

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02087

研究課題名（和文）ナノスケール光サーモメトリーの開発と表面熱物性計測の新展開

研究課題名（英文）Nanoscale photothermometry for thermal analysis

研究代表者

矢野 隆章（YANO, Taka-aki）

徳島大学・ポストLEDフォトンクス研究所・教授

研究者番号：90600651

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：金属ナノ構造を用いたプラズモニクスの研究が隆盛を極める昨今において、その応用の一端として金属ナノ構造近傍に誘起される光熱（フォトサーマル）効果が注目を集めている。本研究では、光共鳴ナノ構造近傍に誘起されるフォトサーマル効果を定量的に評価する手法を開発し、種々のサイズ・形状・材料からなるナノ構造のフォトサーマル効果の素性を解明した。さらに、これらのフォトサーマル効果を利用した高感度赤外分光を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において光共鳴ナノ構造近傍に誘起されるフォトサーマル効果の素性が明らかになったことで、ナノスケールでのサーマルエンジニアリングへの応用が可能となった。このフォトサーマル効果を用いるとナノスケールでの熱反応制御や熱加工が可能となるため、ナノサイエンス・ナノテクノロジーにブレークスルーをもたらすことが期待される。

研究成果の概要（英文）：Photothermal effects induced in the vicinity of metal nanostructures have gained considerable attention as one of the promising applications of plasmonics. In this study, we have developed a method to quantitatively evaluate the photothermal effects induced in the vicinity of plasmonic nanostructures and elucidated the characteristics of the photothermal effect of various nanostructures, including different sizes, shapes, and materials. Furthermore, we have achieved high-sensitivity infrared spectroscopy utilizing these photothermal effects.

研究分野：ナノフォトンクス

キーワード：プラズモニクス 光熱効果 メタマテリアル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造を用いたプラズモニクスの研究が隆盛を極める昨今において、その応用の一端として金属ナノ構造近傍に誘起される光熱(フォトサーマル)効果が注目を集めている。光熱効果は金属ナノ構造の局在表面プラズモン共鳴効果に関連しているため、そのプラズモン共鳴効果に基づいて光熱効果の制御が可能である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、光共鳴ナノ構造近傍に誘起されるフォトサーマル効果を定量的に評価する手法を開発し、そのフォトサーマル効果を利用したサーマルエンジニアリングを実現することである。

### 3. 研究の方法

本研究では、光共鳴ナノ構造近傍に誘起される光誘起熱を可視化するポンプ-プローブフォトサーマル計測システムを開発し、様々な形状・サイズ・材料の光共鳴ナノ構造の光熱効果の時空間特性を明らかにした。さらに、光共鳴域を中赤外域に拡張し、誘電体メタマテリアルを用いたフォトサーマル分光法を確立した。

### 4. 研究成果

フォトサーマル効果を計測する可視分光システムを構築した。可視のシステムには、ポンプ光としてスーパーコンティニウム光源、プローブ光として波長 670 nm の連続発振型のレーザーを用いた。スーパーコンティニウム光源に中心波長・バンド幅可変シングルラインフィルタを搭載し、ポンプ光の波長を可視域で掃引しながら、フォトサーマル光計測を実現できるシステムを構築した。対物レンズを用いてポンプ光を一点集光照射する一方で、プローブ光をケラー照明によって試料表面に一様に照射する入射光学系を構築した。さらに、検出器としてロックインカメラを用いることによって、ポンプ光によって誘起された熱の拡散をリアルタイムで可視化することが可能となった。実際に銀薄膜表面においてフォトサーマル計測を行った結果、ポンプ光が集光照射された点を中心として、光誘起熱が拡散される様子が観測された。ポンプ光の波長を変化させながら同様の測定を行った結果、光誘起熱の温度と拡散領域は波長依存性があることがわかった。有限要素法による電磁場および光熱計算シミュレーションを行った結果、これは金属薄膜表面での局在型表面プラズモンの共鳴効果に起因することがわかった。以上の結果から、光共鳴ナノ構造近傍に誘起される光誘起熱を可視化できるシステムが開発された。

構築した可視光のポンプ光とプローブ光を用いたフォトサーマル計測システムを用いて、様々な金属ナノ構造基板のフォトサーマル計測評価を行った。金属ナノ構造基板は、膜厚の異なる銀薄膜をガラス基板上に真空蒸着することによって作製された。原子間力顕微鏡を用いて銀薄膜基板のモフォロジーを分析した結果、膜厚が大きいほどガラス基板上に生成された銀ナノ粒子の粒径と間隔が増大することが確認され、プラズモン共鳴波長がレッドシフトすることがわかった。ポンプ光の波長を各基板のプラズモン共鳴波長にあわせて測定したところ、銀ナノ粒子の間隔が一番小さい銀薄膜基板において、フォトサーマル効果が一番高いことがわかった。これは、銀ナノ粒子の間隔が小さい程、その間隙に誘起される電場増強度が高くなるためである。

さらに、赤外域でのフォトサーマル効果を計測するために、ポンプ光として波長可変型の

中赤外量子カスケードレーザーを用いた系を新たに構築した。可視光のプロブ光と中赤外のポンプ光を同軸入射するために反射型の対物レンズを用いて試料表面に集光照射した。電動ステージによって試料を2次元走査できる機構を追加し、中赤外のフォトサーマル分光イメージングが可能なシステムを構築した。

構築した中赤外ポンプ光と可視プロブ光を用いたフォトサーマル計測システムを用いて、誘電体メタマテリアルのフォトサーマル計測評価を行った。誘電体メタマテリアルは、電子線ビームリソグラフィによってマイクロメートルサイズのホールアレイをフッ化カルシウム基板上に作製し、高屈折率媒質であるシリコンを真空蒸着・リフトオフすることによって作製された。フーリエ変換赤外分光装置を用いて、円柱の直径と周期が異なるシリコンメタマテリアルを評価したところ、それらのパラメータに依存して共鳴波長が変化することがわかった。これらの中赤外域での光共鳴は、シリコンのミー共鳴に由来にするものである。ミー共鳴波長域に赤外吸収を有する有機高分子膜をシリコンメタマテリアル表面に塗布し、中赤外フォトサーマル測定を行った結果、メタマテリアル構造近傍で高分子膜のフォトサーマル効果が増強することがわかった。この結果は、シリコンメタマテリアル近傍の光共鳴効果によって赤外分光計測の感度が向上したことを意味しており、中赤外域のフォトサーマル効果を通じて赤外分光の高感度化が可能であることが示された。誘電体メタマテリアルの光共鳴域が非常に狭いことを利用すると、分子選択的な中赤外フォトサーマル分光が可能である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 T. Fujita, Y. Takeuchi, K. Yamaguchi, T. Yano, T. Tanaka, N. Takeyasu	4. 巻 128
2. 論文標題 Comparison of hot carrier generation between self-assembled gold and silver nanoparticle arrays tailored to the same hybrid plasmon resonance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 123104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0020403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Tanaka, T. Yano, R. Kato	4. 巻 11
2. 論文標題 Nanostructure-enhanced infrared spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 2541-2561
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/nanoph-2021-0661	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Yano, T. Kajisa, M. Ono, Y. Miyasaka, Y. Hasegawa, A. Saito, K. Otsuka, A. Sakane, T. Sasaki, K. Yasutomo, R. Hamajima, Y. Kanai, T. Kobayashi, Y. Matsuura, M. Itonaga, T. Yasui	4. 巻 12
2. 論文標題 Ultrasensitive detection of SARS-CoV-2 nucleocapsid protein using large gold nanoparticle-enhanced surface plasmon resonance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 1060
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41577-021-00592-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 R. Kato, T. Yano, T. Tanaka	4. 巻 118
2. 論文標題 Multi-modal vibrational analysis of blend polymers using mid-infrared photothermal and Raman microscopies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vib. Spectro.	6. 最初と最後の頁 103333
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.vibspec.2021.103333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Kato, M. Uesugi, Y. Komatsu, F. Okamoto, T. Tanaka, F. Kitawaki, T. Yano	4. 巻 5
2. 論文標題 Highly Stable Polymer Coating on Silver Nanoparticles for Efficient Plasmonic Enhancement of Fluorescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 4286-4292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 R Kato, T. Yano, T. Minamikawa, T. Tanaka	4. 巻 38
2. 論文標題 High-sensitivity hyperspectral vibrational imaging of heart tissues by mid-infrared photothermal microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Anal. Sci.	6. 最初と最後の頁 1497-1503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-022-00182-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R Kato, T Moriyama, T Umakoshi, T Yano, P Verma	4. 巻 8
2. 論文標題 Ultrastable tip-enhanced hyperspectral optical nanoimaging for defect analysis of large-sized WS <sub>2</sub> layers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sci. Adv.	6. 最初と最後の頁 eabo4021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abo4021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件(うち招待講演 13件/うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Taka-aki Yano, Takuo Tanaka
2. 発表標題 Multimodal tip-enhanced spectroscopy for nanoscale analysis and imaging
3. 学会等名 SPIE: Optics and Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taka-aki Yano, Takuo Tanaka
2. 発表標題 Non-plasmonic nanoantenna and metasurface for field-enhanced spectroscopy beyond the plasmonic limit
3. 学会等名 SPIE: Optics and Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taka-aki Yano, Takuo Tanaka
2. 発表標題 Plasmon-enhanced vibrational nanoscopy for molecular imaging and analysis
3. 学会等名 SPIE: Optics and Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taka-aki Yano, Ryo Kato, Takuo Tanaka
2. 発表標題 Ultrasensitive plasmonic sensing of single biomolecular complexes
3. 学会等名 Global Nanophotonics 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taka-aki Yano, Ryo Kato, Takuo Tanaka
2. 発表標題 All-dielectric metamaterial reflectors for highly-sensitive infrared spectroscopy
3. 学会等名 A3 Metamaterials Forum (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taka-aki Yano, Ryo Kato, Takuo Tanaka
2. 発表標題 Active plasmon-enhanced Raman microscopy for nanoscale control of chemical reactions
3. 学会等名 SPIE: Optics and Photonics 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taka-aki Yano, Ryo Kato, Takuo Tanaka
2. 発表標題 Ultrasensitive plasmonic sensing of single biomolecular complexes
3. 学会等名 SPIE: Optics and Photonics 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野隆章
2. 発表標題 超解像ラマン・赤外顕微鏡の開発とナノ・バイオサインスへの応用
3. 学会等名 第3回広帯域極限電磁波生命理工連携研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taka-aki Yano
2. 発表標題 Active field-enhanced Raman microscopy beyond plasmonics
3. 学会等名 SCIX 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taka-aki Yano
2. 発表標題 Active plasmon-enhanced Raman microscopy for nanoscale molecular analysis
3. 学会等名 Taiwan-Japan International Symposium on Raman Spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taka-aki Yano
2. 発表標題 Plasmonic biosensing for single bimolecular analysis
3. 学会等名 AsiaNANO 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Taka-aki Yano
2. 発表標題 Plasmon-enhanced optical nanoscopy for nanoscale molecular analysis
3. 学会等名 IUMRS-ICA-2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野隆章
2. 発表標題 誘電体ナノ構造の高感度バイオセンシング応用
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	三友 秀之  (MITOMO Hideyuki)  (50564952)	北海道大学・電子科学研究所・准教授    (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------