



日中ナノテクノロジー連携研究による成果：精緻な銀ナノプレート 構造を簡便なレーザー照射によって実現

研究成果のポイント

- ・日中のナノテクノロジー連携研究による成果。
- ・簡便なレーザー照射により制御された配向性銀ナノプレートの作製に成功。

研究成果の概要

北海道大学電子科学研究所では研究の国際化を図るため、世界的にトップレベルにある様々な国々の大学や研究所との連携研究を推進しています。2013年度、電子科学研究所は中国の3つの大学・研究所とナノテクノロジー研究に関する包括的な連携研究協定を締結し、ネットワーク型共同研究を進めています。

今回、電子科学研究所の三澤弘明教授・上野貢生准教授の研究グループは、中国吉林大学の孫洪波教授と共同でLSIの高密度化のための3次元微細配線や、メタマテリアルの作製技術などに応用が期待される配向性銀ナノプレート構造を簡便なレーザー照射により実現することに成功しました。

論文発表の概要

研究論文名：Surface-Plasmon-Mediated Programmable Optical Nanofabrication of an Oriented Silver Nanoplate (プラズモンによる局在光電場を利用した配向性銀ナノプレートの作製)

著者：Bin-Bin Xu¹, Lei Wang¹, Zhuo-Chen Ma¹, Ran Zhang¹, Qi-Dai Chen¹, Chao Lv¹, Bing Han¹, Xin-Ze Xiao¹, Xu-Lin Zhang¹, Yong-Lai Zhang¹, 上野貢生², 三澤弘明², Hong-Bo Sun (孫 洪波)¹

(¹ 吉林大学, ² 北海道大学電子科学研究所)

公表雑誌：ACS Nano (アメリカ化学会)

公表日：web掲載：2014年6月4日, 冊子掲載：近日中

研究成果の概要

(背景)

北海道大学電子科学研究所では、研究の国際化を図るため、すでにアジア、アメリカ、ヨーロッパなどにおいて世界トップレベルの研究を進める様々な大学(部局)や研究所と国際交流協定を締結しています。中国とはこれまでいくつかの大学との個別の共同研究協定はありましたが、新たな試みとして電子科学研究所は中国国内の研究ネットワーク(吉林大学、哈爾濱工業大学、そして国家ナノテクノロジー研究センターの3組織)との包括的な連携研究協定を2013年度に締結し、ナノテクノロジーをベースとした共同研究や国際交流を行ってきました。今回、電子科学研究所の三澤弘明教授・上野貢生准教授の研究グループは、吉林大学の孫洪波教授と共同で、光ナノテクノロジーを駆使したナノ加工技術に関する共同研究成果を挙げました。

これまで、サイズや形状、あるいは配向性の揃った金属ナノ構造を作製する場合、光を用いることによる作製は困難で、電子ビームリソグラフィなど精密なナノ加工技術が必要でした。それは、光には回折限界があり、光の波長よりも極端に小さい空間に光を絞り込むことができないためです。つまり、加工サイズは波長で決まってしまう。しかし、本研究では、光と金属ナノ微粒子が共鳴することによって生じるプラズモンの局在光電場を用いることにより、回折限界よりもはるかに小さいナノ空間に、レーザー照射によって金属ナノ構造を簡便に作製することに成功しました。

(研究手法)

還元剤や保護材として作用するクエン酸ナトリウムと硝酸銀を含む前駆体溶液（若干アルカリ性）を調整し、前駆体溶液とガラスの界面に 1.2×10^{-13} 秒（120 fs：光は1秒間に地球を7回り半できるが、120fsの間に36ミクロン（髪の毛の太さの約3分の1の長さ）しか進むことができない）の短い時間だけ光ることができるフェムト秒レーザーを集光して1秒間に8200万回照射すると、照射した空間よりもさらに小さいナノ空間に銀のナノプレートが出現することを見出しました。この銀ナノ構造は、走査型電子顕微鏡観察や光電場増強効果を追跡することにより評価しました。

(研究成果)

銀イオンを含むアルカリ性の前駆体溶液にレーザー光を照射すると光還元されて微細な銀ナノ微粒子が生じます。クエン酸ナトリウムは還元剤としても働きますが、微粒子の凝集による成長（粒径の増大）を抑える保護材としても利用されます。特徴的な点は、形成した銀ナノ微粒子は光と共鳴して局在表面プラズモン共鳴¹⁾を示し、入射レーザー光の偏光（直線偏光、光の振動電場の方向）に沿って局在光電場が発生します。本研究では、この局在光電場に電場の勾配力²⁾に基づいて銀イオンが集合し（図1参照）、銀ナノ微粒子が核となって構造が偏光方向に沿って伸長して銀ナノプレートが形成されることが明らかになりました。特筆すべきは、プラズモンによる局在光電場とその勾配によって銀ナノプレートが形成されることから、ある程度のサイズになるとレーザー光との共鳴が起らなくなるため反応がストップし、図2の電子顕微鏡写真に示すように、サイズや形状、そして配向が揃った銀ナノプレート集合体が形成されるようになることです。また、照射するレーザー光強度の大きさを変化させると銀ナノプレートの厚みを制御できることが明らかになりました。つまり、単純なレーザー光照射で、サイズ、形状、そして配向の揃った銀ナノプレート集合体が基板上の任意の空間に作製可能であることが示されました。また、作製した構造上に配置した有機分子（アミノチオフェノール）のラマン散乱シグナルが 10^{11} 倍増強することを確認し、高い光電場増強効果を有していることも明らかにしました。

(今後への期待)

フェムト秒レーザーを前駆体溶液の基板の界面に照射するだけで銀ナノプレートの集合体を任意のサイズ・形状で基板の上に作製可能であることから、LSIの高密度化のための3次元微細電気配線やメタマテリアルの作製技術などに応用が期待されます。また、高い光電場増強効果を示す銀ナノ構造体を広範囲に作製できるため、表面増強ラマン散乱³⁾分光計測などを用いた化学センサーや太陽電池の光アンテナ系などさまざまな応用が期待されます。

お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学電子科学研究所 教授 三澤 弘明（みさわ ひろあき）

TEL: 011-706-9358 FAX: 011-706-9359 E-mail: misawa@es.hokudai.ac.jp

ホームページ: <http://misawa.es.hokudai.ac.jp/>

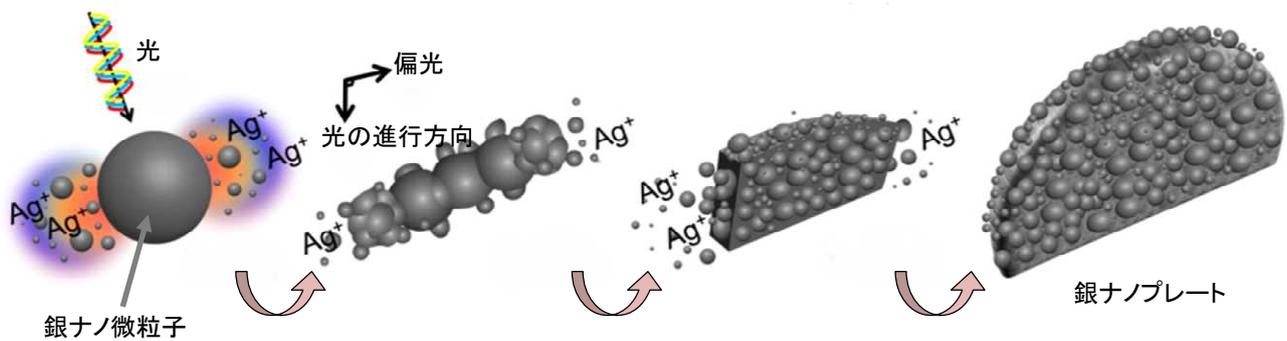


図1 銀ナノプレート形成スキーム

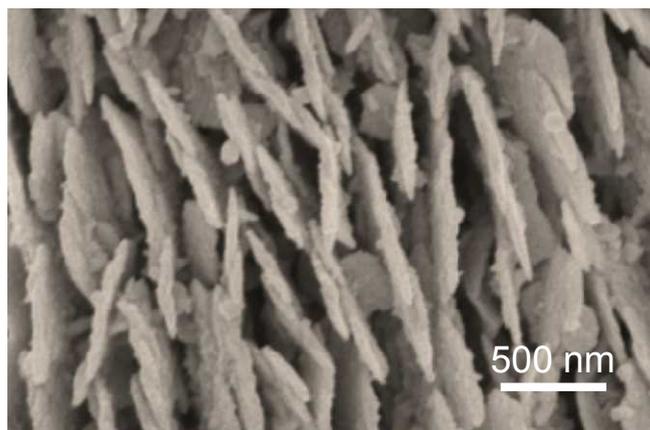


図2 作製した銀ナノプレート構造の電子顕微鏡写真

[用語説明]

1) 局在表面プラズモン共鳴：金属ナノ微粒子は、光と共鳴すると局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる光学現象が誘起され、構造のサイズや形状などによってさまざまな色を呈する。局在表面プラズモン共鳴は、入射光と金属表面の自由電子の集団運動が共鳴する現象である。古くは中世ヨーロッパの建築物であるステンドグラスに金のナノ粒子が散りばめられ、赤い色を呈することから発色材として用いられてきた。金属のため光退色もなく永遠の色を呈する。金属ナノ粒子近傍に存在する分子や物質は局所的に強い光電場を感じ、蛍光シグナルの増強や表面増強ラマン散乱などの種々の光学効果を生み出す。

2) 勾配力：レーザービームを対物レンズなどで集光して水溶液中に照射すると、数10 nm～数10 μmサイズの微粒子（高分子、細胞、油滴など）がレーザーの集光位置において捕捉される。この現象は、レーザートラップと呼ばれ、生物分析のツールに用いられてきた。レーザートラップの原理は、光の放射圧によるものだが、放射圧はレーザービームを集光することによって生じる勾配力（光電場勾配）と光が物質に散乱することによって生じる散乱力で記述される。最近、プラズモンの局在光電場によって著しい勾配力が生じ、高い放射圧が生じることで注目されている。

3) 表面増強ラマン散乱：金や銀などの金属微細構造表面に吸着した分子のラマン散乱シグナルが著しく増強する光学現象。プラズモン共鳴に基づく光電場増強効果が大きく関与する。したがって、電気抵抗が小さく、可視波長域において光吸収による損失が小さい銀ナノ微粒子が最も高い増強効果を示す。通常のラマン散乱スペクトル測定は、ラマン散乱断面積が小さいため（分子の吸収断面積の約 10^{-14} 倍）、高感度な測定には適していないが、表面増強ラマン散乱スペクトル測定では単一分子のラマン散乱シグナルが計測できるほど高感度な測定が可能であると言われている。