BUNSEKI KAGAKU Vol. 57, No. 10, pp. 801–810 (2008) © 2008 The Japan Society for Analytical Chemistry

金ナノ粒子のレーザー誘起固定化技術と分析科学への応用展開

山田 淳 1.2

チオールで保護した金ナノ粒子をシクロヘキサン中に分散し,パルスレーザー光を照射すると,表面チオ ール分子の脱離に伴う粒子の凝集と融合が容易に進行することが分かった.また,その過程でレーザー光の パターン形状に対応した金ナノ粒子の基板への固定現象が起こることが分かった.この現象を金ナノ粒子の 新しい固定化技術として確立すべく,分光学的に解析するとともに,基板表面の影響について検討し,固定 粒子を制御するための条件を探った.固定粒子の量やサイズは,表面チオール分子の一部をジチオールで置 換するだけで劇的に変化した.また,レーザー光の波長や強度にも依存していた.一方,ガラス基板やメン ブランフィルターへのパターン固定化を行い,固定粒子を触媒核とする無電解めっき,固定粒子の局在プラ ズモン共鳴に基づく表面増強振動分光や表面プラズモン共鳴センシングへの応用展開を図った.

1緒 言

サイズが数 nm ~ 数十 nm の金ナノ粒子は、可視~近赤 外域に表面プラズモン共鳴(surface plasmon resonance, SPR) に基づくプラズモン (SP) 吸収バンドを持つ. その ため鮮やかな色(主にワインレッド)を呈する.形状や会 合状態が異なると SPR 条件が変化するので、色調も変化 する.金ナノ粒子がステンドグラスなどの色材としても用 いられているのは、このような鮮やかな"色"の性質を利 用しているのである. また, SPR は入射光電場をナノ粒子 表面に局在化させ、局所的に著しく増強されたプラズモン 電場を誘発する.これにより、光の回折限界を打ち破る革 新的な光応用技術が展開できる. そのため金ナノ粒子は. 従来より知られている触媒¹⁾としての利用をはじめ、非線 形光学材料²⁾,表面増強ラマン散乱 (surface-enhanced raman scattering, SERS) $\forall \not \lor \forall \neg \neg \neg$, DNA $\forall \not \lor \forall \neg \neg \neg$. 局在プラズモン共鳴 (localized plasmon resonance, LPR) センサー¹⁰⁾¹¹⁾などへの応用展開が活発化している.近年で は、棒状の金ナノ粒子(金ナノロッド)¹²⁾も開発され、球 状ナノ粒子よりも大きなスペクトルシフトを示すなど、優 れた分光学的応用が報告されている¹³⁾¹⁴⁾.

このように,金ナノ粒子の応用展開が急速に広がってい るが,いずれの場合も金ナノ粒子のサイズや形状を制御す るだけでなく,各種基材への固定化技術の開発が重要な課 題である.固定化技術については,最も広く用いられてい る蒸着(スパッタ)法以外に浸漬法¹⁵⁾¹⁶⁾があるが,前者は 真空操作が必要であり、後者は基板の表面化学修飾のみな らず長時間を要する.近年著者らは、パルスレーザーによ る光固定化技術を開発した¹⁷⁾¹⁸⁾.この方法は以下のような 特徴を有する.

- 1) コロイド溶液中で行うもので、真空機器が不要である.
- 2) 金ナノ粒子の SP バンドを励起するもので, 基本的 には金ナノ粒子の光反応である.
- 3) 光照射部分のみに固定される.
- ガラス管の内壁など、光が届くところであれば、固 定が進行する.

そこで本稿では、このような特長を有するレーザー固定 化法に関する研究成果を中心に報告する.

2 レーザー誘起形態変化

金ナノ粒子の光励起に基づく光化学的反応についても多 くの検討がなされている.紫外線照射による水中での金ナ ノ粒子の凝集はその典型例である^{19)~21)}.また,SPバンド の励起からフォノンへの失活に至る光反応プロセスが高速 の時間分解分光測定によって明らかにされており,パルス レーザー光の照射による粒子の形状変化や表面修飾剤の脱 離などのダイナミクスが報告されている^{22)~24)}.いずれに せよ,溶媒中での分散安定性が劇的に変化するような条件 設定がポイントであることを考慮し,低極性溶媒に分散す る金ナノ粒子を原材料として用いることとした.また,こ のような金ナノ粒子を用いることで、レーザー光照射によ る固定現象が効率よく進行することを確認した.

低極性溶媒に分散する金ナノ粒子として、ドデカンチオ ール(DT)で表面修飾された金ナノ粒子(DT-Au)を用 いた.DT-Auはシクロヘキサンやトルエンなどの低極性

¹九州大学大学院工学研究院応用化学部門: 819-0395 福岡県福 岡市西区元岡 744

²九州大学未来化学創造センター: 819-0395 福岡県福岡市西区 元岡 744

溶媒中に分散させることができ,凝集も著しく抑制される. DT-Auは,文献²⁵⁾に従い,トルエン中で塩化金酸の化 学還元により調製した.

まず、DT-Auに対するレーザー照射実験から検討を始 めた. シクロヘキサンに分散した DT-Au のコロイド溶液 を1 cm 角セルに入れ、撹拌しながらパルス Nd-YAG レー ザーの基本波 (1064 nm, 5~7 ns, 10 Hz, 350 mJ/pulse) を照射した. 溶液の吸収スペクトル変化を Fig. 1 に示す²⁶⁾. 照射前には、金ナノ粒子のサイズが小さく (3.2 ± 0.9 nm), SP バンドはほとんど見られないが、コロイド溶液は照射 波長(1064 nm)域にわずかに吸収を持つ. おそらく, 凝 集体がごく少量生成しているものと推察される. 照射に伴 い 520~550 nm に明瞭な SP バンドが現れるようになり, 照射時間とともに急激に増大した。また、長波長側のブロ ードな吸収も大きくなった. これらの結果は、照射時間に 伴い粒子の成長や凝集体の形成が急速に進行することを示 唆している。40分後には長波長側のブロードな吸収が更 に大きくなり、その後わずか5分後には、粒子の凝集を示 す全波長域にわたってブロードな吸収スペクトルへと劇的



Fig. 1 Absorption spectra of DT-passivated gold nanoparticles in cyclohexane (0.25 mg/mL) before (a) and after 10 (b), 20 (c), 30 (d), 40 (d), and 45 min (e) of irradiation by 1064 nm laser light (350 mJ/pulse, 5 \sim 7 ns, 10 Hz)

に変化した. 試料溶液での粒子の変化を調べるため、透過 型電子顕微鏡(TEM)観察も行った(Fig. 2). 図から明 らかなように、照射前の平均粒径は 3.2 ± 0.9 nm である が(Fig. 2A), 20分照射後には成長した粒子が所々に見 られる (Fig. 2B). 40 分照射後には 100 nm を超える粒子 へと急成長し(Fig. 2C), 45 分後には 200 nm 以上の巨大 粒子へと成長した(Fig. 2D). 照射後の粒子はいずれもき れいな球形であることから、Fig. 3のような成長機構が考 えられる. すなわち, レーザー光により表面の DT 分子が 一部脱離する.DT分子が脱離した表面は親水的となり, 低極性シクロヘキサン中では熱力学的に不安定であるた め、凝集が起こる、凝集体はサイズが大きくなるので、 SP バンドが増大し、光を吸収しやすくなる. そのため光 吸収による加熱による融合が起こる. このような一連の光 反応が繰り返されることにより、粒子は加速度的に成長す るものと考えられる.

類似した現象は、532 nm のレーザー光も用いても観測 された.しかし、この波長は SP バンドに近いため、金ナ ノ粒子凝集体が効率よく光を吸収し、爆蝕(アブレーショ ン)による断片化(フラグメンテーション)が起こりやす くなる.また532 nm での励起では、成長反応も短時間で 進行するが、凝集による沈殿も早く進行するので、融合に より粒子を成長させる場合にはレーザー光強度を厳密に調 整することが必要であることが分かった.

3 レーザー誘起固定化

3.1 光固定化現象

粒子サイズの成長に付随して、用いた石英セルの内壁に 金ナノ粒子が固定化されることを見いだした¹⁷⁾¹⁸⁾. そこで この現象を積極的に応用するため、セルの内壁にガラス基 板を固定し、これに固定することを試みた(Fig. 4A). こ の現象はレーザー光が照射された部分でのみ進行した. ま ず、親水処理を施したガラス基板を平均粒径 7.5 ± 5.0 nm の DT-Au シクロヘキサン溶液に浸漬し、マスクを介して Nd-YAG レーザーの 2 倍波(532 nm, 65 mJ/pulse, 10 Hz,



Fig. 2 TEM images of the colloidal solution of DT-passivated gold nanoparticles before (A) after irradiation for 20 (B), 40 (C), and 45 min (D)

Laser irradiation condition : see Fig. 1.

総合論文



Fig. 3 Schematic illustration of aggregation (coagulation) and fusion of DT-passivated gold nanoparticles in cyclohexane



Fig. 4 (A) Experimental geometry of laser-induced deposition

Macroscopic (B) and SEM (C) images of the deposited gold nanoparticles on the glass plate.

30 s)を照射すると、ガラス基板表面に金ナノ粒子がフォ トマスクのパターン形状に対応して固定化した(Fig. 4B). 写真で色の濃いところが金ナノ粒子の固定された領域であ り、その一部を走査型電子顕微鏡(SEM)観察した結果が Fig. 4Cである。用いた DT-Auの平均粒径が7.5±5.0 nm であるのに対し、固定されている金ナノ粒子には粒径が数 十 nm のものも多く見られる。このことは、レーザー光に よる粒子の凝集・融合に伴い、溶液中で分散安定性を失っ た粒子が基板表面に固定されるということを示唆してい る.

被固定基板として、レーザー光を透過するポリエチレン テレフタレートやポリメチルメタクリレートのフィルムに ついても検討したところ、ガラス基板に比べて効率はよく ないものの金ナノ粒子の固定が確認された.一方、レーザ ー光を透過しないシリコン基板の場合には、Fig. 4Aに示 しているレーザー光の入射方向とは逆方向からレーザー光 を照射したところ、わずかではあるが金ナノ粒子の固定が 認められた.いずれの場合にも、固定部位はレーザー光の パターン形状に対応していることから、固定はガラス基板 に特有の現象ではないことが分かった.以上の結果から、 金ナノ粒子の基材表面への固定は、粒子の分散安定性の減 少、すなわち、分散安定剤である DT 分子が金表面から脱 離することが重要な役割を果たしていることが示唆され る.

3・2 赤外吸収(IR)法による検討

レーザー誘起固定化の過程で金ナノ粒子表面の DT 分子 が脱離していることを確認するために, Fig. 4A の手法で DT-Au を CaF₂ 基板に固定した²⁷⁾. そのときの SEM 写真を Fig. 5A に示す. SEM 観察から, CaF₂ 基板に固定された



Fig. 5 (A) SEM image of deposited gold nanoparticles on CaF₂ plate. (B) Schematic illustration for a series of IR measurements ; (a) DT-Au in KBr pellet ; (b) deposition on CaF₂ plate ; (c) subsequent immersion into cyclohexane solution of DT (1 mM); (d) subsequent laser irradiation in cyclohexane ; (e) subsequent immersion in cyclohexane solution of DT. (C) IR spectra for the series of deposition steps (a) ~ (e) shown in (B)

粒子は孤立した球形粒子で存在していることが分かる. その後, Fig. 5B に示す手順で処理を行い,金ナノ粒子表面の DT 分子の IR スペクトルを測定した. すなわち,金ナ

ノ粒子を固定した CaF₂ 基板 (B-b) を DT 1 mM を含むシ クロヘキサン溶液に浸漬し,金ナノ粒子表面を DT で再修 飾した (B-c).洗浄後,シクロヘキサンに浸漬した状態で 532 nm のレーザー光 (33 mJ/pulse, 2 min)を照射した (B-d). その後,この基板を再度 DT 1 mM を含むシクロ ヘキサン溶液に浸漬した (B-e).それぞれの処理における フーリエ変換 (FT)-IR スペクトルを Fig. 5C に示す.金ナ ノ粒子表面に吸着した DT 分子のマクロな面積密度は単分 子層以下であると考えられる.しかしながら,いずれの場 合も良い S/Nでメチレン (-CH₂)の対称 (ν_s)及び非対 称 (ν_a)の伸縮振動に由来する振動バンドを観察すること ができた.この結果は,金のナノ粒子による赤外吸収に対 する表面増強効果に由来すると考えられる.CH₂伸縮振 動のピーク位置は分子のパッキング状態のプローブとして 利用できることが知られている^{28)~30)}.

KBr 中で測定した DT-Au (B-a) の IR スペクトル (C-a) では、CH,逆対称伸縮振動が2922 cm⁻¹に観測される. このバンドは、レーザー固定した基板(B-b)では 2923 cm⁻¹に観測され (C-b), 結晶状態の DT (2919 cm⁻¹)³⁰⁾ と比較して高波数側に現れている. このことから、レーザ ー固定した基板では、DT は比較的疎なパッキングをして いることが推察される. レーザー固定した基板を DT 溶液 に浸漬すると(B-c), このバンドは 2920 cm⁻¹ にシフトし た(C-c). DT 溶液に浸漬しても金ナノ粒子のサイズは変 化しないので、上記の低波数シフトは、金ナノ粒子表面で DT 分子が密にパッキングして結晶状態に近くなったこと によると考えられる. 更にシクロヘキサン中でレーザー照 射すると(B-d),このバンドは高波数側に大きくシフトし (C-d: 2925 cm⁻¹), 粒子表面のメチレン鎖が液体 (2924 cm^{-1})³⁰⁾に近いランダムな状態に変化したことが分かる. レーザー照射後の基板を再度 DT 溶液に浸漬すると (B-e), バンドは 2920 cm⁻¹ に戻った (C-e). これらの結 果は、粒子表面の DT 分子がレーザー光照射によって粒子 表面から脱離することを示している. Fig. 5B に、粒子表 面にある DT 分子のパッキング状態の変化を模式的に示し ている.フェムト秒パルスレーザー光の照射による実験で は, 脱離した DT 分子は, マイクロ秒オーダーで粒子表面 に再吸着することが報告されている³¹⁾.しかし、著者らの 実験のように、比較的高強度なナノ秒のパルスレーザー光 を照射すると、粒子表面から不可逆に失われる DT 分子が 存在すると考えられる. また、レーザー光を照射した基板 の吸収スペクトルを測定すると、プラズモンバンドがかな り減少しており、金ナノ粒子が脱離することが分かった. すなわち, Fig. 5の C-d と C-e のスペクトル強度が弱いの は、金ナノ粒子自身が基板表面から脱離することによるも のと考えられる.

以上の結果から、レーザー光照射は、溶液中の DT-Au



Fig. 6 Absorption spectra of modified glass plates after deposition experiments

Reagents for surface modification : (a) MPS ; (b) none (hydrophilic); (c) FPS ; (d) ODS. Deposition condition : initial gold nanoparticles ; 4.0 ± 1.7 nm, 0.5 mg/mL. Laser condition : 532 nm, 83 mJ/cm⁻², 10 Hz, 30 s

の基板表面への固定化と基板表面からの脱離を同時に引き 起こすことが明らかになった. Fig. 5A の SEM 写真にお いても、クレーター状の構造が認められ、固定金ナノ粒子 の爆蝕(フラグメンテーション)による熱的効果により脱 離が起こっていることが強く示唆される.

3・3 ガラス表面の効果

金ナノ粒子がガラス基板に固定される際、両者にどのよ うな相互作用が働くのかを検討するために、ガラス基板の 表面を幾つかのシランカップリング剤で修飾し、光固定の 程度を比較した¹⁸⁾. シランカップリング剤として, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS), dimethyloctadecylchlorosilane (ODS), dimethoxymethyl-3,3,3-trifluoropropylsilane (FPS) を用いた. 表面修飾したこれらのガラス 基板にレーザー光 (532 nm, 83 mJ/pulse, 10 Hz, 30 s) を照射し、DT-Auを光固定した.吸収スペクトルを Fig. 6 に示す. 図から明らかなように, MPS 修飾ガラス (a) の ほうが未修飾ガラス(親水化処理:b)よりも DT-Au が多 く固定されることが分かった.これは、MPSの末端チオ ール基がガラス表面への固定を助長していることを示して いる. それに対し, FPS (c) や ODS (d) で修飾したガラ ス基板では固定化が抑制され、ODS で最も固定が抑制さ れた. これらの結果は、IR スペクトルの結果と一致する. すなわち、レーザー光固定化において、コロイド溶液中で DT-AuのDT分子は一部脱離する. 脱離した部分は親水的 であり、シクロヘキサン中では熱力学的に不安定である.

そのため、脱離した部分どうしで金ナノ粒子の凝集が起こ るか、あるいは新水性ガラス表面に固定する.ガラス表面 が疎水性アルキル鎖で修飾されていると、電子的にも立体 的にも固定が起こりにくくなると言える.このことは、 3・1 で述べたように、高分子フィルムへの固定の効率がガ ラス基板に比べて低いことと対応している.

3・4 表面修飾剤の影響

光固定化は、コロイド溶液中での光照射により、金ナノ 粒子表面から DT 分子が一部脱離することに起因している ことが明らかとなった.このことは、金ナノ粒子の表面保 護剤も光固定化に影響を及ぼすことを示唆するもので、表 面保護剤により光固定化の速度を促進させることも可能に なると予想される.そこで、DT-AuのDT分子の一部を1,6-ヘキサンジチオール(HD)に置換することで金ナノ粒子 の光反応性(光凝集性)がどのように変化するかを検討し た³²⁾³³⁾.平均粒径 2.2 ± 0.5 nm の DT-Au を、DT:HD = 9:1(総濃度1mM)のシクロヘキサン溶液に分散させ、 粒子表面のDTの一部をHDに置換した {(DT+HD)-Au と略す}.置換操作後の粒子の平均粒径は 2.7 ± 0.5 nm で あり、ほぼ同じと判断してよい.これらのナノ粒子は共に 分散安定性に優れ、コロイド溶液として5か月間保管して も吸収スペクトル変化はほとんど認められなかった.

まず、これらのコロイド溶液にレーザー光を照射し、光 融合反応を比較した、その結果、いずれの波長、強度にお いても、(DT+HD)-Auのほうが融合反応を著しく加速す ることが分かった. このことは、HD 分子の末端チオール 基が金ナノ粒子どうしの凝集に関与していることを示唆す る. 次に, 532 nm のレーザー光 (33 mJ/pulse, 2 min) を用いて固定化実験を行った.固定化の程度は基板の吸収 スペクトル法,質量分析(MS)法, SEM 観察により調べ た. 固定された金の量を MS 法で測定した結果, (DT+ HD)-Au では1分以内に固定化が50% 程度進行するのに 対し、DT-Au ではこの時間で固定化がほとんど起こらな いことが分かった. 10 分後では, (DT+HD)-Au の固定量 はDT-Auの2.5倍であった. すなわち、DT-AuのDTの 一部を HD に置換することにより、ガラス基板への粒子 の固定量が大きく増加するとともに、固定に必要な時間も 著しく短縮されることが分かった.

(DT+HD)-Auにおいて,HD分子の末端チオール基が 金表面に両方吸着しているのか片方のみ吸着しているかは 確定できないが,HDが10%程度存在することにより, レーザー光照射による不安定化,凝集,融合の一連の反応 が促進される.その結果,ガラス表面への固定速度も固定 量も増大するものと考えられる.レーザー光照射時間が1 分と10分の場合について,固定された金粒子のSEM 観 察を行った.結果をFig.7に示す.DT-Auの場合には平 806



Fig. 7 SEM images and size distributions of deposited gold nanoparticles : (A, B), DT-Au ; (C, D), (DT + HD)-Au under different irradiation times

Laser irradiation condition : 532 nm, 33 mJ/pulse, 10 Hz, 1 min (A, C), 10 min (B, D)



Fig. 8 (A) Macroscopic photograph and (B) SEM image of laser-irradiated PTFE membrane filter

均粒径がそれぞれ 11 ± 5 nm (A) と 24 ± 12 nm (B) で あり,初期粒子に比べて 1 桁大きな粒子が固定されてい る.一方,(DT+HD)-Au では著しい変化が認められた. すなわち,1分間の照射で平均粒径 26 ± 8 nm の微粒子が 比較的均一に分散した状態で固定されている(C).それ に対し,10分間の照射では,平均粒径 460 ± 100 nm の巨 大粒子が二次的に凝集した状態で固定されていることが分 かる(D).固定用の初期粒子が 2.7 ± 0.5 nm であるから, 10分間の照射で 200 倍近いサイズにまで成長したことに なる.このように,HD の部分置換は,金ナノ粒子の光反 応,光固定化挙動を劇的に変化させることが分かった.

4 分析科学への応用展開

4·1 表面增强赤外吸光分析

金ナノ粒子は化学還元以外に光還元によっても生成する ことが知られているので,著者らは目的に応じて使い分け ている.ここでは,poly(tetafluoroethylene)(PTFE)メ ンブランフィルターへの金ナノ粒子の固定化を,光還元に よる方法で行った³⁴⁾.

ガラスセルに塩化金酸の 2-プロパノール溶液 (1 mg/mL) を入れ、PTFE メンブランフィルターを浸漬した、これに レーザー光 (532 nm, 26 及び 35 mJ/pulse, 6~8 ns, 10 Hz, ~0.4 cm²) を5分間照射すると, パルスレーザー光 を照射した部位のみが赤みがかった色に変色し、金ナノ粒 子の固定が確認された (Fig. 8A). SEM 観察 (Fig. 8B) により金ナノ粒子の存在も確認できた. このフィルターを 表面增強赤外吸収(surface-enhanced infrared absorption, SEIRA)分光用の基材として用いた。測定試料には、金に 対して高い吸着性を示すチオール基をもつL-cysteine (Cys) を用いた. Cys のメタノール溶液(100 µM)を金ナノ粒子 が固定された部位に 10 µL ずつ滴下し、滴下量に対応する 濃度のCysが測定部位の中に吸着されるようにした. PTFE メンブランフィルターに 6 nmol の Cys をキャスト した際の IR スペクトルを Fig. 9A に示す. (a) は未処理 のフィルター, (b) は 26 mJ/pulse, (c) は 35 mJ/pulse のパルスレーザー光を用いて金ナノ粒子を固定したときの スペクトルである. 1640 cm⁻¹に観測されるピークは Cys のC=O伸縮振動に由来する. Cysのキャスト量とC=O 伸縮振動の信号強度との関係を Fig. 9B に示す.いずれの 試料においても,C=O の信号強度は Cys のキャスト量に ほぼ比例して増加した.なかでも、26 mJ/pulse のパルス レーザー光で金ナノ粒子を固定した場合(B-b)には、他 の2つのサンプルに比較して約2倍の信号強度が得られ た.このような信号強度の増強は、金ナノ粒子による表面 増強効果に由来していると考えられる. また, 35 mJ/pulse のパルスレーザー光で金ナノ粒子を固定した場合(c) に は、26 mJ/pulse で作製した場合(B)と比較して多くの 金ナノ粒子が固定されているにもかかわらず、ほとんど表 総合論文



Fig. 9 (A) IR spectra of the PTFE membrane filters after casting 6 nmol of cysteine. (B) Relationships between signal intensities of C=O band (1640 cm⁻¹) and concentrations of cysteine

Deposition condition of gold nanoparticles : (a) 26 ; (b) 35 mJ/pulse, irradiation time, 5 min ; (c) membrane filter without gold nanoparticles

面増強効果が認められなかった(B-c).強い表面増強効果 は、金ナノ粒子の凝集体から得られる傾向にあることが知 られている⁷⁾⁸⁾.以上の結果から、35 mJ/pulseの場合に比 べて 25 mJ/pulse のパルスレーザー光を用いた場合に、大 きな表面増強効果を発現する金ナノ粒子凝集体をより多く 形成できるものと考えられる.

4・2 無電解めっきへの展開

無電解めっきを行う場合,一般に触媒として機能する金 属の微粒子(クラスター)を被めっき材料の表面に固定す る.金微粒子も無電解めっき用触媒として機能することが 知られているので,ここでは、レーザー固定した金ナノ粒 子を用いた無電解めっきについて検討した³⁵⁾.

まず、ガラスキャピラリー(内径~0.5 mm)に DT-Au のシクロヘキサン溶液を浸透圧で注入した.キャピラリー をゆっくり回しながら、外側からレーザー光(532 nm, 6 ~8 ns, 30~40 mJ/pulse, 10 Hz)を20秒間照射した. その後、コロイド溶液を除去し、水洗した後、硫酸銅を含 む無電解めっき溶液を浸透圧で注入した.30分間放置し



Fig. 10 (A) Macroscopic photograph of the glass tube after electroless copper plating of the gold-nanoparticle-deposited region. (B) Macroscopic (a, c) and SEM (b, d) images of PTFE membrane filters before (a, b) and after (b, d) electroless copper plating of the gold-nanoparticle-deposited region

た後、めっき溶液を除去し、水洗した後の写真を Fig. 10A に示す.レーザー照射した部分のみ茶色に変色しているこ とから、銅がめっきされていることが分かる.このように、 ガラス管の内壁に、位置選択的にめっきする技術は報告例 がない.マイクロリアクターにおける電極の作製など、微 小空間めっき技術としての利用が期待できる.

一方、メンブランフィルターについても銅めっき処理を 検討した. メンブランフィルター |poly(vinylidene difluoride), VVLP, ポアサイズ, 0.1 µm;厚さ, 125 µm を DT-Au コロイド溶液に浸漬すると、半透明の状態になっ た. これに上記と同様の条件でレーザー光を 30 秒照射し た後,30分間無電解めっき処理を行った。めっき前のレ ーザー照射部位(Fig. 10B-a: ハート形の部分)はピンク 色であり、金ナノ粒子が固定されていることを示す. 更に SEM 観察を行うと、多孔質繊維構造の内部にも粒子が固 定されていることが分かる (Fig. 10 B-b). 一方, めっき 処理後には赤銅色に変化したことから、めっき反応が起こ っていることが分かる (Fig. 10B-c). 更に SEM 写真観察 すると (Fig. 10B-d), フィルターの繊維全面にわたって 銅めっき膜に覆われている様子が分かる.赤銅色に変化し ている部分の伝導度は1.6 kΩ/square であった. すなわち, この方法を用いれば、非伝導性基材の一部を選択的かつパ ターン状に伝導性を付与することができる.

BUNSEKI KAGAKU



Fig. 11 Illustrated outlines of (A) surface plasmon resonance and (B) localized plasmon resonance

4・3 LPR センシング

金属薄膜を用いる SPR センサーは、既に多くの機種が 市販されており、分析科学分野でも重要なツールとして広 く用いられている.基本原理は、プリズムを介して光を入 射させ、金属薄膜を通して表面に発生するエバネッセント 光による伝搬型の表面プラズモン共鳴(SPR)を用いると いうものである(Fig. 11A).通常は単一波長の光源が用 いられるので、入射角は固定される.この方法では金属薄 膜の表面が検出部となるので、目的に応じた表面化学修飾 が必要となる.したがって、検出部の交換がめんどうであ るというところがこの方法の問題点である.

本稿で述べているように、金ナノ粒子の三次元表面で起 こる局在型の表面プラズモン共鳴(LPR: Fig. 11B)は, 通常の透過吸収スペクトル(散乱が含まれるのでより正確 には減光スペクトル)として観測される、すなわち、周囲 媒体の屈折率変化をプラズモンバンドのピークシフトやブ ロード化で検出できる.したがって、金・銀ナノ粒子を固 定した基板が LPR センシグに利用できれば、市販の分光 光度計を用いることができるし、基板(すなわち検出部) の交換も容易である. そこで、本稿で述べたレーザー誘起 固定化により形成した金ナノ粒子固定基板について、LPR センシングへの応用について検討した³⁶⁾. レーザー誘起固 定化においては、初期粒子を大きくし、レーザー強度を下 げるほうが固定粒子のサイズ分布が狭く、プラズモンバン ドの広がりが狭くなる. そこで, 平均粒径約 20 nm の DT-Au を初期粒子とし、シクロヘキサン中でレーザー光(532 nm. 6~8 ns, 10 mJ/pulse, 10 Hz)を5分間照射して DT-Au 固 定ガラス基板を作製した. SEM 写真(Fig. 12A)より, 固 定粒子の平均粒径は 10 ± 7.7 nm であった. 初期粒子が大 きい(20 nm)場合には、レーザー光を効率よく吸収する ので、コロイド溶液中で断片化が起こりやすくなる. その ため初期粒子に比べて小さく, DT 分子が一部脱離した不 安定な微粒子が生成し、これが固定されるものと考えられ



Fig. 12 (A) SEM image and (B) absorption spectra in air (a) and chloroform (b) of the laser-deposited gold nanoparticles on the glass plate

Laser deposition condition : 532 nm, 10 mJ/pulse, 10 Hz, 5 min. Initial particles : ${\sim}20$ nm

る. 固定基板の空気中と水中での吸収スペクトルを Fig. 12B に示すが、プラズモンバンドはシャープである.水、メタ ノール、クロロホルム中におけるピーク波長は 539, 542, 551 nm で、屈折率の増加に伴い長波長側にシフトした. この結果は、レーザー固定した基板が、透過方式の吸収ス ペクトル測定に基づく透過方式の LPR センサーとして機 能することを示すものである.

5 結 言

サイズが数 nm ~ 数十 nm の金ナノ粒子は,可視光とカ ップリングして光エネルギーを局在プラズモンに変換す る.このような金ナノ粒子の光学特性を分析化学的に活用 した例は多く,会合に基づく色調変化を利用する DNA セ ンシングなどがある⁸⁾⁹⁾.しかし,本稿のように,レーザ ー光のような強い光によって金ナノ粒子の化学反応や形態 変化を積極的に起こし,それを固定化技術等の実用性を志 向した応用へと展開した例はない.本稿では,レーザー照 射で誘起される融合反応や表面反応に基づく固定化現象を 詳しく解析するとともに,各種センシングや無電解めっき への応用など,分析科学分野への応用展開について報告し た.LPR を分析分野や触媒として利用するには,金ナノ 粒子を各種基板への固定化が基本的に重要であり,layerby-layer 法³⁷⁾,表面ゾルゲル法³⁸⁾,自己組織化法³⁹⁾をなど 数多くの化学的手法が報告されている⁴⁰⁾.一方,本法は物 理過程で固定する方法である。その点では蒸着法と同じで あるが,真空装置が不要であることや,パターン固定化, ガラス内壁への固定化、溝などの三次元構造体への固定化 など、蒸着法では困難(不可能)な固定が可能であるとい う優位性を持つ、今後、本法がマイクロシステムなどへ応 用されていくことを期待する. なお、本稿で述べたような 光照射の研究は、水中においても行われている41)~43).し かし、融合の程度は低く、また光照射に付随する固定現象 も認められていないので、水中で実施する場合には工夫が 必要である.

本研究の一部は、グローバル COE プログラム「未来分子シス テム科学」、及び文部科学省「ナノテクノロジー・材料を中心と した融合振興分野研究開発」「分子情報生命科学」による支援を 受けたことを付記し、ここに謝意を表します.

文 献

- 1) 春田正毅: 触媒, 38, 196 (1996).
- 2) J. P. Novak, I. Louis, C. Brousseau, F. W. Vance, R. C. Johnson, B. I. Lemon, J. T. Hupp, D. L. Feldheim : J. Am. Chem. Soc., 122, 12029 (2000).
- 3) L. J. Yao, G. P. Pan, K. H. Xue, D. Y. Wu, B. Ren, D. M. Sun, J. Tang, X. Xu, Z. Q. Tian : Pure Appl. Chem., 72, 221 (2000).
- 4) H. Miyake, S. Ye, M. Osawa : Electrochem. Comm., 4, 973 (2002).
- 5) S. P. Mulvaney, L. He, M. J. Natan, C. D. Keating : J. Raman Spectrosc., 34, 163 (2003).
- 6) J. Hu, B. Zhao, W. Xu, Y. Fan, B. Li, Y. Ozaki : Langmuir, 18, 6839 (2002).
- 7) M. Futamata, Y. Maruyama, M. Ishikawa : Vib. Spectrosc., 30, 17 (2002).
- 8) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhuff: Nature, 382, 607 (1996).
- 9) R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin : Science, 277, 1078 (1997).
- 10) C. L. Haynes, R. P. Van Duyne : J. Phys. Chem. B, 105, 5599 (2001).
- 11) A. J. Haes, R. P. Van Duyne : J. Am. Chem. Soc., 124,
- 10596 (2002). 平田電樹: "プラズモンナノ材料の設計と応用技 12) 平田寛樹: 術",山田 淳監修, p. 44 (2006), (シーエムシー出 版).
- 13) Y. Niidome, H. Takahashi, S. Urakawa, K. Nishioka, S. Yamada : Chem. Lett., 33, 454 (2004).
- 14) M. Suzuki, Y. Niidome, N. Terasaki, K. Inoue, Y. Kuwahara, S. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys., 43, L554 (2004).
- 15) R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, M. J. Natan :

Nature, 267, 1629 (1992).

- 16) K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, M. J. Natan: Anal. Chem., 67, 735 (1995).
- 17) 特許第 3989148 号, 金属微粒子の光固定化方法 (2007).
- 18) Y. Niidome, A. Hori, H. Takahashi, Y. Goto, S. Yamada: Nano Lett., 1, 365 (2001).
- 19) H. Hasegawa, N. Satoh, K. Tsujii, K. Kimura : Z. Phys. D, 20, 325 (1991).
- 20) N. Satoh, H. Hasegawa, K. Tsujii, K. Kimura : J. Phys. Chem., 98, 2143 (1994).
- 21) Y. Takeuchi, T. Ida, K. Kimura : J. Phys. Chem. B, 101, 1322 (1997).
- 22) S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed : J. Phys. Chem. A, 103, 1165 (1999).
- 23) S. Link, M. A. El-Sayed : Int. Rev. Phys. Chem., 19, 409 (2000).
- 24) C. S. Ah, H. S. Han, K. Kim, D.-J. Jang : Pure Appl. Chem., 72, 91 (2000).
- 25) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman : J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 801.
- Y. Niidome, A. Hori, T. Sato, S. Yamada: Chem. Lett., 26) 2000, 310.
- 27) Y. Niidome, H. Hisanabe, A. Hori, S. Yamada: Anal. Sci., 17, i1185 (2001).
- 28) R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Elliger : J. Phys. Chem., 86, 5145 (1982).
- 29) R. G. Snyder, M. Maroncelli, H. L. Strauss, V. M. Hallmark : J. Phys. Chem., 90, 5623 (2986).
- 30) M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey: J. Am. Chem. Soc., 109, 3559 (1987).
- 31) S. Chen: J. Am. Chem. Soc., 122, 7420 (2000).
- 32) 高橋宏信, 新留康郎, 山田 淳: 分析化学 (Binseki Kagaku), 51, 797 (2002).
- 33) H. Takahashi, Y. Niidome, S. Yamada: Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 247, 105 (2004).
- 34) 久鍋秀幸,新留康郎,高橋宏信,山田 淳:分析化 学 (Bunseki Kagaku), 52, 661 (2003).
- 35) Y. Niidome, H. Takahashi, T. Kawasawa, A. Hori, S. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys., 42, 7640 (2003).
- 36) 本多加奈子,新留康郎,河済博文,山田 淳:分析 化学 (Bunseki Kagaku), 55, 675 (2006).
- 37) T. Arakawa, T. Akiyama, S. Yamada : Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 33, 185 (2008).
- 38) T. Arakawa, T. Kawahara, T. Akiyama, S. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys., 66, 2490 (2007).
- 39) Y. Kuwahara, T. Akiyama, S. Yamada : Thin Solid Films, 393, 273 (2001).
- 40) 山田 淳, 新留康郎: MATERIAL STAGE, 3, 12 (2004).
- 41) A. Takami, H. Yamada, K. Nakano, S. Koda : Jpn. J. Appl. Phys., 35, L781 (1996).
- 42) H. Kurita, A. Takami, S. Koda : Appl. Phys. Lett., 72, 789 (1998).
- 43) A. Takami, H. Kurita, S. Koda: J. Phys. Chem. B, 103, 1226 (1999).

810

BUNSEKI KAGAKU

Laser-Induced Deposition of Gold Nanoparticles and Its Applications to Analytical Sciences

Sunao YAMADA^{1,2}

¹ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395

² Center for Future Chemistry, Kyushu University, 744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395

(Received 17 March 2008, Accepted 8 June 2008)

Pulsed-laser irradiation of thiol-passivated gold nanoparticles in cyclohexane resulted in a rapid agglomeration and fusion of gold nanoparticles due to a partial desorption of immobilized thiol molecules. At the same time, a patterned deposition of gold nanoparticle corresponding to the shape of the laser spot was found on the surface of a substrate that was immersed into a colloidal solution. In order to extend this phenomenon to practical and analytical applications, some basic investigations, spectroscopic studies for elucidating the deposition mechanism and the effects of a surface modification of the glass plate were carried out. It was found that the quantity and size of the deposited gold nanoparticles were dramatically changed only by a partial replacement of the immobilized dodecanethiol with 1,6-hexanedithiol, and were also dependent on the wavelength and the power of the laser light. Independently, laser-induced patterned deposition was carried out onto a glass plate and a membrane filter, and subsequent electroless copper plating catalyzed by the deposited gold nanoparticles, and applications to surface plasmon resonance sensing and surface-enhanced vibrational spectrometry have been successful.

Keywords : gold nanoparticles ; laser deposition ; localized plasmon resonance ; surfaceenhanced spectroscopy ; electroless plating.