

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間： 2008 ～ 2009

課題番号：20810001

研究課題名（和文） 積層型金属ナノ構造体の作製とその光学特性評価

研究課題名（英文） Fabrication and Spectroscopic Properties of Stacked Metal Nanostructures

研究代表者

村澤 尚樹 (MURAZAWA NAOKI)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：40455621

研究成果の概要（和文）：2つの金ナノブロック構造に SiO<sub>2</sub>層を挟んで積層させ、化学エッチング法を用いて SiO<sub>2</sub>層を選択的にエッチングすることにより形成したナノギャップを有する積層型金ナノ構造体を作製し、プラズモン分光特性を解析した。構造体が示す光電場増強効果について、金の2光子励起発光計測により検討を行った結果、エッチングによりナノギャップが形成されることで発光強度が増大すること、そして2次元的に配列させた構造よりも積層型構造のほうがより高い発光強度を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：We fabricated three-dimensionally ordered gold nanostructures, and demonstrated their plasmonic spectroscopical properties and optical near-field enhancement effects. The optical electric field enhancement effect of the nanostructures was investigated by two-photon-excited photoluminescence measurements. The intensity of photoluminescence from the nanostructures was increased by etching of SiO<sub>2</sub> layer, and the intensity was about 10 times stronger than two-dimensionally ordered nanostructures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,360,000	408,000	1,768,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,560,000	768,000	3,328,000

研究分野：応用物理

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノデバイス

キーワード：プラズモニクス、金属ナノ構造、半導体微細加工

## 1. 研究開始当初の背景

近接場光に代表される光と物質との局所的相互作用の物理的・化学的描像を明らかにすることは、太陽電池などの光-エネルギー変換素子や光触媒、光メモリーなど、光をエネルギー源・駆動源とした新規光デバイスの

開発において極めて重要である。特に金属ナノ構造体に光を照射することで誘起される局在表面プラズモンは、光電場を光の回折限界よりも遥かに小さい領域に局在化させることができることから、ナノ領域での光制御を可能にする現象として大きな注目を集め

ている。申請者の研究グループでは半導体微細加工技術を用いて金属ナノ構造体をシングルナノメートルの加工分解能で作製し、これまでに種々の非線形光学効果の増強を利用した顕微分光計測法や非線形光重合反応を用いることにより、金属ナノ構造体に局在する光電場増強効果の解明に関する研究を進めてきた。しかしながら、これまでの研究では基板上に2次元的に構造間距離を制御するのみであり、構造体の厚さ方向（基板に対して垂直方向）に対する配列制御については大きく注目してこなかった。そこで、申請者のこれまでの研究を発展させ、金属ナノ構造体をシングルナノメートルの間隔で積層させた構造を作製するとともにその光学特性を詳細に解析することで、構造間に局在する光電場増強効果のメカニズムを解明する研究の発案に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまで平面基板上で2次元的に作製してきた金属ナノ構造体を積層させることで、3次元的に構造体を配列させる方法論を確立するとともに、作製した構造体の光学特性を詳細に解析することで、構造間に局在するプラズモンの物理学的描像を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 積層型及び段違い金ナノ構造体の作製手法の確立

#### ①積層型金ナノ構造体の作製方法

シリコン基板上に電子線用ポジ型レジストを塗布し、電子線描画装置により1辺100~200 nmの正方形パターンを形成した。基板を現像後、スパッタリング装置によりAu/SiO<sub>2</sub>/Auの順に任意の膜厚で成膜した。なお、Au/SiO<sub>2</sub>界面には接着層としてCrを1 nm成膜した。リフトオフによりレジストを除去後、基板をHF水溶液(0.5 wt%)に浸漬させることで、SiO<sub>2</sub>層のみを選択的にウェットエッチングしてギャップを形成した。

#### ②段違い金ナノ構造体の作製方法

シリコン基板上に電子線用ポジ型レジストをスピコートし、電子線露光装置により1辺100 nmの正方形パターンを400 nm間隔で描画・現像した。次にドライエッチングにより基板に深さ35 nmの加工を施し、スパッタにより金を32 nm成膜した後にレジストを除去した。その後さらに電子線用ポジ型レジストをスピコートし、1回目に作製した構造体パターンの頂点から任意の距離離れた位置に同じ1辺100 nmの正方形パターンを400 nm間隔で描画・現像を行った。スパッタにより金を32 nm成膜し、レジストを除去した後に基板を酸素プラズマによりエッチン

グすることでピラー上に金ナノ構造が独立し、かつ2つの金ナノ構造が近接している金ナノダイマー構造体を得た。

### (2) 構造体の光学特性及び光電場増強効果の解析

構造体に局在する光電場強度はシングルナノメートルオーダーの構造間距離の変化に対して極めてセンシティブに変化する。これまでの研究から、2つの金属ナノ構造体がシングルナノメートル幅で近接したナノギャップ金属構造に対して平行方向に偏光照射したときの透過吸収・反射スペクトルを測定すると、わずか1 nmのギャップサイズの変化に対してそのスペクトルのピークが大きくシフトすることが明らかとなった。これは、入射光偏光が構造体に対して平行な場合には、ギャップ間においてプラズモンによる電磁的な相互作用が誘起されたためであると考えられる。つまり、金属ナノ構造体の反射（あるいは吸収）スペクトルを測定することにより、構造間に働く静電的な相互作用を見積もることが可能である。本研究では平面上のみならず、基板に対して垂直方向に構造体を積層させるが、その場合においても、スペクトルの測定が構造間に局在する光電場増強の効果解析の上で有用であると考えられる。そこで、作製した構造は顕微FT-IR装置により光学特性を解析した。また、電子顕微鏡により形状を観察するとともに、金の2光子発光計測、時間領域差分(FDTD)法によるシミュレーション解析により光電場増強効果を評価した。

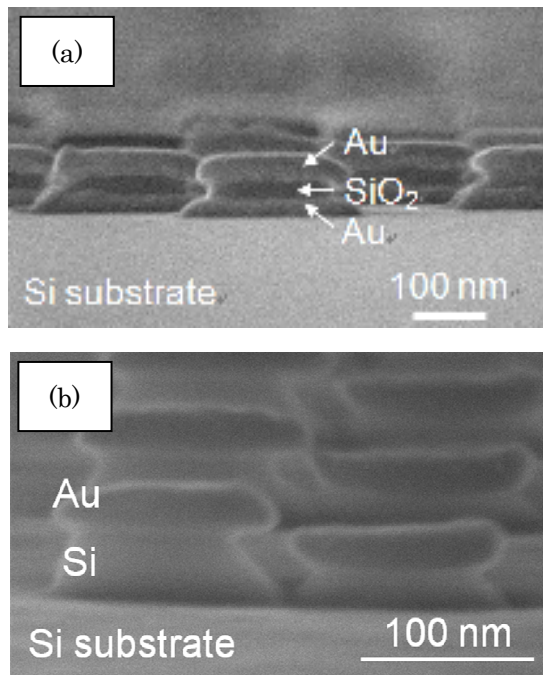


図1 積層型 (a) 及び段違い (b) 金ナノ構造の電子顕微鏡像

#### 4. 研究成果

##### (1) 作製した構造体の形状及び光学特性評価

図1に積層型及び段違い金ナノ構造の電子顕微鏡像を示す。積層型構造においては、図より上下の金ナノ構造に挟まれた $\text{SiO}_2$ 層の側面が選択的にエッチングされたことにより、構造の側面にギャップが形成されていることがわかる(図1(a))。また、段違い構造においては、2つの異なる高さを有するシリコンピラー(ピラー高さはそれぞれ56 nm、20 nm)上に金ナノ構造( $100 \times 100 \times 32 \text{ nm}^3$ )が形成されており、構造同士が数ナノメートルのギャップ幅で近接していることがわかる(図1(b))。

図2にそれぞれの構造体の反射スペクトルを示す。積層型構造について、エッチング前後の構造体のプラズモン共鳴スペクトルを計測した結果、ギャップ形成に基づいて共鳴スペクトルが短波長シフトすることが明らかとなった(図2(a))。これは $\text{SiO}_2$ 層が一部除去されたことによる誘電率の変化と上下

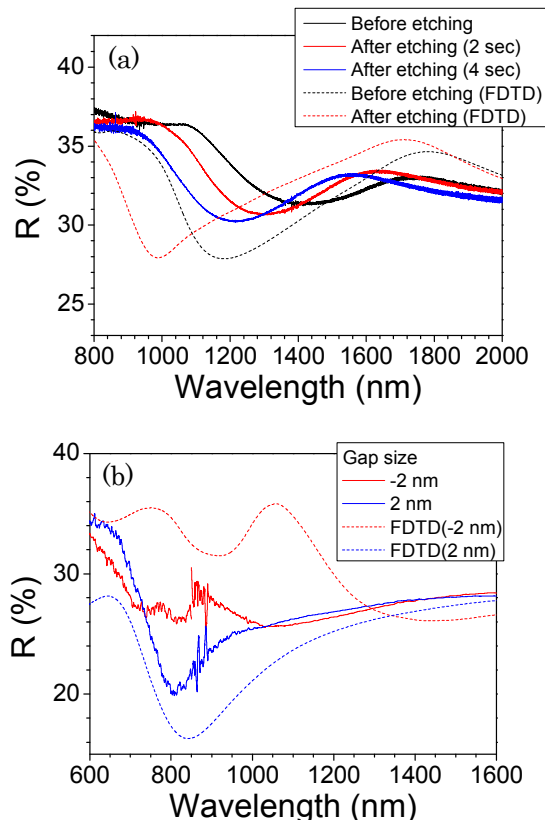


図2 (a) 積層型構造の反射スペクトルのエッチング時間依存性(点線はFDTDによるシミュレーション解析結果) (b) 段違い構造の反射スペクトルのギャップ幅依存性(ギャップ幅がマイナスの場合は2つのブロックが接している状態を意味する)なお、照射光の偏光方向はギャップに対して平行方向

の金ナノ構造間の電磁的な相互作用が増大したためであると推察される。一方、段違い構造の場合、構造間にギャップが形成されることでスペクトルがドラスティックに変化する様子が観察された(図2(b))。これはナノギャップが形成されることで電磁的な相互作用が誘起されたことを示唆している。

##### (2) 構造体の光電場増強効果の解析

###### ①金の2光子発光計測

金は、500 nm以下の光を吸収して発光することが知られている。金の発光は、金の実励起状態(dバンドからspバンドへのバンド間遷移)がd-band(荷電子帯)にホールを形成し、緩和過程において電子とホールが再結合することにより発光すると言われている。また、金ナノ構造は、バンド間遷移を波長800 nmのフェムト秒レーザーを用いた2光子吸収によって励起することにより2光子発光が観測される。金からの発光の量子収率は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ と極めて低く、表面プラズモン励起に基づく光電場増強が発光に強く関わっていることが複数の研究者等によって明らかにされてきた。本研究では、局在プラズモンによる光電場増強効果が、金の2光子発光に及ぼす影響について詳細に検討するため、励起波長である800 nm近傍に局在表面プラズモン共鳴バンドを有する構造を作製し、発光強度を解析することにより光電場増強効果を検討した。

フェムト秒レーザー光(中心波長:800 nm、繰り返し周波数:82 MHz、パルス幅:120 fs)を顕微鏡用対物レンズで構造体に任意の強度で集光照射したときに観測される金からの発光スペクトルを測定した結果、金からの発光由来のブロードなピークが観測され、その発光強度はレーザー光強度の2乗に比例した。したがって、金ナノ構造からの2光子発光が確認された。積層型ナノギャップ金構造のエッチング前後、及び2次元的に配列させたナノギャップ金構造の2光子励起発光強度をそれぞれ測定した結果、エッチングによりナノギャップが形成されることで発光強度が増大すること、そして2次元的に配列させた構造よりも積層型構造がより高い発光強度を示すことが明らかとなった。さらに、構造の頂点同士を近接させた段違いナノギャップ金構造の場合、2次元配列した構造と比較して約50倍発光強度が増大することが明らかとなった。特に興味深いのは、積層型構造において、レーザーパワーが $120 \mu\text{W}$ 以上では発光強度がレーザーパワーの3次に比例している点である。これは光電場を1点に集中させることによって3次の非線形現象が誘起された可能性を示唆している。また、照射レーザー光の偏光方向を変化させて計測した結果、ギャップに対して平行方向に照射し

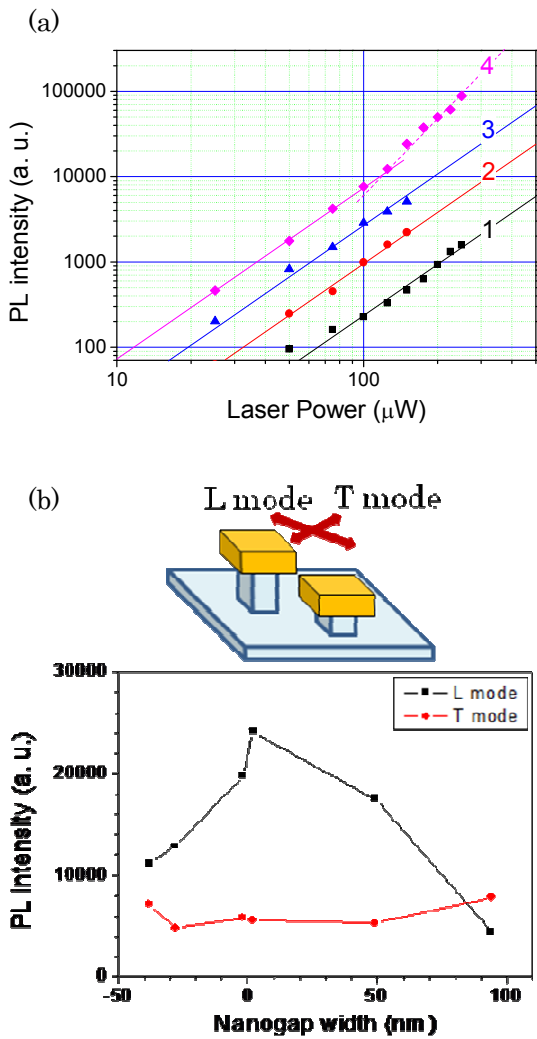


図 3 (a) 2 光子発光強度の照射レーザーパワー依存性 (1. 基板上に 2 次元的に配列させたナノギャップ金構造 (1つのブロック構造のサイズ:  $100\text{ nm} \times 100\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ , ギャップサイズ:  $2\text{ nm}$ ). 2. 積層型金ナノ構造 (エッチング前). 3. 積層型金ナノ構造 (エッチング後). 4. 段違い金ナノ構造) (b) 段違い構造の 2 光子発光強度のギャップ幅依存性 (L mode: ギャップに対して平行方向, T mode: ギャップに対して垂直方向)

た場合 (L mode) はギャップ幅に対して発光強度が大きく変化し、ギャップ幅が  $2\text{ nm}$  のときに最大となることが明らかとなった。一方、ギャップに対して垂直に照射した場合 (T mode) には、ギャップ幅のサイズに依らずほぼ一定となることが明らかとなった。これらの結果から、ナノギャップの存在が光電場増強に強く影響すること、そして金属ナノ構造を 3 次元的に配列することで従来よりも高い光電場増強を誘起できることを実験的に明らかにすることに成功した。

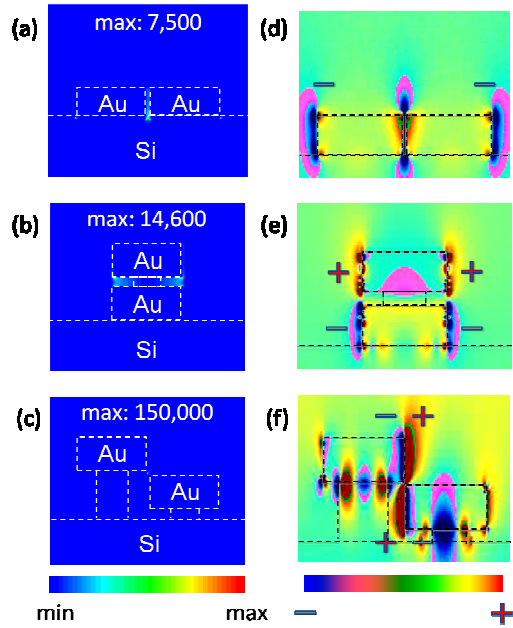


図 4 FDTD シミュレーションによる解析結果 (a~c) 光電場増強度の断面プロファイル.(d~f) 位相プロファイル (上段: 2次元配列ナノギャップ金構造 (ギャップ幅:  $3.5\text{ nm}$ ), 中段: 積層型構造 ( $10\text{ nm}$ ), 下段: 段違い構造 ( $2\text{ nm}$ ))

#### ②FDTD シミュレーションによる解析

図 4 に時間領域差分法によるシミュレーション解析結果を示す。これまでの平面基板上に 2 次元的に配列させた構造の場合、入射光電場に対する光電場増強度は最大  $7,500$  倍程度であったのに対し、積層型構造の場合は  $\sim 15,000$  倍、さらに段違い構造の場合は  $\sim 150,000$  倍にも達することが明らかとなった。積層構造の場合、上下の金ナノブロックと 2 次元的に接しており、平面上に 2 次元的に配列させたときと比較して光電場の局在領域は大きくなるにもかかわらず、局所光電場強度は 2 次元配列よりも大きくなった。さらに実験的にも発光強度が高くなる様子が観察された (図 3 (a))。そこで光電場の位相プロフィールを解析した結果 (図 4 (e))、上下の構造間で位相が半周期ずれていることが明らかとなった。このことから、局所電場増強度が積層構造の場合において増大する理由は未だ不明であるが、上下の金属ナノ構造間に電磁的な相互作用が誘起されたことによりギャップ間に高い光電場増強効果が誘起されたこと、さらに上下の構造が“面”で接していることにより、発光に寄与する領域が大きくなったことが発光強度の増大に影響していると考えられる。一方、段違い構造の場合、金属ナノ構造同士は頂点で接しており、これまでの 2 次元配列と比較して局在領域が小さくなる。このことより、光電場が 1 点に

集中し、これによって3次の発光現象が観察されたと考えられる。以上のことより、平面基板上に2次的に配列させたときと比較して、積層構造あるいは段違い構造のように構造体を3次的に配列することによって、より高い光電場増強効果を誘起できることが明らかとなった。

## 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 Y. Yokota, K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, N. Murazawa, H. Misawa, H. Kasa, K. Kintaka, J. Nishii, “Nano-textured metallic surfaces for optical sensing and detection applications”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **207**(1), 126-134 (2009) 査読あり.
- ② N. Murazawa, K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkazis, H. Misawa, “Spatially Selective Nonlinear Photopolymerization Induced by the Near-Field of Surface Plasmons Localized on Rectangular Gold Nanorods”, *J. Phys. Chem. C*, **113**(4), 1147-1149 (2009) 査読あり.

[学会発表] (計 18 件)

- ① 村澤 尚樹, 青陽 大輔, 上野 貢生, 三澤 弘明, “3次的に配列制御されたナノギャップ金構造の作製と光学特性”, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日, 東海大学.
- ② 村澤 尚樹, 青陽 大輔, 上野 貢生, ミゼイクス ビガンタス, ヨードカジス サウリウス, 三澤 弘明, “積層型金ナノ構造のプラズモン分光特性”, 2009 年光化学討論会, 2009 年 9 月 16 日, 桐生市市民文化会館.
- ③ 村澤 尚樹, 上野 貢生, V. Mizeikis, S. Juodkazis, 三澤 弘明, “局在プラズモンの高次モードを用いた空間選択的多光子光重合反応”, 2008 年光化学討論会, 2008 年 9 月 12 日, 大阪府立大学.
- ④ N. Murazawa, K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkazis, H. Misawa, “Non-linear photopolymerization induced by localized near-field on gold nanoblocks”, XXIIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, 2008 年 7 月 29 日, Goteborg (Sweden).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村澤 尚樹 (MURAZAWA NAOKI)