

銀ナノ粒子の光散乱制御技術とその応用

谷 武 晴

Light Scattering Control of Silver Nanoparticles and Its Application

Takeharu TANI

We developed a heat shield film that transmit visible light and reflect near-infrared (NIR) wavelengths. The film is a metasurface that is consist of 10 nm-thick monolayer of randomly dispersed silver nanodisks. Scattered light of NIR wavelengths from silver nanodisks is enhanced by localized surface plasmon resonance. We found the proposed structure has clear appearance and scattering of visible light is suppressed when silver nanodisks are dispersed densely. We demonstrate that the proposed structure is easy to fabricate with chemically synthesized silver particles using the bottom-up method.

Key words: metamaterial, metasurface, plasmon, FDTD

金や銀などの金属ナノ粒子が局在プラズモン共鳴を生じることがよく知られている。共鳴状態では、粒子による光の吸収、散乱が増強される。われわれは銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴で得られる、散乱の増強効果を利用した新しい方式の近赤外反射フィルムを開発した^{1,2)}。開発品は、近赤外光を反射しつつ、可視光に対する透明性を併せもつフィルムである。このような波長選択機能は、窓用の遮熱フィルムに用いることができる。遮熱フィルムは、窓ガラスに貼り付け、室温上昇の原因となる赤外光を反射・吸収で遮断するフィルムである。地上に届く太陽光のエネルギーのおよそ半分は赤外線であり、遮熱フィルムによって室内への赤外線の侵入を遮断することで、空調に要する電力を低減することができる。吸収による遮断の場合、吸収された熱の一部が室内へ再放射され遮熱効率が低下するため、なるべく反射で遮断することが望ましい。遮熱フィルムに求められる他の特性としては、窓用のフィルムであることから、クリアな視界を確保するための高い透明性が求められる。また、角度依存性がないことや、携帯電話などの電波透過性を確保することも必要である。工業的な観点からは、大面積で作成可能であること、耐久性の確保なども求められる。波長選択機能を実現する方法としては、金属材料など、素材の反射・吸収を利用するか、多層膜の

干渉を用いる方法が一般的である。ただし、これらの手法を検討した結果、遮熱フィルムに求められる要件を満たすことが困難であった。このため、新たに局在プラズモン共鳴を用いた方式を提案することとした。提案方式では、平板状の銀ナノ粒子を、平面上にランダムに単層で分散させた銀ナノ石畳構造を用いている。銀ナノ石畳構造は、ボトムアップ手法による大面積での作成に適した微粒子のランダム分散構造でありながら、構造に制限を加えることで、銀ナノ粒子の散乱光を制御し、近赤外光の反射を増強しつつ、可視光の散乱を抑えた設計となっている。開発にあたっては、光学シミュレーションを活用し、最適な構造の探索ならびに、光学特性解析を行った。本稿では、これらの設計検討の内容を中心に解説する。

1. 銀ナノ石畳構造による波長選択反射

局在プラズモン共鳴は、金属微粒子中の自由電子が、光の振動電場に対して集団的に共鳴する現象である。共鳴波長付近では、金属微粒子と光との相互作用が増大し、光を強く吸収、散乱する³⁾。局在プラズモン共鳴の吸収特性は、ステンドグラスの色材や、インフルエンザの迅速検査などに用いられるイムノクロマト法の標識として利用されている。近年は、共鳴に伴う金属周辺の光電場の増強効果

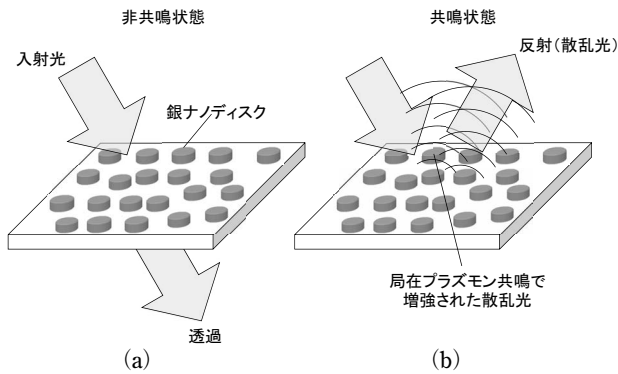


図1 銀ナノ石畳構造による近赤外反射概念.

を利用し、表面増強ラマン散乱などのセンシング用途や、光反応促進などへの応用が盛んになっている^{4,5)}。今回われわれは、これらの吸収や近接電場の増強効果ではなく、局在プラズモン共鳴の散乱の増強効果に着目した。共鳴状態では、吸収、散乱がともに増強されるが、個々の粒子の間隔が光の波長に比べ十分に小さい状態で、散乱光の位相を揃えられれば、個々の粒子で増強された散乱光が加算されて強い反射光になると考えた(図1)。検討の結果、粒径の揃った平板状の銀ナノ粒子(銀ナノディスク)を、単層で高密度に分散させた構造を作成することで、遮熱フィルムとして実用上十分な特性を実現できることがわかった。なお、粒子の分散した様子が石畳のように見えるため、われわれはこの構造を「銀ナノ石畳構造」とよんでいる。このような、波長サイズ以下の微小な共振構造を配列させ、自然界に存在する材料では得られない特異的な光学特性をもつ人工材料を実現する試みは、近年メタマテリアルとして研究が活発化している^{6,7)}。中でも、平面上の二次元構造による光制御はメタサーフェスとよばれ、薄膜での偏光制御、集光機能などが実現されている⁸⁻¹⁰⁾。メタサーフェスは、金属の吸収ロスを低減することが可能であり、バルクのメタマテリアルに比較し、実用性が高いと考えられる。今回検討を行った銀ナノ石畳構造も、銀ナノ粒子を平面上に分散したメタサーフェスである。銀ナノ石畳構造は、トップダウン手法で作成されるような規則配列構造ではなく、ボトムアップ手法による作成を前提としたランダム分散構造である。ランダム分散構造の場合には、原理的に散乱光をなくすことはできない。可視光に対し曇りのない低散乱のフィルムを実現できるか否かは自明ではない。検討にあたっては、近赤外反射、可視光透過とともに、可視光の散乱を抑制できるか否かについて、シミュレーションによる検討を重ねた。

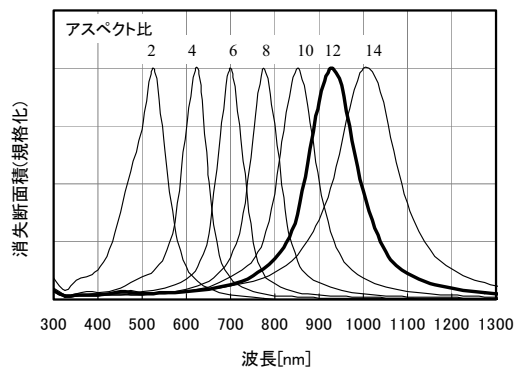


図2 銀ナノディスクの局在プラズモン共鳴。アスペクト比(直径/厚み)依存性。

2. 銀ナノ石畳構造の最適化

2.1 設計方法

計算機シミュレーションにより、局在プラズモン共鳴による近赤外反射膜の実現可能性ならびに構造最適化を検討した。電磁場シミュレーションには、任意の粒子形状、配置を取り扱うことが容易な FDTD (finite-difference time-domain) 法を用いた。孤立した粒子の特性は、1 個の粒子の散乱断面積、吸収断面積を計算することで求められる。これに対し、フィルム中に高密度に分散された粒子は、近接する粒子の影響を受けるため、粒子間の相互作用を考慮する必要がある。このため、銀ナノディスクがフィルム中にランダムに分布した状態を仮想的に生成し、その光学特性を計算することとした。透過率、反射率、吸収率ならびに、散乱光の光量、角度分布などの特性を、可視から赤外にかけてスペクトル情報として計算し、構造を最適化した。

2.2 粒子形状

局在プラズモン共鳴の波長は、金属材料、周辺の屈折率、粒子形状、粒子サイズなどで変化する^{11,12)}。今回、金属材料に関しては、可視領域での吸収が少なく、局在プラズモン共鳴を強く生じる銀を採用した。球形の銀粒子は可視域に共鳴をもち、近赤外線の遮蔽は困難であるが、粒子形状を制御することで、共鳴を近赤外域まで長波長化させることができる。例えば、銀ナノロッド、コアシェル粒子などを用いることで、共鳴波長を長波長化できることが知られている¹³⁻¹⁵⁾。ただし、これらの粒子では、可視光領域に別の共鳴をもち、可視光の透過率を高める上で好ましくない。今回、対称性が高いディスク状の粒子を用いることにした。平板状の粒子は、アスペクト比に依存し、可視から赤外まで、共鳴波長を変化させることができることが知られている¹⁶⁻¹⁸⁾。図2に、ディスク形状の銀粒子の消失断面積の計算例を示す。銀粒子の厚みを 10 nm として直径を変化させ、アスペクト比(直径/厚み)を変えている。周

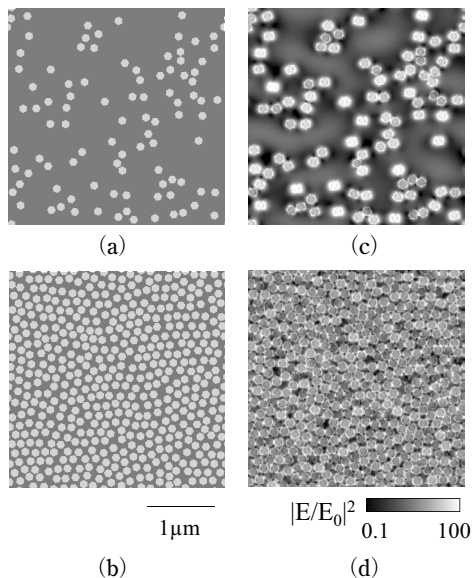


図3 銀ナノ石畳構造のシミュレーションモデルと電場強度分布. (a), (c) 面密度 10%, (b), (d) 面密度 50%.

辺材料の屈折率は 1.5 で、ディスクの平面に対し、垂直方向からの入射としている。アスペクト比 10 程度の平板粒子を用いれば、共鳴波長を近赤外領域に調整することができる。

2.3 層内分布

銀ナノディスクの好ましい分散状態を見いだすため、同一量の銀ナノディスクを、異なる厚みのフィルム中に分散させ、比較した。検討の結果、すべての銀ナノディスクが同一平面上に存在する場合に、近赤外線の反射光が増強されることがわかった。銀ナノディスクの局在プラズモン共鳴は双極子共鳴であり、散乱光の指向性は低い。銀ナノディスクが厚膜中に疎に分散した状態では、個々の粒子の散乱がインコヒーレントに重畳され、フィルムの散乱光は単一粒子の散乱分布と同等となる。これに対し、銀ナノディスクが同一平面上に存在する場合、各粒子の散乱光の位相整合の条件から、正反射方向の成分のみがコヒーレントに加算されるのに対し、ずれた角度では位相差を生じ、散乱光が打ち消し合い低減する。反射光の増強には、銀ナノディスクが、単一平面内に存在することが理想である。

2.4 面密度

銀ナノディスクが単一平面上に分散した状態で、銀ナノディスクの面密度を変化させた。図 3 に厚み 10 nm、直径 120 nm の銀ナノディスクを面密度 10% および 50% で分散させた計算モデルと、局在プラズモン共鳴のピーク波長付近の波長 900 nm での銀ナノディスク近傍の電場強度分布の計算結果を示す。入射光の偏光は紙面左右方向の直線偏光である。面密度 10% では個々の粒子の共鳴が支配的で

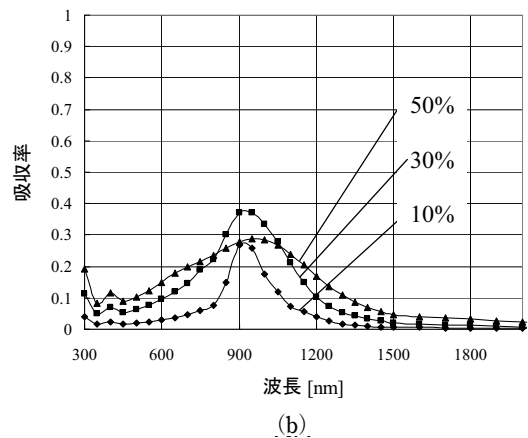
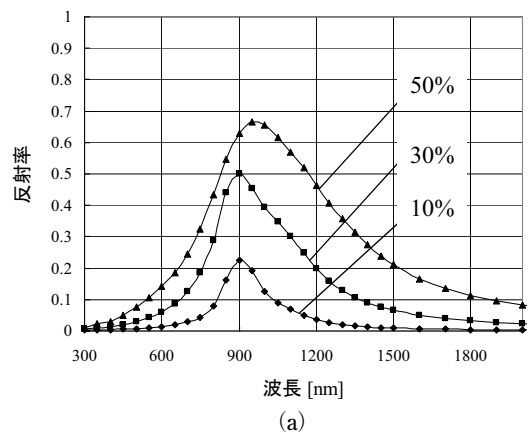


図4 銀ナノ石畳構造のシミュレーション特性 (面密度依存性). (a) 反射スペクトル, (b) 吸収スペクトル.

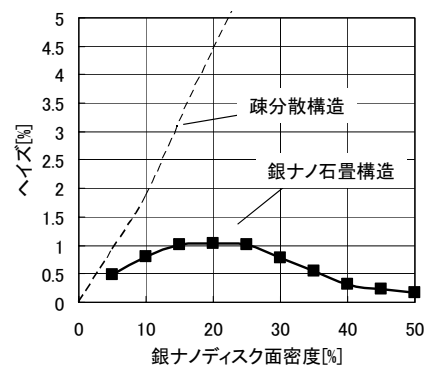


図5 銀ナノ石畳構造のヘイズ予測 (面密度依存性).

あるのに対し、面密度 50% では、粒子間が近接する結果、増強場が連なり粒子間の相互作用を生じるようになる。図 4 に、面密度に対する透過、反射、吸収スペクトルの計算結果を示す。面密度の増加に伴い、反射率が単調に増加するのに対し、吸収率は飽和する。面密度を高めるほど、遮熱フィルムとして望まれる反射優位な特性を実現できることがわかる。図 5 に、面密度に対する可視光散乱 (ヘイズ) の変化を計算した結果を示す。ヘイズは、可視光の全光線透過率に占める拡散光の割合で定義され、透明

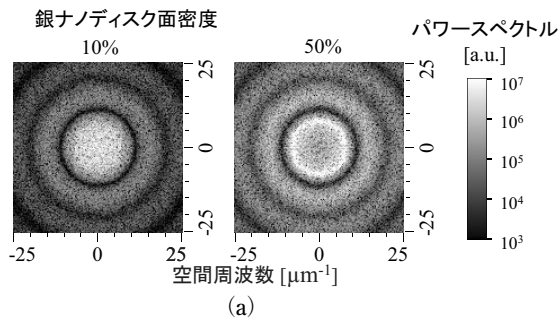


図6 銀ナノ石畳構造の空間周波数特性。(a) 二次元分布, (b) 一次元分布 (円周方向平均化)。

フィルムではヘイズを一定レベル以下に抑えることが必要である。破線は、1個の銀ナノディスクの散乱断面積に基づき、銀ナノディスクの個数密度から換算して予測したフィルムのヘイズである。本予測方法では、銀量の増加に伴い、単調にヘイズが増加する。計算で仮定した銀ナノディスクの粒子サイズ 120 nm は、可視光の波長以下のサイズではあるが、無視できるほどの大きさではない。粒子が疎らに分散する構造では、可視光の散乱が大きくなる。これに対し、銀ナノ石畳構造で予測されるヘイズは、低密度の領域では孤立粒子の特性に漸近するが、面密度 20% でピークを迎えた後、減少に転じる。この結果から、面密度を増やすことで、透明なフィルムを実現できることがわかる。面密度の増加に対しヘイズが抑圧される現象は、銀ナノディスクの分散状態に依存した特性である。粒子同士の重なりがない条件で銀ナノディスクの面密度が増加すると、粒子の空間配置の自由度が低下する。図6に、計算に用いた銀ナノディスクの空間分布のパターンをフーリエ変換した空間周波数分布を示す。二次元分布 (a)、ならびに、円周方向に平均化処理を行った一次元分布 (b) を示している。破線は可視光に対し回折波が、伝搬光、エバネセント光のどちらになるかの境界を示しており、これよりも低周波の成分が可視光の散乱を発生させる。面密度の増加に伴い、自発的に構造に秩序性が現れ、結果として可視

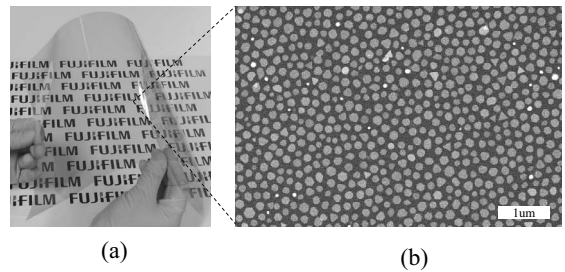


図7 作成品。(a) 外観写真, (b) SEM 観察像。

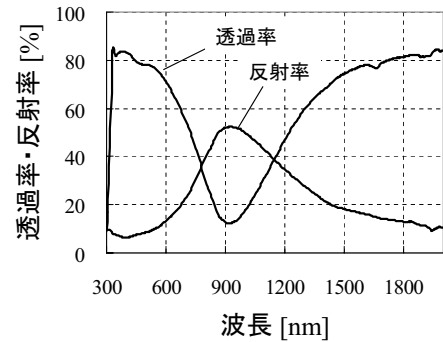


図8 作成品の透過・反射スペクトル。

光散乱の原因となる空間周波数成分が減少した状態となることがわかる。

3. 実験検証

シミュレーションで得た設計指針に基づき、近赤外反射フィルムを作成した。高アスペクト比の銀ナノディスクの作成には、写真感剤に用いられるハロゲン化銀粒子の形成技術を活用した。銀の結晶核を形成後、異方結晶成長で、厚み 10 nm、粒径約 120 nm の六角形の平板状粒子を得た。本粒子を基材フィルム上に塗布することで、銀ナノディスクが重なりなく、単層に高密度に分散したフィルムを得た。図7に作成した銀ナノ石畳構造の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察写真と、フィルムの外観を示す。曇りのない透明なフィルムであり、シミュレーションで想定したような構造を作成することができた。図8にフィルムの透過、反射スペクトルを示す。900 nm 付近で 50% 以上の反射をもち、近赤外光を遮断しつつ、高い可視光透過率を確保している。本フィルムを元にした遮熱フィルムを作成し、窓ガラスへ貼り付け、遮熱効果を実証している。

光学シミュレーションの設計に基づき、銀ナノディスクの局在プラズモン共鳴で増強された散乱光の制御による近赤外線反射フィルムを提案した。銀ナノディスクを単層で高密度に分散させた銀ナノ石畳構造を用いることで、近赤外反射の増強と、可視光散乱の低減を両立できることがわ

かった。化学的に合成した銀ナノディスクを塗布するボトムアップ手法によりフィルムを作成した。作成したフィルムは、シミュレーションで予測したとおり、可視光に対し高い透過率と低い光散乱を実現しつつ、近赤外光を反射により遮断することができる。また、銀粒子同士は不連続であり、導電性をもたないため、高い電波透過性をもつ。プラズモン共鳴を利用しているため、多層膜ミラーと比べ入射角依存性が小さいなど、遮熱フィルムとして有用な特性をもつ。銀ナノ石畳構造は微粒子分散の構造であるにもかかわらず、波長に対して十分に小さな構造であり、見かけ上は均質な膜である。本フィルムは、ボトムアップ手法で作成した、ランダムな非周期構造のメタサーフェスで、実用上十分な特性が得られることを示した事例であると考え。

文 献

- 1) T. Tani, S. Hakuta, N. Kiyoto and M. Naya: "Transparent near-infrared reflector metasurface with randomly dispersed silver nanodisks," *Opt. Express*, **22** (2014) 9262–9270.
- 2) 清都尚治, 白田真也, 谷 武晴, 納谷昌之, 鎌田 晃: "銀ナノ平板粒子を用いた近赤外反射材料の開発", 富士フィルム研究報告, **58** (2013) 52–55.
- 3) M. I. Stockman: "Nanoplasmonics: Past, present, and glimpse into future," *Opt. Express*, **19** (2011) 22029–22106.
- 4) K. A. Willets and R. P. Van Duyne: "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58** (2007) 267–297.
- 5) S. Yamazoe, M. Naya, M. Shiota, T. Morikawa, A. Kubo, T. Tani, T. Hishiki, T. Horiuchi, M. Suematsu and M. Kajimura: "Large-area surface-enhanced Raman spectroscopy imaging of brain ischemia by gold nanoparticles grown on random nanoarrays of transparent boehmite," *ACS Nano*, **8** (2014) 5622–5632.
- 6) D. R. Smith, J. B. Pendry and M. C. K. Wiltshire: "Metamaterials and negative refractive index," *Science*, **305** (2004) 788–792.
- 7) Y. Liu and X. Zhang: "Metamaterials: A new frontier of science and technology," *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 2494–2507.
- 8) N. Yu and F. Capasso: "Flat optics with designer metasurfaces," *Nat. Mater.*, **13** (2014) 139–150.
- 9) A. V. Kildishev, A. Boltasseva and V. M. Shalaev: "Planar photonics with metasurfaces," *Science*, **339** (2013) 1232009.
- 10) Y. Zhao and A. Alu: "Manipulating light polarization with ultrathin plasmonic metasurfaces," *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 205428.
- 11) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz: "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 668–677.
- 12) M. Hu, J. Chen, Z. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez and Y. Xia: "Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications," *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006) 1084–1094.
- 13) Y. Yu, S. Chang, C. Lee and C. R. C. Wang: "Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties," *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 6661–6664.
- 14) S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott and N. J. Halas: "Nanoengineering of optical resonances," *Chem. Phys. Lett.*, **288** (1998) 243–247.
- 15) E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas and P. Nordlander: "A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures," *Science*, **302** (2003) 419–422.
- 16) R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Métraux, G. C. Schatz and C. A. Markin: "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation," *Nature*, **425** (2003) 487–490.
- 17) M. Maillard, S. Giorgio and M. Pileni: "Silver nanodisks," *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1084–1086.
- 18) A. Brioude and M. P. Pileni: "Silver nanodisks: Optical properties study using the discrete dipole approximation method," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 23371–23377.

(2014年7月15日受理)