

課題番号 : F-21-HK-0063  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : ナノギャップへの蛍光分子の選択的配置とその蛍光増強特性  
 Program Title(English) : Spatial selective placement of fluorescent molecules in nanogaps and fluorescence enhancement properties  
 利用者名(日本語) : 加藤宏孝  
 Username(English) : Kato Hiroyuki  
 所属名(日本語) : 北海道大学総合化学院総合化学専攻  
 Affiliation(English) : Grad. School Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ  
 キーワード/Keyword : リソグラフィ・露光・描画装置、成膜・膜堆積、分析、フォトニクス

### 1. 概要(Summary)

ナノギャップ金属 2 量体構造のナノギャップでは顕著な近接場増強効果が生じる。そのため、この領域においては通常の光では観測することができない禁制モードを励起することが出来る。本研究では、ナノギャップで生じる近接場と二光子重合反応を利用して蛍光分子をナノギャップ領域に局所的に配置し、分光特性を検討した。

### 2. 実験(Experimental)

#### 【利用した主な装置】

- ・超高精度電子ビーム描画装置 100 KV
- ・多元スパッタ装置
- ・電界放射型走査電子顕微鏡
- ・原子層堆積装置

#### 【実験方法】

ガラス基板上に、電子線リソグラフィ/リフトオフ法によりナノギャップ銀 2 量体構造を作製した。テトラフェニルポルフィリン(TPP)を分散させた SU-8 溶液を構造体基板上にスピンコートし、TPP/SU-8 薄膜を形成した。TPPS/SU-8 薄膜を形成した Ag ナノ構造体に対して波長 800 nm のフェムト秒レーザービームを照射し、現像を行うことで、ナノギャップへの蛍光分子の局所的配置を行った。顕微鏡下に置いて消光スペクトルや TPP の蛍光スペクトルを測定した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

現像後の構造体基板の電子顕微鏡像を Fig. 1 に示す。いくつかのナノギャップ銀 2 量体構造において、ナノギャップ領域に空間選択的に TPP/SU-8 が重合反応により残っていることが確認された。Fig. 2(a) 上段にナノギャップ銀 2 量体構造と TPP、下段に重合反応後のナノギャップ銀 2 量体構造の消光スペクトルを示す。TPP の Q バンドは 660 nm 付近に存在するのに対して、プラズモン共鳴バンドは 570 nm 付近に存在するが、ナノギャップへの重合反応によりプラズモン共鳴波長が長波長シフトし、それ

らのハイブリッド構造は相互作用により分裂した消光スペクトルを示した。そこで、分裂したピークエネルギーをプラズモン共鳴波数に対してプロットして分散曲線を作成したところ、強結合に特有の反交差な振る舞いを示した。プラズモンと分子の励起状態との強い相互作用が誘起されているものと考察された。

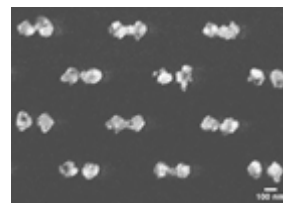


Fig. 1. SEM image of nanogap Ag dimer with polymerized SU-8 polymer including TPP.

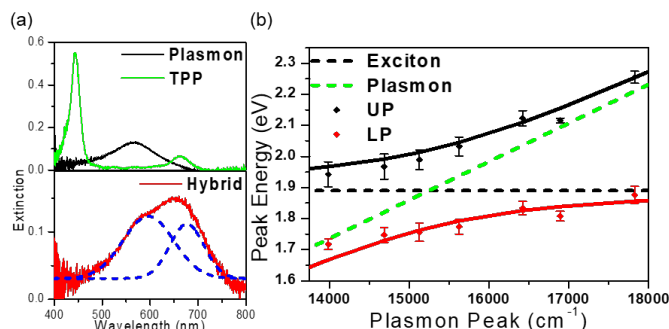


Fig. 2. (a) Extinction spectra of Ag dimer, TPP and Ag dimer with polymerized SU-8 including TPP. (b) Dispersion curve obtained from extinction spectra.

### 4. その他・特記事項(Others)

共同研究者: 上野貢生 (北大院理)

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

1. Hiroyuki Kato, Keisuke Imaeda, Kosei Ueno, "Spatial selective placement of fluorescent molecules in nanogaps and fluorescence enhancement properties", PACIFICHEM 2021, Online, December, 20 (2021).

### 6. 関連特許(Patent)

なし