

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007-2010

課題番号：19049001

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Fabrication of metal nanostructure for the enhancement of optical fields and their applications for the control of photochemical reactions

研究代表者

三澤 弘明 (MISAWA HIROAKI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：30253230

研究分野：光化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：金属ナノ構造、局在表面プラズモン、フォトニック結晶、レーザープロセッシング

1. 研究計画の概要

近年、金や銀などの貴金属を材料としたナノ微粒子やナノロッドなどの金属ナノ構造体が、光と相互作用することにより表面プラズモンを形成し、光電場を回折限界より遥かに小さい領域に局在化できることが見出された。さらに、構造体近傍においては入射光の数桁倍に及ぶ極めて大きな光電場増強現象が誘起され、表面増強ラマン散乱などの新しい光物理化学現象が観測されることも明らかにされ、そのバイオセンシングなどへの展開が注目を集めている。申請者らは、未だ理解されていない金属ナノ構造体による光の局在や、光電場増強の物理的・化学的本質を明らかにするため、半導体微細加工技術を駆使し、シングルナノメートルオーダーで構造や構造間距離を制御したナノギャップ金構造体の作製に成功した。本研究では、光の局在および高い光電場増強を誘起する金属ナノ構造の設計手法を確立し、その構造を新規高効率ナノ光化学反応場と位置づけ、種々の光化学反応へ適応するとともに、構造設計の最適化から光化学反応の選択率制御を達成する反応場構築へ展開することを目的としている。

2. 研究の進捗状況

電子線リソグラフィ技術と金属スパッタリング/リフトオフ技術を組み合わせることによって、ナノギャップを有する金属ナノ構造体を数ナノメートルの加工分解能で作製する技術の確立に成功した。作製した構造体に波長 800 nm のフェムト秒レーザービ

ームを照射したところ、得られた金の2光子励起発光強度は、構造間距離が小さくなると (~20 nm) 著しく増強されることが明らかとなった。これは入射光電場の増強が誘起され、金のバンド間遷移の励起確率がプラズモン共鳴により飛躍的に増大したためであると考えられる。また、このような高い光電場増強効果を利用して、ハロゲン光のような微弱光源を用いて、非線形な光重合反応を空間選択的に誘起することが可能であることを世界に先駆けて実証した。時間領域差分法によるシミュレーション解析結果より、ギャップ幅が数ナノメートルになることでギャップ領域において入射光電場の 10^4 倍にも及ぶ強い電場増強が誘起されることが明らかとなった。さらに、酸化チタン単結晶基板上に金ナノ構造を精緻に作製し、酸化チタン電極を作用電極として光電気化学測定を行ったところ、金から酸化チタン電子伝導帯への効率良い電子注入が実現され、可視光だけではなく従来の光電変換システムではほとんど利用されてこなかった波長 800-1300 nm の近赤外光によっても光電変換可能であることを実験的に明らかにした。特筆すべき点は、電子供与体となる分子を積極的に加えることなく高い効率で光電流発生を実現したことであり、水や水酸化物イオンが電子源となり光電流が観測されていることが考察される。本光電変換系は、これまで利用されなかった太陽光エネルギーの内の約 40%に相当する赤外光を光-エネルギー変換に利用できる画期的な太陽電池への応用が期待される。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している

金属ナノ構造を大面積に作製する方法として、干渉露光システムを構築し、数分程度の露光時間で直径数 cm^2 の領域に金属ナノ構造を精度高く作製することに成功した。開発した手法を用いて作製した構造体基板にピリジン分子の溶液を滴下し、ラマン散乱を解析したところ、シグナルが 2×10^{10} 倍増強することを明らかにするとともに、繰り返し計測可能であり、再現性も高いことを明らかにした。

4. 今後の研究の推進方策

光反応の選択率制御を目指した研究を推進する。これまでに、光電場増強効果を用いた2光子反応を定量化するために、金属ナノ構造を含むマイクロメートルサイズの反応容器を作製し、金属ナノ構造上における溶液系でのフォトリソミック反応を行った。容器内にてフェムト秒レーザー照射による2光子反応を試みた結果、光照射時間とともに、開環反応が進行し、可視域のジアリールエテンの吸収スペクトルが徐々に減少する様子が観測された。今後は、さらに金属ナノ構造が無い系との比較、及び金属ナノ構造の形状、サイズ、配列が反応に与える影響を詳細に解析するとともに、FDTDシミュレーション結果と比較することにより、金属ナノ構造の設計や入射光波長・偏光が反応選択率に与える影響を詳細に解析する。

また、これまでの研究で得られた金属ナノ構造の優れた光学特性を利用して、紫外から赤外波長域の幅広いスペクトルに対応した高い光電変換効率を有する光エネルギー変換技術への応用を試みる予定である。これまでに、単結晶酸化チタン基板(0.05 wt% Nbドープ)上に金ナノブロック構造を作製し、3電極方式による光電気化学測定法を用いて光電変換効率を測定することにより、金属ナノ構造が示す光アンテナ効果と光電変換効率について検討を行った。その結果、光電変換アクションスペクトルのピーク波長とプラズモン共鳴バンドが良い一致を示すことを明らかにした。そこで今後は、種々の形状、サイズ、配列を有する金属ナノ構造を作製し、これらのパラメータが光電変換効率に与える影響を検討する。また、時間領域差分法による光電場増強効果のシミュレーション解析や、酸化チタンへのNbドープ量、溶液温度依存性についても解析を行うことにより、光電流発生の詳細なメカニズムを明らかにする。さらに、2極式太陽電池への応用や散乱によるロスを低減させる金属ナノ構造の設計を明らかにすることにより、高い光電変換効率を有する光電変換素子の構築を目指す。

5. 代表的な研究成果

(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45件)

(1) 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).

(2) 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).

(3) K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, "Clusters of closely-spaced gold nanoparticles as a source of two-photon photoluminescence at visible wavelengths", *Adv. Mater.*, 20, 26-30 (2008).

[学会発表] (計81件)

[図書] (計7件)

[産業財産権]

○出願状況 (計5件)

(1)

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：国立大学法人 北海道大学

種類：方法の発明

番号：特願 2009-205959, 2010-053093

出願年月日：2009年9月7日

国内外の別：国内

(2)

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：国立大学法人 北海道大学

種類：方法の発明

番号：特願 2008-192763

出願年月日：2008年7月25日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://www.photomolecule.net/>