

貴金属ナノ粒子のボトムアップレーザプロセッシング技術の開発

大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻
助教 吉川裕之
(平成21年度一般研究開発助成 AF-2009216)

キーワード：銀ナノ粒子, 光捕捉, 表面増強ラマン散乱

1. 研究の目的と背景

近年、金、銀、白金などの貴金属ナノ粒子の光学特性や触媒作用などが注目されている。例えば金や銀ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる特有の光学特性を示し、高感度分光分析やバイオセンシングなどへの応用が期待される。金や白金ナノ粒子はバルクに比べ著しく高い触媒活性を持つ。これらナノ粒子は通常、担体や基板に固定化して用いられる。これまでにも、化学合成や蒸着法で担体や基板上に直接ナノ粒子を形成させる方法や、コロイド状のナノ粒子を基板上にコートして溶媒を蒸発させる手法などが開発されてきた。しかし、これら従来法では貴金属ナノ粒子の配列構造や任意のパターンを作製することが難しく、次世代産業を担うマイクロチップやナノデバイスにナノ粒子の機能を組み込むためには新技術の創成が必要である。

そこで本研究では貴金属ナノ粒子のコロイド溶液中に近赤外レーザ光を集光し、光の“力”で集光点に形成されるナノ粒子集合体を、基板上的任意の場所に固定化する新しいレーザプロセッシング技術の開発に取り組んだ。集光レーザスポットにコロイド粒子を捕捉する光捕捉法（レーザピンセットとも呼ばれる）は、従来マイクロメートルサイズの粒子を一粒づつ液中で操作するために用いられてきたが、本手法は複数個の貴金属ナノ粒子を集光スポット内に捕捉し、基板上的任意の位置に固定化・パターンニングする。レーザによる金属ナノ加工技術としては、パルスレーザの高いエネルギーを利用して金属表面を局所的にアブレーションするトップダウン型レーザプロセッシング技術が盛んに研究されているが、本研究では比較的弱い連続発振レーザを利用することにより、局在プラズモン共鳴に起因する高い光機能性を保ったまま基板上にナノ粒子集合体を配列させるボトムアップレーザプロセッシングを実現した。さらに、可視集光レーザを利用して銀イオンの還元を局所的に誘起し、銀ナノ粒子集合体を基板上にパターンニングする手法についても研究を行った。

基板上に固定化した貴金属ナノ粒子配列構造に期待される光機能性は、照射光エネルギーをナノ粒子近傍に局在化させる光電場増強である。この光増強場が分子のラマン散乱を10桁以上増強する表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering: SERS）は、一分子分析を可能にする画期的分子分光法として非常に注目されている¹⁾。本研究では基板上にパターンニングされた銀ナノ粒子集合体からの表面増強ラマン散乱と局

在プラズモン共鳴の関係について調べ、光電場増強の解析にも取り組んだ。

2. 実験システムの構築

今回構築した実験システムの概略を図1に示す。倒立型光学顕微鏡（OLYMPUS IX-70）にレーザ光を導入して100倍または60倍の対物レンズで集光する。レーザ光源は波長1064nmの近赤外レーザと、波長532nmまたは633nmの可視レーザを用いた。いずれも連続発振で近赤外レーザはナノ粒子の光捕捉に、可視レーザはラマン散乱や光化学反応を誘起するために用いた。光路上に配置したメカニカルシャッターと、顕微鏡の電動ステージを、データ収集システム（ナショナルインスツルメント：USB-6009）とPCのシリアルポートを介して動作させ、各レーザ照射のタイミングや時間、集光位置を制御した。集光位置からのレイリー散乱光やラマン散乱光を、顕微鏡のサイドポートに接続した光ファイバを通して光電子増倍管や分光器に導入し、強度やスペクトルを測定した。

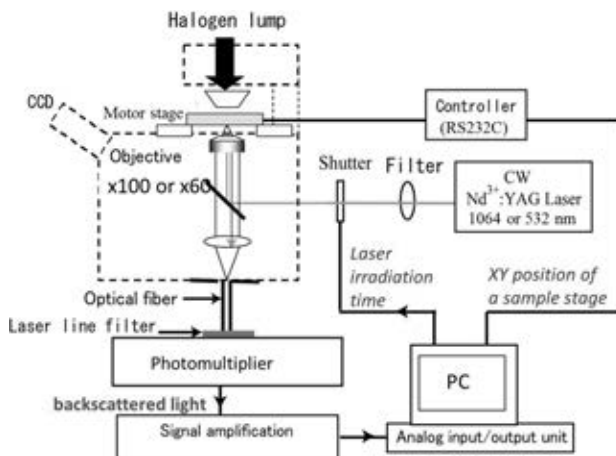


図1. 実験システムの概略図

3. 光捕捉による銀ナノ粒子集合体のガラス基板上への配列固定化

スライドガラスとカバーガラスの間にシリコンゴムで100ミクロンの隙間を作り、そこにクエン酸還元法で作製した銀コロイド溶液（平均粒径50nm）を注入して実験を行った図2(a, b)。対物レンズを出たレーザ光はカバーガラス側から導入され、スライドガラスとコロイド溶液の界面付近に集光される。自作の

プログラムによって電動ステージとメカニカルシャッターを制御し、各点に一定時間レーザを照射して配列構造を作製した。

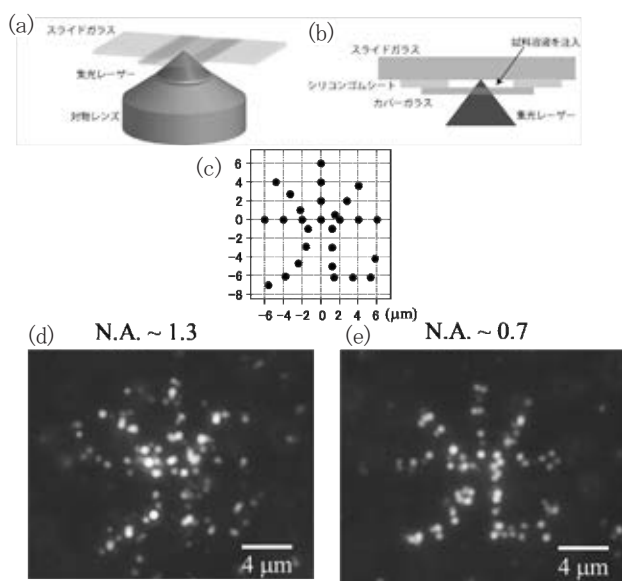


図2 (a, b)実験の概略図 (c) レーザ集光点の配置 (d) 開口数 1.3 および(e)0.7 の実験条件で作製した銀ナノ粒子集合体の暗視野光学顕微鏡像

図2(c)にレーザ照射点の座標を示す。各レーザ照射点の間隔はおおよそ2ミクロンで、約12ミクロン四方の”光”の文字が描かれる。今回は各点に10秒間レーザ照射を行った。

図2(d)に強度約24 mW、スポット径約500nmの集光レーザで配列固定化した後の暗視野顕微鏡像を示す。銀ナノ粒子は固定化されているが、レーザ照射位置から1ミクロン以上離れた点にも粒子が吸着する場合があります、得られたパターンも不明瞭になっている。実際にレーザの照射開始とともに銀ナノ粒子の光捕捉はされるが、ガラス基板上に固定化されにくく、レーザ照射を止めると多くの粒子が集光位置から離れていく様子が観察された。集光角が大きいほど光捕捉力は強くなるため、通常、開口数 (Numerical Aperture: N.A.) の大きな対物レンズが用いられる。本研究でも開口数 1.3 の油浸対物レンズを用いた。使用した対物レンズは開口数を変えることが出来、図2(e)は開口数を0.7程度に絞った条件で作製したパターンの暗視野像である。対物レンズの開口が絞られた結果、レーザ強度は約13 mWに減少し、集光スポット径は約930nmに広がる。しかしこの場合、集光点から1ミクロン以下の領域内に精度よくナノ粒子が固定され、より正確なパターンニングが可能であった。また、個々の銀ナノ粒子は固定化後も赤、青、緑などの明瞭な色を持っており、局在表面プラズモン特性を損なうことなく、基板上に固定化することができた。

このように、開口数が小さい場合の方が、より高い精度で銀ナノ粒子を固定できるという、予想しなかった結果が得られた。

前述のように、理論的には開口数が大きな方が、集光スポット径が小さく強度が高いため、より狭い領域にナノ粒子が強く捕捉される。この一見矛盾する実験結果について考察する。

図3に示すように、集光レーザによって微粒子が感じる力は、レーザ強度の高い場所へ粒子が引き寄せられる光勾配力と、レーザ光の進行方向に微粒子が押される光散乱力に分けることができる。集光スポットに微粒子を捕捉するためには勾配力が散乱力を大きく上回る必要がある。そのため、光捕捉には光を強く集光して勾配力を大きくするため、大きな開口数の対物レンズが用いられる。反対に開口数が小さくなると、散乱力が強くなり、粒子は光の進行方向へ押し出される。

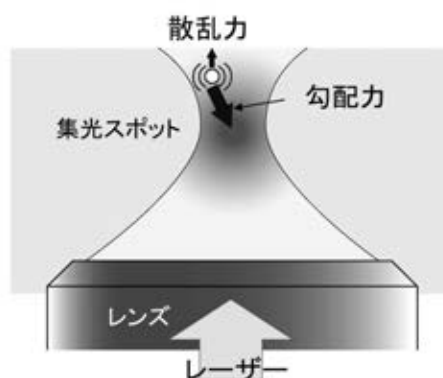


図3 レーザ集光点でコロイド粒子に働く勾配力と散乱力

本研究ではガラス基板表面近傍で銀ナノ粒子を光捕捉し、ガラス基板上へ物理的に吸着させている。水中では銀ナノ粒子表面、ガラス基板表面ともに負に帯電している²⁾。このため、ガラス基板に銀ナノ粒子を吸着させるためには、この電気二重層斥力に逆らって基板上に粒子を押し付ける必要がある。光捕捉力の強い、開口数の大きな実験条件よりも、開口数の小さい場合の方が高精度に粒子を配列固定化できたのは、後者の方が光散乱力が大きく、基板上に強く銀ナノ粒子を押し付けることができるためであると考えられる。

このように光捕捉による銀ナノ粒子の配列固定化に対する新たな知見が見出されたが、同時に、本研究で当初目標の一つとしていた、集光スポット内に形成される一次元銀ナノ粒子配列構造の固定化が難しいことも明らかになった。我々がすでに確かめている集光スポット内での配列構造形成は、開口数の大きなレンズで銀ナノ粒子を強く集光スポット内に閉じ込めることによって起こる銀ナノ粒子間相互作用に起因する自己組織化的現象である³⁾。開口数が小さく、散乱力の強い実験条件では、弱い粒子間相互作用が乱され、レーザの偏光方向に並んだ一次元配列構造を形成することが出来ない。この問題の解決策としては、開口数の大きな条件で集光スポット内に形成される銀ナノ粒子配列構造に対し、第二のパルスレーザを小さな開口数で集光して瞬間的に基板上へ転写する手法などが考えられる。もう一つの問題点としては、物理吸着を利用する限り、レーザ集光

点以外の場所への銀ナノ粒子の自然吸着は避けられないということである。したがって、ガラス基板上への物理吸着による固定化ではなく、基板表面の機能化や光化学反応を利用することにより、銀ナノ粒子を固定化する新手法の検討も重要である。このような観点から、集光レーザーを利用して溶液中で光反応を誘起し、集光点でのみ銀ナノ粒子を形成させ、それを基板上へ固定化する新手法について検討した。

4. 有機分子による硝酸銀の還元反応を利用した銀ナノ粒子のレーザーデポジション

一般的に銀ナノ粒子は硝酸銀水溶液をクエン酸などで還元することにより得られる。中性、室温の条件では反応はほとんど進行しないが、近年、可視レーザー光を集光することにより、集光点でのみ反応が起こり、銀ナノ粒子が析出する現象が報告されている⁴⁾。しかし、吸収のない可視光により還元反応が誘起されるメカニズムや、高度なナノ粒子配列構造作製に関する報告は少ない。本研究ではレーザー強度や硝酸銀濃度による集合構造の制御や、光放射圧が集合構造に与える影響について調べた⁵⁾。

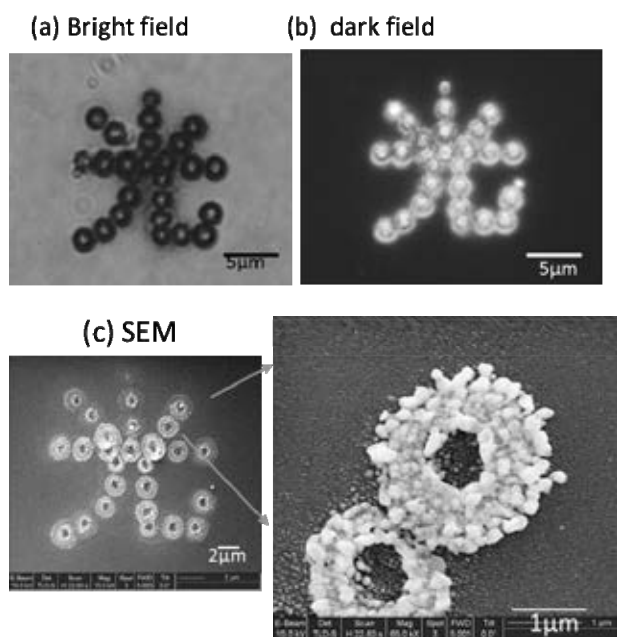


図4 集光レーザーによる銀ナノ粒子集合体の配列固定化

図4は0.5mMの硝酸銀水溶液に還元剤としてグルコースを30mM加えた溶液をガラス基板上に滴下し、波長532nmのレーザー光を集光して作製した配列構造である。400kW/cm²のレーザー光を各点に0.2秒間照射することにより、ガラス基板上のレーザー集光位置に正確に銀ナノ粒子が形成されている。興味深いことに、図4(c)の電子顕微鏡像から、各点に形成された銀ナノ粒子集合体は、中心に穴の開いたドーナツ状構造をしていることが分かる。中央の穴の大きさはレーザー集光スポット径とほぼ一致する。

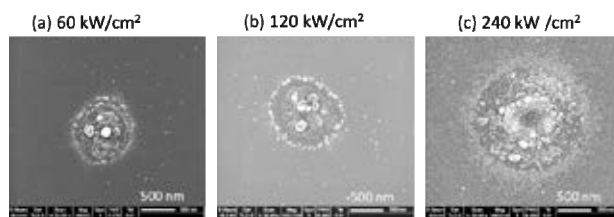


図5 集光点に形成される銀ナノ粒子集合体のレーザー強度依存性。グルコース濃度は2.5mM

図5はグルコース濃度とレーザー強度を先ほどよりも下げた条件で集光点に形成された銀ナノ粒子集合構造である。これらの結果から、レーザー強度やグルコース濃度が低いと図5(a)、集光点にのみ銀ナノ粒子集合体が形成されるが、レーザー強度等が高くなり、銀ナノ粒子が析出しやすい条件になると図5(c)のように集光スポット周囲を取り巻くドーナツ状に銀ナノ粒子が析出し始めることが分かる。

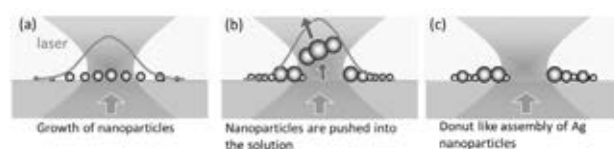


図6 ドーナツ状銀ナノ粒子集合体形成メカニズム

このようなドーナツ状構造は図6のようなメカニズムで形成されると考えられる。レーザー照射により硝酸銀の還元反応が誘起されると、銀ナノ粒子が析出する。レーザー強度分布はガウス型形状であるため、レーザー強度が高い中央部ほど早く、大きなナノ粒子が形成される。ナノ粒子のサイズが大きくなると、光散乱力が強くなり、中心付近の成長した粒子は光の進行方向に押し出され、ドーナツ状の集合体が形成される。

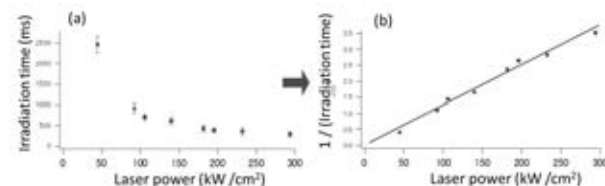


図7 銀ナノ粒子集合体形成速度とレーザー強度の関係

さらにレーザー照射による硝酸銀還元反応メカニズムを考察するため、ナノ粒子ができるまでの時間とレーザー強度の関係について調べた。ナノ粒子が集光点に形成されると、レーザー光が散乱され、光の波長よりもナノ粒子が小さい場合、その強度は粒子体積の2乗に比例する。したがって、レーザーの後方散乱光強度の時間変化を検出することにより、ナノ粒子の形成、成長をモニターできる。図7(a)は、ある一定の後方散乱光強度に達するまでの時間、すなわちレーザー照射を開始してから銀ナノ粒子がある大きさに成長するまでの時間(τ)およびその逆数($1/\tau$)を、レーザー強度の関数としてプロットしたグラフである。レーザー強度の増加とともに、短時間で銀ナノ粒子が形成されること

を示している。図7(b)の縦軸 $1/\tau$ は、ナノ粒子の成長速度や硝酸銀の還元反応速度に対応すると考えられ、レーザー強度に対してほぼ比例関係にあることが分かる。レーザー光によって水分子やグルコースから硝酸銀への電子移動が起こり、還元される場合、溶液は波長 532nm の照射レーザー波長に対して光吸収がないため、多光子吸収過程を経なければならない。しかし、反応が多光子吸収に起因する場合には、反応速度とレーザー強度は非線形な関係になるため、図7(b)の結果と矛盾する。したがって、基板表面などに自然に析出した数 nm 程度の銀ナノ粒子が、レーザー光を吸収して反応に至るのではないかと考察できる。

光吸収後の反応過程としては吸収された光エネルギーが熱になり反応が誘起される光熱反応過程と、光励起状態から電子移動などが誘起される光化学反応過程に大別できる。しかし光熱反応の場合、反応速度と照射光エネルギーは図7(b)のような線形関係にならない。光化学的な反応として、ナノ粒子表面に吸着したグルコースの酸化と硝酸銀の還元反応が、銀ナノ粒子のプラズモン励起を介して促進される反応過程が考えられるが、詳細なメカニズムの解明は今後の課題である。

基板の上に配列固定化した貴金属ナノ粒子集合体の優れた光機能として、上述のように局在表面プラズモン共鳴によるナノ粒子近傍での光電場増強があり、その応用の一つが吸着分子からの表面増強ラマン散乱測定である。そこで、形成された銀ナノ粒子集合体が局在プラズモンによる電場増強効果を示すことを確かめるため、ピリジン溶液 (5.5 mM) およびローダミン 6G 溶液 (2 μ M) を滴下して表面増強ラマン散乱を測定した図8。その結果、いずれの場合も高強度の表面増強ラマン散乱スペクトルが観測され、高い光電場増強能を有することが確かめられた。

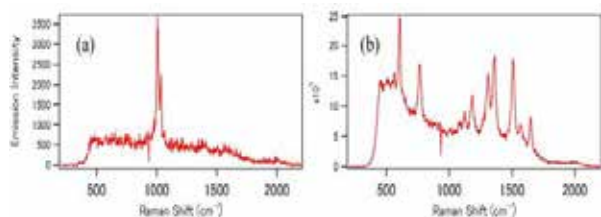


図8 集光レーザーで作製した銀ナノ粒子集合体に吸着した分子からの表面増強ラマン散乱スペクトル (a)ピリジン (b)ローダミン 6G

5. 銀ナノ粒子集合体の局在表面プラズモン共鳴による非線形ラマン散乱の増強

貴金属ナノ構造体による高い光電場増強は、非線形光学デバイスや、非線形光学効果を利用した分子計測にも利用できる。従来、このような非線形光学効果の誘起には、高い尖頭値強度を有する短パルスレーザーが利用されてきたが、貴金属ナノ構造体による光電場増強は安価な連続発振レーザー照射による非線形光学効果の誘起を実現できると期待されている。そこで、ボトムアップレーザープロセッシングに必要な不可欠な評価解析技術を確立するため、基板上的銀ナノ粒子集合体に連続発振近赤外レ

ーザ光を照射した際に生じる非線形光学効果であるハイパーレイリー散乱やハイパーラマン散乱を測定し、局在表面プラズモンとの関係について詳細に解析した⁶⁾。

クエン酸還元法で作製した銀コロイド溶液に、6.4 nM のローダミン 6G と 10 mM の塩化ナトリウムを加え、ローダミン色素が吸着した銀ナノ粒子凝集体を作製した。この凝集体を含むコロイド溶液をカバーガラス状に滴下して、ガラス基板上に物理的に吸着した単一の凝集体に対して測定を行った。図9(A-E)は 3×10^5 W/cm² の近赤外レーザーを集光した時に得られる5つの異なる銀ナノ粒子凝集体からの発光スペクトルである。波長 532nm のピークは波長 1064nm の近赤外レーザー光のハイパーレイリー散乱、波長 570nm 付近のいくつかのシャープなピークがローダミン分子のハイパーラマン散乱である。これらのシャープなピークに加えて、粒子ごとに形状の異なるブロードな発光バンド (以後バックグラウンド発光と呼ぶ) が観測されている。

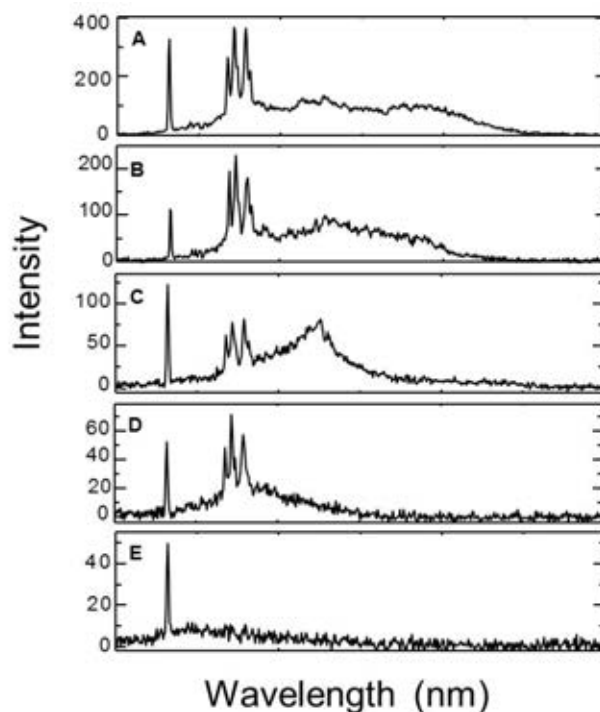


図9 異なる5つの銀ナノ粒子凝集体に吸着したローダミン 6G のハイパーラマン散乱スペクトル

凝集体 A はバックグラウンド発光が最も長波長側までスペクトル成分をもち、B, C, D, E の順にその極大波長が短波長側に位置する。またバックグラウンド発光が短波長側に現れる凝集体ほど、ハイパーラマン散乱強度が弱いことが分かる。

図10は異なる4つの銀ナノ粒子凝集体のレイリー散乱スペクトル (A1 - D1) とハイパーラマン散乱スペクトル (A2 - D2) を測定した結果である。レイリー散乱スペクトルとは、顕微鏡下で微粒子に対して白色光を暗視野照明した際に観測される散乱光のスペクトルであり、銀ナノ粒子の場合、局在表面プラズモン共鳴の波長依存性を表している。この測定結果から、プラズモン共鳴が長波長にある銀ナノ粒子凝集体ほどハイパーラマ

ン散乱強度が高く、バックグラウンド発光の位置もプラズモン共鳴に対応していることが分かった。

電場増強モデルに基づく、ハイパーラマン散乱の増強因子は以下の式で表される。

$$M_{total}(\lambda_L, \lambda_L/2 + \lambda_R) = \left| \frac{E^{Loc}(\lambda_L)}{E^I(\lambda_L)} \right|^4 \times \left| \frac{E^{Loc}(\lambda_L/2 + \lambda_R)}{E^I(\lambda_L/2 + \lambda_R)} \right|^2$$

$$= M_1(\lambda_L) \times M_2(\lambda_L/2 + \lambda_R) \quad (1)$$

ここで λ_L は入射光の波長 (1064nm)、 λ_R はラマンシフト量、 E^I および E^{Loc} は入射 (輻射) 光と銀ナノ粒子近傍での近接場光の光電場を表す。すなわち両者の比 E^{Loc}/E^I は、入射 (輻射) 光が銀ナノ粒子近傍において何倍増強されるかを示す電場増強強度であり、ハイパーラマン散乱の増強度は入射光の波長における増強度の4乗と、ラマン散乱光の波長における増強度の2乗に比例する。電場増強は金属内自由電子が光と結合して励振される表面プラズモン共鳴に由来し、電場増強因子 E^{Loc}/E^I を波長の関数で表すとプラズモン共鳴のスペクトル形状とよく一致すると推測できる。実際に図10(A1-D1)のレイリー散乱スペクトルから求めた電場増強度の波長依存性を(1)式に代入し、ハイパーラマン散乱強度やスペクトル形状の違いを実験的に再現することに成功した図10(A3-D3)。

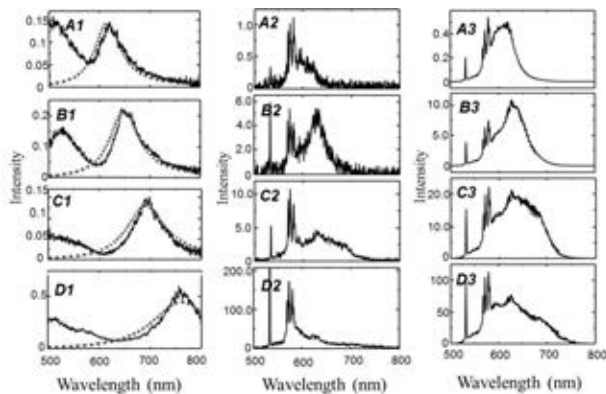


図10 異なる4つの銀ナノ粒子凝集体のレイリー散乱スペクトル (A1-D1)、ハイパーラマン散乱スペクトル (A2-D2)、および電場増強度の波長依存性 (A1-D1 破線) を元に求められたハイパーラマン散乱スペクトル (A3-D3) ⁶⁾

以上の結果は、高い電場増強に基づく非線形光学特性を示す貴金属ナノ粒子集合体を作製するためには、入射場、すなわち励起光が局在表面プラズモンと強く結合する必要があることを示している。さらに貴金属ナノ構造のレイリー散乱スペクトルに現れる局在プラズモン特性から、電場増強度やその波長依存性について解析できることも明らかにした。

6. さいごに

集光レーザー場に特有の光放射圧や局所的な光化学反応を利用して、ガラス基板上に局在プラズモン特性を有する銀ナノ粒子集合体を配列固定化するボトムアップレーザープロセッシング技術の開発に取り組んだ。レンズの開口数を制御して、光散乱力を利用することによって、光捕捉した銀ナノ粒子をガラス基板上にパターンニングすることに成功した。また、集光レーザーによる硝酸銀の還元反応を利用した、銀ナノ粒子集合体のパターンニングも行い、ガラス基板上に形成したナノ構造体が高い光電場増強能を有することを示した。これらの作製技術の開発と合わせて、レイリー散乱スペクトル測定により基板上に形成された貴金属ナノ構造の電場増強度や非線形光学特性を評価解析する手法も提案した。

貴金属ナノ構造の持つ局在表面プラズモン特性を透明基板上の任意の微小領域に付与できるボトムアップレーザープロセッシング技術は、フォトニック結晶やメタマテリアルなど最先端の光科学分野はもちろん、超高感度バイオセンサーや高速光デバイス、光エネルギー変換素子など次世代産業や安全・安心社会の構築に貢献するナノテクノロジーとして期待できる。

謝辞

本研究にご助成いただきました、財団法人天田金属加工機械技術振興財団に心より厚く御礼を申し上げます。また、共同研究いただいた産業技術総合研究所 伊藤民武博士に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) X.-M. Qian and S. M. Nie, *Chemical Society Reviews*, Vol.37, 912-920 (2008).
- 2) J. N. イスラエルアチヴィリ: 分子間力と表面力, (1991) マグロウヒル出版.
- 3) Yoshito Tanaka, Hiroyuki Yoshikawa, Tamitake Itoh, Mitsuru Ishikawa, *Optics Express*, Vol.17, 18760-18767 (2009).
- 4) Erik J. Bjerneld, Fredrik Svedberg, Mikael Kall, *Nano Letters*, Vol.3, 593-596 (2003).
- 5) 吉川裕之, 広中孝行, 民谷栄一, 2010年光化学討論会講演要旨集, 333 (2010).
- 6) Tamitake Itoh, Hiroyuki Yoshikawa, Kenichi Yoshida, Vasudevan Biju, and Mitsuru Ishikawa, *Journal of Chemical Physics*, Vol.133, 124704 (2010).