

レーザープロセスを利用した

合金ナノ微粒子の作製とその機能の探索

横浜国立大学大学院工学研究院

准教授 西島喜明

(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012202)

キーワード：レーザーアブレーション、プラズモニクス、誘電率解析

1. 研究の目的と背景

近年、光と金属ナノ構造体との間の相互作用である、表面プラズモン共鳴に関する研究が盛んに行われている。特に材料として金、銀、白金、パラジウムといった貴金属材料や銅、アルミニウムといったベースメタル材料を用いて研究がなされてきた。これは、上述の金属自身が豊富な自由電子を持つことによるものである。プラズモン共鳴が誘起される条件などは成書を参考にさせていただきたいが、一言するならば、「負の誘電率の実部を有する」ことにまとめられる。光に対する誘電率の応答は実部と虚部によってあらわされる。負の実部を有するということは入射した光が自由電子によって反射され、金属内部まで侵入できないことを表しており、プラズモニクスの性質はこれに大きく影響される。我々はこのプラズモニクス材料に対して、『合金』の概念を取り入れ、新規材料を開発するための指針を得ることを目的として研究を実施している。特に貴金属材料は、日によって価格変動が大きく、産業的な応用を考える場合、大きな障害となり得る。従って合金材料系へとプラズモニクスが推移していくことが大いに予想される。我々はこれまで、金／銀合金系で複素誘電率の解析を行い、その誘電率特性が、単体の金属の相加平均で示すことができないことを実験的に明らかにした[1, 2]。すなわち、実験的な誘電率の決定が本質的に重要である。本助成事業としては、このような合金の特性を明らかにするための誘電率解析システムを構築し、同時にレーザーアブレーション

用のプロセスシステムを構築し、合金ナノ微粒子の作製のための基礎的な実験を実施することができたので報告する。

2. 実験方法

2.1 金属の誘電率決定システムの構築

作製した合金薄膜の複素誘電率を決定するために、図 1 のような光学系を構築して合金薄膜の透過・反射スペクトルを計測した。

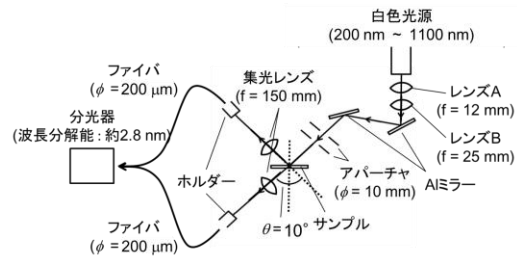


図 1：構築した透過・反射スペクトル計測システムの構成図

白色光源には高出力 UV-VIS ファイバ光源ユニット(L10290, 浜松ホトニクス)を利用し、これに装着されているハロゲンランプと重水素ランプを同時使用することにより出射波長範囲 200 nm ~ 1100 nm を有する光源とした。この白色光を直径 200 μm のファイバから光学システムに入射させた。

入射光は 2 つのレンズ A, B を設置することによって疑似的に平行光線になるよう調節を行い、また 2 つのミラーによって光線を任意の向きに調節できるようにした。その後 2 つのアーチャーを通過させることでサンプルへの入射向きを固定した。

サンプルへの入射角は反射スペクトルの偏光依存性による影響を無視できるようにするためにサンプルに対して垂直から 10°の角度とした。

サンプルに入射した光は集光レンズを通過して焦点に設置した直径 200 μm のファイバに結合させ、分光器を用いてスペクトルを取得した。この時結合させるファイバは透過側と反射側で計測ごとに同じものを付け替え、スペクトルをモニタリングしながら調節をした。透過・反射スペクトル計測における参照光は透過側で計測し、また全ての計測結果から照明等の光学系雰囲気中に存在する計測値を差し引いてスペクトルを導出した。また分光器には分光器にはミニ分光器(C10083CA-1050, 浜松ホトニクス)を使用し、積算時間 40 ms、積算回数 100 回として計測を行った。計測波長域については光源の光出力強度が波長域の両端では微弱であり、また分光器の感度波長範囲が 320 nm ~ 1000 nm となっており、さらに短波長側ではガラス基板の吸収が存在しているため、350 nm ~ 1050 nm を計測波長域とした。

計測に用いた金 / 銀 / 銅合金薄膜は市販のカバーガラス(No.4, 24 mm x 24 mm、厚さ 0.25 ~ 0.35 mm, 松浪硝子工業)基板上に抵抗加熱式真空蒸着装置(VPC-410S, アルバック)を用いた交互蒸着法により作製した。ガラス基板はその表面に塵や埃、基板切断の切り屑などが付着している。そのため、これらを取り除かずには実験を進めると金属薄膜が不均一となる要因となり光学測定を行う際に散乱などの影響を与える。以下に基板洗浄プロセスを記す。最初にアセトンを含んだベンコットンで表面の汚れと塵をふき取った後、5 分間の超音波洗浄を行った。また蒸着に使用する金属は予め 120°C のジクロロメタン中でボイリングを行い、有機洗浄処理をしてから使用した。

洗浄したガラス基板はチャンバー内上部に設置されているプラネタリの内側にカプトンテープで固定し、金属はチャンバー内下部の電極間に設置したボート状タングステン製フィラメントの上に設置した。蒸着開始時の真空度は 6.0×10^{-4} Pa とした。膜厚の制御には水晶振動子膜厚計(quartz crystal microbalance: QCM)によるモニタリングを行った。合金の蒸着時に

は金→銀→銅の順番で各金属を 1 回の蒸着量が 1 nm 未満となるように設計した上で交互に蒸着させた。合金組成の設計は主に原子数比で行い、各金属の密度や原子量を用いて導出した体積比(整数比で近似)に従い各金属の蒸着量を決定した。

2.2 レーザーアブレーションを使ったナノ微粒子作製システムの構築

本助成金を受け、新たに Nd-YAG レーザーを購入した。レーザーの 2 倍波である 532 nm の波長を取り出し、誘電体ミラーとレンズを用いて、垂直方向からの光集光照射系を構築した。ターゲットとなる金や銀、合金材料は水・グリセリン中でレーザーアブレーションによるナノ微粒子化するために、るつぼ内に金属ターゲットを入れ、液中加入し、そこに集光照射を行った。レーザーの条件として、パルス幅 10 ns、繰り返し周波数 10 Hz、波長:532 nm、出射パワー:1.5 W とした。

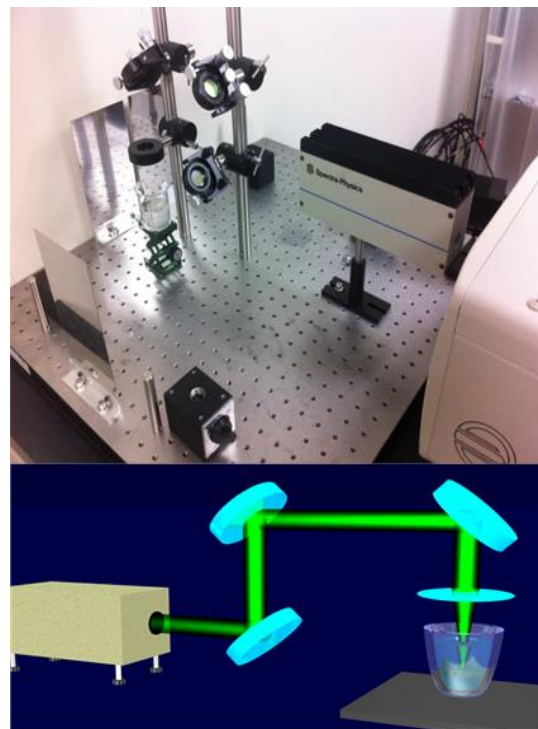


図 2: レーザーアブレーションのための光学システム。レーザーから出射した光を液面上部から入射した。

3. 実験結果・考察

3.1 合金の誘電体特性

異なる 3 種類の膜厚を有する合金薄膜を作製し、誘電率解析を行った。金属の誘電率は Drude-Lorentz モデルを用いて解析すれば精度よく求めることが可能であることが分かっている。Drude-Lorentz の式は以下で表すことができる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} + \sum_j \frac{A_j \hbar \omega_{0,j}}{(\hbar \omega_{0,j})^2 - (\hbar \omega)^2 - i\Gamma_j \hbar \omega}$$

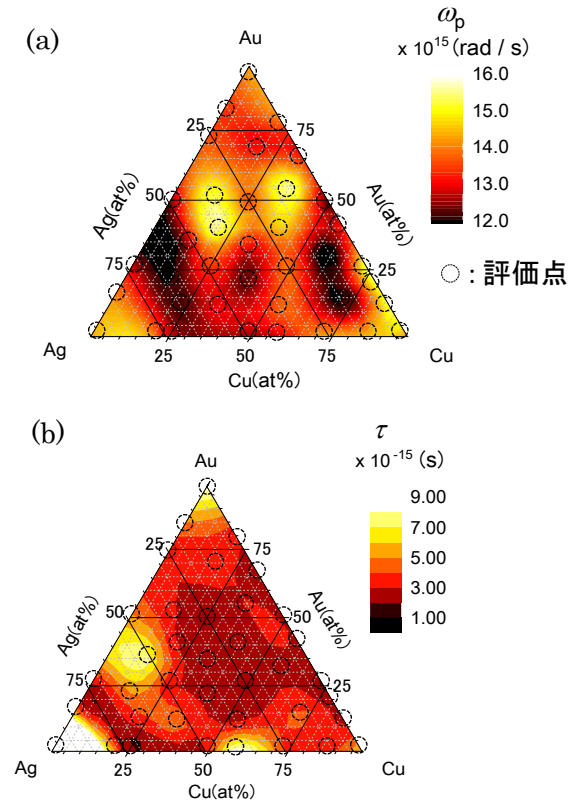
ここで、第 1 項と第 2 項は Drude モデル、第 3 項は Lorentz モデルと言われ、その足し合わせのモデルである。ここで Drude 項のパラメータはそれぞれ $\varepsilon(\infty)$: 高周波数誘電率、 ω_p はプラズマ周波数(Hz)、 Γ は減衰定数、 ω は光の角周波数(Hz)を表し、Lorentz 項のパラメータはそれぞれ j は Lorentz 項の個数、 A_j は振動子強度、 $\omega_{0,j}$ は振動子の共振周波数(Hz)、 Γ_j は振動子の減衰定数、 \hbar は換算プランク定数(J·s)、 i は虚数単位を表している。プラズモン共鳴は金属の自由電子の挙動により影響を受ける現象である。従って、このモデルのうち Drude 項の影響について詳細に述べるのが重要である。

この式から得られる Drude パラメータとしてプラズマ周波数および緩和時間に関してマッピングを作製した。結果を図 3 に示す。

図 3 (a)と(b)は全体的にみると、一方が高い領域ではもう一方が低くなっており、電界増強度のピーク周波数とプラズマ周波数はトレードオフ的な関係になっていることがわかる。特に金：銀：銅が 2：1：1 の組成を見ると、(a)では特異的に高く、(b)では特異的に低くなっていることがわかる。このような特異的な振舞は合金材料を実際に作製してみて初めて明らかになる性質であり、本助成研究での特筆すべき成果の一つである。今後 X 線結晶構造解析などの計測・解析手法や、ナノ微粒子を作製した際の透過型電子顕微鏡測定などにより、

合金材料の組成や結晶状態について精密に計測をしていくことで、これらのプラズモニクスとの関連について精緻に検討をしていく予定である。

図 3 (a): 合金系全体でのプラズマ周波数、
(b): 合金系全体での緩和時間



3.2 レーザーアブレーションを用いたナノ微粒子の作製手法の確立

レーザーアブレーション法の基礎的な実験として、銀を用いたナノ微粒子の作製を試みた。透過型電子顕微鏡による観察結果を図 4 に示す。ところどころ凝集・あるいは融合しているところが見受けられるが、良好なナノ微粒子が形成していることがわかる。平均粒径は約 23 nm であることがこの実験からわかった。粒径を制御するためには溶液の粘性を制御することが重要であり、水に対するグリセリン濃度を濃くしていくことで、より小さい微粒子を得ることができる実験結果も得られた。しかしながらレーザー強度 (パワー密度) や照

射時間では微粒子径に対して明確な差異を得ることができなかった。今後粒径制御やアスペクト比の制御を目指して実験を進めるとともに、合金材料を用いたナノ微粒子径でも実験を実施し、先に得られた誘電率を用いた解析との整合性について精緻に検討を行う。

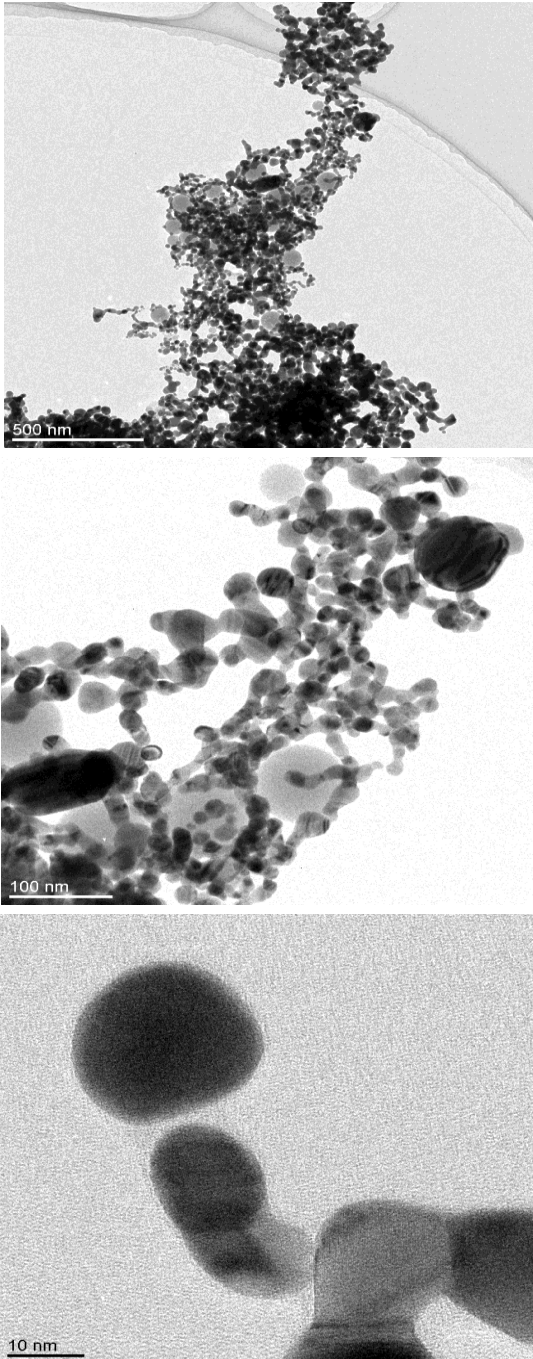


図 4: レーザーアブレーションによる銀ナノ微粒子の形成実験結果

4. まとめ

本助成を受け、金属材料の複素誘電率を解析するための光学システム並びにレーザーアブレーションを用いたナノ微粒子作製システムの構築並びに、それらのシステムを用いた基礎的な実験を実施することができた。特に合金ナノ微粒子の解析に必要な複素誘電率を実験的に決定し、その合金組成による挙動を世界で初めて明らかにした。ナノ微粒子作製システムの構築も完了し、実際に銀ナノ微粒子を作製することができた。今後合金ナノ微粒子の作製と構造制御手法の確立を目指して研究を実施する。

謝辞

本学馬場俊彦教授グループ並びに、オーストラリアスインバーン工科大学 Saulius Juodkazis 教授グループに本研究を遂行する上で様々な助言を頂いた。厚く御礼をもうしあげます。

参考文献

1. Y.Nishijima,S.Akiyama
“Unusual optical properties of the Au/Ag alloy at the matching mole fraction”
Optical Materials Express, vol. 2, no. 9, pp. 1226-1235, 2012.
2. Y. Nishijima, Y. Hashimoto, G. Seniutinas, L. Rosa, S. Juodkazis
“Engineering gold alloys for plasmonics”
Applied Physics A, vol. 117, no. 2, pp. 641-645, 2014.