レーザーアブレーションによるプラズモニック ITO ナノ粒子アンサンブルの作製

東京大学　生産技術研究所
助教　LEE SEUNG HYUK
（2023 年度 奨励研究助成（若手研究者枠） AF-2023237-C2）

キーワード：レーザーアブレーション，ITO ナノ粒子，合成

１．研究の目的と背景

化合物ナノ粒子は組成だけでなく，そのサイズや形状，露出結晶面に応じて，異なる電気的・光学的・触媒的性質を有する．化合物ナノ粒子がドーピング・結晶構造などによって十分な自由キャリア密度や移動度を持つ場合は，局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による独特な光化学特性を示す．特に，スズドープ酸化インジウム(ITO)，MoO_2，MoO_{3-x}，CuS などのプラズモニック化合物ナノ粒子は可視光から近赤外(NIR)領域において LSPR を制御でき [1]，貴金属ナノ粒子より LSPR の制御性が広く，低価格であり，酸化に対し安定であるので注目されている．その中で，ITO のナノ粒子は可視光領域での透明性，高い導電性，NIR 領域での LSPR を示し，それらの性質をドーピングにより制御できるので，透明電極 [2]，プラズモンセンサー [3]，NIR 光電池 [4]などへ応用されてきた．

ITO ナノ粒子の自由キャリアは In_2O_3 結晶の In サイトへの Sn 置換ドーピング，酸素欠陥の形成によって生じる．そのため，プラズモニック ITO ナノ粒子の合成においては，粒子サイズだけでなく，ドーピング量・酸素欠陥濃度も同時に制御できる方法が必要である．したがって，今までは，主に高温かつ水分・酸素を制御した溶液中で化学的に合成されてきた [5]．溶液中で合成されたナノ粒子は，その表面が溶液分散性を高め，劣化を防止するためのリガンドで保護されているので，応用分野によっては，電荷キャリアや化学種のナノ粒子へのアクセスを妨害する問題がある．また，Sn 前駆体と In 前駆体の反応性を合わせるため（主に過飽和条件下での合成を行うため），粒径を数 nm から数十 nm 以上へと大きくすることが難しいという課題もある．

そこで本研究では，レーザーアブレーション法でガラス基板上の ITO フィルムをナノ粒子またはそれより微細な要素に分解して，対向させた他の固体基板に転写する新しい方法 [6]を提案した（図 1）．さらに，レーザーの照射条件を調節することで，ITO ナノ粒子の NIR 領域における LSPR 特性を制御した．転写された ITO ナノ粒子に再度レーザースキャンすることで，数百 nm の ITO ナノスフィアが合成でき，有限差分時間領域(FDTD)法による電磁気シミュレーションの結果と比較した．また，PET フィルム上への転写，屈折率に対する感度，磁気円二色性(MCD)を測定することによって，応用可能性についても調べた．

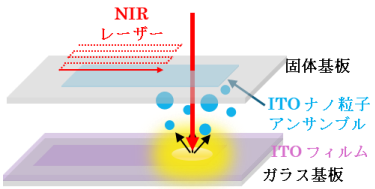


図 1. レーザーアブレーションによるプラズモニック ITO ナノ粒子アンサンブルの作製

この方法により，化学合成が難しいナノ粒子も比較的簡単に再現性良く合成できる．また，合成と基板への担持を同時にできる，レーザーを照射した部位のみに選択的に転写できる，担持後にリガンドの置換や除去などの後処理が必要ないなどの利点がある．それだけでなく，室温空気中で作製するので，プラスチックのようにガラス転移温度が低い物も基板として使える．

２．実験方法

2・1　ITO ナノ粒子アンサンブルの作製

市販されている ITO 被覆ガラス（倉元製作所，ITO 膜厚~170 nm，基板の厚さ 0.7 mm）と ITO を転写するガラス基板（厚さ 1.1 mm）を 8 x 40 mm にカットした．洗浄済みの ITO ガラス基板とガラス基板を向かい合わせ，レーザースキャナ（YS-P20-SP，サンインスツルメント株式会社）を用いて，近赤外パルスレーザー（λ = 1064 nm，パルス 60 kHz，パルス幅 100 ns，ビーム径 ~10 μm）により 2 次元的に走査した．レーザー照射条件は，パルスあたりのエネルギー(fluence)，38.2–148.4 J cm^{-2}，走査速度 500–2500 mm s^{-1}，転写方向（上向きまたは下向き）にて照射した．

2・2　分析

合成・転写した ITO ナノ粒子の形状は電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM，日本電子株式会社，JSM-7500FA），結晶構造と結晶子サイズは X 線回折法（XRD，株式会社リガク製，SmartLab），光学特性は紫外可視近赤外分光光度計（株式会社 JASCO，V-670），酸素欠陥，ドープ率は X 線光電子分光法（XPS，アルバック・ファイ株式会社，PHI Quantera SXM）を用いて測定した．MCD は円二色性分散計（株式会社 JASCO，J-1700）を利用して測定した．

2・3　FDTD シミュレーション

電磁場シミュレーションは，FDTD Solutions(Ansys Lumerical)を用いた．ITO ナノ粒子モデルを自由空間中に配置し，支持基板を含まない条件で実施した．計算には total-field scattered-field 光源を用いた．シミュレーション領域の境界には，8 層の stretched-coordinate perfectly matched layer を適用した．メッシュサイズおよびバッファ層の厚さは，構造体サイズの 1/50 に設定した．

3．実験成果と考察

3・1　ITO ナノ粒子の合成と転写

まず，図 1 に示すように，ITO 面を上に向け，その上の 56 μm の高さにガラス基板を設置した．84.8 J cm^{-2} の fluence でレーザーを上から照射（上向き転写）し，走査して ITO ナノ粒子のガラス基板への転写を試みた．写真（図 2a）からわかるように，照射後のガラス基板は可視領域でほぼ透明だが，レーザーが照射された部分には白色光散乱が見られた．ITO と対向させずにレーザー照射した場合にはこの散乱は観測されなかったことから，ITO 膜からの物質転写により散乱が生じたと考えられる．SEM 像（図 2b）より，ガラス基板上で数十 nm 程度のナノ粒子が凝集している様子が観察されたことから，転写されたのはナノ粒子だといえる．照射前後のガラス基板の吸光度スペクトルを図 2c に示す．併せて，積分球を使って測定した吸収，散乱，反射の各スペクトルも図 2d に示す．UV 領域の吸収バンドは ITO のバンド間励起に基づく吸収に帰属され，NIR 領域の吸収ピークは ITO ナノ粒子に特有な LSPR による吸収に帰属される．また，可視光領域では凝集した ITO 粒子によると思われる散乱も観察された．これらのことから，本研究で提案した手法により，ITO をナノ粒子として転写できることが示された．図 2e には転写元の ITO 膜（黒）と転写先基板（青）の XRD パターンを示す．後者のシグナルは弱いものの，In_2O_3 の bixbyite 構造の(222)，(400)，(440)のピークが前者と同じ位置にあることが確認された．次に，ITO 基板と転写された ITO ナノ粒子を導電性粘着テープに付着させて XPS 測定を行った．図 2f に示すように，ITO フィルム（黒）と ITO ナノ粒子（青）の Sn 3d（490 eV 付近）と In 3d（450eV 付近）のピーク強度の比率がほぼ同じであった．このことから，ITO フィルムの結晶構造とドーピング率を保ったままガラス基板に ITO ナノ粒子を転写できることがわかった．

3・2　LSPR 特性の制御

次に，異なるレーザー加工条件下で得られる ITO ナノ粒子の LSPR 特性を調べた．まず，図 3a に示すように，fluence(53.0–84.8 J cm^{-2})の影響を調べた．Fluence の増加に伴い，UV 領域(200–300 nm)における ITO のバンド間吸収由来だと思われる吸光度のピークが増大し，転写された ITO の量が増加したことが示された．一方，可視領域(400–700 nm)に伸びるテールは抑制された．この吸光度スペクトルのテールは ITO ナノ粒子の Mie 共鳴による散乱や ITO ナノ粒子中の酸素欠陥に由来すると考えられる．Fluence の増加に伴い，転写量が増えることで ITO ナノ粒子アンサンブルが緻密になることで散乱が減ったことが考えられる．また，アブレーション過程においてこれらの欠陥が部分的に補償されることで，キャリア密度が低下し，可視吸収が減少したと考えられる．このことから，NIR 領域における LSPR ピークの抑制および長波長シフトは，転写量の増加に伴うナノ粒子の凝集と，キャリア密度の低下によって説明できる．

また，図 3b に示すように，レーザー走査速度(500–2000 mm s^{-1})を変化させることで，UV，可視，NIR 領域全体に

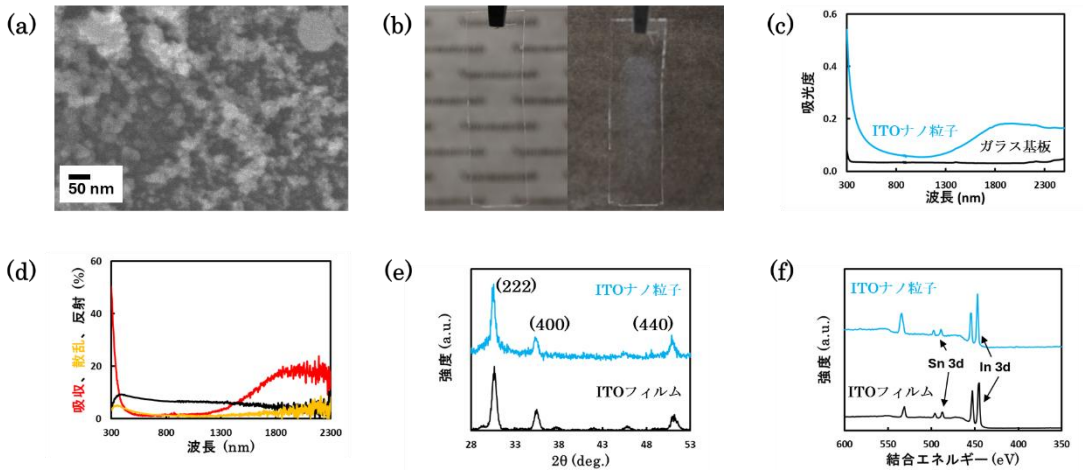


図 2．レーザーアブレーションにより作製したガラス基板上に転写した ITO ナノ粒子アンサンブルの (a) 写真，(b) SEM 像．(c) 転写前後の吸光度スペクトルと (d) 転写後の吸収・散乱・反射スペクトル．ITO ナノ粒子と ITO フィルムの (e) XRD パターンと (f) XPS スペクトル．サンプル作製条件は，fluence は 84.8 J cm^{-2}，走査速度は 500 mm s^{-1}，上向きで転写．

わたる吸収強度を調整できることがわかった．これは，レーザー走査速度が遅くなるに伴い，ITO ナノ粒子の転写量が増加したためであると考えられる．さらに，図 3c に示すように，転写方向を上向きから下向きに（図 3c, inset）切り替えることによっても，重力の影響により転写量を増加させることができた．

次に，より広い範囲の fluence（38.2–148.4 J cm^{-2}）や照射速度（500–2500 mm s^{-1}），転写方向について，可能な条件の組み合わせを横断的に検討し，レーザーアブレーション法により得られる LSPR ピーク波長とピーク幅の制御範囲を確認した．ここで，ピーク幅はピーク最大値の 80%に対応する幅，すなわち FW80M として評価した．その結果を図 3d にまとめた．本研究では，LSPR ピーク位置を約 1750–2000 nm の範囲で制御できることが確認された．また，LSPR ピークが長波長側へシフトするほど，FW80M も増大する傾向を示した．

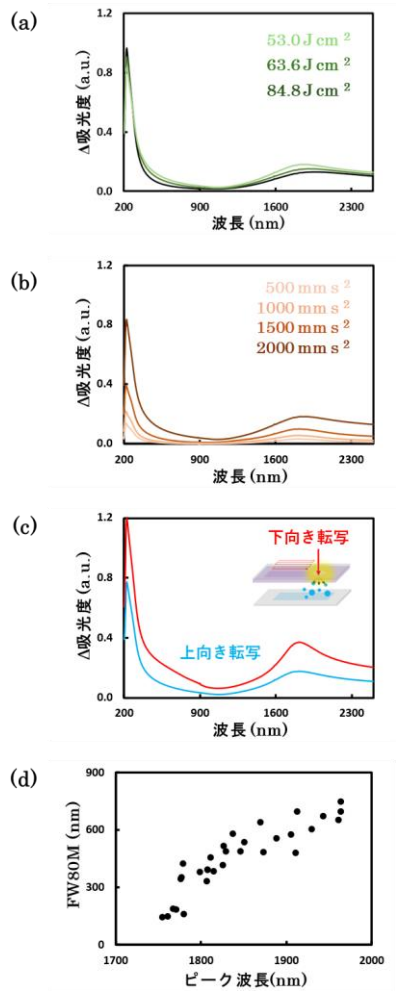


図 3　ITO ナノ粒子アンサンブルの吸光度差スペクトル（ガラス基板のスペクトルから差し引く）の(a)fluence, (b)走査速度, (c)転写方向依存性. (d)本研究で得られた ITO ナノ粒子アンサンブルの LSPR ピーク波長とピーク幅の関係．ピーク幅はピーク最大値の 80％における幅(FW80M)として評価した．

3・3　ITO ナノ粒子の合成と転写メカニズム

ITO ナノ粒子アンサンブルの SEM 像（図 4a, b）では，大きなナノスフィア(25–600 nm)と，微細ナノ粒子（10 nm 以下）が共存する様子が見られた．レーザーアブレーションにおける一般的なメカニズムに基づいて考察すると，まず照射されたレーザー光(1064 nm)を ITO フィルムが吸収して局部的に温度が上昇する．その結果，高温プラズマ化し，ITO 薄膜の一部が高温プラズマ化し，急激な体積膨張に伴って ITO ナノ粒子が弾き飛ばされると考えられる．この際における ITO ナノ粒子の合成機構は主に，「膜が部分的に破壊される」,「プラズマ化したイオンから再凝縮される」,「破壊されたナノ粒子の凝集で再構築される」の可能性が考えられる．しかし，SnO_2 と In_2O_3 は，それぞれルチル型正方晶構造とビックスバイト構造の異なる結晶構造を有している．また, SnO_2 は 1630℃で融解し, 1800–1900℃で分解，気化するのに対して，In_2O_3 は 1910℃で融解する．したがって, ITO 薄膜がプラズマイオン化され，そのプラズマイオンから ITO ナノ粒子が再結晶化した場合，得られるナノ粒子は，スパッタリングにより作製された ITO 薄膜中の均一な分布と比較して，粒径，Sn/In 比，格子定数，さらには結晶構造に至るまで，広い分布を示すはずである．以上のことから，大きなナノスフィアは破壊されたナノ粒子の凝集で再構築されたものと思われる．まあた, 微細ナノ粒子は破砕により生じたものがそのまま転写された可能性がある．この反応メカニズムの模式図を図 4c にまとめた．

プラズモニックナノ粒子の LSPR ピーク波長は，一般に，自由キャリア濃度・粒子サイズ・形状異方性・粒子間距離に依存することが知られている．本研究では，高エネルギーのレーザーを用いた場合により LSPR ピークが長波長側へシフトする傾向が確認された（図 4d）．これは，エネルギー増大に伴う酸素欠陥の減少（すなわち酸化に伴う自由キャリア濃度の低下），凝集の促進による粒子サイズの増大, 転写量の増加に伴う粒子間距離の低下で説明できる．ただし，これらの要因は同時に変化するため，それぞれの寄与を分離して定量的に評価することは困難であった．

3・4　再レーザースキャン

転写された ITO ナノ粒子が 1064 nm のレーザー光を吸収すれば, 再レーザースキャンによる再構築が可能であると考えられる．ここで，ITO ナノ粒子アンサンブルに，再度レーザーでスキャンを行った. 再レーザースキャン前後の SEM 像（図 5a）を比較すると，微細 ITO 粒子がほぼ消失したことがわかった．また，SEM 像を基にナノスフィアのサイズ分布を数えると，図 5b のヒストグラムで分かるように，再レーザースキャンにより，小さいナノスフィアの数が増えることが分かった．これは, 微細な ITO ナノ粒子はナノスフィアより短波長側に LSPR を有するため，転写後の基板に再度レーザーを照射することで，微細ナノ粒子がより除去，凝集されやすいと考えられる．

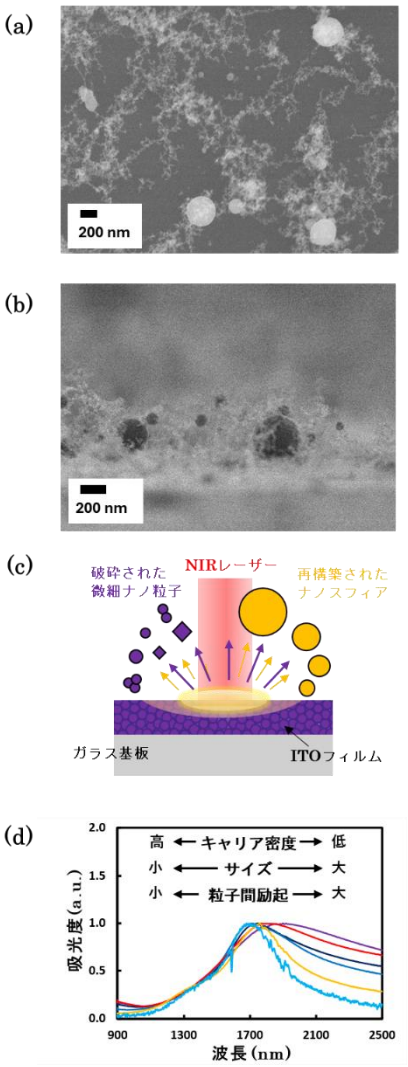


図 4　ガラス基板上に転写された ITO ナノ粒子の (a) SEM と (b) 断面 SEM 像. (c) NIR レーザーアブレーションによる ITO ナノ粒子合成と転写のメカニズム. (d) 本研究で得られた LSPR スペクトルと予想されたそのピーク波長の支配因子.

再レーザースキャン後においても，LSPR ピークは 2000 nm 以内の NIR 領域に維持されていた．これらの結果から, 溶液合成では困難であった比較的大きいプラズモニック ITO ナノスフィアを，レーザーアブレーション法により空気中で簡便に合成･担持できることが確認された. さらに，SEM 観察（図 5c, inset）により確認された ITO ナノスフィアのサイズと担持密度を基づいて FDTD 計算モデルを用いたシミュレーション結果が実験結果と一致することも確認された（図 5c）.

3・5　応用可能性の検討

最後に応用可能性についても調べた．まず，プラスチックのようにガラス転移温度が低い基板にも転写可能であることを確認するために PET フィルム上に，ITO ナノ粒子を転写した．図 6a のスペクトルと写真からも分かるように, PET フィルムにも転写可能であることがわかった. レーザー出力を上げた場合にも, ガラス基板への転写の場合と同様に, LSPR ピークの長波長シフトとブロード化が見られた.

次に, 屈折率測定に基づく化学センサーやバイオセンサーへの応用可能性を評価するため，作製した ITO ナノ粒子の屈折率感度を調べ，溶液中で化学合成された ITO ナノ粒子と比較した．プラズモニックナノ粒子は，その LSPR ピーク波長が周囲の局所的な屈折率に敏感であるため, 屈折率型化学センサーやバイオセンサーに広く応用されている．例えば，プラズモニックナノ粒子の表面を受容体分子で修飾し，その受容体が標的分子を捕捉すると，ナノ粒子近傍の局所屈折率が増加し, それに伴って LSPR ピークは長波長側へシフトする．したがって，LSPR センサーへの応用可能性を評価する上で, プラズモニックナノ粒子の屈折率感度を測定することは重要である．ITO ナノ粒子アンサンブル担持基板を，空気中（n = 1.000），ヘキサン（n = 1.366），シクロヘキサン（n = 1.415），およびジクロロベンゼン（n = 1.534）中で測定し，各屈折率に対する LSPR ピーク波長を図 6b にプロットした．また，比較的短いオクタン酸を保護剤として溶液中で合成した ITO ナノ粒子は，トルエン中において 1790 nm に LSPR

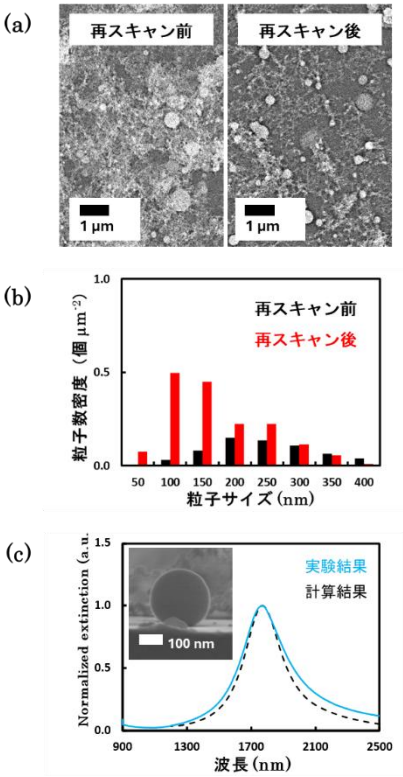


図 5　再レーザースキャン前後における ITO ナノ粒子アンサンブルの (a) SEM 像と (b) 単位面積当たりのナノ粒子サイズヒストグラム. (c) ITO ナノスフィアの端面 SEM 像（inset）と実験, FDTD 計算により得られた規格化消光スペクトル.

ピークを示し，その半値幅は 562 nm であった（図 6c）．また，透過型電子顕微鏡（TEM）像（図 6c, inset）から，平均粒径は約 10 nm であることが確認された．さらに，化学合成した ITO ナノ粒子をヘキサン，シクロヘキサン，およびベンゼン（n = 1.455）に分散させ，溶媒の屈折率に対する LSPR ピーク波長の変化を調べた．その結果，化学合成 ITO ナノ粒子の屈折率感度は~316 nm RIU^{-1} であり，既報の化学合成 ITO ナノ粒子の値（307 nm RIU^{-1}）とほぼ一致した．これに対し，本研究のレーザーアブレーション法により作製した ITO ナノ粒子は，~760 nm RIU^{-1} の屈折率感度を示した．これはスケール効果（波長の代わりに光子エネルギー（単位 eV）を用い，それに対する屈折率感度（単位 eV RIU^{-1}）が，共鳴光子エネルギーに依存しないとしても，λ_{LSPR}–RIS は正の相関になる）を除いても化学合成 ITO ナノ粒子の 2 倍以上の値を示した．一般的に，固体基板に担持した場合，溶液中に分散したナノ粒子よりも屈折率感度は低くなる傾向があるにもかかわらず，高屈折率感度を示したのは，粒子表面に有機物リガンドなどが付着しておらず，溶媒と直接接しているためだと考えられる．

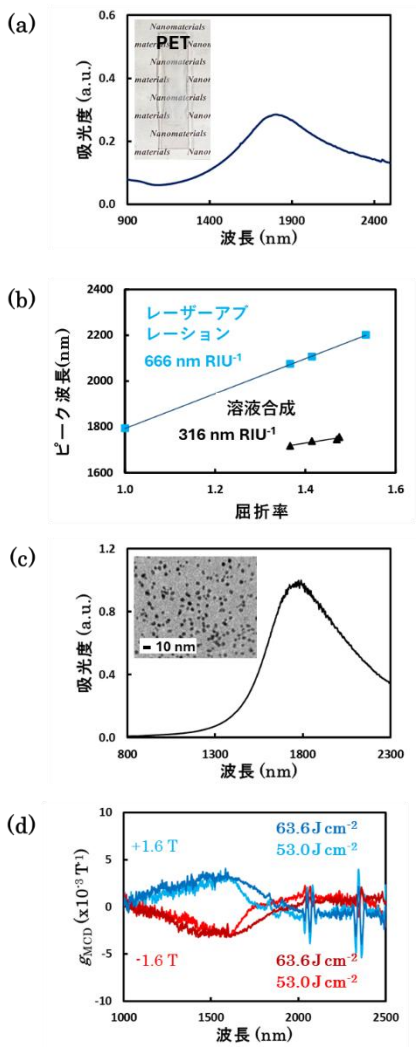


図 6　(a) PET フィルムに転写された ITO ナノ粒子の extinction スペクトル．(b) 溶液中で化学合成された ITO ナノ粒子の吸収スペクトルと TEM 像（inset）．(c) ガラス上に転写した ITO ナノ粒子と溶液中で化学合成された分散状態の ITO ナノ粒子の屈折率感度．(d) ガラス上に転写された ITO ナノ粒子の g_{MCD} スペクトル．

また，作製した ITO ナノ粒子の磁気プラズモニクスへの応用可能性を検討するため，MCD 特性についても評価した．MCD 測定は，ITO ナノ粒子が担持されたガラス基板の裏面側から光を入射し，光の進行方向に対して平行または反平行となるように，+1.6 T または−1.6 T の磁束密度下で行った．ここで，B（単位 : T）は磁束密度を表す．非対称性因子である g_{MCD} 値を図 6d に示した．転写された ITO ナノ粒子は，1000–2400 nm の波長域において MCD シグナルを示した．また，磁場の向きを反転させると，MCD シグナルの符号も反転した．さらに，レーザーアブレーションの fluence を 53.0 J cm^{-2} から 63.6 J cm^{-2} へ増加させると，吸光度スペクトルのピークと同様に，MCD シグナルも長波長側へシフトすることが確認された．

一般に，プラズモニックナノ粒子は磁性を有していない場合でも，外部磁場下では回転する電荷にローレンツ力が作用し，共鳴光のエネルギーが回転方向に依存する．その結果，左右円偏光に対する応答に差が生じ，MCD シグナルが発現する．本研究における g_{MCD} の最大値は~3.2 x 10^{-3} であり，Au ナノ粒子の場合（直径 6 nm の球状粒子，0.5 T において約 2.2 x 10^{-3}）と比較して一桁程度高い値を示した．この高い g_{MCD} の値は，ITO における自由電子の有効質量が小さいこと，および LSPR バンド幅が比較的狭いことに起因すると考えられる．これらの結果は，本研究で得られた ITO ナノ粒子が，NIR 領域における磁気プラズモニック屈折率センシングを含む磁気プラズモニック応用に適していることを示している．

4．結論

本研究では，室温・大気中における NIR レーザーアブレーションにより，合成と同時に固体基板上へ直接堆積することに成功した．市販の ITO 薄膜をレーザー照射により比較的大きいサイズのナノスフィア，あるいは微細 ITO ナノ粒子へと分解し，対向配置したガラス基板またはプラスチック基板上へ転写した．基板に担持された ITO ナノ粒子アンサンブルの LSPR 共鳴波長は，レーザー照射条件により 1750–2000 nm 範囲で制御可能であった．さらに，再レーザースキャンにより，微細な ITO ナノ粒子の割合を減らして，化学法では合成が困難である大きいサイズのナノスフィアを作製可能性も確認された．ガラス上に転写された ITO ナノ粒子は，溶液中で化学合成された分散状態の ITO ナノ粒子と比較して 2 倍以上の屈折率感度を示したことから，化学センサなどへの応用可能性も高い．Au NPs より約 10 倍高い g_{MCD} 値を示すことも明らかになり，磁気プラズモニクスへの応用も期待される．

謝　辞

本研究成果は，天田財団 2023 年度奨励研究助成（若手研究者枠）(AF-2023237-C2)の助成を受けて得られたものである．本研究に関連する成果については，計 4 件の学会発表を行い，応用物理学会ではポスター賞を受賞することができた．最後に，若手研究者による挑戦的な研究を支援するこのような多大な助成制度に深く敬意を表するとともに，本研究課題を採択いただいたことに厚く感謝申し上げます．

参考文献

1) J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos：*Nat. Mater.* 10, (2011) 361.
2) E. Gilshtein, S. Bolat, G. T. Sevilla, A. Cabas-Vidani, F. Clemens, T. Graule, A. N. Tiwari, and Y. E. Romanyuk：*Adv. Mater. Technol.* 5, (2020) 2000369.
3) V. A. Astapenko, S. V Sakhno, E. S Khramov, A. V Yakovets, and E. V. Sakhno：*Biomed. J. Sci. Tech. Res.* 30, (2020) 23811.
4) S. H. Lee, H. Nishi, and T. Tatsuma：*Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, (2019) 5674.
5) M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi：*J. Am. Chem. Soc.* 131, (2009) 17736.
6) S. H. Lee, M. Yin, and T. Tatsuma：*Appl. Phys. Lett.* 126, (2025) 023502.