

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656007

研究課題名（和文） 光化学反応増強用プラズモニクスデバイス

研究課題名（英文） Plasmonic device towards high-efficiency photo reactor

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

研究成果の概要（和文）：本研究では近接場光と光化学を融合するために、有機合成化学者が簡便に使える光化学増強用のプラズモニクスデバイスを提案・実証しました。プラズモニクスデバイスは、 μ TAS（化学分析用流体デバイス）に金微粒子SAM膜（2次元配列膜）を組み合わせたものです。流路部分にアルカンチオールを表面保護分子層として修飾した金微粒子を使ってSAM膜を形成し、この流路部分で高効率での光化学反応を起します。装置はオープンループで利用できるため、高いスループットの光化学反応が可能です。

研究成果の概要（英文）：To make a new interdisciplinary region of nanophotonics and photochemistry, we proposed and demonstrated new plasmonic photoreactor which enables general organic chemist to use easily for photochemistry process with high efficiency. The proposed reactor is simple combination of a microreactor and AuNP-array inside the flow channel. Because the reactor is open loop type, we could develop the current prototype to high throughput product.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	700,000	0	700,000
2010年度	1,300,000	0	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：表面・薄膜工学

科研費の分科・細目：表面

キーワード：プラズモン、近接場光、光化学反応、流体デバイス、金ナノ粒子、自己組織化

1. 研究開始当初の背景

今までにない新たな光デバイスを作ろうとする研究分野、“プラズモニクス”が盛り上がりつつあります。プラズモニクス分野では、金や銀などの貴金属表面に局在させた表面プラズモンを利用します。この局在状態は電磁波と相互作用を起し共鳴状態を形成し、共鳴が起きている近傍で数桁倍に及ぶ電場増強が見られ、各種の光学効果に顕著な高

揚が観察されます。局在準位（近接場光）は、通常の伝搬する光では起き得ない光化学反応を引き起こします。一例は非断熱近接場光化学反応で、波長 300nm 程度の紫外光が必要なジエチル亜鉛の分解が波長 684nm の赤色光で起きることが報告されています（T. Kawazoe 他. J. Chem. Phys. 122, 024715 (2005)）。しかし、近接場光と光化学の融合研究にはファイバプローブなど特殊なツ

ールが必要で、融合研究はナノテクノロジーの範疇に止まっていて、殆どの有機合成化学者には手を出せませんでした。

2. 研究の目的

本研究では有機合成化学者が簡便に使える光化学増強用のプラズモニックデバイスを開発しました。提案するプラズモニックデバイス（図1）は、 μ TAS（化学分析用流体デバイス）に金微粒子SAM膜（2次元配列膜）を組み合わせたものです。流路部分にアルカンチオールを表面保護分子層として修飾した金微粒子を使ってSAM膜を形成し、この流路部分で光化学反応を起します。金微粒子SAM膜の利用で、金微粒子サイズや形状と間隔を精緻に制御できますし、均一な光照射を担保できます。反作用光と分析光は裏面から入射させ、流路底面（光化学反応液と基板の界面）で多重全反射できます。装置はオープンループで利用できるため、高いスループットの光化学反応が可能です。反応溶液は回収して化学反応率を定量的に評価します。本デバイスは非常に簡便な構造のために、更なる微細加工を付加的に施したシステム的な研究が容易です。プラズモニックデバイスの光反応増強効果を実証するために、アントラセン2量体生成をモデルケースにした評価実験を行いました。

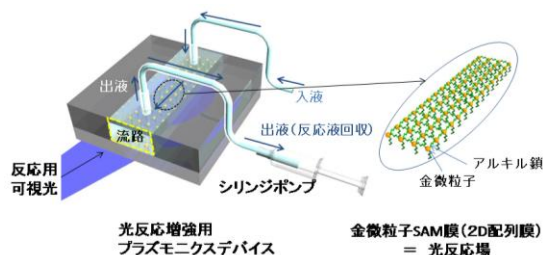


図1 光化学反応増強プラズモニックデバイス 流体デバイスの流路部分に金微粒子SAM膜（右図）を設けた構造で、この金微粒子SAM膜が光化学反応増強場になります。

3. 研究の方法

光反応増強を行うプラズモニックデバイス（図2）を試作し、光化学反応増強効果の実証と機構解明を行いました。光反応液を回収することにより、NMR測定、可視光紫外光分光、質量分析などの既存の化学分析手法を利用して光化学反応効率を定性的・定量的に調べました。研究は (i) 光反応増強を行うプラズモニックデバイスの試作とプラズモニックデバイスを用いた (ii) 光化学反応増強効果の実証と機構解明の二項目に分けて実施しました。

4. 研究成果

光反応増強を行うプラズモニックデバイ

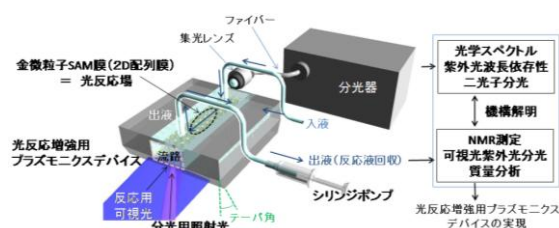


図2 実験概念図。プラズモニックデバイスの金微粒子SAM膜部分に紫外・可視光を照射し、光反応を起こすための反応液を流す。反応液は回収して、NMR測定、可視光紫外光分光、質量分析を行う。

スの試作は、金ナノ粒子2次元配列の作製手法の確立とマイクロ流路試作に分けて実施し、両者を重ねる構造で行いました。近接場光反応マイクロ流体デバイスを作製するには、近接場励起光波長を自由にチューニングできる金属ナノ粒子2次元配列作製法と、微細加工技術を用いたマイクロ流路作成法の確立が必須条件となります（図3）。

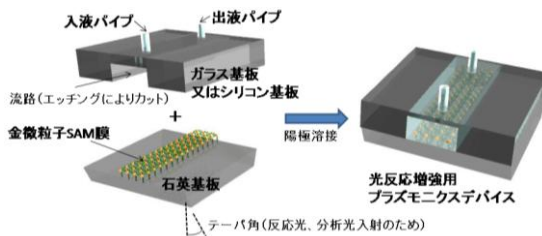


図3 光化学反応増強プラズモニックデバイスの作製方法。上部構造には流路をエッチングにより設け、化学溶液の出入口としてパイプを設けます。下部には金微粒子SAM膜を部分的に設けます。二つの部品は重ねて一体化します。

従来の金ナノ粒子2次元配列作製法では大面積、高被覆率、基板一粒子間の結合強度という3つの点全てを実現することは困難であったが、我々は化学的な表面修飾法に加えて、溶媒蒸発と電気泳動を組み合わせた新手法を開発することで大面積基板上に95%以上の被覆率で高い機械的強度を有する金



図4 金ナノ粒子2次元配列作製法。金ナノ粒子へのアルカンチオール修飾による自己組織化手法に、溶媒蒸発と電気泳動を組み合わせたもの。

ナノ粒子 2 次元配列を作成することに成功しました (図 4)。図 5 にドデカンチオールを修飾した 10nm 金ナノ粒子を配列化したものの SEM 像と、10nm から 50nm の粒径の金ナノ粒子配列の紫外光-可視光領域の吸収スペクトルを示します。SEM 像から最密充填構造で金ナノ粒子は配列しており、多くの境界を持った多結晶構造で構成され、95% 以上の被覆率を有することが分かります。吸収スペクトルからは、金ナノ粒子配列の粒径が 10nm で局在プラズモン共鳴波長が 600nm 辺り、30nm で 900nm、50nm で 1100nm と幅広い波長調整が可能な事を示しています。共鳴バンドの半値幅は 50-150nm と広く、光化学などの応用では有利です。

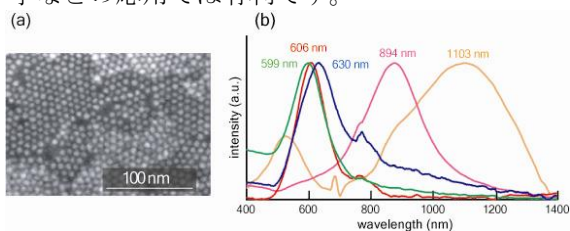


図 5 金ナノ粒子配列の SEM 像と紫外光-可視光領域の吸収スペクトル

マイクロインプリンティング技術を利用することでマイクロ流体デバイスに用いるためのマイクロ流路の試作を行いました。マイクロ流体デバイスに用いるマイクロ流路は流路滞在時間内に反応基質が十分に金ナノ粒子 2 次元配列表面に接触できるように考慮して設計を行いました。フォトリソグラフィによってシリコンマスターを作成した後、電気鋳造によりニッケル型を作製し、熱インプリントによってプラスチック基板上にマイクロ流路を転写しました。(図 6)。金ナノ粒子 2 次元配列、およびマイクロ流路を組み合わせて作製したマイクロ流体デバイスを用いた場合、簡単な光化学反応がバルクの反応容器に比べて圧倒的に効率良く進行したことから、光反応増強プラズモニクスデバイスの第一歩を踏み出すことに成功したと言えます。

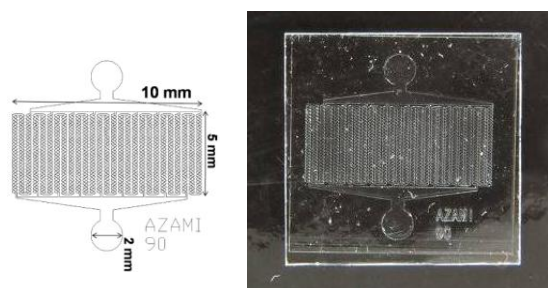
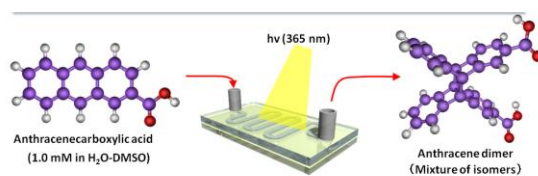


図 6 流路の設計図 (左) と、ニッケル電鋳型を使ってインプリンティング技術で作製したアクリル製のマイクロ流路 (右)。



	Flow rate (mL/h)	Yield (%)	Reaction time (s)	Reaction rate (%/s)
Bulk reactor	-	99	2.2×10^4	4.6×10^{-3}
Microreactor	0.50	53	37.6	1.4

表 1 バルク反応と光増強型プラズモニクスデバイスの性能比較。カルボン酸アントラセンをプローブ反応としている。

金ナノ粒子 2 次元配列と組み合わせて作製したマイクロ流体デバイスを用いて、アントラセンカルボン酸の光環化 2 量体反応を行った結果、バルクの反応容器を用いる場合に比べて 1 万倍以上の効率で近接場増強型光化学反応が進行することが明らかとなりました (表 1)。

以上、近接場増強型光化学反応を行うために必要不可欠な金ナノ粒子 2 次元配列の作製法およびマイクロインプリンティング技術に基づくマイクロ流路作製法の確立に成功しました。近接場増強型光化学反応をより一般化するために、様々なタイプの光反応を積極的に推進したい。

5. 主な発表論文等

(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 8 件)

- ① Kenji Sakamoto, Junichi Ueno, Kirill Bulgarevich, and Kazushi Miki. Anisotropic charge transport and contact resistance of 6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacene field-effect transistors fabricated by a modified flow-coating method. *Applied Physics Letters* **100**, 123301, 2012, 査読有
- ② Kenji Sakamoto, Takeshi Yasuda, Kazushi Miki, Masayuki Chikamatsu, and Reiko Azumi. Anisotropic field-effect hole mobility of liquid crystalline conjugated polymer layers formed on photo-aligned polyimide films. *Journal of Applied Physics* **109**, 013702 (7 pages), 2011, 査読有
- ③ Katsuhiro Isozaki, Takao Ochiai, Tomoya Taguchi, Koh-ichi Nittoh, Kazushi Miki. Chemical coating of large-area Au nanoparticle two-dimensional arrays as plasmon-resonant optics. *Applied Physics Letters* **97**, 221101 (3 pages), 2010, 査読有.
- ④ Kenji Sakamoto, Kazushi Miki, Masahiro Misaki, Koichi Sakaguchi, Yuzuru Hijikata,

Masayuki Chikamatsu, and Reiko Azumi. Highly polarized polymer-based light-emitting diodes fabricated by using very thin photoaligned polyimide layers. *Journal of Applied Physics* **107**, 113108 (9 pages), 2010, 査読有

- ⑤ Katsuhiro Isozaki, and Kazushi Miki Design, synthesis, and complementary recognition of β -hairpin peptides stabilized by artificial DNA base-pairing amino acids. *Chemical Communications* **46**, 2947-2949, 2010, 査読有
- ⑥ H. Nakao, H. Hayashi, H. Shiigi, and K. Miki. Highly localized light field on metallic nanoarrays prepared with DNA nanofibers., *Analytical Sciences* **25**, 1175-1177, 2009, 査読有
- ⑦ K. Isozaki, A. Sato, and K. Miki Racemic (RSC,SRS)-(2-[[1-allyloxycarbonyl-3-(methyl sulfanyl)propyl]iminomethyl] phenyl- κ -3S,N,C1) chloridoplatinum (II). *Acta Crystallographica Section E* **E65**, m1401, 2009, 査読有
- ⑧ Hidenobu Nakao, Tomoya Taguchi, Hiroshi Shiigi, and Kazushi Miki. Simple one-step growth and parallel alignment of DNA nanofibers via solvent vapor-induced buildup. *Chemical Communications* **44**, 1858-1860, 2009, 査読有

[学会発表] (計 17 件)

- ① 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、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学
- ② 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、2012 年 2 月 25 日、慶応大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
- ③ 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、2012 年 2 月 25 日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
- ④ 坪松悟史、落合隆夫、村田晃一、三木一司、鹿野文久、金微粒子配列によるシリコン系太陽電池の光電流増強効果、第 3 回薄膜太陽電池セミナー (埼玉大学第 3 回薄膜太陽電池セミナー実行委員会主催、独立行政法人日本学術振興会「次世代の太陽光発電システム第 175 委員会」共催、社団法人応用物理学会等協賛) ラフレさいたま、2011 年 10 月 24 日、埼玉大学
- ⑤ 磯崎勝弘、田口知弥、落合隆夫、三木一司、2 次元配列固定化金ナノ粒子の疎水性界面における触媒反応、日本化学会第 5 回バイオ関連化学シンポジウム(第 26 回生体機能関連化学シンポジウム、第 14 回バイオテクノロジー部会シンポジウム、第 14 回生命化学研究会シンポジウム、第 8 回ホスト-ゲスト超分子化学シンポジウム)、2011 年 9 月 12 日、つくば国際会議場「エポカルつくば」
- ⑥ 落合隆夫、磯崎勝弘、田口知弥、日塔光一、村田晃一、三木一司、金ナノ粒子自己組織化単分子膜を利用した光化学反応の加速効果、第 70 回応用物理学会、2011 年 9 月 8 日、富山大学
- ⑦ 田口知弥、磯崎勝弘、落合隆夫、三木一司、2 次元配列固定化金ナノ粒子界面の疎水性ナノ空間における高効率触媒機能、日本化学会第 5 回関東支部大会(2011)、2011 年 8 月 31 日、東京農工大学
- ⑧ 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)、2011 年 8 月 31 日、東京農工大学
- ⑨ 磯崎勝弘、金ナノ粒子 2 次元配列の光・触媒機能、表面技術協会ナノテク部会第 43 回(7 月)研究会、2011 年 7 月 20 日、東京理科大学
- ⑩ 磯崎勝弘、田口知弥、落合隆夫、三木一司 2 次元配列固定化金ナノ粒子界面の疎水性ナノ空間における触媒反応、触媒学会「表面化学と触媒設計の融合研究会、2011 年 6 月 28 日、北海道大学触媒化学研究センター
- ⑪ 磯崎勝弘、落合隆夫、田口知弥、日塔光一、三木一司、近接場光源としての大面積金ナノ粒子 2 次元配列作製法の開発、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 29 日、神奈川大学横浜キャンパス
- ⑫ 田口知弥、磯崎勝弘、落合隆夫、日塔光一、三木一司、2 次元配列化金ナノ粒子の高効率触媒機能、日本化学会第 91 春季年会 2011 年 3 月 26 日、神奈川大学横浜キャンパス
- ⑬ 磯崎勝弘、田口知弥、落合隆夫、日塔光一、三木一司、金ナノ粒子 2 次元配列を用いた近接場光反応場の構築、第 57 回有機金属化学討論会、2010 年 9 月 18 日、中央大学
- ⑭ 落合隆夫、磯崎勝弘、田口知弥、日塔光一、三木一司、大面積近接場光源の開発、第 70 回応用物理学会、2010 年 9 月 16 日、長崎大学
- ⑮ 磯崎勝弘、三木一司、核酸塩基部位を有する β -ヘアピンペプチドの合成と相補的認識、日本化学会第 89 春季年会、2010 年 3 月 28 日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ⑯ 落合隆夫、磯崎勝弘、田口知弥、日塔光一、

三木一司、電気泳動を利用した金ナノ粒子自己組織化単層膜の作製、2010年春季第57回 応用物理学関係連合講演会、2010年3月18日、東海大学

- ⑬ 田口知弥、磯崎勝弘、落合隆夫、三木一司、金ナノ粒子自己組織化単層膜表面における高効率光化学反応、2010年春季第57回 応用物理学関係連合講演会、2010年3月18日、東海大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

- ① 名称：金属ナノ粒子配列構造体、その製造装置及びその製造方法
発明者：磯崎勝弘、三木一司、落合隆夫、田口知弥、日塔光一
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：PCT/JP2011/054965
出願年月日：2011.3.3
国内外の別：国内
- ② 名称：近接場光マイクロチャネル構造体及び近接場光マイクロリアクター
発明者：三木一司、磯崎勝弘、落合隆夫、田口知弥、日塔光一
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：PCT/JP2011/054964
出願年月日：2011.3.3
国内外の別：国内
- ③ 名称：近接場光源 2 次元アレイ及びその製造方法、2 次元アレイ型表面プラズモン共振器、太陽電池、光センサー及びバイオセンサー
発明者：落合隆夫、磯崎勝弘、田口知弥、日塔光一、三木一司
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：PCT/JP2011/054963
出願年月日：2011.3.3
国内外の別：国内
- ④ 名称：金属ナノ粒子配列構造体、その製造装置及びその製造方法
発明者：磯崎勝弘、三木一司、落合隆夫、田口知弥、日塔光一
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2010-101986
出願年月日：2010.4.27
国内外の別：国内
- ⑤ 名称：近接場光源 2 次元アレイ及びその製造方法
発明者：落合隆夫、磯崎勝弘、田口知弥、日塔光一、三木一司
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許

番号：特願 2010-101986

出願年月日：2010.4.27

国内外の別：国内

- ⑥ 名称：近接場光マイクロチャネル構造体及び近接場光マイクロリアクター

発明者：三木一司、磯崎勝弘、落合隆夫、田口知弥、日塔光一

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2010-101985

出願年月日：2010.4.27

国内外の別：国内

- ⑦ 名称：光並列演算素子

発明者：三木一司、大橋勝文

権利者：物質・材料研究機構、鹿児島大学

種類：特許

番号：特願 2010-031862

出願年月日：2010.2.16

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

磯崎 勝弘 (ISOZAKI KATSUHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：30455274

(3) 連携研究者

なし