

プラズモニック無電解めっきに基づく極微レーザープロセッシング

大阪大学 大学院工学研究科

助教 吉川 裕之

(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016220)

キーワード：光加工，銀ナノ構造，局在表面プラズモン共鳴

1. 研究の目的と背景

材料表面に金属を被膜する“めっき”は、紀元前から使われていたとされ、現在においてもモノづくりに不可欠な表面処理技術である。一般的な電気化学反応を利用するめっきとは異なり、還元剤により金属を析出させる無電解めっきは、ガラスや樹脂などの非導電性材料の表面に金属被膜を作製できる特徴をもつ。近年、素子やデバイスの集積化・微細化，ナノ科学の発展とあいまって、任意の微量領域に対して選択的なめっきを行う技術が求められている。

金や銀などの貴金属ナノ構造と光の相互作用により、金属内の自由電子が励振されるプラズモン共鳴は、分光、センシング、イメージングなど様々な応用が期待されている。特にプラズモン共鳴により生成したエネルギーの高い熱電子（ホットエレクトロン）が、分子や半導体材料などとの電子移動反応に寄与することが見出されており、プラズモンを介した光エネルギー変換や化学反応に関する研究が注目されている^{1,2)}。我々は、ホットエレクトロンを生成する金ナノ粒子をガラス基板上に高密度に固定し、プラズモン共鳴波長の光を照射すると、銀イオンの還元反応、いわゆる“無電解めっき”が誘起され、基板表面に銀薄膜が形成される現象を見出した³⁾。他の光加工技術やレーザープロセッシング技術に比べ、①銀イオンの還元反応を誘起するボトムアップ型光加工である、②低強度の可視光で加工でき、パルスレーザーを必要としない、③得られた銀被膜が優れたプラズモン特性を示す、などの利点を有する。

本研究では、プラズモニックめっきの反応条件と、分光特性、表面形状、電気特性の関係について調べ、新規レーザープロセッシングとしての技術特性・有用性を評価・検証した。酸化亜鉛薄膜表面へプラズモニックめっきを実施し、プラズモンセンサー、微小電極、ナノ触媒などのデバイス作製や表面機能化技術としての可能性を示した。さらに、レーザー干渉露光により作製したプラズモニックめっき微細周期構造を利用し、微量溶液中の過酸化水素を迅速・高感度に検出する応用研究にも取り組んだ。

2. 実験方法

2・1 プラズモニックめっきの作製

作製手順を図1に示す。洗浄したカバーガラスに、スパッタコーター（真空デバイス製，MSP-I）を用いて金を約4秒間コートした。この基板を電気炉を用いて550℃で7時間アニールすると、ディウエット現象により金がナノ粒子化し、薄赤色の基板が得られた（図1a）。この基板を金ナノ粒子基板と呼ぶ。

硝酸銀（10 mM）およびクエン酸三ナトリウム（120 mM）水溶液を1：1で混合した溶液、あるいはさらに10倍希釈した溶液を反応液として用いた。反応溶液を金ナノ粒子基板上に滴下し、LED またはレーザー光を照射すると、金ナノ粒子表面で銀イオンの還元反応が誘起される（図1b）。金ナノ粒子のプラズモン共鳴を介して、銀の無電解めっきが起こるため、プラズモニック（無電解）めっきと名付けた。詳細な光の照射条件は後述する。

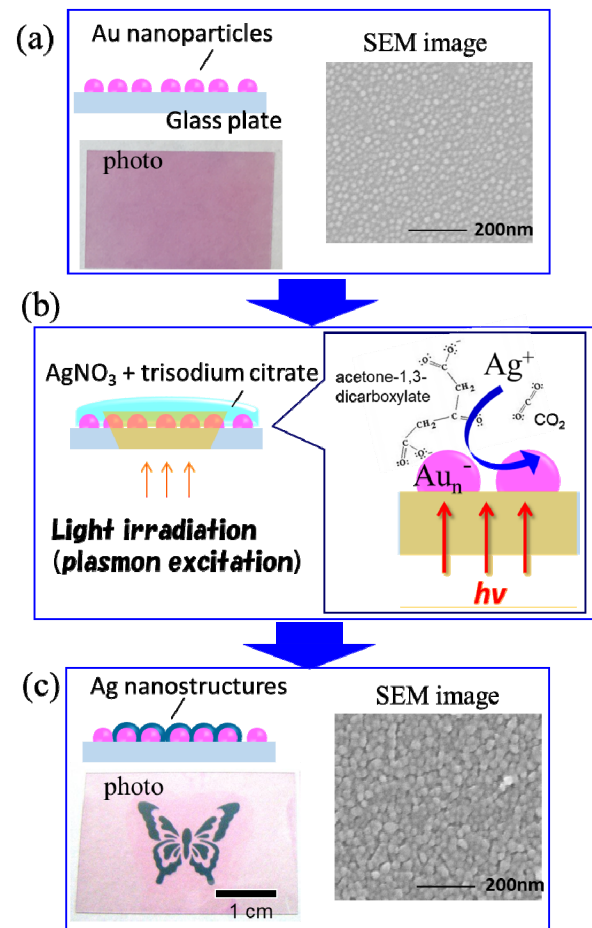


図1 プラズモニックめっき作製手順

酸化亜鉛薄膜上へのプラズモニックめっき実験では、洗浄したガラス基板上に酸化亜鉛の有機化合物溶液（SYMETRIX 製，SYM-ZN20）をスピコート法により塗布し、乾燥（150℃，15分）、焼成処理（550℃，2時間）により薄膜化した。これら薄膜上に上述の手順で金をスパッタし、プラズモニックめっきを行った。

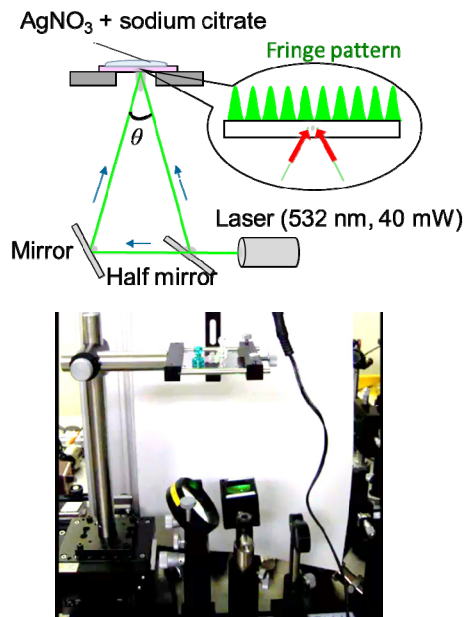


図2 干渉露光の光学系

2・2 レーザー干渉露光

プラズモニックめっきの微細周期構造を作製するための干渉露光システムを図2に示す。光源には波長532 nmの単一縦モードDPSSレーザー (CNI, MSL-III-532-30mW)を使用した。レーザー光をハーフミラーで分割し、金ナノ粒子基板表面で2本のレーザービームが角度 θ で交差する光学系とした。基板表面にはレーザーの干渉により周期 $d = \lambda / \{2 \sin(\theta/2)\}$ (λ は光の波長)の干渉縞が形成され、本研究では周期1.8 μm の構造を作製した。XY電動ステージとメカニカルシャッターを用いて露光箇所と露光時間をプログラム制御し、1枚の基板の上に複数の微細周期構造スポットを作製した。

2・3 分光特性・表面形状・電気特性の評価

タングステンハロゲンランプ (Ocean Optics, HL-2000) をコリメータ付きファイバで照射し、マルチチャンネル分光器 (B&W TEK 社製, BRC642E A2X) を用いて基板の上の目的の場所 ($\sim 2 \text{ mm } \Phi$) の吸収スペクトルを測定した。

基板表面のシート抵抗は、DCミリオームメータ (テクシオテクノロジー, GOM-804) に接続した4探針プローブ (アステラテック製, SR4-SS) を押し当てて測定した。微細構造の抵抗測定は、マルチメータ (FLUKE 製, 8846A) に接続したタングステンニードル (ESS テック製, N-W-0L) をマニュアルポジショナー (ESS テック製, XYZ100-E) で操作し、実体顕微鏡で位置を確認しながら作製した構造に先端を押し当て測定した。(図3)

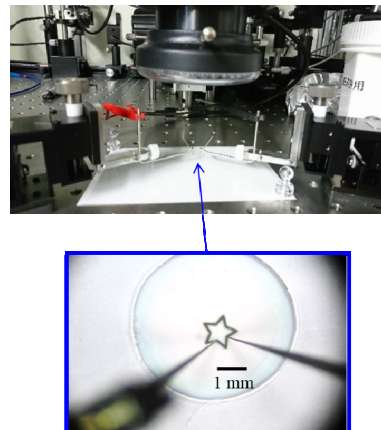


図3 微細構造の電気抵抗測定

表面微細構造は、オスmiumコーター (meiwa fosis 株式会社製 Neoc-ST) を用いて、基板表面にオスmium金属導電被膜をコーティングし、走査型電子顕微鏡 (SEM 日立製, S-5200) による測定を行った。

3. 研究成果

3・1 プラズモニックめっきの分光特性・表面形状解析

波長532 nmのレーザー光 (30 mW) の照射時間を変えてプラズモニックめっきを施した領域の吸収スペクトルを図4に示す。レーザー照射時間の増加に伴い、吸光度が増大するとともに、ピーク波長が長波長側にシフトしている。図1cに示すように、プラズモニックめっき後はおよそ50 ~ 80 nmの銀ナノ粒子が高密度に形成されている。図4の吸収スペクトル形状が、このような銀ナノ構造のプラズモン共鳴バンドと定性的に一致することをFDTDシミュレーションで確認している³⁾。

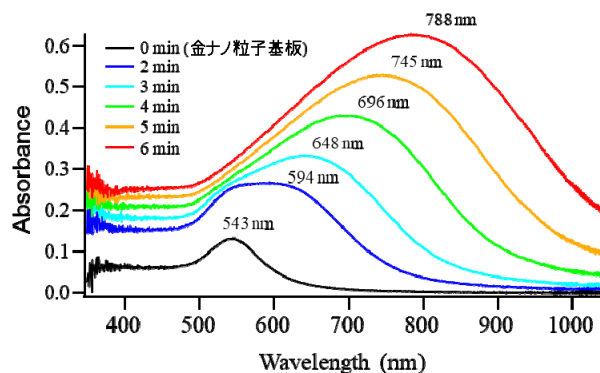


図4 レーザー照射で作製したプラズモニックめっき銀ナノ構造の吸収スペクトル

波長632.8 nmのHeNeレーザー光を対物レンズ (60倍, N.A. 0.9) で集光し、基板を固定したステージを操作し、プラズモニックめっきの微細構造を作製した。図5に光学顕微鏡像とSEM像を示す。理論上、約430 nmの集光スポット径に対し、銀ナノ構造が形成されたライン幅

は約 $1.2 \mu\text{m}$ となった。これは、集光点に形成される銀ナノ構造によって照射光自身が散乱され、長時間照射するほど得られる構造の幅も広がるためと考えられる。

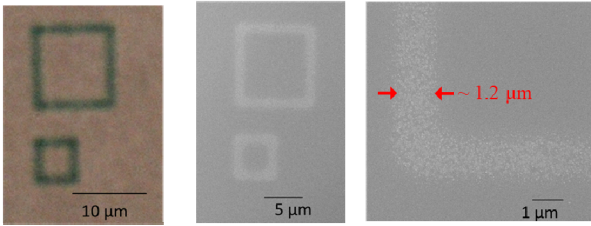


図5 作製した微細構造の顕微鏡像とSEM像

図6は干渉露光で作製したプラズモニック微細周期構造の光学顕微鏡像と電子顕微鏡像である。線幅約 $1.2 \mu\text{m}$ の銀ナノ構造のラインが $1.8 \mu\text{m}$ の間隔で規則的に並んだ明瞭な周期構造が形成されている。照射時間を短くすることにより、加工分解の向上が期待できるが、SEMによる観察で銀ナノ構造形成を確認することが困難であった。

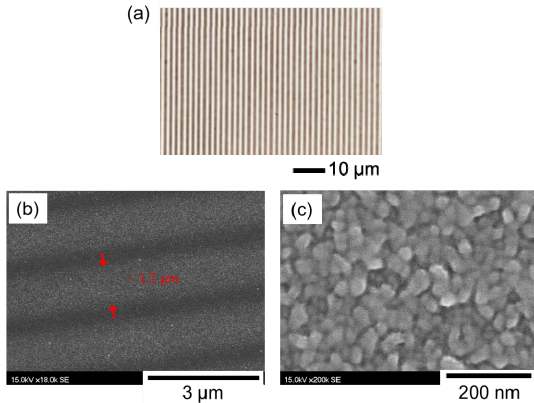


図6 作製した微細周期構造の顕微鏡像とSEM像

3.2 酸化亜鉛薄膜上へのプラズモニックめっきによる導電性微細構造の作製

白色LED光(Thorlabs, MWWHL1, $360\text{mW}/\text{cm}^2$)を5分、10分、15分間照射して酸化亜鉛薄膜上にプラズモニックめっきを作製し、ガラス基板上との比較を行った。吸収スペクトル(図7b)はガラス基板上(図4)と比較して形状がブロードで、吸光度も全体的に高いが、照射時間の増加とともに長波長シフトするプラズモン共鳴の傾向がみられる。これらの基板表面のシート抵抗を測定した結果を図8に示す。ガラス基板、酸化亜鉛薄膜、どちらに形成したプラズモニックめっきも照射時間に対してシート抵抗の減少が見られるが、酸化亜鉛薄膜上では4ケタ程度値が低く、高い導電性を示すことが明らかとなった。

酸化亜鉛薄膜上に形成したプラズモニックめっきが導電性を持つ原因を調べるため、SEMによる表面構造観察を行った。図9に示すように、酸化亜鉛薄膜表面は特有のナノ構造を有し、プラズモニックめっき後は銀の析出によりサイズが増加しているが、同様の構造が見られる。導電

性の発現が、下地のナノ構造に起因すると仮定し、以下の考察を行った。図10に平坦な表面とナノ構造表面に、プラズモニックめっきによって銀ナノ構造を作製した際の模式図を示す。平坦な表面では、銀ナノ構造が成長するにつれて粒子間にナノギャップが形成される。ギャップ間ではクエン酸や銀イオンの拡散が制限されるため、銀の析出が抑制され、高い導電性が得られない。一方、ナノ構造上では、平坦な表面に比べてギャップが開いた状態になるため、ギャップ間を埋めるような銀の析出が起こりやすく、高い導電性が得られるのかもしれない。

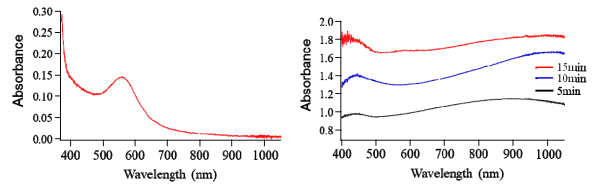


図7 酸化亜鉛薄膜上に作製した(a)金ナノ粒子膜と(b)銀ナノ構造の吸収スペクトル

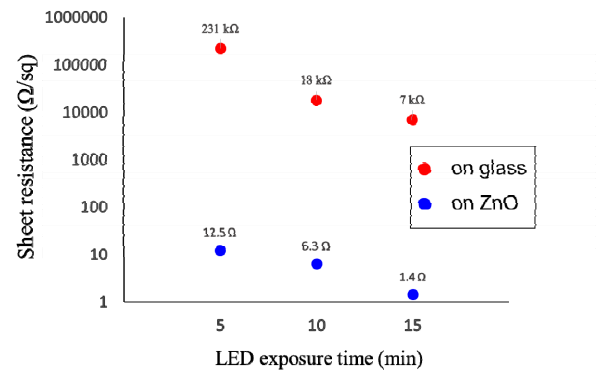


図8 ガラス基板上と酸化亜鉛薄膜上に作製したプラズモニックめっきのシート抵抗

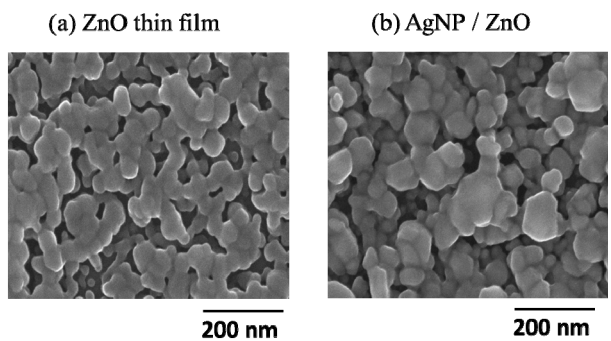


図9 酸化亜鉛薄膜(a)とプラズモニックめっき後(b)のSEM像

導電性を有する微細構造を作製するため、酸化亜鉛薄膜上にガルバノミラー(Thorlabs, GVS202)を用いて、レーザーキャンによるプラズモニックめっきを実施した。図11はグリーンレーザー(波長 532 nm , 23 mW)を $20 \mu\text{m}$ 程度に集光し、星形に走査しながら5分間照射して作

製した微細構造の顕微鏡像を示す。線幅は約 $30\ \mu\text{m}$ 、図中に示す 2 点間で測定した電気抵抗は $28\ \Omega$ となり、導電性を有する微細構造をレーザー描画によりパターンニング出来ることを示した。

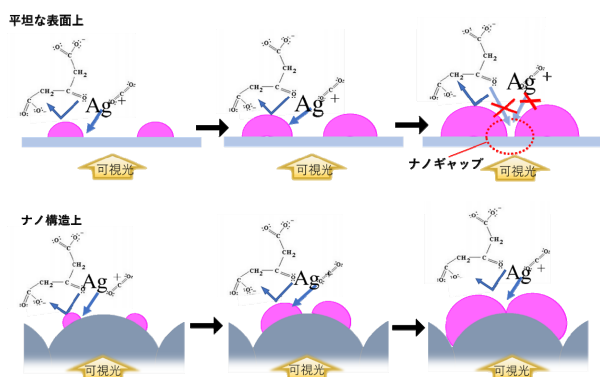


図 10 平坦な表面上とナノ構造上におけるプラズモニックめっきによる銀ナノ構造形成の模式図

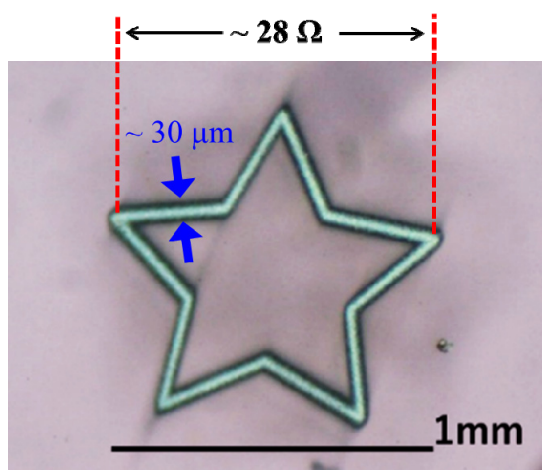


図 11 レーザースキャンによるプラズモニックめっきで作製した導電性微細構造

3.3 プラズモニックめっき微細周期構造を利用した光学的過酸化水素検出

過酸化水素は様々な生体活動や細胞機能に関わる重要な生体関連物質であり、疾病の検査・治療、食品衛生管理、環境保護など様々な応用においても過酸化水素を迅速、高感度、簡便に測定できる技術が求められている。比色定量、蛍光、電気化学、クロマトグラフィーなど様々な手法があり、これらの中でも、ペルオキシダーゼやカタラーゼなどの酵素を使う手法は温度、pH などに依存するため、近年では過酸化水素と特異的な反応を示す様々な材料を利用した非酵素的な検出法が盛んに研究されている。特に銀コロイド、すなわち銀ナノ粒子は、過酸化水素と自己触媒的に反応して分解されるため、プラズモン共鳴に起因する銀ナノ粒子の吸収スペクトルや吸光度の変化を測定し、過酸

化水素を検出する手法も提案されているが、迅速性や利便性において問題がある⁴⁻⁶⁾。そこで、プラズモニックめっき技術を利用して銀ナノ粒子からなる微細周期構造を有するセンサーチップを作製し、過酸化水素との反応による銀ナノ粒子の分解を光学的に検出する新技術の開発に取り組んだ⁷⁾。

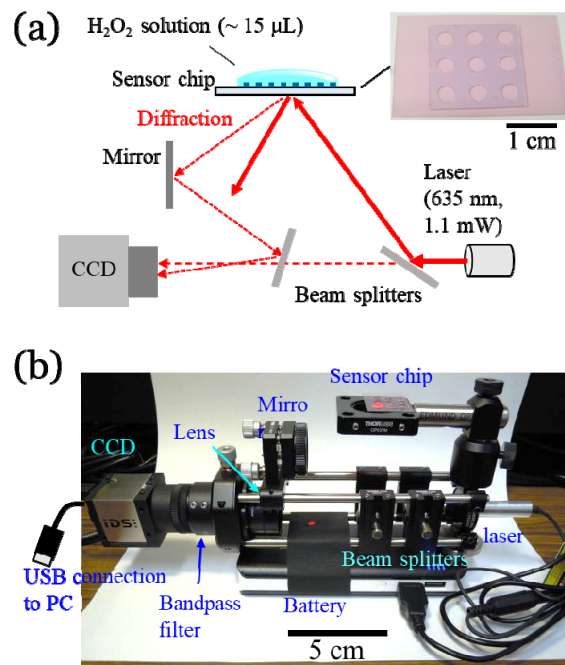


図 12 プラズモニックめっき微細周期構造を利用した過酸化水素検出システム

金ナノ粒子基板に、 $3\ \text{mm}$ 径の穴が 9 カ所に設けられたシリコンゴムシートを貼りつけた(図 12a 写真)。各穴に反応溶液を滴下し、図 2 のレーザー干渉露光装置を用いて 10 秒ずつレーザー照射して微細周期構造を作製し、センサーチップとした。チップの裏面から微細周期構造にレーザー光を照射すると、周期構造に起因するレーザー回折光が生じる。過酸化水素を滴下すると銀ナノ粒子からなる微細周期構造が分解され、回折光強度が減少するため、この減少量から過酸化水素濃度を定量する仕組みである。本研究では、この回折光強度変化を測定する小型装置も試作した(図 12)。レーザー光源として波長 $635\ \text{nm}$ 、強度 $1.1\ \text{mW}$ の半導体レーザーを用いており、 $5\ \text{V}$ の携帯バッテリーで動作する。レーザー光源から直接入射した光と、微細周期構造からの回折光が、CCD カメラで検出され、それぞれの強度を $200\ \text{ms}$ 毎に測定する。回折光強度をレーザー光源からの強度で割った値を求め、光源の強度揺らぎを補正した。測定ソフトは Microsoft Visual C#を用いて作成し、CCD カメラと PC を USB ケーブルで接続するだけで測定できる。

図 13 は異なる濃度 ($0 - 668\ \mu\text{M}$) の過酸化水素溶液を滴下した後の回折光強度の時間変化である。過酸化水素濃度が高いほど、回折光強度の急激な減少が得られており、過酸化水素との反応による銀ナノ粒子の分解が、高濃度ほ

ど早く進行することを示している。2 分間積算した回折光強度減少量と、過酸化水素濃度の間には高い相関がみられ (図 14), 濃度に対する相関が得られ, 標準偏差の 3.3 倍から得られる検出限界は $8.35 \mu\text{M}$ となった。銀コロイドの比色定量測定を用いた先行研究では検出限界 $1.57 \mu\text{M}$ と報告されているが, 結果が得られるまで 1 時間程度かかり, 微量測定も難しい⁴⁾。本手法では $10 \mu\text{L}$ 程度の液量で十分測定でき, 試料溶液滴下から 2 分程度で結果が得られる。さらに, プラズモニックめっき法により高精度の微細周期構造を短時間で作製でき, 回折光強度の測定システムも小型化できるという利点を有し, 様々な応用が期待される。

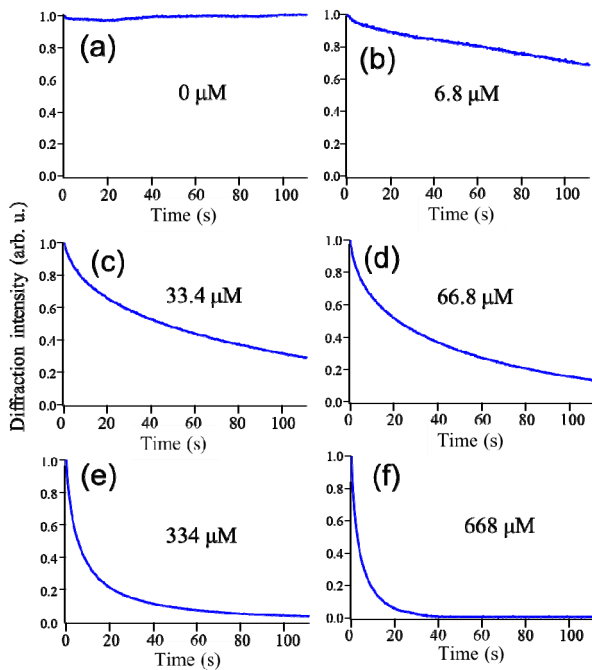


図 13 過酸化水素溶液 (0 – 668 μM) 滴下後の, 回折光強度の時間変化

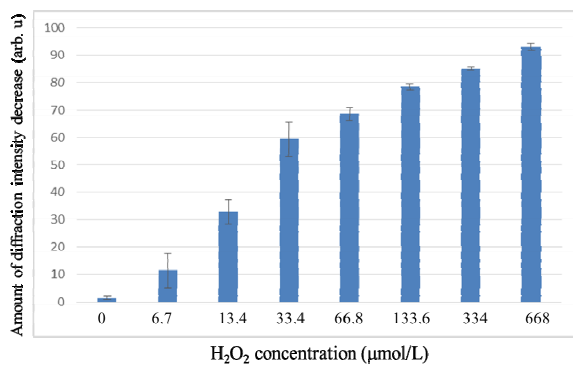


図 14 プラズモニックめっき微細周期構造による過酸化水素濃度の定量結果

4. 結び

可視光照射領域に選択的に銀ナノ構造を形成させるプラズモニックめっきに基づくレーザプロセッシングを実施し, 加工分解能や反応条件と表面形状・分光特性・導電性の関係について調べた。レーザー描画やレーザー干渉露光と組み合わせ, 約 $1.2 \mu\text{m}$ の線幅で銀ナノ構造体のパターンニングや周期構造が作製できた。また, 酸化亜鉛薄膜上へプラズモニックめっきを用いて銀ナノ構造を形成することにより, ガラス基板上に比べて高い導電性が得られることを見出し, 酸化亜鉛薄膜に特有のナノ構造が関係していると考察した。さらに, プラズモニックめっき微細周期構造を利用して, レーザ回折光強度の変化から過酸化水素を微量, 迅速, 高感度に検出するセンシング技術の開発に取り組み, $15 \mu\text{L}$ の溶液に含まれる過酸化水素濃度をおよそ 2 分で定量することに成功した。このような金属ナノ構造からなる微細周期構造を, 他の微細加工技術で作製するためには, コスト, 時間, いくつもの工程を必要とするため, プラズモニックめっき法の有用性が示された例であるといえる。プラズモニックめっきにより, 表面増強ラマン散乱などのプラズモン特性に加え, 導電性微細構造を作製できることが本研究により明らかとなり, レーザ照射エネルギーによりこれらの特性・機能性を制御できる新技術として期待できる。今後は他の基板材料や, 銀以外の金属材料への応用, 詳細な反応プロセスの解析などをさらに進め, 技術の高度化・実用化を目指す。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団からの一般研究開発助成 (AF-2016220) により実施した研究であることを付記するとともに, 同財団に深謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Yu, V. Sundaresan, and K. A. Willets, *Journal of Physical Chemistry C*, 122, (2018), 5040-5048.
- 2) M. J. Landry, A. Gelle, B. Y. Meng, C. J. Barrett, A. Moores, *Acs Catalysis*, 7, (2017), 6128-6133.
- 3) H. Yoshikawa, A. Hironou, Z. J. Shen and E. Tamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, (2016), 23932-23940.
- 4) K. Nitinaivini, T. Parnklang, C. Thammacharoen, S. Ekgasit and K. Wongravee, *Analytical Methods*, 6, (2014), 9816-9824
- 5) K. Loza, J. Diendorf, C. Sengstock, L. Ruiz-Gonzalez, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M. Koller and M. Epple, *J Mater Chem B*, 2, (2014), 1634-1643
- 6) T. Parnklang, B. Lamlua, H. Gatemala, C. Thammacharoen, S. Kuimalee, B. Lohwongwatana and S. Ekgasit, *Mater. Chem. Phys.*, 153, (2015), 127-134
- 7) H. Yoshikawa, K. Hieda, K. Ikeda and E. Tamiya, *Analytical Methods*, 11, (2019), 2991-2995.