

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26706020

研究課題名（和文）プラズモニック・メタ表面における増強光工学の研究

研究課題名（英文）Investigation of Enhanced Optoengineering on Plasmonic Metasurfaces

研究代表者

岩長 祐伸（Iwanaga, Masanobu）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20361066

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,500,000円

研究成果の概要（和文）：プラズモニック・メタ表面という人工ナノ構造において、分子内の光励起過程を経て生じる光信号を増強して観測する研究を実施し、増強効果のない参照信号と比較するとプラズモニック・メタ表面上では光信号強度が2000倍以上増強された。今回、均一で大きな増強効果が得られたことは極低濃度分子の光検出法の実用化に向けて大きな進歩である。

研究成果の概要（英文）：In this project, I conducted the investigation of enhanced optical signals from fluorescent molecules dispersed on artificial nanostructures, called plasmonic metasurfaces, and attained the more than 2000-fold optical signals in comparison with reference signals from a non-enhancing configuration. This uniform and significant enhancement effect is a great step towards a new method for optical detection of very low-density molecules.

研究分野：人工ナノ構造環境下における光と物質の相互作用

キーワード：メタ表面 増強分光 人工フォトンクス構造 光放射率 完全光吸収 メタマテリアル プラズモニック

1. 研究開始当初の背景

(1) プラズモン共鳴による電場増強効果は広く流布されている説であり、多くの研究者がいわゆるホットスポット (ナノメートルサイズの電場強度の集中点) に注目した研究を行ってきた。しかしながら、単純に予想される巨大な電場増強効果を示す実験結果は極めて稀であり、その報告例があった場合でもそれらを再現することが極めて困難であるという状況が 1997 年以降 10 年以上にわたって続いていた。

(2) 2010 年頃から金属の最表面と物質 (主に分子) との界面を精密に制御することによって物質からの光信号 (ラマン散乱や蛍光) を顕著に増強できるという実験結果が報告されるようになってきた。これらの界面制御は原子層堆積 (Atomic Layer Deposition, ALD) 法や自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) といったサブナノメートルで厚さを精密に制御できる新興技術を取り込む形で実現された成果であった。

なお、界面の精密制御による結果は再現性も向上し、成功と位置付けられるが、その際にも電場増強効果から予想される巨大な増強度が得られたことを示す結果は報告されていない。

(3) 上述のようにプラズモン共鳴における単純な電場増強効果を支持する実験結果がほぼ皆無であることを考慮すると、異なるアプローチに基づくプラズモン増強効果を追求する余地は十分あると考えられる。

本研究の実施以前に研究代表者らは電磁場の局所状態密度と物質の相互作用を最適化するという指針によって希土類イオン発光の励起取り出し効率が最大 80 倍程度大きくなる結果を得ており、電場増強効果 (ホットスポット) のみに期待する方針からの脱却を示唆する結果を得ていた。

2. 研究の目的

本研究では、電磁場の局所状態密度と物質配置の最適化を推し進めることで、平面波と物質の相互作用系と比べて顕著な増強効果を得ることを実現することを目的とした。プラズモン共鳴を生じる金属ナノ構造は平面的な構造であることが作製、計測の観点から望ましく、概平面的な構造における増強光学に取り組むこととした。本研究で想定する平面内の周期構造は回折光が生じないサブ波長構造であるため、メタ表面を呼ばれる人工フォトニクス構造に分類できる。メタ表面上に金属ナノ構造を含むことでプラズモン共鳴を起源とする共鳴状態が生じることから、プラズモニック・メタ表面を本研究における主な対象とした。具体的な実験系をできるだけ多岐にわたって実施することを通じて具体的な成功例を蓄積し、増強光工学と呼ぶに値する研究分野の創出することも念頭においた。

3. 研究の方法

(1) 人工フォトニクス構造の設計に対する数値計算法が発展しており、本研究においてもマクスウェル方程式を直接的、数値的に高い精度で解く方法の 1 つである厳密波結合解析 (Rigorous Coupled-Wave Analysis, RCWA) 法を用いた。この方法は電磁気学における基礎方程式であるマクスウェル方程式を第一原理的に解く方法であり、周期性をもつ人工フォトニクス構造に適している。空間と時間座標からフーリエ変換によって波数と周波数空間においてマクスウェル方程式を表現し、数値的に解く。RCWA 法は人工フォトニクス構造を何らかのモデルによって近似する方法とは異なり、学理的な原理が確かな方法として広く用いられている [雑誌論文①②⑨]。研究代表者はこの RCWA 法を大型計算機上で運用するために、自らコードを書き、その並列化などの最適化を進めて、高速かつ高精度な数値計算環境を確立してきた。また、RCWA 法は実験結果の電磁場解析においても活用して実験結果の理解に大いに役立てた [雑誌論文④⑥]。

(2) 本研究の人工フォトニクス構造であるメタ表面はトップダウン型の半導体リソグラフィ法を活用することで作製し、設計を高精度に実現したナノ構造を得る方針を採った。電子線リソグラフィ法では作製プロセスのスループットが低いため、本研究ではナノインプリントリソグラフィ法を取り入れることで高スループットかつ高精度なメタ表面のナノ加工を実現した [雑誌論文⑧]。

なお、いわゆるボトムアップ的な手法によるナノ粒子などからなる構造では設計に忠実であることが困難であり、設計の自由度にも大きな制限があるため、本研究では採用しなかった。

(3) 作製したメタ表面上における増強効果は光励起によって生じる物質の光信号 (とくに蛍光分子の蛍光またはラマン散乱) を観測することで実験的に研究した。光学配置はメタ表面に対して垂直に光照射・集光を行う配置をとり、対物レンズの焦点位置にメタ表面と分散された蛍光分子が来る条件下で測定を行った。照射レーザー光の波長は蛍光分子の光励起に適した波長から選び、レーザー散乱光を抑制する適切なフィルターを用いて集光した光信号を分光検出した。典型的な実験条件では、メタ表面上で 1 mW 程度の光照射を行い、分子からの光信号を光検出器で 10 秒程度蓄光してスペクトルとして観測した。メタ表面上に分散された蛍光分子の密度は平均 1 分子 / $30 \times 30 \text{ nm}^2$ 程度であり、各分子が離散的に分散可能である低密度な分散条件下で実験を行った [雑誌論文④⑥⑦]。

4. 研究成果

(1) 蛍光分子の光信号を増強する目的に適したプラズモニック・メタ表面を見出すことが

最初の課題であった。従来のアイデアに基づくホットスポット型の構造（蝶ネクタイ型のナノアンテナ、ナノ粒子の二量体など）はホットスポットの著しい空間位置依存性により、もし仮に増強信号を観測できたとしても、観測信号の大きな不均一性が知られていた。このことは観測信号の再現性が非常に低いことを意味している。したがって、ホットスポットに依存しない高い光放射率をもつメタ表面を考案し、その作製と光学特性の解明にあたった。図1は本研究で開発したプラズモニック・メタ表面を示している。

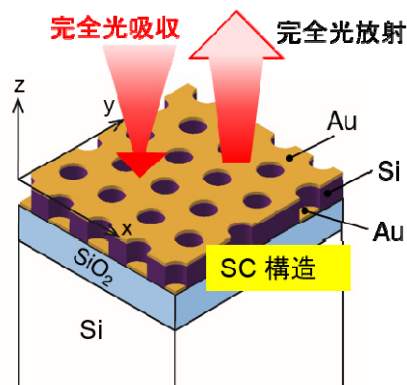


図1: 高い光放射率をもつプラズモニック・メタ表面の概念図 [雑誌論文⑨]

図1のプラズモニック・メタ表面は周期性のある3層構造からなり、最上層が穴の開いた金 (Au) の薄膜、中間層が穴の開いたシリコン (Si) スラブ、下層が穴の開いた Si スラブに Au 円盤がはめ込まれた構造となっている。上層と下層の Au 構造に着目すると、構造的に相補的であることから、相補的な積層 (Stacked Complementary, SC) 構造を特徴とする。この構造は Au がなければ、Si フォトニック結晶スラブであり、光導波路共鳴モードとフォトニックバンドギャップなどの特徴的な光の状態密度を有することが知られている。Au の SC 構造を組み合わせることによって、プラズモン共鳴と光導波路モードを融合することを意図して研究代表者が独自に考案し、詳細な共鳴状態の検討の結果、プラズモン・光導波路のハイブリッド共鳴を固有状態とすることを明らかにした [雑誌論文⑨]。光吸収性能においては100%近い共鳴状態が複数存在し、「光吸収率=光放射率」を導く相反定理によって高い光放射率をもつメタ表面であることが分かった。

図1に対応する構造をナノインプリントリソグラフィ法によって高精度に作製し、数値的な設計に対応する共鳴状態を実証した [雑誌論文⑧⑨]。

(2) つぎの段階として、図1のプラズモニック・メタ表面を蛍光分子の光信号増強に活用する実験を実施した。用いた蛍光分子は可視光域で典型的なローダミン590分子と800nm付近の近赤外光域で発光する IR783 分子でそ

れぞれに対して実験を実施した。図2は IR783 分子を用いた典型的な実験結果であり、顕著な蛍光およびラマン散乱の増強効果を示している。

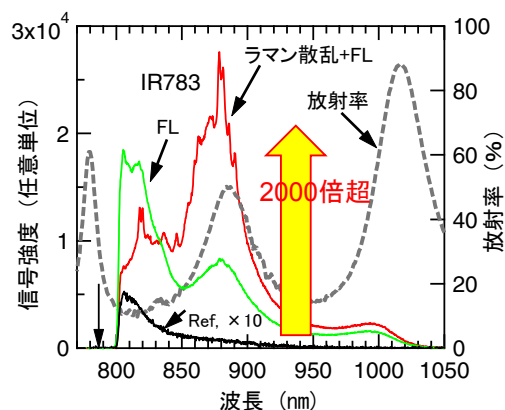


図2: IR783 分子を用いたプラズモニック・メタ表面上における蛍光 (緑線) 及びラマン散乱 (赤線) の増強実験結果。平坦な Si 基板上的 IR783 分子の参照信号は黒線で 10 倍拡大して示している。プラズモニック・メタ表面の光放射率は灰色点線で右軸に対して示している。IR783 分子の励起波長は 785 nm (矢印位置) であった [雑誌論文④]。

図2において増強されたラマン散乱 (一部蛍光成分含む) と蛍光信号はそれぞれ赤線と緑線で示されている。増強効果のない平坦な Si 基板上に同等な分子密度分散させた IR783 分子からの光信号は黒線で示しており、見やすさのために 10 倍拡大している。この参照信号と比較すると、プラズモニック・メタ表面上では強度が 2000 倍以上増強されている。増強は特に光放射率 (灰色点線、右軸に対してプロット) の極大ピーク付近で生じている。重要な点はこれらの増強された信号は励起光照射位置依存性がほとんどなく、均一であった点である [雑誌論文④⑦]。光放射率というマクロな特性に着目した結果、均一な増強効果が得られたことは分子の光センシングの実用化に向けて大きな進歩である。ローダミン590 分子においても、同様の結果が確認されており、普遍性のある増強効果であると評価できる。

また、ラマン散乱と蛍光の信号はそれぞれ Au 最表面に直接 IR783 分子を分散させた場合と Au 表面上に SAM を形成して分子と直接接触しない場合に応じて観測された。この結果は金属と分子の直接接触の有無により、光信号が定性的に選択できることを意味しており、界面制御の重要性を明らかにした成果である。光励起状態の過程を人工的に用意した環境によって制御したという点で質的に新しい成果であると考えている。

(3) 図1に関連して述べたようにナノインプリント法によって作製した構造に Au を垂直蒸着しなければ、Si フォトニック結晶スラブが得られる。Si フォトニック結晶スラブにお

ける蛍光分子の光信号増強効果も実験的に検証した。用いた分子はローダミン 590 であった。その結果、最大 200 倍の蛍光強度増強効果が観測された。この場合、光の導波路モードによる状態密度が大きな波長において顕著な増強効果が観測された。また、サブナノモーターの希薄な分子メタノール液に Si フォトニック結晶スラブ基板を短時間漬けて乾燥後に測定した結果、蛍光信号が明確に観測できた。このように Si フォトニック結晶スラブもプラズモニック・メタ表面には劣るものの、分子検出基板として使用可能であることを明らかにした [雑誌論文⑩]。

(4) 完全光吸収表面が完全光放射率によって効率の良い赤外線放射構造であることが知られている。とくに耐熱材料からなるメタ表面を構成することによって、1000 K を超える高温域で安定動作する人工フォトニクス構造を数値的に探索し、その光吸収性能を明らかにした。タングステンと非酸素型セラミックの窒化シリコンのみからなるメタ表面構造において完全光吸収構造を見出した。単純な 2 層または 3 層構造で完全光吸収性は実現でき、その厚さは全体で 200 nm 程度と吸収波長のわずか 1/5 程度以下であった。その光吸収は、貴金属系でよく見られるプラズモン共鳴によるわけではなく、反射損失を抑制するインピーダンスマッチングを主な起源とすることも明らかにした [雑誌論文①]。

(5) 上記のほか、希土類イオンの 1 つである Er をプラズモン共振器中に埋め込んだ構造において、Er 発光の電気双極子成分と磁気双極子成分を選択的に増強することにも成功し、その結果を公刊した [雑誌論文③]。電磁波の電気・磁気成分を人工フォトニクス構造のなかで個別に活用するという特徴ある成果であり、電磁場の局所状態密度と電気・磁気双極子の相互作用を最適化した成功例と位置づけられる。

(6) 以上を総括すると、プラズモニック・メタ表面という人工環境によって分子内の光励起過程を経て生じる光信号を増強して観測するという本研究の目的は達成できたと言える。光励起過程によって生じる信号は対象物質を広げることで光信号(蛍光やラマン散乱など)にとどまらず、電気信号や触媒効果などもあることから、今後多様な展開が拓かれることを通じて増強光工学という分野として広がりを見せることが期待される。本研究はその端緒となる成果を生み出したと将来位置づけられると予見している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

① M. Iwanaga, Perfect Light Absorbers Made of Tungsten-Ceramic Membranes,

Applied Sciences, Vol. 7, ID 458 (2017) 査読有

DOI:10.3390/app7050458

② H. Kurosawa, B. Choi, Y. Sugimoto, and M. Iwanaga, High-performance metasurface polarizers exceeding with extinction ratios exceeding 12000, Optics Express, Vol. 25, pp. 4446-4455 (2017) 査読有

DOI:10.1364/OE.25.004446

③ B. Choi, M. Iwanaga, Y. Sugimoto, K. Sakoda, and H. T. Miyazaki, Selective Plasmonic Enhancement of Electric- and Magnetic-Dipole Radiations of Er Ions, Nano Letters, Vol. 16, pp. 5191-5196 (2016) 査読有

DOI:10.1021/acs.nanolett.6b02200

④ M. Iwanaga, B. Choi, H. T. Miyazaki, and Y. Sugimoto, The artificial control of enhanced optical processes in fluorescent molecules on high-emittance metasurfaces, Nanoscale, Vol. 8, pp. 11099-11107 (2016) 査読有

DOI:10.1039/C6NR01318J

⑤ 岩長 祐伸, ハイパーレンズアレイによる光学超解像, 応用物理, Vol. 85, No. 4, pp. 290-295 (2016) 査読有

<http://www.jsap.or.jp/ap/2016/04/index.xml>

⑥ 宮崎 英樹, 岩長 祐伸, 光放射メタ表面の創製と応用, レーザー研究, No. 44, No. 1, pp. 10-14 (2016) 査読有

http://www.lsj.or.jp/LSJHP/LSJhtml/LSJ_Components/Download_files/RLE_contents/44/4401.pdf

⑦ B. Choi, M. Iwanaga, H. T. Miyazaki, Y. Sugimoto, A. Ohtake, and K. Sakoda, Overcoming metal-induced fluorescence quenching on plasmo-photonic metasurfaces coated by a self-assembled monolayer, Chemical Communications, No. 51, pp. 11470-11473 (2015) 査読有

DOI:10.1039/c5cc04426j

⑧ M. Iwanaga, B. Choi, H. T. Miyazaki, Y. Sugimoto, and K. Sakoda, Large-Area Resonance-Tuned Metasurfaces for On-Demand Enhanced Spectroscopy, Journal of Nanomaterials, Vol. 2015, ID 507656 (2015) 査読有

DOI:10.1155/2015/507656

⑨ M. Iwanaga and B. Choi, Heteroplasmon Hybridization in Stacked Complementary Plasmo-Photonic Crystals, Nano Letters,

Vol. 15, pp. 1904-1910 (2015) 査読有
DOI:10.1021/nl504755d

⑩ B. Choi, M. Iwanaga, T. Ochiai, H. T. Miyazaki, Y. Sugimoto, and K. Sakoda, Subnanomolar fluorescent-molecule sensing by guided resonances on nanoimprinted silicon-on-insulator substrates, Applied Physics Letters, Vol. 105, ID 201106 (2014) 査読有
DOI:10.1063/1.4902424

⑪ M. Iwanaga, Hyperlens-array-implemented optical microscopy, Applied Physics Letters, Vol. 105, ID 053112 (2014) 査読有
DOI:10.1063/1.4890713

[学会発表] (計29件)

① 岩長 祐伸、メタサーフェス：その設計と作製方法、機能評価、応用展開、情報機構セミナー、平成29年3月27日、大井町きゅりあん(東京都品川区) 依頼講演

② 岩長 祐伸、光による分子センシング技術の最近の進展と展望、日本学術振興会産学協力委員会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー」第151委員会平成28年度第3回研究会、平成28年9月11日、理化学研究所(埼玉県和光市) 招待講演

③ M. Iwanaga, Large-area Metasurfaces Produced with nm Precision by UV Nanoimprint Lithography, The 37th Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS) 2016, 9 August 2016, Shanghai (China) 招待講演

④ M. Iwanaga, Expanding Functions in Metasurfaces: Control of Enhanced Electronic Transitions & Manipulations of Polarizations, International Conference on Electronic Materials (ICEM 2016), 7 July 2016, Singapore, 招待講演

⑤ 岩長 祐伸、崔 峯碩、宮崎 英樹、杉本 喜正メタ表面における分子内光学遷移過程の人工的選択、第63回応用物理学会春季学術講演会、平成28年3月20日、東京工業大学(東京都目黒区)

⑥ M. Iwanaga, B. Choi, and Y. Sugimoto, Large-area optical metadevices produced by UV nanoimprint lithography, The 5th Korea-Japan Metamaterials Forum, 30 June 2015, Souel (South-Korea) 招待講演

⑦ M. Iwanaga, Recent Progress in Metasurface Studies at NIMS, French-Japanese Seimiar on “Emerging Materials

for Optics,” 3 June 2015, the Embassy of France in Tokyo (東京都港区) 招待講演

⑧ M. Iwanaga, B. Choi, H. T. Miyazaki, Y. Sugimoto, and K. Sakoda, Recent Progress in Resonance Enhancement of Light Emissions on Metasurfaces, The 4th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS 15), 23 April 2015, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市) 招待講演

⑨ M. Iwanaga, B. Choi, H. T. Miyazaki, Y. Sugimoto, and K. Sakoda, Matasurface Engineering for Enhanced Emissions, The 4th Japan-Korea Metamaterials Forum, 23 December 2014, 大阪大学(大阪府吹田市) 招待講演

⑩ M. Iwanaga, Metasurface applications: New spectroscopic platforms and subwavelength optical devices, ICCES' 14, International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences 2014, 13 June 2014, Changwon (South-Korea) 招待講演

[図書] (計4件)

① M. Iwanaga, Wiley-VCH, Micro- and Nanophotonic Technologies (2017) pp. 249-268.

② M. Iwanaga, Pan Stanford Publishing, Plasmonic Resonators: Fundamental, Advances, and Applications (2016) total 310 pages.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：表面増強ラマン散乱分析用基板、その製造方法およびその使用方法

発明者：岩長 祐伸

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許願 2016-058326

出願年月日：平成28年3月23日

国内外の別：国内

○取得状況 (計1件)

名称：円二色性素子

発明者：岩長祐伸

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許第5747246号

取得年月日：平成27年5月22日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/nanophoto/iwanaga>

http://samurai.nims.go.jp/IWANAGA_Masano-bu-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩長祐伸 (IWANAGA, Masanobu)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・

主任研究員

研究者番号：20361066

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

崔 峯碩 (CHOI, Bongseok)

黒澤 裕之 (KUROSAWA, Hiroyuki)