

# 博士論文（要約）

## 金ナノ粒子の成長過程およびプラズモン 吸収に関する研究

堀越 理子

金ナノ粒子は、プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)と呼ばれる性質を有していることから、バイオセンサー、SERS(surface enhanced Raman scattering)、太陽電池、LED などへの応用が期待されている。またナノ粒子が呈色することから、カラーフィルター、カラーコーティングなどへの用途も期待されている。当研究室では、電子線照射法(electron-beam-induced formation)を用い Dewetting により金属膜から金属ナノ粒子を形成する手法について研究を行ってきた。この方法では、まず ECR(electron cyclotron resonance)により金薄膜から電子線照射により金ナノ粒子を得るが、ECR 製膜過程において島状にナノ粒子が成長しプラズモン共鳴現象が現れることを利用し、ナノ粒子の形成プロセスを簡略化した。ここで、成膜初期のナノ粒子の成長過程は、詳細には明らかになっていないのが現状である。

また最近ではナノロッドの研究も盛んになってきた。ナノロッドは、アスペクト比を変化させることにより、様々な光特性を持たせることができることや、球と比較し波長シフトが大きくまた光吸収量も大きいことから、様々な用途への期待が集まっている。しかし、ランダムに配置されたナノロッドを含む任意形状のナノ粒子の光吸収特性を計算するツールが確立されていないのが現状である。

このような背景のもとで本研究の目的は以下の3点とした。

1. スパッタ法を用いた成膜の初期におけるナノ粒子の成長過程を明らかにする。
2. ナノ粒子の形状とプラズモン吸収波長シフトとの関係を明らかにする。
3. ランダムに配置された任意形状の粒子について、粒子間相互作用及び基板との相互作用を考慮して、吸収効率を算出する手法を確立する。

第2章では、スパッタにより金ナノ粒子を作製し、その成長過程を詳細に観察し、ナノ粒子の数密度と平均半径の変化より、粒子数密度の極大値が存在すること、数密度の極大値までは独立にナノ粒子が成長することを示した。極大値が過渡期となっており、極大値を過ぎるとナノ粒子同士が連結し細長くなりカプセル形状へと変化していくことを明らかにした。

スパッタ過程において、孤立粒子の状態ではプラズモン吸収ピークが観察され、スパッタ時間とともにピーク位置は長波長側にシフトすることを明らかにした。その後、連続膜になるとプラズモンピークは消失する。また、ナノ粒子の成長過程においてナノ粒子の色見え方が変化する(吸収波長が変化する)が、透過率プロファイルより色座標を算出し x y 色度図上にマッピングし、その原因を明らかにした。

第3章では、電子の運動方程式より比誘電率を算出し、誘電率のサイズ効果、粒子の形状を考慮して、粒子の分極率を算出し、その後吸収効率を求めるプロセスを誘導した。粒子の分極については、クラウジウス・モソッティの式をシグナルフロー図で示すことにより、粒子の分極をより分かりやすく示すことに努めた。これらを用いて、楕円体の吸収効

率に関する理論計算を実施した。光は基板と垂直な向きより入射するものとした。回転軸が光の入射方向に一致する楕円体と、回転軸が光の入射方向に対し直交する楕円体について実施した。どちらの楕円体の場合も、光の入射方向と一致する径より、光の入射方向と垂直な面内における楕円(円を含む)の長径の方が長くなるようなアスペクト比について計算を実施した。つまり、基板と垂直な回転軸を持つ楕円体については扁平楕円体、基板に平行な回転軸を持つ楕円体については扁長楕円体とした。その結果、基板に平行な回転軸を持つ扁長楕円体の方が、基板に垂直な軸を持つ扁平楕円体よりも、波長シフト・吸収効率ともに増加することを示した。これらの結果より、**Capsule-shaped model** の有用性を示すことができた。

第 4 章では、プラズモン吸収ピークとナノ粒子の形状との関係を調べるために、実際に SEM 画像でモデル化した形状を用いて **FDTD** 計算を実施し吸収効率を求め、プラズモンピーク波長を実測結果と比較した。

まずは一般的によく用いられている **Spheroid model** での計算を実施した。成膜時間の増加とともに長波長側にシフトする現象はみられるものの、波長シフトの度合いは実測結果と比較し極めて小さいという結果となった。次に粒子形状がカプセルのような形状であることに着目し、その粒子長さ(アスペクト比)に着目した **Capsule-shaped model** での計算を実施した。改善は見られたものの、まだ波長シフトは小さい結果となった。次に基板と粒子との接触を、点接触や線接触ではなく面接触していることを考慮した **Truncated-capsule-shaped model** を試みた。これは粒子の基板側 10%を切り取り基板と面接触させるモデルである。これにより基板の影響が大きくなり長波長側へシフトすると考えた。このモデルを用いることによりさらに改善されたが、測定結果と比較して十分合っているとは言えない結果となった。

第 5 章では、周りの粒子からの影響を考慮し、粒子間相互作用を導入する手法を開発し、球、**Spheroid** について、周期境界条件を用いた **FDTD** 計算結果と、**FDTD** 孤立粒子計算後に本手法を用いて粒子間相互作用を導入した結果とを比較し、本手法の妥当性を検証した。また、基板の影響を鏡像として表現した場合の検証も実施した。自己鏡像を用いて基板を表現した結果について妥当性を示すことができた。

本手法を用いて、**Capsule-shaped model** および **Truncated-capsule-shaped model** に適用した。どちらのモデルについても、波長シフトが大きくなる結果となった。特に **Truncated-capsule-shaped model** については、実測とよく一致する結果が得られ、粒子間相互作用を導入することが重要であることを示した。粒子間相互作用を導入する本手法は、ランダム配置を想定した基板に垂直な回転軸を持たないナノ粒子の計算に有効であると考えている。本手法は **FDTD** 孤立粒子計算との組み合わせにより、任意形状への適用が可能

であり、これまでランダム配置を想定した計算が不可能であった系に対し、大きく貢献するものだと考えている。

スパッタにより作成した本研究のナノ粒子は、ナノ粒子による電場増強効果が期待でき、太陽電池、LED、SERS 等に適用できる可能性がある。また、粒子間相互作用を導入した本解析手法は任意形状のナノ粒子の光学特性予測への応用が可能であり、様々な形状のナノ粒子の次世代デバイスへの活用が期待される。