

氏名	細見 圭 ほそみ けい
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第947号
学位授与の日付	令和2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 物質・材料化学専攻
学位論文題目	Plasmonic Sensing of Volatile Organic Compounds Using Metal Nanoparticles Exposed to Argon Plasma (プラズマ曝露した金属ナノ粒子による揮発性有機化合物のプラズモニックセンシング)
審査委員	(主査)教授 高廣克己 教授 角野広平 教授 武田 実

論文内容の要旨

金属ナノ粒子は局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) により特有の光吸収を示すことが知られている。これは、金属ナノ粒子に光を入射したとき、入射光の外部電場により生じる分極のため、金属内の自由電子が集団振動する現象である。LSPR は粒子近傍の誘電率に依存して変化し、この誘電率依存性を利用した応用として、揮発性有機化合物 (VOC) の光学応答センサがある。特に金や銀ナノ粒子は可視光領域に強いプラズモン吸収を有し、容易に測定できるため多くの研究がなされている。本研究では、Ar プラズマ処理を用いることで、プラズモニックナノ粒子の改質を行い、VOC 検知能の向上に取り組んだ。プラズマ中には数 eV のエネルギーを持ったプラズマ活性種が存在するため、ナノ粒子の組成および形態変化を誘起することが期待される。また、銀ナノ粒子は大気中で容易に硫化することが知られており、粒子表面での硫化銀形成により LSPR 強度が減少する。Ar プラズマ処理による硫化銀の還元を行い、VOC 検知能の回復についても検討した。大気環境下での LSPR 強度の減少は、銀ナノ粒子を光学素子に応用する際の課題となつており、本研究により、その課題解決に向けての指針が得られる。

本論文は、プラズモニックナノ粒子の光学特性および光学応答センサへの応用例 (第 1 章)、分析方法 (第 2 章)、プラズマ処理した銀ナノ粒子の光学特性およびエタノール蒸気検知 (第 3 章)、大気中で汚染された銀ナノ粒子へのプラズマクリーニングによる VOC 検知能の回復 (第 4 章) およびプラズマ曝露時間依存性 (第 5 章)、金および銀ナノ粒子を同時に用いたシクロヘキサン蒸気検知 (第 6 章)、総括 (第 7 章) の 7 章から構成される。

第 1 章では、金属ナノ粒子が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、Mie 散乱理論に基づく計算から、減光断面積のサイズおよび粒子周囲環境依存性について詳論した。さらに、LSPR による VOC 検知の原理とその応用例および問題点を議論した。

第 2 章では、本研究で用いた種々の分光学的手法や顕微鏡観察について、それらの原理を説明した。また、本研究で新たに構築した VOC 検知システムを詳細に説明した。

第 3 章では、Ar プラズマ処理を用いて、溶融石英基板上に作製した銀ナノ粒子の改質を行っ

た。X線光電子分光から、短時間（10秒程度）のプラズマ曝露によって、銀ナノ粒子表面に付着した炭化水素等汚染物が除去されることが分かった。また、比較的長時間（300秒程度）のArプラズマ処理により、銀ナノ粒子の孤立および成長が観察された。汚染物除去および粒子の孤立・成長により、プラズモン共鳴波長が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LSPRピークが得られた。また、作製直後の銀ナノ粒子においてわずかに検出された硫黄が短時間プラズマ曝露により除去されたことから、Arプラズマ処理が硫化銀から金属銀へ還元することが示唆された。

第4章では、大気放置により表面に硫化銀を形成した銀ナノ粒子に対してArプラズマ曝露を行い、LSPR特性の回復を図った。Arプラズマ中には、励起Ar原子に加え、酸素原子および原子状水素の存在が明らかになった。励起Ar原子が基底状態へと遷移する際に放出される紫外光や原子状水素などが、硫化銀の還元に寄与したと考えられる。Arプラズマ曝露による還元により、銀ナノ粒子表面に金属相が現れることで、VOC検知能が回復することが明らかになった。

第5章では、大気放置により汚染された銀ナノ粒子へのArプラズマ処理について、そのプラズマ曝露時間依存性を検討した。短時間のプラズマ処理で、銀ナノ粒子表面の汚染層の除去が完了した。その際、銀ナノ粒子のサイズに目立った変化は見られなかった。その後のプラズマ処理においては、処理時間に応じて粒子サイズの成長が見られた。10³秒の長時間プラズマ曝露により、第3章で示した清浄表面銀ナノ粒子と同様、VOC検知に有利となるシャープなLSPRピークを得ることができた。

第6章では、銀および金ナノ粒子を同一基板上に堆積させた試料を用いて、シクロヘキサン蒸気の検知を行った。銀と金ナノ粒子が基板の反対側に存在するとき、それぞれのLSPRピークを有するブロードなLSPR帯が得られた。特定の波長での強度変化を用いたVOC検知において、2つの異なる波長での強度変化を利用できるため、金・銀ナノ粒子複合系はVOCセンサに有効であることが示された。

第7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。以上から本研究は、Arプラズマ処理により金、銀ナノ粒子が改質され、そのLSPR特性が変化することによって、VOCセンサの検知能を向上させることを示した。本研究により、金属ナノ粒子に対するプラズマ曝露の有用性を示すことができた。

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て化学センサでは、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の還元では、基板上への固定、粒子周囲への不純物付着、汚染などから、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、スパッタ堆積、真空蒸着、プラズマ処理を用いて、金および銀ナノ粒子の作製と改質を行った。スパッタ堆積、真空蒸着による自己組織化（ボトムアップ）を利用したナノ粒子作製と、それに続く表面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、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センサ実現に向けて、ナノ粒子作製・改質のための指針を得た。次に、スパッタ堆積により作製した銀ナノ粒子のアルゴンプラ

ズマ曝露により、表面吸着汚染物が除去され、さらに銀ナノ粒子の孤立・成長が促進されることで、VOC 検知能が格段に向上することを見出している。また、VOC センサとして銀ナノ粒子を長期間使用した際、ナノ粒子表面の硫化物形成により検知能の著しい低下が予想される。申請者は、アルゴンプラズマ曝露による硫化銀の金属銀への還元を利用して、検知能が回復できることを示した。最後に、銀および金ナノ粒子を同一基板上に堆積させ、プラズマ曝露を施すことで、より高感度な VOC センサが作製可能であることを示した。

以上のように本研究は、ドライプロセスによって作製・改質した金、銀ナノ粒子集合体が、VOC センサに適することを示した。また、本研究で見出されたプラズマ曝露による VOC 検知能向上など、いくつかの新規な現象を、分光学的手法、顕微鏡観察、シミュレーションを用いて解明している。

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。本論文は、査読制度のある学術雑誌に掲載済みの以下の論文 3 編を基礎としている。なお、いずれも申請者が筆頭著者である。

1. Kei Hosomi, Koichi Ozaki, Fumitaka Nishiyama, Katsumi Takahiro, “Enhancement in volatile organic compound sensitivity of aged Ag nanoparticle aggregates by plasma exposure” *Applied Surface Science* **427** (2018) 848–853. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.07.155.
2. Kei Hosomi, Katsumi Takahiro, Fumitaka Nishiyama, Shin Yokoyama, “Plasma-induced recovery of plasmonic sensitivity of aged silver nanoparticles to ethanol vapor and plasma exposure-time dependence” *Thin Solid Films* **673** (2019) 52–56. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.01.018.
3. Kei Hosomi, Koichi Ozaki, Katsumi Takahiro, Fumitaka Nishiyama, and Shin Yokoyama, “Plasma induced enhancements in plasmonic sensitivity of sputter-deposited silver nanoparticles to ethanol vapor” *Japanese Journal of Applied Physics* **59** (2020) 015002-1–015002-6. DOI: 10.7567/1347-4065/ab5c29.