

氏 名	おざき こういち <b>尾崎 孝一</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 0 8 号
学位授与の日付	令和 3 年 9 月 24 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	<b>Plasmonic Response of Silver Nanoparticles Exposed to Atmosphere, Energetic Ions and Plasma</b> (大気、高エネルギーイオンおよびプラズマに曝された銀ナノ粒子のプラズモン応答)
審 査 委 員	(主査)教授 高廣 克己 教授 角野 広平 教授 武田 実 教授 前田 耕治

## 論文内容の要旨

金属ナノ粒子のもつ特徴的な光吸収特性の一つである局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) は、その波長や強度が、金属ナノ粒子周囲の環境に強く依存することから、ウイルス・揮発性有機化合物 (VOC) のセンサーへの応用が期待されている。また、LSPR を利用した光電場増強による表面増強ラマン散乱 (SERS) への応用も進行中である。ウイルス・VOC センサーや SERS 等プラズモニクセンサーでは、「高強度 LSPR」、「高化学的安定性」、「高再現性」が要求される。これまで、化学的安定性の観点から、金ナノ粒子が用いられてきた。一方、高強度 LSPR を得るためには、銀ナノ粒子が最適である。しかし、銀ナノ粒子は、大気中に極微量に存在する硫化物、酸化物、窒化物などと容易に反応し、その LSPR 強度が徐々に低下するなど、銀ナノ粒子の化学的不安定性がネックとなるため、その使用・実装が控えられているのが現状である。本学位申請論文は、銀ナノ粒子の化学的不安定性に着目して、化学的不安定性を利用したデバイスの開発を目標とし、その指針を得るための基礎研究をまとめたものである。申請者は、銀ナノ粒子の化学的不安定性、つまり LSPR 変化をもたらす要因を詳細に検討することから始め、それに続き、LSPR の変化から化学的不安定性の要因である環境物質を簡便に調べる方法を考案した。

本論文は、プラズモニクナノ粒子の光学特性およびその分析手法 (第 1 章)、種々の環境に置かれた銀ナノ粒子集合体に吸着する不純物元素 (第 2 章)、種々の環境下に置かれた銀ナノ粒子集合体の色変化 (第 3 章)、腐食・変色銀のアルゴンイオンによる還元 (第 4 章)、腐食・変色銀のアルゴンプラズマによる還元 (第 5 章)、総括 (第 6 章) から構成される。

第 1 章では、金属ナノ粒子、特に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、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、種々の環境下に置かれた銀ナノ粒子集合体の化学組成と形態変化を想定した LSPR 変化を議論した。さらに、本研究で用いた銀ナノ粒子集合体のキャラクタリゼーション (イオンビーム分析と光吸収分光) について述べている。

第 2 章では、種々の環境に置かれた銀ナノ粒子 (粒径 20 nm 程度) に吸着する不純物元素を、イオンビーム分析技術を用いて調査し、銀ナノ粒子が置かれた環境により、不純物元素 (酸素、硫黄、塩素) の濃度が著しく異なることを示した。また、不純物元素濃度に依存した LSPR 変化が確認されている。本章でまとめた結果が、本研究の目的とする LSPR 変化から銀ナノ粒子の周

環境を調べる方法を考案する発端となった。

第3章では、同一実験室内の4カ所（通常環境、クラス100クリーンデシケータ内、ステンレス製デシケータ内、換気扇付近）に置かれた銀ナノ粒子集合体の色、LSPR、不純物元素、表面形態の経時変化を系統的に調べ、それらの関連性を検討した。通常環境、クラス100クリーンデシケータ内、換気扇付近に設置された試料では、2週間で茶褐色から青みがかった色の变化となった。一方、ステンレス製デシケータ内に設置された試料では、赤みがかった変化となった。銀ナノ粒子表面の主要不純物は、前者では硫黄と塩素であり、後者では窒素であった。このことから、色の变化（光吸収スペクトル）から吸着不純物元素を推定できることが示され、環境モニタリングデバイス開発への指針を得ることができた。

第4章では、一定期間大気環境に置いた腐食・変色銀ナノ粒子集合体を、低エネルギーArイオンビームを照射することで、LSPR強度の回復を図った。0.4 keV Arイオンビーム（ $\sim 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）を1-2 s照射し、不純物元素を除去することで、LSPR強度が回復することが分かった。

第5章では、一定期間大気環境に置いた腐食・変色銀ナノ粒子集合体を、アルゴンプラズマ処理することで、LSPR強度が回復することを見出し、Mie散乱理論に基づくシミュレーションを用いて、LSPR回復機構を表面組成変化と形態変化の観点から検討した。また、アルゴンプラズマ処理時に発光分光を行うことで、プラズマ中の原子状水素がLSPR強度の回復に関わることを結論している。本章で得られた結果から、一定期間環境モニターした銀ナノ粒子集合体が、再利用できる可能性を示した。

第6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として、簡便で再利用可能な環境モニタリングデバイス開発への指針が示されている。

## 論文審査の結果の要旨

金属ナノ粒子のもつ特徴的な光吸収特性の一つである局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）は、その波長や強度が、金属ナノ粒子周囲の環境に強く依存することから、ウイルス・揮発性有機化合物（VOC）のセンサーへの応用が期待されている。また、LSPRを利用した光電場増強による表面増強ラマン散乱（SERS）への応用も実現している。しかし、銀ナノ粒子は、大気中に極微量に存在する硫化物、酸化物、窒化物などと容易に反応し、そのLSPR強度が徐々に低下するなど、銀ナノ粒子の化学的不安定性が課題となっている。申請者は、この化学的不安定性に着目し、それを利用した簡便な環境モニタリングデバイスの開発を検討した。

申請者は、まず一般的な実験室内と、クラス100のクリーンルーム内にそれぞれ設置した銀ナノ粒子集合体のLSPR強度の経時変化を調べた結果、両者が著しく異なることを見出した。それが発端となり、同一実験室内の4カ所（通常環境、クラス100クリーンデシケータ内、ステンレス製デシケータ内、換気扇付近）に置かれた銀ナノ粒子集合体の色（可視紫外吸収スペクトル）、LSPR、不純物元素、表面形態の経時変化を系統的に調べ、それらの関連性を検討し、設置場所に依存した経時変化を明らかにした。また、再利用可能な環境モニタリングデバイスを見据えて、イオンビームおよびプラズマを用いることで、一定期間放置した銀ナノ粒子集合体のLSPR特性が回復することを見出した。論文では、LSPR回復機構を計算機シミュレーション結果とともに議論し、回復機構を解明している。

以上のように、本論文は、銀ナノ粒子集合体と環境物質との反応による化学的不安定性から生じる局在型表面プラズモン共鳴の経時変化を利用した、簡便で再生利用可能な環境モニタリングデバイス開発に向けての指針が示されており、学術的・工学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 編を基礎としており、2 編の論文は申請者が筆頭著者である。

【学位論文の基礎となった論文】

- (1) Koichi Ozaki, Fumitaka Nishiyama and Katsumi Takahiro, “Color Changes in Ag Nanoparticle Aggregates Placed in Various Environments: Their Application to Air Monitoring”  
Nanomaterials **11** (2021) 701 (1–14). [DOI: 10.3390/nano11030701]
- (2) K. Takahiro, K. Ozaki, M. Wada, N. Terazawa, F. Nishiyama, M. Sasase, “Irradiation-induced brightening of tarnished Ag nanoparticles”  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS **315** (2013) 218–221. [DOI: 10.1016/j.nimb.2013.04.022]
- (3) Koichi Ozaki, Fumitaka Nishiyama, Katsumi Takahiro, “Plasma-induced brightening and coarsening of tarnished Ag nanoparticles”  
Applied Surface Science **357** (2015) 1816–1822. [DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.10.017]

【参考論文】

- (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, Koichi Ozaki, Katsumi Takahiro, Fumitaka Nishiyama, “Plasma induced enhancements in plasmonic sensitivity of sputter-deposited silver nanoparticles to ethanol vapor”  
Japanese Journal of Applied Physics **59** (2020) 015002 (1–6). [DOI: 10.7567/1347-4065/ab5c29]