

## 研究課題別研究評価

1. 研究課題名： 光による金属ナノ構造形成

2. 研究者氏名： 村越 敬

3. 研究のねらい

ナノメートルオーダーの構造形成の重要性は、エレクトロニクスデバイス、マイクロマシン、センサーなどの分野における素子の高密度化、高速化、低エネルギー消費化といった観点より、近年益々高まってきている。現在の微細加工技術においては、走査型トンネル顕微鏡の利用やエピタキシャル成長、超分子合成などの手法における非常に急峻な進展により、原子・分子レベルでの構造形成は可能となっている。しかし、微細構造形成によって任意の機能を付与し、それを素子化し、利用するには、ナノサイズの機能単位構造形成のみでは十分ではなく、それを組織化あるいは保持する数十ナノメートルオーダーの構造構築が必要となってくる。上記の方法では、原子あるいは分子一つ一つ操作することが実際可能であるが、ナノメートルから数十ナノメートルのサイズ領域にある構造形成においては、膨大な時間と手間がかかり実用的ではないことが認識されている。

本研究では、これまで複数の構造単位の同時形成といった観点からは空白領域であったナノメートルから数十ナノメートルのサイズ領域にて、金属微粒子特有の局所的な光と電場応答を利用して形状異方性の制御された導電性ナノ構造を構築することを目的として検討を行った。

4. 研究結果及び自己評価

(a) 金単結晶表面での金微粒子の配列構造形成<sup>1,2)</sup>

規則構造形成における重要な課題は、異方性の付与とその制御である。機能発現に重要なナノオーダーでの規則構造形成に自発的過程を利用しつつ任意の方向への異方性を付与出来ることが、この技術に将来必要な要件である。溶液内に均一に分散したナノメートルサイズの金属コロイドは、その表面電荷を共存イオン、表面修飾剤分子によって変化させることにより種々の異方性をもった凝集形態をとることが知られている。本研究においては、その粒子間相互作用を光により制御し、Au(111) 単結晶表面へ固定することを試みた。その結果、表面修飾 Au 微粒子の凝集挙動が、光照射によって変化することを見出した。TNA 表面修飾 Au 微粒子溶液の凝集挙動を光照射下での吸収スペクトルの時間変化によって評価した。照射光波長は、Au 粒子のプラズモン吸収波長である 530nm と Au 異方的凝集体の長軸方向のプラズモン励起波長帯に相当する 830nm とした。その結果、830nm 光照射では、この異方的凝集が促進されることが分かった。一方、530nm 光照射では、異方的凝集が促進されるが、同時に沈降も促進されることが分かった。このことは、光照射によって何らかの構造形成的な摂動が与えられることを示している。530nm 光照射における沈降の促進は、おそらく Au 微粒子の 1 次構造が破壊され、沈降しやすいサイズの大きな凝集体を形成するためと考えられる。光照射の効果は、Au(111)表面へ微粒子を担持させた際の配列構造においても観測された。Au 微粒子を含む溶液に Au(111) を浸漬す

ることによって、そのAu(111) 表面にはAu 微粒子の単粒子層が形成される。暗下での担持では、ランダムな吸着構造がみられるが、吸着の際に光照射を行うことによってその構造は変化する。830nm 光照射下にて吸着させた Au(111)表面での配列構造を STM により検討したところ、粒径 6nm 程度の Au 微粒子が特定の方向に配列していることが示されている。配列は、テラス上では全て揃っており、1 つのステップの方向と平行であった。この様な配列形成は、530nm 光照射では観測されず、その場合では、単粒子層の破壊が Au 単粒子サイズの孔形成として観測された。この現象は、光という外部摂動により微粒子の配列構造が制御可能となる新しい手法への展開が期待される。

#### (b) 銀微粒子の光による非接触溶液内電場変形<sup>4)</sup>

実験では、ガラス基板上に蒸着によって形成した粒径が 20 ~ 30nm 程度の Ag ナノ微粒子を脱気した超純水中に浸漬し、サンプル基板とは接触していない二本の白金線の電極を用いて基板表面に対して平行に 0 ~ 50V/cm の電場を印加した。その際の Ag ナノ微粒子の構造変化について、可視 - 近赤外吸収スペクトル測定、ならびに AFM による基板表面の構造観察により検討した。蒸着により形成した Ag 薄膜は、粒径 20 nm 程度のアイランド状であり微粒子に特徴的な表面プラズモン吸収を示した。この微粒子吸収は、水溶液中での光照射と電場印加により変化した。照射光強度が 0.06 mW/cm<sup>2</sup> から 0.90 mW/cm<sup>2</sup> 程度まで強くなるに従い、スペクトル変化の速度が速くなることが分かった。この吸収スペクトル変化は、溶液中に支持電解質などが存在する場合には見られなかった。また、溶媒を純粋なアセトニトリルにした場合は、非常に変化が遅くなることが分かった。AFM 測定から、これらの光照射ならびに電場印加により、Ag 微粒子の担持密度は減少し、その粒子形状が変化することが分かった。この形状変化の様子は光強度に依存し、光強度が比較的強い場合には粒子径の増大が、一方、比較的光強度の弱い場合には、粒子径の増大よりむしろ異方的な粒子変形が観測されることが分かった。更に、この変形には光照射と電場印加の両方が必要であることが明らかとなった。光照射のみでは反応が進行しなかった事実は、この反応誘起には粒子の電位分極が重要な役割を果たしていることを示唆している。一般的に 50V/cm 程度の電場印加では、ナノサイズの金属微粒子に電気化学的な溶解・析出を誘起されるのに十分な電位勾配を与えることは困難である。しかし、光照射と電場印加を組み合わせることにより、金属ナノ微粒子の分極が強くなり反応が進行するようになったと考えられる。機構としては、単一微粒子内において Ag の酸化溶解と水の還元反応などが同時に進行し、分極により粒子の局所溶解によって溶出した Ag イオンの拡散速度と隣接微粒子近傍での濃度変化が加速され、特定の粒子における金属電析が誘起されたことが考えられる。本系においては、分極下での光照射により、Ag 微粒子それぞれにおいて局所的な電気化学反応が誘起され、微粒子の溶解・析出が外部電極とは非接触の状態にて進行することが示された。粒子変形の異方性に光強度依存性がみられたことより、本系においてこの局所溶解・析出反応の速度を制御することによりナノオーダーでの構造制御が可能となることを明らかにした。これらは、絶縁

基板上の金属を非接触の条件下にて構造制御する新しい技術として発展が期待される。

## 自己評価

本さがけ研究21の期間に、上記の2点をはじめとしたこれまでにない新しい現象を見出すことが出来た。前者の微粒子の光照射配列現象は、全く予想しない結果であり極めてユニークなものと自負している。後者の非接触電場変形については、これも実験手法をはじめ検討した条件なども非常に特徴的であると考えている。これまでの金属微粒子の光化学反応条件からは予想し難い非常に微弱な強度領域での現象であり、これも特徴の一つである。反省点としては、いずれの現象についても機構的な検討が未だ不十分な点である。前者については、金微粒子の粒径、照射光強度、波長、担持金属単結晶面依存性などの詳細な検討が不可欠である。後者については、本来の異方的な構造形成のための条件の探索などが未だ完了していない。これらは、上記現象を理解・応用・展開するためには必要不可欠であり、検討の遅れについては反省しなければならない。

研究全体に関してだが、まったくの提案段階から新しい研究場所にて研究を開始したことを差し引いても、本来の目的である「機能単位の集積自己構築」に到達出来なかったことは反論の余地がない。構造形成とナノ構造物性制御を行うための「部品」については、いくつかの発見があったが、集積化に関する検討は未だ課題として残されている。これについては、周期構造特有の光励起状態を積極的に利用した新しいアプローチが必要である。

## 5. 領域総括の見解

「ナノ科学」は基礎・応用両面で激しい国際的競争の舞台である。そこでは大規模な組織的研究だけでなく、新規な発想による萌芽的研究の土壌が求められている。本研究のねらいは、本研究領域の趣旨である「状態と変革」に添って、光照射により人工的に制御された金、銀の微粒子の配列構造を作成し、ナノ構造に特有な機能性発現の場を創製することであった。ナノサイズの金属微粒子の凝集機構が光励起によって制御されるという可能性に着目し、その試料作成技術の確立を目指すということが本研究独自の発想であり、3年間の研究期間の大部分は、多数の関連パラメータを系統的に変化させ、緻密にその構造と特性を評価させる研究に費やされた。この研究の成果は、本人を筆頭著者とする7編の英文原著論文と国際会議での2件の招待講演(いずれも米国)で報告され、国際的な評価を得ている。最終的な研究目標の達成には、なお克服すべき多くの課題を残しているが、“さがけ研究21”の意義としては十分に評価出来る成果と言える。

## 6. 主な論文等

<学術論文>

- 1) “ Formation of Linearly Arrayed Structure of Gold Nanoparticles On Gold Single Crystal

- Surfaces ”, K. Murakoshi and Y. Nakato, *Adv. Mater.*, 12, 791-795 (2000).
- 2) “ Anisotropic Agglomeration of Surface -Modified Gold Nanoparticles in Solution and on Solid Surfaces ”, K. Murakoshi and Y. Nakato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 4633-4634 (2000).
  - 3) “ Localized Photoresponses of Nanostructured Metal Surfaces Observed by a Scanning Tunneling Microscope ”, K. Murakoshi, T. Kitamura and Y. Nakato, *Phys. Chem .Chem. Phys.*, 3, 4572-4577 (2001).
  - 4) “ Nanoscale Structural Characteristics of Photodissolved Gold (111) Single Crystalline Surface ”, K. Murakoshi, T. Kitamura and Y. Nakato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 1918-1922 (2001).
  - 5) “ Photo -induced Structural Changes of Silver Nanoparticles on Glass Substrate in Solution under an Electric Field ”, K. Murakoshi, H. Tanaka, Y. Sawai and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, in pres
  - 6) “ Facile Preparation of Sustainable Metal Thin Wire Showing Quantized Conductance in Solution ”, J. Li, K. Murakoshi and Y. Nakato, *Chem. Comm.*, 2170-2171 (2001).
  - 7) “ Metal Dependences on Conductance Quantization in Solution ”, J. Li, K. Murakoshi and Y. Nakato, submitted.

<招待講演>

- 1) K. Murakoshi, The Electrochemical Society 197<sup>th</sup> Meeting (Toronto, 2000)
- 2) K. Murakoshi, 222<sup>nd</sup> National Meeting of American Chemical Society (Chicago, 2001)

<国内特許>

- 1) 村越 敬、「貴金属ナノ構造の形状制御」 (1999).