

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600002

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子の三次元加工技術の開発

研究課題名(英文) Development of Three-Dimensional Fabrication Techniques for Metal Nanoparticles

研究代表者

立間 徹 (Tatsuma, Tetsu)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：90242247

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金ナノロッド(棒状粒子)を酸化チタン薄膜上に載せ、金ナノロッドの両端に光電気化学的に金を析出させることで、ダンベル状金ナノ粒子へと3次元加工する手法を開発した。

また、銀ナノキューブ(立方体状粒子)を酸化チタン薄膜上に載せ、酸化チタン薄膜との接触部位において選択的にプラズモン共鳴させることで、プラズモン誘起電荷分離による酸化溶解によってキューブの底部を細くする手法と、ナノキューブ上面において選択的に共鳴させることによりキューブ上面を丸くする手法を開発した。それにより光学特性を制御できることと、その機構についても明らかにした。この手法は、他のナノ粒子にも適用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：We developed a technique for fabrication of gold nanodumbbells. Gold nanorods are placed on a thin titania film, and gold is photoelectrochemically deposited on the tips of the nanorods to obtain nanodumbbells.

We also developed a technique for selective chamfering of silver nanocubes. The nanocubes are placed on a titania film, and selective excitation of plasmon resonance at the interfacial region (i.e. proximal mode) results in selective chamfering at the bottom of the nanocubes. On the other hand, selective chamfering at the top surface is possible by selective excitation of plasmon resonance at the top surface (i.e. distal mode). The optical properties of the nanocubes can be controlled on the basis of this technique. This technique can also be applied to other types of plasmonic metal nanoparticles.

研究分野：光電気化学

キーワード：金属ナノ粒子 局在表面プラズモン共鳴 プラズモン誘起電荷分離 ナノ加工 ナノフォトニクス プラズモニクス

1. 研究開始当初の背景

(1) 貴金属ナノ粒子は、通常サイズの金属と異なる電気・磁気・光学・触媒特性を持つため注目されている。さらに新たな機能を創出し、ナノデバイスを開発するには、高度な三次元加工技術が必要である。しかし、電子線リソグラフィ法やナノインプリント法は、テンプレートを使った二次元加工技術である。走査プローブ顕微鏡 (SPM) を使ったディップペンナノリソグラフィ法 (Mirkin ら) は、粒子を積み上げられるが、粒子 1 個を加工するものではない。SPM を用いるナノ電界蒸着法 (Mamin ら) やナノ電析法 (Bard ら) は、析出による単粒子作製は可能だが、粒子を部分的に「削り取る」ことはできない。化学的にエッチングをするにも、エッチング物質の拡散によりナノ粒子全体が腐食されてしまう。

(2) 我々は、酸化チタンと接する銀ナノ粒子をプラズモン共鳴により励起すると、銀から酸化チタンへ電子が移動すること (プラズモン誘起電荷分離) 、その結果銀がエッチングされることを見出した。この反応は銅や金へも適用できる。また、この過程はプラズモン共鳴による振動電場が局在化するナノ領域で優先的に起こることも見出した。

2. 研究の目的

上記のことを踏まえ、本研究では粒子を酸化チタンなどの上に載せ、エッチングしたい部位に SPM チップを近づけるなどして、その部位に局在化したプラズモン共鳴モードを生じさせる。そして、その部位でのみプラズモン誘起電荷分離現象を誘起し、酸化溶解させてエッチングすることなどにより、金属ナノ粒子の 3 次元加工を行うことを目的とした。こうして望む形状や光学特性、触媒性能等を持つ粒子を得れば、バイオ/ナノイメージング・SERS・太陽電池・光触媒の性能向上、新規ナノフォトニクス素子・メタマテリアルにつながるかと期待される。

3. 研究の方法

(1) 透明導電性基板などの上に酸化チタン薄膜を作製し、その上に市販の金ナノロッド (棒状粒子) などの金属ナノ粒子を担持して、金イオンなどの金属イオンを含む溶液中で紫外光を照射して酸化チタンを励起し、ナノ粒子の特定部位において金属イオンを還元することで、3 次元加工を試みた。

(2) 透明導電性基板などの上に酸化チタン薄膜を作製し、その上に市販の球状金ナノ粒子や、合成した銀ナノキューブ (立方体状粒子) を載せる。SPM のチップをナノ粒子に近づけたり、入射光と反射光の干渉を利用したり、あるいは特定波長の光を照射するなどして、特定の部位に局在化したプラズモン共鳴モードを励起し、それによってプラズモン誘

起電荷分離を起こさせる。それにより、その部位での選択的または優先的な酸化溶解反応を誘起する。金ナノ粒子など、酸化が起こりにくい粒子については、適切な配位子を共存させることで酸化溶解を促進させる。

(3) 加工したナノ粒子の形状は SPM および走査型電子顕微鏡で観察する。光学特性は主に分光光度計で測定する。各粒子個別の光学特性は、暗視野顕微鏡およびそれと分光光度計を組み合わせた装置を用いて測定する。光学特性は計算機シミュレーションによる予測とも比較する。加工したナノ粒子の光電変換特性やセンシング特性についても評価を行う。

4. 研究成果

(1) 提供を受けた化学合成金ナノロッド (棒状ナノ粒子) を酸化チタン薄膜上に載せ、金ナノロッドの両端に光電気化学的に金を析出させることにより (図 1 上)、ダンベル状金ナノ粒子へと 3 次元加工する方法を開発した (図 2)。ダンベル状金ナノ粒子の合成については過去にも報告があるものの、光による合成はこれまでに報告がなく、球状部位のサイズを容易に調整できること、酸化チタン上に形成されるためプラズモン誘起電荷分離にそのまま適用できること、などの特徴がある。この手法は、他の異方性ナノ粒子等にも適用できると期待される。

このナノ粒子では元となる金ナノロッドと同様に、短軸モードと長軸モードという二つの局在表面プラズモン共鳴モードが、異なる波長で観測された。吸収ピーク波長は金ナノロッドと同等ながら、数倍の光吸収強度を持つことがわかった。また、金ナノロッドに比べ、酸化チタンとの電気的な接触に優れるため、プラズモン誘起電荷分離に基づく光電位応答が、金ナノロッドと比べてはるかに速いことも明らかとなった (図 1 下)。そのため、光学センサや、プラズモン共鳴に基づく化学・バイオセンサなどのデバイスへの応用に適すると考えられる。

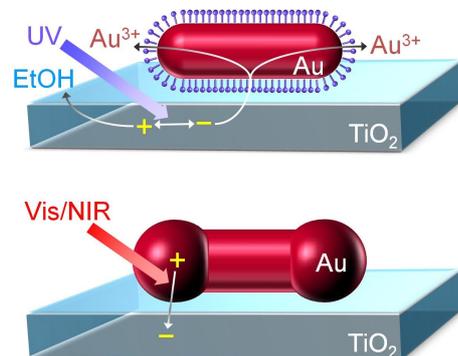


図 1 金ナノダンベルの作製法 (上) と、プラズモン誘起電荷分離 (下)

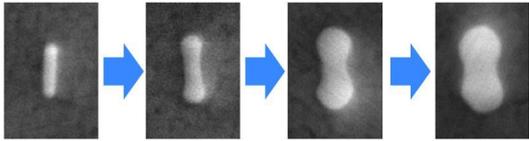


図2 加工した金ナノダンベルの電子顕微鏡像

(2) 銀ナノキューブ(立方体ナノ粒子)を合成し、これを酸化チタン薄膜に載せて3次元加工を試みようとしたところ、酸化チタンに載せた状態で、異方的な散乱という特殊な光学特性を示すことが明らかとなった。具体的には、表側から光を照射した場合には散乱光が青色、反射光が黄色、透過光が赤色であり、裏側から光を照射した場合には散乱光が黄色、反射光が青色、透過光が赤色となり、異方性カラールーターとして機能する(図3)。こうした特性は、ナノキューブのサイズや酸化チタン薄膜の厚さに依存して変化する。そのため、表と裏の散乱色をほぼ同様にすることも可能であり、また可視域ほぼ全域にわたって散乱させることで透明映写スクリーンとして機能させることもできる。このような光学挙動はこれまでに報告がない。とくに、ほぼ透明ながら表側と裏側の色が異なるのは稀少な例だといえる。

まずこうした光学的挙動について、種々の膜厚と粒子サイズで吸収および散乱スペクトルの実測および計算機シミュレーションを行い、系統的な解析を行った。その結果、薄膜の屈折率が高いために起こる入射光と反射光の干渉、薄膜干渉の効果、散乱光が高屈折率媒体へと優先的に進行する効果とが合わさって起こる現象であることがわかった。このことを踏まえ、適切な波長の光を用い、高屈折率媒体上での入射光と反射光の干渉を利用することで、薄膜から一定の距離における共鳴を選択的に起こせることが明らかとなった。これを利用すれば、光によるナノ粒子の3次元ナノ加工について、チップによる共鳴は必ずしも不可欠ではないということがわかった。また、こうして得られた知見により、表面増強ラマン散乱において基板の裏側から光照射した方が強い信号が得られるという挙動について、その機構を説明することが可能になった。

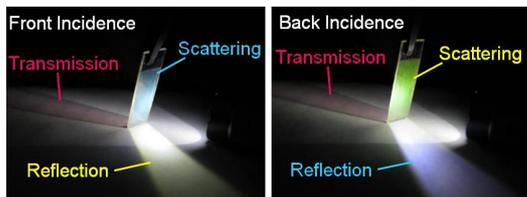


図3 銀ナノキューブを用いたカラールーター。表側から光を当てた場合(左)と裏側から当てた場合(右)

(3) 酸化チタン薄膜上の銀ナノキューブに

ついて、酸化チタン薄膜との接触部位に局在化したプラズモン共鳴モード(プロキシマルモード)を励起することで、プラズモン誘起電荷分離による酸化溶解によって、ナノキューブの底部を細くすることができた(図4左)。また、ナノキューブ上面に局在化したプラズモン共鳴モード(ディスタルモード)を励起することで、ナノキューブ上面を丸くすることもできた(図4右)。このような加工法は、初めて報告されるものである。

これらのナノ加工に伴い、光学特性も変化した。とくに、プロキシマルモードの励起によるナノキューブの酸化の結果、裏から見た場合の黄色い散乱光が緑色へと変化するため、画像の書き込みが可能である。こうして描いた画像は、基板がほぼ透明であるにも関わらず、裏からは容易に確認できるが、表からはほとんど確認できない。このような材料はこれまで報告がない。

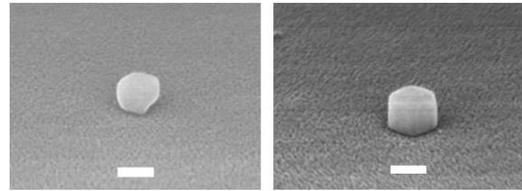


図4 加工した銀ナノキューブの電子顕微鏡像(スケールバーは100 nm)。粒子の下部を酸化させたもの(左)と上部を酸化させたもの(右)

(4) 同様に、酸化チタン上でいわゆる光触媒反応によって析出させた銀ナノ粒子も部位選択的な励起が可能であった。

酸化チタン上に担持した金ナノ粒子についても、適切な配位子を用いることで、プラズモン誘起電荷分離によるナノ粒子の部分的酸化溶解が起きたことがスペクトルから確認できた。形状変化についてはまだ確認できていないが、酸化チタン薄膜との界面付近およびそれ以外の部位がそれぞれ優先的に酸化溶解したものと推測され、そうした推測に基づく計算機シミュレーションにより、実験結果と類似したスペクトル変化が得られている。

加えて、酸化チタン上に担持した金-銀合金ナノ粒子についても、プラズモン誘起電荷分離による部分的酸化溶解が起こることがわかった。

(5) 3次元加工を想定して、数種類のコアシェル型ナノ粒子を調製した。具体的には、金または銀のナノ粒子(球状、三角プレート状、ロッド状など)をコアとし、酸化チタンをシェルとするナノ粒子、シリカをコアとし、金または銀をシェルとするナノ粒子、酸化チタンで被覆したシリカをコアとし、銀をシェルとするナノ粒子、あるいは金または銀のハーフシェルを被覆したナノ粒子などである。それらの構造と光学特性を調べ、一部のものに

についてはプラズモン誘起電荷分離特性を調べた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

立間 徹、プラズモン誘起電荷分離(PICS)の機構について、査読無(執筆依頼)、日本写真学会誌、Vol. 76、2013、pp. 463-468
DOI:10.11454/photogrst.76.463

Ichiro Tanabe, Tetsu Tatsuma, Photoinduced Multiple Spectral Changes of Single Plasmonic Au Nanospheres by the Aid of Coordination, Chem. Lett., 査読有、Vol. 43、2014、931-933
DOI:10.1246/cl.140153

Tetsu Tatsuma, Yu Katagi, Emiko Kazuma, Photoelectrochemical Synthesis, Optical properties and Plasmon-Induced Charge Separation Behaviour of Gold Nanodumbbells on TiO₂, Nanoscale, 査読有、Vol. 6、2014、14543-14548
DOI: 0.1039/C4NR05282J

立間 徹、西 弘泰、プラズモン誘起電荷分離 ナノ粒子で実現するさまざまな光機能、査読有(執筆依頼)、化学と工業、Vol. 67、2014、pp. 864-866

Hiroyasu Nishi, Tsukasa Torimoto, Tetsu Tatsuma, Wavelength- and Efficiency-Tunable Plasmon-Induced Charge Separation by the Use of Au-Ag Alloy Nanoparticles, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有、Vol. 17、2015、4042-4046
DOI:10.1039/C4CP04673K

Tetsu Tatsuma, Yu Katagi, Satoshi Watanabe, Kazutaka Akiyoshi, Tokuhisa Kawawaki, Hiroyasu Nishi, Emiko Kazuma, Direct Output of Electrical Signals from LSPR Sensors on the Basis of Plasmon-Induced Charge Separation, Phys. Chem. Commun., 査読有、Vol. 51、2015、6100-6103
DOI:10.1039/C5CC01020A

Koichiro Saito, Tetsu Tatsuma, Asymmetric Three-Way Plasmonic Color Routers, Adv. Opt. Mater., 査読有、印刷中
DOI:10.1002/adom.201500111

[学会発表](計14件)

Tetsu Tatsuma, Ichiro Tanabe, Koichiro Saito, Color Changes of Single Metal Nanoarticles Based on Plasmon-Induced

Charge Separation, The 15th IUMRS-ICA, 2014年8月29日、Fukuoka, Japan

Tetsu Tatsuma, Hiroyasu Nishi, Plasmon-Induced Charge Separation: Mechanisms, Applications, and Related Phenomena, The 13th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics, and Related Techniques (NFO-13)、2014年9月3日、Salt Lake City, USA

Tetsu Tatsuma, Localized Surface Plasmon Resonance and Photocatalysis, CRC International Symposium "Novel Photocatalysts for Environmental Purification and Energy Generation", 2014年10月14日、Sapporo, Japan

Tetsu Tatsuma, Photofunctional Materials Based on Metal Nanoparticles, 1st International Symposium on Interactive Material Science", 2014年11月17日、Osaka, Japan

齋藤 滉一郎、立間 徹、銀ナノキューブのプラズモン共鳴散乱光の制御、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年9月17日、北海道大学

齋藤 滉一郎、田邊 一郎、立間 徹、銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称な光学挙動およびその制御、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月13日、東海大学

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]
ホームページ等
<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tatsuma/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

立間 徹(TATSUMA, Tetsu)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 90242247

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

西 弘泰(NISHI, Hiroyasu)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号: 70714137

(4)研究協力者

片木 優 (KATAGI, Yu)

齋藤 滉一郎 (SAITO, Koichiro)