

機関番号：10101

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20710068

研究課題名 (和文) 金属ナノ構造によるアップコンバージョンシステムの構築

研究課題名 (英文) Construction of up-conversion system using metallic nanostructures

研究代表者

上野 貢生 (UENO KOSEI)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：00431346

研究成果の概要 (和文)：構造間距離が数 nm のナノギャップを有する金属ダイマー構造を精緻に作製し、プラズモンの共鳴エネルギー移動の本質を光学特性や種々の計測、および時間領域差分法により詳細に明らかにした。また、通常では起こらないエネルギーの低い近赤外光照射によって発光や光電流を観測することに成功し、当初の計画通り、研究を達成することに成功した。

研究成果の概要 (英文)：The essentials of plasmonic resonant energy transfer were elucidated according to pursue their optical properties and electromagnetic field enhancement effects, in which closely-spaced metallic nanoparticles fabricated by electron beam lithography and lift-off techniques demonstrate. Along my research proposal, photoluminescence and photocurrents were successfully observed even with a near-infrared light radiation, which is not induced ordinarily.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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, ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造科学、プラズモニクス

1. 研究開始当初の背景

光化学・材料科学の発展に伴って、光を駆動源としたデバイス、或いは光-エネルギー変換技術の開発が 20 世紀の後半に著しい発展を遂げた。近年の原油価格の高騰、及び地球温暖化に基づく環境問題 (CO₂ 排気による温室効果) から、クリーンなエネルギー源である光-エネルギー変換技術の開発 (或いはその効率化) は、現在も重要な研究課題の一つである。光-エネルギー変換は、半導体の光起電力効果を原理に利用しており、最近ではバンドギャップの大きい (紫外光励起) 半

導体によるエネルギー変換素子の開発も進められている。しかしながら、太陽光発電において、可視域、或いは赤外領域の光 (低エネルギー) を利用しないのは効率的ではない。そのような背景から、光科学技術分野では、アップコンバージョンや非線形光学効果に関する研究が重要な位置づけとして、古くから研究が行われてきた。研究開始当初、研究代表者は、シングルナノメートルサイズの構造間距離を有する金属ナノ周期構造が、効率的な物質 (分子) の多光子吸収を誘起し、非線形光学効果を著しく増強させることを明

らかにした (K. Ueno et al. Adv. Mater. 2008)。原理は、極めて単純であり、通常回折限界以下には光を集光することはできないが、ナノギャップ金属周期構造を精密に作製することにより、光電場を 1 nm のギャップ空間にまで局在化させ、2 光子吸収を増強させるというものである。本結果は、プラズモンのダイポールカップリングによる光電場の増強 (入射光電場強度の $\sim 10^5$ 倍増強) に基づいている。さらに、研究代表者は定常光源 (ハロゲン光) を励起光源として用いても、電場増強場において非線形光重合反応が進行することを明らかにした。本研究結果は、1 個の分子が 1 個の光子を吸収し、それにより 1 個、またはそれ以下の分子が反応するという光化学第二法則 (Stark-Einstein の法則) が、レーザーの開発によって 2 光子吸収が実証された歴史的背景を、インコヒーレントなハロゲン光源によって実現するという形で塗り替えた点において注目される。なお、理論的にはナノギャップ域において $\sim 10^5$ 倍に及ぶ電場増強が、ハロゲン光源 ($\sim \text{W}/\text{cm}^2$) でもギャップ空間において同時 2 光子吸収が誘起される $\sim \text{MW}/\text{cm}^2$ に及ぶ光電場強度に到達したことに由来すると考えられる。しかしながら、これらを光-エネルギー変換素子に適用する際には、増強の限界は最大でも $\sim 10^6$ 倍程度であること、そして太陽光等の光強度を考慮すると、必ずしも非線形光学効果を用いたデバイスは最適であるとは言えない。

2. 研究の目的

本研究では、単純に金属ナノ構造が示す光電場増強に基づく非線形光学効果の増強を誘起するのではなく、エネルギーの低い光 (赤外光) をプラズモンアンテナで効率良く捕集し、異なるプラズモンの共鳴ピークを有する金属ナノ構造をナノメートルの構造間隔で配列させて電磁的な相互作用を誘起し、低いエネルギーで共鳴する金属構造からより高いエネルギーで共鳴する金属構造へプラズモンを伝達させ、非線形過程を介さず赤外光で蛍光分子を励起、あるいは可視光・赤外光で光-エネルギー変換系を構築するアップコンバージョンを実現することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 異なる共鳴波長を有する 2 つの金ナノブロック構造 (互いに数ナノメートルの構造間距離で近接したナノギャップ金ダイマー構造) の光学特性を明らかにし、プラズモン共鳴エネルギー移動の本質を明らかにする。

(2) (1) のギャップサイズ効果やプラズ

モン共鳴エネルギー移動によるプラズモンの伝播過程を詳細に明らかにするために 3 nm 以下のナノギャップを精緻に作製するナノギャップ金ダイマー構造の作製方法を明らかにする。作製方法を明らかにした後に、外側から中心方向に徐々にサイズを小さく設計した金属ナノ構造 (三角形柱) を 2 nm の構造間距離で多数配列した構造を設計・作製し、その光学特性や時間領域差分法による光電場強度分布について考察する。

(3) 異なる共鳴波長を有する金ダイマー構造や位相緩和時間の異なるナノギャップ金属ダイマー構造を作製し、共鳴エネルギー移動の本質を理解する。また、低エネルギー光で効率的なアップコンバージョンを光エネルギー変換や発光計測などにより明らかにする。

4. 研究成果

(1) 異なるプラズモン共鳴ピークを有する金属ナノ構造をナノメートルの構造間距離で配列させて、それらの吸収スペクトル測定を行うことにより、構造間に作用する電磁的な相互作用について詳細に検討を行った。共鳴スペクトルに十分重なりがある構造同士、わずかにサイズが変化した二つの金属ナノ構造、及び共鳴スペクトルに全く重なりがない構造を設計、および作製し、プラズモン共鳴スペクトルを測定することにより、それぞれの構造間の電磁的な相互作用の大きさを比較検討した。いずれの構造においても、ナノギャップ幅の減少とともに (特に 20 nm 以下のギャップではより顕著に)、共鳴スペクトルが系統的に長波長シフトする結果が得られた。この波長シフトは、構造間の電磁的な相互作用 (プラズモンの双極子-双極子相互作用) によるもので、ナノギャップ幅の減少とともに電磁的な相互作用が増大することを示している。特筆すべき点は、共鳴スペクトルに重なりがある構造の方が、重なりが小さい構造、および重なりが全く無い構造に比べて、波長シフト量が大きくなった点である。つまり、これは共鳴スペクトルが完全に重なる系では、構造間の電磁的相互作用が大きく、スペクトルの重なりが小さくなると相互作用が小さくなることを実験的に示したと言える。そこで、時間領域差分法によりナノギャップにおける光電場強度を解析したところ、確かにスペクトルに重なりがないと相互作用は小さくなるが、増強率で比較検討するとスペクトルのシフト量の変化に比べて、増強率は大きな違いがないことが明らかになった。これは、構造同士に共鳴はなくてもミラーイメージによる電場増強が誘起されていることを示しており、アップコンバージョンシステムを構築する上で有益なデータが

得られた。

(2) 入射する光の波長に直接共鳴を有さない金属ナノ構造のプラズモン励起(可視域)について検討を行うため、1)に示したサイズの異なる金属ナノ構造間に作用するプラズモンの電磁的な相互作用の解明に関する研究を基に、導電性を有する基板の上にナノギャップを有する金ナノ構造を精緻に作製する方法の最適化を行った。電子線リソグラフィ時におけるドーズ量をこれまでの研究の約4~5倍の強度に相当する約600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とし、現像時間を30分から、わずか2秒(10°C)に短縮することで高精細に、且つ金属ナノブロック構造のエッジをシャープに作製することが可能であることを見出した。これにより、これまで3 nm以下のナノギャップ幅を有する構造を作製して、ギャップ幅を電子顕微鏡などによって正しく評価することが困難であったが、本研究において改善された方法では、構造のエッジがシャープになることにより、その観察も容易に行うことが可能となった。そこで、赤外光を効率良く捕集するアンテナ構造を作製し、その光学特性を評価するとともに、外側から中心方向に徐々にサイズを小さく設計した金属ナノ構造(三角形柱)を2 nmの構造間距離で多数配列した構造を作製した。また、時間領域差分法による電磁場解析のシミュレーションによりプラズモンが伝搬される様子や光電場増強現象について詳細に明らかにすることに成功した。

(3) (2)で明らかにしたプラズモンの共鳴エネルギー移動現象をより詳細に検討するために、金よりも長寿命なプラズモンの位相緩和時間を有する銀のナノ構造体を金構造体に精緻に近接させた金-銀ヘテロダイマー構造(共鳴波長は1)や2)と同様に異なる)を作製し、光学特性や位相緩和時間の変化を実験および理論の観点から追跡し、構造間のエネルギー移動による位相緩和時間の長寿命化と高い光電場増強場を誘起する現象を見いだした。金-銀ヘテロダイマー構造の作製は、電子線描画装置による2回描画により行った。ガラス基板上に電子ビーム露光用のポジ型レジストをスピコートして、描画および現像を行い、銀を成膜してリフトオフにより銀のナノブロック構造を作製した。次に、再びレジストをコートして、2回目の描画を行い、現像、金成膜、リフトオフと一連のプロセスを繰り返して金-銀ヘテロダイマー構造を作製した。作製したブロック構造のサイズは、縦横100 nm厚さ40 nmで、ギャップ幅は6, 54, 154 nmとした。作製した金-銀ヘテロダイマー構造のプラズモン共鳴スペクトルは、入射光偏光条件がダイマ

ー構造に対して平行である場合、ギャップ幅が154 nmから6 nmに減少すると共鳴スペクトルが左右に分裂し、長波長側の金ナノブロック構造の共鳴スペクトルが顕著に増大することが明らかになった。また、時間領域差分法によるシミュレーション解析から、6 nmのギャップ構造では銀構造の位相緩和時間に引きずられて、金構造の位相緩和時間が増加した。これらの結果から、銀ナノ構造を金構造の近くに配置すると、双極子-双極子相互作用により共鳴エネルギー移動が起こり、金ナノ構造体の位相緩和時間の長寿命化が誘起されることが示唆された。また、2光子吸収などの非線形過程を介さないで、近赤外光照射によりプラズモン増強に基づく光電変換を実現し、アップコンバージョンシステムの構築を達成した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計19件)

1. Y. Yokota, K. Ueno, H. Misawa, Essential Nanogap Effects on Surface-Enhanced Raman Scattering Signals from Closely Spaced Gold Nanoparticles, *Chem. Commun.*, **47**, 3505-3507 (2011). (査読有)
2. Y. Yokota, K. Ueno, H. Misawa, Highly Controlled Surface-Enhanced Raman Scattering Analysis Chips Using Nano-Engineered Gold Blocks, *Small*, **7**, 252-258 (2011). (査読有)
3. 上野 貢生, 三澤 弘明, プラズモンリソグラフィによるナノ加工, *超精密*, **16**, 37-42 (2010). (査読無)
4. F. Ito, R. Ohta, Y. Yokota, K. Ueno, H. Misawa, T. Nagamura, Near-Infrared Fluorescence Enhancement by Regularly Arranged Gold Nanoblocks, *Chem. Lett.*, **39**, 1218-1219 (2010). (査読有)
5. Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, H. Misawa, Plasmon-assisted photocurrent generation from visible to near-infrared wavelength using a Au-nanorods/TiO₂ electrode, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2031-2036 (2010). (査読有)
6. K. Ueno, S. Takabatake, Y. Nishijima, V. Mizeikis, Y. Yokota, H. Misawa, Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 657-662 (2010). (査読有)
7. M. M Islam, K. Ueno, H. Misawa, Redox Cycling Effect on SERS Signal of Crystal Violet Molecules at Nanostructured Interdigitated Array Electrodes, *Anal. Sci.*, **26**, 19-24 (2010). (査読有)

8. M. M. Islam, K. Ueno, S. Juodkazis, Y. Yokota, H. Misawa, Development of SERS Functionality Interdigitated Arrays Electrodes, *Anal. Sci.*, **26**, 13-18 (2010). (査読有)
9. 上野 貢生, 三澤 弘明, 金属ナノ構造を用いた光局在場の創成と光化学反応への応用, *触媒*, **52**, 166-171 (2010). (査読無)
10. 上野 貢生, 三澤 弘明, 光と分子が強く結合するナノ空間の創成 – 光子を有効利用できる新概念の反応場 –, *月刊化学*, **65**, 22-27 (2010). (査読無)
11. Y. Yokota, K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, N. Murazawa, H. Misawa, H. Kasa, K. Kintaka, J. Nishii, Nano-textured metallic surfaces for optical sensing and detection applications, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **207**, 126-134 (2009). (査読有)
12. L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, N. Tamai, Near-IR vibrational dynamics of periodic gold single and pair nanocuboids, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 053116 (2009). (査読有)
13. K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, V. Mizeikis, Y. Yokota, H. Misawa, Nanoparticle-enhanced photopolymerization, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11720-11724 (2009). (査読有)
14. N. Murazawa, K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkzis, H. Misawa, Spatially selective non-linear photopolymerization induced by the near-field of surface plasmons localized on rectangular gold nanorods, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1147-1149 (2009). (査読有)
15. 上野 貢生, 三澤 弘明, 局在プラズモンを利用した非線形光化学, *機能材料*, **29**, 6-13 (2009). (査読無)
16. 上野 貢生, 三澤 弘明, プラズモン増強場の形成と光反応, *光学*, **38**, 448-455 (2009). (査読無)
17. 上野 貢生, 三澤 弘明, 金属ナノ構造による光局在場の創製と非線形光反応への応用, *化学工業*, **60**, 737-742 (2009). (査読無)
18. K. Ueno, Y. Yokota, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa, Nano-structured materials in plasmonics and photonics, *Curr. Nanosci.*, **4**, 232-235 (2008). (査読有)
19. K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928-6929 (2008). (査読有)
20. 上野 貢生, 三澤 弘明, nanostructures for the enhancement of optical near fields and its chemical applications, 日本化学会第 91 春季年会アジア国際シンポジウム, 神奈川大学, 2011 年 3 月 28 日.
21. 上野 貢生, 制御された金属ナノ構造による光増強場の創製と化学反応への応用, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学, 2011 年 3 月 26 日.
22. K. Ueno, S. Takabatake, Y. Nishijima, Y. Yokota, H. Misawa, Nanogap-assisted surface plasmon nanolithography, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010 年 12 月 16 日.
23. K. Ueno, B. Wu, Y. Yokota, H. Misawa, Quantitative Analysis of Plasmon-Assisted Two-Photon Photochromic Reactions on Gold Nanoparticles, 6th Asian Photochemistry Conference 2010, Wellington, New Zealand, 2010 年 11 月 17 日.
24. 上野 貢生, 吳 伯涛, 横田 幸恵, 三澤 弘明, プラズモン増強場における 2 光子フォトクロミック反応の定量測定, 2010 年光化学討論会, 千葉大学, 2010 年 9 月 6 日.
25. 上野 貢生, プラズモン増強場を用いた光ナノ加工技術の開発, 平成 22 年電気学会 電子・情報・システム部門大会, 熊本大学, 2010 年 9 月 3 日.
26. 池谷 伸太郎, 上野 貢生, 村澤 尚樹, 三澤 弘明, 制御されたナノギャップ金構造のプラズモン分光特性, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学, 2010 年 3 月 27 日.
27. 上野 貢生, 金属ナノ構造を用いた光局在場の創製と光化学反応への応用 (招待講演), 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010 年 3 月 18 日.
28. 池谷 伸太郎, 上野 貢生, 村澤 尚樹, 西島 喜明, 横田 幸恵, ミゼイクス ビガンタス, ヨードカジス サウリウス, 三澤 弘明, 顕微レイリー散乱分光法によるナノギャップ金構造のスペクトル特性, 2009 年光化学討論会, 桐生市市民文化会館, 2009 年 9 月 17 日.
29. 池谷 伸太郎, 上野 貢生, 村澤 尚樹, 西島 喜明, 横田 幸恵, ビガンタス ミゼイクス, サウリウス ヨードカジス, 三澤 弘明, ナノギャップ金構造の散乱分光特性, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 富山大学, 2009 年 9 月 9 日.
30. Md. M. Islam, K. Ueno, S. Juodkazis, H. Misawa, Redox Cycling Effect on Surface Enhance Raman Scattering (SERS) – Electrochemical SERS Chips, Lab-on-a-Chip World Congress 2009, San Francisco, USA, 2009 年 8 月 6 日.

[学会発表] (計 14 件)

1. K. Ueno, Fabrication of metallic

12. S. Ikegaya, K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, N. Murazawa, H. Misawa, Scattering spectroscopy of nano-engineered gold nanoblock pairs, XXIV International Conference on Photochemistry ICP2009, Toledo, Spain, 2009年7月21日.
13. K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, Y. Yokota, S. Takabatake, S. Ikegaya, H. Misawa, Electromagnetic field enhancement effects on nano-engineered gold particles, XXIV International Conference on Photochemistry ICP2009, Toledo, Spain, 2009年7月21日.
14. 池谷 伸太郎, 上野 貢生, 横田 幸恵, 西島 喜明, V. Mizeikis, S. Juodkazis, 三澤 弘明, ナノギャップ金構造の光学特性 —アップコンバージョンシステムの構築に向けて—, 2008年光化学討論会, 大阪府立大学, 2008年9月12日.

〔図書〕(計4件)

1. 上野 貢生, 三澤 弘明 (分担執筆), 近接場光のセンシング・イメージング技術への応用 —最新のバイオ・化学・デバイス分野への展開, シーエムシー出版 監修 民谷栄一, 朝日 剛, 155-161 (2010).
2. K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa, Molecular Electronic and Related Materials-Control and Probe with Light, Transworld Research Network, 261-280 (2010).
3. 上野 貢生, 三澤 弘明, プラズモンナノ材料の最新技術, シーエムシー出版, 138-145 (2009).
4. 上野 貢生, 三澤 弘明, 金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術, シーエムシー出版, 29-42 (2009).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計4件)

名称: フォトレジストパターンの作製方法
 発明者: 上野 貢生、三澤 弘明
 権利者: 北海道大学
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2011/001192
 出願年月日: 2011年3月1日
 国内外の別: 外国

名称: 光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法
 発明者: 三澤 弘明、西島 喜明、上野 貢生、村越 敬
 権利者: 北海道大学
 種類: 特許
 番号: PCT/JP2010/065052
 出願年月日: 2010年9月2日

国内外の別: 外国

名称: 光電変換装置、光検出装置、及び光検出方法
 発明者: 三澤 弘明、西島 喜明、上野 貢生、村越 敬
 権利者: 北海道大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2010-053093
 出願年月日: 2010年3月10日
 国内外の別: 国内

名称: フォトレジストパターンの作製方法
 発明者: 上野 貢生、三澤 弘明
 権利者: 北海道大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2010-045503
 出願年月日: 2010年3月2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:

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 貢生 (UENO KOSEI)
 北海道大学・電子科学研究所・准教授
 研究者番号: 00431346

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし