

N-34

**電解法を用いたナノ構造体の構築**  
**ポリスチレン粒子配列基板を鋳型としたボトムアップ型貴金属ナノ規則構造体の光特性**  
**Design and Electrochemical Deposition of Gold Nanoparticle**  
**-Optical properties of gold nanoparticle fabricated Colloidal Lithography-**

○渡邊優児<sup>1</sup>, 須川晃資<sup>2</sup>  
 \*Yuji Watanabe<sup>1</sup>, Kosuke Sugawa<sup>2</sup>

Abstract: Gold nanostructure, having highly-ordered spherical pores with diameters of 400 nm, were prepared utilizing electrodeposition of gold ions on the surface of ITO electrode containing polystyrene microsphere (PSMs) arrays. In this presentation, we report the detailed structures by scanning electron microscope (SEM) and their optical plasmonic properties by transparent absorption spectra.

### 1. 緒言

表面プラズモン共鳴とは、貴金属ナノ粒子およびナノ構造体に特有な光特性であり、構造体の周囲に著しく増強された局在電場を発生させる。その電場特性は金属の種類や形状によって異なり、センシングデバイスや光電変換系への応用が期待されている。現在まで種々の貴金属ナノ構造体がコロイドリソグラフィーを用いた方法で作られているものの<sup>[1][2]</sup>、その光特性の詳細については未だ明らかにはされていない。本研究では、ポリスチレン微粒子 (PSMs) 配列基板を鋳型とするコロイドリソグラフィーによって、種々の貴金属ナノ構造体を作成しその光特性について検討を行った。

### 2. 実験

Indium-Tin-Oxide 電極基板への PSMs 配列基板 (ITO/PSMs) は、以下のようにして作成した。まず、厚さ 0.7 mm の ITO 基板を縦 1.5 cm、横 3.0 cm にカットした後、過酸化水素水 (34.5 %) とアンモニア水 (28.0 %) を体積比 1:1 で混合した溶液に浸し、1 時間煮沸洗浄を行うことにより親水化処理を施した。PSMs コロイド水溶液 (Polyscience 社製 1.0%) を遠心分離 (10000 rpm 3 回) することにより洗浄した。PSMs コロイド水溶液 (30  $\mu$ L) を滴下した基板を図 1 のようにセットし、室温かつ適切な湿度下で 24 時間静置し乾燥させた<sup>[3]</sup>。

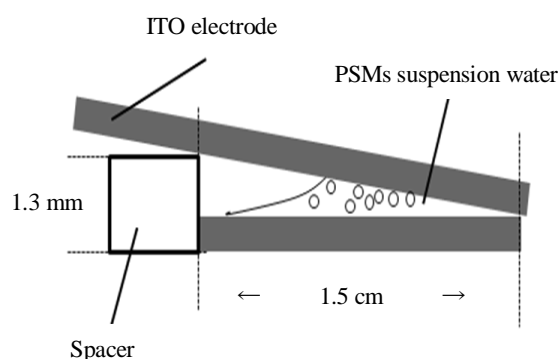


Figure 1. Schematic image of step-by-step deposition process

作製した ITO/PSMs に金ナノ構造体 (ITO/AuB) を作製した。具体的には、高分子フィルムの熱癒着により電極面積を 0.28  $\text{cm}^2$  に規定したものを作用極、対極に白金線とした。HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.0291 mol/L)・EDTA (0.0134 mol/L)・Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1.27 mol/L)・K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0.172 mol/L) を含む成長溶液からポテンシostat を用いた定電流電解 (0.1 mA, 10 sec (A), 30 sec (B), 60 sec (C), 120 sec (D), 351 sec (E)) により電極上に構造体を作製した (ITO/PSMs/AuB)。電解後、PSMs テンプレートはトルエン溶媒に 24 時間浸すことにより除去し、窒素ガスによって乾燥させた。作製された各構造体 ITO/AuB は走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び分光分析により評価をした。なお、析出状態比較のため成長溶液を HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.0291 mol/L) のみで、1 mA, 60 sec の電解も行った。

### 3. 結果

ITO/PSMs に対し時間を変えて電解を行った。図 2 は、ITO/PSMs に対し 1 mA, 60 sec,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.0291 mol/L) のみで電解を行い ITO/AuB を作成した SEM 像である。金結晶の大きさにばらつきが生じ、緻密なナノ構造を作製できないことが判明した。しかしながら、図 3 によると、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.0291 mol/L) 以外に EDTA 等を加えると、金結晶が小さなものとなり、テンプレートの隙間に沿って析出していることがわかる。また、電解時間が長くなるにしたがって金の膜厚高さが増加しており、ナノキャビティアレイ構造を形成していることを確認した。また、電解時間が 351 sec では、PSMs が反映された逆オパール構造を形成していた。

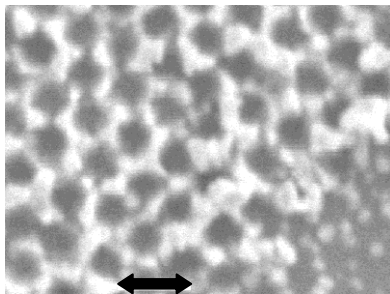


Figure 2. SEM image of ITO/AuB, which makes only  $\text{HAuCl}_4$  aq. Schale Bar: 667 nm long.

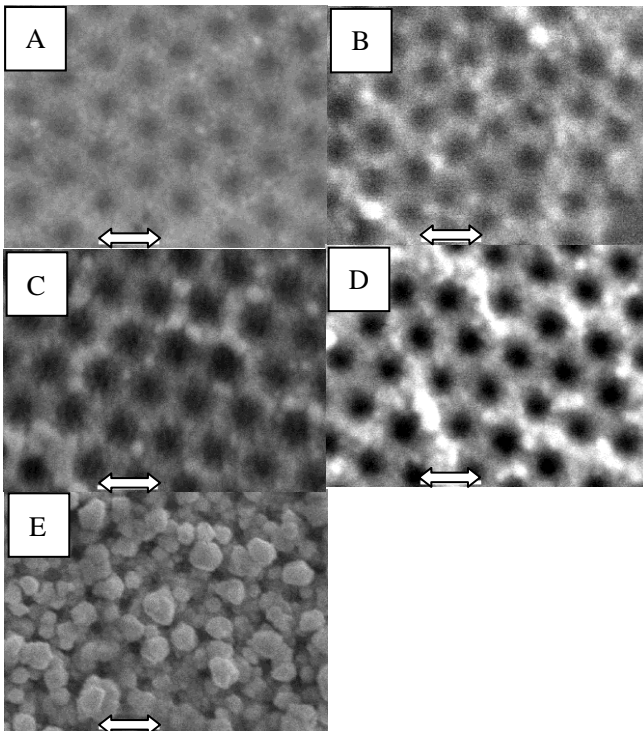


Figure 3. SEM image of ITO/AuB. These Schale bars: 500 nm (A)(B)(C)(D), 667 nm (E) long.

次に紫外可視光透過吸収スペクトルを図 4 に示す。500 nm 以降のスペクトルに金のプラズモンバンドが、350 nm 付近に金原子の d 殻電子の遷移によるスペクトルが現れているのがわかる。また、電解時間によって吸光度が全体的に増加する傾向については、金膜厚の増加による散乱効果の増大によるものと考えられる。これらのサンプルは目視により構造色らしき光学挙動が確認できたが、分光測定によるスペクトルには現れなかった。これらはナノ構造体を形成する金結晶が粗い、プラズモンバンドや d 殻電子励起にともなう吸収に埋もれている可能性があると考えられる。今後は析出する金結晶を緻密化し、構造色が出るかどうか検討する予定である。

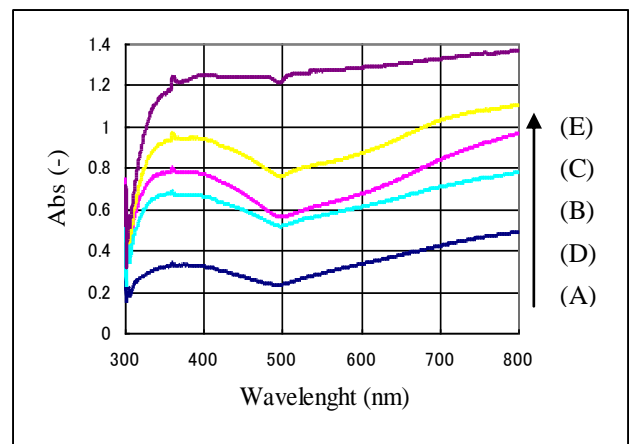


Figure 4. Transparent absorption spectra each ITO/AuB.

### 4. 文献

- [1] P. Bartlett et al: "Electrochemical deposition of macro-porous platinum, palladium and cobalt film using polystyrene latex template", *chem. comm.*, pp1671-1672, 2000
- [2] Bin Ma et al: "Novel structural functional film based on self-assembly template and electrodeposition: Synthesis and characterization of porous Ni/YSZ films", *Thin Solid Film.*, Vol. 517, pp5172-5175, 2009
- [3] T. Onodera et al: "Ordered array of polymer microspheres on patterned silicon substrate fabrication using step-by-step deposition method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, pp1404-1407, 2008