

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21140

研究課題名（和文）フレキシブルプラズモニック光熱変換フィルムの創製

研究課題名（英文）Fabrication of Flexible Plasmonic Photothermal Films

研究代表者

馬場 暁（Baba, Akira）

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：80452077

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、著しい光電場増強効果が得られる金属微粒子からなる金属格子ナノ構造を伸縮性フレキシブル基板上に作製し、局在・伝搬型表面プラズモン協働励起による大きな光電場増強で生じる光熱を利用した、プラズモニック光熱変換フィルムの創製を目指して研究を進めた。その結果、以下の成果が得られた。

フレキシブルシート上へプラズモニック光熱フィルムを作製し、局在型表面プラズモン励起と伝搬型表面プラズモン励起それぞれの光熱効果への影響について詳細な知見が得られた。また、協働励起により大きな光熱効果が得られることを検証した。光熱フィルム上への銀色素の堆積と、光熱効果による色素の分解反応特性について検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本提案では、独自の技術である金属微粒子による格子ナノ構造シートを開発し、局在型・伝搬型表面プラズモン同時励起・協働効果による大きな光電場増強を利用し、フレキシブルプラズモニック光熱変換フィルムデバイスの開発を行った。協働効果による光熱効果を明らかにしたことは学術的にも意義がある。また、光熱効果を利用した色素の分解反応効果についても明らかにしたことは、今後の光熱殺菌フィルムへの応用に貢献できる。さらに、本研究成果は光熱治療分野への応用の他、添付型補助電源などエネルギー分野へも応用可能であるなど新規プラズモニック光熱デバイスとして社会的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, a metallic grating nanostructure composed of silver nanoparticles that could obtain a remarkable optical electric field enhancement effect was fabricated on a flexible substrate, and the photothermal energy generated by the strong electric field enhancement due to the cooperative excitation of localized and propagating surface plasmons was utilized. We proceeded with research aiming to create a plasmonic photothermal conversion film. As a result, the following results were obtained.

(1) A plasmonic photothermal film was fabricated on a flexible sheet, and the detailed effects of localized surface plasmon excitation and propagating surface plasmon excitation on the photothermal effect was revealed. We also verified that a strong photothermal effect could be obtained by cooperative excitation. (2) We investigated the deposition of dyes on photothermal films and the

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：表面プラズモン 光熱効果 フレキシブルフィルム

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造表面に励起する表面プラズモンは、金属表面での大きな光電場増強が得られる現象を伴う。近年、表面プラズモン励起エネルギーによる高効率の光熱変換現象を利用した研究が注目を浴びている。米国ライス大のグループによる金属微粒子分散水溶液の光熱変換による太陽エネルギー分野での応用の他、医療分野では、正常組織よりも熱に弱い癌細胞に金微粒子を付着させて光照射を行うことで癌細胞を死滅させるプラズモン励起光熱治療についての研究も行われている。また、つい最近、フランス・CNRSのグループから銀微粒子含有ポリマーフィルムを用いた光熱皮膚パッチによるバクテリア殺菌の提案が行われ、今後の医療デバイスとして世界的に大きな注目を集めている。

我々は最近グレーティング形状をナノインプリントした PDMS 上金属ナノグレーティングを用いて、表面プラズモン励起のフレキシブル特性や伸縮特性について明らかにしてきている。また、これまでに金属微粒子や金属グレーティングを利用した有機太陽電池や光触媒系、光電気化学センサなど光電変換デバイスでのプラズモン複合励起効果について明らかにし、高効率化、高感度化の報告を行ってきている(2 頁業績 2,3,8,9 の他、Baba et al. J. Mater. Chem. 2011 (IF:6.620), Baba et al. ACS. Mater. Interfaces 2011 (IF:8.456)など)。また、申請者は最近グレーティング形状をナノインプリントした PDMS 上金属ナノグレーティングを用いて、表面プラズモン励起のフレキシブル特性や伸縮特性について明らかにしてきている。

## 2. 研究の目的

本研究では、最近申請者が見出した著しい光電場増強効果が得られる金属微粒子からなる金属格子ナノ構造を伸縮性フレキシブル基板上に作製し、局在・伝搬型表面プラズモン協働励起による大きな光電場増強で生じる光熱を利用した、プラズモニック光熱変換フィルムの創製を目指す。さらに、この光熱フィルムを直接貼付可能な光熱殺菌フィルムへと応用展開することで、プラズモニック光熱効果の新たなデバイス応用に挑戦する。

## 3. 研究の方法

### (1) 伸縮性フレキシブルプラズモニック光熱フィルムの開発

フレキシブルプラズモニック光熱フィルムの開発において、少なくとも 50 mm<sup>2</sup> 程度以上の大面積で一様にプラズモンが強く励起するフィルムの開発が必要である。このために、つい最近申請者らが開発した、高濃度の金属微粒子を基板上に堆積した後に、シリコン樹脂であるポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いたナノインプリント法を用いる手法により金属格子構 nano 造を作製する。これにより、金属微粒子からなる格子構造が作製可能となり、局在・伝搬型表面プラズモンが相互作用しあう協働励起による大きな光電場増強現象が大面積で一様に得られるようにする。このために、作製したフィルムのフレキシブル・伸縮状態のプラズモン励起特性を明らかにすることが重要である。まず、有限差分時間領域(FDTD)法を用いたシミュレーションの結果を基に、プラズモン励起光電場増強減少について検討し、可視-近赤外域において複数のプラズモンを同時に励起する構造を PDMS などのフレキシブル基板上に作製する。作製には、金属ナノ構造の形状・サイズや金属ナノ微粒子のナノ構造の検討が必要である。また、曲げ状態やストレッチ状態を変化させた場合における表面プラズモン励起とその光熱特性について熱電デバイスも用いて検討を行う。

### (2) 光熱殺菌フレキシブルフィルムへの応用

(1)での研究の成果を基に、近年注目されている光熱効果の殺菌フィルムへの応用を試みる。まず、プラズモニック光熱フィルム上に色素や細菌などを滴下し、表面プラズモン光熱殺菌効果について、波長依存特性、照射時間特性、温度特性について詳細に調べる。これらの実験は、フラットな状態の他、曲げ状態や伸縮状態も変化させ、プラズモン励起特性と殺菌効果の関係についても同様の実験を行い評価する。この成果を用いて、フレキシブル基板を極薄化することで添付可能なプラズモニック光熱フィルムパッチへの応用へと展開する。

## 4. 研究成果

### 令和2年度

まず、スピコート法で堆積した銀ナノ粒子インクに PDMS モールドでナノインプリントを行い、銀微粒子グレーティング薄膜の作製を行った。PDMS モールド形成のテンプレートとしては市販の BD-R, DVD-R を使用した。その結果、良好な銀微粒子グレーティング薄膜が形成されることが分かった。次に、銀微粒子グレーティング薄膜の表面プラズモン共鳴励起反射率特性の測定を行った。その結果、局在プラズモンの励起に加えて、伝搬型表面プラズモンの励起による反射率ディップが確認された。また、広波長域に渡って反射率の大きな低下が観測された。これにより、この構造での局在型・伝搬型表面プラズモン励起についての知見を得ることができた。さらに、同時励起が及ぼす光熱特性への効果について検討を行った。リファレンスの銀薄膜に対して、銀微粒子薄膜では約 3.1 倍光熱発生温度が増加していることが分かった。これより、局在プラズ

モン励起による効果が得られていることが分かった。銀微粒子グレーティングの場合は、さらに変化が大きく、約 4.4 倍(DVD-R)、約 4.1 倍(BD-R)の光熱が発生した。これにより、局在型表面プラズモン励起に伝搬型表面プラズモン励起が加わることでさらに大きな光熱が得られることが明らかとなった。

#### 令和3年度

作製した銀微粒子グレーティング薄膜を作製し、伝搬型・局在型表面プラズモン同時励起特性について実験と FDTD 計算を用いて検討を行った。さらに、同時励起が及ぼす光熱特性への効果について検討を行った。表面プラズモン励起による光熱特性の評価を行った。この測定では、アルミシート上に銀微粒子薄膜を堆積してグレーティング側から白色光の波長を変化させて照射した。この時発生する光熱は、アルミシート裏面に取り付けた熱電デバイスにより検出した。この結果、全波長領域に渡って、銀微粒子グレーティング薄膜は比較のために作成したフラットな銀薄膜よりも高い熱が得られることが分かった。これは、主に銀微粒子の局在プラズモン励起に由来するものであることが考えられた。さらに、詳細に検討するために、銀微粒子薄膜上に銀薄膜を真空蒸着法により堆積して、徐々に平滑な銀グレーティング薄膜構造にしていくことで、光熱の発生は局在プラズモンの影響と伝搬型表面プラズモンの影響のどちらに大きく依存するのか検討を行った。その結果、銀微粒子グレーティング構造の微粒子構造が平滑になっていくにつれて発生する光熱の減少が観測されたことから、伝搬型表面プラズモンよりも局在プラズモンによる影響が光熱発生によりおおく寄与していることが明らかとなった。

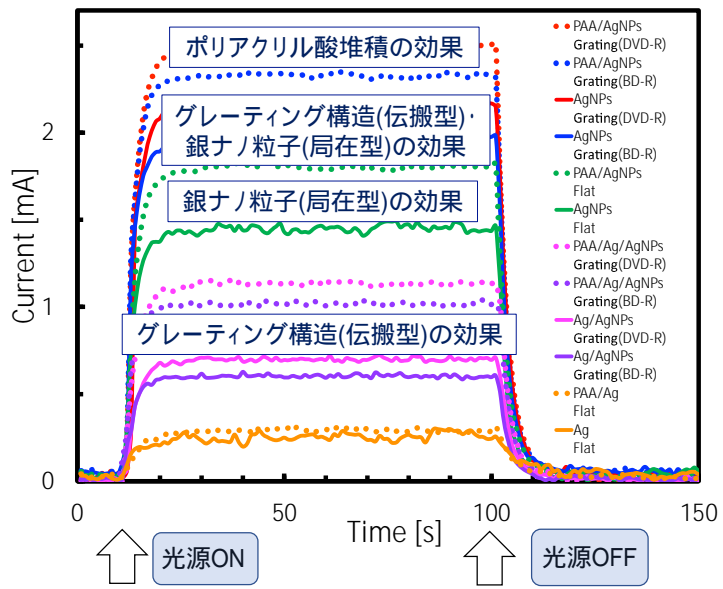


図1．各試料に光照射した時の光熱電特性

#### 令和4年度

伝搬型表面プラズモンによる光熱変換特性への影響と、伝搬型、局在型表面プラズモンの同時励起による光熱変換特性への影響を調べた。銀微粒子グレーティング薄膜上にポリアクリル酸 (PAA) 薄膜を堆積することにより、伝搬型表面プラズモン励起波長を近赤外へとシフトさせ、光熱変換特性を検討した。この結果、図1に示すように PAA 薄膜を堆積してグレーティングカップリング表面プラズモンの励起を近赤外域にすることで、更なる熱の発生が生じることが分かった。これらのことから、銀微粒子からなるグレーティング薄膜は、複合表面プラズモン励起による大きな電界増強効果と、それにより生じるホットエレクトロンによる大きな光熱が得られることが示された。また、照射光の光量増加に伴って発生する熱も増加することがわかった。さらに、光熱殺菌フィルムへの応用のために、銀微粒子薄膜上にローダミン B 式を堆積して、光熱効果によるローダミン B の分解反応特性の検討を行った。その結果、図2に示すように表面プラズモン励起によって光増強と熱の増加が発生し、ローダミン B の光触媒効果により反応を加速させることが明らかとなった。

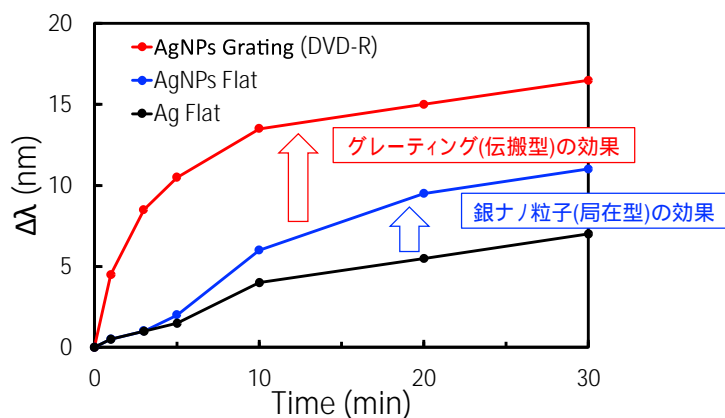


図2．各試料に色素を堆積して光照射した時の色素分解特性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Siriporn Anuthum, Fugo Hasegawa, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Kontad Ounnunkad and Akira Baba	4. 巻 24
2. 論文標題 Plasmonic photothermal properties of silver nanoparticle grating films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Ohyics	6. 最初と最後の頁 7064-7067
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cp05893b	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 該当する
1. 著者名 Phengdaam Apichat, Nootchanat Supeera, Ishikawa Ryouyuke, Lertvachirapaiboon Chutiparn, Shinbo Kazunari, Kato Keizo, Ekgasit Sanong, Baba Akira	4. 巻 6
2. 論文標題 Improvement of organic solar cell performance by multiple plasmonic excitations using mixed-silver nanoprisms	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Science: Advanced Materials and Devices	6. 最初と最後の頁 264 ~ 270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jsamd.2021.02.007	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 該当する
1. 著者名 Lertvachirapaiboon Chutiparn, Tunghathaihip Naraphorn, Tungasmita Sukkaneste, Baba Akira, Shinbo Kazunari, Kato Keizo	4. 巻 -
2. 論文標題 Characterization of a silicon nanowire array using reflected images captured by a smartphone camera	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Instrumentation Science & Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10739149.2021.1887889	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 該当する
1. 著者名 Yaiwong Patrawadee, Lertvachirapaiboon Chutiparn, Shinbo Kazunari, Kato Keizo, Ounnunkad Kontad, Baba Akira	4. 巻 -
2. 論文標題 Surface Plasmon Resonance Field-Enhanced Fluorescence Properties of Gold Quantum Dots on Polyelectrolyte Multilayers and Their H2O2 Sensor Application	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Plasmonics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11468-021-01388-8	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 該当する

1. 著者名 Kuntamung Kulrisa, Yaiwong Patrawadee, Lertvachirapaiboon Chutiparn, Ishikawa Ryousuke, Shinbo Kazunari, Kato Keizo, Ounnunkad Kontad, Baba Akira	4. 巻 8
2. 論文標題 The effect of gold quantum dots/grating-coupled surface plasmons in inverted organic solar cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Royal Society Open Science	6. 最初と最後の頁 210022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsos.210022	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 該当する

1. 著者名 Lertvachirapaiboon Chutiparn, Baba Akira, Shinbo Kazunari, Kato Keizo	4. 巻 1147
2. 論文標題 Dual-mode surface plasmon resonance sensor chip using a grating 3D-printed prism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 23 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.aca.2020.12.027	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15件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Sopit Phetsang, Naoto Okuuchi, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, and Akira Baba
2. 発表標題 Self-powered photoelectrochemical enzyme-free glucose sensor based on plasmonic gold nanocomposites
3. 学会等名 2021 KJF-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jungi Kwack, Ryousuke Ishikawa, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Akira Baba
2. 発表標題 Investigation of Enhanced Surface Plasmon Resonance Excitation by Deposition of Graphene on Metallic Grating Surface
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Sopit Phetsang, Naoto Okuuchi, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, and Akira Baba
2. 発表標題	A non-enzymatic self-powered photoelectrochemical glucose sensing based on AuNPs/PEDOT nanocomposites
3. 学会等名	The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics ( (国際学会) )
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Akira Baba, Siriporn Anuthum, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Kontad Ounnunkad
2. 発表標題	Plasmonic Photothermal Silver Nanoparticle Grating Films
3. 学会等名	The 20th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Sopit Phetsang, Naoto Okuuchi, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, and Akira Baba
2. 発表標題	Gold nanocomposite film enhanced photoelectrochemical sensor for self-powered glucose detection
3. 学会等名	31st Annual Meeting of MRS-J
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	馬場 暁, アヌトゥム シリポーン, ラートパチラパイボーン チュティパーン, 新保 一成, 加藤 景三, ウンヌンカド コンタッド
2. 発表標題	局在・伝搬型表面プラズモン同時励起による銀微粒子グレーティング薄膜の光熱特性の検討
3. 学会等名	電気学会A部門大会 (招待講演)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名 Jungi Kwack, Ryousuke Ishikawa, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Akira Baba
2. 発表標題 Enhanced Surface Plasmon Resonance by Deposition of Graphene Monolayer on Metallic Grating Structures
3. 学会等名 電気学会A部門大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥内 直人, ベットサン ソビット, 新保 一成, 加藤 景三, 馬場 暁
2. 発表標題 局在表面プラズモン励起を用いた光電気化学グルコースセンサの検討
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wisansaya Jaikeandee, Supeera Nootchanat, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Sanong Ekgasit, and Akira Baba
2. 発表標題 Fabrication and evaluation of Miniature Surface Plasmon Resonance Sensor Chips
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Siriporn Anuthum, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Ryousuke Ishikawa, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Kontad Ounnunkad, Akira Baba
2. 発表標題 Photothermal Properties of Graphene/Silver Nanoparticles Grating Film
3. 学会等名 11th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Kazunari Shinbo, and Keizo Kato
2. 発表標題 Transmission surface plasmon resonance techniques and their potential applications
3. 学会等名 令和2年度電気学会基礎・材料・共通部門大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 銀ナノプリズムによる局在表面プラズモン励起を用いたグルコースセンサの作製と特性評価
2. 発表標題 仲 遠太, フォティオン ラボラトリー 体 ー, 馬場 暁, 新保 一成, 加藤 景三
3. 学会等名 令和2年度電気学会基礎・材料・共通部門大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Wataru Sato, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Kazunari Shinbo, and Keizo Kato
2. 発表標題 Tuning the Luminescent Intensity by Controlling the Distance Between Gold Quantum Dots and Silver Nanoprisms
3. 学会等名 2020 International Symposium on Electrical Insulating Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Kazunari Shinbo, and Keizo Kato
2. 発表標題 Colorimetric Probe Based on Destabilization of Silver Nanoparticles from Polysaccharide Matrix for Creatinine Detection
3. 学会等名 2020 International Symposium on Electrical Insulating Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 S. Anuthum, C. Lertvachirapaiboon, R. Ishikawa, K. Shinbo, K. Kato, K. Ounnunkad, A. Baba
2. 発表標題 Fabrication of Multilayer graphene/ Silver Nanoparticles Grating Film for Enhancement of Photothermal Effect
3. 学会等名 日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

新潟大学研究者総覧 <a href="https://researchers.adm.niigata-u.ac.jp/html/920_ja.html">https://researchers.adm.niigata-u.ac.jp/html/920_ja.html</a>
--

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	L CHUTIPARN  (L CHUTIPARN)  (90769316)	新潟大学・自然科学系・助教    (13101)	

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		
タイ	チュラロンコン大学	チェンマイ大学	国立ナノテクノロジーセンター