

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01948

研究課題名（和文）レーザー加熱による機能性材料の3次元合成

研究課題名（英文）Laser Heating for Three-Dimensional Material Synthesis

研究代表者

平井 健二（Hirai, Kenji）

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：10754400

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,100,000円

研究成果の概要（和文）：機能性材料を目的の場所に配置することが出来れば、電子素子、光学素子、マイクロデバイスの開発が可能となる。本研究では、様々な機能性材料を望みの場所で合成する方法を開発した。具体的には、プローブとしての利用が可能な銀ナノワイヤ（AgNW）上で金ナノ粒子（AuNP）を合成し、プラズモン加熱を利用した機能性材料の合成を行った。AuNPにレーザーを照射することで、AuNP近傍を加熱することが可能である。この加熱方法を利用して酸化亜鉛や有機金属構造体を局所的に合成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光照射を利用して局所的に加熱する方法を開発した。光を照射した場所のみで加熱反応を起こすことで、金属錯体や金属酸化物を狙った場所で合成することに成功した。この局所加熱法によって、様々な機能性材料を望みの場所で合成することが可能になるため、電子素子、光学素子、マイクロデバイスなどの作製技術とすることが期待される。

研究成果の概要（英文）：The methodology to synthesize functional materials at the desired positions is essential to fully utilize their functionality. In this project, we prepared silver nanowire (AgNW) where a gold nanoparticle (AuNP) is deposited. By manipulating AgNW and laser irradiation on AuNP, the heating from AuNP is spatially controllable. This methodology enables to synthesize ZnO and metal-organic frameworks (MOFs) at desired positions.

研究分野：光化学

キーワード：金属ナノワイヤ 表面増強ラマン散乱 有機金属構造体 酸化亜鉛 プラズモン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

機能性材料を目的の場所に配置することが出来れば、電子素子、光学素子、マイクロデバイスの開発が可能となる。化学的・熱的安定性に優れた無機材料では、リソグラフィ技術によって実用化レベルで微細配線が可能である。一方、有機材料や錯体材料を配置する技術は十分に発展していない。そのため、機能性材料を望みの位置に配置できる汎用性の高い方法は、これら材料群の新たな応用の可能性を拓く研究となる。

本研究課題では、機能性材料をピンポイントで合成するレーザー加熱法を開発する。加熱が起こる場所を限定することで、機能性材料の合成反応が起こる場所を操作することが可能である。さらに、レーザーの焦点深度を制御することで、反応場は3次元で制御可能になると考えられる。レーザーによる加熱法で、従来法では困難であった有機金属構造体などのピンポイント合成法を確立する。

### 2. 研究の目的

本研究では、操作性に優れたレーザーを用いて望みの場所で機能性材料を合成する技術を確立する。具体的には、金属ナノ材料、酸化物半導体、有機金属構造体(MOF: metal-organic framework)をレーザー照射によって合成する技術を発展させる。

### 3. 研究の方法

プローブとしての利用が可能な銀ナノワイヤ(AgNW)にレーザーを照射することで、照射点で金ナノ粒子(AuNP)を合成する。このAgNWを操作することでAuNPを任意の位置に移動することが可能である。一般にAuNPにレーザーを照射すると局在表面プラズモンが励起され、その後、熱を発生する。AuNPを析出させたAgNWを操作することで、任意の位置でAuNPの光熱効果による加熱を行うことが可能である。この方法を利用して、所望の位置で酸化物半導体やMOFを合成する方法を開発する。

第一に、AgNWの先端に加熱源として機能するAuNPを析出(Au-AgNW)させる実験を行った。第二に、AuNPからの熱発生を確認するため、温度応答性高分子の溶液を用いて、昇温温度の可視化とレーザー照射条件を最適化した。第三に、プラズモン加熱を利用したZnOとMOFの合成実験を行った。最後に、MOFを修飾したAu-AgNW(Au-AgNW@MOF)のMOFの細孔に色素分子を導入し、プラズモン加熱によって色素分子の放出が可能であることを確認した。

### 4. 研究成果

#### (1) 金ナノ粒子のレーザー合成と熱源としての利用

ポリオール法によってAgNWを合成した。このAgNWをガラス基板の上に載せた後、塩化金(III)酸水溶液(3 μmol/L, pH 11)を滴下した。AgNWの先端にレーザー(波長488nm, 出力3.0 mW)を50秒間照射すると、AgNW上に10~30 nmのナノ粒子が析出した。走査型電子顕微鏡(SEM)による観察下でEDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)マッピング像を取得すると、析出したナノ粒子はAuNPであることが確認された。

続いて、合成したAu-AgNWのAuNP部にレーザーを照射し、AuNPの光熱効果の観測を行った。本実験では、水またはPNIPAM(poly(N-isopropylacrylamide))溶液を用いて、光熱効果による温度上昇を可視化した。水の場合、気泡が形成されることで沸点100°Cに達したことが確認できる。また、PNIPAM溶液の場合、白濁化することでLCST(下限臨界溶液温度)に達したことが確認できる。PNIPAM溶液は、溶媒となる水と1,4-ジオキサンの混合比を変えることでLCSTの調整が可能であり、本実験においては、32°C、55°C、78°Cで白濁するPNIPAM溶液を用意した。

まず、水中でAu-AgNWのAuNP部分に波長633 nmのレーザーを照射したところ、AuNP近傍で水が沸騰した。この結果より、AuNP近傍で熱が発生しており、水の沸点である100°C以上に昇温していることが明らかとなった。また、PNIPAM溶液中でAu-AgNWのAuNP部分に波長633 nmのレーザーを照射すると、AuNP近傍が白濁化し、LCSTに到達していることが確認された。レーザーの照射強度によって、到達温度を制御することが可能であり、AuNPを加熱源として利用することが明らかとなった。

#### (2) ZnOの局所合成

前項の結果から、AuNPの光熱変換によって粒子近傍が100°C以上に昇温していることが分かった。このAuNPによる加熱を利用して、局所的なZnOの水熱合成を試みた。AuNPにレーザー(波長488 nm, 出力3.0 mW)を照射すると、AuNP周辺にZnOと思われる粒子が生成した。SEMによる観察の結果、ZnOの特徴である六角柱の形状の粒子が確認された。また、EDXによりZnの特性X線が検出された。以上の結果より、AuNPによる局所加熱を利用して、ZnOの合成に成功したことが分かった。

続いて、生成したZnOの光特性を評価するため、355nmのレーザーを照射して発光測定を行

った。ZnOからは紫外光と可視光の領域に2つの発光ピークが観測された。一般に、ZnOの紫外発光は自由励起子発光に起因し、可視光発光は結晶欠陥に起因すると知られている。したがって、本実験で得られたZnOは、結晶性の高い部分と低い部分が混在している状態だと考えられる。これは、AuNPによる加熱では温度が不均一になっており、AuNP近傍と外側で温度の違いにより結晶性に差があるためだと推測される。光熱効果によって発生する熱はAuNP近傍に限定されるため、AuNPから離れるほど温度が低下し、結晶性の低いZnOが生成すると考えられる。

### (3) 有機金属構造体の局所合成とその応用

AuNPによる加熱を利用してMOFの水熱合成を試みた。硝酸亜鉛六水和物と2-メチルイミダゾールを溶解させた水溶液の中でAuNPにレーザー(波長488nm、出力3.0mW)を照射すると、AuNPの近傍に粒子が生成した。SEM観察下においてEDXマッピングを行ったところ、AuNP近傍でZn、C、Nで構成された粒子が生成していることが明らかとなった。構成元素と粒子の形状から、生成した粒子はZIF-8だと考えられる。

この生成したZIF-8の細孔に色素分子であるローダミン6G(Rh6G)を導入した。Rh6G導入直後のZIF-8は可視光領域に蛍光を示し、細孔内にRh6Gが導入されていることが確認された。このRh6Gを導入したZIF-8に、水中でレーザー(波長633nm)を照射したところ、蛍光が減衰した。同様の条件でRh6Gのみにレーザーを照射しても蛍光強度の減衰が確認されないことから、ZIF-8の蛍光の減衰はRh6Gの退色ではなく、Rh6Gの放出によるものだと考えられる。この結果より、局所的にZIF-8を合成することで、局所的な分子放出が可能であることが示唆された。

### (4) まとめ

本研究では、AgNW上でAuNPを合成し、プラズモン加熱を利用した機能性材料の合成法を開発した。まず初めにプローブ探針として利用可能なAgNWを合成し、その先端にAuNPを析出させることに成功した。次に、水とPNIPAM溶液の中で、AuNPのプラズモン加熱によって局所的に熱が発生していることを観測した。また、レーザー強度やAuNPの析出量によって到達温度を制御できることを確認した。続いて、プラズモン加熱を利用してZnOとMOFを合成することに成功した。最後に、合成したMOFに色素分子を導入し、加熱によって色素分子を放出できることが明らかとなった。本研究により、Au-AgNWとレーザー照射を組み合わせることで望みの場所で機能性材料の合成ができることを示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wolf Mathias, Hirai Kenji, Toyouchi Shuichi, Fron Eduard, Peeters Wannes, De Feyter Steven, Uji-i Hiroshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Label-free visualization of heterogeneities and defects in metal-organic frameworks using nonlinear optics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13331 ~ 13334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC05470D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hirai Kenji, Kitagawa Taisei, Fujiwara Hideki, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Inose Tomoko, Uji-i Hiroshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Multicolour photochromic fluorescence of a fluorophore encapsulated in a metal-organic framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9651 ~ 9654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03624B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Qiang, Wen Han, Watanabe Kiri, Kotani Ibuki, Ricci Monica, Fortuni Beatrice, Dao Anh Thi Ngoc, Masuhara Akito, Hirai Kenji, Kasai Hitoshi, Inose Tomoko, Uji-i Hiroshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Low-Cytotoxic Gold-Coated Silver Nanoflowers for Intracellular pH Sensing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 7643 ~ 7650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01278	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Inose Tomoko, Toyouchi Shuichi, Lu Gang, Umemoto Kazuki, Tezuka Yuki, Lyu Bozhang, Masuhara Akito, Fron Eduard, Fujita Yasuhiko, Hirai Kenji, Uji-i Hiroshi	4. 巻 55
2. 論文標題 Water-mediated polyol synthesis of pencil-like sharp silver nanowires suitable for nonlinear plasmonics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11630 ~ 11633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC04743C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shuichi Toyouchi, Mathias Wolf, Yusuke Nakao, Yasuhiko Fujita, Tomoko Inose, Beatrice Fortuni, Kenji Hirai, Johan Hofkens, Steven De Feyter, James Hutchison, Hiroshi Uji-i	4. 巻 20
2. 論文標題 Controlled Fabrication of Optical Signal Input/Output Sites on Plasmonic Nanowires	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2460-2467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b05199	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 豊内秀一, 猪瀬朋子, 平井健二, 雲林院宏	4. 巻 2月号
2. 論文標題 プラズモン導波路を用いた単一細胞解析と操作	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 月間「細胞」	6. 最初と最後の頁 51 - 54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計25件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Shoji Sugioka, Shuichi Toyouchi, Shinnosuke Hara, Tomoko Inose, Kenji Hirai, Yasuhiko Fujita, Hirofumi Tanaka, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Tip-enhanced Raman spectroscopy on chemically unzipped carbon nanoribbon
3. 学会等名 第81回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yusuke Nakao, Syuichi Toyouchi, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Uji
2. 発表標題 Deposition of gold nanoparticles on silver nanowires for nano-heat source
3. 学会等名 第81回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuto Ishida, Tomoko Inose, Kenji Hirai, Hiroshi Uji
2. 発表標題 Low invasive nanowires gene delivery system
3. 学会等名 第81回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jiangtao Li, Han Wen, Tomoko Inose, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Length controlled AFM-AgNW probes for tip-enhanced Raman Scattering
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taku Murasugi, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Uji
2. 発表標題 Selective surface-enhanced Raman scattering by coating of metal-organic framework on metal nanowires
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yusuke Nakao, Syuichi Toyouchi, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Site-specific gold nanoparticles deposition on silver nanowire for nano-heat source
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qiang Zhang, Monica Ricci, Jiangtao Li, Takuto Ishida, Han Wen, Haruka Kojima, Tomoko Inose, Shuichi Toyouchi, Yasuhiko Fujita, Kenji Hirai, Beatrice Fortuni, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Gold nanostructures-deposited Silver Nanowires for the Cytosolic and Nuclear pH Sensing
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuto Ishida, Tomoko Inose, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Low invasive gene delivery by using silver nanowires
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Taiki Akashi, Tomoko Inose, Shuichi Toyouchi, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 End-shape engineering on metal nanowires
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Han Wen, Tomoko Inose, Syoji Sugioka, Jiangtao Li, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Nanoscale characterisation of carbon nanomaterials using tip-enhanced Raman spectroscopy
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shoji Sugioka, Tomoko Inose, Shinnosuke Hara, Shuichi Toyouchi, Kenji Hirai, Yasuhiko Fujita, Hirofumi Tanaka, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Tip-enhanced Raman spectroscopy on chemically unzipped carbon nanoribbon
3. 学会等名 The 21st RIES-Hokudai International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qiang Zhang, Kiri Watanabe, Ibuki Kotani, Beatrice Fortuni, Taemaitree Farsai, Hitoshi Kasai, Johan Hofkens, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Gold coated silver nanoflowers toward SERS-based intracellular pH sensing with low cytotoxicity
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoko Inose, Shuichi Toyouchi, Akito Masuhara, Yasuhiko Fujita, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Synthesis of pencil-like silver nanowires through water-mediated polyol process and its applications in nonlinear plasmonics
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 猪瀬朋子, Fortuni Beatrice, Ricci Monica, 平井健二, Rocha Susana, 雲林院 宏
2. 発表標題 生きた細胞内の分子間相互作用を光で観測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 フォーチュニ ベアトリス, リッシ モニカ, 小谷伊吹, 豊内秀一, 猪瀬朋子, 平井健二, 雲林院宏
2. 発表標題 リモート励起単一細胞内表面増強ラマン検出
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ibuki Kotani, Tomoko Inose, Beatrice Fortuni, Indra Van Zundert, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Intracellular time-lapse observation of mesoporous silica nanoparticles
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Nakao, Toyouchi Shuichi, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Site-specific gold nanoparticles deposition on silver nanowires for nano-heat source
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Qiang Zhang, Kiri Watanabe, Ibuki Kotani, Beatrice Fortuni, Taemaitree Farsai, Hitoshi Kasai, Johan Hofkens, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 SERS-based pH sensors with highly reduced cytotoxicity
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taiki Akashi, Tomoko Inose, Shuichi Toyouchi, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 End-shape engineering on metal nanowires
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Han Wen, Tomoko Inose, Tatsuya Ogawa, Beatrice Fortuni, Susana Rocha, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Particle Tracking of Individual Nanoparticles Using Chemical Fingerprint
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shoji Sugioka, Tomoko Inose, Shinnosuke Hara, Shuichi Toyouchi, Peter Walke, Kenji Hirai, Yasuhiko Fujita, Hirofumi Tanaka, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Tip-enhanced Raman spectroscopy on chemically unzipped carbon nanoribbon
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 taiki Akashi, Hiroshi; Uji-i, Kenji Hirai, Tomoko Inose
2. 発表標題 End shape engineering of silver nanowire for tip-enhanced Raman microscopy
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Infrared Laser Writing of Functional Materials
3. 学会等名 The first International Joint Symposium of CEFMS-NCTU, RCAS-AS and 5-Star Alliance (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平井健二
2. 発表標題 細胞内分子検出に向けた銀ナノワイヤーの表面処理
3. 学会等名 2018年度 人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミックアライアンス 生命機能 物質・デバイスシステムG3分科会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀菜月, 平井健二, 猪瀬朋子, 雲林院宏
2. 発表標題 銀ナノワイヤの表面処理と表面増強ラマン散乱に与える影響
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Shuichi Toyouchi, Tomoko Inose, Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 16
3. 書名 Photosynthetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	雲林院 宏  (Uji-i Hiroshi)  (40519352)	北海道大学・電子科学研究所・教授   (10101)	
研究 分 担 者	猪瀬 朋子  (Inose Tomoko)  (10772296)	京都大学・高等研究院・特定助教   (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ベルギー	ルーバン大学			
オーストラリア	メルボルン大学			