

# 紫外線遮光ナノ材料のUVB – UVC光特性評価法の開発

大阪大学大学院工学研究科

齊藤 結花

In this research, we have established the microscopic system capable to measure the UVB to UVC white light extinction spectra. The colors in UV lights can be visualized through the spectroscopic techniques. As an example of the UV sensitive materials, aluminum nanostructures, which has been considered as a new candidate of plasmonics, were evaluated by our microscopic system. This microscope provide us with a versatile knowledge for UV functionalized nanomaterials.

Recently, the field of “plasmonics” have been the focus of intense interest as a new method to design UV functionalized nanomaterials. In plasmonics light couples with metal free electrons in nanometric structures, exhibiting a localization and enhancement effect. One of the fascination applications of plasmonics in UV is to help to enhance the photocatalyst which is used for sterilization in organic solar cells. Another example is to increase the sensitivity of spectroscopic signal in UV region especially in protein or DNA detection which is essential for bioscience. The plasmonic nanoparticles can also be used for cosmetics e.g. sunglasses or sunscreens. The optical-electric properties of plasmonic nanostructures and nanoparticles are often evaluated by white light extinction spectroscopy under dark field microscope. The nanoparticles can be seen in variety of colors due to the different electric properties caused by the shape effect. However, in spite of the strong needs, the microscopic evaluation of these small structures are limited in visible region because the standard microscope is applicable only to the wavelength longer than 350 nm.

We have developed the spectroscopic measurement for quantitative measurements and analysis of the refractive index from UVB to UVC region to assign colors in this wavelength range. The system has been designed for better understanding of the relationship between the local structures and the optical properties through the microscopic technique. In this research, we will present the analysis of plasmonic nanoparticles made of aluminum by our microscopic system, which can work best in the wavelength range from 250 to 350 nm. Our newly established microscopic methods holds promise for the investigation of plasmonic nanoparticles and will contribute to develop the new type of UV-sensitive materials for semiconductor industry, biosciences, as well as cosmetics.

## 1. 緒言

本提案では、顕微鏡下において紫外光に敏感なナノ材料のUVB–UVC域の光学特性を評価することのできる顕微鏡を開発した。ここで作製した紫外顕微分光システムを用いて、紫外プラズモニクス材料として注目されているアルミニウムナノ構造を対象に実際にUVB–UVC域で分光分析を行った結果を報告する。

誘電率は材料の電子物性と深い関係にあるため、高い感度で定量性をもって誘電率を測定することが材料開発において最も簡便かつ本質的な手法となる。光源として紫外光を用いると、可視光に比べて格段に高い感度で誘電率イメージングを実現することができる。光学顕微鏡を用いて細胞やポリマーなどを可視光で観察すると、多くの試料は透き通って見える。もしここで紫外光を照射すると、ブラックライトを照射したときのように紫外発光材が含まれていれば含有箇所が明るく光って観測される。発光しないと

しても、材料の基本的な光学特性である誘電率は、UVBからUVC域で敏感に波長依存性を示すので<sup>1)</sup>、これらの光源を用いると急激な誘電率変化を示す試料の箇所は、周囲に対して高いコントラストを持って観測される。しかし単純にコントラストをつけただけでは、測定対象のモノクロ画像を得るにすぎない。白色散乱分光法により誘電率波長依存性の定量的な評価を行うことで初めて、紫外光を用いて観察した画像に可視光と同様の段階的な“色”情報をのせることができる。ここで開発した技術を基礎研究から発展させることで、医薬化粧品をはじめ、ワイドギャップ半導体やポリマー等の新規材料探索に、これまでにない新しい分析ツールを提供することができる。

顕微分光システムの開発と平行して、紫外域のUVB–UVC光に感度を持つプラズモニク・ナノ粒子を作製した。金属のナノスケールの構造物に光をあてると、光と金属表面の自由電子の固有振動が結合して、光電場を増強したり局在化させたりすることができる<sup>2)</sup>。この現象は局在プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance LSPR) と呼ばれ、LSPRの原理を利用して化学センサー<sup>3)</sup>や光触媒<sup>4)</sup>、分光分析ツール<sup>5)</sup>などの幅広い応用が実現している。近年プラズモニクスの研究は可視から紫外光へ拡張しており、金や銀にかわり紫外光に感度を持つ物質がプラズモニクス媒体として検討されている<sup>6)</sup>。プラズモニクスのみならず、紫外光を積極的に利用しようという試みは



Characterization of UVB-UVC sensitive nanomaterials

Yuika Saito

Graduate school of engineering, Osaka University

近年広くなされており、医薬化粧品の分野でも紫外線に対する遮光材あるいは有益な機能を発現する物質が開発されている。ここでは紫外プラズモニクス材料として注目されているアルミニウムのナノ構造を中心に、開発した紫外顕微分光システムを用いて評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 UVB—UVC域の光学特性を評価する顕微分光システム

図1は本研究で作製した装置のレイアウトである。光学系は暗視野顕微鏡と散乱光分光システムから構成されている。可視から200nm付近まで良好なスペクトル分布を持つLaser-Driven Light Source (LDLS Ushio Electric Co.)光源を光ファイバーに導入して倒立型顕微鏡上にセットした試料に暗視野照明を実現する浅い角度で入射する。入射光を除いた散乱光を、反射対物レンズで回収する。信号光はアクロマートレンズ一枚を介して最短の光路で分光器スリットまで導入する。ブロードバンド白色光散乱による分光測定を実現するために、分光器は紫外特殊撮影レンズを組み込み紫外光200nmから400nmまで収差をおさえてCCD検出器上に結像するように設計した。

照射系は広帯域照射になっているので、試料上の特定位置における分光情報を取り出す目的で、分光器入り口にはステップモーターにより位置制御が可能な稼働xyスリットを付属した。さらに、回折格子を介さずにスリット像を検出用CCDカメラ上に投影する機構を設けた。この方法により、分光CCDピクセル位置が光学画像のどの位置に対応しているかを、明確に捉えることができるようになっている。広視野での光学像を取得した後、分光器のスリットを開閉し、試料上の狙った一点で白色散乱光スペクトルを測定することができる。

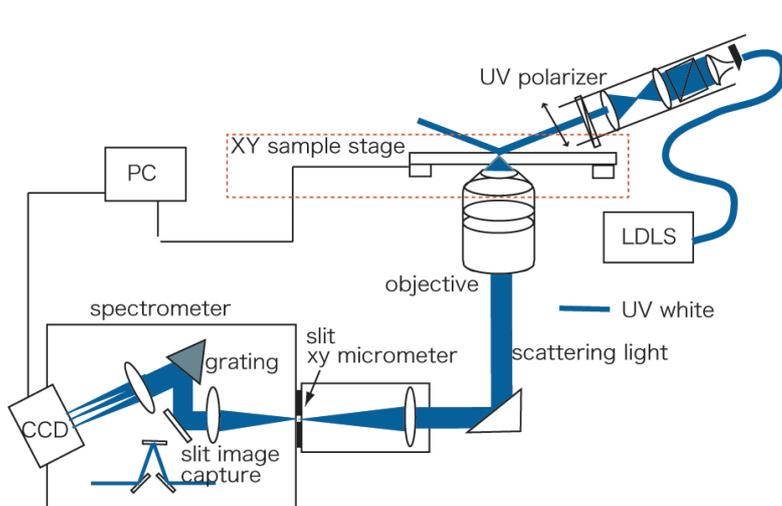


図1 UVB-UVC域紫外顕微分光システム。LDLS光源から暗視野広帯域照明で紫外白色光を導入、対物レンズで散乱光を集光して、紫外顕微鏡へ導入する。分光器はスリット像を回折格子を経ずに分光CCD上で観察する機能を有する。

### 2.2 UVB-UVCに感度を持つプラズモニク・ナノ構造の作製と評価

紫外光に感度を持つナノ材料として、プラズモニクな特性を有するアルミニウムナノ構造を作製した。紫外域の光を金属自由電子とカップリングさせるためには、波数ベクトルの整合の要請から数十ナノメートルという微細な構造物を形成する必要がある<sup>7)</sup>。材料として、紫外域で金属性を有するアルミニウムを用いることが有効である<sup>1,6,7)</sup>。アルミニウムはナノ粒子を化学合成することが困難であるため、ナノ粒子リソグラフィ法 (NSL法) を用いて微細加工を行う方法を採用した。図2に示すようにNSL法はサイズの揃ったポリスチレン・ナノ粒子をテンプレートとして基盤上に自己集積化させて、空隙に金属を蒸着した後、空隙に金属を蒸着した後にテンプレートを取り除くという方法で、安価に大面積にナノスケールのパターンを作製することができる。NSL法においてテンプレートとして用いられるポリスチレン球のサイズは300nm程度が限界とされ球のサイズが小さくなるとサイズのばらつきが大きくなり自己集積能力が低くなっていく。申請者はポリスチレン球のサイズを変えずに溶媒で膨張させることによって、より小さい構造を作製した。本手法では、加熱処理を行う時間によってテンプレートのサイズをコントロールすることができる。加熱時間が長いものほど空隙のサイズは小さくなり、やがて完全に塞がってしまう。テンプレートであるポリスチレン球の空隙のサイズがコントロールされたことで、アルミニウムの構造の制御が可能となった。本成果の詳細は論文<sup>7)</sup>に報告した。ここで作製したアルミニウムナノ構造を対象に、新規に開発した紫外顕微分光システムで評価を行った。

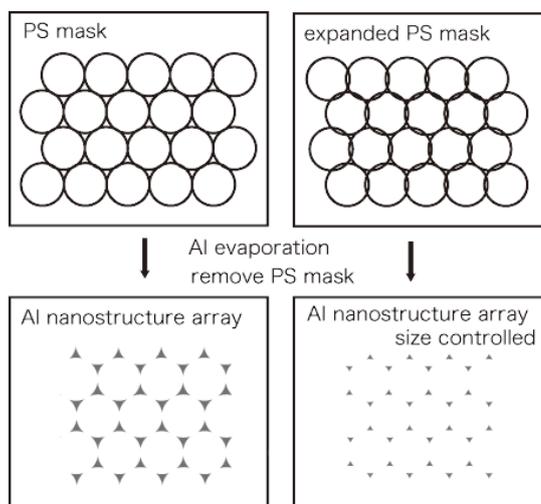


図2 ナノ粒子リソグラフィ法の概要：自己集積したポリスチレン球の空隙に金属を蒸着して、後にこのテンプレートをはがす。右図ではテンプレートを加熱してふくらませている。

### 3. 結果

図 3(a)は、2章で述べたアルミニウムナノ構造体の UVB-UVC 光散乱スペクトルである。視野を単一ナノ粒子に絞り、申請者が試作したシステムで観測した。散乱強度は紫外域における誘電率を反映しており、ミクロスコピックにはアルミニウム表面の自由電子の固有振動が紫外光と結合する様子を表している。各散乱スペクトル A-D は図 3(b)-(e)の原子間力顕微鏡 (AFM) 像に示したアルミニウムナノ粒子から得られた。スペクトル A では単一の散乱ピークが 350 nm 付近に得られた。対応する AFM 画像図 3(b)には、球形のナノ構造が確認された。球形の粒子は高い対称性により単一のプラズモン共鳴ピークを示すことから、散乱スペクトルの形状を説明することができる。スペクトル B では、350 nm 付近のピークの分裂が確認できる。対応する AFM 画像図 3(c)では非対称な粒子が確認された。これは対称性の低下により、プラズモンモードが分裂していると説明することができる。スペクトル C では 320 nm と 420 nm 付近に顕著なモードが現れている。AFM 画像図 3(d)では鋭角を持つ三角形の構造が観測された。三角形の粒子は球形の粒子とは異なり複数のプラズモンモードを持つことが知られており<sup>6,8)</sup>、これらの3つのピークは三角形を仮定した場合のプラズマ振動に対応していると考えられる。最後にスペクトル D において、320 nm と 360 nm に顕著な2つのピークが観測された。AFM 像図 3(e)より、楕円形の粒子が確認された。従ってこれら2つのプラズモンピークは、楕円粒子の長軸と短軸のプラズモン共鳴に対応すると考えられる<sup>9)</sup>。

### 4. 考察

#### 4.1 ナノ材料と光学特性

ナノ材料の物性を議論するうえで、構造の評価は欠かすことのできない重要なファクターである。3章で示したとおり、実験結果の図3のナノ粒子はすべてアルミニウムで構成されているが、形状のちがいで異なる光学的性質をもっている。集合的な粒子の情報は、既存の紫外可視吸収スペクトルから得ることができるが、個々の粒子の個性を見ることは本研究で開発した顕微鏡でのみ観測することができる。ここで観測したスペクトル情報は、可視域で言うところの“色”に対応しており、これらの各粒子が異なる色をもっていることがわかった。

近年、プラチナや金など、プラズモニクスを利用した金属ナノ粒子がコスメトロジーの分野で利用されはじめている。ナノ材料は皮膚への浸透性が良く、かつ吸収や散乱効率がバルクとは全く異なる場合があり、研究対象として興味深い。このようなナノ材料を利用する際には、粒子形状によって光学特性が異なることに注意を払う必要がある。既存の材料においても、クラックや厚みなどの構造のパラメータを変えながらの光散乱スペクトル測定を行い、物性と構造との関係についての基礎データを取得すると、これまで集合体としてのみ測定されてきた材料の個々の微小構造について、構造と電子状態の関係について系統的にデータを取得することができて、材料設計に新たな切り口が生まれる。

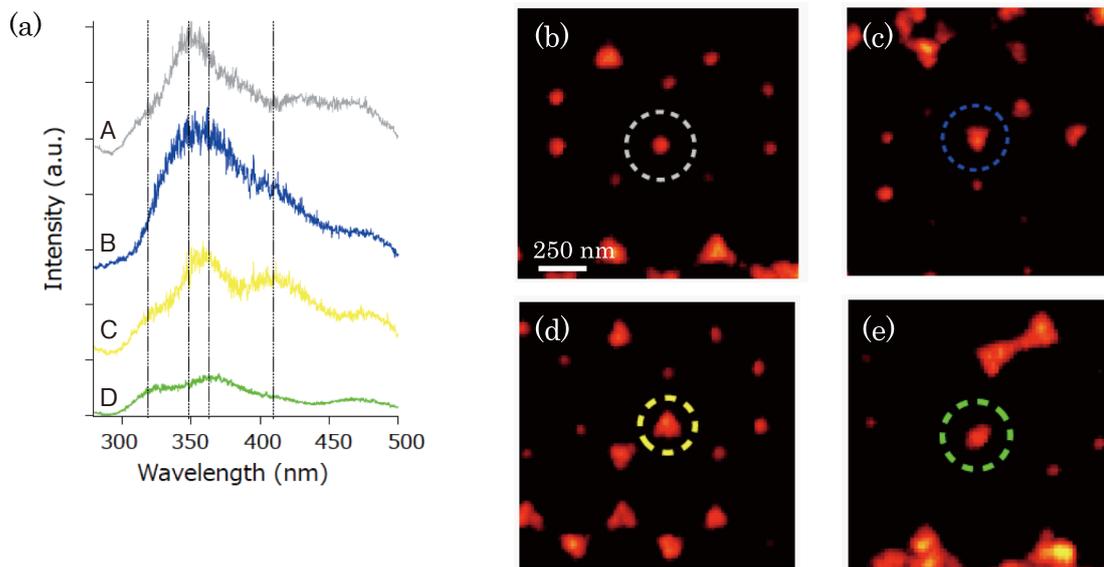


図3 アルミニウムナノ構造の UVB-UVC 領域の光散乱スペクトル (a) と対応する AFM 画像、(b) スペクトル A に対応するナノ粒子、(c) スペクトル B、(d) スペクトル C、(e) スペクトル D

## 4.2 紫外プラズモニクスとコスメトロジー

本研究では、測定対象としてUVB-UVC域でプラズモニック効果を有するアルミニウムナノ粒子を用いた。プラズモニクスは近年まで、可視光の波長域に限定されており、紫外光を用いたプラズモニクスは未開拓であった。その理由として、可視光域において安定で良好な金属性を示していた自由電子金属（主に金または銀）が紫外光に対して金属性を示さないため、用いる材料を再考する必要があることが挙げられる。アルミニウムは、化学的に安定で300nm以下の深紫外域で良好な金属製を示すため<sup>1)</sup>、金や銀にかわって紫外プラズモニクスの材料として用いることができる。近年いくつかの研究グループにより、アルミニウムのLSPR特性についての研究が行われており、これまで報告されている共鳴波長ピークは可視域から~240nm程度となっている<sup>8-11)</sup>。LSPRにおいて自由電子媒体である金属の構造を変化させると、結合効率と周波数が変化するため、結合させたい光の波長に共鳴する構造を設計することが求められている。波数ベクトル整合の条件から、媒体となる金属構造は光の波長よりも十分に小さいことが要求されるため、深紫外域においては100nmを下回る金属ナノ構造を作製することが必要である。サイズのみならず構造の対称性によってもLSPRは変調を受ける。例えばアスペクト比を変化させればLSPRの波長変換を行うことができる。ナノ構造の幅を一定にして高さを変化させると、LSPR波長が顕著に青色シフトすることが著者らによって観測されている<sup>8)</sup>。このように、構造を変化させるだけで光の吸収や散乱を制御できるアルミニウムは、紫外機能性材料として期待されている。ここで作製したアルミニウムナノ構造で構成されたフィルムは、可視光で観察するとほぼ透明な薄膜である。紫外光と相互作用する物質は非常に多く存在するが、可視域で透明性を保持したまま紫外光を吸収する物質は限られている。可視における透明性と紫外光との強い相互作用という特性は、有効な紫外遮光材料としてサングラスや日焼け止め等への利用が見込まれる。表面物性に限らず、紫外光の吸収域には、DNAやタンパク質等の生体を構成する分子が含まれるため、紫外線が生物に有害な影響を与えることが知られているが皮膚表面における紫外線の影響を測定するためには、顕微鏡によるミクロスコピックな観察が有効である。今後は皮膚表面を対象にした観察に、本顕微鏡を応用したい。

## 5. 総括

誘電率測定を簡便に行う市販の装置として、220nm付近から近赤外領域までをカバーする紫外可視吸光度計が存在する。しかしこの装置は、大凡1cm四方の領域に広く光を照射するために、試料の空間的な分布を測定することができない。一般的に均質であるとされる試料において

も、高い空間分解能で観察すると不均一な構造が存在し、これらの微細構造が物性と深く関係していることが明らかになる場合がある。誘電率の空間分布を測定するために、暗視野顕微鏡下で散乱分光測定が行われている。この測定法は可視域では大きな成功を納めた。しかしこれらの暗視野顕微鏡システムが許容する波長は350nm以上の可視域に限られており、紫外光には対応していない。紫外光を導入することのできる顕微鏡システムは実験室レベルで存在するが、色収差等の問題からこれまでの用途は単色光源であるレーザー分光に限られ、白色光源を用いた分光測定は行われていない。従って紫外光に対応しながら、顕微鏡下で誘電率分布測定を行うことのできる装置はまだまだ未開拓であった。本研究では、紫外可視吸光度計に空間分解能を持たせ、簡便に微小領域の分光を実現する装置を作製した。本装置は、紫外域の白色光源を顕微鏡に導入して分光測定する挑戦的な試みで、材料の誘電率に立脚した感度の高い測定と、レーザー分光に比べてランプ光源によるダメージの小さい測定を実現した。また紫外光に固有の電子状態に関するユニークな情報を得ることができると特徴である。

作製した装置を用いて、紫外プラズモニクス材料として期待されているアルミニウムを対象にUVB-UVC領域の光学特性を観測した。作製したナノ粒子はすべてアルミニウムという同じ素材で構成されているが、形状のちがいにによって異なる光学的性質をもっていることがわかった。集合的な粒子の情報は、既存の紫外可視吸収スペクトルから得ることができるが、個々の粒子の個性を見ることは本研究で開発した顕微鏡で初めて明らかにすることができた。本顕微鏡の開発は、紫外光遮光材料としてのプラズモニクスの可能性を広げ、コスメトロジーへの応用を拓くと考えることができる。

### (参考文献)

- 1) Palik E. D.: Handbook of Optical Constants of Solids: Academic Press, San Diego (1991).
- 2) Kawata S.: Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Topics in Applied Physics 81, Springer, Berlin (2001).
- 3) Stewart M. E., Anderton C. R., Thompson L. B., Maria J., Gray S. K., Roger J. A., Nuzzo R. : Nanostructured Plasmonic Sensors., Chem. Rev., 108, 494-521 (2008).
- 4) Zhang X., Chen Y. L., Liu R. S., Tsai D. P. : Plasmonic photocatalysis, Rep. Prog. Phys. 76, 046401 (2013).
- 5) Saito Y., Verma P. : Imaging and spectroscopy through plasmonic nano-probe, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 46, 20101 (2009).

- 6) Chan G. H., Zhao J., Schatz G. C., Van Duyne R. P. : Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Aluminum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13958-13963 (2008).
- 7) Taguchi A., Saito Y., Watanabe K., Song Y., Kawata S. : Tailoring plasmon resonances in the deep-ultraviolet by size-tunable fabrication of aluminum nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 101, 081110, (2012).
- 8) 齊藤結花, 本田光裕, 渡邊晃一, 田口敦清, 宋怡健, 河田聡 : 深紫外光増感作用を目的としたアルミニウムナノ構造のデザイン~高さ制御によるプラズモン共鳴の短波長シフトの観察, *本金属学会誌* 77, 27-31 (2013).
- 9) Jha S. K., Ahmed Z., Agio M., Ekinici Y., Löffler J. F. : Deep-UV surface-enhanced resonance Raman scattering of adenine on aluminum nanoparticle arrays, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1966 - 1969 (2012).
- 10) Ekinici Y., Solak H. H., Löffler J.F. : Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods, *J. Appl. Phys.* 104, 083107, (2008).
- 11) Honda M., Kumamoto Y., Taguchi A., Saito Y., Kawata S. : Plasmon-enhanced UV photocatalysis, *Appl. Phys. Lett.* in press