

研究報告書

「メソポーラス材料を基盤とする新規フォトニクス材料の創製」

研究タイプ: 通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 村井 俊介

1. 研究のねらい

本研究では、表面プラズモンポラリトン (Surface Plasmon Polariton, SPP) を高効率に励起する構造を設計・作製し、構造表面に高密度に発生する SPP を用いた省エネルギー・高効率な分光学・光化学を展開することをねらいとした。特に有望な構造として、①光の波長スケール(数百ナノメートル)および②メソスケール(数ナノ～数十ナノメートル)の周期を有する金属構造体をターゲットとし、光機能のデモンストレーションとして特異な発光の増強と表面増強 Raman 散乱の実現を目指す。

金属ナノ粒子は光を強く散乱・吸収する材料として古くから利用・研究されてきた。また、粒子の集合状態に応じて光学応答を変えることもコロイド科学の成果としてよく知られた事実である。特に近年、微細加工および計算技術の進歩によりナノ構造を設計・作製することができるようになり、金属ナノ構造の SPP 特性と光機能性の科学的研究が非常にアクティブである。

図 1 は半径 100 nm で無限の長さを持つ金ナノロッドを周期配列させたときのロッド一本あたりの SPP 強度のシミュレーション結果である。ロッド同士の距離に応じて SPP 強度が変化し、2つの領域で極大値を取ることがわかる。

領域 I(光回折領域): 光の波長ほどの周期で極大を示す。この周期は、ちょうど面内への光回折(レイリーアノマリ)と SPP の波長がオーバーラップする領域であり、光回折が放射結合をアシストする。

領域 II(ナノギャップ領域): ロッド間距離が非常に近くなるにつれて、SPP 強度が増大する。これは、隣接するロッドに励起される SPP が照射光を介して結合するためであり、結合に伴いロッド間のギャップに電場が集中する。

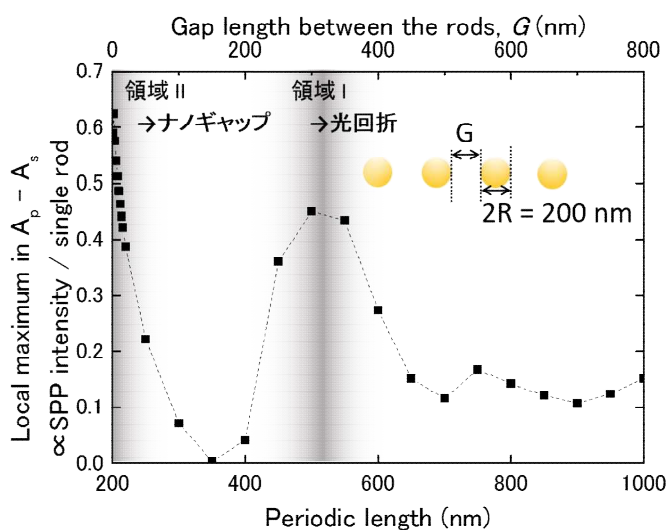


Fig. 1: 半径 100 nm・長さ無限大の金ロッドを周期配列させた系の、ロッドあたりの SPP 吸収強度のシミュレーション結果。金ロッドがギャップ距離 G の間隔で周期的に並んだ 3 次元モデルを作製し、平面波が垂直入射した時の反射・透過・吸収をシミュレートした (COMSOL Multiphysics)。得られた光吸収スペクトルに対し、p 偏光での吸収から s 偏光での吸収を差し引くことで金の内部遷移の寄与を排除し、SPP 励起による吸収強度を見積り、極大値を周期の関数としてプロットした。

本研究では、光との相互作用が強いこの 2 つの領域の構造を設計・作製し、特異な光機能を引き出すことを試みた。

光の波長程度の周期で金属ナノ粒子を配列したアレイ構造では、アレイが回折格子として機能し、アレイ面内に光回折が起こる。回折光を介し個々の金属ナノ粒子上の SPP が共振し、個々の足し合わせを上回る強力な分極が励起される。本研究では電子線描画、ナノインプリントと反応性イオンエッチングを組み合わせた最先端のトップダウン技術で金属の光回折プラズモニックアレイを作製し、その SPP 特性を評価した。加えて、プラズモニクスに元素戦略の概念を持ち込み、従来の金や銀に替わる可視領域で動作するプラズモニック材料として窒化チタンに着目し、そのアレイ化技術を確立した。

これに対し、ナノ粒子が近接するまで周期を小さくすると、光回折を介さなくても隣接する SPP が結合する。特に粒子サイズが光の波長よりも十分小さい場合、隣接する粒子の SPP が入射光に共鳴し位相を揃えて共振することが期待される。本研究ではこの直感的な予測を計算にて裏付けるとともに、金属ナノ細線がメソスケールの周期で一軸に配向したメソグレーティング構造を設計・作製した。単一のナノ細線ではなく、複数の細線が密に一軸配向したこのような構造を光回折プラズモニックアレイ作製で使用したトップダウン手法で作製することは困難である。そこでメソグレーティング構造を大面積に作製するために高配向性メソポーラスシリカの特異なメソスケール構造に着目した。高配向性メソポーラスシリカは、直径 10 nm の細孔が一軸配向して自己組織化した特異な構造を有し、メソ周期を持つ金属構造を大面積で一括して作製する唯一の手法である。本研究ではメソポーラスシリカ表面の特異な周期凹凸構造を利用して金ナノロッドが周期配列したメソグレーティング構造を作製し、その SPP 特性を検証した。

発展的課題として、トップダウン手法で作製した光回折プラズモニックアレイとメソポーラスシリカを組み合わせることで、2 つのスケールで周期が混在する階層的プラズモニック構造を作製し、SPP 特性を評価した。

2. 研究成果

(1) 概要

光の波長スケール(数百ナノメートル)およびメソスケール(数ナノ～数十ナノメートル)の周期を有する金属構造体を新規に設計・作製した。光と強く相互作用する両領域に特徴的な現象をあぶりだすために特に次の3つのプラズモニック構造の作製・評価を行った。

A. 光回折プラズモニックアレイ

B プラズモニックメソグレーティング

C. 階層的プラズモニックアレイ

A. 光回折プラズモニックアレイ

本サブテーマでは、金属ナノ粒子を光の波長周期で配列したプラズモニックアレイに着目した。この構造は、光回折を介して強い放射結合が誘起できる特異なナノ構造である。光回折が波長と入射角度(方向)に大きく依存するので、特定の波長・方向に対して特異的に相互作用が強くなる。アレイのこの性質を利用して蛍光体からの指向性ある発光増強を実現した。アレイを構成する金属Alナノピラーの形状を最適化することで蛍光の放出量・配光性を向上させるとともに、青色レーザー光と蛍光との混色を制御することで、白色光として取り出すことに成功した。この成果は、次世代の指向性白色光源の創成に向けて重要である[論文リスト 1, 2]。

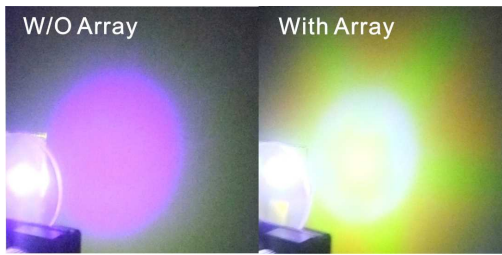


Fig. 2: 光回折プラズモニックアレイによる発光増強。蛍光板からは青色励起光の透過が支配的であるのに対し(左)、プラズモニックアレイを表面につけることで発光が大幅に増強され、擬似白色光が生成する(右)。

B. プラズモニックメソグレーティング

本サブテーマでは、無限の長さを持つ金ナノロッドが 1 次元周期配列したメソグレーティング構造に注目した。計算機シミュレーションにより当初の直感的な予測どおり、ロッド直径およびロッド間距離が波長に比べ十分小さいとき、個々のロッドに励起される SPP が共鳴し個々の足し合わせよりも大きな光学応答が生じることが分かった。

計算結果を実証するために、高配向メソポーラスシリカ薄膜表面への斜め蒸着により、金ナノロッドのメソグレーティング構造を作製した。基板冷却による金原子拡散の抑制、また蒸着角度と蒸着速度の二つのパラメータ制御による拡散の制御を通じ、設計に近い、10~20 nm の周期性を有する金ロッドメソグレーティング構造を得ることに成功した。このメソ周期プラズモニックアレイに密かつ均一にホットスポットが存在することを表面増強 Raman 測定にて実証した[6, 8]。

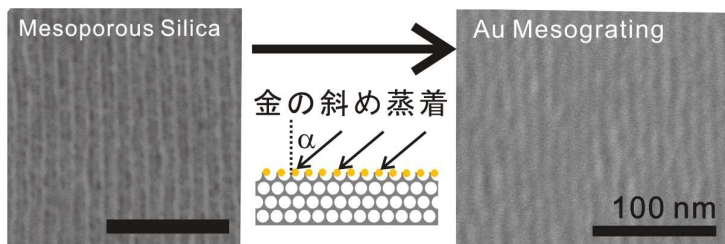


Fig. 3: 高配向性メソポーラスシリカを基板とした周期 10 nm のプラズモニックメソグレーティングの作製。電子線描画法では到達できない細かさの周期構造を、界面活性剤の自己集合構造により作製し、その上に金を斜めから堆積させることで目的構造を得た。

C. 階層的プラズモニックアレイ

階層的構造作製の試みとして、アルミニウムナノ粒子を周期 400 nm で並べた光回折プラズモニックアレイ上にメソポーラスシリカ薄膜を積層させ、メソ孔内の界面活性剤を除去することで、アクセス可能なオープンポアを有する薄膜とした。界面活性剤除去前後での光透過率測定とシミュレーションから、アレイ上の薄膜の屈折率の変化で、薄膜内に閉じ込められる光の波長と膜中におけるエネルギー分布を制御できることが示された。今後メソポーラスシリカに分子選択的な取り込み能力を付与することで、高効率な分子センサー開発につながる結果である[5]。

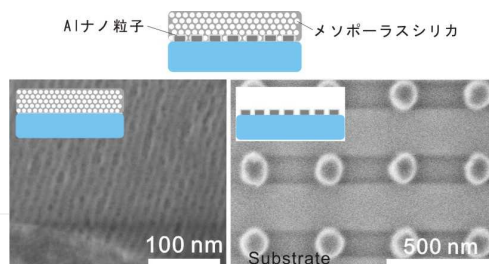


Fig. 4: (上)階層的プラズモニックアレイの断面イラスト。外部からアクセス可能なメソポーラスシリカ膜をアレイ上に積層することで、メソ孔内に取込む分子により共鳴波長(=色)が変わる。(左)高配向性メソポーラスシリカ(右)Al ナノ粒子周期アレイ。

(2) 詳細

A. 光回折プラズモニクアレイ

A-1 発光制御

光回折プラズモニクアレイに光が照射されると、面内への光回折により隣接する粒子の SPP 同士が共鳴振動する現象が起こる。これを協同プラズモニクモードと呼び、個々の SPP の足し合わせに比べて大きな光学応答を示す。個々の SPP が粒子に局在するのに対し、協同プラズモニクモードはその強い放射結合に起因して面内に広がった特異な光エネルギー分布を有する。他の金属ナノ構造には見られない、この際立った特徴を利用し、表面増強 Raman 散乱、発光の増強、太陽電池の高効率化、センシングの研究がなされている。

金属ナノ構造を利用した発光強度を上げる試みはこれまで数多くあるが、それらのほぼすべてが量子収率の低い、いわゆる光らない発光体に対するものであった。量子収率の高い、光る発光体を金属ナノ構造と組み合わせると、逆に量子収率が下がり、発光強度が落ちてしまう。これは金属の導入により、励起された発光体から金属へのエネルギー散逸という失活パスが生じるためである。

これに対して、協同プラズモニクモードは、図 5 で示した通り金属から空間的に離れた場所にエネルギーが集中するため、金属へのエネルギー散逸を避けつつ発光強度を増すことができ、量子収率の高く実用的な発光体に対しても有効に働く点が他の金属構造との際立った違いである[2]。

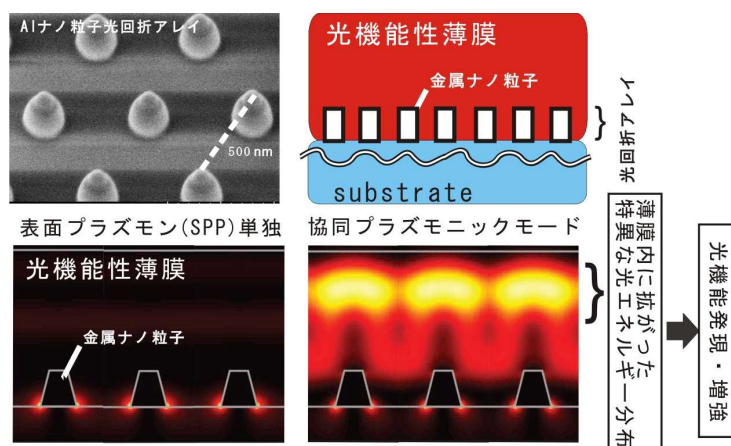


Fig. 5: 光回折アレイを用いた研究の概念図。(左上) Al ナノ粒子光回折アレイ。(右上) 試料の断面イラスト。(下) 光エネルギー分布のシミュレーション。(左下) SPP 単独 (右下) 協同プラズモニクモード (= 表面プラズモンと光回折の同時励起)

これまで光回折プラズモニクアレイを用いた発光増強の研究は、発光層が数百ナノメートル程度と薄く照明などへの応用には絶対的な光量が不足していた。その意味で、ナノフォトニクス の範疇での研究にとどまっていた。本サブテーマでは、照明応用が可能な厚さを持った蛍光体に光回折アレイを取り付けることで、この範疇を飛び越え、十分な光量を得ることを目的とした。

図 6(右)に Al ピラーからなる三角格子を作製した蛍光板 (厚さ 200 μm) からの蛍光スペクトルを示す。リファレンスとした Al ピラーの無い蛍光板に比べ、はるかに強い蛍光強度を示すことが分かる。200 μm もの厚さをもつ蛍光板からの発光が、高さわずか数百ナノメートルの Al ピラーアレイにより増強されることはナノフォトニクスの常識を逸脱した驚くべき結果である。また発光は光回折の方向依存性を反映した指向性を示した。さらに励起に用いた青色レーザーと黄色蛍光との混色を制御し、白色光として取り出すことに成功した。本成果は、青色光の黄色蛍光への高効率変換と、ミラーやレンズなどの光学系を用いなくても蛍光に指向性を付与し指向性擬似白色光源を作製した最初の例である。現在は青色 LED と蛍光体の組み合わせに

よる白色LEDが普及しているが、青色レーザーダイオードを用いた高出力の次世代白色光源開発に向けて重要な結果である。

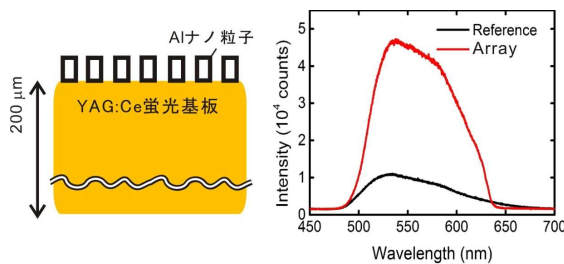


Fig. 6: (左)試料の断面イラスト。(右)典型的な発光スペクトル。Al ナノ粒子周期アレイを表面につけることで発光強度が大幅に増加する。640nm 付近のディップは光回折条件と一致する。

A-2 導電性窒化物による光回折プラズモニックアレイ

可視領域では現状、金や銀などの貴金属がプラズモニック材料として主に利用されている。これらは良好なプラズモニック特性を示す一方、耐熱性・加工性が悪いため、Si や酸化物などのフォトニクス材料と組み合わせる際の柔軟性に欠ける。これがプラズモニクスの応用・実用化に対する大きな壁となっている。本サブテーマでは、上記の課題を解決するために導電性窒化物を用いる。導電性窒化物は貴金属に比べ安価かつ地表に豊富に存在する元素からなり、元素戦略の観点からも重要である。導電性窒化物の大きな特徴がその高い耐熱性および加工性にある。この特徴を活かし、導電性窒化物(窒化チタン)を半導体プロセスを用いたナノ加工により光回折プラズモニックアレイ化し、可視領域で SPP 共鳴を示すことを実証した。これは、窒化チタンが可視域で利用可能な、実用的なプラズモニック材料であることを示す重要な知見である[1]。

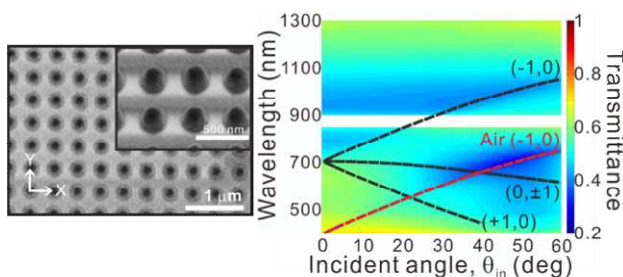


Fig. 7:(左)窒化チタンアレイの SEM 像(右)窒化チタンアレイの光透過率。青色部分が表面プラズモン共鳴により透過率が下がっている部分。可視領域に共鳴があることがわかる[1]。

B. プラズモニックメソグレーティング

B-1 計算機シミュレーション

モデルとして無限の長さを持つ金ナノロッドが 1 次元周期配列したメソグレーティング構造を作製した。ロッド直径およびロッド間距離が波長に比べ十分小さいとき、個々のロッドに励起される SPP が共鳴することで、個々の足し合わせよりも大きな光学応答が生じることが分かった(図 8)。また計算結果より、共鳴はロッド間距離が短いほど強いわけではなく、最適距離があることが予測された。これらの知見は、従来の有効媒質近似では予見できない、金属ナノロッドを光の波長より 1 桁小さい周期で並べたときに発現する光学特性である。

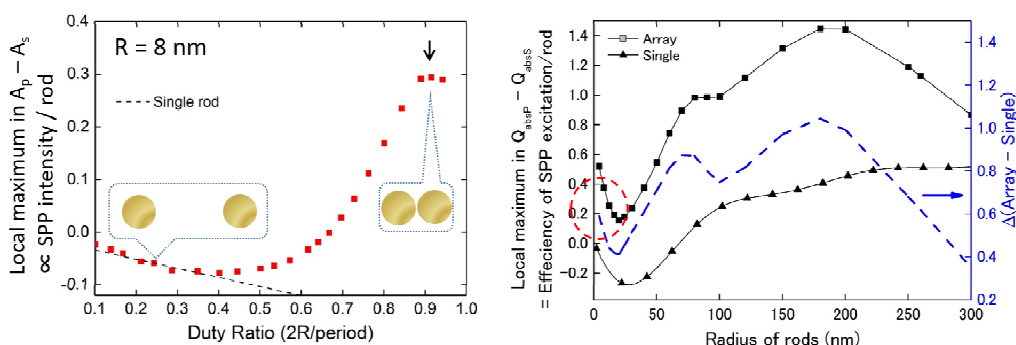


Fig. 8: (左) 半径 $R = 8 \text{ nm}$ の金ロッドが並んだときのロッド当たりの SPP 強度を周期 ($=2R + \text{ロッド間距離 } G$) に対する直径の比、デューティ比 ($=2R/(2R+G)$) でプロットした。点線は単ロッドの場合を表す。周期が小さくなることで Radiative coupling により単ロッドの場合よりも大きくなり、極値をとる。(右) それぞれの R における極値を SPP の励起効率に換算したプロット。右軸にアレイと単ロッドの励起効率の差を示す。予想したとおり、 R が小さいときに励起効率の増大が現れる。

B-2 高配向メソポーラスシリカ薄膜表面を用いた構造作製と光学特性

斜め蒸着の基板となる、高配向メソポーラスシリカ薄膜の作製および表面に凹凸が露出した、“メソグレーティング表面”を安定的に得る技術を習得した後、電子線ビーム蒸着により金を斜め蒸着し、金ナノロッドのメソグレーティング構造を作製した。基板冷却による金原子の表面拡散の抑制、また蒸着角度と蒸着速度の二つのパラメータ制御による拡散の制御を通じて、金を基板の凹凸に沿って成長させ、 $10 \sim 20 \text{ nm}$ の周期性を有する金ロッドメソグレーティング構造を得ることに成功した[6, 8]。

この構造の光機能性のデモンストレーションとして Raman 散乱測定を行い、励起の偏光方位に敏感に応答する表面増強 Raman 測定ができることを実証した(図 9)。メソポーラスシリカを基板としたプラズモニックメソグレーティングは、面内に一様に増強電場 (= ホットスポット) が広がっているのが特徴である。他方、SPP を利用した Raman 分光などプラズモニック光学の分野は、ナノ粒子を基板上にランダムに分散させ、偶然生成したホットスポットにある分子からの信号をピックアップして解析する手法で進んできた。本サブテーマで開発した構造は、その一様なホットスポット特徴を活かして、Raman 散乱をはじめとする光学測定の高再現性を実現し、プラズモニック構造の関わる分光分野の発展に寄与できると考えられる。

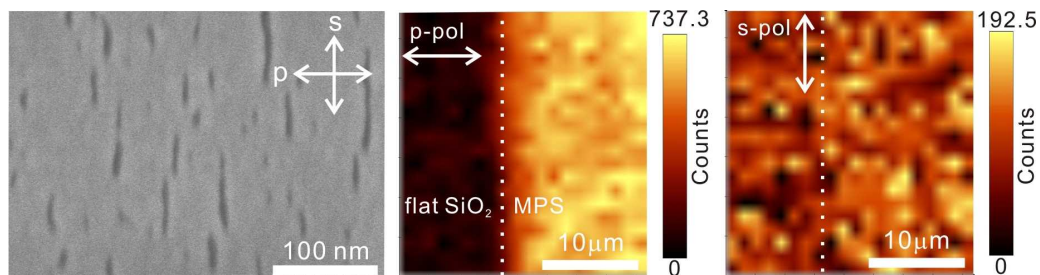


Fig. 9: プラズモニックメソグレーティングの表面増強 Raman シグナルの空間マッピング。(左) SEM 像(中央)p偏光(光電場振動がナノロッドに直交)(右)s 偏光。両者のカウントのスケールの違いに注意[6]。

C. 階層的プラズモニック構造

C-1 階層的プラズモニック構造作製と光学特性

Al ナノ粒子を周期 400 nm で並べた光回折プラズモニックアレイ上に高配向性メソポーラスシリカ薄膜を積層させた。作製時にテンプレートとして働く界面活性剤を孔内から除去することで、アクセス可能なオープンポアを有する薄膜とすることに成功した(図 10)。界面活性剤除去前後での光透過率測定とシミュレーションから、アレイ上の薄膜の屈折率の変化で、薄膜に閉じ込められる光の波長 (= 色) と膜中におけるエネルギー分布を制御できることを明らかにした。今後メソポーラスシリカに分子選択的な取り込み能力を付与することで、高効率な分子センサー開発につながる結果である[5]。

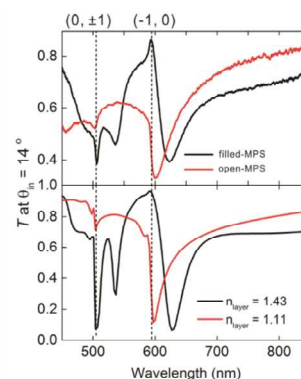
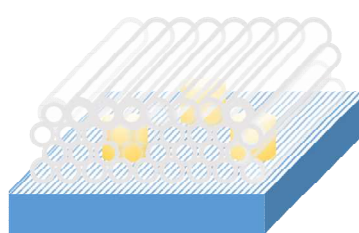
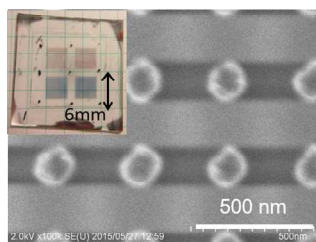


Fig. 10: 階層的プラズモニック構造(左)光回折プラズモニックアレイの SEM 像。挿入図は光学写真。(中)階層的プラズモニック構造のイラスト。光回折プラズモニックアレイの上に配向したメソポーラスシリカが積層している。(右)階層的プラズモニック構造の光透過率。メソ孔が界面活性剤で埋まっている場合(黒線)と空気の場合(赤)で大きく透過率の違いがみられる。上が実験値、下がシミュレーション結果[5]。

3. 今後の展開

当初のシナリオで描かれた、桁違いの光機能の実証をさらに進める。光回折プラズモニックグレーティングにおいてはナノフォトニクス常識を逸脱した厚さの蛍光体からの発光増強機構の解明を行う。プラズモニックメソグレーティングにおいては、その周期性が SPP 強度に与える本質的な影響を局所励起技法を駆使して調べる。これはメソポーラスシリカに代表される自己組織化構造のプラズモニック材料としてのポテンシャルを見極めるうえで極めて重要である。階層的プラズモニック構造では、メソポーラスシリカのオープンポアに選択的な分子取込み能を付与し、高性能なセンサーを実現することを目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

光回折プラズモニックアレイでは、短期間で電子線描画、反応性イオンエッチング、ナノインプリントなど最先端のトップダウンナノ加工技術を短期間で習得するとともに、ナノフォトニクスの範疇を超える発光増強という、当初の予想を上回る結果が得られた。研究費の使い方を含む研究マネジメントが適切であったと考えている。また、プラズモニックメソグレーティングでは、光の波長より小さな周期構造は効率よい SPP 励起を可能にし、高配向メソポーラスシリカ薄膜は実際に構造を大面積に作製する優れた基板となる、という採択当初の構想は正しく、それを裏付ける計算・実験結果が得られた。実験結果が周期の完全性にどれだけ影響されるかは本質的な問題であるが、そのための実証実験が現在進行中である。採択時点では有していなかった、本課題に適用できる高配向性メソポーラスシリカ作製技術を研究総括や領域 AD、さらにさきがけ研究者との議論を通して完成させ、短期間に複数の論文発表に繋げることができた。階層的プラズモニック構造では、メソスケールの構造体の作製段階において、研究期間の前半ではトライアンドエラーを繰り返し、苦戦を強いられていたが、最終的に作製手法を確立し、光機能発現の検証に繋げることができた。

(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。)

(研究総括)

研究初期において研究者にとって新規な材料、新規なプロセスだったため相当な苦労があったと思いますが、最終的にコンセプトの実証に繋がるデータが得られ始めています。加えて、ナノ粒子アレイ構造による方向性を有する高効率光取り出し技術はインパクトの高い成果に繋がる可能性を秘めています。一方、本課題の目的の一つであったトップダウンによるナノ周期構造材料を利用する光機能発現の可能性、メソスケールの局所加熱の成果については今一步の感があります。少し回り道になりましたが今後の研究の出発点となる原石がいくつか見い出せています。

試料調製上の失敗を繰り返す期間が長く、研究計画に影響があったように感じます。早い段階で、コンセプトの実証を行うのに最も近道の検討と並行して、よりインパクトの大きな自己組織化材料に関するモノ作りの研究を進めることも必要だったように思います。研究段階での枠組みを超えた日常的な知見の交流やさがりかけで構築したネットワークを活用した積極的な共同研究等の推進、展開を期待しています。

コンセプトが実証された後は、それを作りこむ技術さえ確立されれば社会に出ていく技術になると思います。方向性を有する高効率光取り出しは省エネ等につながる社会的インパクトの高いものなので、波及効果も大きいことが期待されます。実際の社会実装では、低コスト、製品安定性を含め、競合技術に対する優位性が問われます。現時点では実用化に向けた研究に特化せず、この材料の可能性を基礎的な視点で掘り下げることが必要だと思います。

困難な課題との戦いで突破する力を身に付け、一皮むけて大きく成長されたと思います。しかしながら、メタマテリアル研究者の中で目立つ飛躍があったかという点、まだ十分ではなかったように思います。チャレンジ精神と突破力は十分なのでさがりかけを出発点として更なる飛躍を期待しています。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. R. Kamakura, S. Murai, S. Ishii, T. Nagao, K. Fujita, and K. Tanaka, "Plasmonic-photonic hybrid modes excited on titanium nitride nanoparticle array in the visible region" *ACS Photonics*, Article ASAP (2017).
2. S. Murai, M. Saito, H. Sakamoto, M. Yamamoto, R. Kamakura, T. Nakanishi, K. Fujita, M. A. Verschuuren, Y. Hasegawa, and K. Tanaka, "Directional Outcoupling of Photoluminescence from Eu(III)-complex Thin Films by Plasmonic Array", *APL Photonics*, **2**, 026104 (2017)
3. S. Murai, R. Kamakura, K. Fujita, Y. Daido and K. Tanaka, "Preparation of Nb-doped Anatase Type TiO₂ Epitaxial Thin Films and Excitation of Surface Plasmon Polaritons" *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **64**, (2017) 23-27

4. M. Saito, S. Murai, H. Sakamoto, M. Yamamoto, R. Kamakura, T. Nakanishi, K. Fujita, Y. Hasegawa and K. Tanaka, “Effect of Cylinder Height on Directional Photoluminescence from Highly Luminous Thin Films on Periodic Plasmonic Arrays”, *MRS Advances*, (2017) DOI :<https://doi.org/10.1557/adv.2017.149>
5. S. Murai, H. Sakamoto, K. Fujita, and K. Tanaka “Mesoporous silica layer on plasmonic array: light trapping in a layer with a variable index of refraction”, *Optical Materials Express*, **6**, 2736–2744 (2016)
6. S. Murai, S. Uno, R. Kamakura, S. Ishii, T. Nagao, K. Fujita, and K. Tanaka “Plasmonic mesostructures with aligned hotspots on highly oriented mesoporous silica films”, *Optical Materials Express*, **6**, 2824–2833 (2016)
7. S. Murai, Y. Daido, Ryosuke Kamakura, Koji Fujita, and Katsuhisa Tanaka, “Excitation of Surface Plasmon Polaritons on Titanium Nitride Thin Films through Energy Transfer from Dye Molecules”, *Proceedings of the 16th International Conference on Nanotechnology*, (2016) 59–62
8. S. Murai, S. Uno, R. Kamakura, K. Fujita, K. Tanaka “Plasmonic Mesostructures Prepared by Oriented Mesoporous Materials as a template”, *ECS Transactions*, **69** (2015) 117–121

(2)特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.

発 明 者: 村井 俊介

発明の名称: 新規な回折格子基板及びナノギャップ基板

出 願 人: 京都大学

出 願 日: 2014/12/25

出 願 番 号: 特願 2014-261739

(3)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. 日本セラミックス協会 平成 28 年度倉田元治賞(2017 年 6 月 2 日)
2. 月刊 OPTRONICS No.8, “プラズモニクメソグレーティングの作製～波長より 1 桁小さなものづくり”(2016 年 8 月)
3. 田中貴金属記念財団・貴金属に関わる研究助成・MMS賞”貴金属ナノ粒子アレイ構造に励起される協同プラズモニクモードによる発光制御”(2016 年 3 月 31 日)
4. 2013JCerSJ 優秀論文賞受賞論文: “Anisotropic growth of zinc oxide pillars on silver nanoparticles by oblique angle deposition”, S. Murai, T. Matoba, C. T. Nelson, T. Komine, K. Fujita, X. Pan, K. Tanaka, J. Ceram. Soc. Jpn, 121 (2013) p.710–713. (2014 年 6 月 6 日)
5. 日本セラミックス協会 進歩賞ナノマイクロ構造制御によるセラミックス材料への光機能性付与(2013 年 11 月 28 日)