

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 5 月 1 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510134

研究課題名（和文）可視波長域で動作する金属分割リングおよび2次元メタマテリアルの開発

研究課題名（英文）Development of metallic split-ring and two dimension metamaterial for visible wavelength region

研究代表者

岡本 敏弘（OKAMOTO TOSHIHIRO）

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・助教

研究者番号：60274263

研究成果の概要（和文）：微小球リソグラフィ法でガラス基板上に直径 100nm 程度の銀分割リング構造を作製し、個々の散乱光スペクトルを測定した。FDTD 法による電磁界増強度計算結果と比較して、銀分割リング共振器で生じるモードの特徴を明らかにした。また長波長側の散乱光ピークの由来は、LC 共振現象であることを明らかにした。さらに小型の銀分割リング構造を作製し、LC 共振波長を 730nm の可視波長域まで短くすることができるようになった。

研究成果の概要（英文）：The silver split-ring structure of about 100 nm in diameter was made on the glass substrate by the nano-sphere lithography method, and the scattered light spectrum from an isolated structure was observed. The feature of the mode caused in the silver split-ring resonator was clarified from the electromagnetic field enhancement calculation result by the FDTD method. Moreover, it was clarified that the origin of the scattered light peak on the long-wavelength side was LC resonance. In addition, a small silver split-ring structure was made, and the LC resonant wavelength was shortened up to 730 nm of the visible wave length region.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，マイクロ・ナノデバイス

キーワード：金属分割リング，メタマテリアル，プラズモン

1. 研究開始当初の背景

波長よりも小さな人工構造物の集合体によって特異な電磁応答を持たせた人工物質はメタマテリアルと呼ばれ、例えば負の屈折率を示す物質など自然界には存在しない光学応答を持つ物質として、欧米を中心に研究が行われている。このようなメタマテリアルを

構成する基本単位構造の一つに、金属で作られた分割リング共振器がある。分割リングの持つインダクタンス L とキャパシタンス C によって生じる LC 共振波長近傍の光に対して、分割リングの自由電子の運動で生じた磁界が磁気双極子を形成する。これにより、自然界の物質では光波長域で1しかとることの

できなかった比透磁率 μ が、分割リング共振器を持つメタマテリアルでは実効的に1以外の値をとることができ、設計次第では $\mu < 0$ も可能になる。このとき、金属の負の誘電率と合わせれば、負の屈折率も得られると期待される。

しかし、本研究開始当初(2009年)において、可視波長域で動作する分割リング共振器は実現されていなかった。その理由は、数10nm幅のギャップを持つ直径100nm程度の金属リング構造を大量に作ることに技術的に困難であるためであった。多くのグループは、金属微細加工を行う手法に、電子ビームリソグラフィや集束イオンビーム加工機等を用いているが、非常に高い精度で形状と配列をコントロールできる反面、高価な装置と非常に高度な技術を要し、量産化には向いていない。そこで我々は、より簡単に作製するための方法として、微小球リソグラフィ法で作られた直径100nmの金属リングをバイオセンサーに用いた論文(E.M.Larsson *et al.*, *Nano Lett.*, 7, 1256-1263 (2007))に注目した。Larssonらは直径100nm程度のポリスチレン微小球をマスクとして金を蒸着し、反応性イオンエッチング(RIE)装置を用いたアルゴンイオンスパッタで直径100nmの金のリング構造を作製している。

我々はこの方法をもとに、金属蒸着やエッチングを基板に対して斜めに処理することで、20nm程度のギャップを持つ直径100nmの金属分割リング共振器が作製できると考え、小型化や、分割数を増やすことで可視波長域の動作を可能にし、それを平面的に集積させれば2次元メタマテリアルを比較的容易に作製できると考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的を次のようにおいた。

- (1) 可視光でLC共振を示す金属分割リング共振器を、比較的容易に作製できる技術の確立
- (2) 金属分割リング共振器構造のLC共振時特有の光学特性の解明と最適構造の決定
- (3) 2次元メタマテリアル作製技術の確立

3. 研究の方法

- (1) 可視光で動作する分割リング構造の作製技術の確立

まず、直径が100nm程度の金属分割リング共振器を作製する技術を確認する。作製方法は、斜め蒸着・エッチングによる微小球リソグラフィ法を用いる。分割リングの材質は可視長領域で光損失の少ない銀を用いる。

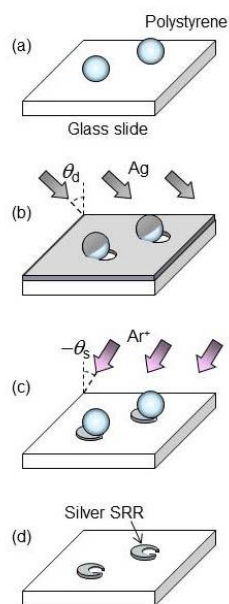


図1 微小球リソグラフィ法による金属分割リング共振器の作製方法

具体的な作製方法を図1に示す。(a) ガラス基板上に直径100nmのポリスチレン微小球を分散させる。(b) 基板を傾け、厚さ約20nm銀を基板法線方向から角度 θ_d で斜めに蒸着する。(c) 基板を逆に傾け、角度 $-\theta_s$ の方向からアルゴンイオンスパッタエッチングを斜めに行う。(d) 最後にアセトンなどの有機溶剤でポリスチレン微小球を溶かし取り除く。

作製された銀分割リング構造の基板上的分割リングの空間的分布状態は、暗視野顕微鏡を用いて確認し、個々の形状は、電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)で確認する。様々な作製条件下で作製・評価を繰り返し、最適な作製条件と、銀分割リング構造の形成メカニズムを明らかにする。

- (2) 銀分割リング構造のLC共振時特有の光学特性の観測

図2に示す暗視野顕微分光光学系を用いて、1個の銀分割リング構造で生じる散乱光スペクトルを測定する。光源にはハロゲンランプを使用し、直線偏光の白色光をガラス基板に垂直に入射する。金属分割リング構造の透過・散乱光のうち、瞳面(Pupil plane)においたフィルタリングマスクで、開口数(NA)の小さい光をカットし、NAの大きな光のみ通過させることで、共焦点面2(Confocal plane 2)では金属分割リング構造の散乱光による暗視野像を得ることができる。光ファイバを使って、共焦点面2の像のうち、直径100 μ mの光を分光器に導入する。銀分割リング共振器か

らの散乱光を 100 倍の対物レンズで集光する場合、銀分割リング構造を含む直径 $1\mu\text{m}$ の領域だけを検出できることになる。可視と近赤外波長用分光器の 2 台を用いて、波長 $400\sim 1600\text{nm}$ の範囲で散乱光強度スペクトルを測定する。

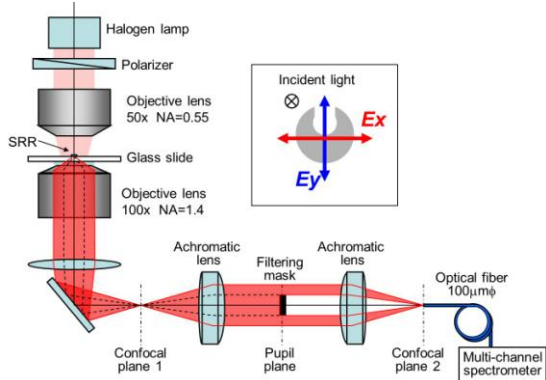


図 2 単一銀分割リング構造の散乱光スペクトル観測用暗視野顕微分光光学系

(3) 銀分割リング構造の光学特性の解明
有限差分時間領域 (FDTD) 法を用いた計算機シミュレーションで、分割リング構造の電磁界分布、および電磁界増強スペクトルを求め、実験で得られた散乱光スペクトルと比較して、この構造で生じる光学現象の由来を明らかにする。

(4) 銀分割リング構造における LC 共振波長の短波長化

銀分割リング構造を小型化することで、LC 共振波長の短波長化を試みる。銀分割リング構造の小型化は、マスクに用いるポリスチレン微小球の直径を小さくすることで行う。LC 回路理論を用いて、解析的に LC 共振波長を計算し、銀分割リング共振器における LC 共振波長のサイズ依存性を調べ、LC 共振波長の短波長化理論限界について考察する。

(5) 2次元メタマテリアルの作製

微小球リソグラフィ法による金属分割リング構造の作製では、マスクとなるポリスチレン微小球の配置が、基板上の最終的な分割リング構造の形状、分布を決定する。基板表面に平面的な 2次元メタマテリアルを実現するために、球間の距離を保ちながら、高密度で、且つ空間的に均一に分散させたポリスチレン球をマスクとして分割リング構造を作る技術について検討し、作製に適した条件を調べる。

4. 研究成果

(1) 可視光で動作する分割リング構造の作製技術の確立

微小球リソグラフィ法を用いて銀分割リング構造を作製した。その一例として、暗視野光学顕微鏡像及び電子顕微鏡像を図 3 に示す。

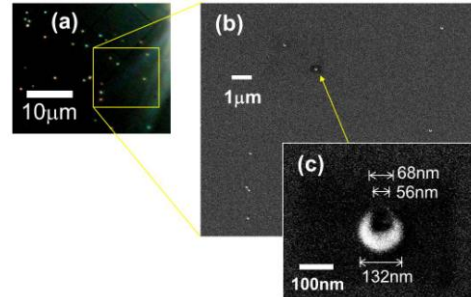


図 3 作製した分割リング構造の例
(a)暗視野顕微鏡像、(b),(c)電子顕微鏡像

図 3 の例では、外径 132nm 、内径 68nm 、ギャップ幅 56nm の銀分割リング構造構造ができていていることがわかる。個々の分割リング構造を調べた結果、蒸着・エッチング条件が同じならば、作製される銀分割リング構造の形状は似るが、サイズにはばらつきがあることがわかった。直径のばらつきは、使用したポリスチレン微小球のサイズの公称値からのばらつきが最大の原因だと考えられる。

図 3(c)のように、作製された分割リング構造は、弧が半円の一般的な三日月型ではなく、ギャップがやや狭い C 型であった。ポリスチレン微小球をマスクとした銀の斜め蒸着、斜めエッチングだけでは、このような構造が形成された理由は説明できない。銀蒸着やアルゴンイオンスパッタ処理の際の角度 θ_1 及び $-\theta_2$ や、スパッタエッチング時間などの条件を変えてできた構造を電子顕微鏡で観察した結果、銀蒸着時にポリスチレン微小球でマスクされた部分へ銀の回り込みがあること、スパッタエッチング時に銀が削られるだけでなく、スパッタされた銀が再付着していることが原因であることが分かった。

(2) 銀分割リング構造の LC 共振時特有の光学特性の観測

図 3 に示した銀分割リング構造 1 個に対し、可視～近赤外波長域における散乱光スペクトルを顕微分光光学系で測定した。その結果を Fig.4 に示す。入射光はガラス基板に垂直に入射し、偏光方向は、Fig.4 中の図に示すように E_x と E_y とした。散乱光スペクトルには明確な偏光依存性が見られ、 E_x 偏光では 1025nm と 580nm 、 E_y 偏光では 720nm と 450nm に散乱光スペクトルのピークが現れた。銀分割リング構造の直径・ギャップサイズな

どが変わるとこれらのピーク波長も変化することがわかった。

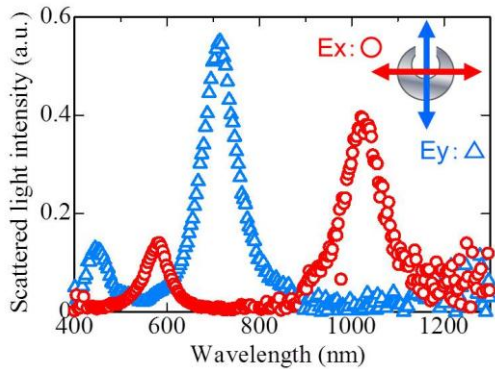


図4 単一銀分割リング構造の散乱光スペクトル実験結果

(3) 銀分割リング構造の光学特性の解明

図3(c)に示した銀分割リング構造の電子顕微鏡像からサイズパラメータを読み取り、FDTD法を用いて電磁界計算機シミュレーションを行った。銀分割リング構造のギャップ間(g)、リング下端(e)、リング内径中心(c)に観測点を置き、電界及び磁界増強度スペクトルを計算した結果を図5に示す。

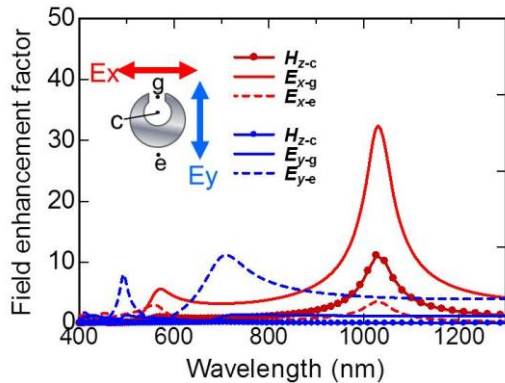


図5 銀分割リング構造の電磁界増強度スペクトル結果

ただし、銀分割リング構造の厚さは正確に測定できなかったため、シミュレーションでは厚さが均一と仮定し、図4と図5のそれぞれの最も長波長側に現れるピーク波長が一致するような厚さを選択している。シミュレーションの結果、複数現れるピークのいずれにおいても図4と5でほぼ一致する結果が得られることが分かった。このことは、実際に作られた銀分割リング構造の電磁応答をFDTDシミュレーションによって再現できていることを示している。スペクトルの特徴として、Ex偏光入射時はギャップ間の電界が強くなり、Ey偏光入射時はリング下端の電界が強くなること、Ex偏光入射時の波長1025nmでは、リング内の磁界増強が現れることなどがあ

る。

次に、図5の各ピーク波長における電磁界分布計算を行った。Ex偏光入射時のシミュレーション結果を図6,7に示す。波長1025nmの電界分布を示した図6(a)によると、銀分割リング構造のギャップに強い電界が生じ、磁界分布を示した図6(b-d)からは、リング内側で磁界の増強が生じているのが分かる。これらの増強は1/4周期毎に交互に見られ、ギャップをコンデンサ、リングをコイルとしたLC共振の特徴的な応答を示していることが確認された。リング内の強い磁界は、図6(e)青矢印のような電流によって生じ、銀分割リング構造は磁気双極子の様な振る舞いを示すことがわかった。これらのことから、この波長で励起されているモードは、最も次数の低いLC共振モードとわかった。

また、波長580nmの電磁界分布を示した図7では、銀分割リング周りの4カ所で電界が増強され、リング内の3カ所で磁界の増強が確認された。この波長で励起されているモードは高次のLC共振モードであった。

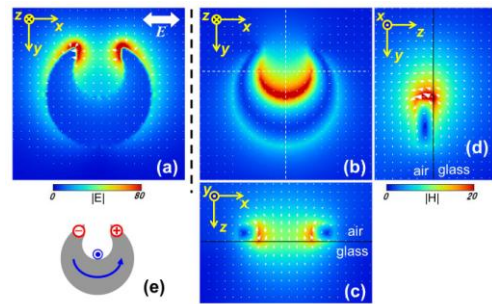


図6 Ex偏光、波長1025nmにおける銀分割リング構造の電磁界分布シミュレーション結果

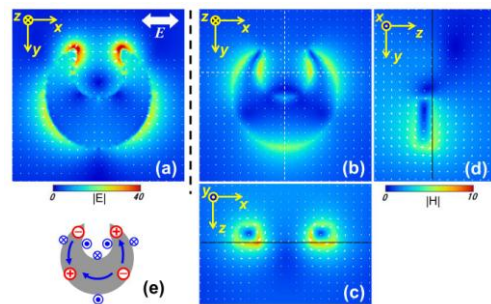


図7 Ex偏光、波長580nmにおける銀分割リング構造の電磁界分布シミュレーション結果

Ey偏光入射時のシミュレーション結果を図8,9に示す。波長710nmの磁界分布を示した図8(b-d)によると、リング内の2カ所で磁界の増強も見られるが、磁界の向きが正反対で打ち消し合うため、マクロな系に影響を及ぼすような磁気双極子は形成されない。

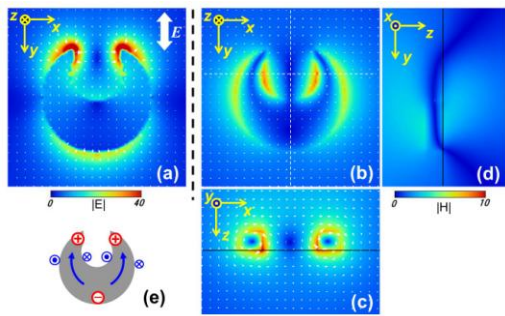


図8 Ey偏光, 波長710nmにおける銀分割リング構造の電磁界分布シミュレーション結果

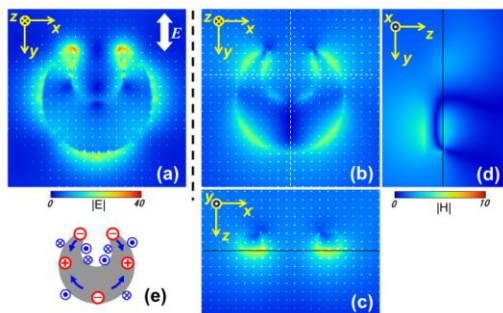


図9 Ey偏光, 波長490nmにおける銀分割リング構造の電磁界分布シミュレーション結果

図8ではギャップと、リング下端で電界増強が見られ、双極子型の局在表面プラズモンモードが励起されていることがわかった。また、図9の波長490nmで励起されているモードは、4重極子型の局在表面プラズモンモードと考えられる。

(4) 銀分割リング構造におけるLC共振波長の短波長化

微小球リソグラフィ法を用いた銀分割リング構造作製において、マスクに用いるポリスチレン微小球の直径を100nmから60nm、40nmと小さくすることで、直径が60~100nmの銀分割リング構造が作製できるようになった。顕微分光光学系を用いて、波長400~1600nmの範囲で散乱光スペクトルを観測したところ、直径130nmの銀分割リング構造ではLC共振波長が1025nmだったのに対し、直径87nmの銀分割リング構造では波長730nmとなり、LC共振波長の短波長化が確認された。

サイズの異なる銀分割リング構造について1個ずつ散乱光スペクトルを測定し、LC共振波長 λ_{LC} を求めた。一方、インダクタンス L 、キャパシタンス C は銀分割リング構造の形状やサイズから決めることができるので、銀分割リング構造をLC共振回路と考え、

理論的にLC共振波長を求めた。銀分割リング構造のサイズは、散乱光スペクトル測定で用いた各々の銀分割リング構造について、電子顕微鏡像から特定した。光波長域でのインダクタンスは $L=L_s+L_{kin}$ で表され、 L_s はリング形状で決まる自己インダクタンス、 L_{kin} は金属内の自由電子の運動エネルギーに由来する内部インダクタンスとした。また、光波長域における表皮効果を考慮し、銀内部に浸透できる電磁波の深さ $\delta(\lambda)$ は約11nmと仮定して、この浸透深さ内で電流密度が一定であると仮定した。キャパシタンスはギャップ部分の形状とギャップ間の等価誘電率で決まるとした。これを用いて、形状を保ったまま銀分割リング構造のサイズを小さくした場合のLC共振周波数 f_{LC} (波長 λ_{LC})を計算した結果を図.10に示す。

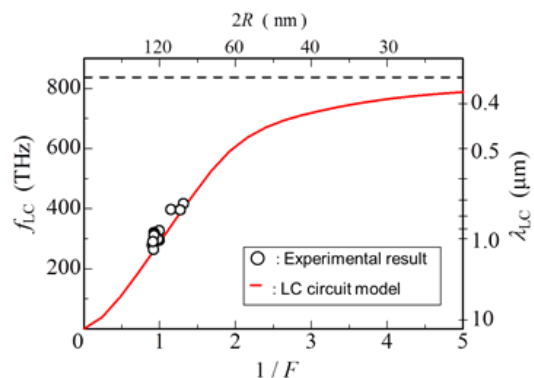


図10 銀分割リング共振器におけるLC共振周波数 f_{LC} (共振波長 λ_{LC})のサイズ依存性

サイズに比例する量として、スケールングファクター F を置き、 $1/F$ を横軸とした。直径120nmの銀分割リング構造をサイズの基準として $F=1$ とおいた。白丸は散乱光スペクトル測定から得られた実験値である。LC回路モデルによる理論値と実験値は比較的一致していることが分かる。LC回路モデルによる理論値によると、 $1/F > 2$ で f_{LC} の傾きは小さくなり、 $1/F \rightarrow \infty$ の極限(銀分割リング構造サイズを限りなく0に近づけることに相当)になると、 $f_{LC}=83.7\text{THz}$ ($\lambda_{LC}=358\text{nm}$)に飽和することが分かった。

(5) 2次元メタマテリアルの作製

銀分割リング構造を平面内で集積した2次元メタマテリアルを作製するためには、テンプレートとなるポリスチレン微小球をガラス基板上に適度な間隔を空け孤立させつつ密度を高めた配置にする必要がある。それを実現するために、①PS球分散液の脱イオン化、濃度コントロールで高密度化させる方法、②自己組織化による2次元配列後、酸素ガスを用いたドライエッチングでポリスチレン微小球を削って間隔を広げる方法、の2通りで作製した。前者は凝集を減らし基板上のポリ

スチレン微小球の密度を2倍程度高めることができたが、密集度（単位基板表面積あたりの孤立したポリスチレン微小球の占める面積）が0.3%程度と低かった。後者では33%と高くなり且つ最密充填のテンプレートが得られた。ただしポリスチレン微小球の間隔が球半径の1/2程度しか無く、そのままでは銀分割リングが形成できない。間隔を広げることが今後の課題である。微小球リソグラフィ法を用いた2次元メタマテリアル作製・評価については、さらなる研究が必要である。

(6) 研究成果のまとめ

微小球リソグラフィ法で銀分割リング共振器構造を比較的簡単に作製することが可能になった。この方法で作製される分割リング構造でLC共振モードを励起でき、高い電磁界増強効果が得られることを世界で初めて明らかにした。また分割リング構造の小型化でLC共振波長を短くできることを実験と理論で明らかにした。銀分割リング構造のサイズを変えるだけで、LC共振波長を可視光領域内の任意の波長に設定可能であるという結果がLC共振理論により得られた。この作製法では、2次元配列した2次元メタマテリアル構築にはまだ課題がある。しかし、単一の分割リング構造であっても局所的に高い電磁界増強効果を得ることができるので、センサーやナノサイズ光情報処理デバイスなどの応用が期待される。

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 2件)

- ① T. Okamoto, T. Fukuta, S. Sato, M. Haraguchi, and M. Fukui, Visible near-infrared light scattering of single silver split-ring structure made by nanosphere lithography, OPTICS EXPRESS, 査読有, Vol.19, No.8, 2011, pp. 7068-7076
DOI: 10.1364/OE.19.007068
- ② 岡本敏弘、原口雅宣、メタマテリアルによる非線形光学効果、光技術コンタクト 査読無、47、2009、29-34

[学会発表] (計 14件)

- ① Toshihiro Okamoto, Size dependence of LC resonant wavelength of silver SRR, 3rd International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META'12), 2012.5.20, Télécom ParisTech (Paris, France)
- ② 細見 直輝、表面プラズモン特性を利用した銀ナノ構造体の光学特性の経時変化の

評価、第59回応用物理学関係連合講演会、2012.3.18、早稲田大学(新宿区)

- ③ 岡本 敏弘、銀分割リング共振器におけるLC共振波長のサイズ依存性(II)、第59回応用物理学関係連合講演会、2012.3.16、早稲田大学(新宿区)
- ④ 岡本 敏弘、銀分割リング共振器のLC共振波長におけるサイズ依存性、第9回プラズモニクスシンポジウム、2012.1.23、九州大学(福岡市)
- ⑤ 大塚 智也、微小球リソグラフィ法で作製した銀分割リングにおける共振波長スペクトルのサイズ依存性、日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan、2011.11.28、大阪大学(吹田市)
- ⑥ 岡本 敏弘、銀分割リング共振器におけるLC共振波長のサイズ依存性、第72回応用物理学学会学術講演会、2011.8.30、山形大学(山形市)
- ⑦ Toshihiro Okamoto, Visible near-infrared light scattering of single silver split-ring resonator, The 5th International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP5) 2011, 2011.5.17, BEXCO(釜山, 大韓民国)
- ⑧ 佐藤 修示、微粒子リソグラフィにおけるスプリットリング構造の形成機構、応用物理学会 中国四国支部 2010年度支部学術講演会、2010.7.31、高知大学(高知市)
- ⑨ 大塚 智也、微小球リソグラフィ法で作製した銀スプリットリング単体の光散乱特性、プラズモニクス研究会、2010.5.26、島津製作所東京支社イベントホール(千代田区)
- ⑩ 佐藤修示、銀スプリットリング共振器単体の散乱特性評価、第57回応用物理学関係連合講演会、2010.3.17、東海大学(平塚市)
- ⑪ 扶蘇博文、金属スプリット共振器の設計と評価、第57回応用物理学関係連合講演会、2010.3.17、東海大学(平塚市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 敏弘 (OKAMOTO TOSHIHIRO)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・助教
研究者番号：60274263

(2) 研究分担者

原口 雅宣 (HARAGUCHI MASANOBU)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授
研究者番号：20198906

(3) 連携研究者

()
研究者番号：