標題 低速Ar照射Si基板上Au蒸着によるAuナノワイヤ成長モデルの構築
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西畠 佳汰、水谷 仁美、高廣 克己
2. 発表標題 SiのイオンビームスパッタとAu蒸着によるAuナノワイヤの低温成長
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高廣克己
2. 発表標題 大気・Ar プラズマに曝された Ag ナノ粒子のイオンビーム分析および 表面増強ラマン散乱分光
3. 学会等名 第22回「イオンビームによる表面・界面の解析と改質」特別研究会（招待講演）
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関