

光を使ってナノ粒子を 思いどおりの形に加工する ナノ粒子と光との相互作用を利用した部位選択的光反応

西 弘泰 Hiroyasu NISHI

ナノメートルサイズの金属や半導体の微粒子（ナノ粒子）は非常にユニークな特性を示す。一方で、望みどおりの特性を発現させるためには、粒子の大きさ、形状、材料の組み合わせなどを制御してナノ粒子を作製あるいは加工する方法が重要となる。本稿では、ここ 20 年ほどで大きく発展した、光を用いたナノ粒子の作製・加工方法（光ナノ加工）について、これまでの研究の発展を概観しながら、適用できる材料や反応、作製可能な構造などを紹介する。

はじめに

少なくとも一方向の大きさが数 nm から 100 nm 程度の材料は、一般にナノ粒子と呼ばれ、サイズが小さいことにより通常の大きさの材料とは光との相互作用が大きく異なる。例えば、球状の金ナノ粒子は金色ではなく、鮮やかな赤色を示す。このようなナノ粒子の特性は、構成元素だけでなく構造（大きさ、形状、配列など）にも強く依存する。さらに、異なるナノ粒子を組み合わせることで、単一の粒子では見られない新しい特性が発現する場合もある。そのため、望みどおりの特性を示すナノ粒子を得るためには、設計どおりの構造を実現する作製・加工方法が重要となる。ナノ粒子の作製・加工方法は様々だが、近年、ナノ粒子と光との相互作用を利用し、特定の部位でのみ物質を析出・溶解させて、ナノ粒子を加工する方法が注目を集めている。本稿ではこのような方法を「光ナノ加工」と呼称し、その発展と概要について紹介する。

光ナノ加工の先駆的研究

光ナノ加工の先駆的な研究として、1983 年に報告されたカドミウムナノ粒子の成長方向を直線偏光で制御

にし・ひろやす

富山大学学術研究部理化学系 講師

〔経歴〕2012 年大阪市立大学大学院工学研究科化学系専攻後期博士課程修了、博士（工学）。名古屋大学大学院工学研究科博士研究員、東京大学生産技術研究所助教を経て、22 年より現職。〔専門〕光電気化学、機能材料化学、ナノ材料化学。〔趣味〕バスケットボール、料理。

E-mail: nishi@sci.u-toyama.ac.jp

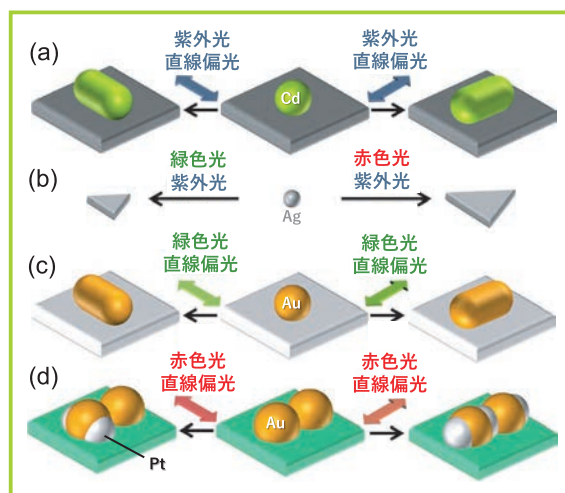


図 1 (a) ジメチルカドミウムの光分解、(b) 銀、(c) 金、(d) 白金の光還元析出による光ナノ加工の例

した研究が挙げられる（図 1a）¹⁾。カドミウムナノ粒子に紫外光の直線偏光を当てると、偏光方向（光の電場が振動する方向）に対応した部位に光が強く集中する。その部位でジメチルカドミウムの光分解反応が優先的に起こるため、カドミウムが偏光方向に沿って析出する。この光の集中や局所的な反応は、現在では、金属ナノ材料中の自由電子が光によって集団的に振動する「プラズモン共鳴」によるものと理解されている。

金属ナノ粒子上での光還元析出反応

2000 年頃になってナノ粒子のプラズモン共鳴を利用した研究が活発化すると、可視光でプラズモン共鳴を起こす銀ナノ粒子を光で成長させる研究が報告され始めた。代表的な例として、プラズモン共鳴を利用して銀イオンを光還元し、三角形のプレート状の銀ナノ

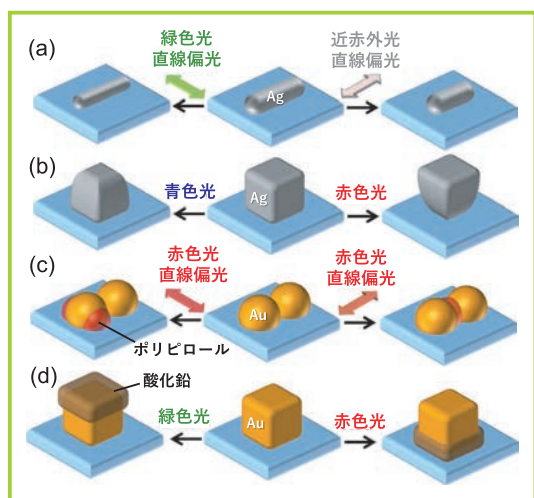


図2 (a, b) 銀の酸化溶解, (c) ポリピロロール, (d) 酸化鉛の酸化析出による光ナノ加工の例

粒子を成長させた研究が挙げられる(図1b)²⁾。初期の研究は溶液中の銀ナノ粒子を対象とし、特定の形状への粒子成長を光で促進するものであったが、2016年頃までは、カドミウムナノ粒子と同様に、直線偏光を用いて基板上の金ナノ粒子の成長方向を制御した例(図1c)³⁾や、金ナノ粒子上に部位選択的に白金を析出させた例(図1d)⁴⁾なども報告された。

金属ナノ粒子上での光酸化溶解・光酸化析出反応

一方で、2003年から2005年にかけて、プラズモン共鳴によって金属ナノ粒子から半導体へ電子が移動する「プラズモン誘起電荷分離」⁵⁾が見いだされた。これにより、金属ナノ粒子上で光酸化反応を利用できるようになり、プラズモン共鳴によって光が集中する部位で、銀ナノ粒子を部位選択的に酸化溶解できるようになった(図2a)^{5, 6)}。その後、プラズモン共鳴の特性をうまく利用し、照射する光の波長を変えて、ナノ粒子の酸化溶解部位を3次元的に制御することも可能になった(図2b)^{5, 7, 8)}。さらに、金ナノ粒子上にポリピロロール⁹⁾や酸化鉛¹⁰⁾などの化合物を部位選択的に酸化析出させる研究も報告された(図2c, d)。

最近の研究展開

これまでに紹介したように、部位選択的な光還元反応と光酸化反応を利用した光ナノ加工がそれぞれ独自

に発展し、金属ナノ粒子の成長・溶解だけでなく、金属と異種化合物を組み合わせた複合材料の作製や、反応部位の3次元的な制御が可能になった。最近では、半導体ナノ材料が示す「Mic 共鳴」と呼ばれる現象を利用することで、半導体ナノ粒子上での部位選択的な光還元析出反応¹¹⁾や光酸化溶解反応¹²⁾も実現されている。さらに、光の電場が回転しながら進む光(円偏光)を用いることで、電場の回転方向に対応した向きの「ねじれ」をナノ粒子に導入し、右手と左手のように互いに重ね合わせることができない形状のナノ粒子を作り分けることも可能になっている^{13~16)}。現状では利用できるナノ材料と反応の種類は限られてはいるが、光ナノ加工の適用範囲と自由度は確実に広がりつつある。

おわりに

光ナノ加工は、比較的簡便な操作で、光を照射した部分に存在する基板上のナノ粒子を直接かつ一括して加工できる特徴があり、代表的なナノ粒子の作製・加工方法である電子線リソグラフィ法や化学合成法などと相補的な関係にある。これらの手法を組み合わせることで、従来は実現が困難であったナノ粒子の作製や、新たな機能の付与につながる事が期待される。

- 1) C. J. Chen, R. M. Osgood, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1750.
- 2) R. Jin, Y. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2003**, 425, 487.
- 3) I. L. Violi, J. Gargiulo, C. von Bilderling, E. Cortés, F. D. Stefani, *Nano Lett.* **2016**, 16, 6239.
- 4) N. H. Kim, C. D. Meinhart, M. Moskovits, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 6750.
- 5) T. Tatsuma, H. Nishi, T. Ishida, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 3325.
- 6) E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5777.
- 7) I. Tanabe, T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5418.
- 8) K. Saito, I. Tanabe, T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 4363.
- 9) H. Minamimoto, T. Toda, R. Futashima, X. Li, K. Suzuki, S. Yasuda, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 16051.
- 10) H. Nishi, M. Sakamoto, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 11741.
- 11) Y. Oba, S. H. Lee, T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 827.
- 12) Y. Oba, S. H. Lee, T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, 27, 11512.
- 13) K. Saito, T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2018**, 18, 3209.
- 14) K. Shimomura, Y. Nakane, T. Ishida, T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **2023**, 122, 151109.
- 15) T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **2023**, 123, 061111.
- 16) S. Lee, C. Fan, A. Movsesyan, J. Bürger, F. J. Wendisch, L. S. Menezes, S. A. Maier, H. Ren, T. Liedl, L. V. Besteiro, A. O. Govorov, E. Cortés, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, 63, e202319920.