

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656108

研究課題名(和文) ナノスケール表面粗さによる発色制御

研究課題名(英文) Coloring control by nanoscale surface coarseness

研究代表者

加藤 孝久 (Kato, Takahisa)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60152716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ある種の金属はナノサイズの状態では保持されているときにのみ、高彩度に着色した特性を発現する。金においては、ナノサイズの粒子が赤色に呈色することが知られており、赤以外を呈することはあまり知られていない。本研究ではドライな方法を用いて、ナノレベル表面粗さを利用した発色制御を行うことにより、赤以外の青や緑色のナノ構造体を生成した。光学測定を実施することによりプラズモン吸収波長を同定し、金ナノ構造体の呈する色は、ナノ構造体のサイズ、形状、および粒子間隔により決まることを明らかにし、それらをコントロールすることによって、カラーフィルター、センサーなどのデバイスへの適用の可能性を示唆した。

研究成果の概要(英文)：A certain kind of nano size metal structures reveals a characteristic color. It is known that the gold particles of nano size present red color, and it is seldom known that they present other colors. In this study blue or green colored structure other than red were generated using a dry method by performing coloring control using nano level surface roughness. FE-SEM observation revealed the precise shape of nanostructure. The 3-dimensional calculation models were constructed from the FE-SEM observation. Plasmon absorption peaks were identified by carrying out optical measurements. Through the electromagnetic field calculation it was clarified that the plasmon peak wavelength of gold nano structure was determined by its size, shape and spacing. Finally the color of the nano structure can be expected generally. These results may enable the design of LSPR devices by controlling the characteristics of the nanostructures, such as their size, shape, number density and coverage.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：金ナノ粒子 スパッタリング プラズモン 吸収ピーク 波長シフト 色

1. 研究開始当初の背景

近年、MEMSをはじめとする種々のデバイスの小型化に対する要求から、ナノメートルオーダーの大きさを有する金属ナノ粒子が注目を集めている。金属ナノ粒子は、比表面積が極めて大きいこと、また、バルクでは見られない様々な性質を示すことから、各分野への応用が広がっている。金ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴により特定の波長の光を吸収する性質を示すことが知られている。この性質を利用して、プラズモニクスの分野では、光学センサや導波路の研究が行われている。また、吸収波長を制御することによる色材としての利用なども検討されている。金ナノ粒子は、金属の中でも特に安定性に優れ色材としての色持ちもよいと予想される。金ナノ粒子は赤色を呈することはすでに知られているが、我々はナノレベル表面粗さを利用した発色制御により、青色をはじめとして様々な色を呈するナノ構造体を作成することを考えた。ドライな方法で、サイズ、形状、間隔などを制御することにより、目的の色を呈するナノ属構造体を作成する。

2. 研究の目的

ある種の金属はナノサイズの状態で保持されているときにのみ、高彩度で高着色性の特性を発現する。金においては、ナノサイズの粒子が赤色に発色することが知られており、古くからステンドグラスなどに使用されてきた。一般的に行われている溶液中でナノ粒子を作成する方法においては、形状の制御が難しく赤色以外を呈する金ナノ粒子はほとんど知られていない。本研究ではドライな方法を用いて、ナノレベル表面粗さを利用した発色制御を行うことにより、赤以外の色をも呈する金ナノ構造体の生成を目指す。

3. 研究の方法

ナノレベル表面粗さを利用した発色制御を実施するために、ECR(Electron Cyclotron Resonance)スパッタリングによる金属ナノ構造体の作成。ナノ構造体の光学特性プロファイルの取得およびプラズモン吸収波長の同定。光学特性プロファイルより色座標データへの換算。金属ナノ構造体の顕微鏡(FESEM および TEM)観察の実施。

理論計算による検証を行う。本研究は、ナノレベル表面粗さを利用して発色を制御することに焦点を絞り、研究を実施する。

本計画は単年度での完成を目指す短期的なものであり、ナノレベル表面粗さを利用して発色を制御することに焦点を絞っている。本計画の研究プロセスは以下の通りである。

ECR スパッタリングによる金属ナノ構造体の作成

ECR プラズマ型イオンビームスパッタ装置を用い、透明石英基板上にナノ構造体を作成した。プラズマ加速電圧やスパッタリング時間などスパッタ条件を制御することにより、基板上に様々な表面粗さを有する金ナノ構造体を得た。スパッタ時間については、金ナノ構造体の特性に特に大きく影響すると考えられるので、特に正確に制御する必要がある。金においては、ナノ粒子の状態で赤色を呈することが一般的に知られているが、本研究においてはスパッタ条件を制御することにより様々な色を呈するナノ構造体を作成した。

ナノ構造体の光学特性プロファイルの取得およびプラズモン吸収波長の同定

分光光度計を使用して作成したナノ構造体の光学特性プロファイルを取得した。波長は紫外～可視領域にて計測を実施し、透過率および反射率を測定し、入射光強度からそれらの値を差し引くことにより光吸収の波長依存性を算出した。また光吸収のピーク値における波長を読み取ることにより、それぞれのナノ構造体においてプラズモン吸収波長を同定した。

ナノ構造体の光学特性プロファイルの取得およびプラズモン吸収波長の同定

分光光度計を使用して作成したナノ構造体の光学特性プロファイルを取得した。波長は紫外～可視領域にて計測を実施し、透過率および反射率を測定し、入射光強度からそれらの値を差し引くことにより光吸収の波長依存性を算出した。また光吸収のピーク値における波長を読み取ることにより、それぞれのナノ構造体においてプラズモン吸収波長を同定した。

光学特性プロファイルより色座標データへの換算

光学特性プロファイルより色座標データへの換算を行った。具体的方法としては、にて取得した透過率あるいは反射率のプロファイルに等色関数(人の目の赤,緑,青それぞれの分光感度を波長の関数として表現した関数)を掛け合わせてそれぞれ積分し、規格化することによりXY表色系の色座標を取得した。

直接観察による金ナノ構造体の形状の 同定

金属ナノ構造体の表面粗さ状態をナノレベルで観察する方法として、まずは FE-SEM(Field emission scanning electron microscopy)による表面観察(ELIONIX, ERA-9000)を実施した。ナノレベルの断面観察については、高い分解能の装置を必要とする。FE-SEM については上面のみならず断面からの観察をも実施することにより、表面粗さの状態を把握することができた。

理論計算による検証

ナノレベル表面粗さが発色を制御するという現象の発現メカニズムを解明する目的で、理論計算を実施した。直接観察により得られたナノ構造体の形状、サイズにより粒子 1 個のモデルを作成し、FDTD (finite-difference time-domain) 法 (Lumerical, FDTD solutions) を用いた電磁場解析による理論計算を実施した。この手法は、Maxwell 方程式を、時間・空間領域について差分法で解いていく手法である。計算に使用する誘電率にサイズ依存性があるため、実際の平均粒子サイズにおける誘電率を算出し FDTD 計算に用いた。その後、周りの粒子からの影響を導入することにより、構造体間の相互作用を盛り込んだ計算結果を得ることができた。周りの粒子からの影響の導入は、本研究で開発した手法である。

4. 研究成果

本研究は、ナノスケール表面粗さを利用した発色制御を実施するために、ECR プラズマ型イオンビームスパッタ装置を用い、透明石英基板上に金ナノ構造体を作成した。スパッタリング時間を制御し、一般的な金ナノ粒子の赤色とは異なった青色や緑色といった色の金ナノ構造体を生成した。その後分光光度計を用いて、生成したナノ構造体の光学特性プロファイルを取得し、光吸収波長依存性よりそれぞれのナノ構造体におけるプラズモン吸収波長を同定した。さらに、光学特性プロファイルより色座標データへの変換を行った。具体的方法としては、光特性測定によって取得した透過率あるいは反射率のプロファイルに対して、等色関数を用いて人の目の赤、緑、青それぞれの分光感度を考慮した XY 表色系の色座標への変換を行った。これによって、実際に人間の目に見える色と色座標とが一致することを確かめられ、ナノ構造体の色を、色座標に変換し色の変化を数値で示

すことができることを示した。

金ナノ構造体の表面粗さ状態を高分解能で観察する方法として、FE-SEM による表面観察を実施した。FE-SEM については上面のみならず断面からの観察も行ない、表面構造を三次元的に評価することができた。

ナノスケール表面粗さによる発色性発現のメカニズムを解明するため、金ナノ構造体の吸収特性を数値計算により算出した。FE-SEM 観察により得られたナノ構造体のサイズ、形状をもとに粒子 1 個のモデルを構築し、極微小な領域の金属表面近傍での 3 次元電磁場解析法 (FDTD 法) を用いた計算を実施した。ここで、粒子サイズにより誘電率が変化することも考慮し、平均粒子サイズにおける誘電率を算出しそれを用いて電磁場解析計算を実施した。その後、解析結果に対し、粒子間相互作用の影響を導入することにより、粒子サイズ、形状、粒子間隔の影響を考慮した計算が可能となった。粒子間相互作用の導入手法は本研究で開発した手法である。スパッタ時間が長くなる程、プラズモンピーク波長は長波長側にシフトすることが実測で得られたが、本手法を用いて、実測結果を再現することができた。言い換えると、金ナノ構造体の呈する色は、ナノ粒子のサイズ、形状、粒子間隔により変化し、それらが決まればおおよその色を予測することができることがわかった。

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 1 件)

S. Horikoshi, N. Matsumoto, Y. Omata and T. Kato, "Growth of Au nanoparticle films and the effect of nanoparticle shape on plasmon peak wavelength", Journal of Applied Physics, **115** (2014)

〔学会発表〕(計 1 件)

堀越理子, 松本直浩, 加藤孝久: スパッタ法による金薄膜の成長過程およびプラズモン吸収に関する研究, 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、日本機械学会(マイクロ・ナノ工学部門)、北九州国際会議場、福岡県、2012 年 10 月 22 日~24 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sst1.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 孝久 (KATO TAKAHISA)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：60152716

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし