

平成 22 年 4 月 19 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049006

研究課題名（和文） 有機-金属ヘテロナノ界面光強結合反応場における反応制御

研究課題名（英文） Reaction Control at Strong Photon-Molecule Coupling Fields Induced on Organic-Metal Hetero Nano-Interface

研究代表者

及川 英俊 (OIKAWA HIDETOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60134061

研究分野：有機・高分子材料化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ヘテロナノ界面、表面プラズモン、共役高分子、光強結合場、二光子励起、プラズモン励起、固相重合、有機・高分子ナノ結晶

1. 研究計画の概要

金属表面における表面プラズモン (SP) 共鳴場と光応答性分子またはその分子集団との相互作用はまさに「光-分子強結合反応場」と位置付けられる。SP を利用したデバイス応用やセンシングが提案されているが、化学反応への適用例証は皆無に近い。本研究計画では、有機-金属ヘテロナノ界面における SP 励起反応の例証とその反応制御法の確立、その成果を受けた新たなハイブリッドナノ構造体の創成を行う。

2. 研究の進捗状況

光-分子強結合反応場を大きく二つの概念に分けている。一つはコア-シェル型ハイブリッドナノ結晶でのヘテロナノ界面における広義の光強結合相互作用であり、もう一つが狭義の光強結合反応場である。

(1) 銀コア-ポリジアセチレン [PDA: Poly(DCHD)] シェル型ハイブリッドナノ結晶での SP 減衰機構の解明を SPring-8/SR-XPS を用いて検討し、ヘテロナノ界面における強結合の存在を明らかにした。銀コア界面は局所的に非金属化し、価電子帯自由電子の平均自由行程が減少し、SP が減衰するものと推定した。この SP 減衰の回避、すなわち、ヘテロナノ界面における光強結合相互作用の制御を行うために、DCHD に代わり、両親媒性ジアセチレン [DA: 14, 8-ADA] を用いた。共沈-マイクロ波照射法の導入により、SP 共鳴場を示す新規の銀コア-Poly(14, 8-ADA) シェル型ハイブリッドナノ結晶を作製した。

(2) 狭義の光強結合反応場、すなわち SP 励

起光強結合反応場の検証には様々なヘテロナノ界面構造を有する金属パターン基板が必要となる。ここでは、幾つかの金属パターン基板の検討から着手した。

①金蒸着パターン基板：凹凸パターンシリコン基板上に金蒸着を施し、MMA と架橋剤、紫外線重合開始剤をスピコートし、可視光を照射した。リンス後の SEM 観察から、パターンエッジに不溶物、架橋 PMMA を見出した。

②金ナノブロック基板あるいはポリスチレン微粒子を用いたナノスフィアリソグラフィによる金パターン基板を使って、フォトレジスト SU-8 の可視光硬化反応を確認した。

③自己集積型金パターン基板：シリコン基板上にシリカ微粒子の自己組織化構造を形成させ、金蒸着を施した。この基板を用いて、SU-8 の可視光重合を検討した。その結果、金蒸着したシリカ微粒子間に SU-8 硬化物を SEM 観察から確認した。また、この可視光硬化反応は照射時間、金スパッタ表面のラフネスに大きく依存した。さらに、SU-8 のガラス転移温度 (50～60℃) 以上における光分解反応で生じた酸触媒の拡散律速反応であることを明らかにした。これらの結果から、可視光照射による SP 励起二光子重合反応が進行したと示唆された。なお、SU-8 の熱硬化反応は 160℃以上で生じる。同様に、他のフォトレジストにおける硬化反応や DA の固相重合においても SP 励起反応を確認した。特に、開始剤無添加系として、DA の SP 励起固相重合反応の意義は高い。このタイプの基板は簡便に多数作製でき、SP 励起反応の検証に高い再現性を示した有用な基板であると言える。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

光強結合反応場を簡便に検証するための基板作製技術を確立し、SU-8をはじめとするフォトリソグラフィおよびPDAでのSP励起二光子重合反応を確認し、例証を達成した。

4. 今後の研究の推進方策

現状、SEM観察を中心に行っているSP励起二光子重合反応の検証を今後はさらに定量的に進める予定である。そのための方策を以下に列挙する。

(1) 可視域レーザーを用いた波長・照射強度・偏光依存性の解析

(2) NSOM-ラマンイメージング法とESR分光による構造解析と重合機構の解明

(3) さらなるSP励起二光子重合反応の蓄積

(4) 禁制反応の許容化の検討

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 48 件)

1. T. Yokoyama, A. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, and H. Oikawa, "Development of Fabrication Process for Ag / Polydiacetylene (Core / Shell) Hybridized Nanocrystals", *Synth. Metal.*, **159**, 897-899 (2009). (査読有り)

2. T. Onodera, J. Ujita, D. Ishikawa, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Oikawa, "Hybridization of Polydiacetylene Core and Metal Shell", *ECS Trans.*, **16**, 1-12 (2009). (査読有り)

3. H. Yoshikawa, A. M. Vlaicu, M. Kimura, A. Masuhara, S. Tanuma, H. Nakanishi, and H. Oikawa, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Core (Silver) - Shell (Polydiacetylene) Type Hybridized Nanocrystals", *J. Surf. Sci. Nanotech.*, **7**, 711-714 (2009). (査読有り)

4. A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, "A Convenient Method to Prepare Gold-Coated C60 Nanocrystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **492**, 262-267 (2008). (査読有り)

5. S. Masuo, A. Masuhara, T. Akashi, M. Muranushi, S. Machida, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Oikawa, and A. Itaya, "Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L268-L270 (2007). (査読有り)

[学会発表] (計 59 件)

1. H. Oikawa, "Core-shell Type Hybridized Nanocrystals / Microparticles and their Ordered Array Structure", *International*

Conference on Organic Nonlinear Optics (ICON011), and International Conference on Organic Photonics Electronics (ICOPE2009), 2009.9.24, Beijing, China.

2. H. Oikawa, "Fabrication of Novel Hybridized Nano/Microparticles and Their Assembled Structure toward Photonic Devices", *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics*, 2009.8.25, Jeju, Korea.

3. H. Oikawa, "Reaction control at strong photon-molecule coupling fields induced on organic-metal hetero nano-interface", *The International Symposium on Advances in Nanostructure-Enhanced Photochemical Reactions and Photoenergy Conversion*, 2009.6.17, Leuven, Belgium.

4. A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, "Fabrication and Characterization of Shape-Controlled Fullerene Nano / Microcrystals by Re-precipitation Process and Their Cyclic Transformation in Shape and Phase", *XXIII IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY*, 2008.7.29, Gothenburg, Sweden.

5. A. Masuhara, Z. Tan, H. Kasai, H. Nakanishi, and H. Oikawa, "A Novel Unique Method to Fabricate the Gold-Coated C60 Nanocrystals", *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics*, 2007.9.28, Seoul, Korea.

[図書] (計 3 件)

1. T. Onodera, H. Kasai, H. Oikawa, and H. Nakanishi, Springer, "Fabrication of Organic Nanocrystals and Novel Nano - Hybrid Materials", In *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials (Chap. 4)*, 2009, p.81-p.100

2. 及川英俊、小野寺恒信、増原陽人、笠井均、中西八郎、シーエムシー出版、「コア-シェル型有機-金属ヘテロナノ界面の設計・創成」、*プラズモンナノ材料の最新技術*、第2章3節、2009、p.95-p.104

3. 笠井均、石坂孝之、及川英俊、中西八郎、シーエムシー出版、「有機・高分子ナノ粒子の作製と応用展開」、*光機能性高分子材料の新たな潮流 - 最新技術とその展望 -*、第3章、2009、p.187-p.199

[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

<http://photomolecule.net/>