

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286016

研究課題名(和文) 金ナノフィンアレイによる近赤外光捕集ナノ界面の大面积創製

研究課題名(英文) Large scale fabrication of Au nanofin arrays for trap light in near-infrared regions.

研究代表者

藤川 茂紀 (FUJIKAWA, SHIGENORI)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授

研究者番号：60333332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：光ファイバー通信や非侵襲型バイオセンシング、太陽光発電における利用光波長の拡張など、近赤外光を吸収する材料の開発が活発に行われている。これに対し、構造設計による光捕集も精力的に行われている。そこで申請者は独自に開発したナノコーティングリソグラフィー法を駆使し、高いアスペクト比を有する金ナノフィンアレイ構造の大面积作製に成功した。これを使い、波長選択的な近赤外光捕集の実現や、ナノフィン空間への閉じ込めによる蛍光色素分子の発光増強、さらには色素分子の自発的配向などを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Light control and manipulation in near-infrared region has widely attract much attentions because of their potential application in optical fiber, biosensing and photo voltaic system. In order to light trapping in near-infrared region, array of gold nanofins with ultra high aspects has been prepared in solid substrates based on nanocoating lithography. This Au nanoarray can successfully trap near infrared light. In addition, dye molecules which were introduced into the gaps of Au nanofins showed enhanced fluorescence emission compared with the dye simply embedded polymer layer without Au nanofins. And we also found the nanoconfined effect on molecular assembly of liquid crystal molecules and these molecules self-assembled columnar structures with specific orientation in the gaps of Au nanofins.

研究分野：ナノ工学

キーワード：金ナノフィン 光トラップ 蛍光増強 分子自己集合構造 ナノ閉じ込め効果

1. 研究開始当初の背景

光ファイバー通信や非侵襲型バイオセンシング、太陽光発電における利用光波長の拡張など、近年近赤外領域の光活用が注目されており、近赤外光を吸収する材料の開発が活発に行われている。これに対し、材料設計ではなく、構造設計による光捕集も精力的に行われている。特に局在プラズモン共鳴を利用した光捕集は、プラズモンの局在化によって金属周辺に著しく増強されたホットサイト、すなわち光アンテナ的機能を作り出せるという大きな特徴を持つ。従って我が国でも科研費特定領域研究「光分子強結合反応場」(H19-22, 領域代表者 三澤弘明教授)によって推進されてきた。その結果、ナノメートルオーダーで近接した金属ナノ構造体のプラズモンカップリングによって分子の光励起を高効率に誘起し、微弱光によるフォトレジスト材料の空間選択的な2光子重合などが報告されている。しかしながら、これらナノメートルオーダーの金属ナノ構造間距離の制御には、電子線リソグラフィ技術や電子顕微鏡下でのナノ粒子の配置技術を必要とし、金属ナノ構造間距離が制御された大面積の表面を安価かつ効率よく作製することはいまだ困難である。

2. 研究の目的

これに対し本提案代表者は、ナノコーティングリソグラフィ法と呼ばれる手法を開発し、背高のナノフィンが周期的に配列したナノ界面構造を大面積かつ安価に作製することに成功している。また近年ではこの周期的金ナノフィンアレイが、ナノフィン方向に垂直入射した光を波長選択的に吸収し、ナノフィン空間内に入射光を閉じ込めることが可能である先駆的知見を報告している。

これらの研究成果を進展させ、制御されたナノ界面によって近赤外光を選択的に捕集できれば、近赤外光の高効率エネルギー変換システム等、革新的なナノインターフェースの創出に結び付くとの着想を得て本計画を立案するに至った。

3. 研究の方法

本研究目的の実現のため、ナノコーティング法と呼ばれる申請者が独自に開発したナノ加工技術を駆使し、高アスペクト比をもつ金ナノフィン構造(高さ~1000nm, 幅~50nm, 周期~1000nm)をシリコン基板や石英基板などの任意の基板上に大面積で作製する。

この金ナノフィン構造とその光学応答の相関を明らかにするため、金ナノフィン構造の反射(あるいは吸収)スペクトルを系統的に測定し、数値解析シミュレーションとの比較によって、構造と分光学的特性の相関を明らかにする。このフィン間に閉じ込められた光は、フィン間の空間に存在する物質と相互作用すると考えられる。そこで光に応答する色素をフィン間に導入し、単純に平行配列し

た金ナノフィンで閉じ込められた近赤外光と色素の相互作用を実証し、次にフィン構造や形状の制御によって、量子収率向上を図り、エネルギー変換デバイス構築に向けた応用展開を図る。

4. 研究成果

このアプローチを基本として、当初計画通り、シリコン基板やガラス基板表面に、幅数十nm、高さサブミクロンから1 μ mという極めて高いアスペクト比を有する金ナノフィン構造の大面積作製に成功した。このナノフィンアレイは、入射光の入射方向、偏向に応じた波長選択的消失スペクトルを示した。有限差分時間領域法や厳密結合波理論を用いた光入射に伴う金ナノフィン構造近傍の電磁場解析を行ったところ、波長と金ナノフィン間隔応じた、複次モードの定在波電磁場分布が存在することが明らかとなった。

また金ナノフィン構造を単純な平行配置から、ボックス上の半閉空間構造にした場合、単純後背地とは異なる位置にでの消失ピークが観察された。これもこのボックス構造に対応した定在波の閉じ込めが確認された。

この金ナノフィン空間に色素を導入するため、金赤外領域に吸収を持つ色素分子を透明ポリマーであるポリメチルメタクリレート(PMMA)が溶解したポリマー溶液に導入し、スピンコートによって、金ナノフィン構造をこのポリマー層で埋没させた構造を作製した。これにより色素分子を金ナノフィン空間に均一配置することに成功した。この色素分子は蛍光発光する性質を持ったフタロシアニン系分子を選択した。このフタロシアニン分子を単純なPMMAフィルムに導入した場合での蛍光発光強度に比べ、金ナノフィンを導入した場合は、その蛍光強度の増強が見られた。これは、金ナノフィン空間内に導入した光の定在波モードによって発光プロセスが増強されたものと考えられる。

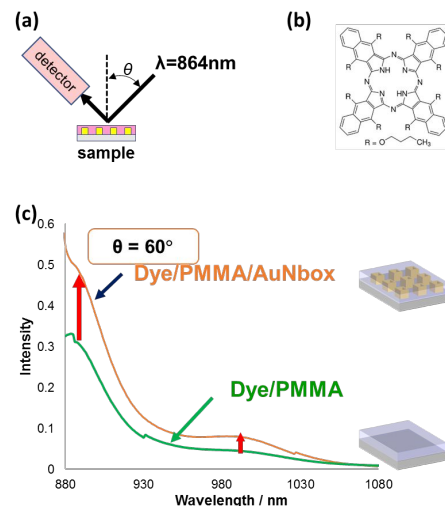
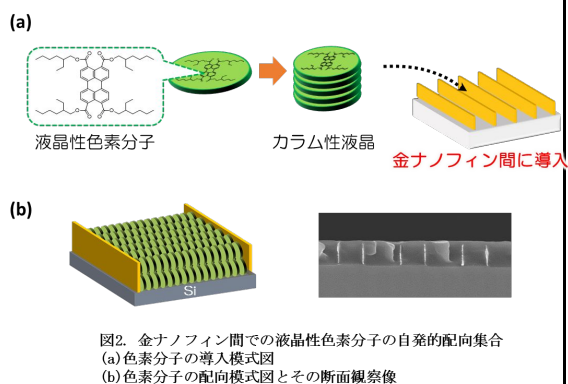


図1. 金ナノボックス構造を使った蛍光色素の発光増強 (a) 光入射セットアップ, (b) 蛍光色素 (Dye), (c) Auナノボックスによる発光増強

また興味深いことに、この空間内に自己集合性を有するパイ電子系液晶分子を、伽 p 李ラリーの的に導入したところ、この液晶分子が金ナノフィン構造に対して垂直横方向に配向したカラムナー構造を自発的に形成することが見いだされた。この金ナノフィン構造を無い場合は、この液晶分子は基板平面に対して垂直に配向したカラムナー構造を形成し、この結果はナノフィンがカラムナー液晶の配向を制御している証左であることが示唆された。このように自発的集合性を有する分子をサブマイクロレベルで閉じ込められた空間内で集合化させると、自由空間で組織されたものとは異なり、特定方向には移行した構造が得られることが明らかとなった。とりわけ、このようなパイ電子系液晶分子は、光応答特性をもっており、これがもっとも九州断面積を最大化するように自発は移行した構造が得られたことは、今後この金ナノフィン構造で閉じ込められた光とより積極的に相互作用させる上で重要な要素となる。



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 11 件)

1. Fujikawa, Shigenori; Koizumi, Mari; Taino, Akiko; Okamoto, Koichi., Fabrication and Unique Optical Properties of Two-Dimensional Silver Nanorod Arrays with Nanometer Gaps on a Silicon Substrate from a Self-Assembled Template of Diblock Copolymer., *Langmuir*, 査読有, 32, 47, 2016, 12504-12510
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02934
2. Saravanan, Prabakaran; Selyanchyn, Roman; Tanaka, Hiroyoshi; Darekar, Durgesh; Staykov, Aleksandar; Fujikawa, Shigenori; Lyth, Stephen Matthew; Sugimura, Joichi., Macroscale Superlubricity of Multilayer Polyethylenimine/Graphene Oxide Coatings in Different Gas Environments., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, 8, 40, 2016, 27179-27187
DOI: 10.1021/acsami.6b06779
3. Bayer, Thomas; Cuning, Benjamin V.; Selyanchyn, Roman; Nishihara, Masamichi; Fujikawa, Shigenori; Sasaki, Kazunari; Lyth, Stephen M., High Temperature Proton Conduction in Nanocellulose Membranes: Paper Fuel Cells., *Chem. Mater.*, 査読有, 28, 13, 2016, 4805-4814
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01990
4. Bayer, Thomas; Cuning, Benjamin V.; Selyanchyn, Roman; Daio, Takeshi; Nishihara, Masamichi; Fujikawa, Shigenori; Sasaki, Kazunari; Lyth, Stephen M., Alkaline anion exchange membranes based on KOH-treated multilayer graphene oxide., *J. Membr. Sci.*, 査読有, 508, 2016, 51-61
DOI: 10.1016/j.memsci.2016.02.017
5. Kim, Byoungsu; Hillman, Febrian; Ariyoshi, Miho; Fujikawa, Shigenori; Kenis, Paul J. A., Effects of composition of the micro porous layer and the substrate on performance in the electrochemical reduction of CO₂ to CO., *J. Power Sources*, 査読有, 312, 2016, 192-198
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.043
6. Hisamitsu, Shota; Yanai, Nobuhiro; Fujikawa, Shigenori; Kimizuka, Nobuo., Photoinduced crystallization in ionic liquids: photodimerization-induced equilibrium shift and crystal patterning., *Chem. Lett.*, 査読有, 44, 7, 2015, 908-910
DOI: 10.1246/cl.150261
7. Akamatsu, Norihisa; Tashiro, Wataru; Saito, Keisuke; Mamiya, Jun-ichi; Kinoshita, Motoi; Ikeda, Tomiki; Takeya, Jun; Fujikawa, Shigenori; Priimagi, Arri;

Shishido, Atsushi., Facile strain analysis of largely bending films by a surface-labelled grating method., *Sci. Rep.*, 査読有, 4, 2014, 5377

DOI: 10.1038/srep05377

8. Taniguchi, Ikuo; Ioh, Daichi; Fujikawa, Shigenori; Watanabe, Takayuki; Matsukuma, Yosuke; Minemoto, Masaki., An alternative carbon dioxide capture by electrochemical method., *Chem. Lett.*, 査読有, 43, 10, 2014, 1601-1603
DOI: 10.1246/cl.140508
9. Lee, Yaerim; Maeda, Etsuo; Ho, Ya-Lun; Fujikawa, Shigenori; Delaunay, Jean-Jacques., High sensitivity refractive index sensing with strong light confinement in high-aspect-ratio U-cavity arrays., *Sens. Actuators, B*, 査読有, 202, 2014, 137-143
DOI: 10.1016/j.snb.2014.05.033
10. Patil, Bhushan; Kobayashi, Yoshiki; Fujikawa, Shigenori; Okajima, Takeyoshi; Mao, Lanqun; Ohsaka, Takeo., Direct electrochemistry and intramolecular electron transfer of ascorbate oxidase confined on L-cysteine self-assembled gold electrode., *Bioelectrochemistry*, 査読有, 95, 2014, 15-22
DOI: 10.1016/j.bioelechem.2013.10.005
11. Yamada, Yoichi M. A.; Yuyama, Yoshinari; Sato, Takuma; Fujikawa, Shigenori; Uozumi, Yasuhiro., A Palladium-Nanoparticle and Silicon-Nanowire-Array Hybrid: A Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 53, 1, 2014, 127-131
DOI: 10.1002/anie.201308541

〔学会発表〕(計 20 件)

藤川茂紀, ナノ表面構造デザインによる物質合成制御や新しいエネルギー変換材料への展開, 理研×九大×福岡市イノベーションフォーラム, 福岡, 2017 年 3 月 30 日

Keisuke Kanakogi, Shigenori Fujikawa, Nobuo Kimizuka, Fabrication of Prussian Blue nanomembranes for gas separation, IPC2016, Fukuoka, 2016 年 12 月 15 日

Shigenori Fujikawa, CO₂ capture and utilization, French-Japanese symposium on green production and storage of hydrogen, Osaka, 2016 年 12 月 6 日

Shigenori Fujikawa, Fabrication of large and free-standing nanomembranes and its nanochannel design for preferential molecular filtration, MRS 2016 fall meeting, Boston, 2016 年 11 月 29 日

Shigenori Fujikawa, Molecular separation by a free-standing and nanometer-thick membrane, 第 29 回ポリマーサイエンスセミナー, 東京, 2016 年 10 月 17 日

藤川茂紀, 高アスペクト比表面ナノ構造を利用した機能性ナノ界面の構築, 第 28 回若手研究者のためのセミナー(有機合成化学協会九州山口支部), 福岡, 2016 年 8 月 27 日

藤川茂紀, 高アスペクト比を有する界面ナノ構造の構築と機能化, 第 156 回東海高分子研究会講演会, 愛知, 2016 年 6 月 11 日

Hiroataka Ohara, Shigenori Fujikawa, Nobuo Kimizuka, "Fabrication of a free-standing nanometer-thick Nafion membrane and its proton permeability", 第 65 回高分子年次大会, 神戸, 2016 年 5 月 26 日

藤川茂紀, DSA 技術による表面金属ナノ構造集積体の創製とその応用, 極限ナノ造形・構造物性研究会, 東京, 2016 年 4 月 11 日

Shigenori Fujikawa, "Molecular separation by a free-standing and nanometer-thick membrane", Pacificchem2015, (Hawaii, USA), 2015 年 12 月 17 日

Shigenori Fujikawa, "Precise small molecule separation by a nanometer-thick and free-standing nanomembrane", XIV Brazilian MRS, (Rio de Janeiro, Brazil), 2015 年 9 月 28 日

Selyanchyn Roman, 藤川茂紀,

Preparation, characterization and gas permeability of flexible TiO₂ membranes, 第 64 回高分子討論会, 東北大学(仙台市), 2015 年 9 月 17 日

藤川茂紀, Selyanchyn Roman, 深草智穂子, 自立性ナノ膜を使った精密分子分離, 第 64 回高分子討論会, 東北大学(仙台市), 2015 年 9 月 16 日

Shigenori Fujikawa, "Molecular separation by a free-standing and nanometer-thick membrane", NanoMat2015, Renne (France), 2015 年 5 月 28 日

赤松範久, 田代 亘, 藤川茂紀, 竹谷純一, 穴戸 厚, ソフトな回折格子を利用したフレキシブルフィルムの大湾曲歪み解析, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 札幌, 2014 年 9 月 17 日

Taniguchi I., Fujikawa S., Preferential CO₂ Separation over H₂ with Polymeric Membranes containing Various Amine Compounds, IUMRS-ICA 2014, Japan(Fukuoka), 2014 年 8 月 28 日

Fujikawa S., Shigyo E., Gas separation properties by a giant polymer nanomembranes, IUMRS-ICA 2014, Japan(Fukuoka), 2014 年 8 月 25 日

Fujikawa S., Shigyo E., Taniguchi I., Gas Separation by a Free-Standing Giant

Nanomembrane , 2014 MRS spring meeting
& exhibitions ,USA(San Francisco) ,2014
年 4 月 22 日
Taniguchi, I., Kinugasa, K., Fujikawa, S.,
Preferential CO₂ separation over H₂ with
poly(amidoamine) dendrimer containing
polymeric membranes, 2014 MRS spring
meeting & exhibitions , 米国 (サンフラン
シスコ) , 2014 年 4 月 22 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤川 茂紀 (FUJIKAWA, Shigenori)
九州大学 カーボンニュートラル・エネル
ギー国際研究所・准教授
研究者番号：60333332

(2) 連携研究者

穴戸 厚 (SHISHIDO, Atsushi)
東京工業大学・化学生命科学研究所・教授
研究者番号：40334536