

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究 (A)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19201020
 研究課題名（和文） 有機 - 金属ヘテロナノ界面の新規創成法の確立と光・電子物性機能
 研究課題名（英文） Novel Fabrication Method of Organic-Metal Hetero Nano-Interface and Optoelectronic Function
 研究代表者
 及川 英俊 (OIKAWA HIDETOSHI)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：60134061

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、光触媒還元法を極めて汎用性の高い有機—金属ヘテロナノ界面の新規創成法として確立し、共役系有機・高分子コア—金属シェル型ハイブリッドナノ構造体における特異な光・電子物性機能を解明した。その結果、光触媒還元法を用いた種々のPDA/金属ハイブリッドナノ結晶の創出に成功し、Z-Scan法により、三次非線形光学感受率の向上（1～2桁）が示唆された。これは金属ナノシェル構造による局在型表面プラズモンに由来する光電場増強効果によるものと推定された。

研究成果の概要（英文）：

In the present project, “Photo-catalytic reduction method” has been successfully established to fabricate organic-metal hetero nano-interface as a common technique, e.g., polydiacetylene nanocrystal (core) / metal (Ag, Au, and Pt) hybridized nanocrystals. The nonlinear optical property of these hybridized nanocrystals were confirmed to increase, due to the enhancement of optical electric field induced by localized surface plasmon from metal nano-shell structure, when so-called Z-Scan measurement has been carried out.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2008年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
2009年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
年度			
年度			
総計	33,700,000	10,110,000	43,810,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成・制御、ナノ表面界面

1. 研究開始当初の背景

広範な物質・材料分野にあって様々な有機—無機ハイブリッド材料が知られている。これ

までの多くのハイブリッド材料のドメインサイズは、ほぼマイクロメートル前後であり、各構成成分の物性・機能を兼ね備えたあるいは

は中間的・平均的性質を目指した。近年、そのドメインサイズをナノメートル程度にさらに下げ、物性値の飛躍的向上が図られている。ドメイン間あるいはドメインとマトリクス材料が形成する界面はその物質・材料の属性を支配する最も重要な因子である。

これに対して、全体の大きさが既にナノメートル程度にあるナノ材料におけるハイブリッド状態は、本質的に上述のハイブリッド複合材料とは区別されるものである。その構成要素である金属ナノ粒子や半導体ナノ粒子がまず非常に注目されている所以である。これらのハイブリッドナノ物質・材料にあって、その異種構成要素が接触・接合するヘテロナノ界面の状態が物性と機能を決定的に支配する。換言すれば、ヘテロナノ界面の精緻な構造制御が高く求められる。

これに対して、明確に定義された有機・高分子ナノ結晶の研究展開は申請者およびこれまでの共同研究者によって1990年代から開始され、世界を先導している。この間の特筆すべき成果として、共役系高分子ポリジアセチレン〔以下、PDA〕ナノ結晶と金属とのハイブリッドナノ結晶化をさきがけて成功させた。

2. 研究の目的

このような研究背景を踏まえて、本申請研究課題においては「光触媒還元法」を極めて汎用性の高い有機—金属ヘテロナノ界面の新規創成法として確立し、共役系有機・高分子コア—金属シェルハイブリッドナノ構造体における特異な光・電子物性機能を解明する。」を主目的とする。そのためには、本手法の適用例証をさらに増やすとともに、還元・析出機構の解析、さらには光・電子特性との構造相関を解明する。

3. 研究の方法

(1) PDAコアのサイズ・形状制御

・核形成制御因子：貧溶媒の粘性係数と誘電率依存性および温度効果、注入溶液と貧溶媒との温度勾配

・成長制御因子：注入・再沈後の熱処理（マイクロ波照射の照射強度・時間、照射後の冷却過程の制御）によるナノ結晶化速度の制御

(2) 光触媒還元法における実験条件・因子の系統的解析

・銀無機塩：種類と添加濃度、犠牲剤：種類と添加濃度

・可視光照射：強度、波長域、時間、設定温度の保持制御

(3) 線形光学特性評価

(4) 光触媒還元機構の解明

・PDAコア：吸収端ならびに真空紫外分光による伝導帯の評価

・酸化還元電位のpH依存性の効果、犠牲剤の

役割と価電子帯構造との関連

(5) PDAコア—銀シェルハイブリッドナノ結晶作製条件の最適化

(6) PDAコア—銀シェルハイブリッドナノ結晶の非線形光学特性評価

(7) 「光触媒還元法」の拡張

- ・有機コアおよび金属シェルの多様性
- ・ナノ電極としての配列制御と電気特性評価
- ・ナノパターンニング

4. 研究成果

<平成19年度>

(1) PDA結晶をコアに、金属ナノシェル構造の作製について系統的に行いPDAを始め有機ナノ結晶コアの光触媒能を明らかにした。特に、金属錯体イオンの配位子交換により酸化還元電位を制御することが重要であった。その結果、銀、白金またはパラジウムのナノシェル構造作製に成功した。光触媒能は有機ナノ結晶コアの光電流特性に強く依存することが明らかとなった。

(2) 金属種によるナノシェル表面におけるラフネスの差異は金属イオンの酸化還元電位と対応する金属の仕事関数との関係で解釈することができた。PDAナノ結晶コア内で可視光励起した電子のアクセプター準位が酸化還元電位あるいは仕事関数によって、その後の還元・析出挙動が異なった。より平坦化するためには、上記項目(1)での配位子設計を適切に行い、仕事関数の準位を酸化還元電位より低くすることが重要である。

(3) 同手法を用いて、PDA以外の π -共役系高分子ポリアルキルチオフェンナノ粒子をコア、白金をナノシェルとするナノ複合体作製にも成功した。

(4) 一方、メカニズムの解明とともに、光触媒還元法では原理的に作製が困難な場合は無電解メッキ法を改良することで、バナジルフタロシアニンナノ粒子の金あるいは白金ナノシェル複合体の作製にも成功した。

<平成20年度>

(1) PDAコア/銀シェル型ハイブリッドナノ結晶を対象に、その光触媒還元法の作製条件、すなわち可視光照射条件の他にpH、金属塩濃度、超音波照射効果を詳細に検討した。その結果、pH \sim 9、高濃度金属塩添加が良好な結果を与えた。特に、超音波照射は還元反応時間の大幅な短縮と銀ナノ粒子の被覆率向上に極めて有効であった。

(2) XPS測定におけるコア/シェル界面における電子構造の解析を行った。銀(3d)バンドピークは高束縛エネルギー側に新たな成分を持ち、コア/シェルヘテロナノ界面での直接接合を裏付けるとともに、分極構造が生成していることを明瞭に示した。

(3) ハイブリッドナノ結晶の累積多層膜を

静電吸着法で作製した。最高 35 層の均一な薄膜の作製に成功した。この薄膜試料を用いた Z-Scan 法による評価を行った結果、非線形光学感受率の向上が示唆された。この点に関しては最終年度により詳細な測定・解析を行う予定である。

<平成 21 年度>

(1) 光触媒還元法を用いて作製した PDA コア/銀シェル型ハイブリッドナノ結晶において、PDA コア表面に析出したシェル、すなわち銀ナノ粒子を助触媒・反応場として用い、PDA コア/金シェル型ハイブリッドナノ結晶の作製に成功した。金ナノ粒子の生成は、粉末法 XRD、EPMA、SEM/TEM-ED、光消失スペクトルによって同定された。

(2) PDA コア/金属シェル型ハイブリッドナノ結晶の薄膜作製法として、前年度までの静電吸着法に代わり、Tapered Cell 法が非常に有効であることを見出した。この場合、Cell 基板には適当な高分子電解質を予めスピコートして置く。これによって薄膜作製時間が大幅に短縮されるとともに、散乱損失の極めて低い、光学的に高品質な薄膜が得られた。

(3) この Tapered Cell 法で作製したハイブリッドナノ結晶薄膜を用いて、Z-Scan 法による評価を行った結果、三次非線形光学感受率の向上 (1~2 桁) が示唆された。これは金属ナノシェル構造による局在型表面プラズモンに由来する光電場増強効果によるものと推定された。

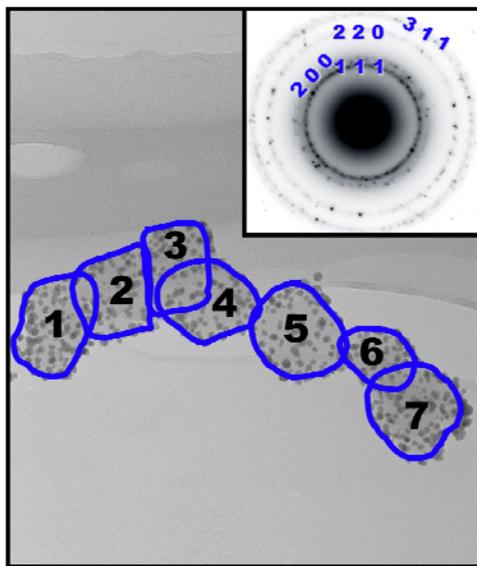


図.1 PDA コア/銀シェル型ハイブリッドナノ結晶の TEM 像と電子線回折像。TEM 像はハイブリッドナノ結晶がグリッド上で凝集体を形成しているが、水分散液中では良好に分散していることが動的散乱法から確認された。

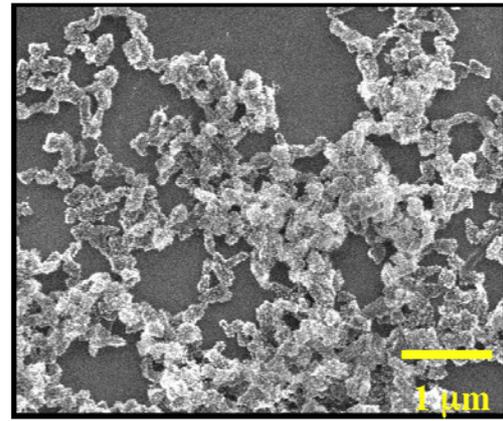


図.2 PDA コア/銀シェル型ハイブリッドナノ結晶の SEM 像

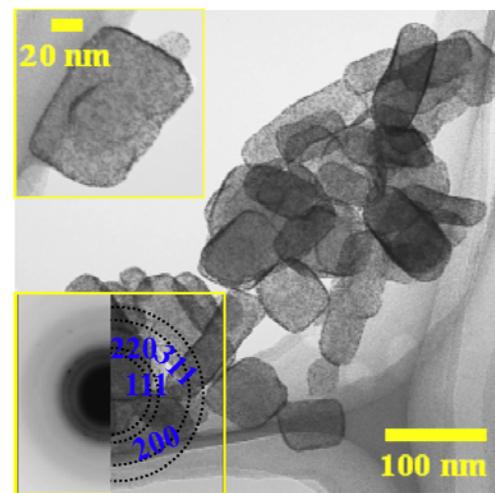


図.3 PDA コア/白金シェル型ハイブリッドナノ結晶の TEM 像と電子線回折像

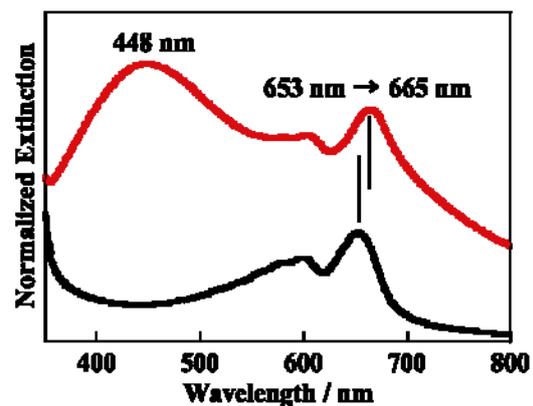


図.4 PDA コア/銀シェル型ハイブリッドナノ結晶の光消失スペクトル。銀ナノ粒子の LSPR は通常 400 nm にあり、ハイブリッド化によって、長波長シフト・広幅化した。また、PDA コアの励起子吸収位置も銀ナノ粒子

からの誘電率効果を受けて、僅かに長波長シフトした。これらの結果はコア/シェルヘテロナノ界面の直接接合を示唆する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 17 件)

<原著論文>

1. Kenji Kaneko, Kazuki Furuya, Ana B. Hungria, Juan-Carlos Hernandez-Garrido, Paul A. Midgley, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Yusuke Yaguchi, Hidetoshi Oikawa, Yohei Nomura, Hiroki Harada, Tatsumi Ishihara, and Norio Baba: “Nanostructural Characterization and Catalytic Analysis of Hybridized Platinum / Phthalocyanine Nanocomposites”, *Journal of Electron Microscopy*, **58**, 289-294 (2009). [査読有]
2. Takahiro Yokoyama, Akito Masuhara, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa: “Development of Fabrication Process for Ag / Polydiacetylene (Core / Shell) Hybridized Nanocrystals”, *Synthetic Metals*, **159**, 897-899 (2009). [査読有]
3. Jun Matsui, Toshiaki Shibata, Kohei Yamamoto, Takahiro Yokoyama, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Tokuji Miyashita: “Densely Packed Organic Nanocrystals Ultrathin Film Using a Liquid-liquid Interface”, *Synthetic Metals*, **159**, 847-850 (2009). [査読有]
4. Tsunenobu Onodera, Mika Nakamura, Yousuke Takaya, Akito Masuhara, Yutaka Wakayama, Nnobukatsu Nemoto, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa: “Encapsulation of π -Conjugated Polymer Nanocrystals and Ordered Array Structure toward Photonic Nanomaterials”, *Journal of Physical Chemistry, C*, **113**, 11647-11651 (2009). [査読有]
5. Tsunenobu Onodera, Jun-ichi Ujita, Daisuke Ishikawa, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa: “Hybridization of Polydiacetylene Core and Metal Shell”, *ECS Transactions*, **16**, 1-12 (2009). [査読有]
6. Akito Masuhara, Zhenquan Tan, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa: “Fullerene Fine Crystals of Unique Shapes and Controlled Size”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 050206-050206 (2009). [査読有]
7. Hideki Yoshikawa, Aurel M. Vlaicu, Masahiro Kimura, Akito Masuhara, Shigeo Tanuma, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa: “X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Core (Silver) - Shell (Polydiacetylene) Type Hybridized Nanocrystals”, *Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **7**, 711-714 (2009). [査読有]
8. Daniel Oliveira, Koichi Baba, Junichi Mori, Yousuke Miyashita, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi: “Nanocrystallization Mechanism of Organic Compounds in the Reprecipitation Method by Stopped-Flow Analysis”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 105003-105003 (2009). [査読有]
9. Zhenquan Tan, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa: “Multi-Branched C₆₀ Micro/Nanocrystals Fabricated by the Reprecipitation Method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 1426-1428 (2008). [査読有]
10. Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Yoshikazu Shinohara, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi: “Chemical Doping into Nanocrystals of Polydiacetylene”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 3769-3771 (2008). [査読有]
11. Tsunenobu Onodera, Yousuke Takaya, Tadashi Mitsui, Yutaka Wakayama, and Hidetoshi Oikawa: “Ordered Array of Polymer Microspheres on Patterned Silicon Substrate Fabricated Using Step-by-Step Deposition Method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 1404-1407 (2008). [査読有]
12. Akito Masuhara, Zhenquan Tan, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa: “A Convenient Method to Prepare Gold-Coated C₆₀ Nanocrystals”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **492**, 262-267 (2008). [査読有]
13. Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Akito Masuhara, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi: “Diacetylene Nanowire Crystals Prepared by Reprecipitation / Microwave-Irradiation Method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, 7558-7561 (2007). [査読有]
14. Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa,

- Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Takashi Sekiguchi, and Hachiro Nakanishi: "Silver - Deposited Polydiacetylene Nanocrystals Produced by Visible - Light - Driven Photocatalytic Reduction", *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, L336-L338 (2007). [査読有]
15. Bo Li, Xutang Tao, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi: "Size Control for Fullerene C₆₀ Nanocrystals during the High Temperature", *Materials Letters*, **61**, 1738-1741 (2007). [査読有]
- <総説・解説>
1. Hachiro Nakanishi, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, Akito Masuhara, Tsunenobu Onodera, Jun-ichi Mori, and Yousuke Miyashita: "Recent Progress in Our Studies on Organic Nanocrystals", *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, **38**, 297-308 (2009). [査読無]
 2. 増原陽人, 笠井 均, 馬場耕一, 中西八郎, 及川英俊: 「マイクロ波を利用した有機ナノ結晶作製法」, *分離技術*, **37**, 42-47 (2007). [査読無]
[学会発表] (計 15 件) (招待講演のみ)
 1. Hidetoshi Oikawa, "Recent Progress in Polymer Hybridized Nanoparticles and the Ordered Array Structure toward Photonics Device Application", *Tohoku University - INSA Workshop on Advanced Progress and Characterization of Polymer Structure and its Relevance to Functional and Structural Properties of Polymer*, Sendai, Japan, 2009.10.28.
 2. Tsunenobu Onodera, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa, "New Class Materials of Organic - Inorganic Hybridized Nanocrystals", *The 16th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'16)*, Changchun, China, 2009.9.27.
 3. Hidetoshi Oikawa, "Core - Shell Type Hybridized Nanocrystals / Microparticles And Their Ordered Array Structure", *International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO11)*, and *International Conference on Organic Photonics Electronics (ICOPE2009)*, Beijing, China, 2009.9.24.
 4. Hidetoshi Oikawa, "Two - Dimensional Ordered Array Structure of Encapsulated Polymer Nanocrystals on Patterned Substrate", *The 3rd Asian Symposium on Emulsion Polymerizations and Functional Polymeric Microspheres (ASEPFPM)*, Jeju, Korea, 2009.9.21.
 5. Hidetoshi Oikawa, "Fabrication of Novel Hybridized Nano / Microparticles and Their Assembled Structure toward Photonic Devices", *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics*, Jeju, Korea, 2009.8.25.
 6. 及川英俊, 「新規な光機能発現を目指した有機・高分子微粒子の創出」, 第 31 回光化学若手の会, 京都, 2009.6.27.
 7. Hidetoshi Oikawa, "Polymer Hybridized Nanocrystals and Ordered Array Structure", *Industry-Academic Forum on Active Polymers for Pattern Integration*, Jeju, Korea, 2009.6.19.
 8. Hidetoshi Oikawa, "Fabrication of Hybridized Nano/Microparticles and Their Ordered Array Structure for Photonic Materials", *The 2nd Japan-Taiwan Joint Symposium on Organic Nanomaterials and Nanostructure Related to Photoscience*, Kyoto, Japan, 2008.11.6.
 9. Hidetoshi Oikawa, "Recent Progress on Organic/Inorganic Hybridized Nanocrystals and Their Ordered Array toward Photonics", *214th ECS Meeting and PRiME 2008*, Honolulu, USA, 2008.10.13.
 10. 及川英俊, "Recent Progress on Organic-Inorganic Hybridized Nanocrystals / Nanoparticles", 日本化学会東北支部第 28 回物理化学コロキウム, 仙台, 2008.9.21.
 11. 及川英俊, 「有機-無機ハイブリッドナノ結晶・粒子の創製」, 第 57 回高分子学会年次大会, 横浜, 2008.5.28.
 12. 増原陽人, 譚 振権, 笠井 均, 中西八郎, 及川英俊, 「C₆₀ マイクロ結晶を用いたハイブリッドナノ結晶の作製」, 2008 日本化学会春季年会, 東京, 2008.3.27.
 13. 及川英俊, 「フラーレンマイクロ/ナノ結晶の形態制御」, 第 68 回応用物理学会学術講演会「フラーレン系低次元ナノマテリアル研究の最前線」シンポジウム, 札幌, 2007.9.5.
 14. 及川英俊, 「 π -共役系有機・金属ハイブリッドナノ結晶材料」, 第 50 回記念白樺夏季大学, 草津, 2007.8.31.
[図書] (計 4 件)

1. Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi: "Fabrication of Organic Nanocrystals and Novel Nano-Hybrid Materials (Chap. 4)", In Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials, eds., Atsushi Muramatsu and Tokuji Miyashita, Springer, p.81-p.100 (2009).
2. 小野寺恒信、増原陽人、若山 裕、根本修克、及川英俊、「共役系有機・高分子ナノ結晶の超階層制御とその光・電子物性(第II編 第6章)」、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、シーエムシー出版、p.149-p.154 (2009).
3. 及川英俊、小野寺恒信、増原陽人、笠井 均、中西八郎、「コア-シェル型有機-金属ヘテロナノ界面の設計・創成(第2章3節)」、プラズモンナノ材料の最新技術、シーエムシー出版、p.95-p.104 (2009).
4. 笠井 均、石坂孝之、及川英俊、中西八郎、「有機・高分子ナノ粒子の作製と応用展開」、光機能性高分子材料の新たな潮流—最新の技術とその展望—、シーエムシー出版、第3章、p.187-199 (2008).

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称：金属被覆型有機結晶の製造方法
 発明者：小野寺恒信、及川英俊、笠井 均、中西八郎、関口隆史
 権利者：(独)科学技術振興機構
 種類：特許権
 番号：特許公開 2007-84851
 出願年月日：2007年4月5日
 国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等

(1)研究代表者
 及川 英俊 (OIKAWA HIDETOSHI)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：60134061

(2)研究分担者
 増原 陽人 (MASUHARA AKITO)
 東北大学・多元物質科学研究所・助教
 研究者番号：30375167

中西 八郎 (NAKANISHI HACHIRO)
 東北大学・多元物質科学研究所・名誉教授
 研究者番号：50240651

(3)連携研究者
 若山 裕 (WAKAYAMA YUTAKA)
 (独)物質・材料研究機構・
 半導体材料センター・主席研究員
 研究者番号：00354332

(4)研究協力者
 小野寺 恒信 (ONODERA TSUNENOBU)
 東北大学・多元物質科学研究所・
 教育研究支援者
 研究者番号：10533466

6. 研究組織