

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22246011

研究課題名(和文) 紫外プラズモニック・メタマテリアル

研究課題名(英文) Ultraviolet plasmonic metamaterials

研究代表者

田中 拓男 (Tanaka, Takuo)

独立行政法人理化学研究所・田中メタマテリアル研究室・准主任研究員

研究者番号：40283733

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,400,000円、(間接経費) 10,920,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノコーティングリソグラフィ法を利用して高アスペクト比のアルミニウムナノピラーアレイ構造を作製した。そして試作したナノピラーアレイ構造が紫外光領域において表面プラズモンを励起できることを確認した。また、金属ナノ微粒子の形状がわずかに数ナノメートル歪むだけで表面プラズモン共鳴波長が短波長側にシフトする現象を発見した。ナノホールアレイを加工したアルミニウム薄膜は平坦なアルミニウム薄膜より高い反射率を示すという新奇な現象も見出した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have successfully fabricated the aluminum nano-pillar array structure on the glass substrate using nano-coating lithography technique. We have already confirmed experimentally that the fabricated Al nano-pillar array could support the surface plasmon resonance at the ultraviolet wavelength region. We also found that a few nanometer anisotropy of chemically synthesized gold nanoparticles induces blue shift of plasmonic resonance. The unprecedented optical phenomenon that the Al thin film with nanometer hole array structure showed higher reflectivity than the flat Al thin film was discovered.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：メタマテリアル プラズモニクス プラズモン共鳴 紫外 ナノ構造 リソグラフィ ナノ加工

1. 研究開始当初の背景

近年、「メタマテリアル」という新しい人工光材料に関する研究分野が注目を集めている。メタマテリアルとは、光の波長よりも細かな構造体と光波との相互作用を利用して、物質の光学特性を人工的に制御した疑似物質である。

我々も、このメタマテリアルについて、光通信デバイスなどに利用可能な偏光無依存無反射デバイスや超高屈折率ポリマーの実現など産業応用を意識した独自のアプリケーションを提案しながら研究を続けてきた。特に、共振型メタマテリアルという、光の波長より十分小さなサイズの金属共振器を利用するメタマテリアルにフォーカスを絞って研究を進め、金属ナノ共振器のアレイと光の磁場成分との相互作用を利用して、可視光領域において物質に人工的な磁性を与える技術を研究した。また、2光子還元法という全く新しい金属構造のレーザー加工技術を開発し、100nmの加工分解能で完全な3次元形状を持つ金属構造を加工できることを示しその有効性を確認した。

これらの研究を通して、可視光で動作するメタマテリアルについては、大量・高速生産技術の開発という課題を除けば、その実現可能性を理論的にも実験的にも明らかにできるようになってきた。

2. 研究の目的

このような背景を踏まえ、本研究ではメタマテリアルの可能性をさらに一歩進めて、メタマテリアルの動作周波数を赤色光から紫外光域にまで拡張し、特に光の磁場成分と相互作用できるメタマテリアルを、可視光領域全体を含んで紫外域にまで到達する広い周波数領域全体にわたって実現することを目的に、その具体的な手法の開発とそこで生じる問題を明らかにする研究を実施した。

3. 研究の方法

本研究では、短波長光領域においてプラズモン共鳴を保持するのに最適な材料とそのナノ構造を洗い出し、さらにその構造の具体的な加工法の開発を進めた。そのために、利用する物質としてはこれまでプラズモンの保持材料として広く用いられてきた金や銀を離れ、アルミニウムなどの高いプラズマ振動数を持つ物質の可能性を検討した。特に、赤外から深紫外までの広い周波数領域における金属の誘電分散を考慮して最適な材料や構造を模索した。実験も平行して行い、化学的合成や自己組織化などのボトムアップ的な加工技術を積極的に導入しながら、同時にトップダウン的手法と融合した新しい加工技術の開発を試みた。

4. 研究成果

(1)アルミニウムナノピラーの作製

メタマテリアルは、光の波長よりも細かな構造を用いて、物質の光学特性を人工的に制御する技術なので、用いる波長が短くなればなるほど、加工技術に要求される加工精度は高くなる。そこで、ナノ構造体のサイズと形状をナノオーダーで制御しながらもそれらを大面積に加工できるナノコーティングリソグラフィ法をベースとして、これを高いプラズマ周波数を持つアルミニウムの加工に適用し、形状とサイズを適切に設計した金属ナノ構造体を作製した。よく知られるようにアルミニウムは表面がすぐに酸化されて酸化アルミニウム膜が形成される。この影響を低減するために、アルミニウムナノ構造の表面をフッ化マグネシウム膜で被覆保護した。

加工プロセスは、まずナノインプリント法を用いてCOP (Cycloolefin Polymer) フィルム表面に円筒形の周期アレイ形状を加工する。その後電子ビーム蒸着法を用いて試料表面に、 MgF_2 -Al- MgF_2 薄膜を等方的にコートする。その後、アルゴンガスを用いた反応性イオンエッチング (RIE) と塩素ガスをを用いたRIEを交互に用いて、円筒構造の上面と基板表面部 (底面部) の薄膜層を選択的に除去した。その後、酸素プラズマエッチングでCOP構造を除去することで、 MgF_2 膜でサンドイッチされたアルミニウムのナノピラーアレイ構造を得た。

試作したA1ナノピラーアレイ構造の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1は、膜厚20nmのA1が膜厚5nmの MgF_2 膜でサンドイッチされたピラー構造である。インセットは、ピラー構造の1つを拡大したものである。塩素ガスのRIEプロセスを導入することにより、アルミニウムのナノピラー構造を再現性良く加工することに成功した。ナノピラーの直径は265nmで、周期460nmの六方細密充填構造に配置されている。同様の方法で、COPフィルムのテンプレートをライン&スペースパターンにして、ナノメートルの線幅を持つフィンアレイ構造の加工にも成功した。

次に、A1ナノピラー構造体の透過スペクトルを測定し、紫外域における表面プラズモンの共鳴特性を評価した。測定したスペクトルを図2に示す。図2では、COPテンプレートの残膜の影響を除去するために、A1ナノピラーアレイのスペクトルをCOPテンプレートのスペクトルで規格化した。図からわかるように、A1ナノピラー構造では、波長256nmならびに397nmの紫外光領域に、ナノピラーアレイに励起される紫外プラズモンに起

因する吸収ピークが現れることを確認した。

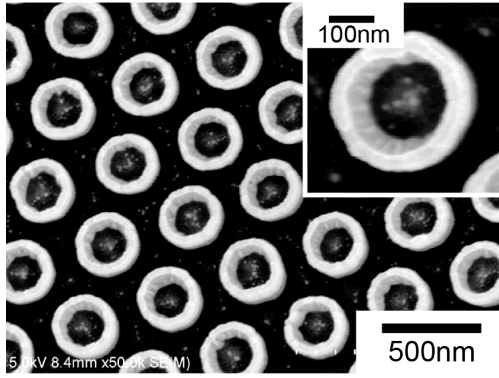


図1 アルミニウムナノピラーアレイ

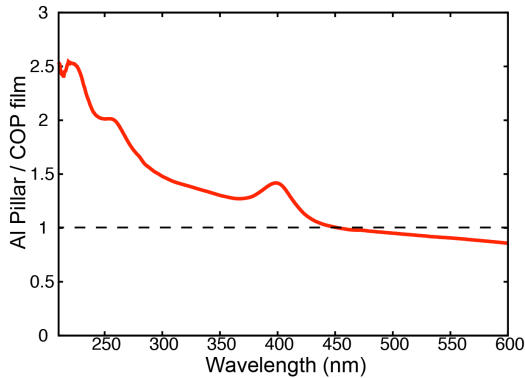


図2 Alナノピラーアレイのスペクトル (COPフィルムの吸収スペクトルで規格化)

(2) 金ナノ微粒子上におけるプラズモンブルーシフト

金属ナノ微粒子は、電子ビームリソグラフィなどのトップダウン型パターンニング法を用いて直接加工する事に加えて、化学的手段でボトムアップ的に合成することも可能である。特に後者の手法は、サイズと形状とが揃ったナノ微粒子を大量かつ高速に合成できる手段として、近年活発に研究されている。

本研究でも、化学的手段で合成したナノ微粒のプラズモン共鳴波長の短波長化を目指して、その光学特性の検証を行った。その中で、ガラス基板表面に固定した金ナノ微粒子のプラズモン共鳴波長が入射角が増加するにつれて、短波長方向にシフトするという現象を見つけた。そして、その現象は、ナノ微粒子の形状がわずかに数ナノメートルだけ真球形状から歪んでいる事から生じていることを明らかにした。

塩化金酸を還元することで化学的に合成した金ナノ微粒子をガラス基板に固定して、その透過スペクトルの偏光依存性ならびに入射角依存性を調べた。図は、得られた紫外-可視スペクトルである。入射角ゼロ、すなわち光を基板に垂直に入射した場合は、偏光状態にかかわらず波長 526nm にプラズモン共鳴に伴う吸収ピークが現れた。一方、入射角

を 70 度にするると、TE 偏光の入射光に関しては、同じ波長に吸収ピークが現れたが、TM 偏光に対しては、吸収波長が 12nm 短波長方向にシフトし、514nm になった。

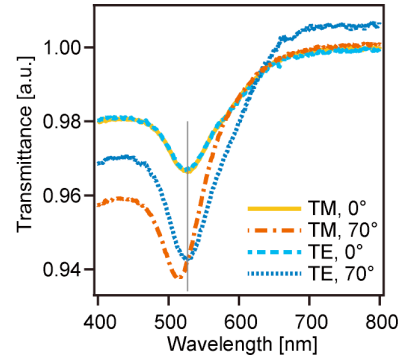


図3 プラズモン共鳴波長のブルーシフト

図4 は基板表面に固定した金ナノ微粒子上に光を照射した際の微粒近傍の電場強度分布である。垂直入射 ($\theta = 0$ 度) では、強電場部分は真空領域にあるのに対し、入射角が 70 度になると、電場の強い場所は基板表面に局在する。その結果、入射角 70 度では、光電場は空気に対して屈折率の高い基板をより多く感じる事になり、プラズモン共鳴波長は実験結果とは反対に長波長シフトするという結果が得られた。

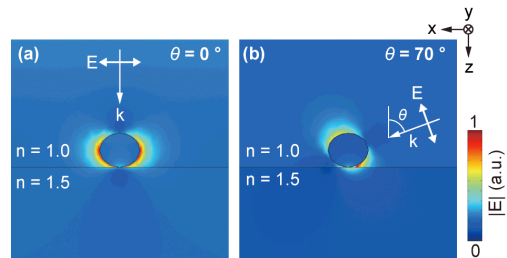


図4 金ナノ微粒子上の電場分布

実験結果と計算結果との食い違いを確かめるために、基板に吸着している金ナノ微粒子の形状を電子顕微鏡を用いて調べたところ、用いた金ナノ微粒子の形状は、基板表面と平行な方向では、直径 18.5nm であつたのに対し、垂直方向は直径 15.6nm と約 3nm 小さく、微粒子は回転楕円体であることがわかつた。

そこで、微粒子の形状が真球の場合と回転楕円体の場合について、ガラス基板表面に固定されたナノ微粒子のプラズモン共鳴波長の入射角依存性を有限要素法により計算した。図5がその結果で、図 (a) が真球の場合、図 (b) は回転楕円体の場合の計算結果である。図に示すように、真球のナノ微粒子では、TM 偏波で入射角が 70 度になるとプラズモン共鳴波長は長波長側にシフトしているが、回転楕円体の場合は、短波長方向にシフトすることが確認でき、実験結果と良い

一致を示した。

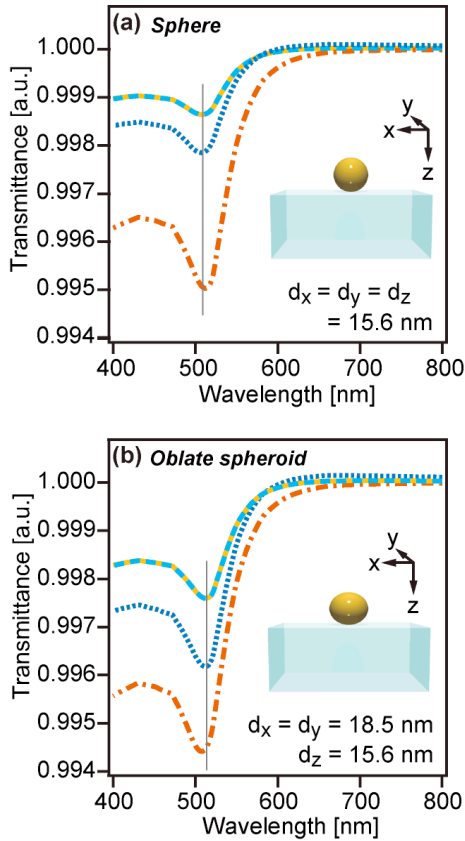


図5 プラズモン共鳴波長の数値計算結果。

そこで、微粒子の楕円率とプラズモン共鳴波長のシフト量について詳細に調べた。その結果が図6である。表面プラズモンの共鳴波長が最終的にどちら方向へシフトするかは、基板の屈折率による長波長シフトと、微粒子の扁平による短波長シフトとの競合の結果で決まり、真球の場合は長波長側にシフトするが、楕円率が 0.95 付近でシフト量がゼロになり、それよりも楕円率が小さくなると、短波長シフトに偏る事がわかった。

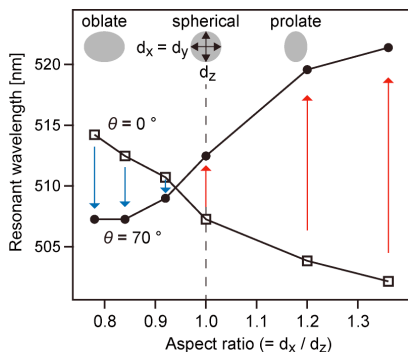


図6 微粒子形状と共鳴波長シフト。

この結果は、数ナノメートルの微粒子形状の変形により、そのプラズモン共鳴波長を短波長側へシフトさせる事ができる事を示している。また、屈折率変化に伴うプラズモン共鳴波長のシフトを用いて物質の存在等を

検出するプラズモンセンサーにおいては、センサープローブとなる金属構造のわずかな歪みがプラズモン波長のシフト量を変化させ、測定結果が乱される可能性があることを示しており、表面プラズモンセンサーから得られる共鳴波長信号の取扱について重要な示唆を与えるものとなった。

(3) ナノホールアレイアルミニウム薄膜の紫外域反射率増強現象

1998年、当時日本電気の北米研究所の T. Ebbesen は、波長より小さな穴を開けた金属薄膜を光が通り抜ける事を発見した。この現象は、光の異常透過現象として広く注目された。

我々は、アルミニウム薄膜表面に紫外プラズモン波を励起するために、その結合器としてナノホール構造を形成して実験を行ったところ、平坦なアルミニウム薄膜に対し、ナノホールを形成したアルミニウム薄膜の方が、光の反射率が高くなるという現象を見出した。

ナノホールアレイの作製プロセスは以下の通りである。石英基板表面に直径 100nm ならびに 150nm の PMMA 微粒子を分散吸着させ、その上から真球蒸着法で膜厚 100nm のアルミニウム薄膜をコートした。その後、アセトンを用いて PMMA 微粒子を除去して、アルミニウム薄膜にナノホール構造を形成した。

図7は、作製したナノホールアレイを透過型顕微鏡で観察した結果である。この画像の輝点をカウントすることで、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ の領域に、平均 27.8 個のナノホールが存在することを確認した。

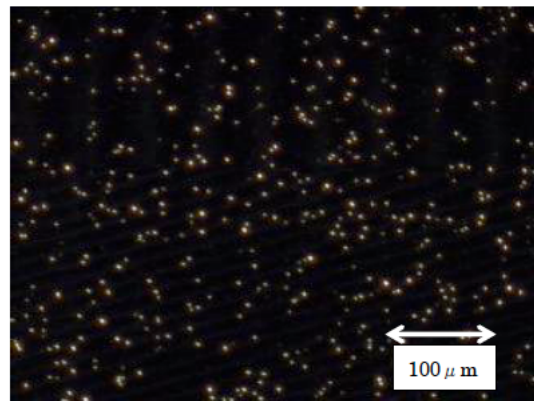


図7 アルミニウム薄膜に形成したナノホールの透過顕微鏡像

試作した、直径 100nm と 150nm の微粒子を用いた 2 種類の試料と、フラットなアルミニウム薄膜の反射スペクトルを計測した。結果を図8に示す。この結果が示すように、ナノホールアレイを加工したアルミニウム薄膜の反射率は、フラットなアルミニウム薄膜と比較して、波長 300nm より短波長の領域で高

い反射率を示すという結果が得られた。また、ホール径に関しては、直径 100nm のものは直径 150nm のもの比べて高くなるという結果が得られた。

本実験結果の理論的解釈は、未だ研究であり、今後、ホール径や周期（密度）の異なる薄膜を用いた実験に加えて、有限要素法を用いた数値計算を用いて解析してゆく予定である。

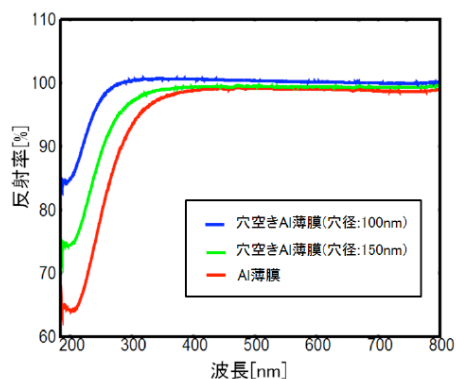


図8 ナノホールアレイアルミニウム薄膜の紫外反射増強実験結果。

(4) まとめ

プラズマ周波数が高いアルミニウムを用いてナノメートルスケールの微細構造を加工することで、紫外域で表面プラズモンを励起できる事を実証できた。さらに、アルミニウム薄膜にナノメートルホールアレイを加工することで、紫外域の反射率が高くなるという新奇な実験結果も得られた。今後も引き続き、本研究成果を足がかりとして、従来可視光から赤外光域に限定されていたプラズモニクスの周波数領域を紫外域まで大幅に拡大し、新たな光応用技術の創出を目指す。

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 6 件)

- (1) R. W-Tamaki, A. Ishikawa, and T. Tanaka, "Blue shift of plasmonic resonance induced by nanometer scale anisotropy of chemically synthesized gold nanospheres," *Applied Physics Letters*, 査読有り, **102** (2013) 043110 DOI: 10.1063/1.4790291.
- (2) K. Aoki, K. Furusawa, and T. Tanaka, "Magnetic assembly of gold core-shell necklace resonators," *Applied Physics Letters*, 査読有り, **100** (2012) 181106 DOI: 10.1063/1.4706254.
- (3) A. Ishikawa and T. Tanaka, "Three-

Dimensional Plasmonic Metamaterials and Their Fabrication Techniques," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 査読あり, **19** (2013) 4700110 DOI: 10.1109/JSTQE.2012.2222019.

- (4) A. Ishikawa, T. Tanaka, "Two-Photon Fabrication of Three-Dimensional Metallic Nanostructures for Plasmonic Metamaterials," *Journal of Laser Micro / Nanoengineering*, 査読有り, **7** (2012) pp. 11-15 DOI: 10.2961/jlmn.2012.01.0002.
- (5) K. Furusawa, N. Hayazawa, T. Okamoto, T. Tanaka, and S. Kawata, "Generation of broadband longitudinal fields for applications to ultrafast tip-enhanced near-field microscopy," *Optics Express* 査読有り, **19** (2011) pp. 25328-25336 DOI: 10.1364/OE.19.025328.
- (6) T. Tanaka, "Two-photon Recording and Plasmon-Enhanced Read-Out of Three-Dimensional Optical Disk with Ten Recording Layers," *Japanese Journal of Applied Physics* 査読有り, **50** (2011) 902 DOI: 10.1143/JJAP.50.09MG02.

[学会発表] (計 14 件)

- (1) 田中拓男, "プラズモニク・メタマテリアルの作り方," 表面科学技術研究会 2013 光の常識を覆すものづくりーナノ表面と光の相互作用ー, 2013.1.22, 神戸大学 瀧川記念学術交流会館, 兵庫.
- (2) 久保若奈, 田中拓男, "金ナノピラー配列構造を利用した有機薄膜太陽電池," 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 2012.9.14, 愛媛大学.
- (3) 玉木亮子, 石川篤, *田中拓男 (講演は田中拓男), "石英基板に固定した金ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収とその入射角依存性," 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 2012.9.13, 愛媛大学.
- (4) 田中拓男, "光メタマテリアルをめざして," 電気学会フォトスピントロニクス委員会, 2012.7.27, 日本大学, お茶の水.
- (5) 田中拓男, "光メタマテリアル," 大阪科学技術センター フォトニクス技術フォーラム 次世代光学素子研究会, 2012.7.18, 大阪科学技術センター, 大阪.
- (6) 田中拓男, "光メタマテリアル," 電子情報通信学会 次世代ナノ技術に関する時限研究専門研究会 材料デバイスサマーミーティング 2012, 2012.6.22, 機械振興会館, 東京.
- (7) 田中拓男, "プラズモニク・メタマテリアル"

アル～光を自由に操る新材料～," 三鷹ネットワーク大学 科学宅配塾企画協力講座 "大人のための先端科学講座", 2012.6.21, 三鷹, 東京.

- (8) T. Tanaka, "Towards three-dimensional isotropic metamaterials," 4th International Conference on Smart Materials, Structures and Systems (CIMTEC 2012), 2012.6.10, Montecatini Terme, Italy.
- (9) T. Tanaka and K. Aoki, "Self-organized assembly of three-dimensional metamaterials," 6th International Conference on Nanophotonics (ICNP2012), 2012.5.28, Peking University, Beijing, China.
- (10) T. Tanaka, "Self-organized assembling of three-dimensional plasmonic metamaterials," The 3rd International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META'12), 2012.4.19, Paris, France.
- (11) T. Tanaka, "Three-dimensional plasmonic metamaterials," International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology 2011(招待講演), 2011年12月4日, アメリカ合衆国ハワイ.
- (12) 田中拓男、青木画奈, "Magnetic assembly of three-dimensional metamaterials," Magnetism and Optics Research International Symposium 2011(招待講演), 2011年6月22日, オランダ ナイネーメン.
- (13) 田中拓男, "Towards three-dimensional metamaterials," The 10th Sweden-Japan Workshop on Quantum Nanophysics and Nanoelectronics(招待講演), 2011年6月15日, スウェーデン ビスビー.
- (14) 久保若奈、田中拓男、藤川茂紀, "Au Double Nanopillars with Nanogap for Plasmonic Sensor," The 5th International Conference on Surface Plasmon Photonics, 2011年5月17日, 韓国 釜山.

[図書] (計 5件)

- (1) 田中拓男, エヌティーエス出版, プラズモニクスデバイス開発最前線, 2012, 300.
- (2) 久保若奈 藤川茂紀, エヌティーエス出版, プラズモニクスデバイス開発最前線, 2012, 300.
- (3) 田中拓男, シーエムシー出版, 高効率二光子吸収材料の開発と応用, 2011, 250.
- (4) 田中拓男, CMC出版, メタマテリアルII, 2011, 280.
- (5) 田中拓男, 情報機構, プラズモン基礎理

解の徹底と応用展開～実用化への要求仕様と課題／解決策検討～第13章第2節 プラズモニクスメタマテリアルの設計, 2011, 180.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2件)

- (1) 名称: 光起電力素子およびその製造方法
発明者: 久保若奈, 田中拓男
権利者: 理化学研究所
種類: 特許
番号: 特願 2012-199796
出願年月日: 2012年9月11日
国内外の別: 国内
- (2) 名称: メタマテリアル用の単位共振器、共振器アレイおよびメタマテリアルの製造方法
発明者: 青木画奈, 田中拓男
権利者: 理化学研究所
種類: 特許
番号: 特願 2011-131447
出願年月日: 2011年6月13日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1件)

- (1) 名称: 金属コーティング方法
発明者: 武安伸幸, 田中拓男
権利者: 理化学研究所
種類: 特許
番号: 特許第 4953488
取得年月日: 2011年7月7日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
田中 拓男 (TANAKA, Takuo)
独立行政法人理化学研究所・田中メタマテリアル研究室・准主任研究員
研究者番号: 40283733
- (2) 研究分担者
久保 若奈 (KUBO, Wakana)
独立行政法人理化学研究所・田中メタマテリアル研究室・基礎科学特別研究員
研究者番号: 10455339