

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656040

研究課題名(和文)二光子吸収発光・フォトクロミズム反応のための大面積近接場光源の実現

研究課題名(英文) Plasmon-resonant optics for exciting a two photon photochromic reaction or photoluminescence

研究代表者

三木 一司 (Miki, Kazushi)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：30354335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子に発生する近接場点光源を、金属ナノ粒子の集積化により大面積化し、デバイス化が可能な大面積近接場光源を実現しました。具体的には、透明電極ITO上に金銀コアシェルナノ粒子を二次元集積化した構造を作製しました。大面積近接場光源の実現により、局在表面プラズモンの共鳴を利用した非線型の光励起を利用して、二光子吸収励起による化学反応を実証しました。二光子吸収現象は今まではレーザー等の強力な光源が必要でした。又、作製した基板は表面増強ラマン効果分光用としても有用である事も実証しました。

研究成果の概要(英文)：Two-dimensional arrays of gold nanoparticles (AuNPs) as localized surface plasmon-resonant (LSPR) optics on a transparent conductive layer of indium-tin-oxide (ITO) were successfully fabricated. By adjusting the LSPR wavelength to 905 nm at peak, two photon photochromic reaction of diarylethene derivative in solution phase was demonstrated with irradiation by an incoherent near-infrared light in the range of 0.017-0.033 W/cm-square instead of a laser, thanks to the AuNP two-dimensional array. Then a series of two-dimensional (2D) arrays of Au-core/Ag-shell nanoparticles with fixed sub-3 nm gap distance was obtained on the ITO substrates. The resulting SERS substrates enhanced Raman signal by up to about 10 to the power of 7 with remarkable spatial uniformity. Our SERS substrate is highly promising as a practical optical devices such as SERS-based sensor substrate or photochemical devices.

研究分野：光学、固体物理学、光化学

キーワード：金属ナノ粒子 プラズモニクス 近接場光 透明電極 非線形光学効果 金ナノ粒子 コアシェル粒子

### 1. 研究開始当初の背景

我々は非断熱近接場光化学反応の報告にヒントを得て光化学と近接場光との融合研究を思い立ちました。その報告は、波長 300 nm 程度の紫外光が必要なジエチル亜鉛の分解が波長 684 nm の赤色光で起きることを示していました (T. Kawazoe 他. *J. Chem. Phys.* 122, 024715 (2005))。つまり近接場光を使えば 2 光子反応や 3 光子反応を容易に起こせます。紫外光励起が必要な光触媒は、近接場光を使えば太陽光で可能であることを示しています。しかし、近接場光源としてファイバースコープなど特殊なツールが必要です。この報告を含めて、近接場光の研究はファイバースコープや針先のような 100 nm 以下の点光源が主流でした。点光源では近接場顕微鏡などの計測技術には有利でも、光反応など多くのマスプロダクトが求められる合成を行うためには不利です。

### 2. 研究の目的

本研究はナノテクノロジー分野に留まっていた近接場光を汎用性のある光デバイス (センサー等) や光化学分野へと発展させる事を狙いました。金属ナノ粒子等に発生する近接場点光源を、金属ナノ粒子の集積化により大面積化することで、近接場光源が通常の光デバイスで利用できます。具体的には、透明電極 ITO 上に金ナノ粒子、或いは Au@Ag コアシェル粒子を二次元集積化 (稠密配列) して、大面積近接場光源を作製しました。特に Au@Ag コアシェル粒子は、シェル層の銀は可視光域で殆ど吸収が無い為可視光全域 - 近赤外光半域で強い近接場光の励起が可能です。又透明電極上に作製することにより近接場光の励起光を裏面から入射する事が可能になりました。大面積近接場光源の実現により、局在表面プラズモンの共鳴を利用した非線型的光励起を利用して、二光子吸収による蛍光発光や化学反応が実現できました。二光子吸収現象は今まではレーザー等の強力な光源が必要でした。

### 3. 研究の方法

本研究の基盤技術は、我々の研究グループが 2010 年に報告したハイブリッド法 (文献 1) です。この手法は電気泳動法、溶媒蒸発法、自己組織化法の 3 手法を組み合わせた金属ナノ粒子の 2 次元配列化法です。2010 年の報告時には金薄膜表面を固定基板、金ナノ粒子の配列で例示しました。本研究では、固定基板を透明電極 ITO に拡大、配列を Au@Ag コアシェル粒子配列に拡大しました。透明電極材料 (ITO 薄膜) 上に金属ナノ粒子を配列化させることにより、光電変換やセンサー、反応系に利用しやすい大面積近接場光源が実現できます。最終的には、作製した金属ナノ粒子配列に白色光を照射し近接場光源を発生させて、二光子吸収化学反応が基板上で起きる事を実証しました。

研究は、(1)二光子吸収を起こすための大面積近接場光源の試作と、大面積近接場光源を用いた、(2)二光子吸収反応の実証の二項目に分けて実施しました。

### 4. 研究成果

(1)二光子吸収を起こすための大面積近接場光源の試作

#### ① ITO 基板上への金ナノ粒子配列の固定

金属ナノ粒子配列 ITO 基板上に固定するのに重要だったことは 2 点、ITO 基板表面のラフネス低減と ITO 表面修飾技術の改善です。液晶等の基板として使われている ITO 基板は表面ラフネスがかなり制御されていますが、図 1c, d に示す様に Ra が 1.1 nm 程度あり、金ナノ粒子の配列が上手く行きません。図 1a, b で示すように Ra が 0.2 nm 程度で配列が可能になりました。低ラフネス化は探索した最適条件でスパッター法により実現しました。

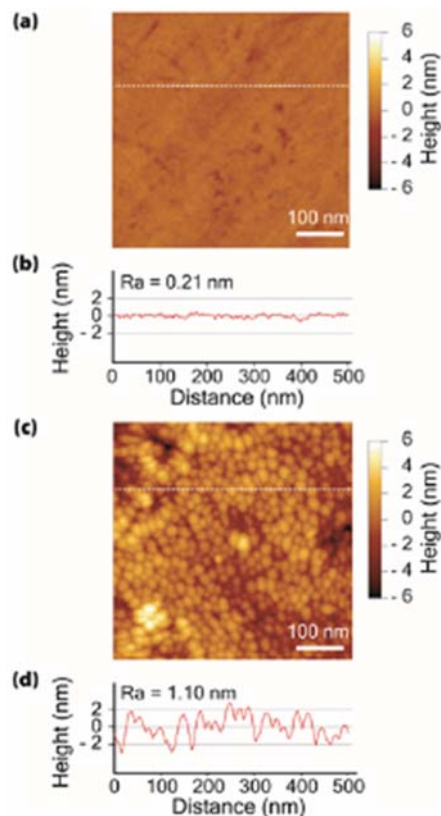


図 1 ITO 基板のラフネスの比較。粒径 10 nm の金ナノ粒子配列の作製に成功した基板の AFM 像(a)と断面プロファイル(b), 市販の AFM 像(c)と断面プロファイル(d)。

ハイブリッド法では、ITO 基板上に SAM 膜を修飾します。この修飾は金薄膜基板上にはアルカンジチオールを使いチオール基の一端が金薄膜表面、もう一端は金ナノ粒子と化学結合します。このことから、固定基板が変わると表面修飾も再考が必要です。再考のヒントは基板表面の結晶構造です。ITO は酸化イ

ンジウム  $\text{In}_2\text{O}_3$  に Sn がドーピングされたもの  
と考える事ができます。 $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶表面は理想的  
には In が終端原子になっていますが、In の  
欠損がある為 O が終端原子になっている場  
所も多くあります。In が終端原子の場合には  
チオール基と化学結合ができますが、O が終  
端原子の場合には化学結合ができ難いと推測  
できます。そこで、SAM 膜をアルカンジチオ  
ール(1,6-Dimercaptohexane)とシランカップリ  
ング剤 ((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane) の  
二種を使いました。その概念図が図 2 です。

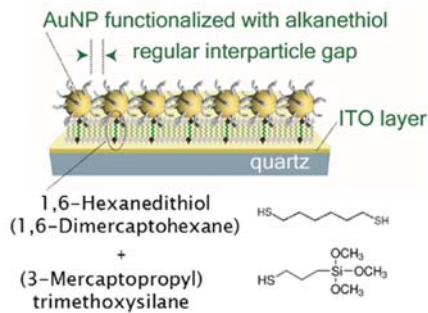


図 2 ITO 基板の金ナノ粒子配列の概念図.

最終的に成功した作製例を図 3 に示します。  
粒径 10 nm 金ナノ粒子配列を低ラフネス ITO  
基板に作製した例です。図 3a, b が AFM 像、  
図 2c が対応する SEM 像です。AFM 像からは  
基板のラフネスが金ナノ粒子配列に大きな影  
響を及ぼしている事が良く分かります。

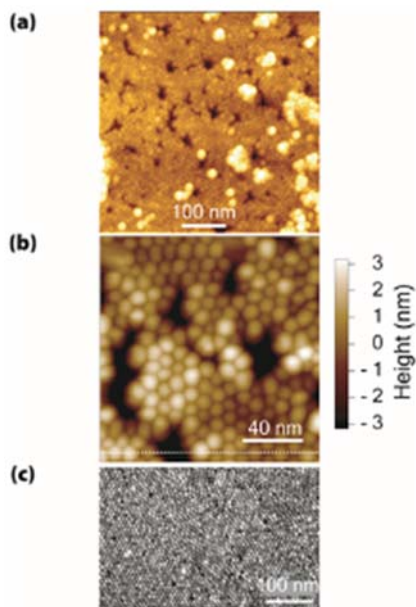


図 3 試作した ITO 基板の上の金ナノ粒子配列  
のラフネスの比較。AFM 像(a), その拡大図  
(b), 対応する SEM 像.

② ITO 基板上への Au@Ag コアシェル粒子  
配列の固定

Au@Ag コアシェルは図 4 (TEM+EDX 像)  
に示す様に金ナノ粒子をコア (核) にして、銀

をシェル層にした構造です。この構造の特長  
は比較的形状と粒径が制御しやすい金ナノ粒  
子を出発材料に使えること、外側のシェル層  
の銀は可視光域での吸収が殆ど無い為高輝  
度の近接場光源になること、の二つです。金  
と銀の組み合わせにより、配列化によるレ  
ッドシフトと、銀を付加することによるブル  
ーシフトにより、シフト量のある程度相殺す  
る事も可能で、コアシェルの粒径と局在表  
面プラズモンの共鳴波長をある程度独立に制  
御することも可能です。図 5 は金由来と銀  
由来の共鳴波長の変化をコロイドの状態  
で調べた結果です。配列化すると図 6 の  
様に共鳴波長は一つのピークになります。  
図 7 に ITO 基板上に形成した Au@Ag  
コアシェル粒子配列の SEM 像を示します。  
(40Au)@Ag(1)は、粒径 40 nm の金ナノ粒  
子をコアにして、銀:金のモル比 1 に相当  
する銀をシェル層として堆積させた事を意  
味します。図 7 から、モル比 1 までは粒  
子形状は球状で、粒径分布も 10%以内  
に収まっている事が分かります。

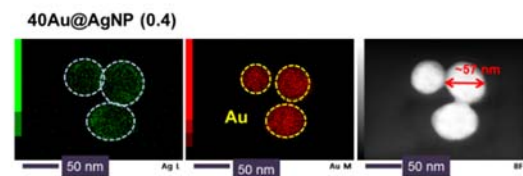


図 4 試作した Au@Ag コアシェル粒子の  
EDX 像 (銀), EDX 像 (金), TEM 像.

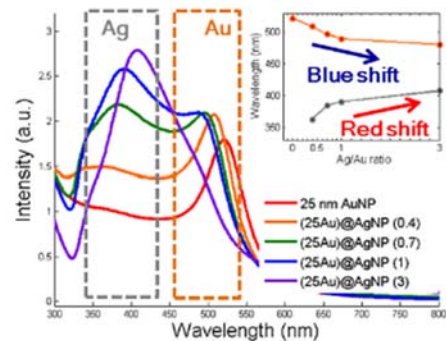


図 5 Au@Ag コアシェル粒子のコロイド状  
態での吸収スペクトル. シェル層の銀の量  
が増加するに伴い、銀由来のピークがレ  
ッドシフト、金由来のピークがブルーシ  
フトするの分かる.

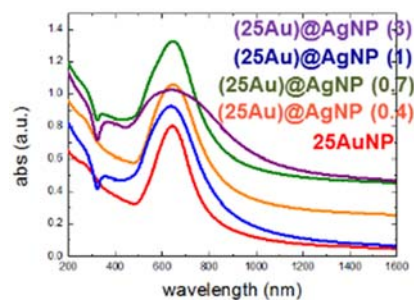


図 6 試作した ITO 基板の上の Au@Ag  
コアシェル粒子配列の吸収スペクトル.

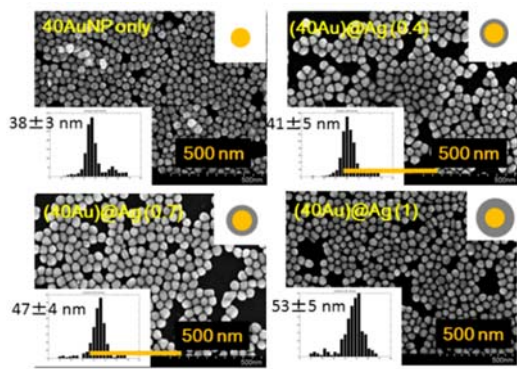


図7 試作したITO基板上のAu@Agコアシェル粒子配列のSEM像。

## (2)二光子吸収発光・反応の実証と機構説明

ITO基板上に作製した金ナノ粒子配列を使って二光子吸収励起のフォトクロミック反応を実証した例を図8に示します。図8aに示すジアリールエテン(1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene)の開環反応(図で→の方の反応)を、トルエン溶液中、近接場光源(ITO基板上に作製した金ナノ粒子配列)を光学セル中に入れて(図8b)、基板表面に近赤外・可視光を照射した際の閉環構造の吸収ピーク575nmの減衰変化(図8c)により追跡した。この実験で用いた金ナノ粒子の粒径は74nmで、共鳴波長は905nmでした。開環反応は400-700nmで起きますので、二光子励起反応であれば、この波長の倍、800-1,400nmで生じますので、905nmの共鳴光は輝度が強ければ二光子励起を起こすことが可能です。下図8dに示す様に、フォトクロミック反応の光パワー依存性は2次です。この事から2光子励起反応が起きたと結論しました。

図8 ITO基板上に作製した金ナノ粒子配列を使った二光子吸収励起のフォトクロミック反応の実証例。用いた反応(a)、実証実験の配置図(b)、フォトクロミック反応中の吸収スペクトルの変化(c)、反応速度の光パワー依存性(d)。

なお、励起光はエキシマーランプを用いて0.017-0.033 W/cm<sup>2</sup>の範囲で実現されています。同じ系の2光子励起反応は金のナノ構造を用いて坪井らにより報告されており、彼らは808nmのCWレーザー、0.1-4.0 Wの範囲を用いています(文献2)。非コヒーレント光を用いて溶液中における二光子励起反応を実現できたのは、我々が開発したITO基板上に作製した金ナノ粒子配列が、近接場光源として高輝度近接場光を発生している事を意味しています。

同様に、チタニア微結晶を、ITO基板上に作製した金ナノ粒子配列上に固定して、メチレンブルーの褪色反応が二光子励起反応で生じることを見出しています。

試作したITO基板のAu@Agコアシェル

粒子配列では、表面増強ラマン効果分光用としても有用である事を実証しました。増強度が10<sup>7</sup>と比較的高いのと、ナノ粒子配列が均一で高密度に配列化であることを反映して、レーザー照射位置による増強度の揺らぎが25%程度と低くなっているのが特徴です。

<引用文献>

- ① Katsuhiko Isozaki, Takao Ochiai, Tomoya Taguchi, Koh-ichi Nittoh, Kazushi Miki, *Applied Physics Letters* **97** (2010) 221101 (3 pages).
- ② Y. Tsuboi, R. Shimizu, T. Shoji, and N. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 12623.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

- ①. Francesca Pincella, Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Yeji Song, Kazushi Miki. Selective Two-Photon-Absorption-Induced Reactions of Anthracene-2-Carboxylic Acid on Tunable Plasmonic Substrate with Incoherent Light Source. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 査読有, Vol. 15, 2015, 1171-1179 (9 pages).
- DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2015.9501>
- ②. 磯崎勝弘, 三木一司, 金ナノ粒子二次元配列を利用した可視光駆動型光触媒コロイド界面部会ニューズレター(C&I Commun.) 査読無, Vol. 39, 2014, 36-38.
- ③. Kullavadee Karn-orachai, Satoko Nishiyama, Kazushi Miki. Surface Potential Change of Cationic Nanoparticles by Polymer Coating. *Journal of Photopolymer, Science and Technology*. 査読有, Vol. 27, No. 2, 2014, 273-276.

DOI:10.2494/photopolymer.27.273

- ④. Francesca Pincella, Yeji Song, Takao Ochiai, Katsuhiko Isozaki, Kenji Sakamoto, and Kazushi Miki. Square-centimeter-scale 2D-arrays of Au@Ag core-shell nanoparticles towards practical SERS substrates with enhancement factor of 10<sup>7</sup>. *Chemical Physics Letters*. 査読有, Vol. 605-606, 2014, 115-120.

DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.020

- ⑤. Takao Ochiai, Katsuhiko Isozaki, Satoko Nishiyama, Kazushi Miki. Enhancement of self-assembly of large-sized (>10nm) gold nanoparticles locally on an ITO substrate, *Applied Physics Express* 査読有, Vol. 7, 2014, 065001(4pages).

DOI:10.7567/APEX.7.065001

- ⑥. Francesca Pincella, Katsuhiro Isozaki, and Kazushi Miki. Visible light-driven plasmonic photocatalyst. Light. *Science & Applications* 査読有 Vol. 3, 2014, e133 (6 pages).

DOI:1038/lisa.2014.14.

- ⑦. Takao Ochiai, Katsuhiro Isozaki, Francesca Pincella, Tomoya Taguchi, Koh-ichi Nittoh, Kazushi Miki. Plasmon-resonant optics on an indium-tin-oxide film exciting a two-photon photochromic reaction. *Applied Physics Express*. 査読有 Vol. 6, 2013, 102001 (4 pages).

DOI: 10.7567/APEX.6.102001

- ⑧. 三木一司, 磯崎勝弘 効率光化学リアクターに向けた大面積・高輝度近接場光源. 化学工業 査読無, Vol 63, No.8 (2012) 605-611.

- ⑨. Tomoya Taguchi, Katsuhiro Isozaki, Kazushi Miki. Enhanced Catalytic Activity of Self-Assembled-Monolayer-Capped Gold nanoparticles. *Advanced Materials*. 査読有, Vol.24, 2012, 6462-6467.

DOI:10.1002/adma.201202979.

[学会発表] (計 38 件)

- ①. 三木一司, Pincella Francesca, 磯崎勝弘 可視光駆動可能なチタニア結晶光触媒デバイス 応用物理学会 2014 秋季講演会 薄膜・表面シンポジウム「固形界面を使った新しい酸化物エレクトロニクス: 化学とデバイスの融合」北海道, 2014 年 9 月 18 日
- ②. Katsuhiro Isozaki, Taguchi Tomoya, Kosuke Ishibashi, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, and Kazushi Miki. Enhanced Catalysis of Self-Assembled Monolayer-Capped Gold Nanoparticles. *Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)* Kyoto, Jun 5, 2014.
- ③. 磯崎勝弘, Francesca Pincella, 三木一司 金ナノ粒子 2 次元配列を用いる可視光駆動型光触媒、錯体化学会第63回討論会 沖縄, 2013年11月2日
- ④. Francesca Pincella, Katsuhiro Isozaki, and Kazushi Miki. Visible light photocatalyst based on plasmon-enhanced two-photon absorption. *The 2<sup>nd</sup> JSAP-OSA Joint Symposia (The 74<sup>th</sup> JSAP Autumn Meeting 2013)* Kyoto, Sep 17 -20, 2013.
- ⑤. Yeji Song, Pincella Francesca, Katsuhiro Isozaki, and Kazushi Miki. Dense 2D arrays of Au@Ag and Au@Ag@Au as efficient

SERS substrates. *The 2<sup>nd</sup> JSAP-OSA Joint Symposia (The 74<sup>th</sup> JSAP Autumn Meeting 2013)*, Kyoto, Sep 16, 2013.

- ⑥. 磯崎勝弘, Francesca Pincella, 三木一司 金ナノ粒子 2 次元配列を利用した可視光駆動型光触媒、日本化学会第 93 春季年会 3A6-01 京都, 2013 年 3 月 24 日
- ⑦. K. Miki, T. Taguchi, and K. Isozaki. Self-Assembled Monolayer-Capped Gold Nanoparticle 2D-arrays as Enhanced Catalysis. *Symposium on Surface and Nano Science 2013 (SSNS'13)*. Invited. Miyagi, Jan 16, 2013.
- ⑧. Kazushi Miki, Katsuhiro Isozaki, Takao Ochiai, Tomoya Taguchi, and Koh-ichi Nittoh. Gold Nanoparticle 2D-Arrays Chemically Immobilized as Large-Area Near-Field Light Source. *Symposium: E7 Low-Dimensional Nanoscale Electronic and Photonic Devices 5, The 222nd ECS Meeting*, Honolulu, Hawaii, USA, Oct 12, 2012.
- ⑨. Takao Ochiai, Tetsuya Narushima, Katsuhiro Isozaki, Hiromi Okamoto, and Kazushi Miki. Near-field multi-photon induced photoluminescence imaging of Au nanoparticle-array with well-regulated gap. *The IUMRS Int'l Conf. on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012)*. Kanagawa, Sep. 24<sup>th</sup>, 2012.
- ⑩. Francesca Pincella, Katsuhiro Isozaki, and Kazushi Miki. Silica coated gold nanoparticles 2D array for enhanced fluorescence sensing. *The 1<sup>st</sup> JSAP-OSA Joint Symposia 11p-G1-2 (The 73<sup>rd</sup> JSAP Autumn Meeting 2012)*. Ehime, Sep. 11, 2012.
- ⑪. Kazushi Miki, Katsuhiro Isozaki, Takao Ochiai, Tomoya Taguchi, and Kohichi Nittoh. Large-Area Gold Nanoparticle 2D-Arrays for Plasmonic Applications. *The 6<sup>th</sup> Intern. Conf. on Gold Science Technology and its applications (GOLD2012)*. Tokyo, Sep. 6<sup>th</sup>, 2012.
- ⑫. K. Isozaki, T. Taguchi, K. Miki. Enhanced Catalysis of Self-Assembled Monolayer-Capped Gold Nanoparticle 2D-arrays. *The 6<sup>th</sup> Intern. Conf. on Gold Science Technology and its applications (GOLD2012)*. Tokyo, Sep. 8, 2012.
- ⑬. K. Isozaki, T. Ochiai, T. Taguchi, K. Nittoh, and K. Miki. Fabrication of Large-Area Near-Field Lighting Layer of Chemically Immobilized Gold Nanoparticle 2D-Arrays. *Interface International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2012)*. Miyagi, May 16<sup>th</sup>, 2012.

- ⑭. 落合隆夫, 成島哲也, 磯崎勝弘, 岡本裕巳, 三木一司 ギャップ間隔を規定した金ナノ粒子集合体の多光子誘起発光 2012年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会 東京, 2012 年 3 月 16 日
- ⑮. 磯崎 勝弘, 落合 隆夫, 田口 知弥, 三木一司 大面積近接場光アレイを利用した 2 光子駆動型フォトクロミックデバイス 日本化学会第 92 春季年会 東京, 2012 年 2 月 25 日
- ⑯. 田口 知弥, 磯崎 勝弘, 落合 隆夫, 三木一司 金ナノ粒子 2 次元配列上の疎水性分子膜による触媒加速効果 日本化学会第 92 春季年会 東京, 2012 年 2 月 25 日
- ⑰. Tomoya Taguchi, Katsuhiko Isozaki, Takao Ochiai, and Kazushi Miki. Enhanced Catalytic Effect of 2D-arrayed Au Nanoparticles with Hydrophobic Interfacial Nanospaces. *The 21st MRS-Japan Academic Symposium*. Kanagawa, Dec 19, 2011.
- ⑱. K.Isozaki, T.Ochiai, T.Taguchi, K.Nittih, and K.Miki Large-Area Gold Nanoparticle Two-Dimensional Arrays: Their Plasmonic Applications and Catalysis. *The International Symposium on Surface Science –Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation-* (ISSS-6). Tokyo, Dec. 12, 2011.
- ⑲. 磯崎 勝弘, 落合 隆夫, 田口 知弥, 三木一司 大面積金ナノ粒子 2 次元配列作の近接場光励起特性 日本化学会第 5 回関東支部大会(2011) 東京, 2011 年 8 月 31 日.
- ⑳. Kazushi Miki, Katsuhiko Isozaki, Takao Ochiai, Tomoya Taguchi, Kohichi Nittoh. Chemical coating of large-area Au nanoparticle two-dimensional arrays as plasmon-esonant optics. Symposium on Surface and Nano Science. 2011. (SSNS'11), Iwate, Jan. 21th, 2011.

他 18 件

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: アンカー近接場光構造体及び結晶体ーアンカー近接場光構造体

発明者: 三木一司、磯崎勝弘、ピンチェラ  
フランチェスカ、ソン イェジ

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-039241

出願年月日: 2014.2.28

国内外の別: 国内

名称: 表面増強ラマンスペクトル用基板

発明者: 三木一司、磯崎勝弘、ピンチェラ  
フランチェスカ、ソン イェジ

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-039309

出願年月日: 2014.2.28

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.nims.go.jp/nanoarchi\\_gr/](http://www.nims.go.jp/nanoarchi_gr/)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

三木 一司 (MIKI, Kazushi)

物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・  
グループリーダー

研究者番号: 30354335

### (2)研究分担者

磯崎 勝弘 (ISOZAKI, Katsuhiko)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 30455274