

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710131

研究課題名(和文) 金属ナノ周期構造を用いた波長変換素子の構築

研究課題名(英文) Wavelength conversion element with metal periodic nanostructures

研究代表者

横田 幸恵 (Yokota, Yukie)

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：70590678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ構造と光との相互作用を用いた新たな光学特性を明らかにするためには、金属ナノ構造の形状を自在に制御することが重要となる。本研究では、湾曲ナノロッドなど複雑な構造形状、かつ数ナノメートルで構造を近接させた金ナノ周期構造を固体基板上に1cm四方に作製することに成功した。作製した金属ナノ構造の光学特性を計測して比較したところ、湾曲金ナノロッド構造は金ナノロッド構造とは異なるプラズモン共鳴ピークを示す。さらに、ナノギャップを有する湾曲金ナノロッドのダイマ構造のプラズモン共鳴ピークは、構造の形状・配置に大きく影響されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The optical properties of Local-mode surface plasmon (LSP) strongly depend on size, shape, and distance between noble metal nanostructures. So far, there are numerous reports about the dependence of the spectra of LSP on the structure size and distance of nanoparticles, nanoshells, and nanorods of metals. Nevertheless, there are few reports about the spectral properties of LSP in the intricately-shaped metal structures including curvilinear metal rods. In this research, it was experimentally demonstrated that plasmon coupling efficiency of gold curvilinear nanostructures was influenced by structure shapes and structured arrangement.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：プラズモン

## 1. 研究開始当初の背景

近年では、金属ナノ構造の形状や配置を制御することにより、金属ナノ周期構造を用いた人工光学物質であるメタマテリアルが注目されている。メタマテリアルは金属ナノ構造と光との相互作用により新たな光学現象を引き起こすことが知られており、非線形光学デバイスや波長変換デバイスへの応用などが期待されている。金属ナノ周期構造を用いて新たな光学現象を引き出すには、光の電場や磁場を人工的に制御するための金属ナノ構造の設計と、それを忠実に作製する手法が重要な鍵となる。特に、可視から近赤外領域に対応する光学デバイスを開発するには金属ナノ構造のサイズが数十～数百 nm 程度となるデバイスを形成することが重要となる。これは、金属ナノ構造が入射光と相互作用することにより局在型のプラズモン共鳴を示して金属表面近傍で高い電場増強を誘起することに由来する。メタマテリアルの研究が発展する一方で、金属ナノ構造への光照射によって誘起されるプラズモンを利用した光の局在化や光電場増強など、光電場と構造体を強くカップリングさせて光を微小空間に束縛し、閉じ込める機能を有するナノ・マイクロ構造体がプラズモニクス研究により見出されている。プラズモニクス研究においてはこれらの高い光電場増強場を用いたラマン散乱や蛍光増強などの高感度計測や分子の反応場としての研究が盛んに行われている。これまでにナノテクノロジーの発展に伴い、ナノロッドやナノ粒子などの四角、三角、円、球、楕円などの単純な形状については、化学的に大量に作製できるボトムアップ手法や配置を制御できるトップダウン手法のどちらも多数報告がされてきた。一方で、曲線形状など任意の形状を有する金属ナノ構造は作製が困難であるために報告が少ない。そのため、金属ナノ構造の形状や配置を自在に操り、新しい光学現象を明らかにする事が求められている。

## 2. 研究の目的

金属ナノ構造は、局在プラズモン共鳴によりラマン散乱や蛍光などの増強効果だけでなく、非線形現象を誘起することも知られている。そのため、単純な形状だけでなく特異な形状を有する構造についての報告はあるが、少数であり、1粒や1つの構造での計測による光電場増強場としての観点から研究されていた。これは特異的な形状を有する金属ナノ構造を大量に、かつ基板上に規則的に配列することが困難であることも大きな要因であると考えられる。メタマテリアルの光学デバイスとして考えた場合に大面積に、構造設計をしたナノ構造を周期的に配列されることが重要であり、これまではそのような観点から見られてこなかった。しかし、金属ナノ周期構造を用いて新たな光学現象を引き出すには、光の電場や磁場を人工的に制

御するために複雑な構造形状でもそれを高精度に再現する必要がある。そこで本研究では、半導体微細加工技術を用いて人工的に構造設計した形状を有する金属ナノ構造を作製し、構造形状や配置による金属ナノ構造の光学特性を偏光依存性などの計測から詳細に検討して、可視から近赤外領域で構造形状特性による非線形現象を誘起させる金属ナノ周期構造を構築する。さらに、現在広くレーザーの波長変換に用いられている Li, Nb などの希少元素を含有した非線形結晶による波長変換素子とは異なる原理により、金属ナノ構造を用いた波長変換素子を構築することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 屈曲した金属ナノロッド周期構造の作製方法の確立

可視から近赤外領域にプラズモン共鳴ピークを有する金属ナノ周期構造を作製するためには、数十から数百ナノメートル程度の構造サイズで複雑な形状を高精度に作製することが求められる。本研究では、ガラスやITO等の固体基板上に電子線リソグラフィにより任意形状を有するナノパターンを形成する手法を確立する。さらに、光学素子などへの応用を考える上でトップダウン手法でも高速に大面積に作製することが求められることから、複雑な形状かつ構造同士が数ナノメートルで近接した(ナノギャップ)金属ナノ周期構造を大面積(～数 mm 四方)かつ高速に描画することが可能な手法も確立する。本研究では、電子線リソグラフィ/リフトオフ技術を用いて金属ナノ構造を作製した。

### (2) 屈曲した金属ナノロッド周期構造の構造形状と配置による光学特性

湾曲したナノロッドなど作製した金属ナノ周期構造の紫外～可視～近赤外領域における光学特性を明らかにする。顕微フーリエ変換赤外分光器と赤外～可視～紫外の分光光度計を用いて作製した金属ナノ構造の消光、透過スペクトルを測定し、構造形状によるプラズモン共鳴スペクトル特性を比較した。さらに、偏光特性についても計測し、構造形状と配置による光学特性についても検討した。

## 4. 研究成果

(1) 構造形状を制御した金属ナノ構造を用いて新たな光学素子を構築するためには、ナノメートルサイズで制御するとともに周期構造を大面積に作製することが求められる。本研究により、電子線リソグラフィ技術を用いて湾曲させた金ナノロッドのナノパターンを1cm四方の大面積でも高速に描画する方法を確立した。図1(a)に湾曲金ナノロッド周期構造を8 mm x 3 mmに配置して作製したサンプルの写真を示す。この作製手法では、弧

長の長さが 150 nm から 1  $\mu\text{m}$  まで様々なサイズの湾曲金ナノロッド構造や湾曲率の異なる湾曲金ナノロッド構造も作製出来る. さらに, 図 1 (c) に示すように, 湾曲金ナノロッド構造のナノギャップを有するダイマー構造も作製する事に成功した.

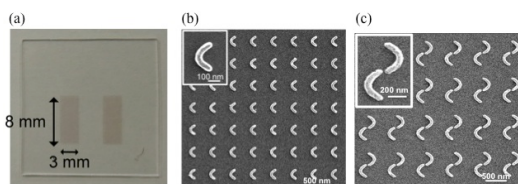


図 1. 湾曲金ナノロッド構造の (a) 写真と (b) 電子顕微鏡像, (c) 湾曲金ナノロッドのダイマー構造の電子顕微鏡像.

(2) 作製した湾曲金ナノロッド構造は分光光度計を用いて透過スペクトルを計測し, 構造形状が示すプラズモン共鳴ピークについて検討した. 様々な構造サイズを有する湾曲金ナノロッド構造の分光計測から, 湾曲金ナノロッド構造は偏光特性を示し, 金ナノロッド構造とは異なるプラズモン共鳴ピークを示すことを明らかにした.

図 2 の電子顕微鏡像に示すように, 湾曲金ナノロッド構造と, 湾曲ナノロッドの弧長 ( $L$ ) に対応する長さをもつ金ナノロッド構造の 2 種類を作製した. 金ナノ構造の金膜厚は 40 nm, 構造幅は 70 nm とどの構造も同じにした.

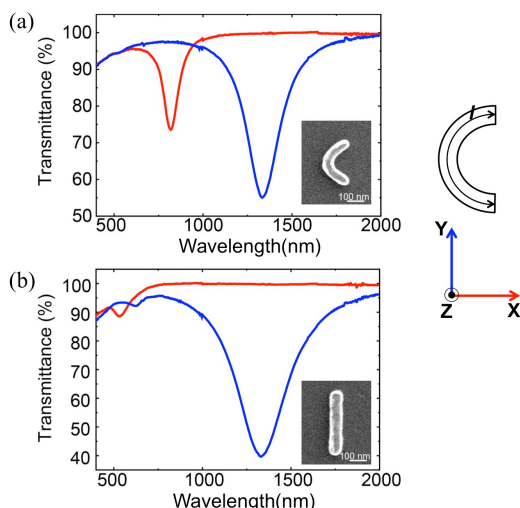


図 2. (a) 湾曲金ナノロッド構造の透過スペクトルと電子顕微鏡像, (b) 金ナノロッド構造の透過スペクトルと電子顕微鏡像. 挿絵は湾曲ナノロッドの弧長 ( $L$ ) と直線偏光方向を示す.

それぞれの構造の透過スペクトルを図 2(a), (b) に示す. 入射光の直線偏光が  $y$  方向 (ロッドの長軸方向) の場合, どちらも 1300 nm 付近に 1 つの透過ピークからなるスペクトルが得られた. ナノロッドの場合には長軸長さ由来のプラズモン共鳴ピークが観察されることが知られている. 同じ波長にピークが現れることから, 湾曲金ナノロッド構造では弧長の長さ由来のプラズモン共鳴ピークが得られる. またロッドと比較して, 湾曲金ナノロッド構造のピークの半値幅の方が小さくなっている. 一方, 直線偏光を  $x$  方向にした場合には, 湾曲金ナノロッド構造では 800 nm に透過ピークが見られるが, 金ナノロッド構造では短軸長さ由来の 540 nm の透過ピークが観察された. ここには示していないが, 弧長の半分の長さ ( $L/2$ ) と同じ金ナノロッド構造を作製して透過スペクトルを比較したところ, 湾曲金ナノロッド構造の透過ピークの波長は,  $L/2$  の長さのナノロッドの透過ピークの波長と一致した.

これらの結果から, 湾曲金ナノロッド構造で観察される 2 つのプラズモン共鳴ピークは偏光により分けられ, 弧長と半弧長由来のプラズモン共鳴ピークを得られることを明らかにした.

(3) 湾曲金ナノロッドのダイマー構造の配置を変えた構造を作製してそれらの透過スペクトルを測定し, 構造配置によるナノギャップでのプラズモン共鳴による相互作用について検討した.

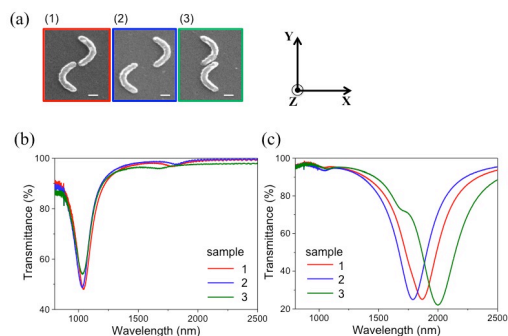


図 3. 湾曲金ナノロッドのダイマー構造の (a) 電子顕微鏡像. (b), (c) は透過スペクトル. 入射光の直線偏光方向は, (b)  $x$  方向, (c)  $y$  方向.

図 3(a) の電子顕微鏡像に示すように, 同じサイズの湾曲金ナノロッドを点対称に配列し, サンプル (1) では湾曲形状の端同士で 10 nm のナノギャップを形成し, サンプル (2) は 100 nm 以上構造同士を離し, サンプル (3) では湾曲部分の外側でナノギャップが形成されるように近接させて配置した 3 種類の構造を作製した. 金ナノ構造の金膜厚は 40 nm,

構造幅は 70 nm とどの構造も同じにした。作製した構造の透過スペクトルを顕微フーリエ変換赤外分光器により測定した。

図 3(b) は x 方向に偏波した直線偏波を照射した際の透過スペクトルで、図 3(c) は y 方向の直線偏波を照射した際の透過スペクトルである。偏光方向が x 方向の場合(図 3(b))、どの構造でも 1000 nm 付近に透過ピークが観測された。これは、湾曲ナノロッドの弧長の半分 ( $L/2$ ) に等しい共鳴吸収ピークである。ピーク強度はサンプル(3)のみ小さくなったが、構造が近接してもピーク波長に変化は見られなかった。一方、偏光が y 方向の場合(Fig. 3(c))に、構造を離して配置しているサンプル(2)は弧長 ( $L$ ) 由来の吸収ピークが 1780 nm 付近に見られる。サンプル(1)、(3)は湾曲構造同士が近接しているために透過ピークが長波長シフトしている。特にサンプル(3)の場合は割れたピークが見られる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 横田幸恵, 田中拓男「構造配置による湾曲金ナノロッドダイマー構造のプラズモンカップリング」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 03 月 17 日, 神奈川県相模原市, 青山学院大学相模原キャンパス
- ② Y. Yokota, T. Tanaka, “Controlling Gap Distance and Plasmonic Resonances of Gold Curvilinear Nanorods and Straight Nanorods, the 14th RIES-Hokudai international symposium “網”, 2013 年 12 月 11 日, 北海道札幌市, シャトラーゼガトーキングダムサッポロ
- ③ Y. Yokota, T. Tanaka, “Plasmon Coupling between Gold Curvilinear Nanorods and Straight Nanorods at Different Distances” JSAP-OSA Joint Symposia, 2013 年 09 月 18 日, 京都府京田辺市, 同志社大学京田辺キャンパス
- ④ Y. Yokota, T. Tanaka, “Optical Characterization of Gold Curvilinear Nanorods and straight Nanorods, the 26th International Conference on Photochemistry, 2013 年 07 月 22 日～2013 年 07 月 23 日, KU Leuven, Leuven, Belgium
- ⑤ Y. Yokota, T. Tanaka, “Plasmon Coupling Efficiency of Gold Curvilinear Nanorods and Straight Nanorods”, Symposium on plasmon-based Chemistry and Physics, 2013 年 07 月 19 日, KU Leuven, Leuven, Belgium

- ⑥ Y. Yokota, T. Tanaka, “Plasmonic Resonances of Gold Curvilinear Nanorod Arrays”, The 6th International Conference on Surface Plasmon Photonics, 2013 年 05 月 30 日, Delta Ottawa City Center, Ottawa, Canada
- ⑦ 横田幸恵, 田中拓男, 「湾曲金ナノロッドと金ナノロッドのプラズモン特性」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 03 月 27 日, 神奈川工科大学
- ⑧ 横田幸恵, 田中拓男, 「湾曲金ナノロッド構造のプラズモン特性」, 北大情報系若手連携シンポジウム, 2013 年 03 月 08 日, 北海道大学
- ⑨ Y. Yokota, T. Tanaka, “Spectroscopic properties of gold curvilinear nanostructures”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium 「律」, 2012 年 12 月 13 日, Sapporo
- ⑩ 横田幸恵, 田中拓男, 「湾曲金ナノロッドのプラズモン光学特性」, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 09 月 14 日, 愛媛大学・松山大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

横田 幸恵 (YOKOTA, Yukie)  
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: 70590678

(2) 研究分担者

( )

研究者番号: