

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651126

研究課題名(和文) ナノ熱源を利用したグラフェンのナノパターン形成

研究課題名(英文) nano-fabrication based on plasmonic local heating

研究代表者

池田 勝佳 (Ikeda, Katsuyoshi)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50321899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、局在プラズモン共鳴現象を利用したナノ熱源という新しい概念に基づく技術的可能性を検討した。金属ナノ構造に光誘起される局在プラズモンの緩和過程をナノ熱源として用い、従来の加熱法では不可能な局所加熱の実現を目指した。

実験は、100 程度の低温・均一系、200 程度の中温・表面不均一系、1000 の高温・表面不均一系を対象に段階的に進め、低中温域のモデル反応における局所加熱の実現を達成し、高温対応の遷移金属ナノ構造のプラズモン共鳴に関する知見を得た。

この萌芽技術により、新しいナノパターンニング法としての利用や急峻な熱勾配を利用する新しい化学合成方法の実現が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, a concept of "nano-heater" has been studied using relaxation of localized surface plasmons on metal nanostructures, which is expected to realize local heating of a specific spatial region at the nanoscale.

To demonstrate the concept, two different model reactions have been examined: DNA dehybridization at 100 degree C in colloidal solution and Si-C bond formation at 200 degree C on H-terminated Si(111) surface. Moreover, plasmon resonance features of transition metal nanostructures have been studied to achieve higher temperature local heating.

The results clearly show that the "nano-heater" is applicable for nano-fabrication using heat-reactions and noble chemical synthetic methods.

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

キーワード：ナノ構造形成 局所加熱

### 1. 研究開始当初の背景

光エネルギーをナノ空間に局在化させるプラズモニック技術を利用し、ナノ空間での光化学反応や光学現象の効率向上を目指す研究が盛んにおこなわれている。最近のナノテクノロジーの進展による金属ナノ構造の微細加工技術とプラズモン共鳴に対する理論的理解が進んだことを背景に、数多くの研究者が様々な研究を進めている。これらの研究では、金属ナノ構造に励起される局在プラズモン共鳴に伴い、ナノ構造表面近傍における電磁場強度が極端に大きくなる効果を利用している。しかし、金属が完全導体ではないことに起因して光エネルギーの一部が熱に変わってしまう可能性があった。実際に、探針増強ラマン散乱顕微鏡のように、単一の金属ナノ構造からの増強信号を計測する分光法では、強い励起光を用いる必要があるため、金属ナノ構造近傍での温度上昇が問題となっていた。

光反応の効率化を目的とした場合には、上記の光熱現象は大きな問題となるが、これを局所加熱に積極的に利用するという発想の転換を行えば、新たな可能性が生じる。一般に、熱反応を起こすには系全体を加熱せざるを得ないが、もしナノサイズの局所領域を選択的に加熱することが出来れば、熱反応の応用範囲が飛躍的に広がる可能性がある。例えば、SiC 半導体基板の加熱により表面をグラフェンシート化する方法は、次世代エレクトロニクスの要素技術として期待されている。しかし、加熱法での微細な回路形成は極めて困難である。一方、局所加熱によって、グラフェンのエピタキシャル層をナノサイズで位置選択的に基板表面に形成することが可能になれば、グラフェンナノリボンの回路形成に繋がると期待できる。また、バイオ分野においては、金ナノ粒子の光加熱によるガン細胞破壊が試みられているが、プラズモニックの視点で設計した高温かつ局所的な加熱法としての利用例は皆無である。このように、金属ナノ構造におけるプラズモン共鳴をナノ熱源として利用する新たな手法の開発が期待される状況にあった。

### 2. 研究の目的

本研究では、局在プラズモン共鳴現象を利用したナノ熱源という新しい概念に基づく技術的可能性を検討した。金属ナノ構造に光誘起される局在プラズモンの緩和過程をナノ熱源として使い、熱加工や熱化学反応を、ナノメートルサイズの局所領域で実現することを目指した。従来の加熱法では不可能な局所加熱により、新しいナノパターンング法としての利用や急峻な熱勾配を利用する新しい化学合成方法の実現が期待される。本手法によって実現できる空間分解能や 1000 を超える高温反応への適用可能性の検討も含む基礎的検討を行った。ナノ加工による次世代エレクトロニクスや急峻な熱勾配の実

現による新規化学合成法等の基盤技術形成に貢献することを目指した。

### 3. 研究の方法

金属ナノ構造が局在プラズモン共鳴を介してナノ熱源として作用することを実験的に検証するため、低温・注音・高温の3段階の温度条件における反応をターゲットにした。低温域については 100 以下の水溶液系での反応を対象に、中温域では 200 前後を対象に、高温域では金の融点を超える 1000 以上を目標とした。具体的には以下の通りである。

#### (1) 低温域

金属ナノ構造がナノ熱源として振る舞うことの実験的検証を目的に、100 前後で起こる DNA 融解を対象に実験を行った。金コロイド表面に DNA 修飾を施し、均一系での熱応答を調べた。

#### (2) 中温域

ナノ加工の実現を目標に、表面反応への適用可能性を検証した。200 程度で進行する水素終端化 Si 表面と不飽和炭素鎖との結合形成反応を用い、Si-C 結合による Si 表面修飾の局所反応を試みた。

#### (3) 高温域

SiC 基板表面のグラフェン化には 1000 以上の高温が必要である。この温度は、局在プラズモン共鳴の実験で用いられる金や銀の融点よりも高く、用いる金属ナノ構造の改良が必要である。そこで遷移金属のプラズモン共鳴について実験を行い、高温ナノ熱源の実現可能性について検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 低温域：均一系の DNA 融解実験

DNA2 重らせんは 100 前後の温度で融解することが知られている。そこで 2 重らせんの一方の末端に金属と結合するチオール基を修飾し、もう一方の末端に蛍光分子を修飾した DNA を作成し、金ナノコロイドの表面を合成した DNA で修飾した。蛍光分子は金属表面近傍ではエネルギー移動によって消光されるが、距離が離れているときには蛍光を発する。したがって、2 重らせんを形成しているときには蛍光は消光されているが、2 重らせんが融解すると蛍光を発するようになり、DNA 融解を蛍光観察で見分けることが可能になる。そこで、プラズモン共鳴波長の異なる 2 種類の金ナノ粒子それぞれの表面に、異なる蛍光分子を持つ DNA 修飾を行い、どちらか一方の

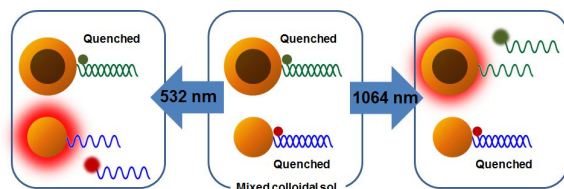


図 1. 蛍光消光度変化による波長選択的なナノ粒子選択的加熱の観察

ナノ粒子だけを選択的に加熱する実験を行った(図1)。均一系であるので、局所加熱が実現した場合のみ、特定の蛍光が観察され、系全体が加熱された場合には、両方の蛍光分子から蛍光を発することになる。実験では可視光領域に共鳴を持つ金ナノ粒子と近赤外領域に共鳴を持つ金ナノシェルを用いた。図2に用いたナノ粒子のTEM像と修飾DNAパターンを示す。DNA融解によって蛍光を生じることが、溶液全体をホットプレートで加熱する実験にて確かめた。

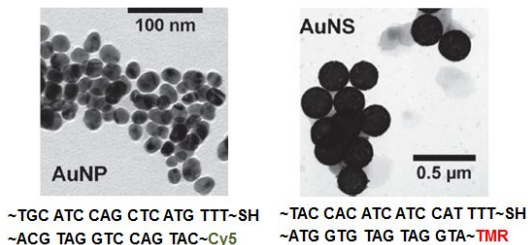


図2. 可視光加熱用の金ナノ粒子と近赤外加熱用の金ナノシェルの TEM 像と表面修飾に用いた DNA 構造

プラズモン励起による局所加熱には、ナノ秒レーザーの 532nm と 1064nm 発振を用いた。図3に結果を示すように、532nm 励起では共鳴条件にある金ナノ粒子に修飾された DNA からの蛍光発光増加(Cy5)だけが観察された。一方、1064nm 励起では金ナノシェルに修飾された DNA からの蛍光発光増加(TAMRA)だけが認められた。ホットプレートによる系全体の加熱では当然両方の蛍光発光が観察されるため、各ナノ粒子の近傍のみが加熱されていることが確かめられた。以上より、金属ナノ構造がナノ熱源として振る舞うことを、実験的に確認した。

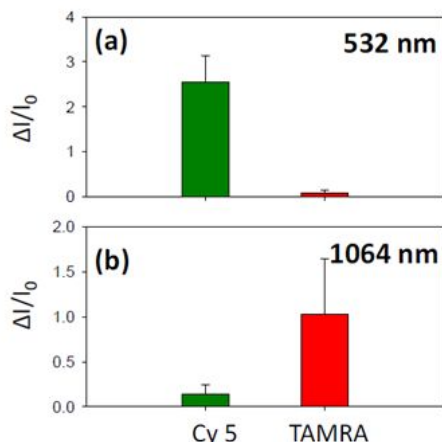


図3. 共鳴波長の異なる2種類のナノ粒子混合溶液における、波長選択的な局所加熱の実現

(2) 中温域: 基板表面での局所熱反応  
基板表面のナノ加工への適用モデルとして、200 程度で進行する水素終端化 Si 表面と不飽和炭素鎖との結合形成反応を用い、Si-C 結合による Si 表面修飾の局所反応を試みた。実験では、ガラス基板に金ナノ粒子を固定し、

これを水素終端化 Si 表面に乗せた状態で 532nm のレーザー光照射を行った。反応の進行状況は、Si 基板表面の全反射赤外吸収分光観察で調べた。末端に反応活性な 2 重結合を持つアルカン分子として 1-オクタデセンを Si 表面に塗布して光照射を行った結果、図4に示すように Si-H 振動の減少と CH<sub>2</sub> や CH<sub>3</sub> の振動の増加が確認された。2 重結合を持たないヘキサデカンを使って同様の実験を行った場合には、Si-H 振動の減少のみ確認され、CH 振動の増加は認められなかったことから、光照射によって Si-C 結合が形成され、1-オクタデセンが表面に固定されたことが確認された。また、金ナノ粒子を固定していないガラス基板にて光照射をした場合には、全くスペクトル変化が起こらなかったため、プラズモン共鳴が関与して反応が進行していることが確かめられた。通常加熱法で基板全面に分子修飾を施した場合の CH ピーク強度との比較から、光照射時間と共に表面被覆率が増加し、60%程度の面積が分子修飾された。したがって、ナノ粒子と接している Si 基板表面に選択的に分子層固定が進行したと考えられる。

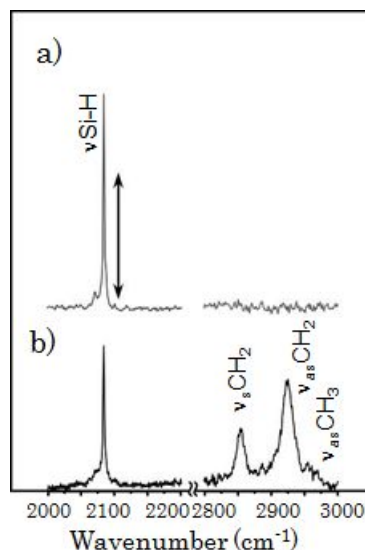


図4. 全反射赤外吸収により観察した(a) 光照射前および(b)光照射後の Si-H 基板のスペクトル

金属ナノ粒子に誘起されたプラズモン共鳴の緩和過程は、励起後 10 フェムト秒程度の初期過程で金属表面での電子散乱によるデコヒーレンスが始まり、ピコ秒程度で電子-格子相互作用を介して熱へと変わっていく。その後、金属ナノ粒子周囲の媒質の熱伝導性に応じて遠くまで熱が伝播する。したがって、ナノ粒子近傍のみで反応温度になるようにするには、パルス光による瞬間的なプラズモン励起を繰り返すことが効果的である。そこで、上記の反応について、連続光・ナノ秒パルス光・ピコ秒パルス光・フェムト秒パルス光の4種類で実験を行った。その結果、連続光~ピコ秒パルス光まではプラズモン共鳴を介した熱反応の進行が確認された。一

方、フェムト秒パルス光では多光子光反応が進行してしまい、金ナノ粒子が存在しない実験条件でも Si-C 結合が形成した。したがって、本手法により空間分解能を向上させるには、ピコ秒パルスによる瞬間的な高密度励起によって全投入エネルギー量を抑えることが有効であると期待される。

本手法の空間分解能を直接調べるには、赤外反射法では不可能であり、探針増強ラマン散乱でのイメージングが有効であると考えられる。そこでラマン活性な p-メチルスチレンを用いて Si 基板表面への局所固定を試みた。ガラス基板上的金ナノダイマー構造を構築し、局所加熱と局所ラマン増強の両方に用いることで、図5のような表面増強ラマンスペクトルを得た。この結果は、Si 基板表面への分子固定を意味しており、プラズモン共鳴の偏光異方性に伴ってリングモードの見え方が違っていることから、ナノギャップ近傍にのみ分子が局所固定されていることを強く示唆している。探針増強ラマン法によるイメージングは今後行っていく予定である。

なお、図5の計測法の発展系として、グラフェンの増強ラマンスペクトル計測を行い、ナノギャップサイズを変えて光局在度を制御すると、スペクトル強度だけでなくスペクトル形状も変化することが明らかとなり、光局在化による禁制遷移励起の可能性を示す結果が得られた。

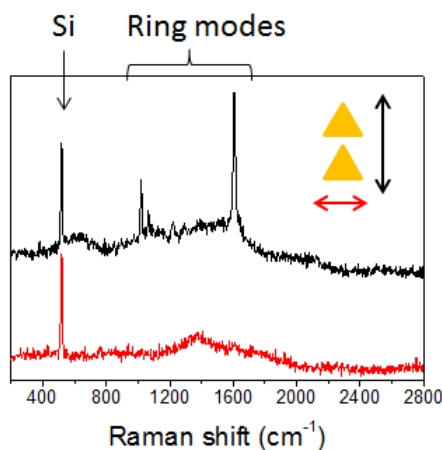


図5. Au ナノダイマー配列基板接触法によるSi 基板上へのp-メチルスチレンの固定と表面増強ラマンスペクトル計測の結果

### (3) 高温域：遷移金属ナノ構造のプラズモン共鳴

SiC 表面へのグラフェン形成は 1000 を超える高温が必要になる。しかし、強いプラズモン共鳴を示す金や銀などの貴金属の融点を超えていることから、より融点の高い遷移金属を利用するプラズモニクス技術確立する必要がある。遷移金属では d 電子の混成が強く、プラズモン共鳴の減衰が顕著であることから従来の研究ではほとんど使われてこなかった。そこで、白金やパラジウムなどの

遷移金属ナノ構造のプラズモン共鳴特性を調べ、高温ナノ熱源実現の可能性を探った。図6に厚さの異なる白金ナノ構造の透過スペクトルを示す。構造によってピーク位置が変化することから、弱いながらもプラズモン共鳴を示していることが確認できる。このように強度が弱くブロードな共鳴は d 電子の混成した結果であり、強いプラズモン増強効果を得るには不向きである。しかし、プラズモン共鳴の励起効率が低い一方で、励起プラズモンの熱への変換効率自体は高いと考えられる。したがって、もう少し共鳴を強くすることが出来れば高温ナノ熱源としての利用が可能になる。そこで、金や銀との合金化でプラズモン共鳴の増強を図りつつ、合金化による融点低下とのバランスを取る手法が最も効果的であると期待される。実際に、理論計算によって合金化によるプラズモン共鳴の増強効果について検証を行い、実現可能性を示すことに成功した。

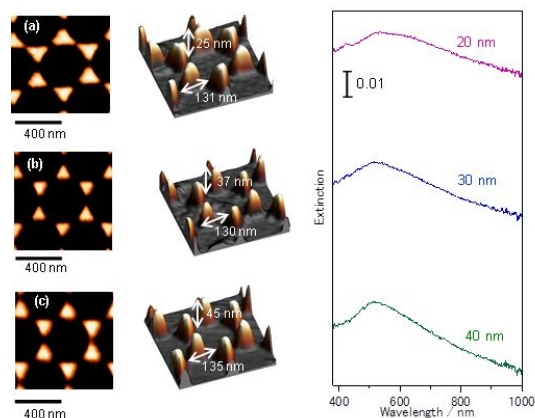


図6. 厚さの異なる白金ナノ構造のプラズモン共鳴スペクトル

以上のように、200 程度までの比較的温和な条件においては、均一系・不均一系の両方において金属ナノ構造のナノ熱源としての動作を確認することに成功した。特に Si 基板上的分子修飾において、熱によるナノ加工の実現性を示した。より高温化のための白金と金の合金ナノ構造についての検討を進め、1000 度を超える高温ナノ熱源の実現可能性も検証した。この萌芽研究の成果を踏まえ、今後 SiC 上へのナノグラフェン形成について引き続き検討を続ける予定である。

### 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 3 件)

Katsuyoshi Ikeda, Shuto Suzuki, Kohei Uosaki, Enhancement of SERS background through charge transfer resonances on single crystal gold surfaces of various orientations, J. Am. Chem. Soc., 査読有、135、2013、17387  
DOI: 10.1021/ja407459t

Katsuyoshi Ikeda, Mai Takase, Norihiko Hayazawa, Satoshi Kawata, Kei Murakoshi, Kohei Uosaki, Plasmonically nano-confined light probing invisible phonon modes in defect-free graphene, J. Am. Chem. Soc., 査読有、135、2013、11489

DOI: 10.1021/ja4056596

Hidehiko Asanuma, Zhifeng Jiang, Katsuyoshi Ikeda, Kohei Uosaki, Hua-Zhong Yu, Selective De-hybridization of DNA-Au nano-conjugates Using Laser Irradiation, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有、15、2013、15995

DOI: 10.1039/C3CP52771A

[学会発表](計 10 件)

Sari Uchiyama, Plasmonic Resonance Tuning of Pd Nano-Dimer Arrays Using Hydrogen Absorption, 224th Electrochemical Society (ECS) meeting, 2013/10/29, Hilton San Francisco (アメリカ)

Katsuyoshi Ikeda, Plasmonics in metal-molecule systems, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science -Principle of Zero-Emission Energy- Parallel Seminar (招待講演), 2013/10/1, 京都大学宇治キャンパス(宇治市)

池田勝佳, 非プラズモニック金属におけるプラズモニック分光と光化学, 2013 年光化学討論会, 2013/9/11, 愛媛大学(松山市)

内山 紗里, 水素吸蔵による Pd ナノ構造体のプラズモン共鳴制御, 2013 年光化学討論会, 2013/9/11, 愛媛大学(松山市)

Katsuyoshi Ikeda, Field localization dependence of SERS from defect-free graphenes, 223th Electrochemical Society (ECS) meeting (招待講演), 2013/5/15, Sheraton Centre Toronto Hotel (カナダ)

内山紗里, 水素吸蔵による Pd ナノ構造のプラズモン共鳴変化, 日本化学会第 93 春季年会, 2013/3/24, 立命館大学(草津市)

内山紗里, Pd ナノ構造への水素吸蔵を利用したプラズモン共鳴制御, 化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会(優秀ポスター賞), 2013/1/29, 北海道大学(札幌市)

池田勝佳, パラジウムナノ構造電極への水素吸蔵とプラズモン共鳴変化, 第 32 回表面科学学術講演会, 2012/11/22, 東北大学(仙台市)

Katsuyoshi Ikeda, Plasmonic Application of Pt-Group Metal Nano-structures, Pacific Rim Meeting on

electrochemical and solid-state science PRiME 2012, 2012/10/10, ヒルトンコンベンションセンター(アメリカ)  
内山紗里, Pd ナノ構造への水素導入によるプラズモン共鳴変化の研究, 2012 年光化学討論会, 2012/9/12, 東京工業大学(東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 勝佳 (IKEDA, Katsuyoshi)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号: 50321899