

研 究 報 告 書

「ナノギャップ金属構造を利用した赤外・テラヘルツ光検出システム」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研 究 者: 上野 貢生

1. 研究のねらい

近年、光と電波の境界領域にある遠赤外光やテラヘルツ波が、計測技術や超高速通信などの産業技術として注目されている。テラヘルツ波技術の開発においては、テラヘルツ波の発生と検出技術の開発が重要な課題だが、特に検出技術に関しては確固たるデバイスの確立には至っていない。したがって、分光機能を有する小型で高感度な遠赤外波長域あるいはテラヘルツ帯域のカメラの開発(カラーCCD に対応)は、分子の指紋領域である赤外波長域のイメージング技術や空港などでの X 線に代わる低侵襲なセキュリティ検査としての応用もあることから開発が強く求められている。本研究者は、高度微細加工技術により作製したプラズモン共鳴を示す金属ナノチェーン構造が、赤外波長域・テラヘルツ帯域における電磁波を波長選択的に捕集する光アンテナとして優れていることを明らかにした(特開 2008-006575、2009-056574 など関連特許 14 件)。しかし、アンテナで捕集したエネルギーの低い遠赤外光やテラヘルツ光を電気シグナルに変換して検出する(光電変換)方法がまだ見出されておらず、小型で高感度な赤外・テラヘルツ検出器の創出には至っていない。そこで、本研究では、遠赤外波長域・テラヘルツ帯域における電磁波を波長選択的に捕集し、ナノメートルの空間領域に閉じ込めることが可能なナノギャップを有する金ナノチェーン構造を作製し、ナノギャップ金属構造が示す入射光電場強度の $\sim 10^5$ 倍に及ぶ光電場増強によって生じる急峻な電場勾配を利用して、プラズモン放射圧による局所的な高分子ゲルの体積相転移を誘起し、赤外・テラヘルツ光を検出する従来には無い全く新しい原理で動作する光ナノシステムを構築することを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

国防やバイオイメージング分野において分光機能を有する手のひらサイズの赤外・テラヘルツカメラの開発が求められている。しかし、エネルギーの小さいこれらの光を検出するためには半導体のバンドギャップを利用することもできず、従来には無い全く新しい原理で動作する光センサーの開発が必要である。本研究では、波長の長い赤外・テラヘルツ光をナノメートルの領域に局在させることが可能な光アンテナを開発し、急峻な光の電場勾配に基づいて光の放射圧を発生させ、高分子ゲルの体積相転移を誘起することに成功した。これにより、光エネルギーを機械的なエネルギーに変換して検出する新規光ナノシステムが創発された。

(2) 詳細

研究テーマ A「遠赤外・テラヘルツ帯域に共鳴を有する光アンテナ構造の作製と分光特性」

赤外波長域に局在表面プラズモン共鳴を有する金ナノチェーン構造の分光特性を明らかにした。シリコン基板上に電子線リソグラフィ／リフトオフにより、数 nm～20 nm(自在に制御)のボトルネック幅を有する金ナノチェーン構造を作製し、その光学的な性質を明らかにするとともに、構造設計の最適化を導出した。チェーン状に構造を作製することにより双極子プラズモン共鳴バンドのみを選択的に励起することが可能であり、波長選択性の高い赤外・テラヘルツ帯域のアンテナとなる。本研究では、さまざまな形状(円、三角、四角(正方形)、菱型)やサイズを有する金ナノチェーン構造、あるいは様々なボトルネック幅を有する構造を作製し、それらの光学特性に

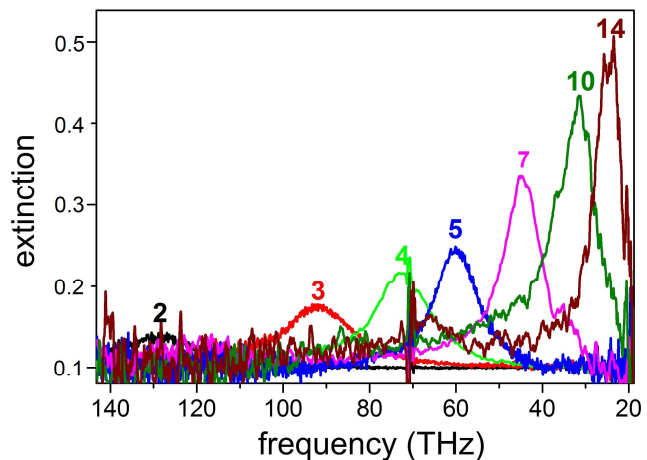


図 1 シリコン基板上に作製した金ナノチェーン構造のプラズモン共鳴スペクトル

ついて検討したところ、20 THz から 200 THz 領域において任意にプラズモンの共鳴周波数(半値幅:6 THz(共鳴周波数 20 THz 時))を制御することが可能であること、さらにナノブロック構造の形状やボトルネック幅制御に基づく構造設計の最適化を導出することに成功した。図 1 に、シリコン基板上に作製した金ナノチェーン構造(正方形型、100 nm × 100 nm × 30 nm, ボトルネック幅 10 nm)のプラズモン共鳴スペクトルを示す。本実験では、透過スペクトルで実験結果を議論するため、遠赤外領域で光学窓の広いシリコン基板を用いた。測定されたプラズモン共鳴バンドは、金ナノチェーン構造のブロック数の増加に伴い、ピーク強度の増大(ピーク幅の減少)とピーク波長の低周波数シフトが観測された。

図 1 の測定結果は、フーリエ変換赤外分光測定装置により測定された結果だが、2013 年度にカナダのケベック大学との共同研究により、テラヘルツ時間領域分光法を用いることによって図 2 に示すように 1.1 THz ～1.2 THz に共鳴を有する光アンテナ構造(長さ 44 μm)の分光特性を明らかにすることにも成功している。

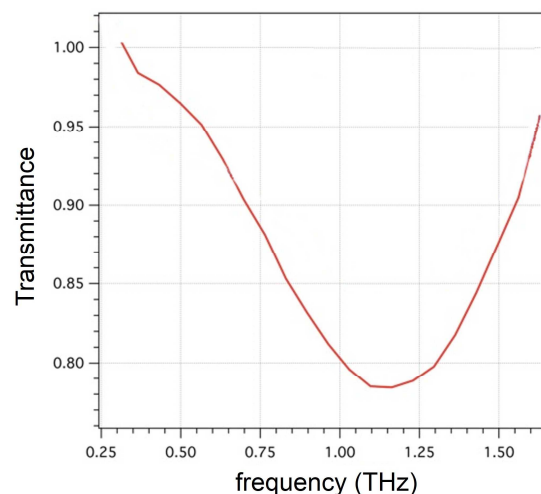


図 2 テラヘルツ帯域における光アンテナ構造の透過スペクトル

研究テーマ B「遠赤外光放射圧によるポリアクリルアミドゲルの体積相転移」

シリコン基板(ノンドープ)上に、電子ビームリソグラフィ／リフトオフにより、波長 10.6 μm (124 meV)に局在表面プラズモン共鳴を示すナノギャップ金チェーン構造(ギャップ幅: 6 nm)を作製した。温度では体積相転移が誘起されないポリアクリルアミドゲルを基板上に配置し、波長 10.6 μm の炭酸ガスレーザーを任意の強度照射し、プラズモン放射圧によるポリアクリルア

ミドゲルの体積相転移を誘起した。なお、体積相転移の検出は、屈折率変化に基づくプローブ光(波長 550 nm、強度 \sim nW)の反射率変化により行った。

図 3(a)に、作製したナノギャップ金チェーン構造の電子顕微鏡写真を示す。ナノギャップ金チェーン構造は、一辺 100 nm の金ナノブロック構造(厚さ 30 nm)をそれぞれ 10 nm オーバーラップさせて 12 個連結した 2 つの金ナノチェーン構造を 6 nm の構造間距離を有して配置した構造となっている。特筆すべき点は、6 nm のナノギャップ領域において 40,000 倍におよぶ光電場増強が誘起されていることが Maxwell 方程式を用いた時間領域差分法によるシミュレーション結果から見積もられた点である。光の放射圧は、勾配力と散乱力に依存し、勾配力は電場強度とその勾配に大きく依存するため、光電場強度が高く、ナノメートルの空間であるナノギャップ金チェーン構造に光を閉じ込めることにより、波長の長い遠赤外光照射においても、強い放射圧が働くことが予想される。実際に、図 3(b)のプローブ光反射率のレーザー光強度依存性に示すように、入射光偏光がチェーン構造に垂直で波長 $10.6\ \mu\text{m}$ の遠赤外光照射ではプラズモンが励起されない条件では、ポリアクリルアミドの体積相転移は誘起されないのに対して、入射光偏光が水平な条件では、顕著に高分子ゲルの体積相転移が観測された。また、同じ波長域にプラズモン共鳴を示すナノギャップを有さない金ナノチェーン構造を作製し、同様の実験を行った結果、明確なナノギャップの効果が存在することを明らかにした。

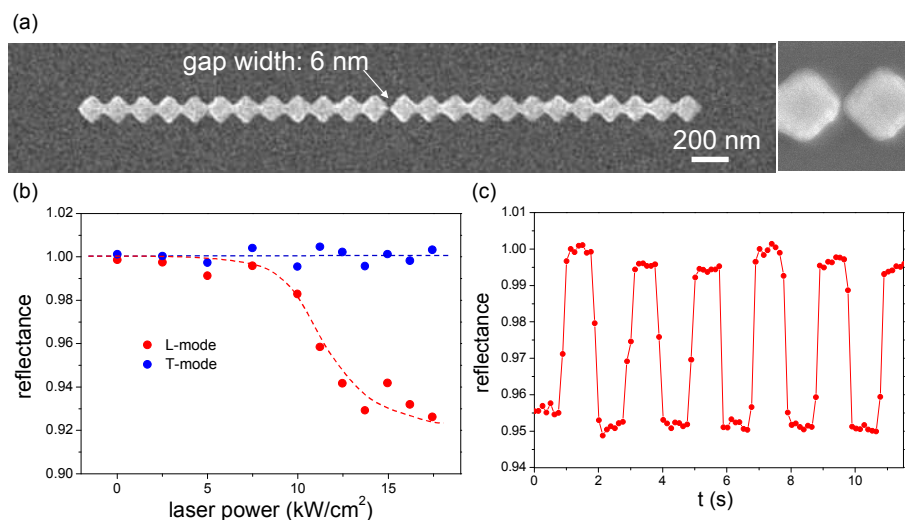


図 3(a) 一辺 100 nm の金ナノブロック構造(厚さ 30 nm)をそれぞれ 10 nm オーバーラップさせて 12 個連結した 2 つの金ナノチェーン構造を 6 nm の構造間距離を有して配置した構造の走査型電子顕微鏡写真、(b) プローブ光反射率のレーザーパワー依存性(入射光偏光がチェーン構造に対して平行(L-mode)、入射光偏光がチェーン構造に対して垂直(T-mode)、レーザーの On-Off に応答するプローブ光反射率の時間変化

これらの結果は、遠赤外光によるポリアクリルアミドの体積相転移と遠赤外光によるオプティカルトラップを世界で初めて実証することに成功したと言え、当該研究分野に与えるインパクトは計り知れない。なお、光照射による高分子ゲルの相転移は田中豊一博士の Nature 1990(可視光照射による温度上昇)、三澤弘明博士の Nature 2000(近赤外レーザーの集光照射による放射圧)、堀江一之博士の Colloids Surf. B 2007(アゾベンゼンの光異性化を利用などがある

が、温度に応答しないポリアクリルアミドゲル(光の放射圧を使用しなければ誘起されない)、且つ遠赤外光照射によるゲルの体積相転移(しかも、遠赤外光による放射圧誘起は初)は世界にさがけて得られた結果であると言える。

また、本研究では、ノドープのシリコン基板上に波長 $10.6\ \mu\text{m}$ ($28.3\ \text{THz}$)に共鳴を有するナノギャップ金チェーン構造を配置することによって初めてポリアクリルアミドゲルの体積相転移を光、しかもエネルギーの低い遠赤外・テラヘルツ光で誘起することに成功した。これは、局在表面プラズモンによって誘起される光の放射圧が原因であると考えられる。つまり、光の放射圧が、ゲルの浸透圧と同等の力になった場合に、ゲル中の親水・疎水のバランスが崩れて高分子の網目構造から水が脱水和したものと考察される。本研究では同様の実験を重水中で波長 $785\ \text{nm}$ のレーザーでも行い(プラズモン共鳴も $785\ \text{nm}$ に共鳴する構造を使用)、溶媒の光吸収によって温度が発生しない条件でもほぼ同様の実験結果が得られること、そしてポリアクリルアミドゲルを 95°C まで加熱しても体積相転移は誘起されないことを確認しており、光の放射圧によって本現象が誘起されていることは疑う余地はない。また、ドープしたシリコン基板を用いた場合はポリアクリルアミドゲルの体積相転移は観測されなかった。このことは、ナノギャップに局在した光電場が導電性基板を用いると伝播して局在性を失い、強い放射圧が得られなくなったと考察できる。

研究テーマ C「遠赤外・テラヘルツイメージングカメラの創発」

既存の CCD カメラに開発した赤外・テラヘルツ光を集めて強める素子を組み込むことにより、三波長(周波数帯)に対応した赤外・テラヘルツ帯域のイメージングカメラの開発をデモンストレーションした。通常、赤外・テラヘルツ光などの波長の長い電磁波はエネルギーが小さく、これまで光-エネルギー変換は困難であったが、ナノメートルの間隙にテラヘルツ光を集めて

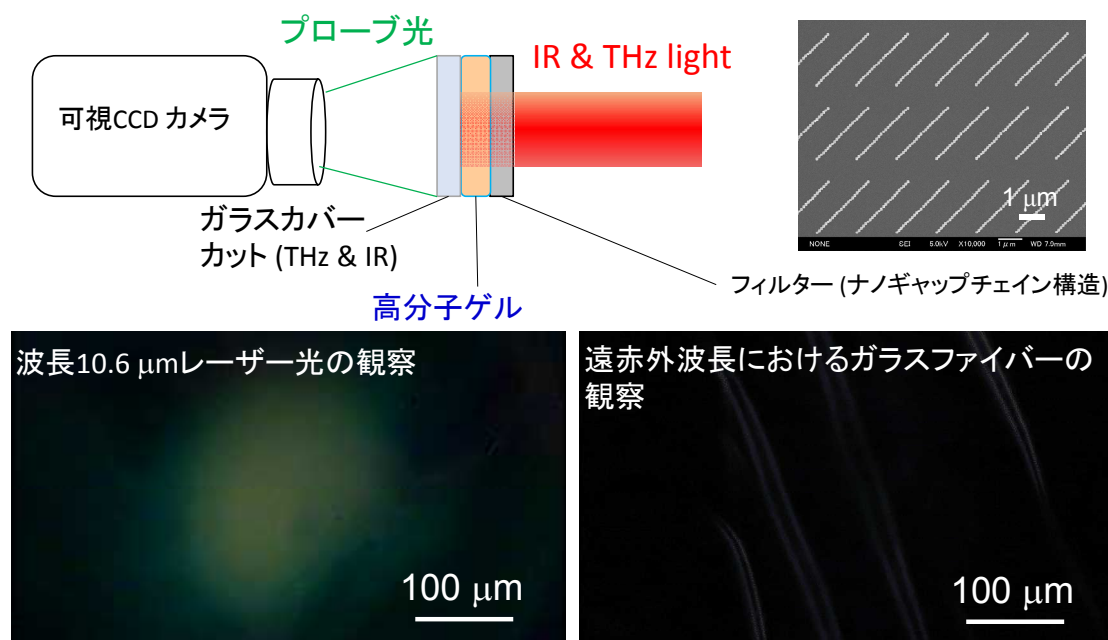


図 4 (a)赤外・テラヘルツ CCD カメラの概念図とナノギャップ金チェーン構造の電子顕微鏡写真、(b) 波長 $10.6\ \mu\text{m}$ レーザー光のビームプロファイルの観察、(c) ガラスファイバーの観察
強めることにより、赤外・テラヘルツ光を機械的なエネルギーに変換することが可能になる。こ

の原理を利用して、図 4(a)に示すようにシリコン基板上に作製したナノギャップ金チェーン構造（波長 $10.6 \mu\text{m}$ に共鳴）上にポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲル-アクリル酸ナトリウム共重合ゲルを配置し、カバーガラスを被せて封止した素子を市販の CCD カメラに設置した赤外・テラヘルツカメラのプロトタイプを構築した。光が照射されると高分子ゲルの体積相転移が誘起され、屈折率変化に基づいてプローブ光（可視光）の反射率変化が生じる。したがって、図 4(b)に示すように波長 $10.6 \mu\text{m}$ のレーザー光のビームプロファイルを観察することが可能である。そこで、カメラの前に4本のガラスファイバー（ガラスは波長 $10.6 \mu\text{m}$ の光を吸収）を配置し、構築したカメラを用いて観察を行ったところ、図 4(c)に示すように、波長 $10.6 \mu\text{m}$ の光を用いて回折限界ぎりぎりの細さのガラスファイバーを観察することに成功した。本結果から、ナノギャップ金チェーン構造のナノギャップで誘起される急峻な電場勾配に基づいて生じる光の放射圧により、高分子ゲルがエネルギーの低い赤外・テラヘルツ光で誘起されるという新しい光機能を見出すことに成功し、その機能を用いて赤外・テラヘルツ帯域の CCD カメラを創出することが可能であることを明らかにした。

一方、遠赤外・テラヘルツ帯域におけるセンサーやカメラを構築するためには、ある程度高速に応答しなければならない。ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合ゲルは温度上昇によっても影響を受けるだけでなく、体積相転移が誘起された場合はドミノ倒しのように相転移が周囲に伝搬するため、応答性が低い。一方、ポリアクリルアミドゲルは光の放射圧にのみ応答することから、金ナノチェーン構造の近傍、ナノメートルの領域にのみ相転移が誘起される。したがって、高速に応答することが期待される。実際に、図 3(c)のレーザー On-Off に応答するプローブ光反射率の時間依存性に示すように、ポリアクリルアミドゲルではレーザーの On-Off に対してビデオレート程度で応答することが明らかになった。

また、遠赤外・テラヘルツ帯域において波長選択制が高いセンサーの構築を実証するために、さまざまなチェーン数の金ナノチェーン構造を作製し、センサーの波長選択制を検討した。チェーン数を多くした場合、チェーンの長さが長くなるために、図 5(a)に示すようにプラズモンの共鳴波長が長波長シフトする。実際に極大波長を図 5(b)上段にプロットしたところ、共鳴波長はチェーン数に対してほぼ直線的に長波長シフトすることが明らかになった。重要な点は、図 5(b)下段に示したプローブ光反射率のブロック数依存性で、プラズモン共鳴波長がレーザー波

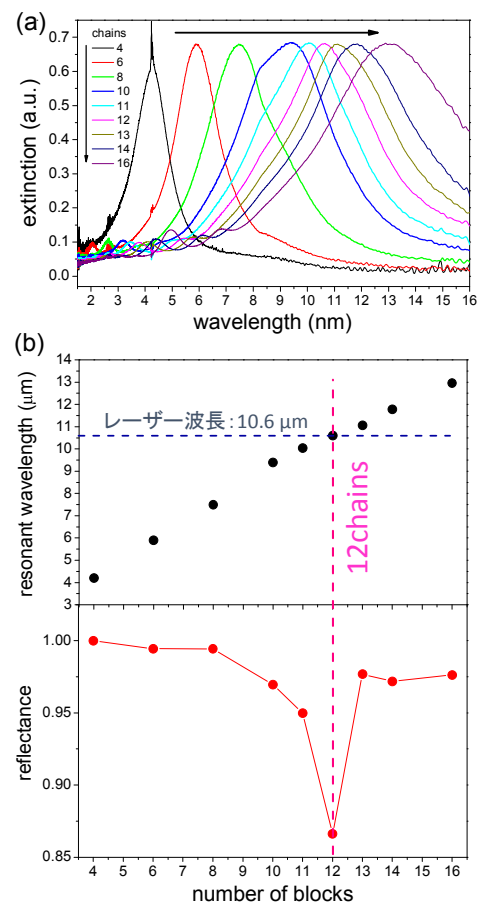


図 5 (a) さまざまなチェーン数の金ナノチェーン構造のプラズモン共鳴スペクトル、(b) 共鳴極大波長のブロック数依存性、およびプローブ光反射率のブロック数依存性

長とよく一致した 12 個連結したナノギャップチェーン構造において反射率が顕著に減少しており、波長選択制が高いことが明らかになった。

3. 今後の展開

本研究において明らかにした遠赤外・テラヘルツ光によるポリアクリルアミドゲルの体積相転移誘起という新しい光機能と、本原理に基づいて市販の可視 CCD カメラにより遠赤外・テラヘルツ光をイメージングする技術の創発を組み合わせることにより構築する光ナノシステムを最適化し、室温で高速に動作する赤外バイオイメージングカメラ、およびセキュリティーカメラの開発を目指す。特に、企業と共同で赤外・テラヘルツ帯域の手のひらサイズの分光機能付き多波長カメラを開発することを目標とする。

4. 評価

(1) 自己評価

研究開始当初は、高分子ゲルを用いて赤外・テラヘルツ帯域の光センサーを構築することだけに着目した単なる応用研究の様相が強かったが、センサーとして時間応答性や波長選択制などを追及していく過程で、当初予定していなかった光によりポリアクリルアミドゲルの体積相転移が誘起されることを初めて明らかにすることに成功した。また、研究提案書に提案したとおり、ナノギャップ中に遠赤外・テラヘルツ光を局在化させると急峻な光の電場勾配が生じ、オプティカルトラッピングが誘起されることを世界にさがけて明らかにすることに成功したこと、そして、カナダの研究グループと共同でテラヘルツ帯域の光アンテナ構造の分光特性についても明らかにしたことにより、提案書の研究項目をすべて達成することに成功した。さらに、本原理を利用して赤外・テラヘルツ帯域のカメラを市販の可視 CCD カメラを用いて構築できることを明らかにし、基礎・応用の両面において当初の研究計画を凌駕した研究成果を上げること成功したことも含めて、高い自己評価とする。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究は、**A** 遠赤外波長域・テラヘルツ帯域における電磁波を波長選択的に捕集し、ナノメートルの空間領域に閉じ込めることが可能なナノギャップを有する金ナノチェーンを作製し、**B** このナノギャップ金属構造がもたらす入射光電場強度の $\sim 10^6$ 倍に及ぶ光電場増強によって生じる急峻な電場勾配を利用して、プラズモン放射圧によって局所的な高分子ゲルの体積相転移を誘起し、**C** 赤外・テラヘルツ光を検出する新しい原理で動作する光ナノシステムを構築することを目的としている。**A** では、シリコン基板上に電子線リソグラフィ/リフトオフにより、数 nm \sim 20 nm のボトルネック幅を有する金ナノチェーンを作製し、その光学的な性質を明らかにするとともに、赤外波長域に局在表面プラズモン共鳴を有する金ナノチェーンの分光特性を明らかにした。**B** では、プラズモンが励起されない条件では、ポリアクリルアミドの体積相転移は誘起されないのに対して、遠赤外光照射でプラズモンが励起される条件では、高分子ゲルの体積相転移が観測されることを見出した。

遠赤外・テラヘルツ光によるポリアクリルアミドゲルの体積相転移誘起原理に基づいてCで遠赤外・テラヘルツ光をイメージングする技術により光ナノシステムの開発を試みた。これらの成果は、他の追従を許さない極めて高い研究水準であり、特許出願の成果とともに高く評価される。プラズモンでゲルの体積収縮が起こることそれ自身特異で興味深い現象であるが、その原因については光圧力によるというものの、機構はまだ十分解明されたとは言えず今後の成果を待ちたい。今後、室温で高速に動作する赤外バイオイメージングカメラおよびセキュリティーカメラ等開発をも目指すということであり、その応用成果も期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy, *Light: Science & Applications*, 2013, 2, e118.
 2. Y. Teng, K. Ueno, X. Shi, D. Aoyo, J. Qiu, H. Misawa, Surface plasmon-enhanced molecular fluorescence induced by gold nanostructures, *Ann. der Physik*, 2012, 524, 11, 733-740.
 3. B. Wu, K. Ueno, Y. Yokota, K. Sun, H. Zeng, H. Misawa, Enhancement of a two-photon-induced reaction in solution using light-harvesting gold nanodimer structures, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 1443-1447.
 4. Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, Near-infrared plasmon-assisted water oxidation, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 1248-1252.
 5. K. Ueno, S. Takabatake, K. Onishi, H. Itoh, Y. Nishijima, H. Misawa, Homogeneous nano-patterning using plasmon assisted photolithography, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99, 1, 011107-1-3.
- その他 26 報

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 4 件

1.

発 明 者: 上野貢生、三澤弘明

発明の名称: フォトレジストパターンの作成方法

出 願 人: 北海道大学

出 願 日: 2012/8/6

出 願 番 号: 2012-503013

2.

発 明 者: 三澤弘明、上野貢生、小竹勇己

発明の名称: 光電変換装置及び光電変換装置の製造方法

出 願 人: 北海道大学

出 願 日: 2012/9/6 (非公開希望)

出 願 番 号 : 2012-196315

3.

発明者: 三澤弘明、上野貢生、小竹勇己
発明の名称: 光電変換装置及び光電変換装置の製造方法
出願人: 北海道大学
出願日: 2013/3/5 (非公開希望)
出願番号: 2013-042858

4.

発明者: 三澤弘明、上野貢生、Yuqing Zhong
発明の名称: 水素発生装置及び水素発生方法
出願人: 北海道大学
出願日: 2013/3/5 (非公開希望)
出願番号: 2013-042860

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- | |
|--|
| 1. K. Ueno, Surface plasmon-assisted nanolithography with nanometric accuracy, SPIE Photonic West 2012, 8243-15, The Moscone Center San Francisco, USA, January (2012).
この他招待講演(国際): 14 件(国内): 19 件 |
| 2. 上野貢生、伊藤弘子、中野和佳子、野澤翔、三澤弘明、ナノギャップ金チェーン構造を用いた遠赤外光照射によるプラズモン放射圧の誘起、2013 年光化学討論会、3B05、愛媛大学、9 月(2013). |
| 3. 上野 貢生, 制御された金属ナノ構造による光増強場の創製と化学反応への応用、第 60 回日本化学会進歩賞、受賞日 2011 年 3 月 27 日. その他受賞: 1 件 |
| 4. K. Ueno, H. Misawa, Strong photon-molecule coupling fields for chemical reactions, Photochemistry, 39, 228-255 (2011). その他出版物(国際): 4 件 |
| 5. 上野 貢生, 三澤 弘明、プラズモニクスと光化学反応、応用物理, 80, 766-771 (2011). その他出版物(国内): 12 件 |
| 6. 上野 貢生、数ナノメートルの加工分解能を有する光リソグラフィ技術の開発に成功、日刊工業新聞、マイナビニュース他多数、2011 年 8 月 29 日 その他の発表: 4 件 |
| 7. プレスリリース 北海道大学 (2011 年 8 月)
「数ナノメートルの加工分解能を有する光リソグラフィ技術の開発に成功」 |