

ノダ ユウタ

氏 名 野田 雄太

学 位 の 種 類 博士（工学）

学 位 記 番 号 博第1125号

学位授与の日付 平成30年3月26日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学 位 論 文 題 目 Fabrication of Composite Materials with Plasmonic Nanoparticles by Controlling Micro and Macro Periodic Structures
(微細構造とマクロ周期構造を組み合わせたプラズモニックナノ粒子複合材料の作製)

論 文 審 査 委 員	主 査	教授	早川 知克
		准教授	不動寺 浩
		准教授	浅香 透
		教授	羽田 政明

論文内容の要旨

プラズモニックナノ粒子は、ナノ粒子を満たす自由電子の集団振動と外部電磁場との共鳴に由来する光学的増感特性を持っており、センサーや蛍光体、太陽電池などの高効率化への応用が期待されている。その特性はプラズモニックナノ粒子を構成する金属種、形状、大きさといった一次構造に加え、その配列状態である二次構造の影響により大きく変調するため、実用化においてこれらの制御法の確立が必要不可欠である。本論文では、光学応用へ向けたプラズモニックナノ粒子の形状、大きさ、集積状態の制御に注目し、これらパラメータの系統的制御法、新規集積法を提案している。特に集積状態の制御においては、粒子の周期性に伴い発現するフォトリック/プラズモニックのハイブリッドな増感モードや粒子間の近接相互作用に基づくより強い局所電場を生み出す結合モードのように、様々な増感特性の抽出が期待できるため、ナノ粒子の配列制御は本論文を通して重要なテーマとなっている。

第1章では、金属ナノ粒子の光学特性(プラズモニック特性)の一般論を述べるとともに、本博士論文の構成および研究目的を説明している。

第2章では、先鋭形状による強い増感特性が期待される三角形状に注目し、三角板状金ナノ粒子(金ナノプリズム)の合成とサイズ制御を行い、プラズモニック特性のチューニン

グ性について系統的に調査している。また金の高い形状制御性や銀の高い増感特性を有効に利用するため、金ナノプリズムの表面を銀でコーティングすることで金/銀-コアシェルナノプリズムを作製し、吸収分光法や透過電子顕微鏡観察および元素分析の結果よりその成長メカニズムおよびプラズモニック特性を議論している。さらに、系統的に制御された金/銀-コアシェルナノプリズムを、オイルコーティング法と呼ばれる油中乾燥法を用いて基板上へ固定化し、高分解能電子顕微鏡観察により集積状態を評価している。そして、作製した基板について分子検出技術として注目されている表面増強ラマン散乱特性(Surface enhanced Raman scattering: SERS)を評価し、分子検出用の SERS 基板としての応用可能性を検討している。

第 3 章では、ナノ粒子が最密充填された構造を持つ、宝石としても有名なオパールに注目し、金ナノ粒子との複合化を検討している。特に、オパールは球状粒子の最密充填に伴い、3 次元的に規則的に並んだ空隙を持つため、この空隙の周期性に注目し、ポリスチレン球を用いて作製したオパールの隙間に球状の金ナノ粒子を配置する新たな周期構造作製法について述べている。作製した金ナノ粒子/ポリスチレン球複合オパールは、オパール構造の周期性に由来して生じる、特定の波長の光のみを反射する構造色に加え、金ナノ粒子のプラズモニック特性が同時に現れる。ポリビニルピロリドン(PVP)保護と遠心分離技術を組み合わせることで高濃縮金ナノ粒子コロイド溶液を準備し、さらにオイルコーティング法を用いることで、オパールへの金ナノ粒子の高濃度導入を実現し、これに伴う光学特性の変化を調査している。さらに X 線小角散乱法(Small angle X-ray scattering: SAXS)および走査電子顕微鏡観察を行い、作製した複合オパールの微細構造について報告している。

第 4 章では、球状の金ナノ粒子をチオール修飾により疎水化し、空気/水界面で自己組織化させることにより超格子構造を形成する手法について述べている。この手法によりナノ粒子の近接に伴う結合モードを大面積かつ規則的に配列することが期待できる。さらにこの構造をポリジメチルシロキサン(PDMS)と複合化することにより、PDMS マトリックスの膨潤性によるプラズモニック特性の制御可能性を明らかにしている。

第 5 章において、本論文の成果をまとめている。

以上の結果は Japanese Journal of Applied Physics、Journal of Nanoparticle Research および Applied Surface Science の 3 編の査読付き英文雑誌に掲載されている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

論文審査結果の要旨

野田雄太氏は博士論文「Fabrication of composite materials with plasmonic nanoparticles by controlling micro and macro periodic structures（邦題：微細構造とマクロ周期構造を組み合わせたプラズモニックナノ粒子複合材料の作製）」において三角形の金ナノプリズム粒子を合成する手法を精密化し、種結晶のサイズにより三角形先端部の先鋭度が変化すること、先鋭度が増すと共に三角板状金ナノプリズム粒子の光学特性が変化すること、そして三角板状ナノプリズムのサイズが大きくなると光学特性が長波長側へと変化し、形状の精密な制御が光学特性に与える影響が大きいことを系統的な実験データから明らかにした。これらの光学特性は局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）と呼ばれており、理論的にこれまで示されていたLSPR挙動を実験的に実証した成果は価値のあるものである。

また、LSPRに代表されるプラズモニック特性の性能を向上させるために、異なる金属元素で被覆する手法を用いて、銀コート金（Au@Ag）ナノプリズム粒子の合成を手掛けた。そして、Ag被覆のメカニズムを詳細な透過型電子顕微鏡（TEM）観察により明らかにするとともに、結晶学的な検討も行い、三角板状プリズムの生成には（111）面方向に積層欠陥を伴う双晶が関与していることを電子回折データにより明らかにした。非常によくサイズ・形状制御された三角板状Au@Agナノプリズム粒子は、シリコンオイル液膜下でゆっくり乾燥させる独自の方法（オイルコーティング法）により堆積膜化を行い、ナノプリズムサイズに依存した堆積形態の変化を高分解能走査型電子顕微鏡（SEM）観察で明らかにした。この手法により粒子間接触の制御が可能となり、微量有機分子の高感度分析手法である表面増強ラマン散乱（SERS）シグナルの検出を可能とした。サイズの異なる三角板状Au@Agナノプリズム粒子を用意しLSPR波長の違いによるSERS特性への影響を調査したところ、堆積膜での粒子間相互作用が強く働くことでLSPR波長とSERS特性との間に明瞭な関係は見られなかったものの、分析領域の精細化により堆積度とSERS特性との関係を初めて明らかにした。

マクロ周期構造制御では2つの手法で独自のアイデアを具現化した。第1の手法では球状の金ナノ粒子の単粒子積層法の開発に関するものであり、表面をアルカンチオールで化学修飾した金ナノ粒子の自己組織化膜の形成を報告しSERS特性が得られることも実証している。第2の手法ではプラズモニックナノ粒子の配列制御のための、ポリスチレン(PS)オパール構造の空隙への金ナノ粒子導入について論じている。本手法はオパール構造の化学的作成法と金コロイドの導入を組み合わせたもので、詳細なSEM観察と小角X線散乱（SAXS）データにより金ナノ粒子をPSに対して1/63から1/3倍の濃度まで調整した自己組織化膜の合成に成功し、金ナノ粒子の高濃度化に伴いPSオパール構造の単結晶化が促進することを示した。

以上のように、独自のアイデアに基づいた化学合成手法による精密なミクロ構造（ナノ粒子のサイズ、形状およびコアシェル構造）の制御と、自己組織化配列およびPSオパール構造との複合化によるマクロな配列構造の制御を博士論文としてまとめている。本成果はAppl.Surf.Sci.をはじめ3報の英文学術誌に掲載されている。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。