

京都大学	博士（工学）	氏名	松岡智代
論文題目	Controlled assembly of metal nanostructures and their application to sensitive molecular sensing (金属ナノ構造の集積制御とその高感度分子センシングへの応用)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、金属ナノ粒子を対象として、シリコン基板表面上もしくはシリカゲル膜内への集積手法、形態制御、およびその表面増強ラマン散乱 (SERS) 特性についての知見をまとめたものであり、緒言および本論4章から構成されている。緒言では、金属ナノ粒子の最も特異的な効果である表面プラズモン共鳴とそれに起因する SERS 効果およびそのセンシング材料への応用の可能性について述べるとともに、本研究の意義と目的、および結果の概要を述べている。</p> <p>第一章では、金イオンを含む溶液を集束イオンビームによって表面加工を行ったシリコン基板表面に滴下すると、加工部にのみ金ナノ粒子が選択的に析出することを利用し、二ステップでの簡便な金属パターンニング手法に応用することに成功している。析出する粒子の形態について分析を行うとともに、析出メカニズムについても考察を行っており、加工によって欠陥が高密度に導入されること、また、マスクとして働く自然酸化膜が加工部表面においてのみ除去されるという2要素により、金粒子の選択的な析出が可能であることを明らかにしている。</p> <p>第二章では、第一章の手法を応用し、フェムト秒レーザーを用いた場合にも同様のパターンニングが可能であることを確認している。集束イオンビームを用いた場合と同様に、高密度の欠陥の導入と自然酸化膜の除去という2要素により加工部においてのみ金粒子の選択的な析出が可能となっており、この2要素を満たしていれば、集束イオンビームにかぎらず、様々な加工ツールを用いることができることを明らかにし、その妥当性を確認している。</p> <p>第三章では、第一章と第二章で作製した金属パターンが多数のナノ粒子から構成されていることに着目し、析出する粒子の形態を制御することで、簡便に SERS 活性の高い基板を作製することに成功している。材料としては金・銀の2種の金属を用い、主に反応時間、温度、溶液濃度の3パラメータを変化させて析出する粒子の形態（平均粒径、凝集度）の制御を行なっている。また、最適化を行うことにより、高い SERS 効果を得ることに成功している。さらに、SERS 効果の粒径依存性を、FDTD を用いたシミュレーションにより明らかにし、実験により得られた傾向とシミュレーション結果がよく一致することも確認している。</p> <p>第四章では、SU-8（エポキシベースの感光型ポリマーの一種）表面にゾルゲル法により作製されたシリカのキセロゲル膜を形成し、その膜内に金ナノ粒子を担持するという手法を用いて、SU-8 表面の機能化を行うことに成功している。第三章においては、第一章および第二章で確立した手法を応用することにより、非常に簡便に SERS 活性基板が作製できたが、この手法を用いた場合、金属ナノ粒子は可視光領域で不透明なシリコン基板に固定化されているという問題点があった。μTAS (Micro total analysis system) を始めとする最先端のマイクロセンシングの分野では、ポリマーやガラス材料など</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	松岡智代
<p>多様な透明基板材料に対してナノ粒子を固定化する必要がある。特に、エポキシ系 UV 硬化樹脂 SU-8 は、マイクロ構造の作製に広く用いられている材料でありながら、その表面は比較的不活性化ことから表面修飾の手法があまり確立していない現状がある。以上の背景のもと、本研究においては、SU-8 表面にゾルゲル法により作製されたシリカのキセロゲル膜を形成し、その膜内に金ナノ粒子を担持するという手法を用いて、透明材料である SU-8 表面に SERS 活性を付与することを試みている。第四・一節では、担持したナノ粒子は、ゲル膜内においてもその応答性を保持しており、本手法が SU-8 表面の機能化を行う手法一つとして有用であることを示している。また、第四・二節では、同様の手法を用いて、環境応答型の蛍光分子の担持も可能であることを示している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、金ナノ粒子のシリコン基板表面上での選択的な析出反応を利用することにより、簡便な金ナノパターンニングが可能であり、また、析出する粒子の形態を制御することで、このパターンニング手法が SERS 基板作製手法へと応用可能であることを示している。さらに、ゾルゲル法により作製されたシリカのキセロゲル膜を用いることにより、透明材料の一種である SU-8 ポリマー表面を金ナノ粒子で修飾し、透明材料表面においても SERS 活性をもたせることに成功している。本論文で得られた成果は次の通りである。

1. 金イオンを含む溶液を集束イオンビームやフェムト秒レーザーによって表面加工を行ったシリコン基板表面に滴下すると、加工部にのみ金ナノ粒子が選択的に析出することを利用し、ツーステップでの簡便な金属パターンニング手法として応用することに成功している。析出メカニズムについても詳細に考察を行っており、加工によって欠陥が高密度に導入されること、また、マスクとして働く自然酸化膜が加工部表面においてのみ除去されるという 2 要素により、金粒子の選択的な析出が可能であることを明らかにしている。これらの 2 要素を満たしていれば、様々な加工ツールを用いることができるため、本論文によって開発された技術は、非常に汎用性が高く、有用である。
2. 上記手法で作製できる金属パターンが多数のナノ粒子から構成されていることに着目し、析出する粒子の形態を制御することで、簡便に SERS 活性の高い基板を作製する技術へと応用できることを示している。材料としては金・銀の 2 種の金属を用い、析出する粒子のサイズを変化させることによって最適化を行い、高い SERS 効果を得ることに成功している。また、SERS 効果の粒径依存性を、FDTD を用いたシミュレーションにより考察し、実験により得られた傾向がシミュレーション結果と一致することを示している。
3. SU-8 (エポキシベースの感光型ポリマーの一種) 表面にゾルゲル法により作製されたシリカのキセロゲル膜を形成し、その膜内に金ナノ粒子を担持するという手法を用いて、近年需要の増している SU-8 表面の機能化を行うことに成功した。担持したナノ粒子は、ゲル膜内においてもその応答性を保持しており、SU-8 表面の機能化を行う手法の 1 つとして有用であることを示している。また、同様の手法を用いて、環境応答型の蛍光分子の担持も可能であることを示している。

以上要するに、本論文は、金属ナノ粒子の簡便な集積手法、形態制御、およびその表面増強ラマン散乱 (SERS) 特性についての知見をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 2 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。