

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：54502

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02075

研究課題名(和文) 遷移金属窒化物の熱プラズモニクスで実現する超高効率マイクロ熱反応デバイス

研究課題名(英文) Development of highly efficient micro thermal reactors with thermoplasmonics of transition metal nitrides

研究代表者

瀬戸浦 健仁 (Setoura, Kenji)

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90804089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまず、局在表面プラズモン共鳴によって可視～近赤外波長域の光を極めて効率よく吸収し熱に変換する「窒化チタンナノ粒子」の基礎的な特性(光熱変換の効率および制御性における、ナノ粒子のサイズ依存性や形状依存性)を数値計算および実験の両面から明らかにした。そしてこの知見をもとに、窒化チタンナノ粒子を基板上にマイクロメートルオーダーで周期的に配置した「超高効率マイクロ光熱変換デバイス」を設計および製作し、各種の熱反応を実際に誘起する実証実験を行うことで、本デバイスによって微小領域の光加熱が有効に行えることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

先行研究でも、貴金属ナノ粒子を光照射によってナノ熱源として用いる報告は多数あるが、表面融解というナノ粒子に特有な低温での融解とそれによる形状変化のために、応用に際して実用上の上限は550K程度であった。本研究では実験および計算の両面から、元来融点が極めて高い窒化チタンナノ粒子を用いれば、1400～2000K程度の高温でもナノ粒子を熱源として利用できることを明らかにした。また窒化チタンナノ粒子を用いれば、照射光の波長や偏光によってナノ～マイクロ領域の狙った箇所だけを選択的に加熱できることも初めて明らかにしており、微小領域の超高効率なリモート加熱技術として大きな成果が得られたと言える。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we first clarified the fundamental properties of plasmonic titanium nitride nanoparticles, which absorb light in the visible to near-infrared wavelength range extremely efficiently and convert it into heat through both numerical calculations and experiments. Based on this knowledge, we designed and fabricated a "high-efficiency micro photothermal conversion device" in which titanium nitride nanoparticles are periodically arranged on a substrate on the order of micrometers, and demonstrated that the device can effectively perform optical heating in a small area by conducting demonstration experiments to induce various thermal reactions.

研究分野：ナノマイクロ科学

キーワード：局在表面プラズモン 光熱変換 サーモプラズモニクス 窒化チタン 局所加熱 MEMS マイクロ・ナノデバイス

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

本研究は、「熱プラズモニクス材料」である金属ナノ粒子を用いることによって、光を照射するだけで微小領域を高効率かつ高温まで加熱できる手法を開発することを目的としている。そもそもプラズモニクスとは、局在プラズモン共鳴という、金属ナノ粒子に固有な強い光吸収を研究する分野を指す用語である。この光吸収の起源は、ナノ粒子の表面近傍に局在化した自由電子の集団的振動である局在プラズモンが、可視波長域の光によって共鳴的に励振されることによる(**Fig. 1a**)。金や銀などの貴金属ナノ粒子で直径 5 ~ 100 nm のものは、特に優れた光吸収を示すことから「プラズモニックナノ粒子」と呼ばれ、これらを光電変換デバイスなどに応用する研究は非常に活発に行われている[1]。

他方で、局在プラズモンが吸収した光エネルギーは少ない割合で熱に変換されるため、ナノ粒子が微小な熱源として利用できることは、早くから指摘されていた(**Fig. 1b**)。実際に、金ナノ粒子が導入されたガン細胞にレーザー光を照射し加熱して、選択的に死滅させる温熱治療は一定の成功を収めている[2]。このように、プラズモニックナノ粒子を熱源として利用する研究分野や手法を「熱プラズモニクス(またはサーモプラズモニクス)」と呼ぶ。

これまで世界的にも、サーモプラズモニクスの研究には金や銀などの貴金属ナノ粒子が用いられてきた。しかし我々の研究グループは、ナノ粒子に特有な現象である「表面融解」のために、貴金属は必ずしも熱応用に適した材料ではないという着想を過去の研究で得ていた。例えばバルク状態の金の融点は 1300K 程度であるが、ナノ粒子の比表面積はバルクと比較すると著しく大きいために、ナノ粒子の表面はわずかに 550K 付近で融解状態(表面融解)になることを我々が過去に報告している[3]。よって、貴金属よりも遥かに高温域で安定なプラズモニック材料を見出すことが出来れば、サーモプラズモニクスで利用できる温度域を大きく拡張し、それによって新たな応用を切り拓くことも可能になると考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、高温時に非常に優れた物性を示すことが最近示唆されている、新規な熱プラズモニクス材料である遷移金属窒化物のナノ粒子を用いる[4]。このナノ粒子を、発熱効率を最大化する 2 次元アレイ状に平面的に配置することで、照射だけでマイクロメートル領域を瞬時に 1400 以上まで昇温できるマイクロ熱反応器を作製する。最終的には、この熱反応器を用いて各種の化学反応が劇的に促進されることを実験的に示し、微小領域の加熱手法として本研究が極めて有効であることを実証する。

3. 研究の方法

本研究は(1) TiN ナノ粒子の熱プラズモニクスの基礎検討、(2) ナノ粒子のアレイ化によるマイクロ熱反応器の作製、および(3) マイクロ熱反応器の応用展開の3段階で構成される。研究期間は3年間で、各段階を順に1年毎に実施する予定であった。

より具体的には、(1) はまず局在表面プラズモンによる光熱変換特性を、種々のナノ粒子のサイズおよび形状に対して数値計算によって求め、さらに独自に構築する顕微分光計測システムによって実験を行い検証する。続いて(2) では、光圧によってナノ~マイクロメートルサイズの物体を捕捉し輸送できる光ピンセットによって、(1) で知見を得た所定のサイズ・形状のナノ粒子について、平面基板の上にアレイ上に配置してマイクロ熱反応器を作製する。最後の(3) では、作製したマイクロ熱反応器を用いて適当な熱反応の実証実験を行い、本手法が微小領域の光加熱のために有効であることを示す。

4. 研究成果

(1) TiN ナノ粒子の熱プラズモニクスの基礎検討

まず境界要素法による電磁場の数値解析によって、材料を金、窒化チタン(TiN) および窒化ジルコニウム(ZrN)として、一辺 80 nm の立方体状のナノ粒子(以下ナノキューブ)のプラズモン共鳴による光吸収スペクトルを計算した。金や銀とは異なり、TiN および ZrN は結晶構造が NaCl 構造であるために、ナノ粒子の形状はキューブ状となる。

Fig. 2 に、L = 80 nm の金、TiN、および ZrN ナノキューブの光吸収スペクトルを示す。赤線の Au のスペクトルと同様に、TiN および ZrN のどちらのナノキューブも、500 - 600 nm の波長

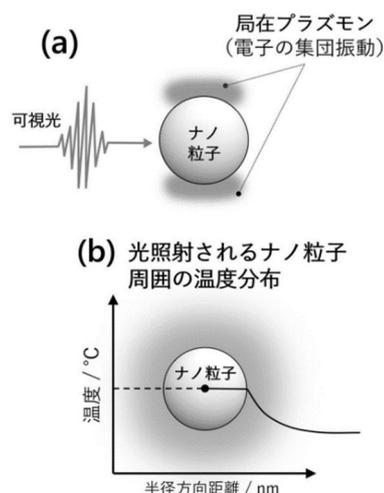


Fig. 1 (a)金ナノ粒子の光吸収

(b)光熱変換によるナノ加熱

帯で吸収のピーク波長を示すことがわかる。同様の手法でナノキューブのサイズ L を変数として吸収スペクトルを計算したところ、TiN および ZrN のどちらも、金に匹敵する大きな光吸収を有しており、サーモプラズモニクス材料としての利用に耐えることが判明した。

これらの計算をもとに、実験では $L = 140 \sim 160$ nm の単一 ZrN ナノキューブに、光学顕微鏡で集光した 664 nm のレーザーを照射して加熱実験を行った。その結果、ZrN ナノキューブは 1400~2100 K 程度まで融解せずにキューブ状を保つことを明らかにし、遷移金属窒化物がサーモプラズモニクス材料として非常に高い適性を有することを、単一粒子レベルで初めて実証した。この成果は、*AIP Advances* に掲載されている [5]。

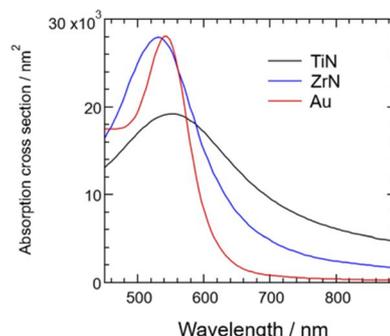


Fig. 2 吸収スペクトル

(2) ナノ粒子のアレイ化によるマイクロ熱反応器の作製

当初は単純にキューブ状の TiN または ZrN ナノ粒子を基板上に光ピンセットで 2D アレイとして配置する予定であったが、(1) の数値計算を行っている際に、典型的なプラズモニック材料である金と比較して、TiN の熱伝導率が著しく低いことを見出した(金の熱伝導率は 314[W/(m K)]だが、TiN のそれはわずかに 29[W/(m K)]である)。この「熱伝導率が低いプラズモニック材料」という特性には、「粒子表面における熱拡散を抑制する」という性質がある。よって TiN ナノ粒子を用いれば、光熱変換の際に「粒子表面の特定の箇所だけを、光波の偏光や波長によって 100 nm を遥かに超える空間分解能で選択的に加熱できる」ことを着想したので、TiN ナノ粒子が光加熱される際の電磁場と温度場を同時に計算した。その結果、直径が 200 nm リング状の TiN ナノ粒子では、直線偏光の平面波の照射によって、光の波長および偏光によって 50 nm 程度の空間分解能で所望の箇所だけを選択的に加熱できることが明らかになった (Fig. 3)。これはサーモプラズモニクスの技術として画期的なことであり、この成果はナノテクノロジー分野の国際的難関ジャーナルである *Nanoscale* に掲載され、ジャーナルカバーにも選ばれた [6]。

しかし立方体以外の形状の TiN ナノ粒子は、電子線リソグラフィーなどの微細加工技術で作製する必要があるため、光ピンセットでの 2D アレイ作製と並行して、電子線リソグラフィーによって作製するマイクロ熱反応器も数値計算によって設計を行った。

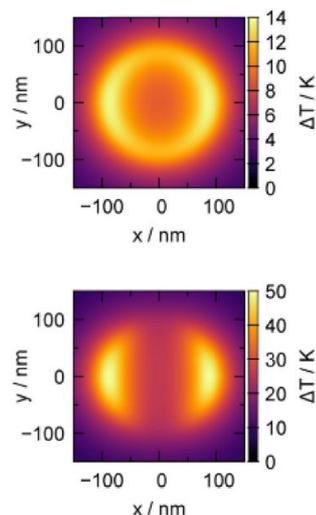


Fig. 3 光加熱される TiN ナノリング表面の温度分布。上段は照射波長 500 nm、下段は 1900 nm.

(3) マイクロ熱反応器の応用展開

本研究の申請段階では気相の触媒反応によるデモ実験を計画していたが、研究代表者の異動によって設備環境が変わったため、現環境でも実施できるよう、対象とする反応をシリコンゴムであるポリジメチルシロキサンの熱硬化、および酸化亜鉛の水熱合成に変更した。

この実証実験のためのマイクロ熱反応器として、(2) で設計した TiN のナノリングアレイを電子線リソグラフィーで作製した (Fig. 4)。このナノリングアレイでは、サファイア基板上に直径約 200 nm の TiN ナノリングが一定の間隔で周期的に配置されている。このナノリングアレイに、プラズモンによる吸収の共鳴がある近赤外の 1500 - 2000 nm 波長帯のレーザーを照射すれば、容易に 1400 K 以上にナノ粒子を加熱することができ、しかもナノ粒子表面の温度の空間分布も、レーザー光の偏光によって制御可能である。

研究代表者の現所属機関では、電子線リソグラフィーなどの微細加工設備や、局所加熱の実証実験の結果を観察するための走査型電子顕微鏡などの設備が無く、これらの実験は外部機関で行っているために、現状ではまだ熱反応の実証実験の成果は報文化できていないが、今年度中には論文投稿する予定である。

<参考文献>

[1] E. Ozbay, *Science*, **311**, 189, 2006. [2] X. Huang et al., *Lasers Med. Sci.*, **23**, 217, 2008. [3] K. Setoura et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 15458, 2012. [4] A. Lalissee et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 25518, 2015. [5] K. Setoura et al., *AIP Advances*, **11**, 115027, 2021. [6] M. Tamura et al., *Nanoscale*, **14**, 12589, 2022.

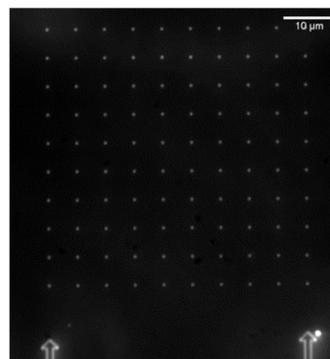


Fig. 4 TiN ナノリングアレイ (暗視野顕微鏡にて観察)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Setoura Kenji, Ito Syoji	4. 巻 11
2. 論文標題 Quantifying the durability of transition metal nitrides in thermoplasmonics at the single-nanoparticle level	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 115027 ~ 115027
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0074139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Tamura Mamoru, Iida Takuya, Setoura Kenji	4. 巻 14
2. 論文標題 Plasmonic nanoscale temperature shaping on a single titanium nitride nanostructure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 12589 ~ 12594
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2NR02442J	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 Setoura Kenji, Ito Syoji	4. 巻 52
2. 論文標題 Optical manipulation in conjunction with photochemical/photothermal responses of materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 100536 ~ 100536
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100536	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 瀬戸浦 健仁
2. 発表標題 局在プラズモンを用いたナノスケール温度場造形
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------