

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14411

研究課題名(和文) 金属-誘電体ナノキューブ自己組織配列制御による可視光メタマテリアルの開発

研究課題名(英文) Development of metamaterial at visible wavelength by self-assembly of metal and dielectric nanocubes

研究代表者

板坂 浩樹 (Itasaka, Hiroki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・極限機能材料研究部門・主任研究員

研究者番号：30816468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：時間領域差分(FDTD)法による電磁界シミュレーションに基づき、誘電体と金属のナノキューブをビルディングブロックとして用いたメタマテリアル構造の光学特性予測を行い、可視光域で特異な光学特性を示しうる複合集積構造の設計指針を示した。また、円錐状の金属構造と金属粒子の組み合わせた構造において、局所的な電場増強が得られることをシミュレーションから見出し、同様の構造を作製することでチップ増強ラマン分光法(TERS)において測定感度を著しく向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自然界に存在しない特異な光学特性を示すメタマテリアルは、新たな高機能光学素子を実現する材料として注目される。しかしながら、可視光域での動作にはナノスケールの構造が必要であり、実現可能な構造の設計に課題があった。本研究成果は可視光メタマテリアルの実現に向けた一つの設計指針を与えるものである。また、チップ増強ラマン分光法(TERS)はナノスケールの構造分析を可能とすることから、半導体素子など微細化が進む電子素子の評価法として近年注目されるが、材料によっては感度の不足により測定が困難であることから、測定感度の向上が課題であった。本成果は、TERSの感度向上による応用の拡大に寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：Based on electromagnetic field simulations using the time-domain difference (FDTD) method, we have predicted the optical properties of metamaterial structures consisting of dielectric and metal nanocubes as building blocks and provided insights for designing composite structures that can exhibit unique optical properties at visible wavelengths. We have also found from simulations that local electric field enhancement can be obtained in a combined structure of conical metal structures and metal nanoparticles, and have succeeded in fabricating a the tip structure to significantly improve the measurement sensitivity in tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS).

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノ材料 電磁界シミュレーション メタマテリアル プラズモニクス 表面増強ラマン散乱 チップ増強ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

メタマテリアルは自然界に存在する物質とは異なる物性を持つ人工物質である。特に負の屈折率を持つ物質として知られており、光の回折限界を超えた超解像度光イメージングを可能とするスーパーレンズなどこれまでの常識を覆す光学素子を実現できることから、2000年にSmithらがマイクロ波領域で負の屈折率を示すメタマテリアルを報告して以来、可視光領域での負の屈折率の発現を目指した研究競争が加速している。今日ではマイクロ波～赤外領域で動作するメタマテリアルが数多く報告されているが、可視光領域で動作する可視光メタマテリアルに関しては未だ実験的な報告例は限られている。その要因として可視光メタマテリアルの作製の困難さが挙げられる。メタマテリアルはメタ原子と呼ばれる電磁波の波長よりも十分に小さい金属の微構造によって比誘電率及び比透磁率を変化させることで物質の電磁波応答を制御するため、可視光メタマテリアル作製のためには数十 nm スケール以下での構造制御が求められる。そのためこれまで報告されている可視光メタマテリアルのほとんどは電子ビームやイオンビームを用いたリソグラフィ手法により作製されている。しかし、リソグラフィ手法では非常に高価な描画装置が必要であることや、プロセスが複雑であること、加工精度が限界に近付いていることが問題となっている。また、これらの手法では加工面積が小さく、得られた構造に対して実験的に光学特性を評価することが困難である。このことから、リソグラフィ手法に替わる新たなメタマテリアル作製技術が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では、可視光メタマテリアルを実現するための新たなアプローチとして、自己組織集積による異種材料ナノキューブの複合規則配列構造を提案する。本研究の目的は、金属と誘電体からなる2種類のナノキューブを自己組織的に複合規則配列させる技術を確立し、得られた複合規則配列構造が可視域の光に対してメタマテリアルとして機能することを実験的に示すことである。近年、合成技術の発達により、十数 nm 以下のスケールでサイズや形状を制御したナノ結晶の合成が様々な材料において報告されおり、これらのナノ結晶をビルディングブロックとして異種材料を組み合わせることで、新規機能性材料の創製が期待されている。申請者らのグループでは、これまで水熱法により誘電体のキューブ状ナノ結晶(ナノキューブ)を合成することに成功している[Nanoscale, 4, 1344, (2012)]。それに加えて、近年申請者はナノキューブコロイド溶液の溶媒蒸発を駆動力とする自己組織集積を利用した、ナノキューブの二次元規則配列構造の集積手法を開発した[Nanomaterials, 8, 739 (2018)]。本研究では、この集積手法を金属と誘電体の2種類の材料からなるナノキューブの複合規則配列集積に応用展開することで、ナノキューブを基本単位とする二次元的な規則配列構造を作製する。使用するナノキューブのサイズは十数 nm であるため、得られる構造体は可視光波長よりも十分に小さく、適切な材料選択、配列構造制御により、可視光に対して電磁場応答を示すことが期待できる。本手法では、十数 nm の単結晶ナノ粒子を構造の基本単位とするためリソグラフィ手法の精度を超えた微細な構造が得られ、また実験的な光学特性評価が容易なミリメートルオーダーを超えるサイズの集積構造を比較的短時間で作製することが可能である。本提案により十数 nm 精度の規則配列構造の作製とその光学特性の実験的検証が可能になることで、可視光領域で負の屈折率を有するメタマテリアルの実現とその光学素子応用への飛躍的な進展が期待される。

3. 研究の方法

本研究では、誘電体と金属ナノキューブの配列構造と光学特性の関係性を明らかにし、それらの複合規則配列構造を設計するため、時間領域差分(FDTD)法によるシミュレーションに基づいた可視光領域における光学応答性の予測を行った。複合規則配列構造の設計は、メタマテリアルの基礎構造として知られる、四分割リングやフィッシュネット構造をベースとした。誘電体材料としては既に申請者らのグループで粒径約 20 nm のナノキューブの水熱合成手法が確立されているチタン酸バリウム(BT NC)を選択し、金属としては可視光領域で最もメタマテリアルに適した光学特性を持つ銀のナノキューブ(Ag NC)及び球状ナノ粒子(Ag NP)を選択した。シミュレーションにから得られた二次元規則配列構造を、コロイド分散液を用いた自己組織集積法によって作製するため、リガンド交換によるBT NCとAg NCもしくはAg NPの共分散液の調製を試みた。また、メタマテリアル構造設計から得られた知見を応用して、プラズモン相互作用によって高い光電場増強効果をもたらす近接場光顕微鏡用のAg探針構造をFDTD法によるシミュレーションに基づいて設計した。設計したAg探針構造に関して、市販のAg NPとAgコート原子間力顕微鏡(AFM)用探針を用い、チップ増強ラマン散乱(TERS)測定におけるラマンシグナルの増強効果を評価することで、光電場増強効果を検証した。

4. 研究成果

(1) メタマテリアル構造の設計

光学応答における銀粒子の形状の影響を検討するため、Ag NC(粒径 20 nm)と Ag NP(粒径 20 nm)の 2 種類のナノ粒子に関して BT NC(粒径 20 nm)と組み合わせた二次元規則配列構造モデルを構築し、FDTD 法を用いて、波長 300~800 nm の可視域を含む波長領域における電磁界シミュレーションを行った。図 1a, b に検討に用いた配列構造モデルの例を示す。構造 a, b はそれぞれ Ag NC と Ag NP を BT NC と二次元的に交互に配置した規則配列構造である。それぞれの構造内では 4 つの Ag NC もしくは Ag NP からなる 4 分 k 津リングの等価構造が含まれることから、磁気共鳴による透磁率の変調が可能であることが期待される。図 2 にシミュレーションから計算した構造 a, b 表面における磁場及び電場強度の波長依存性を示す。いずれの構造においても、400~500 nm の短波長領域の磁場強度においてプラズモン共鳴に由来する複数のピークが見られることから、この波長領域で透磁率の変調が可能であることが示唆された。一方で、同領域の電場強度においては、構造 b に比べて構造 a でより強いピークが見られた。この結果から今回の配列構造においては Ag NC の方が Ag NP に比べて入射光とより強く相互作用することが示され、金属粒子の形状が配列構造の光学応答に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。次に、二次元規則配列構造を積層した三次元構造の光学応答を検討するために、図 1 の構造 c, d に示すような構造に対して同様に FDTD 法による電磁界シミュレーションを行った。構造 c は構造 a に示す Ag NC と BT NC の二次元交互配置膜 2 層の間に BT NC の二次元配列膜を挟んだ三次元規則配列構造、構造 d は同じく Ag NC と BT NC の二次元交互配置膜と Ag NC をフィッシュネット状に二次元配列した膜の間に BT NC の二次元配列膜を挟んだ三次元規則配列構造である。これらの三次元規則配列構造においては、図 3 に示すように磁場応答、電場応答ともに 400~500 nm の短波長領域では構造 a と大きな違いは見られない一方で、500~800 nm の領域においてそれぞれやや形状の異なる複数のピークが現れており、複数の二次元配列構造を組み合わせることでより比較的長波長領域での共鳴波長の制御が可能であることが示唆された。これらのことから、500 nm 以下の短波長領域においては主に二次元配列構造の配列パターン及び構成単位のサイズが影響し、500 nm 以上の比較的長波長領域においては二次元配列構造の三次元的な積層構造の組み合わせが大きく影響することが示唆された。

これらの構造における光学応答性を実験的に検証するため、モデル材料として液相合成した BT NC(平均粒径 20 nm)と市販の Ag NP(平均粒径 20 nm)を用いて自己組織集積による配列構造の作製を試みた。非極性溶媒に分散性が高い BT NC と共分散させるため、極性溶媒に良好な分散性を示す Ag NP をドデカンチオールで表面修飾した後に、メシチレンを溶媒とした BT NC のコロイド溶液中に分散させた。BT NC に対して Ag NP の濃度比が 10 分の 1 以下の条件においては良好な分散性を示すコロイド溶液が得られたが、それ以上の濃度比では凝集が生じて良好な分散性が得られず、規則配列構造の作製に必要な共分散コロイド溶液を得るためには、分散性の制御の面で課題が見出された。また、BT NC と Ag NC の配列構造を作製するため、ポリオール法による粒径 20 nm の Ag NC の合成を試みた。その結果粒径約 20 nm の Ag NC の合成を確認したが収量が極めて少なく、BT NC との共分散コロイド溶液を得るためには、合成の収量の面で課題が見出された。

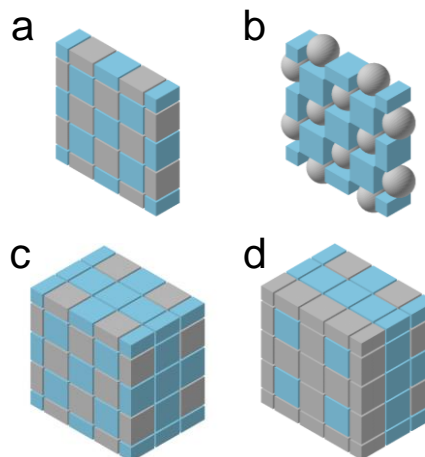


図 1 Ag NC, Ag NP 及び BT NC からなる規則配列構造のモデル

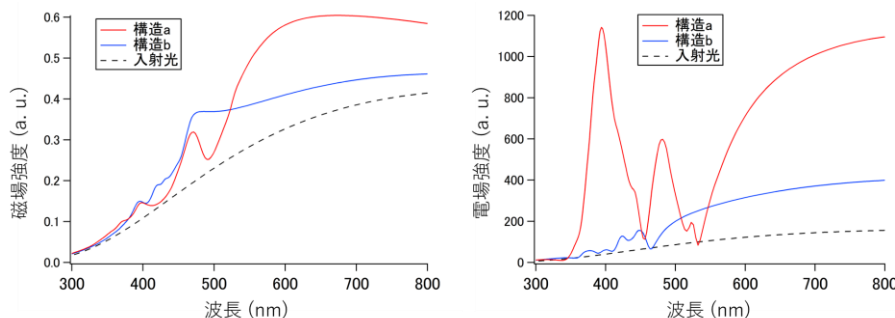


図 2 波長 300~800 nm における構造 a, b 表面の電磁場強度の FDTD シミュレーション結果

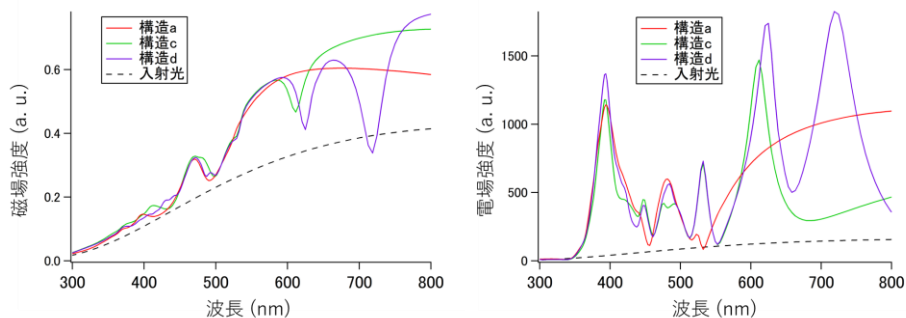


図3 波長300~800 nmにおける構造a, c, d表面の電磁場強度のFDTDシミュレーション結果

以上のことから、規則配列構造の作製の面においては課題が見出された一方で、シミュレーション結果から異種ナノ粒子の規則配列構造がメタマテリアルとして動作しうることが示され、可視光メタマテリアルの構造設計指針において新たな知見が見出された。

(2) プラズモン相互作用による高感度ナノラマン探針の開発

上述した電磁界シミュレーションを用いたメタマテリアル構造の検討の過程で、図4に示すように一対の隣接するAg NCの表面電場強度が、単一のAg NCに比べて増強されることを見出した。金属ナノ粒子対のプラズモン相互作用によって粒子間間隙における電場強度が著しく増強される現象はよく知られているが、粒子間間隙以外の表面における電場増強に関してはこれまであまり着目されていない。本研究ではこのシミュレーション結果から着想を得て、近接場顕微鏡に用いる探針構造設計への応用を試みた。近接場顕微鏡は、金属製の探針先端に発生させた近接場光をプローブ光として用いることで、従来の光学レンズを用いた光学顕微鏡では不可能なナノスケールの空間分解能を実現することが可能である。探針先端における近接場光はプラズモン共鳴による光電場増強によって発生するが、この光電場の増強度が近接場顕微鏡における感度の決定要因となるため、より高い光電場増強度を得られる探針構造の設計が重要な課題となっている。そこで上記の知見をもとに、Ag探針先端にAg NPを配置することで探針先端における光電場増強度を向上する新たな探針構造を提案した。図5に示す電磁界シミュレーション結果から、Ag探針先端にAg NPを配置した構造では、Ag探針とAg NPの間のプラズモン相互作用によりAg探針およびAg NPそれぞれ単独の場合に比べて先端における光電場強度が増強されることが明らかになった。また、近接場光強度に関しては探針単独の場合に比べて7倍以上増強され、近接場顕微鏡における感度の向上が期待できることが示された。シミュレーション結果を実証するため、市販のAgコートAFM探針と市販のAg NPを用いて設計した探針構造を作製し、近接場光顕微鏡の一種であるチップ増強ラマン散乱(TERS)分光におけるラマンシグナル増強度を評価した。テストサンプルとして、グラフェンシートとSi基板それぞれに対して、AgコートAFM探針単独、および探針先端にAg NPを配置した場合のTERS測定結果を比較した。その結果、探針先端にAg NPを配置することで探針単独の場合に比べて、グラフェンにおいては20倍以上、Si基板においては3倍以上のラマンシグナル強度の増強を確認した。

以上のことから、金属探針と金属ナノ粒子間のプラズモン相互作用により、可視光領域において光電場増強効果を向上させる新たな探針構造をシミュレーションにより提案し、TERSにおける測定感度を向上させる探針構造の作製に成功した。

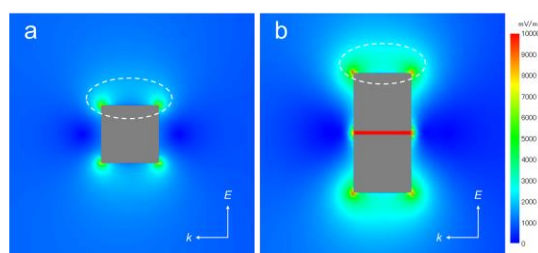


図4 単一Ag NC(粒径20 nm)とAg NC対の波長633 nmにおける電磁界分布のFDTDシミュレーション結果

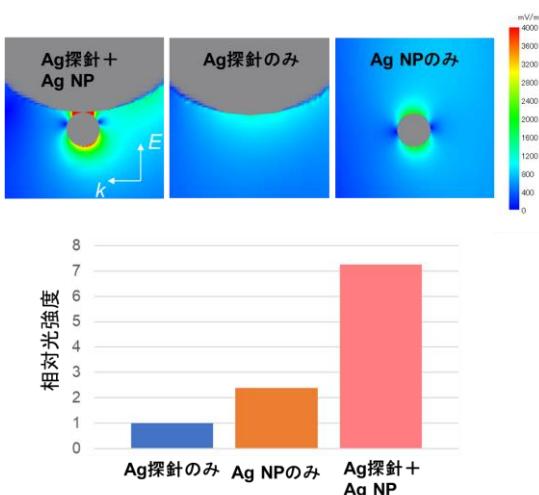


図5 新規探針構造及びAg探針、Ag NP(粒径40 nm)の波長633 nmにおける電磁界分布のFDTDシミュレーション結果とそれらの構造先端における相対光強度比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 板坂浩樹	4. 巻 76
2. 論文標題 チップ増強ラマン分光法のアプリケーション展開	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 704-705
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hiroki Itasaka, Kenji Shinozaki, Masayuki Nishi, Koichi Hamamoto
2. 発表標題 Metal-nanoparticle-topped plasmonic tip structures for tip-enhanced Raman spectroscopy
3. 学会等名 28th International Conference on Raman Spectroscopy（国際学会）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 板坂浩樹
2. 発表標題 ナノラマン分光法による単一ナノ材料の構造評価と高感度化技術の開発
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 板坂浩樹、篠崎健二、西正之、濱本孝一
2. 発表標題 ナノラマン分光の高感度化に向けた光ナノアンテナ構造の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 解析方法、探針及びその製造方法、近接場光発生装置並びに解析システム	発明者 板坂浩樹	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022- 72532	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

【受賞】 ・日本化学会東海支部奨励賞、板坂浩樹、「ナノラマン分光法による単一ナノ材料の構造解析と高感度化技術の開発」、公益社団法人日本化学会東海支部、2023/11/11
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------