

氏名	かわぐち かずひろ 川口 和弘
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第690号
学位授与の日付	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Plasmonic nanoparticle arrays fabricated and modified by energetic ions for chemical sensors (エネルギーイオンによる化学センサーのためのプラズモニックナノ粒子集合体の作製と改質)
審査委員	(主査)教授 高廣克己 教授 一ノ瀬暢之 教授 前田耕治 准教授 一色俊之

論文内容の要旨

金および銀ナノ粒子では、入射光の外部電場により生じる分極を遮蔽するために、自由電子が集団振動する表面プラズモンを発現する。これらの金属ナノ粒子(プラズモニックナノ粒子)は、この表面プラズモンと特定の波長の光が共鳴する局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)を生じ、可視光領域に特有の強い吸収帯を持つことが知られている。この吸収帯は粒子周囲の誘電率に依存して変化する。この粒子周囲の誘電率変化を利用した応用として、空気中の揮発性有機化合物(VOC)の光学的検知が研究されているが、金、銀ナノ粒子の一般的な作製法である水溶液中での金属の還元では、基板上への固定、粒子周囲の不純物の付着など、センサー応用へ向けての課題が指摘されている。本研究では、熱エネルギー以上のエネルギー(数eV以上)をもったイオンである、エネルギーイオンを利用して、プラズモニックナノ粒子集合体の作製と改質に取り組んだ。エネルギー数100 keVの中エネルギーイオンを基板中に打ち込むイオン注入法、エネルギー数10 keVの低エネルギーイオンによるスパッタリング現象を利用したスパッタ蒸着、エネルギー数eVのプラズマ中のエネルギーイオンや電子を利用するプラズマクリーニングを用いた。また、エネルギー数MeVの高エネルギー軽イオンを用いた分析法であるイオンビーム解析を、プラズモニックナノ粒子集合体のキャラクタリゼーションに用いた。このように、低・中・高エネルギーのイオンを用いることが本研究の特徴である。

本論文は、プラズモニックナノ粒子の光学特性およびその分析手法(第1章)、イオン注入法を用いた銀ナノ粒子の生成と2次元配列(第2章)、プラズマ処理とイオン照射を用いた金、銀ナノ粒子の改質(第3章)、スパッタ蒸着により作製した金ナノ粒子集合体によるシクロヘキサンの検知(第4章)、総括(第5章)から構成される。

第1章では、金属ナノ粒子、特に金、銀ナノ粒子において発現する局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)について、発生メカニズムとその特性について述べた。また、金、銀ナノ粒子について、Mie散乱理論に基づく計算により、光吸収断面積のサイズ、粒子間距離、周囲環境依存性を検討し、化学センサー、特にVOCセンサーに向けての指針を論じた。さらに、LSPRを用いたVOCセンサーの原理や本研究で用いたナノ粒子のキャラクタリゼーションについて述べている。

第2章では、基板中へのナノ粒子生成を検討した。Si基板上に熱酸化させたSiO₂膜(厚さ300~600 nm)に加速エネルギー350 keVで銀イオンの注入を行い、LSPR発現に適した銀ナノ粒子の生成を試みた。高エネルギーイオンビーム解析および透過型電子顕微鏡観察から、直径25~40 nm

の2次元配列した銀ナノ粒子の生成が確認された。また SiO₂/Si 界面近傍に単層の直径数 nm の銀ナノ粒子の配列も確認された。さらに、作製された2次元配列銀ナノ粒子の VOC センサーへの応用を議論した。

第3章では、Ar プラズマ処理及びイオン照射を用いて、基板上に作製した銀および金ナノ粒子の改質を行った。表面増強ラマン散乱分光から、Ar プラズマ処理が、銀ナノ粒子表面に付着したアモルファス炭化水素の除去に有効であることが分かった。アモルファス炭化水素の除去に伴い、LSPR ピークは短波長側へと大きくシフトし、VOC 検知に適したシャープなピークとなることが分かった。また、銀ナノ粒子へのイオン照射では、低照射量において、LSPR 強度の増大を見出した。次に、銀ナノ粒子に比べて化学的に安定な金ナノ粒子にプラズマ処理およびイオン照射を行った結果、期待される効果は確認できなかったが、金ナノ粒子を用いた VOC センサー作製法に対して、指針を得ることができた。

第4章では、スパッタ蒸着によって SiO₂ 基板上に作製した金ナノ粒子集合体を用いて、空气中シクロヘキサンの検知を行った。シクロヘキサンを金ナノ粒子に暴露し、その前後の光吸収スペクトルの変化から検出を行った。シクロヘキサン検知に最適な作製条件（蒸着量 4.4×10^{16} Au atoms/cm²、基板温度 300 °C）を見出した。その最適条件下で作製した金ナノ粒子集合体を用いて、シクロヘキサンの検知を行い、爆発下限値（1.3 vol %）以下の濃度においても検知可能なセンサーであることを示した。

第5章では、本研究を総括するとともに、本研究で得られた成果の展開が示されている。

以上のように本研究は、エネルギーイオンを用いて作製・改質した金、銀ナノ粒子集合体が、空气中 VOC センサーに適することを示した。

論文審査の結果の要旨

金属ナノ粒子の光学的性質を利用した化学センサーでは、高感度かつ高安定性が要求されるが、従来の金属ナノ粒子の作製法である水溶液中での金属の還元では、基板上への固定、粒子周囲の不純物の付着などから、それらの要求を満足することができない。申請者は、この問題点を克服するために、eV から keV までのエネルギーをもったイオン（エネルギーイオン）を用いて、金および銀ナノ粒子の作製と改質を行った。エネルギーイオンによる自己組織化（ボトムアップ）を利用したナノ粒子作製と、それに続く改質はいずれもドライプロセスであり、清浄なナノ粒子表面が得られる。

申請者は、まず光散乱理論に基づく計算から、空气中の揮発性有機化合物（VOC）を高感度に検知するための金、銀ナノ粒子のサイズ、粒子間距離などを検討し、VOC センサーに向けてのナノ粒子作製・改質の指針を得た。次に、イオン注入法を用いて透明基板中に2次元配列銀ナノ粒子が作製可能なことを示した。また、スパッタリングを利用して、透明基板上に金、銀ナノ粒子集合体を作製し、それらにプラズマおよびイオンを照射することで、VOC 検知に適したシャープで高強度なプラズモン共鳴吸収を得た。さらに、作製した金ナノ粒子集合体を用いて、実際にシクロヘキサンの検知を行い、その爆発下限値以下の濃度においても検知可能なシステムを構築した。このシステムは、水素燃料電池自動車において、使用が想定されているシクロヘキサンの安全で高感度な小型センサーとして期待される。

以上のように本研究は、エネルギーイオンを用いて作製・改質した金、銀ナノ粒子集合体が、空气中 VOC センサーに適することを示した。また、本研究で見出された銀ナノ粒子の規則的2次元配列など、いくつかの新規な現象を、高速イオンビームを用いる独自の方法で解明している。本論文は、論旨が明解であり、研究内容・成果も含めて学術的に高く評価される。本論文の内容

は、レフェリー制度のある学術雑誌に掲載または投稿中である。

【学位論文の基礎となった論文】

- (1) **K. Takahiro, Y. Minakuchi, K. Kawaguchi, T. Isshiki, K. Nishio, M. Sasase, S. Yamamoto, F. Nishiyama, “Well-ordered arranging of Ag nanoparticles in SiO₂/Si by ion implantation”, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 7322–7326.**
- (2) **K. Kawaguchi, M. Saito, K. Takahiro, S. Yamamoto, M. Yoshikawa, “Blue-shift and Narrowing of Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Exposed to Plasma”, Plasmonics 6 (2011) 535–539.**
- (3) **K. Kawaguchi, S. Yamamoto, M. Yoshikawa, K. Takahiro, “Plasmonic cyclohexane-sensing by sputter-deposited Au nanoparticle array on SiO₂”, submitted to Thin Solid Films.**