

学位論文

Semi-shell 構造の配向制御にかかる
光学的観測技術の開発

2024 年 3 月

徳島大学大学院

システム創生工学専攻 光システム工学コース

渡辺 智貴

目次

序章.....	1
本研究の背景・目的.....	1
論文の構成.....	3
第1章 <i>メタマテリアルの概要</i>	5
1-1 メタマテリアル.....	5
1-2 負屈折率材料.....	7
1-3 分割リング共振器の動作原理.....	10
1-4 分割リング共振器の作製技術.....	12
1-4-1 電子線リソグラフィ.....	12
1-4-2 ナノインプリントリソグラフィ.....	13
1-4-3 光ナノインプリントリソグラフィ.....	14
1-4-4 微小球リソグラフィ.....	15
1-5 2次元メタマテリアル（メタサーフェス）の研究動向.....	16
1-5-1 マイクロ波領域.....	17
1-5-2 テラヘルツ波領域.....	17
1-5-3 光領域（可視-近赤外域）.....	18
1-6 3次元メタマテリアル（バルクメタマテリアル）の研究動向.....	19
1-6-1 マイクロ波領域.....	19
1-6-2 テラヘルツ波領域.....	19
1-6-3 光領域（可視-近赤外域）.....	20
1-7 プラズモニックナノ構造.....	21
第2章 <i>配向制御技術</i>	23
2-1 配向制御技術について.....	23
2-2 自己組織化単分子膜.....	23
2-3 自己組織化単分子膜の形成手法.....	24
第3章 <i>Semi-shell 構造の作製手法</i>	27
3-1 静電吸着法.....	27
3-2 蒸着およびアルゴンイオンミリング.....	29
3-3 超音波振動による Semi-shell 構造の基板からの取り出し.....	31

3-4 遠心分離を用いた Semi-shell 分散液の作製.....	32
第 4 章 <i>Kretschmann</i> 配置を利用した <i>Semi-shell</i> 構造の光学的配置の決定	35
4-1 <i>Kretschmann</i> 配置を利用した光学系.....	35
4-2 実験結果および考察.....	38
4-3 まとめ.....	42
第 5 章 <i>SAMs</i> による <i>Semi-shell</i> 構造の配置方向に対する影響.....	43
5-1 自己組織化単分子膜の検証.....	43
5-1-1 接触角測定.....	44
5-1-2 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定.....	45
5-1-3 <i>SAMs</i> 形成溶液及び水分散液中の pH 変化による金ナノ粒子の吸着.....	47
5-2 Half-Shell 構造の向き制御における <i>SAMs</i> の効果の検証実験.....	48
5-4 <i>Semi-shell</i> 構造の向き制御における <i>SAMs</i> の効果の検証実験.....	52
5-3 まとめ.....	55
第 6 章 結論.....	57
参考文献.....	59
研究業績リスト.....	67
謝辞.....	69
付録 A.....	71

序章

本研究の背景・目的

光の技術は、通信、エネルギー、医学分野など幅広く活用されている。光技術で重要な、光の透過・反射・屈折や、伝搬に関して、自然界の材料を用いている限り制限がある。例えば、エネルギー分野には太陽光発電技術があるが、太陽光を 100%吸収できるような材料を実現することは大変難しい。また、自然界の材料の屈折率は“正の値”を持つという制限を持っているため、ある決められた方向への屈折しか実現することができない。この制限を打破する材料としてメタマテリアルが注目されている。

メタマテリアルは、電磁波の波長より十分小さいサイズの人工構造物(メタ原子)を単位構造とし、それを大量に集積してできる人工物質である。任意の光応答特性を持つようにデザインされたメタ原子を用いることで、自然界の材料では起こり得ない光学特性を持つ材料を実現することができる。メタマテリアルの有用性は、例えば誘電率のみで制御されていた光学分野に透磁率という新たな自由度を導入できることにある。メタマテリアルは誘電率と同時に透磁率を設定でき、それらによって屈折率を制御することが可能になる。特に注目されたのは誘電率と透磁率の両方を負にすることで、自然界には存在しない負の屈折率媒質を得られることである¹。光応答特性をあらかじめ設計できる人工的光学材料として、フォトニック結晶が知られているが、これは、誘電体周期構造による多重回折の結果生ずる光のバンド構造がその光学特性を決めるのに対し、メタマテリアルでは、単位構造の周期性を利用して有益な光学特性を増強させることはあるが、その光学特性の本質は単位構造体そのものが持っている特性によるものである。

1968年にロシアの物理学者である V.G. Veselago 博士らによって負の屈折率と平面レンズについての理論が発表された¹。そして 2000年、J.B. Pendry 博士らが金属分割リング共振器構造(Split ring resonator: SRR)によって光領域のような高周波帯域で共鳴し、この構造で構成された有効媒質は透磁率制御が可能な材料になりうるというメタマテリアルの概念を提唱した²。その後、2001年に D.R. Smith 博士らのグループでマイクロ波に対して負の屈折率を示すメタマテリアルの開発・検証実験に成功したことを報告した³ことで、それ以来、研究が活発に行われている。負の屈折率媒質を応用すると、超微小な物質でも観察することのできるスーパーレンズ⁴や、隠したい物体の周りを光が迂回していくようなクロウキング技術などが実現できるとされている⁵。近年では負の屈折率媒質以外にも、自然界に存在しない媒質として無反射を示す完全な黒(完全光吸収体)を目指した研究も注目を集めている。これは、太陽エネルギーや光センサー、熱放射体など幅広く応用が期待できるためである。メタマテリアルの設計次第では、それぞれの波長に合わせて無反射を生じさせることができるため、カラーフィルターへの応用⁶や、分子が構造に付着し光吸収条件を乱すことによって分子の赤外スペクトルを高い感度で検出するセンサーに応用できる⁷。

メタマテリアルの研究は当初、光領域よりも波長が長いマイクロ波領域で行われてきた⁸

¹³。これは必要とされる単位構造サイズと単位構造間の間隔が比較的大きく作製が容易なためである。2000年にはマイクロ波領域で負の屈折現象やクローキング現象が実験的に示されている。一方可視光～近赤外光領域では、必要となる構造のサイズと間隔は数 100 nm 以下、構造の最小線幅は 10 nm 程度となり、作製は容易ではない。近年では電子線リソグラフィ法などの半導体ナノ加工技術を利用する知見が蓄積されることで、基板平面上にメタマテリアルを比較的作製しやすくなった。ナノロッド型^{14,15}やフィッシュネット型^{16,17}、ナノホール型^{18,19}、SRR 型などが代表的である。特に SRR 構造は、光の透磁率変化を生じさせるメタ原子として注目されている。これらはリング面が基板に平行な 2 次元方向に対して作製されている。一方で、3 次元方向に対して設計的な自由度を持たせることは大変難しい。重ね合わせ露光を用いてスプリットリングを基板に対して垂直に作製した構造²⁰や、2 光子還元法を用いて 3 次元的に作製する手法²¹もあるが、リング面が基板に垂直な 3 次元的な構造を持つ SRR 構造を大面積に作製するには作製コストや時間的な課題が残る。

我々の研究グループでは、微小球リソグラフィ (Nano Sphere Lithography: NSL)^{22,23}法を用い、三日月型の SRR^{23,24}構造を作製している。その作製の際にマスクとして用いる微小球にリング構造が形成されることに注目した。このリング構造は、幅の異なる非対称リングであることで、相互作用が禁止されているプラズモンモード (磁氣的に励起されるモード^{25,26}やナノワイヤーの伝搬モード²⁷など) と光を結合させることができる²⁸。この構造は、Semi-shell 構造と呼ばれ、プラズモニクナノ構造体として非線形光学効果^{29,30}やバイオセンシング³¹⁻³⁴など多岐にわたる分野で応用されている。我々は、Semi-shell 構造が SRR 構造と同様磁気応答性を示し、メタマテリアルのメタ原子となりうる構造であると捉え、この Semi-shell 構造の作製、及び、Semi-shell 構造を含んだ水分散液の作製に関する研究を行ってきた³⁵。この Semi-shell 水分散液は、さまざまな基板表面に Semi-shell 構造を大面積に塗布することができ、曲面など作製が難しいものに対しても 2 次元メタマテリアルとしての機能を添加可能になると期待される。しかし、単に塗布するだけでは Semi-shell 構造の配置・向きはランダムになってしまうため、メタマテリアルとしての機能を十分に発現させることができなかった。

これに対し、私は自己組織化単分子膜 (Self-assemble monolayers: SAMs)³⁶⁻³⁸による Semi-shell 構造の配向制御、つまり金属と結合しやすい基 (例: チオール基 (-SH)) を末端基にもつ SAMs を用いて、Semi-shell の金属部分と結合させることにより、その構造の向きを制御でき高機能なメタマテリアル作製に利用できると考えた。しかし構造の向きの観測において一般的な手法である高分解能 SEM では、ここで扱う構造が光学的に透明な誘電体基板上に作製され、かつ SAMs は絶縁性の有機膜であることから、電子線照射時に発生するチャージアップなどが原因で Semi-shell 構造が期待通りの向きになっているかどうかすら判定が難しいといった問題があった。また、正確な向きを SEM のような手法で決定するには、様々な角度から観察する必要があり、大変時間がかかる。そのため、より簡便な光学的手法のみで構造の向きを観測できる技術が必要となった。そこで、私は Kretschmann 配置で励起さ

序章

れる伝搬型表面プラズモンを用いて構造の向きを特定する技術を提案する。プラズモンを利用することで、構造の向きの違いに対して敏感に散乱光スペクトルに違いが現れ、それを解析することで光学的手法のみで高精度に向きが判断できると考えた。

本研究は、光学的手法により Semi-shell 構造の向きを特定するための観測技術の確立及び SAMs が Semi-shell 構造の向き制御に与える影響について明らかにすることを目的としている。

論文の構成

第1章は、光メタマテリアルの原理を示した後、SRRの動作原理の説明を行う。さらに、本論文で注目する Semi-shell 構造について紹介し、SRRとの類似点について言及する。第2章は、配向制御に関する研究動向および、本論文で配向制御技術として利用する SAMs について紹介する。第3章は、Semi-shell 構造の作製条件について述べていく。NSL法を用いた Semi-shell 構造の作製、および Semi-shell 構造の基板からの取り外し手法について示す。第4章では、Semi-shell 構造の向きを光学的に計測する手法について述べる。Semi-shell 構造の向き別シミュレーション結果および本研究で提案する光学系によって得られた散乱光スペクトルを示し、それらの比較により向きを推定する。第5章では、実際に SAMs を用いて Semi-shell 構造を配置させ、SAMs が向きに与える影響について調査した結果を述べる。また、Semi-shell 構造だけでなく、より単純な構造である Half-shell 構造を配置させた場合も検証している。最後に第6章を総括とする。

第1章 メタマテリアルの概要

1-1 メタマテリアル

金属などを材料とした波長に比べて十分小さい構造を作製し、そこに生じる得意な光学特性を利用しようとする試みがある。それはメタマテリアルあるいは、メタ物質と呼ばれる^{14,39,40}。適切に設計された金属ナノ構造を用いると光学領域において誘電率だけでなく、透磁率も制御することが可能となる。その一つが、負の屈折である。物質の屈折率 n は比誘電率 ϵ_r 、比透磁率 μ_r を用いて、

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \cdot \sqrt{\mu_r} \quad (1-1)$$

と表せる。図 1-1 に示すように、物質の透磁率 μ_r は可視域(400 nm ~ 780 nm)では 1 である。また、 ϵ_r は真空中で 1、誘電体では正で 2.0~6.8 の値であり、金属では一般に負の値 (-25~0) をとる。そのため、身の回りの物質の屈折率の実部は 0~4 程度となる。 ϵ_r と、 μ_r がいずれの符号も負の場合、屈折率は $n < 0$ の値となる。このような物質は、左手系物質(Left-handed materials: LHM)または負屈折率材料(Negative refractive Index Materials: NIM)とも呼ばれる。

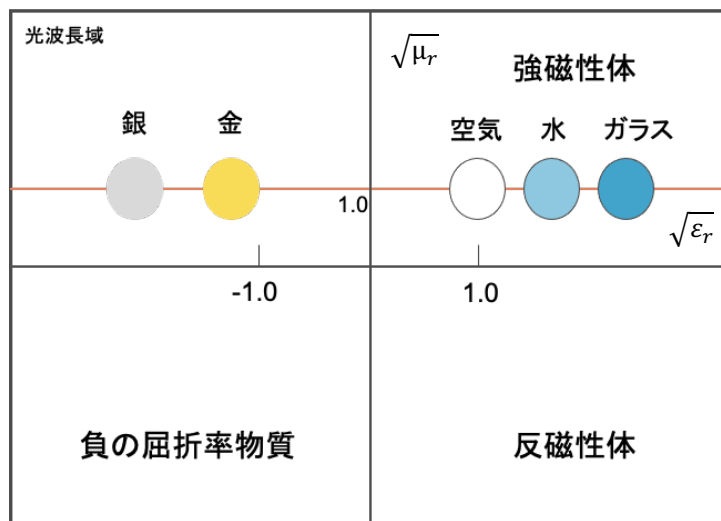


図 1-1 光波長域における物質の比誘電率と比透磁率の関係

既存の物質でも、 μ_r が 1 以外となる要因として、電子の軌道角運動量やスピン角運動量などがある。しかし、波長に比べて十分小さい共振器を流れる電流によっても擬似的に $\mu_r \neq 1$ を実現できる。これは、共振器内の環状に流れる電流により、磁気モーメントが生じることが起因している。このような共振器構造における $\mu(\omega)$ は、角周波数 ω の関数として磁気共振周波数 ω_{m0} の近傍で以下の式で表すことができる。

$$\mu(\omega) = 1 - \frac{\omega_{mp}^2 - \omega_{m0}^2}{\omega^2 - \omega_{m0}^2 + i\Gamma_m \omega} \quad (1-2)$$

ここで、 ω_{mp} は磁気的なプラズマ周波数であり、 Γ_m は磁気的な損失係数である²。共振が強ければ $\mu(\omega)$ の値も負から正まで変化するが、損失も大きくなることに注意しなければならない。また、 $\varepsilon(\omega)$ も同様な共振の形で記述することができる。このような方法で、 $\mu(\omega)$ 、 $\varepsilon(\omega)$ の制御ができれば、負の屈折率の実現だけでなく、巨大屈折率やゼロ屈折率などを実現できるようになる。これらの媒質を光学材料として用いることができれば、新規の光学素子や光学効果が生まれてくることが考えられる。

次に、メタマテリアルと通常物質との関係性について述べる。これまで研究されてきた分子科学上の様々な知見をメタマテリアルに適用できる可能性がある。両者の対応を図1.2に示す。メタマテリアルは、機能という観点から見ると、二つに分けることができる。一つは、構成単位で機能を発現する原子や分子などであり、もう一つは集団として機能を発現する結晶などの物質がある。メタマテリアルにおける共振器構造は一つの構成単位として動作するため、実在する物質中の原子や分子に対応すると考えられる。すなわち、メタ原子・メタ分子と呼ぶことができる。また、フォトニック結晶は波長程度の長さの周期構造により、フォトニックバンドを形成し、その分散関係から特異な光学物性が発現する。そのため、実在の物質では結晶に対応すると考えることができる。負の屈折や光電場の増強効果など同じ光学的機能を保つ場合も多いため、メタマテリアルとフォトニック結晶は類似のものであると誤解されやすいが本質的には別のものである³⁹。

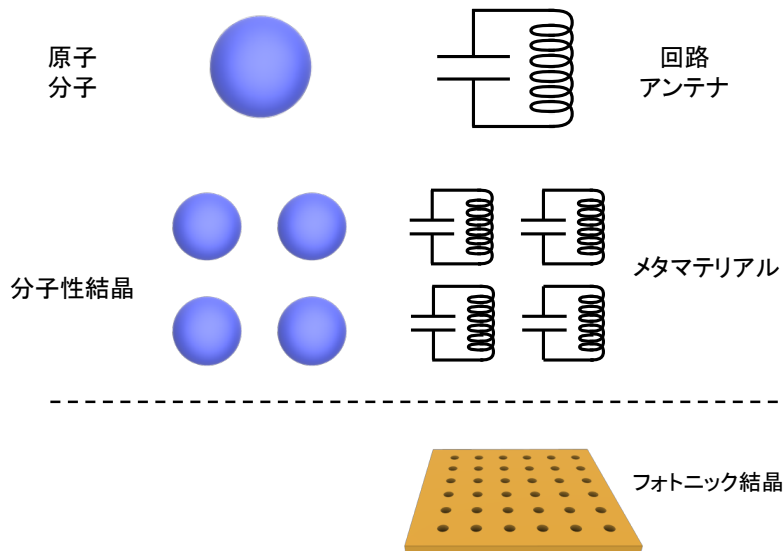


図 1-2 実在の物質とメタマテリアル（メタ原子・分子）の関係性

第1章 メタマテリアルの概要

メタマテリアルの場合、結晶である必要はなく、アモルファス状態であってもよい。さらに液体中や高分子などのマトリクス中に分散した形でも良い。また、外場により共振器の異方性が変化するような状態、すなわち、液晶状態にすることができれば、高性能なディスプレイなどの用途に用いることもできると考えられる。このように、メタマテリアルは、化学や材料科学と深い関連を持つ。

1-2 負屈折率材料

比誘電率と比透磁率の実数部が両方とも負である材料の電磁特性は1960年 Veselago 博士⁴¹によって調べられたが、この材料を現実のものにする可能性が提供されたのは、ごく最近である。いわゆる二重負性材料では、 ϵ と μ の両方が負の実数部を持つ。それぞれ、比誘電率、比透磁率は次のような式で表す。

$$\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1-3)$$

$$\mu_r = \mu' - i\mu'' \quad (1-4)$$

この場合に、一般化した伝搬定数 γ は次のように表すことができる。

$$\gamma = ik_0\sqrt{(\mu' - i\mu'')(\epsilon' - i\epsilon'')} \quad (1.5)$$

ここで、 k_0 は $k_0 = \omega\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$ で与えられる自由空間の伝搬定数である。これを書き換えると、

$$\gamma = ik_0\sqrt{\mu'\epsilon'(1 - i\frac{\mu''}{\mu'})(1 - i\frac{\epsilon''}{\epsilon'})} \quad (1.6)$$

もし、 μ' および ϵ' の両方が負である時を考える。非増幅材料において $\frac{\mu''}{\mu'}$ 、 $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ は必ず正をとる。複素数平面上において γ の位置は、平方根 $\sqrt{\mu'\epsilon'}$ の符号の選び方に依存する。非増幅材料において、 γ は複素平面の第2象限と第3象限にしか存在せず、これには平方根を負にすることが要求される。従って、この材料に対して、屈折率の実数部は負の屈折率 $n = -|\sqrt{\mu'\epsilon'}|$ で与えられる。負の屈折率材料では、インピーダンス $Z = Z_0/(n - jK)$ の実数部も負である。もし平面波が、それぞれ正と負の屈折率 n_1 と n_2 を持つ二つの媒質間の境界面に入射角 θ_1 で入射するならば、屈折角 θ_2 は Snell の法則に従う。

$$n_1\sin\theta_1 = n_2\sin\theta_2 \quad (1.7)$$

屈折した平面波は図 1.3 に示すように通常とは逆方向に曲がる。エネルギーの流れは媒質 1 の境界に向かい、媒質 2 の境界から離れる。そうでなければ、境界にエネルギーが貯まってしまう。それに対して位相速度は、両方の媒質で境界方向に向かう。正の屈折率を持つ二つの異方性媒質の境界では、波の波数ベクトル方向 k は Snell の法則に従うが、光線方向は波数ベクトルの方向から外れる。大きな複屈折を持つ二つの材料の境界では、光線方向が見かけ上、負屈折を起こすことができる。

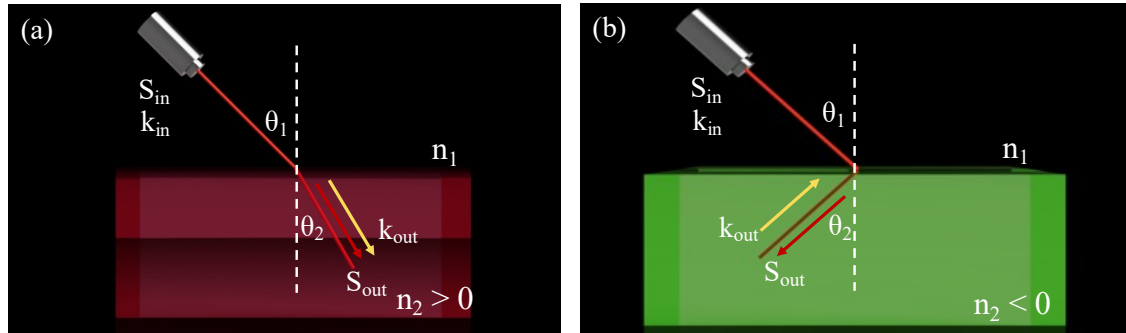


図 1-3 界面における屈折現象 (a) 真空中から右手系媒質に入射する場合。
(b) 真空中から左手系媒質に入射する場合。

光学領域において、プラズマ周波数より十分下で金属は負の ϵ' を持つが、ほとんどは $\mu' = \mu_r = 1$ をもつので、負の μ' を達成することは困難である。より長い波長では、制御可能な透磁率を持つメタマテリアルを構築することが容易であり、誘導性及び/または容量性を付与する共振金属構造を取り入れることができる。インダクタンス L に対して、インピーダンス $Z = j\omega L$ 、アドミッタンスは $Y = -j/(\omega L)$ である。キャパシタンス C に対応する量 $Z = -j/(\omega C)$ と $Y = j\omega C$ である。誘導性/容量性構造によって伝搬電磁波を操作できる構造を理解するために、いろいろな種類の伝搬電磁波の集中定数等価回路で示される一般伝送線路の性質を調べることに役に立つ⁴²。

メタマテリアル設計の基礎

光の周波数で動作するメタマテリアルを設計する際は、着目する光の周波数における金属の特性を正確に判断することが重要である。金属の特性は、導電率が支配している。光の周波数領域での金属の導電率 $\sigma(\omega)$ は式(1.8)のように表される。

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0}{\gamma - i\omega} \quad (1.8)$$

ここで ω_p はプラズマ周波数、 γ は金属の減衰定数である。この導電率 $\sigma(\omega)$ を用いて、さらに誘導電流の位相遅れと金属内を流れる変位電流の効果とを考慮すると、金属平板の単位長さ当たりの内部インピーダンス $Z_s(\omega)$ は式(1.9)として表すことができる。

$$Z_S(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega) \int_0^\infty \exp[i\omega z \sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \{1 + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0}\}}] dz} = R_S(\omega) + iX_S(\omega) \quad (1.9)$$

分母の1は金属内部の変位電流の影響を表しており、金属の可視光領域における誘電体的な性質を支配している。理化学研究所主任研究員田中拓男博士らの研究グループは式(1.9)を用いて、貴金属材料である銅、銀、金の持つパラメータを代入し得られた波長 vs R_s および X_s のプロットデータを図1-4のように示している⁴³。 R_s は0.1THz~10THzにかけて増加した後、100THz付近において一旦それぞれの金属特有の値に落ち着く。そして周波数が可視領域に近づくと減少し始めている。この減少の由来は、金属内部の変位電流における誘電体的性質によるものであると考えられる。 X_s は周波数が0.1THz~1THzにかけて徐々に減少し、その後急激に減少を表している。可視域では、極めて大きな負の値を取ることがわかる。つまり、可視光及びそれに近い周波数帯においては金属の内部インピーダンスは R_s よりも X_s の影響が大きいことがわかる⁴³。

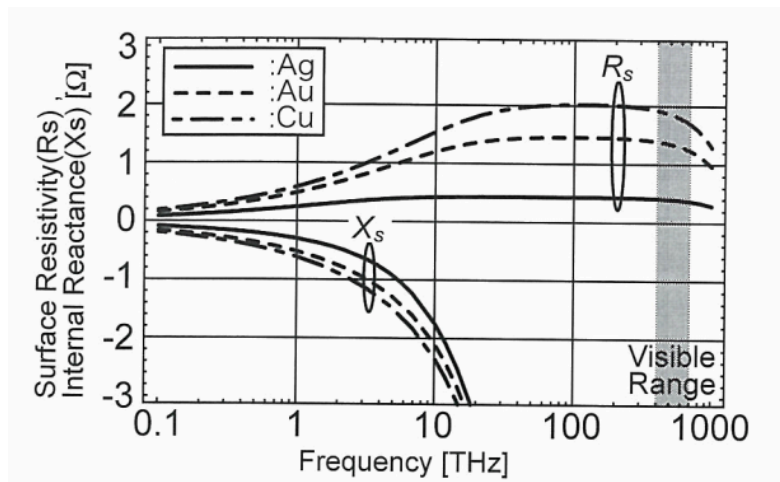


図 1-4 金属の内部インピーダンスの周波数依存性、表面抵抗率(R_s)と内部リアクタンス(X_s)⁴³

金属リング共振器

メタマテリアルで物質の透磁率を制御するには、光の磁場と相互作用する構造を作る必要がある。相互作用できる構造の一つにコイルがある。銅線でコイルを作り、これに乾電池を接続すると電磁石になる。電池が繋がらなくとも、銅線のコイルに強度変化が起こる磁場を印加するとコイルの中に誘導電流が発生してコイルは磁場の変動を打ち消す様な磁石となる。このように、銅自体では磁場に応答しない物質であるにも関わらず、そこにコイルという形により自由電子の流れが生じると、金属または導体でできたコイルは磁場と相互作用する様になる。

メタマテリアルでは、上記の原理が極微小な領域で行われる。図 1.5 に金属リング構造での誘導電流及び電磁誘導の原理の模式図を示す。導電性物質でコイル形状のリングを作

製し、リングへ光を照射すると、その磁場と相互作用してリングの中の自由電子が振動してマイクロな電流が流れる。その電流の効果でコイルには新たな磁場が成形され、光の磁場成分との相互作用の結果、リングの近傍の磁束密度が変化し、マイクロな光学応答として実効透磁率が変化する⁴⁴。しかし、単なる金属リング構造だけでは磁場との強い相互作用と、それに伴う大きな透磁率変化を期待することは出来ない。そこで、金属リングに切れ目を入れた形状にする。これがSRR構造である。

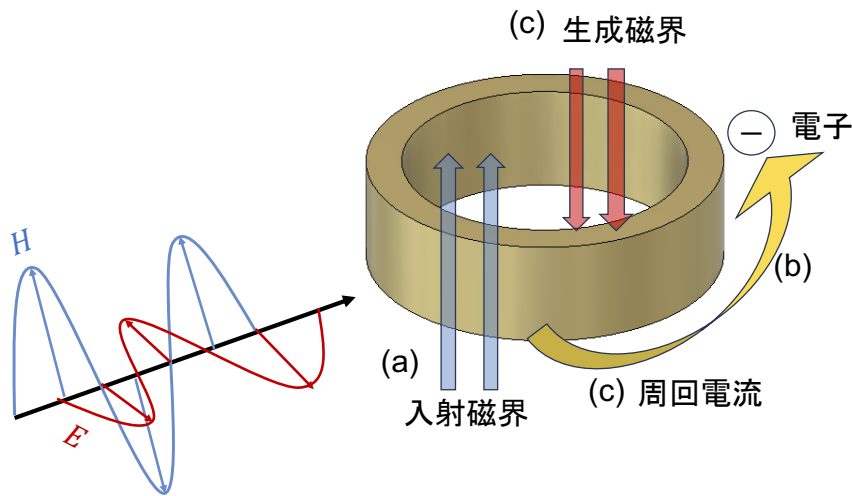


図 1-5 金属リング構造の誘導電流、電磁誘導の原理

- (a) コイルの穴の部分に対して垂直に磁場が入射
- (b) 磁界によってコイル内の電子が振動
- (c) 周回電流が流れ、磁場生成

1-3 分割リング共振器の動作原理

SRR が持つ形状やサイズ、材質などで決まる特定の周波数の光が入射すると、電気回路の LC 共振回路と同様の LC 共振現象が生じる。すると共振器内環状に流れる電流により、ギャップ部分には電気双極子、リング内部には磁気双極子が生じる。この磁気双極子により、入射された光の磁界成分と相互作用することで、比透磁率が変化する。

SRR の電磁気学的な特性は、入射光の周波数における金属構造体のキャパシタンス： C とインダクタンス： L 、そしてインピーダンス： Z で決まる⁴³。SRR の形状によって決定されるキャパシタンスとインダクタンスを考慮すると、SRR の実効透磁率 μ_{eff} の周波数特性は式 (1-3) のように表される。

$$\mu_{eff} = \mu_{Re} + i\mu_{Im} = 1 - \frac{F\omega^2}{\omega^2 - \frac{1}{CL} + i\frac{2\pi r Z_S(\omega)\omega}{\omega L}} \quad (1-3)$$

第1章 メタマテリアルの概要

ここで F はフィリングファクターであり、 $Z_s(\omega)$ は金属平板の単位長さ当たりの内部のインピーダンスを表している。 $Z_s(\omega)$ は(1-4)式で表される。

$$Z_s(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega) \int_0^\infty \exp\left[i\omega z \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0 \left\{1 + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0}\right\}}\right] dz} = R_s(\omega) + iX_s(\omega) \quad (1-4)$$

SRR におけるリングの半径、リングの幅、リングのギャップ幅、SRR の x-y 平面内の配列間隔、z 軸方向の配列間隔をそれぞれ r, w, g, a, l とすると、 F および C, L は次式(1-5,6,7)で定義される。図 1-6 に SRR の形状パラメータを示したモデルを載せる。ここで $K[(1-t^2)^{\frac{1}{2}}]$ は第一種完全楕円積分を示す。

$$F = \frac{\pi r^2}{a^2} \quad (1-5)$$

$$C = \frac{2\pi r}{3} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{K\left[(1-t^2)^{\frac{1}{2}}\right]}{K(t)} \quad (1-6)$$

$$L = \frac{\mu_0 \pi r^2}{l} \quad (1-7)$$

$$t = \frac{g}{2\omega + g} \quad (1-8)$$

キャパシタンスとインダクタンスの値が決定すると、SRR の共振周波数を決定することができ、(1-9)式のように表される。

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (1-9)$$

共振周波数は、 L と C を小さくすることで高くなる。しかし、光周波数領域で共振器を設計する際は、単純にスケールのサイズダウンをただけでは、 L の現象に伴い、インピーダンスの影響が大きくなる。そのため、 L を適度に設定し C を小さくすることを考える必要がある⁴³。

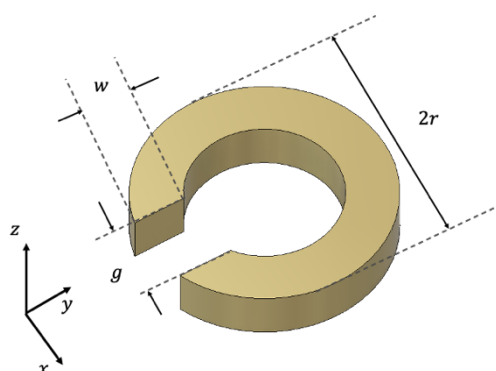


図 1-6 SRR の形状パラメータモデル

1-4 分割リング共振器の作製技術

ここでは、光領域で動作する様なスケール(数 nm~数 μm)の SRR 構造の作製手法として今までに報告例がある主要な微細加工技術を紹介する。

1-4-1 電子線リソグラフィ

電子線リソグラフィ (Electric Beam Lithography: EBL)^{9-12,45} は、走査型電子顕微鏡などで活用されている様に、磁場や静電場を用いて、ナノメートルオーダーのサイズに電子線を収束させ、かつ制度良く偏向させることができる。EB を試料上に収束し、制御しながらスキャンさせることで任意の微細パターンを形成することができる。EB 装置を利用したパターン形成プロセスを図 1.7 に示す。EB に感光するレジスト (感光材料) を加工したい基板の上に塗布し、EB で任意のパターンを描画する (図 1-7 (a))。レジストには、それぞれネガ型、ポジ型が存在する。この基板を現像液に浸すことで、ネガ型の場合、感光した部分のみが基板に残る。ポジ型の場合、感光した部分が溶解する。このプロセスを通して、描画したパターンに応じた凹凸が形成される。次に、物質を蒸着することで、感光された部分に物質が積層される。最後にレジストを溶解することで、積層されたナノ構造のみを基板に残すことができる。(図 1-7 (d))。高い加工精度があり、CAD データを用いることで任意のデザインが形成可能であるが、構造一つ一つ描画するためにスループットが悪く微小領域の作製に制限される。また装置自体の単価も非常に高価であり、総じて生産コストが高く、量産性に向かない⁴⁶。

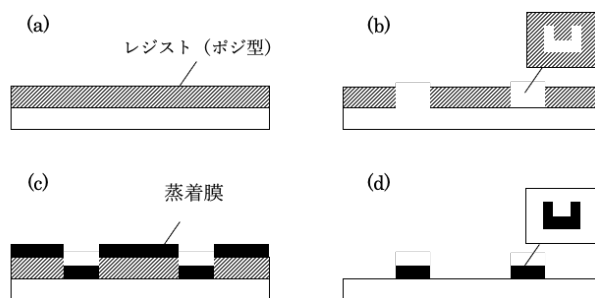


図 1-7 EBL を用いた SRR 作製プロセス

例として、EBリソグラフィ法を用いて作製した金U字型SRRのFE-SEM像を図1-8に示す。

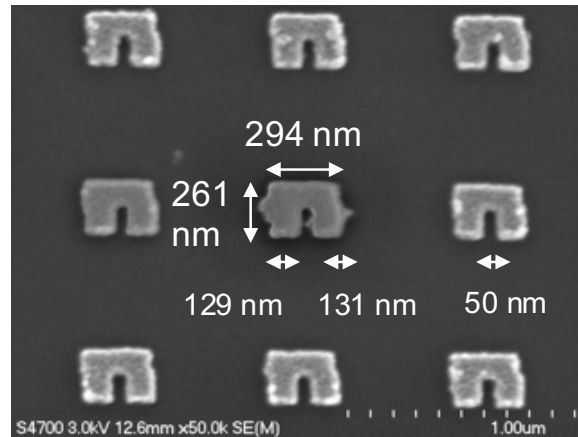


図 1-8 EBLで作製された金U字型SRRのFE-SEM像 外径 300 nm 周期 800 nm

1-4-2 ナノインプリントリソグラフィ

ナノインプリントリソグラフィ(Nano Imprint Lithography: NIL)には、現在2つの種類がある。熱サイクルナノインプリントリソグラフィ⁴⁷と光ナノインプリントリソグラフィ⁴⁸である。まず、熱サイクルナノインプリントリソグラフィについて述べる。ナノインプリントリソグラフィの創始者であるChouらが行った実験の工程を表1-1に示す。シリコン上のパターン転写層には、熱可塑性樹脂のPMMA(ポリメタクリル酸メチル:ガラス転移温度105°C)が用いられている。また、モールドにはシリコン熱酸化膜上にレジストを塗布し、そのレジストを電子ビーム直接描画でパターンニングし、それをマスクとしてドライエッチングで加工したものを用いている。

表 1-1 NILの作製プロセス

- (1) シリコン基板にレジスト(PMMA)を塗布する。
- (2) PMMAを塗布した基板を200°Cまで加熱してPMMAを軟化させる。
- (3) モールドをPMMAに接触させて加圧する事により、PMMAを変形させる。
- (4) プレスした状態を保ちつつ、基板温度を冷却しPMMAを硬化させ、モールドの凹凸をPMMAに転写する。
- (5) PMMAが充分硬化したらモールドを離す。このとき、モールドの凸部に相当する部分が、基板上に薄い残膜として残る。
- (6) 反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching; RIE)で残膜のPMMAを除去し、シリコンの表面を出す。
- (7) その後、PMMA膜をマスクとしてエッチングを行ったり、Al等をリフトオフし、配線に利用したりする。

転写パターンを作製するプロセスは次の図1-9に示す。このプロセスは、レジストを変形させるときに熱を加え、型押しして固める時に冷却しているため、熱サイクルナノインプリントリソグラフィと呼ばれている。

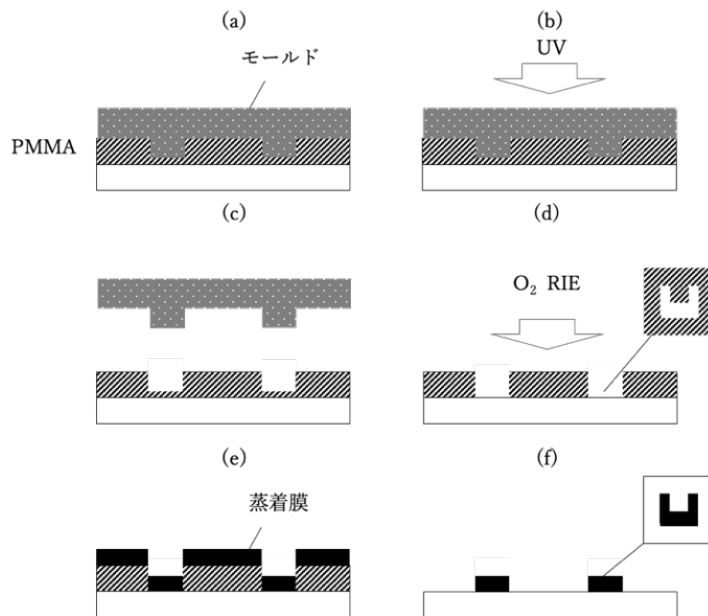


図 1-9 NIL を用いた SRR の作製プロセス

また、その後 S.Y.Chou 博士らの検討により、10 nm 以下の転写が可能なが示され⁴⁹、技術自体には解像限界がなく、解像度はモールドの作製精度によって決まることが実証され、現状のフォトマスクと同様に、モールドさえ入手できれば、従来のフォトリソグラフィより簡便ではるかに安価な装置により極微細構造が形成できることから大きなインパクトを与えた。しかし、この手法はレジストの昇温、冷却にかかる時間によるスループットの低下、温度差による寸法変化、転写パターンの精度の低下、熱膨張によるアライメントの低下などの問題がある。そこでこれらを解決するために熱サイクル以外のナノインプリントリソグラフィが開発された。それが光ナノインプリントリソグラフィである。

1-4-3 光ナノインプリントリソグラフィ

光ナノインプリントリソグラフィは熱で形状が変化する熱可塑性樹脂の代わりに、紫外光で形状が硬化する光硬化樹脂を用いたものである。このプロセスは、光硬化樹脂をモールドで変形させて、その後に紫外光を照射して樹脂を硬化させ、モールドを離すことによりパターンを得るものである。紫外光照射のみでパターンを得られるため、熱サイクルに比べてスループットが高く、温度による寸法変化等を防ぐことができる。また、モールドには紫外光を透過するモールドを使用することで、位置合わせが容易であることも利点である⁵⁰。

1-4-4 微小球リソグラフィ

微小球リソグラフィ(Nano-Sphere-Lithography:NSL)法は、基板上に分散させた微粒子をマスクにしたナノ造形技術である。Aizpurua 博士らは、基板上に配置したポリスチレン(PS)微小球の上から金を真空蒸着し、アルゴンイオンビームでスパッタリングして直径 100 nm 程度の金の微小リングを形成した⁵¹。この論文によると、微小リングはアルゴンイオンビームの2次スパッタで微粒子の側面に金が付着し、微粒子に沿った壁ができることでリングが形成されている。Shumaker-Parry 博士らは、基板上に配置したポリスチレン微小球の斜め上から金を蒸着した後、垂直方向からアルゴンイオンビームを照射して微小球でマスクされていない部分をミリングした。この時、微小球でマスクされた部分の金が残って三日月型の金ナノロッドを作製した⁵²。

また、Ficher 博士らは、PS 微小球の垂直方向から金を蒸着し、先ず斜め上からアルゴンイオンビームで金薄膜の半分をスパッタリング、その反対側、斜め上から再度アルゴンイオンビームで金薄膜をスパッタリングした。この時 PS 球の影部に二つ目の三日月型の金ナノロッド(2分割リング共振器構造)を作製される(図 1-10)⁵³。2分割リング共振器構造は、磁気応答の大きさに起因する内円部(インダクタンス)を大きく保ったまま、分割数が増えることで可視光領域でも大きな磁気応答を得られる構造として注目されている。NSL で2分割リング共振器構造を作製できることにはインパクトがある。

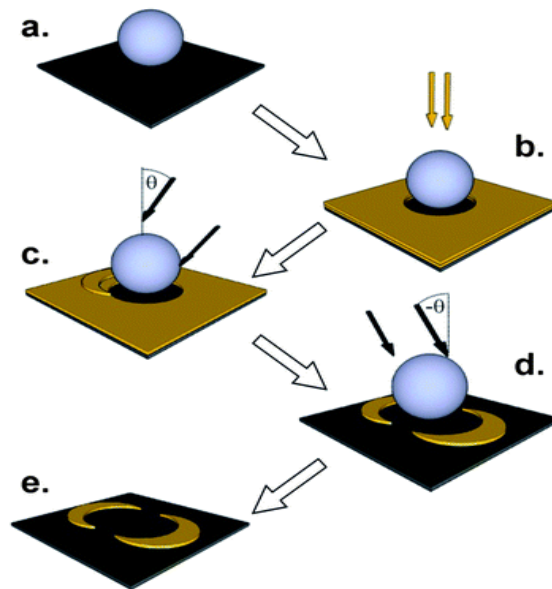


図 1-10 NSL を用いた 2 分割リング共振器構造の作製プロセス⁵³

(a)基板上にポリスチレン微小球を分散する(b)垂直上方向から金属を蒸着する(c)斜め上方向からイオンビームで金属薄膜の膜厚半分をミリングする(d)(c)とは反対の斜め上方向からの折の膜厚分の金属薄膜をミリングする。(e)ポリスチレン微小球を除去する

第1章 メタマテリアルの概要

我々の研究グループにおいても、NSLを用いたSRRの作成を行ってきた。我々は、Aizpurua博士らの作製原理（2次スパッタリングの効果）と Shumaker-Parry 博士らの作製原理（マスク部以外の金属をスパッタリングにより除去）を組み合わせた原理によって、蒸着とイオンミリングをそれぞれ1度ずつ行うだけで、直径100nm程度のSRRを作製することに成功している^{23,24}。

図1-11,1-12にそれぞれ本研究グループのNSL法を用いた作製工程やSEM観察像を示す。

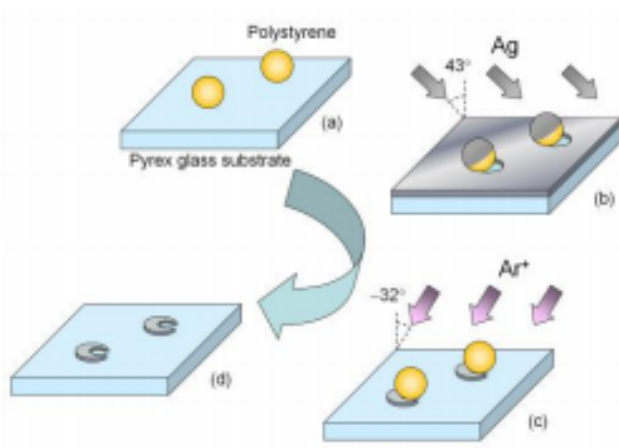


図 1-11 本研究グループのNSL法を用いたSRR作製工程²⁴

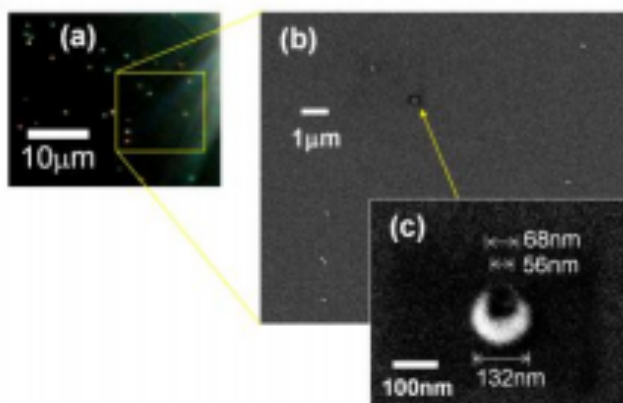


図 1-12 NSL法によって作製されたSRR構造²⁴

1-5 2次元メタマテリアル（メタサーフェス）の研究動向

メタマテリアルはもともと自然界にはない屈折率を持つ全く新しい「バルク」材料として誕生した。ところが、近年では平面型メタマテリアルがメタ・サーフェス（メタ表面）と呼ばれるようになり、特に2000年ごろ以降、活発に研究されている発展を遂げている。メタサーフェスは波長よりも極めて薄い構造を取り、作製も三次元的なメタマテリアルと比べてはるかに容易である。このため、応用に欠かせない大面積化にも対応できる。また、機能面でも既存の光学素子にはない多様な光学機能が出せる。更に、メタサーフェス

第1章 メタマテリアルの概要

は輻射や吸収の制御にも応用され、フォトニクスの広い分野で革新をもたらす基盤技術として、その応用が期待されている⁵⁴。例えば、特定の周波数において高インピーダンス表面 (High Impedance Surface : HIS)⁵⁵を示すような面やリフレクトアレー (Reflect array)⁵⁶に代表されるように、メタ・サーフェスに関する研究が盛んに行われている。先に述べたように、メタサーフェスの研究は、フォトニクスの広い分野で革新をもたらす基盤技術であるため、分野を超えた応用が多く報告されている。

1-5-1 マイクロ波領域

マイクロ波領域におけるメタサーフェスの研究は、構造の大きさの影響もあり、すでに実用化を遂げている研究が多く報告されている。特に、分割リング共振器は、光の磁場成分と相互作用を生じさせることができることから、負の透磁率媒質として使われることが多い。例えば、2018年 Wang 博士らは、図 1-13 に示すように、アンテナ間の不可避な相互結合を極端に減少させる方法として、アンテナの上部に周期的 SRR 構造を作製し、負の透磁率特性を持たせて波の伝搬を禁止する方法を試みた⁵⁷。このようにマイクロ波領域におけるメタサーフェス研究は、アプリケーションよりの研究が多い。

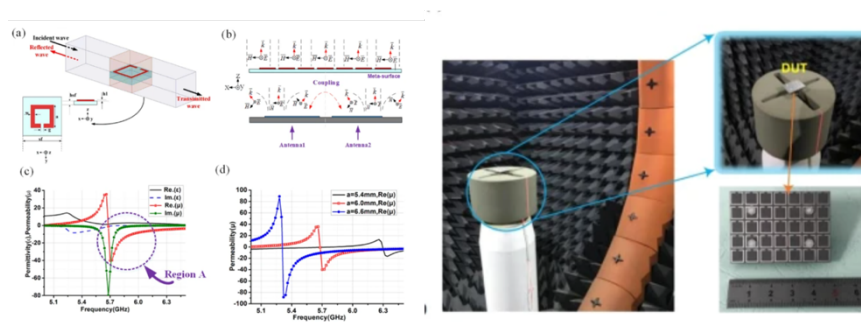


図 1-13 SRR 構造による負の透磁率性能を利用したアンテナ⁵⁷

1-5-2 テラヘルツ波領域

図 1-14 に回転対称性を持つテラヘルツメタサーフェスの 1 例を示す。2015年 Cong らは、分割リング共振器に近い構造を利用し、最低次の回転対称性を持つ平坦なテラヘルツメタサーフェスの交差分極透過応答を発見した⁵⁸。2 回回転対称構造は、平面メタ分子の光軸を調整することにより、光学活性と非対称伝送を変調するための自由度を提供することを実験的に示した。ここでは、SRR の磁気応答特性ではなく、入射偏向による位相差の違いを用いている。

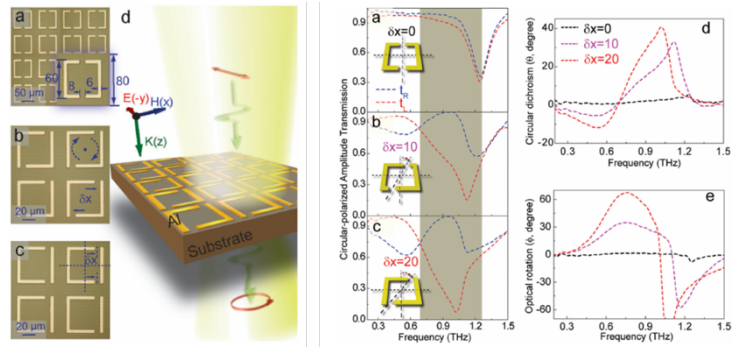


図 1-14 回転対称性を持つテラヘルツメタサーフェス⁵⁸

1-5-3 光領域（可視—近赤外域）

Zheng 博士らは、シリコン基板上に Au-MgF₂-Au nanorods 構造を作製している。ナノロッドの配向角を変化させることにより、異なる位相遅延を生成させることができることを利用し、反射ビームに位相遅延を伴わせた。これにより、図 1-15 に示すような反射ビームは遠方場によってホログラフィック像を形成する。このときの回折効率は 80% を超えている。彼らはホログラフィックキーボード、ランダムスポットジェネレーター、レーザービームの形成などに応用できると考えている⁵⁹。

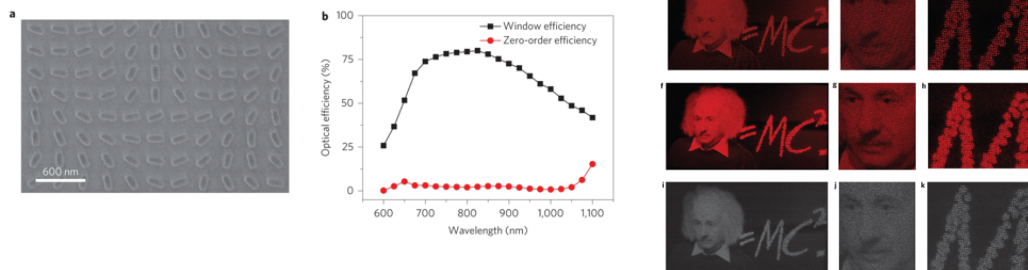


図 1-15 反射率制御を利用したホログラム技術⁵⁹

また、Andren 博士らは、メタサーフェスをより効率よく作り出す新しい方法を発表している⁶⁰。図 1-16 にプラスチックを用いた微細加工構造において、電子線リソグラフィを用いている。この方法で作製した場合、金属を用いずにメタサーフェスとしての機能を有していることから、金属蒸着などを必要としない。そのため、シンプルな作製手法となっている。可視光波長全域で、Pancharatnam-Berry 位相勾配の概念に基づく高性能な平面光学系を実証している。

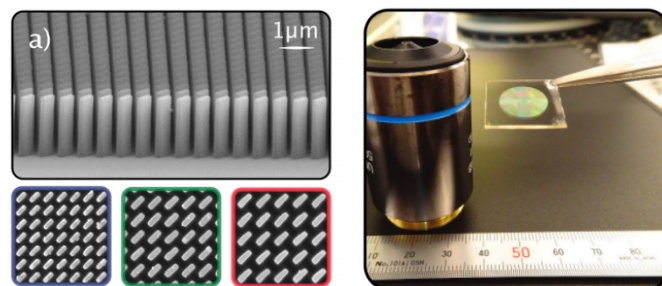


図 1-16 メタ表面による光の位相制御を利用したメタレンズ⁶⁰

1-6 3次元メタマテリアル（バルクメタマテリアル）の研究動向

1-6-1 マイクロ波領域

Smith 博士らは 2000 年に世界で初めて、負の屈折率（動作周波数 5GHz）をもつメタマテリアルを作製することに成功した⁶¹。また翌年 2001 年、Shelby と Smith らは、分割リング共振器とナノワイヤーを印刷したガラスファイバー基板を 3 次元配列することでプリズム構造を作製した。テフロンで作製した正の屈折率を示すプリズムが正の角度で屈折する一方で、メタマテリアルで作製されたプリズムでは負の角度で屈折することを示した³。また、Schurig、Pendry、Smith らは、適切にデザイン、配置された分割リング共振器構造で構成される円柱状のメタマテリアルを用いて円柱内部の被覆物をマイクロ波が迂回するクローキング現象を実験的に示した⁸。

1-6-2 テラヘルツ波領域

テラヘルツ領域では、メタ原子のサイズは数十マイクロンで、かつ、全体のサイズは数ミリメートル厚でよい。そのためメタマテリアル開発は比較的現実的である。図 1-17 に示すような構造は、宮丸文章博士らが厚さ 100 μm の PET フィルム上に外径 100 μm の SRR 配列を作製したものを 100 枚重ねることでバルクな 3 次元メタマテリアルを作製することに成功したものである。^{62,63} SRR 平面に磁界が垂直になるような入射系を用いて磁気共鳴を確認した。

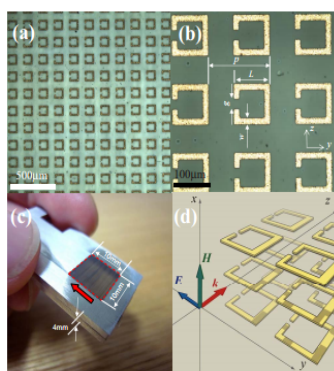


図 1-17 PET フィルム状に作製された配列 SRR 構造と
100 枚積層したバルクメタマテリアル⁶³

1-6-3 光領域（可視-近赤外域）

光領域では、メタ原子のサイズが数 100 nm 以下となり、EBL などの高度な微細加工技術が必要とする。Liu 博士らは EBL の重ね合わせ露光・リフトオフ技術を用いて、リフトオフと構造の包埋を繰り返すことで、図 1-18 に示すような各層の SRR が真上に整列、積層された 4 層積層の 3 次元メタマテリアルを作製することに成功した⁴⁵。構造作製に EBL をもちいることから、構造のデザインや配列、位置合わせが可能ことから高精度なメタマテリアルを任意の設計で作製できると考えられる。その一方で、作製面積や厚さが求められる場合には膨大な時間がかかると考えられ、低コスト、高スループット、汎用的な手法には成り得ないと考えられる。

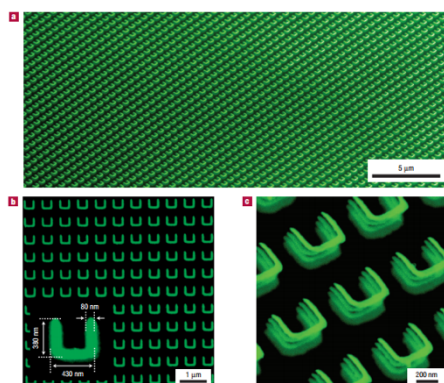


図 1-18 EBL の重ね合わせ露光技術とリフトオフで
作製された周期配列 3 次元メタマテリアル⁴⁵

また、Retsch 博士らは自己組織化法で六方最密充填したポリスチレン微小球を酸素 RIE で縮小化することでスペースをつくり、それらをマスクとして NSL を用いて大面積かつ高密度な三日月構造を作製した。さらにゾルゲル法を用いたシリカ層での包埋と NSL を繰り返すことで2層の3次元メタマテリアルを作製した⁶⁴。それらの構造を図1-19に示す。自己組織化は微小球のサイズが小さくなるにつれて、相対的に重力の影響が弱まり、ブラウン運動や分子間力の影響を受けやすくなるため、微小球の配列は難しくなる。また、SRR 作製には酸素 RIE プロセスが必要であり、プロセスは少々複雑である。

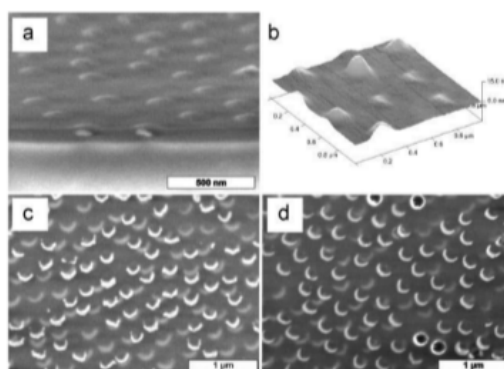


図 1-19 NSL を用いて作製した SRR 構造のサンプルとゾルゲル法を用いて包埋を繰り返すことで作製された2層からなる3次元メタマテリアル⁶⁹

1-7 プラズモニックナノ構造

金属表面での表面プラズモンの励起は、プラズモニックナノ構造に特有の光学的特性を引き起こす^{65,66}。近年、プラズモニックナノ構造は、様々な用途に使用されており、メタマテリアル¹⁴⁻¹⁹、非線形光学効果^{29,30}、光熱変換および光電変換^{67,68}、およびバイオセンシング^{32-34,69}などが含まれている。ナノロッド^{14,15}、フィッシュネット構造^{16,17}およびナノホールアレイ^{18,19}など、様々な形状のプラズモニックナノ構造が設計されており、表面プラズモン共鳴がナノ粒子の形状、サイズ、材料および周囲の媒体に強く依存することが特筆すべき点である^{65,66}。

Half-shell および Semi-shell 構造は、金属でコーティングされた誘電体ナノ粒子を含む複合材料として注目されている^{28,70,71}。図1-20は Half-shell および Semi-shell 構造の概念を示している。Half-shell 構造は、ナノ粒子の半分が金属でコーティングされ、帽子のような構成を形成する構造である。一方、本研究で取り扱う Semi-shell 構造は、ナノ粒子をコーティングする非対称なリング構造を指す。これらの構造は、通常禁止されているプラズモンモードと光を結合させることができる²⁸。単一のナノ粒子は独自の光学的特性を持つ材料として利用することができる。Half-shell 構造と異なり、非対称なリングであるセミシェル構造は、入射光に対して磁気双極子応答を生成することができる²⁸。ナノ粒子をソースとして使用すると、共鳴波長は粒子のサイズを変更することで調整することが可能である。サイズを約

100 nm に縮小すると、光学波長範囲（可視および近赤外領域）でのプラズモンモードの励起が可能となる。この特定の光学波長範囲では、これらの反応性のある構造は蛍光バイオセンシングやメタマテリアル光学デバイスに応用できる。したがって、これらの材料は光波長範囲内での機能の実現に有利である。

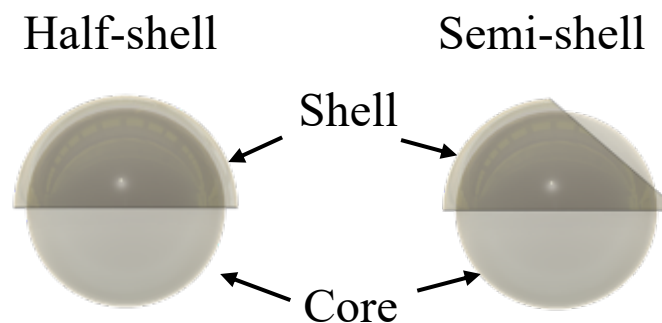


図 1-20 Shell 構造の概略図

我々が注目している Semi-shell 構造は、粒子径や蒸着角度など作製工程の条件に応じて金属構造の大きさ・形状を調整することができる。さらに幅・厚みの異なるリング構造を持つ Semi-shell 構造の場合、リング部分の、厚みが薄く幅の狭い箇所には電子が移動しにくくなる。そのため電子の移動に偏りが生じ、SRR の LC 共振に似た挙動を生じさせることが可能である。しかし、Semi-shell 構造では分割部分が明確に存在しているわけではないため、比透磁率変化という観点では効果が低い。比透磁率変化の効果が低いことは欠点ではあるが、Semi-shell 構造である利点が多くある。例えば、Semi-shell 構造は NSL 法と親和性が高いため、大量に作製することが可能である。また、基板上から取り外すことができるため、別基板へ再配置が容易である、かつ立体的な集積が可能であるという利点がある。Semi-shell 構造の金属部分の一部を取り除き、微小球周上に SRR 構造を形成することができれば、利点のみを考慮して応用することができる。そのためには、Semi-shell 構造の向きを制御することが重要であり、Semi-shell 分散液を滴下した後、基板に対して垂直にリングが配向するように制御できれば、リングの一部を垂直方向からエッチングすることで微小球周上に SRR 構造を形成できると考えた。

第2章 配向制御技術

2-1 配向制御技術について

分子や構造体をそれらの機能を最大限に発揮できるように所望の方向に向ける配向制御技術は、材料工学分野において広く応用されている。材料内部の組織や成分の配向を制御することによって材料の物性や性能を向上させることができるからである。

配向制御の代表的なものとして、充填材（フィラー）を用いた配向制御⁷²⁻⁷⁴や液晶の配向制御^{75,76}、二次元材料（グラフェン）の配向制御^{77,78}がある。物理的に引っ張りや圧縮を行うことで配向を制御する手法や、磁場を印加することで金属中の結晶粒の方向を制御する手法、電場や電圧をかけることで二次元材料の電子構造や配向を制御できる手法などが存在する。

従来の配向制御技術で取り扱う構造の多くは、ポリマーに含有されているものや、磁場や電場に影響を受ける材料を用いている。我々の提案する Semi-shell 構造は、金とシリカの複合ナノ材料であるため紹介した配向制御技術を用いることは難しい。

そのような従来の配向制御技術では難しい構造を扱う際の新規配向制御技術として自己組織化単分子膜による配向制御が有用であると考えた。

2-2 自己組織化単分子膜

様々な機能を有する分子を金属・誘電体・半導体の表面上に固定・配列させることで、特殊な機能を有する界面を形成することができる。固体表面への分子の固定法のうち、自己組織化(Self-Assembly: SA)法³⁶⁻³⁸は高配向・高密度な分子層を形成可能であることが知られており、医学・化学・生物学・光工学など様々な分野で広い分野で研究対象となっている。特に SA 法によって作製される自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers: SAMs)は、1980年に Sagiv 博士らによって見出された。トリメトキシシリル基やトリクロロシリル基を持った長鎖アルキル化合物とヒドロキシ基を持った固体を反応させると、共有結合で分子が表面に固定されると共に、アルキル鎖同士の相互作用によって高度な配向性が実現可能であることが提唱された⁷⁹。その後、1983年に Allara 博士らがアルカンチオールは金と反応して Au-S 結合を形成すると共にアルキル鎖同士の相互作用によって配向性の高い単分子層が形成されることを見出した⁸⁰。この発見により、導電性基板上的高配向性分子層が実現され、活発に研究が行われるようになった。近年では、アルカンチオール基とは逆の末端基に対しても特定の分子基を付加することによって、バイオマーカーや特定部位への吸着といった応用に利用されるようにもなった。分子式に含まれる炭素の数が多い、つまり主鎖の長さが長いほど相互作用が大きくなり基板に対して垂直方向に分子が形成されやすくなる。SAMs の簡単な反応モデルと SAM 模型図を図 2-1 に示す。

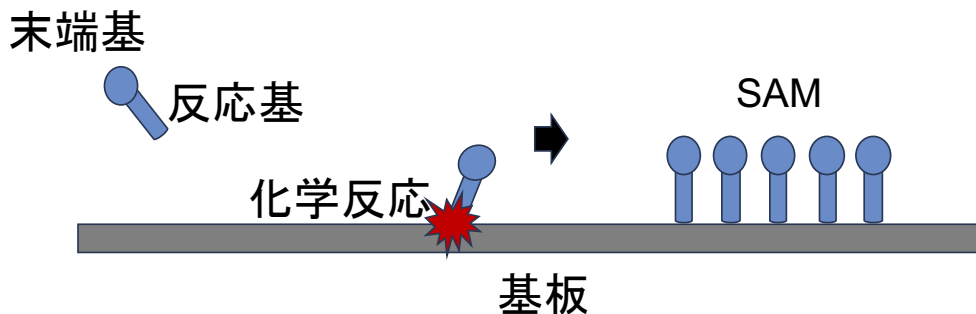


図 2-1 SAMs 形成プロセスの概略図

2-3 自己組織化単分子膜の形成手法

SAMs を基板に形成する手法として、主に2つある。一つは、SAMs 原料分子を含む溶液を基板に接触させる方法（液相法）がある。液相法の概念図を図 2-2 (a)に示す。二つ目は、SAMs 形成材料を基板に化学蒸着する方法（気相法または CVD 法と称される）である。気相法の概念図を図 2-2 (b)に示す。

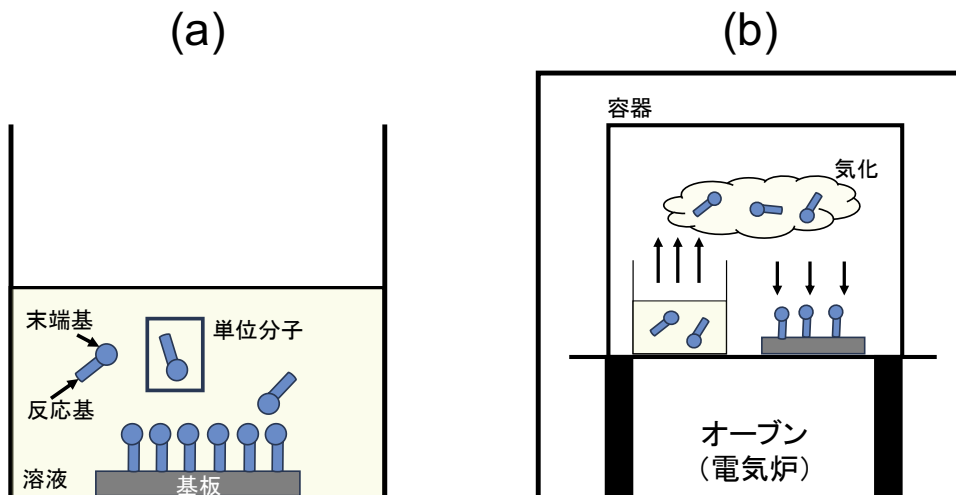


図 2-2 SAMs の形成手法の概略図 (a) : 液相法, (b):気相法

SAMs の元となる分子を溶かした溶液を電気炉などのオープン中で温めることで気相状態にさせ、基板に吸着させる方法である。気相法は SAM 形成材料を効率よく利用することができ、液相法に比べて廃液量を低減できるため、環境への負荷が少ないとされている。しかし、気相法により形成された SAMs は、液相法により形成された SAMs と比べて膜の密度、及び SAMs の配向性が低くなる傾向がある。そのため我々のグループでは、液相法で SAMs 形成に取り組んだ。

SAMs 形成は、化学吸着によるものであるため、基板材料によって用いる有機分子も異なる。例えば、金や銀、銅などの金属基板に対しては、硫黄分子(R-SH)を含む分子系が利用

されることが多い⁸⁰⁻⁸³。R-SH の-SH 部分はチオール基と呼ばれている。本研究における Semi-shell 構造で用いる金属は金である。物質として安定していること、可視・近赤外域で誘電率が金属として取り扱えること、加工が容易であることが選定理由である。そのため、SAMs を形成させるための分子は、末端基にチオール基があることが求められる。本研究でも使用している 4,4-biphenyl dithiol(Sigma-Aldrich 製)の構造式を図 2-3 に示す。この分子が形成する SAMs は、バイオセンシングなどに利用されており、金ナノ粒子の吸着に寄与している。そのため、本研究における、金部分への吸着に対して十分期待する効果を得ることができると判断した。

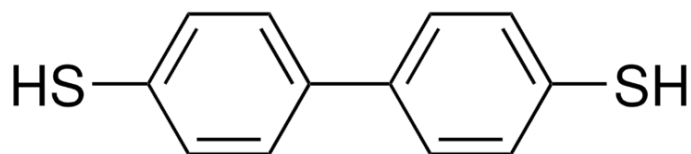


図 2-3 4-4 biphenyl dithiol (BPDT)の構造式

第3章 Semi-shell 構造の作製手法

微小球に金属が巻きついた構造（以下 Semi-shell 構造と呼ぶ）の作製手法は粒子周りの特定箇所をシーズとし、金属を還元させて作る化学的手法⁸⁴⁻⁸⁷や、蒸着やエッチングプロセス⁷⁰を用いる物理的手法が報告されている。我々の研究グループでは、蒸着やエッチングプロセスとの親和性の高い静電吸着法を利用した NSL 法による構造作製を得意としている。これまでに、NSL 法を用いて SRR を作製する過程で大量の Semi-shell 構造を取得可能であることを発見した。さらに、この作製法で基板上に作られた Semi-shell 構造は、水中で超音波振動を与えることで、基板から容易に取り外すことができ、かつ水分散液として取得することができる。本章では、本研究における Semi-Shell 構造を含む分散液の作製方法及び実験結果について詳細を述べる。

3-1 静電吸着法

静電吸着法は Layer-by-Layer(LbL)法とも呼ばれる。この手法は、基板の表面電荷を利用して、ポリカチオンやポリアニオン電解溶液などに浸漬させ、帯電種を静電気力により吸着させることで基板表面にナノメートルオーダー以下の薄膜を形成でき⁸⁸、また表面電荷を制御できる⁸⁹方法である。この表面電荷を用いることにより、水中でプラスに帯電している大量のシリカ微粒子を互いに接触させることなく基板上に配置させることができる。まず、静電吸着のウェットプロセスの前に、ガラス基板表面を負に帯電させる必要がある。ガラス基板の表面を UV/O₃ 処理または反応性イオンエッチング装置(Reactive ion etching)を使ったアッシング処理を行うことで基板表面をマイナスに帯電させておく。静電吸着法の工程を図 3.1 に示す。それぞれの工程における説明を(a-d)の順に記述する。

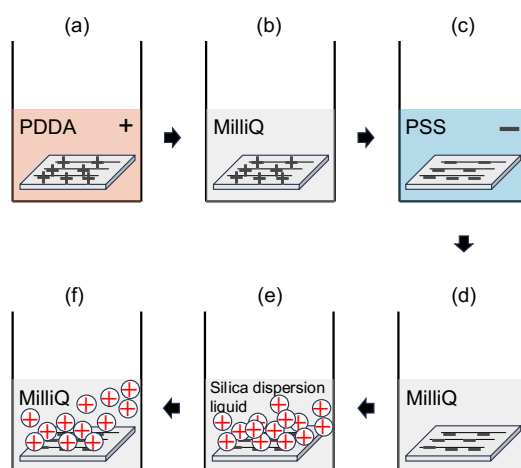


図 3-1 静電吸着法の工程: (a) ポリカチオン電解質への浸漬。(b)余分なポリカチオン電解質の除去のための Milli-Q 水によるリンス。(c) ポリアニオン電解質への浸漬。(d)余分なポリアニオン電解質の除去のための Milli-Q 水によるリンス。(e)シリカ球分散液への浸漬。(f)余分なシリカ球の除去のための Milli-Q 水によるリンス

(a) ポリカチオン電解質への浸漬

ポリカチオン電解質溶液に浸漬すると、基板表面にポリカチオン電解膜を形成し、表面はプラス(+)に帯電する。本研究ではポリカチオン電解質は{Poly(diallyl methylammonium chloride):PDDA}を使用し、Milli-Q水を溶媒として、1.0 wt%に調整したPDDA水溶液を用いた。基板の浸漬時間は10分間とした。

(b) Milli-Q水によるリンス

Milli-Q水に5分間浸漬し、その後Milli-Q水による流水洗浄を行い窒素ガスブローで乾燥させる。これにより余分に付着したPDDAを取り除き、単層に近いPDDA膜のみを残した状態にできる。

(c) ポリアニオン電解質への浸漬

ポリアニオン電解質溶液に浸漬すると基板表面はマイナス(-)に帯電する。本研究ではポリアニオン電解質{Poly(styrene sulfonate):PSS}を使用し、Milli-Q水を溶媒として、5.0 wt%に調整したPSS水溶液を用いた。基板の浸漬時間は10分間とした。

(d) Milli-Q水によるリンス (PSS浸漬後)

(b)と同様の作業を行い、余分なPSSを取り除き、単層に近いPSS膜をPDDA膜上に残す。

(e) シリカ球分散液への浸漬

基板をシリカ球分散液に浸漬する。本研究で用いたシリカ球分散液は、Silbol-S150(富士化学工業株式会社ハウトフォーム事業部提供品)で、分散媒はMilli-Q水、シリカ濃度は30.9 wt%である。なおこのシリカ球は水中で+に帯電している。この分散液を0.1wt%に調整、超音波振動を1分間与えた後、イオン交換樹脂を入れ1日静置した。イオン交換樹脂は分散液中に存在するイオン状物質を自身の持つイオンと交換する能力を持つため、時間経過により劣化するMilli-Q水の純度を向上させることができる。こうして得られた分散液に(d)処理後の基板を10分間浸漬した。

(f) Milli-Q水によるリンス (シリカ球分散液浸漬後)

Milli-Q水に5分間浸漬し、その後窒素ガスブローする。気をつけなければならないのは、ここで流水洗浄を行わないことである。それは、流水洗浄を行うと吸着されたシリカ粒子も洗い流されてしまうことが確認されたためである。(a-f)までの静電吸着法を終えた後の光学顕微鏡像を図3-2に示す。

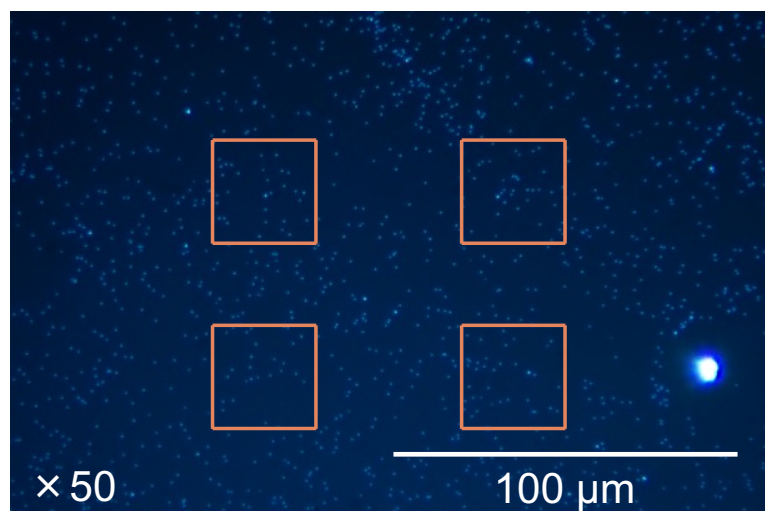


図 3-2 光学顕微鏡によるガラス基板上でのシリカ粒子の静電吸着効果の観察
(暗視野顕微鏡像)：撮影条件 ISO 800, SS 1.0 sec, ND フィルターなし, Xe ランプ使用

基板上に吸着した粒子数を求めるため、暗視野照射下で図中のオレンジ枠内（30 μm \times 30 μm ）にある輝点を計数した。輝点が粒子 1 個に対応すると仮定して、4 箇所あるオレンジ枠それぞれで計数し、平均値を導出した。平均 32 個のシリカ粒子がオレンジ枠内に存在していることが確認できた。本実験で用いたガラス基板は 18 mm \times 18 mm のサイズであった。基板上には 1152 万個のシリカ粒子が存在していたことになる。

3-2 蒸着およびアルゴンイオンミリング

本研究では金属に金を選んだ。その理由として、金属構造の化学的安定性、チオール基との結合の容易さ、可視・近赤外域において誘電関数が金属的振る舞いを示すこと、及び、融点が 800 $^{\circ}\text{C}$ 程度であり熱蒸着法によって容易に成膜可能であること等が挙げられる。金の蒸着条件は、表 3-1 に示す。

表 3-1 金の蒸着条件

蒸着条件
・真空度： $< 1.6 \times 10^{-6}$ [Torr]
・蒸着レート：0.10 [nm/sec]
・膜厚：50 [nm]
・蒸着角度：45 [$^{\circ}$]

蒸着角度の定義は、ガラス基板の垂線と蒸着方向のなす角度である。蒸着角度 45 $^{\circ}$ で金蒸着後、FE-SEM により構造観察を行った。その結果を図 3-3 に示す。



図 3-3 斜め蒸着後の Semi-shell 構造

ここでは、蒸着膜の様子が観察しやすい粒径 500 nm のシリカ球を使用した場合の様子を示す。中央やや左寄りにある直径 550 nm の物体が、金が付着したシリカ球である。球の左側が金で被覆された Half-shell 構造が作製されたことがわかる。

金の Semi-shell 構造は、アルゴンイオンによるミリング処理を基板に対して垂直方向から行うことによって形成される。アルゴンイオンミリング処理には反応性イオンエッチング装置(Reactive Ion Etching: RIE, SAMCO 10NR)を用いた。ミリング条件を表 3.2 に示す。放電出力が 180 W を超えるとシリカ球までミリングしてしまうため、それより小さい放電出力とした。

表 3-2 アルゴンイオンミリング条件

アルゴンイオンミリング条件
・真空度 : 1.0[Pa]
・ガス流量 : 40 [SCCM]
・放電出力 : 150 [W]
・ミリング時間 : 110 [sec]

アルゴンイオンミリング処理後の構造に対する FE-SEM 像を図 3-4 に示す。画像中央にある構造が、アルゴンイオンミリング後の Semi-shell 構造である。構造側面のリング状の白い部分が金である。下部はシリカ球が露出している。アルゴンイオンミリングを Half-shell 構造に与えると、シリカ球の頂点近くに付着していた金はミリングされるがシリカ粒子の側面部分には残る。さらに興味深いことに、本来蒸着方向とは反対側の球側面には、球が影となるため金が付着することはないはずだが、ガラス基板上に蒸着されていた金がアルゴンイオンによるスパッタ作用によって飛散し、本来付着していなかった箇所にも付着する。このため幅の違う金のリング構造が巻き付いた Semi-shell 構造が形成されることがわかつ

た。本手法により、金の Semi-shell 構造が大量に作製可能になった。なお、この構造は、蒸着角度やアルゴンイオンミリングの条件を変えることで、構造パラメータをコントロールできると考えられる。

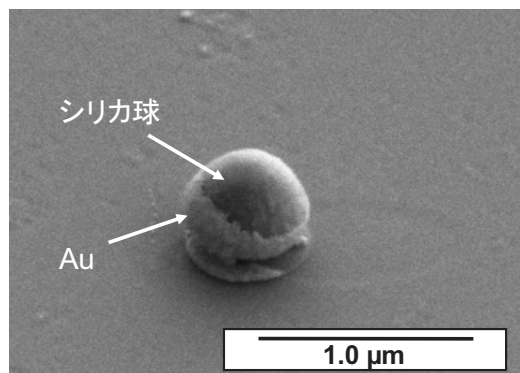


図 3-4 アルゴンイオンミリング後の FE-SEM 像

3-3 超音波振動による Semi-shell 構造の基板からの取り出し

Semi-shell 構造を作製した基板を約 10 mL の milliQ 水が入ったビーカーに入れ、超音波振動を与えることで Semi-shell 構造を基板から取り出し、milliQ 水中に分散させた。超音波振動を与える時間に応じて、取り外される構造の数に違いが生じることが実験の結果わかった。超音波振動の時間をそれぞれ 0min から 20 min, 0 min から 30 min とした時の結果を図 3-5 に示す。暗視野顕微鏡で超音波振動を与えた後の基板を観察すると輝度の異なる光点が見られた。20 min に比べて 30 min 超音波を与えると明らかに輝度の低い光点

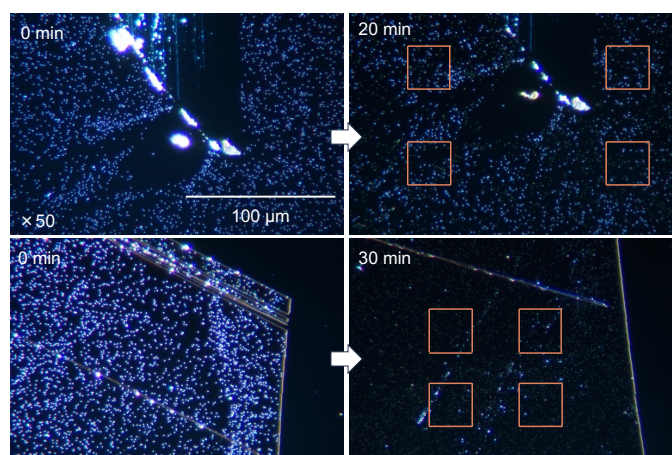


図 3-5 超音波振動の時間により取り出し量変化

が多くなっていることがわかる。

輝度の異なる光点を FE-SEM で観察した結果を図 3-6 に示す。図 3-6(a)より、暗視野顕微鏡像の輝度が高い光点は基板に残った Semi-shell 構造であることが分かった。図 3-6(b)

より、輝度が低い光点はシリカ粒子や Semi-shell 構造ではなく、基板上に形成された SRR 構造であることが分かった。このように輝度の違いで Semi-shell 構造が取り外された部分かどうか判定できることがわかったので、図 3-5 の光学顕微鏡像の光点を計数し、超音波振動の処理時間に対する構造の取り出し率を求めた。構造の取り出し率は、20 min 及び 30 min の超音波処理した後の光学顕微鏡像に示した 4 つのオレンジ枠内で光点を計数した値を用いて、以下に示す式で算出した。

$$(\text{取り出し率}) = \text{輝度の低い輝点の数} / \text{全輝点数} \times 100 \quad (3-1)$$

計算の結果、20 min 超音波振動を与えた場合は 57%、30 min の超音波振動を与えた場合は 92% の取り出し率であった。この実験により約 3%/min の割合で Semi-shell 構造が基板から取り出せる事がわかった。

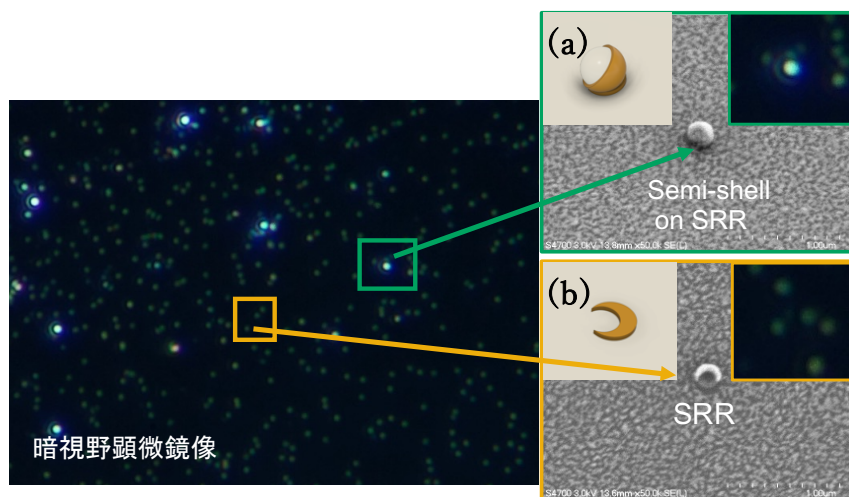


図 3-6 超音波振動後の基板表面の暗視野顕微鏡像および FE-SEM 像,
a: Semi-shell 構造 b: SRR 構造

3-4 遠心分離を用いた Semi-shell 分散液の作製

超音波振動で、基板上から Semi-shell 構造を取り外す際、Semi-shell 構造の他に、基板裏面についていたシリカ球等も混入する。したがって、液中には金属構造を持つ Semi-shell 構造と金属構造を持たないシリカ球が混在していることになる。Semi-shell 構造のみの分散液を得るために、遠心分離機でこの 2 種類の微粒子を分離した。遠心分離の原理については付録 A で述べる。

ストークスの式を利用することで、遠心分離機を用いた時の粒子の沈降時間を導出することができる⁹⁰。以下の示す式により沈降時間を K ファクタ及び S 値から求めることができる。

$$T(hr) = \frac{K}{S} \quad (3.2)$$

K ファクタ及び S 値はそれぞれ下記に示す式で表すことができる。

$$K = \frac{(p_s - p)d^2}{18\mu} \times 10^{13} \quad (3.3)$$

$$S = \frac{\ln(R_{max}) - \ln(R_{min})}{3600\omega^2} \times 10^{13} \quad (3.4)$$

式(3.3),(3.4)内で使用している数式については、表 3-3 に示す。

表 3-3 ストークスの式による沈降時間予測にかかるパラメータ値

沈降時間予測に係るパラメータ数値	
・ R _{min}	: 5 (cm)
・ R _{max}	: 9 (cm)
・ p(流体密度)	: 1.0 (g/cm ³)
・ μ (流体の粘度)	: 0.01 (g/cm · s)
・ N (回転速度)	: 3000 (rpm)
・ ω (角速度)	: 314 (rad/s)
・ pd_シリカ粒子	: 2.2 (g/cm ³)
・ pd_金	: 19.32 (g/cm ³)

ここで、Semi-shell 構造はシリカ粒子と金で構成されているため、金の密度とシリカ粒子の密度を使って Semi-shell 構造の密度を仮定する必要がある。粒径 150 nm のシリカ球に形成された金構造の形状が、図 3-4 で観測された形状に相似であると仮定すると、高さ 80 nm、半径 100 nm、厚さ 25 nm の膜厚を持つ金属リング構造の半分の金リングが形成されていると考えられる。これをもとに計算した結果、金リングの体積は 7.1×10^5 (nm³)、シリカ粒子の体積は 1.8×10^6 (nm³) となり、Semi-shell 構造は、金リング 28 %、シリカ粒子 72 % の体積割合であると考えられる。この割合を元に Semi-shell 構造の密度計算を行った結果、7.1 (g/cm³) であるとわかった。

以上の値を用いて、沈降時間を計算する。ストークスの式に則り、変数を d(粒子径)、pd(粒子密度)として沈降時間を計算した結果を表 3-4 に示す。分散液を回転数 3000 rpm で遠心分離機にかけると、Semi-shell 構造は 8 分程度で沈降するのに対し、シリカ粒子は 60 分程度で沈降することが理論的に予測された。そこで本研究では、遠心分離機にける時間は、8 分より長い 10 分として、高濃度の Semi-shell 分散液を作製した。

表 3-4 沈降時間予測値

構造	粒径 $d(\text{cm})$	粒子密度 $pd (\text{g}/\text{cm}^3)$	回転数 (rpm)	時間 (min)
金メタ原子構造	0.00002	7.1	3000	8.15
シリカ粒子	0.000015	2.2	3000	66.2

第4章 Kretschmann 配置を利用した Semi-shell 構造の光学的配置の決定

SAMs を用いた Semi-shell 構造の配置制御が達成できたかどうかを検証するためには、簡便に Semi-shell 構造の向きが確認可能な測定手法が必要となる。サブミクロンサイズの微小な構造の観察には、FE-SEM などの高分解能電子顕微鏡を用いた手法が一般的である。しかし、本研究で扱う配置制御方法では、絶縁性の有機膜である SAMs を用いるため、電子による観察だとチャージアップの影響が大きく、観察に不向きである。また、一つ一つの構造観察に時間を要する問題もある。本研究遂行のためには光学的手法のみでナノ構造の向きを判断できる手法が必要となった。そこで、Kretschmann 配置で励起した伝搬型プラズモンを利用した顕微分光光学系での観察を提案する。本章では、提案する Kretschmann 配置を利用した光学系について詳細に説明したのち、金薄膜基板にランダム配置させた Semi-shell 構造で生じる散乱光スペクトルの測定結果及び FDTD シミュレーション結果について述べる。また、それぞれのスペクトルに見られるピークが Semi-shell 構造のどのモードに由来するかについての考察を述べる。

4-1 Kretschmann 配置を利用した光学系

ナノ構造の形状に由来する光学応答の観測には、表面プラズモン共鳴 (SPR)⁹¹⁻⁹⁴ の利用が有用である。表面プラズモンの高効率励起のためには、プリズムを用いた全反射減衰 (ATR) 法や、回折格子を使用して空間伝搬光と表面プラズモンの波数を整合させる必要がある。ATR 法の代表的な配置の一つとして Kretschmann 配置がある。この配置は高屈折率の誘電体プリズムと、薄い金薄膜、および低屈折率の誘電体から構成されている⁹⁵。この配置では、高屈折率プリズムから光が全反射する臨界角を超えた角度で光を入射すると、低屈折率の誘電体にエバネセント光が生成される。このエバネセント光と金薄膜上に生じる表面プラズモンとの波数が一致する時共鳴を起こし、エバネセント光は増強される。そのため、ここに置かれた物体の光学応答は、自由空間を伝搬する光に対する光学応答よりも顕著になる。近年、特にバイオサイエンスの分野で、SPR を使用した多くの測定技術が開発されている。例えば、SPR をフォトニック結晶構造と組み合わせて特定波長のエネルギーを閉じ込め、蛍光信号の強度を増加させることで高感度化を達成する研究⁹⁶がある。また、サブ波長サイズの金属ホール構造によって生成される表面プラズモンによって、エバネセント波を介した透過率を向上させる研究も行われている^{97,98}。本研究の Semi-shell 構造の向きを特定するための手法として考えると、フォトニック結晶構造を使用する場合、増強効果が得られる波長が限定されたり、フォトニック結晶の周期が Semi-shell 構造のサイズに比べて同程度かそれよりも大きく、Semi-shell 構造がどこに配置されるかによって特性が大きく変わるなどの懸念がある。一方、Kretschmann 配置だと、平らな金属表面に伝搬型表面プラズモンを励起できるので場所依存性が少なく、比較的広い波長範囲で光増強効果が利用できると考えられる。Semi-shell 構造が金属薄膜表面に置かれた場合、その構造に由来する局在

型の表面プラズモンモードは金属薄膜表面の伝搬型表面プラズモンと相互作用し、特有のモードを形成すると考えられる。このモードは偏光方向や金属間の相対位置に強く依存するため、構造の向きによってその発生条件が変化し、光散乱などの光学応答にも変化を与えると考えられる。つまり、Kretschmann 配置を用いた光散乱スペクトル計測を行うことで、Semi-shell 構造の向きを特定できる信号検出が可能になると期待される。

金薄膜上に配置された金 Semi-shell 構造の向きを光学的に評価するために用いた測定系の概略図を図 4-1 に示す。ガラス基板の表面に、厚さ 50 nm の金薄膜を成膜し、その上に金 Semi-shell 構造を配置したものをサンプルとした。また、ガラス基板の裏面とプリズムの間を屈折率整合油で満たし、プリズムと基板が光学的に一体になるようにした。光源には、広い波長範囲にわたって強力なコヒーレントな光を放射するスーパーコンティニウム光源 (NKT Photonics.Co SuperK COMPACT) を使用し、プリズム側から角度 θ_i で p 偏光入射した。金薄膜上励起された伝搬型表面プラズモンのエバネセント光は、金 Semi-shell 構造に入射し、金 Semi-shell 構造で生じた散乱光は、NA0.95、倍率 100 倍の対物レンズを通して、リレーレンズ、ファイバーを経てチャンネル分光器で検出される。使用した分光器 (Acton Research Corp, Inspectrum 150) は、450 nm- 950 nm の波長範囲で測定が可能であり、波長分解能は 4 nm とした。

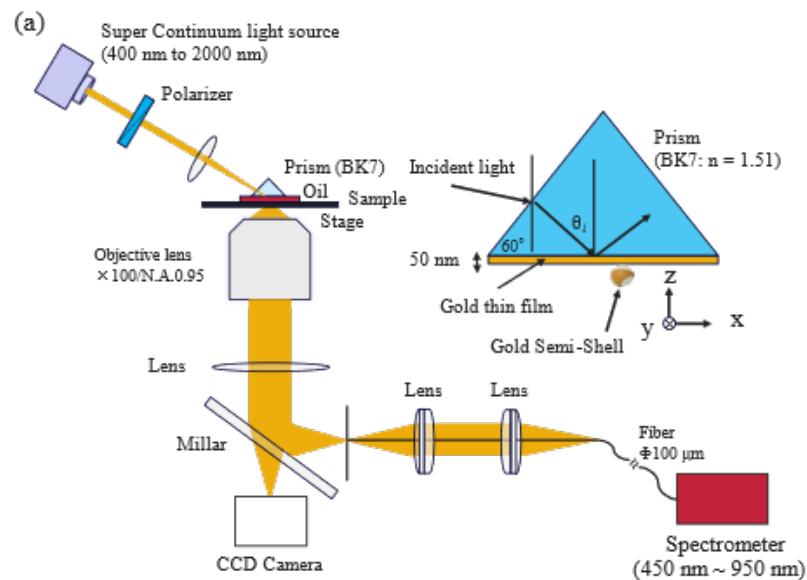


図 4-1 測定系の概略図

ここで、Semi-shell 構造に入射する金薄膜上のエバネセント光について考える。金薄膜表面における電界の基板垂直方向成分(E_{NF-z})スペクトルをフレネル計算で求めた。その結果を図 4-2 に示す。

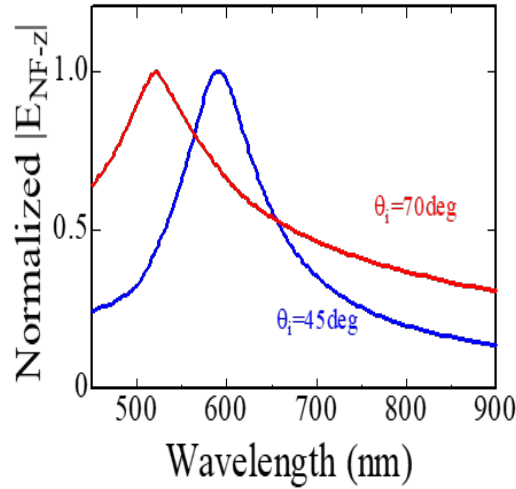


図 4-2 金薄膜(50 nm)上のエバネセント波電界スペクトルの入射角依存性
(青線: $\theta_i=45^\circ$, 赤線: $\theta_i=70^\circ$)

エバネセント光の電界スペクトルは入射角度によって偏り方が異なることがわかる。本実験においては、散乱光スペクトルから構造の向きを特定することが目的であり、広い波長範囲で光散乱情報が得られるようにするためには、Semi-shell 構造に対して入射光に相当する金薄膜上のエバネセント波のスペクトルが広帯域であることが望ましい。そのような観点で図 4-2 を見ると、入射角度 70° の方が入射角度 45° の場合よりも波長に対する強度変化は小さく、Semi-shell 構造に入射するエバネセント波として都合が良いことがわかる。そこで本実験では、Semi-shell 構造と光の相互作用を増強しつつ、広い波長範囲で構造由来の散乱光信号が現れやすくなると期待される入射角 70° を採用した。

エバネセント波は、金属表面から離れるにつれその強度が減衰する。その侵入深さ Z は次の式(4-1)で表される。

$$Z = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1\sin\theta)^2 - (n_2)^2}} \quad (4-1)$$

λ は入射波長、 θ は入射角、 n_1 はプリズムの屈折率(1.51)、 n_2 は空気の屈折率である。本実験では、入射角度 θ が 70° で波長 450 nm、950 nm の時それぞれ 71 nm, 150 nm の侵入深さであった。これらは Semi-shell 構造のサイズと同程度かそれよりも小さく、構造の向きに対して敏感な光学応答の変化につながると期待される。

Semi-shell 構造の散乱光スペクトル $I_{scatter}(\lambda)$ は以下の計算式(4-2)で求めた。

$$=I_{scatter}(\lambda) = \frac{I_{sig}(\lambda) - I_{back}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)} \quad (4-2)$$

$I_{\text{sig}}(\lambda)$ は Semi-shell 構造がある領域で計測した散乱光スペクトル、 $I_{\text{back}}(\lambda)$ は Semi-shell 構造がない領域で計測した散乱光スペクトル、 $I_{\text{ref}}(\lambda)$ は入射光源として用いたスーパーコンティニウム光のスペクトルである。なお、全反射照明下での顕微分光計測であったため、 $I_{\text{back}}(\lambda)$ は $I_{\text{sig}}(\lambda)$ に比べて十分小さかった。

4-2 実験結果および考察

作製したサンプルの暗視野顕微鏡像及び FE-SEM 像を図 4-3 に示す。図 4-3(a)内の白枠内にある三つの散乱体に着目し、それぞれ上から番号 001, 002, 003 とする。図 4.3(a)白枠内に対応する FE-SEM 像を図 4-3(b)に示す。SEM 像からは Semi-shell 構造の向きが判断できなかった。これは、絶縁体であるシリカ球によるチャージアップなどによって鮮明な像が得られなかったためと考えられる。しかしこれらの粒子が凝集した粒子ではなくそれぞれ孤立した単一の粒子であることは確認できた。

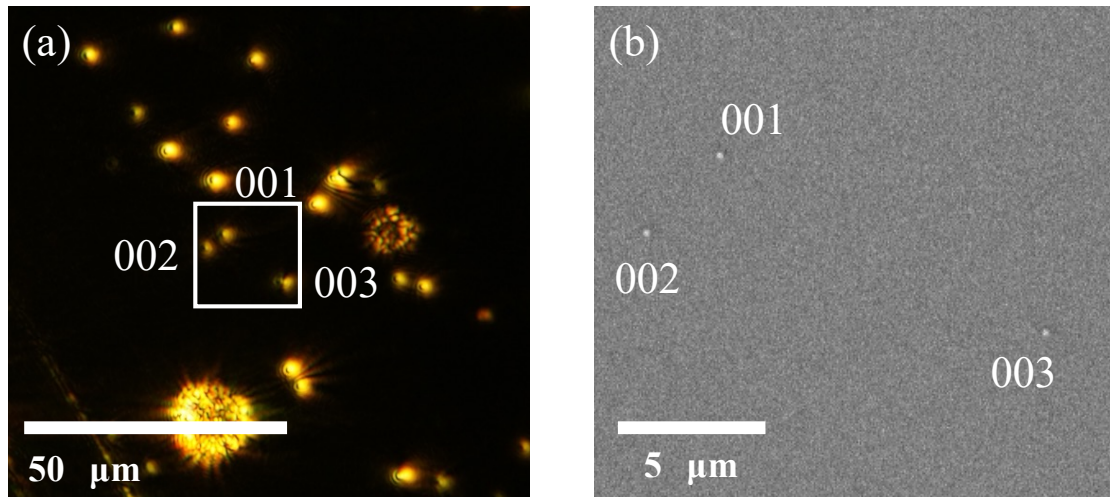


図 4-3 提案する光学系での暗視野顕微鏡像 (a) 及び FE-SEM 像 (b)

それぞれの粒子の散乱光スペクトル測定結果を図 4-4 に示す。なお、スペクトル形状をわかりやすくするために、500 nm から 950 nm の波長範囲におけるピーク強度でスペクトルを正規化した値を縦軸にとった。サンプル 001 では、波長 570 nm で散乱光強度はピークとなり、さらに長波長側では波長が長くなるにつれて減少した。サンプル 002 は、波長 530 nm のピークの外、600 nm でわずかなピークが見られ、そこから長波長側では指数的に減少した。サンプル 003 では、波長 570 nm と 630 nm で明確なピークが観測され、700 nm でもわずかなピークが観測された。

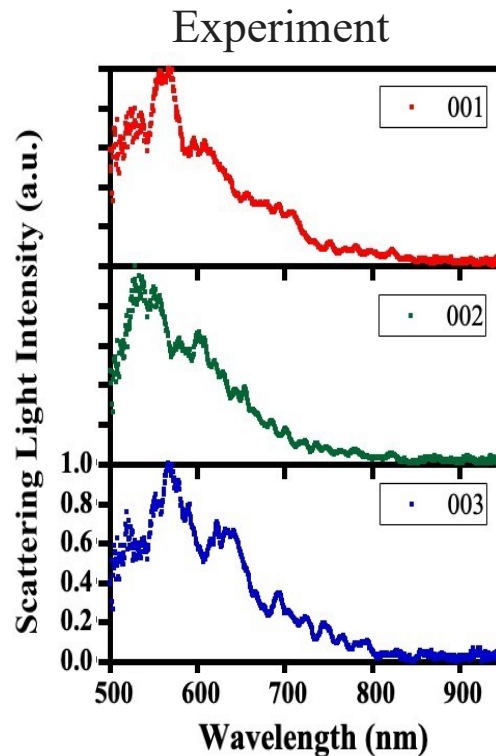


図 4-4 ターゲットサンプルから実験的に得られた散乱光強度スペクトル:
001(赤線), 002(緑線), 003(青線)

次に、Semi-shell 構造の向きと散乱光スペクトルの関連を明らかにするために、FDTD(Finite-Difference-Time-Domain)法を使用した数値シミュレーションを行い、測定されたスペクトルと比較した。図 4-5 に FDTD シミュレーションに用いたモデルの概略図を示す。入射光は、図中下部のプリズム側から入射角 70° で p 偏光入射した。Semi-shell 構造から -z 方向に $1\mu\text{m}$ 離れた地点を入射ガウシアンビームの中心とした。金 Semi-shell 構造のリング膜厚を 25 nm とし、リングの高さ h_1, h_2 はそれぞれ $70\text{ nm}, 20\text{ nm}$ とした。プリズム表面の金薄膜の厚さは 50 nm 、金薄膜と金 Semi-shell のリングとの間隔 g は 40 nm と設定した。プリズムの屈折率は、波長によらず 1.51 で一定とした。金の誘電率は波長分散を考慮するために、実験的に得られた値⁹⁹に基づいたフィッティング関数を用いた。金 Semi-shell 構造で生じた散乱光スペクトルとして、金 Semi-shell 構造から金薄膜鉛直方向に $1.5\mu\text{m}$ 離れた地点 m における $|E_z|^2$ を求めた。

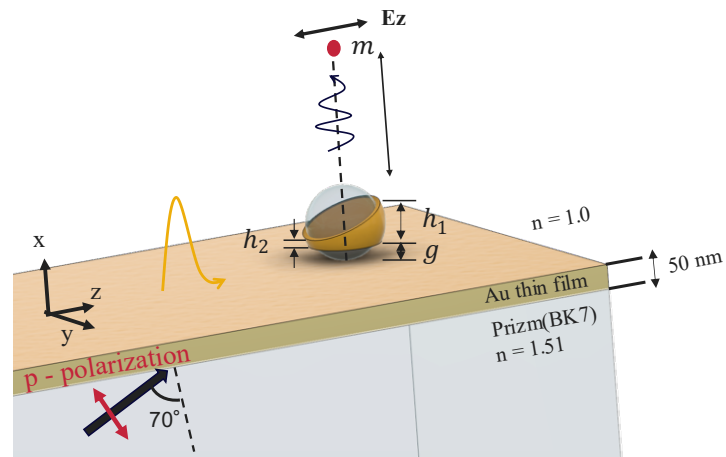


図 4-5 FDTD シミュレーションの計算モデル

金 Semi-shell 構造の向きが異なる 4 つの配置[i-iv]に対して得られる点 m における $|E_z|^2$ のシミュレーション結果を図 4-6 に示す。配置[i]の金 Semi-shell 構造は、リング面が金薄膜基板に垂直でかつ入射面にも垂直に向いている。なお、この配置では、リングの高さが高い側 (h_1 側) が $-x$ 側に向いており、金薄膜に接している。配置[ii]はリング面が金薄膜基板に対し平行で、リングの高い側が $-y$ 方向を向いている。配置[iii]は、配置[ii]と同様リング面が金薄膜基板に対し平行だが、リングの高い側が $-z$ 方向を向いている。配置[iv]は、リング面が金薄膜基板に垂直でかつ入射面に平行に向いている。

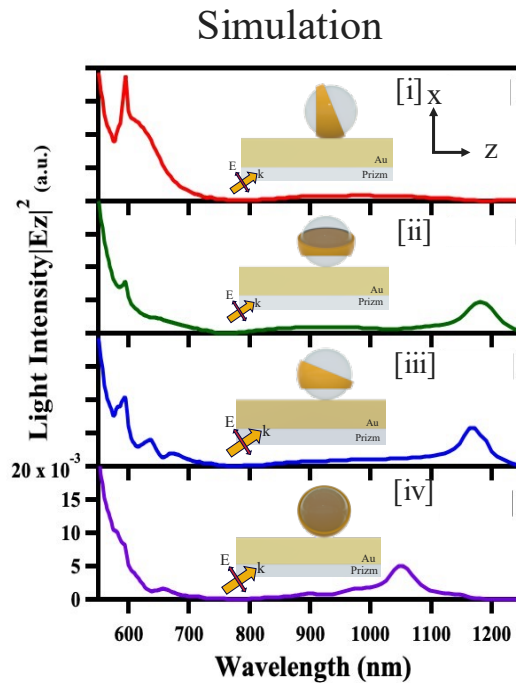


図 4-6 配置[i-iv]におけるシミュレーション結果, 配置[i](赤線), 配置[ii] (緑線), 配置[iii](青線), 配置[iv](紫線)

配置[i]の結果より、波長約 600 nm の鋭いピークとブロードなピークが重なったスペクトル形状を示していることがわかった。配置[ii]では、配置[i]と同様、波長約 600 nm でピークとなるが、その強度はわずかであった。配置[iii]では、波長 550 nm から 700 nm の範囲で3つのピークが現れた。配置[iv]は他の3つの配置と異なり波長 600 nm 付近のピークは現れなかった。また、配置[ii-iv]では、波長 1000 nm から 1200 nm の近赤外域においてピークが現れることが確認された。

これらのピークが示すモードの由来について、図 4-7 に示す Semi-shell 構造の中心を通る x-z 平面における電界強度分布図を使用して議論する。特にここでは、実験結果に対応する波長 500 nm ~ 950 nm の範囲のピークに着目する。なお、Semi-shell 構造を中心として 1 辺 400 nm の領域を示しており、図中下部 1/4 程度の領域は、下からプリズム、金薄膜となっている。図 4-7 (a-1)と(a-2)は、配置[i]における入射波長 595 nm での $|E_x|$ 及び $|E_z|$ の電場分布図である。 $|E_x|$ は、リングの下部(A1)と上部(A2)で電界強度が高く、x 方向に振動する電気双極子を形成していると考えられる。また $|E_z|$ を見ると、A2 より A1 の方が強いことがわかる。これは、A1 部において金リングと金薄膜が接していることで、ギャッププラズモンとしての強い相互作用による増強効果が顕著に現れていることを示している。つまり配置[i]における波長 595 nm の鋭いスペクトルピークは、この A1 部のギャッププラズモンで強められた x 方向に振動する双極子によるものと考えられる。この特性は、実験結果である図 4-4 のサンプル No.001 に現れた波長 570 nm のピークに対応すると考えられる。図 4-7 (b-1)、(b-2)は、配置[ii]における入射波長 595 nm での $|E_x|$ 及び $|E_z|$ の電磁界分布図である。これより A3 の部分で電界が強くなっており、z 方向に振動する電気双極子が形成されていることがわかる。この向きの場合、金リングと金薄膜の距離は離れており、ギャッププラズモンによる電場増強効果は小さいと考えられる。したがって配置[ii]における波長 595 nm のピークは、配置[i]の場合よりも小さくなる。これは図 4-4 のサンプル No.002 における散乱光スペクトルに対応すると考えられる。図 4-7 (c)(d)(e)は、配置[iii]における波長 595 nm、640 nm、680 nm での電場分布である。図 4-7(c-2)(d-2)(e-2)は大きな違いが見受けられないが、(c-1)(d-1)(e-1)では分布の違いが見られた。(c-1)では、A1 及び A2 で電場が強くなっていることから 595 nm のピークは x 方向に振動する電気双極子が形成されたモードであることがわかる。(d-1)は、A1 部に局在した強い電界が現れ、A2 部は弱かった。このことから、波長 640 nm のピークは A1 部で x 方向に振動する電気双極子（金薄膜とも緩く結合している）が支配的なモードと考えられる。(e-1)では、(c-1)や(d-1)での電場分布と比べ A1 部の局在は小さく、A1,A2 部ともに金薄膜との間の電場が顕著に見られた。このことから、波長 680 nm のピークは、リング部分と金薄膜の結合が支配的なモードと考えられる。この特徴は、図 4-4 のサンプル No.003 でも確認できた。このように、配置方向によって誘起される局在モードに違いがあり、それが散乱光スペクトルの違いに反映していると考察される。

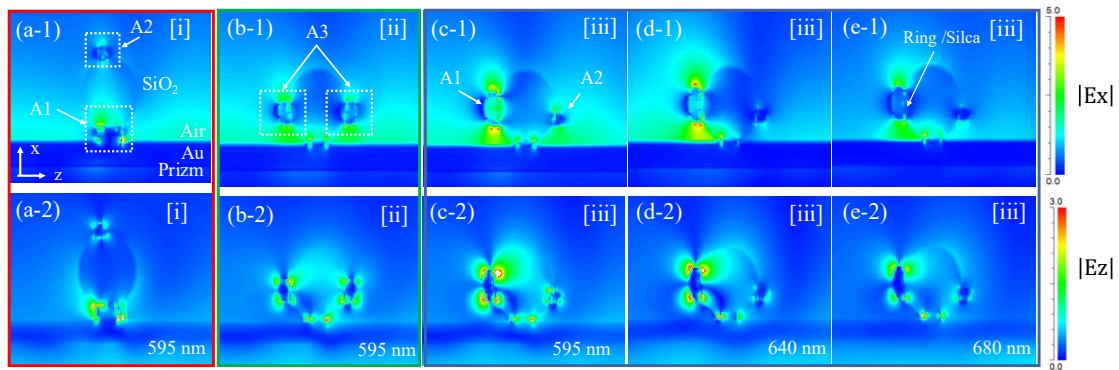


図 4-7 各スペクトルピーク波長における Ex 及び Ez 成分の電場分布図

以上のことより、散乱光スペクトルの実験結果とシミュレーション結果を比較することで、サンプル No.001、002 及び 003 がそれぞれ配置[i]、[ii]、及び[iii]に対応していることがわかった。なお、散乱光スペクトルの実験及びシミュレーションの両方において、波長約 700 nm より短波長領域のスペクトルは波長が短くなるにつれ増加する傾向が見られるが、これは図 4-2 に示した金薄膜表面に励起した伝搬型表面プラズモンの波長依存性に起因するものと考えられる。波長が 580 nm よりも短い範囲では、シミュレーションによる散乱光スペクトルは波長が短くなるにつれて上昇傾向にある。しかし、実験値では波長 530 nm より短くなるにつれて減少傾向にある。これは、短波長帯で現れる金薄膜の透過率の低下^{100,101}つまり金のバンド間遷移による光吸収が、シミュレーションで使用した金の誘電率データに反映されていなかったためであると考えられる。さらに、実験結果とシミュレーション結果でピーク波長に差異があるが、これは実際に作製された構造とシミュレーションモデルとで形状に誤差があることが原因と考えられる。

4-3 まとめ

本章では、金薄膜上の金 Semi-shell 構造の幾何学的な向きを光学的な測定手法のみを用いて決定するための Kretschmann 配置で励起される表面プラズモンを利用した測定手法について述べた。この方法は、従来の技術では観察が難しかった導電性の乏しい環境下に置かれた金属微小構造の向きについて、試料を損傷することなくスペクトルデータだけで迅速な配置方向の判別を可能とする。本研究では可視波長領域でのみ測定したが、近赤外波長領域の散乱光スペクトルが計測できると構造の向きをより高精度で決定することができると考えられる。この開発は、ナノ構造の向き制御と機能向上に関する応用において重要な測定技術となると期待される。

第5章 SAMs による Semi-shell 構造の配置方向に対する影響

本章では、Semi-shell 構造の向きに対する SAMs の効果を検証した実験について述べる。自己組織化単分子膜は、第2章で述べたように、金ナノ粒子など金属粒子の固定に利用されることが多く、代表的な応用先として、バイオセンサーの機能向上に使われることが多い。その他にも、表面状態の改質にも用いられる。我々の研究グループは、第3章で述べたように、金 Semi-shell 構造含有分散液を作製した。この分散液を塗布するだけで、どのような基板に対してメタマテリアルの機能を添加させられるようになるかと期待される。ただし、メタマテリアルの機能を効率的に得られるようにするには、基板上における金 Semi-shell 構造の向きを制御する必要がある。向きがバラバラだと有用な効果が期待できないためである。もし、構造の向きが制御でき、図5-1のような配置にできれば、基板に垂直入射した光や伝搬型表面プラズモンに対しても効率的に光磁界と相互作用し、幅広い屈折率制御が可能な機能性基板が実現できると期待される。このような配置を実現する手法として自己組織化単分子膜を利用することとした。

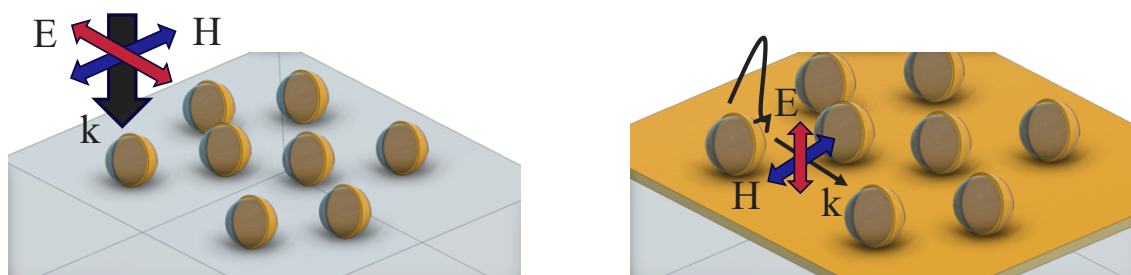


図 5-1 Semi-shell 構造の配置制御により実現可能な機能性基板の概念図

5-1 自己組織化単分子膜の検証

本研究では、SAMs として、12-Mercaptododecyl phosphonic acid(MDPA:Sigma-Aldrich 製)と 4,4-biphenil dithiol(BPDT:Sigma-Aldrich 製)の2種類について検討した。MDPA は、分子両端の末端基にそれぞれホスホン酸とチオールを有する。ホスホン酸はサファイア基板表面と容易に結合することで知られており^{102,103}、チオール基が表面に露出するような SAMs を形成する。BPDT は、2つの連なるベンゼン環の末端基どちらもチオール基である。そのため、金薄膜基板に対して容易に SAMs を形成する。それぞれの SAMs 形成における条件を表5-1に示す。

表 5-1

<p><u>MDPA 形成条件 (サファイア基板上に形成)</u></p> <p>サファイア基板洗浄 : アセトン→メタノール→純水→UV/O₃ 処理 15 min</p> <p>MDPA 調整 : MDPA を 5mM に調整 (溶媒: エタノール) →1 hour 攪拌</p> <p>浸漬時間 : 16 hour</p> <p>リンス+キュア : リンス液, エタノール、キュア: 60°C 10 min</p>
<p><u>BPDT 形成条件(金薄膜基板上に形成)</u></p> <p>金薄膜の形成 : ガラス基板上膜厚 5 nm(スパッタ蒸着), 膜厚 45 nm(抵抗加熱蒸着)</p> <p>金薄膜基板の洗浄 : UV/O₃ 処理 15 min</p> <p>BPDT 調整 : BPDT を 1mM に調整 (溶媒: エタノール) →1 hour 攪拌</p> <p>浸漬時間 : 8 hour</p> <p>リンス+キュア : リンス液, エタノール、キュア: 60°C 10 min</p>

基板上への SAMs の形成を確認するために、接触角測定、XPS 測定、金ナノ粒子を用いた透過率測定を行った。

5-1-1 接触角測定

接触角測定は、物体表面の性質や親水性や疎水性などを評価するための手法の1つである。この測定では、基板表面に接触する液滴の接触角を計測する。サファイア基板上での MDPA の有無による接触角度の違いについて図 5-2 に示す。図 5-2 の赤線は、MDPA 形成前の基板 (サファイア基板) での結果、黒線は、MDPA 形成後の接触角を示している。図 5-2 より、処理なしのサファイア基板では、接触角が 21°、MDPA 形成後は 88° となり、MDPA

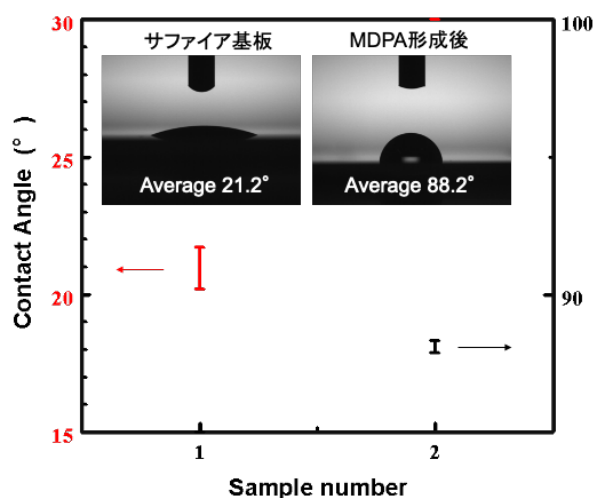


図 5-2 MDHA 形成前後の接触角測定

形成後では、顕著な疎水性を示した。MDPA に近い分子構造を示す SAM を用いた別グループの実験¹⁰⁴でも同程度の接触角数値が示されている。

BPDT の場合、金薄膜自体が疎水性であるが、処理なしの金基板の場合で接触角が平均 63°であったのに対し BPDT を付着後の接触角は平均 83.5° と疎水性が向上していることがわかった。疎水性の向上は SAMs が形成されたことを示唆している。

5-1-2 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定

次に基板表面の元素組成を調べるために、XPS 測定を行った。XPS は表面分析技術の 1 つで、X 線を用いて固体表面の元素組成、元素の酸化状態、化学的結合などを詳細に調べるための手法である¹⁰⁵。XPS 測定によって、チオール基に含まれる S (硫黄) が基板上に存在することを確認した。MDPA の XPS 測定結果を図 5-3 に、BPDT の XPS 測定結果を図 5-4 に示す。図 5-3 は、横軸が測定電子の原子核に対する結合エネルギー値(eV)、縦軸が 1 秒あたりの元素カウント数をプロットしたものである。MDPA では、アルミニウム(Al),硫黄(S),リン(P),炭素(C)の 4 つの元素の結合エネルギースペクトルの計測を行った。また、溶媒の種類が XPS スペクトルに与える影響について合わせて実験を行った。黒線は、サファイア基板のみのシグナル、赤線はエタノール溶媒で MDPA の SAMs を形成した基板のシグナル、青線は IPA 溶媒で MDPA の SAMs を形成した基板のシグナルである。結合エネルギー値は元素及び電子状態などに依存した値である。スペクトルピークが示す結合エネルギーに対応する元素を XPS のハンドブック¹⁰⁶で参照することにより、組成解析を行った。3 つのスペクトルを比較すると、Al はどの基板表面上に存在していることが分かる。これは、サファイア基板の組成からも明らかである。S についてはサファイア基板のみでは現れておらず、MDPA-SAMs を形成した基板に対してのみ存在が確認できた。P は、SAMs を形成した基板はピークが大きくなることが確認された。サファイア基板のみの場合でもわずかに検出された理由は、それぞれの基板を同一のケースに入れていたことにより、わずかではあるが、リンが付着してしまったためと考えている。C は、もともと日常空間においてもありふれた元素であり、それぞれの基板全てで C の存在が確認されたが、SAMs 形成後そのカウント数が増えた。これは主鎖に C を 12 個持つ MDPA の存在を示唆していると考えられる。

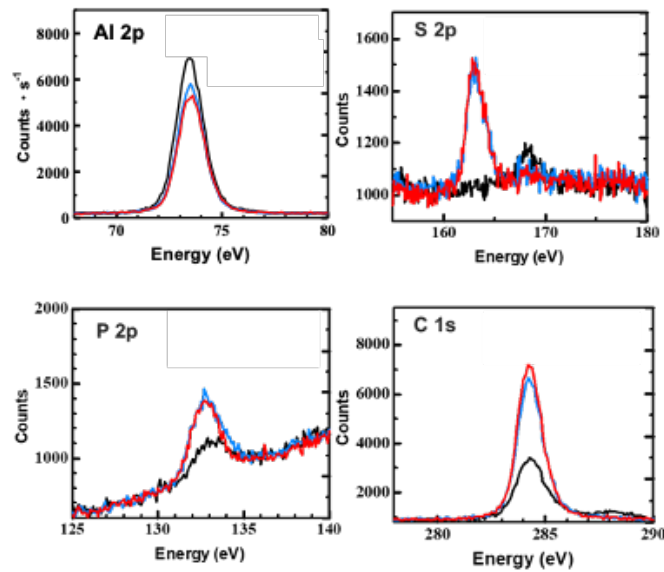


図 5-4 MDPA 形成後の XPS 測定：サファイア基板のみ(黒線). サファイア基板 + エタノールリンス(赤線). サファイア基板+IPA リンス(青線)

BPDT も同様に XPS 測定を行った。その測定結果を図 5-4 に示す。MDPA とは異なり BPDT は、組成式に P を持たないため、3種類の元素のスペクトル解析を行った。BPDT も同様に、黒線は金薄膜基板のみ、赤線は溶媒をエタノールとして BPDT を形成したサンプル、青線は溶媒を IPA として BPDT を形成したサンプルである。Au 元素の信号は、金薄膜基板の場合に比べ、BPDT 形成後のサンプルだと小さくなっていることがわかる。逆に S 元素は、金薄膜基板のみだとピークが現れていないのに対して、エタノール、IPA で BPDT を形成したサンプルでは 164 eV 付近のピークが確認された。

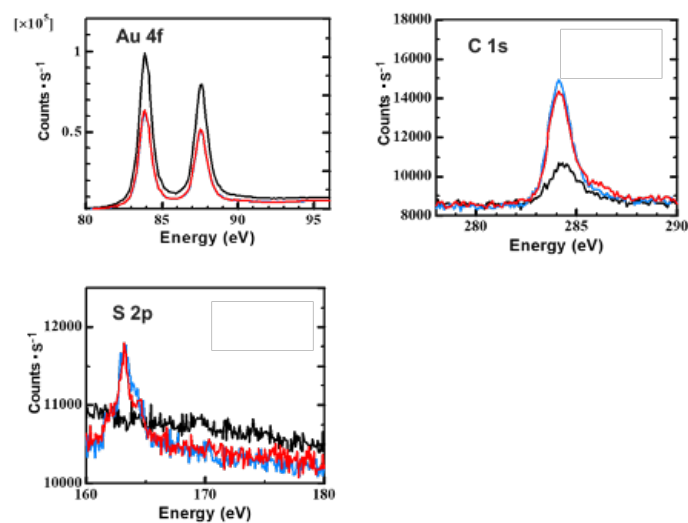


図 5-3 BPDT 形成後の XPS 測定：金薄膜基板のみ(黒線). 金薄膜基板 + エタノールリンス(赤線). 金薄膜基板+IPA リンス(青線)

このことから、MDPA 及び、BPDT において、元々の基板上（サファイア基板や金基板）に対して SAMs が形成されていると判断した。また、SAMs 形成において、使用する溶媒がエタノールや IPA いずれであっても特に違いがないことが確認された。本章では、扱いやすさ・入手のしやすさの観点から溶媒としてエタノールを採用した。

5-1-3 SAMs 形成溶液及び水分散液中の pH 変化による金ナノ粒子の吸着

金を SAMs に吸着させるため、チオール基 (SH-) の S と H が解離しやすい pH を調べた。水酸化ナトリウム水溶液で溶液及び金ナノ粒子の水分散液の pH を 7 及び 9-10 程度に調整し、SAMs には MDPA を用い、基板はサファイア基板とした。SAMs を形成した基板上に pH 調整した金ナノ粒子水分散液を滴下して 1 日静置後、超音波振動をかけ物理的に吸着した構造を取り除く処理を行った。その処理後の基板上の金ナノ粒子の残存数から吸着度合いを検証した。

図 5-5 に溶媒および水分散液の pH がそれぞれ異なる条件で金ナノ微粒子を吸着させたサファイア基板上の暗視野光学顕微鏡像を示す。オレンジ色の輝点が金ナノ粒子である。画像処理ソフト ImageJ を用いて、超音波振動後の基板上に残った金ナノ粒子の粒子数を計測した。その結果 pH が 7 であるものと比べて、溶媒、水溶液ともに pH を 9 にした場合には、粒子数が 15 倍程度多くなることが分かった。また、溶媒の pH が 9、水分散液の pH が 7 のものと、溶液が pH7、水分散液が pH9 のものでは、後者が多いこともわかった。これは、金ナノ粒子が吸着する際に SAMs のチオール基の S と H が解離しやすい状態となっていることを示唆している。これらの結果から、溶媒、水分散液の pH はともに 9 と調整することが望ましいと結論づけた。

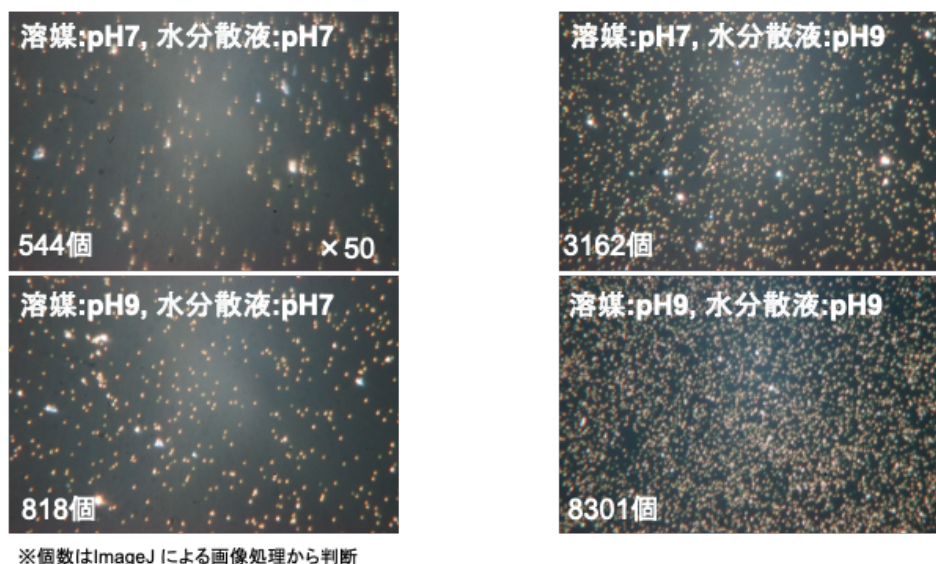


図 5-5 SAMs 溶液および金ナノ粒子水分散液 pH 変化による金ナノ粒子の吸着依存性の検証

5-2 Half-Shell 構造の向き制御における SAMs の効果の検証実験

構造の向き制御における SAMs の効果を評価するために、方向に対してより単純に考察できる Half-shell 構造を用いて検証することとした。Half-shell 構造は、第3章で述べた Semi-shell 構造の作製過程においてアルゴンイオンミリングを行わないことで作製することができる。光学系は第4章で述べた光学系と同様のものを使用し、実験を行った。

測定した構造の暗視野顕微鏡像を図 5-6(a), SEM 像を図 5-6(b-c)に示す。図 5-6(a)内にある赤枠および緑枠で示した部分をそれぞれ図 5-6(b)および(c)に示すように FE-SEM 像で観察を行った。図 5-6(b-c)内でそれぞれ孤立した単一粒子を (α) – (γ) と定義した。基板に垂直な強い電界を示すエバネセント光が構造に入射すると、金薄膜と金 Half-shell 構造の金部分との相対位置に応じて散乱光スペクトルの変化が生じる。それは、暗視野顕微鏡像の単一構造における散乱光の発光色の違いからも判断できる。凝集していない単一粒子であることは、SEM 観察像(b-c)からも判断できる。

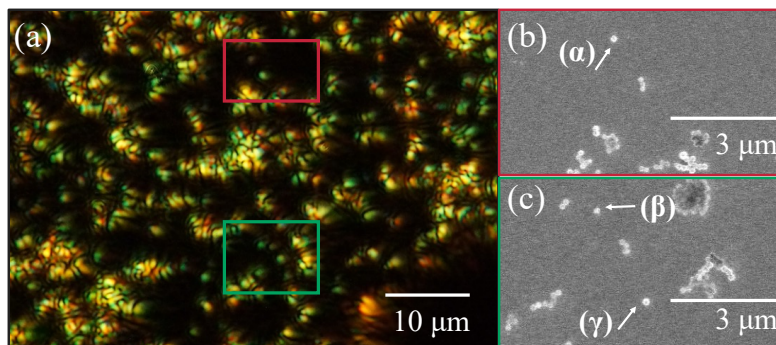


図 5-6 (a): 暗視野顕微鏡像. (b-c): 測定した構造の SEM 像

単一である粒子の散乱光スペクトルを取得した結果を図 5-7(a-c)に示す。図 5-7 (a)は、680 nm と 780 nm で2つのピークを持つスペクトルを示している。(b)は 550 nm と 700 nm にピークを持つスペクトル、(c)は 540 nm でピークを持つスペクトルである。その他、450 nm- 900 nm の波長帯で目立ったピークが現れないスペクトルを持つ粒子も存在した。

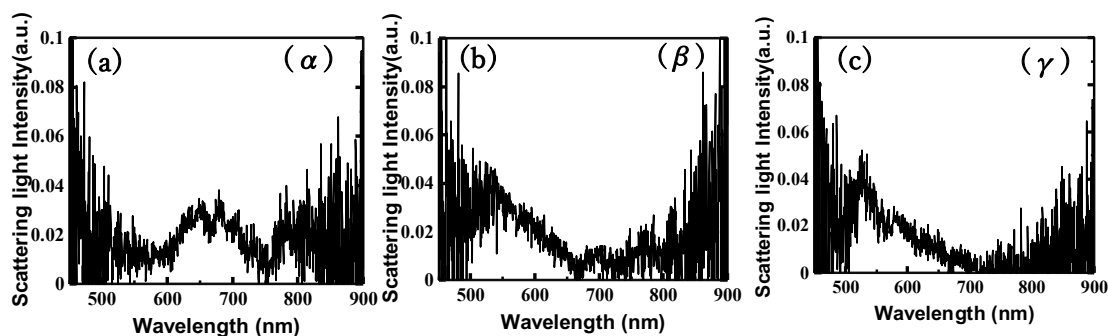


図 5-7 ターゲットサンプル (α, β, γ) から取得した散乱光スペクトル

図 5-8 に様々な方向を向いた金 Half-shell 構造に対する、図中の位置 A (粒子-金薄膜接点近傍) における電界 $|E_z|$ スペクトルのシミュレーション結果を示す。なお、入射光は空気側から P 偏光で斜め入射されているとして計算した。図 5-8(a)において、実線は金 Half-shell の金部分が+z 方向に向いた構造、点線は金部分が-z 方向に向いた構造のスペクトルデータを示している。図 5-8(b)において、実線は金部分が-z 方向に向いた構造、点線は金部分が-y 方向に向いた構造のスペクトルデータを示している。金部分が+z 方向に向いている構造は 650 nm, 760 nm, 900 nm の 3 波長でピークを持つスペクトルになった。-z 方向ではピークは 750 nm の一つだけであった。+z 方向に対する波長 650 nm におけるピークは、+z 方向に向いた構造の特徴的なピークであると言える。また、450 nm から 600 nm の範囲では+z 方向に比べて-z 方向に向いている構造の方が、電場増強が強いことが分かる。-y 方向に向いている構造では、波長 600 nm, 700 nm, 890 nm にピークを持つ。+y 方向に向いている構造は、波長 650 nm, 890 nm の 2 つのピークを持つスペクトルになった。+y 方向に向いた構造における電界増強は、700 nm におけるピークが特徴的なピークであると考えられる。また、450 nm から 600 nm の範囲では、+y 方向に比べて-z 方向に向いている構造の方が、電場増強が強いことが分かる。

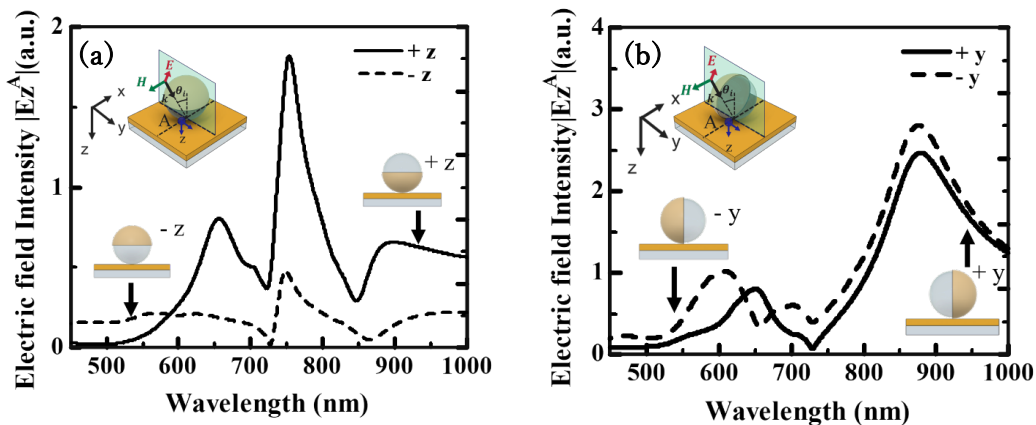


図 5-8 FDTD 法を用いた金 Half-shell 構造配置方向に依存した光学特性の計算
(a-b):ポイント A 地点での Z 方向の電界強度スペクトル

これらの特徴的なピークが何に起因しているかを調査するために電磁界分布図を得た。図 5-9 に、金 Half-shell 構造の金部分の方向における特徴的なピークでの電磁界分布図を示す。図 5-9 (a)および(b)は、波長 650 nm において、金部分が+z 方向に向いた時の Ez 成分および Hy 成分を示している。図 5-9(c)および(d)は、波長 700 nm において、金部分が-y 方向に向いた時の Ez 成分および Hy 成分を示している。強度分布は 0 を青色、最大値 2.0 を赤色として表している。図 5-9(a)は、金 Half-shell 構造と金薄膜との間で強く増強が見られた。また、(b)で示した磁界分布から、シリカ球内部において増強されていることが判断できるが。図 5-9(c)は、金 Half-shell 構造の金部分と空気との界面によって電界が強まっていることがわかる。加えて金部分と金薄膜との間でも増強が確認できる。(d)を見ると、Half-

shell 構造の金と金薄膜との間で磁界成分の増強が現れていることがわかる。以上のことから構造の向きに応じたピークが異なるスペクトルになることがわかった。

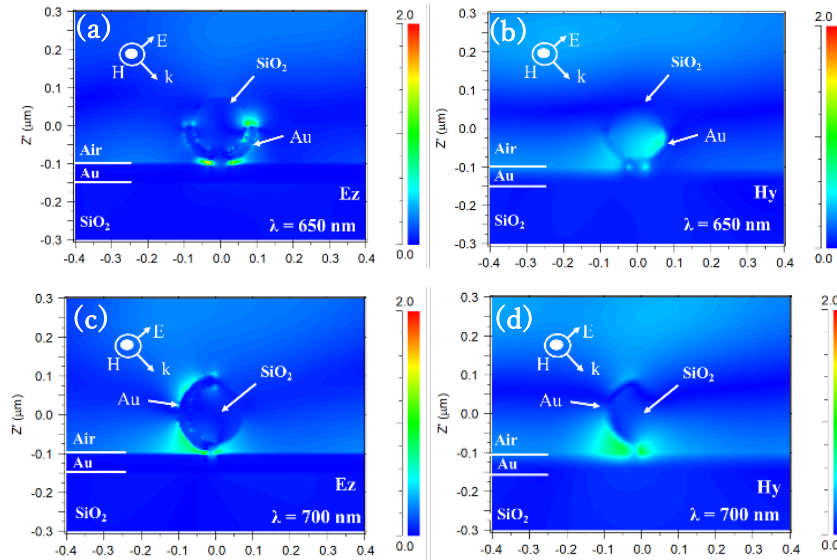


図 5-9 ピーク波長における電磁界分布図

ピーク波長に注目して、シミュレーションと実験による測定の結果を比較する。Half-shell 構造の金と金薄膜との間で電磁界の増強が現れる構造の向きは -z 方向と -y 方向の配置である。実験結果の図 5-7(c) のスペクトルは、波長 540 nm に顕著なピークが現れた。このピークは伝搬型表面プラズモンのエバネセント波が持つスペクトルの偏りによって現れたと考えられる。図 5-7(b) にもこのピークは現れた。図 5-8 のシミュレーション結果を見ると、この波長で散乱する構造の向きは、-z、-y と +y 方向である。これらの構造の向きによるスペクトルの違いは、波長 600 nm - 700 nm でのピークの有無であり、-z 方向の構造ではこの波長範囲にピークは現れないが、-y 方向、+y 方向ではピークがそれぞれ 600nm, 650nm に現れる。これを踏まえると、測定した図 5-7(b), (c) はそれぞれ -y 方向を向いた構造、-z 方向を向いた構造であることが示唆される。一方、図 5-7(a) は伝搬型表面プラズモンの波長依存性による偏りは現れず、波長 600 nm から 700 nm 付近でピークを示した。このことから、図 5-7(a) のスペクトルは金 Half-shell 構造の金部分が金薄膜と接している配置であることを示唆している。

それぞれの構造を暗視野顕微鏡像で観察すると、散乱光スペクトルの違いを反映して異なる発色を示した。ある範囲において無作為に 40 個の光点を選択し、それぞれの発色に対応した構造をカウントし、統計データとしてまとめた。図 5-10 にその結果を示す。 (α) 、 (β) 、 (γ) は発色(散乱光スペクトル)から推定した単一粒子の向き(図 5-6 (b-c)に対応)である。

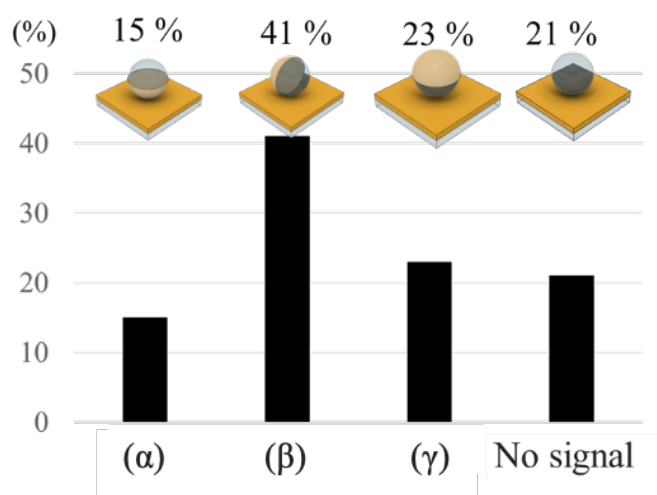


図 5-10 配置による各散乱光スペクトルを示す構造の統計データ
(無作為に選択したサンプル 40 個)

(α) は 15%、 (β) は 41%、 (γ) は 23%、スペクトルピークが現れなかったものは 21%であった。なお、スペクトルピークが現れなかった光点は、金構造による増強が現れていない、つまりシリカ粒子のみの散乱光であると考えられる。以上の結果から、金 Half-shell 構造のうち、金部分が金薄膜上のチオールと結合する割合は 71%であることがわかった。このことから、金 Half-shell 構造の金側を、表面修飾した基板へ選択的に配置されたと言える。

5-4 Semi-shell 構造の向き制御における SAMs の効果の検証実験

次に、Semi-shell 構造の向き制御における SAMs の効果の検証実験を行った。Semi-shell 分散液を作製する前の Semi-shell 構造の SEM 像を図 5-11 に示す。なお図 5-11 は、シリカ粒子上の金の構造を観察するために粒径 300 nm のシリカ粒子に作製した Semi-shell 構造の SEM 像である。光学測定では、粒径 150 nm のものを使用した。A,B,C'にはそれぞれ方向から観察した FE-SEM 像を示している。C'は銅箔テープを使用して Semi-shell 構造を基板から取り外して観察した、Semi-shell 構造の下部である。

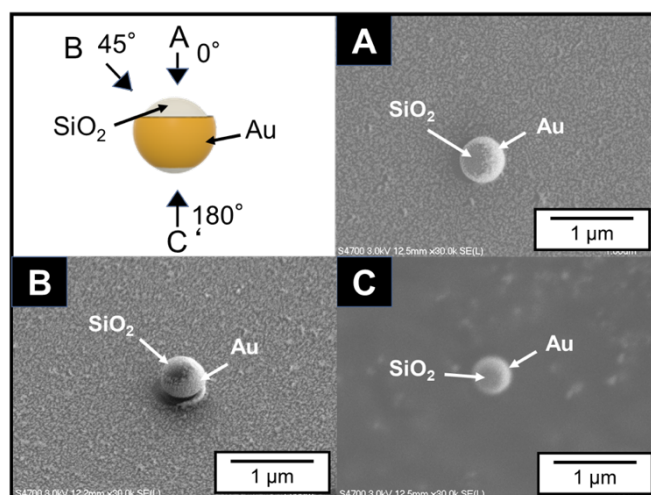


図 5-11 金 Semi-shell 構造の SEM 観察

この検証実験ではリング高さが均一な Semi-shell 構造を作製し使用した。粒径 300nm のシリカ球に作製した図 5-11 を見ると金リング高さが不均一に見えるが、蒸着装置内の蒸着源の位置とサンプル基板の位置関係のずれで作製誤差が生じたものと考えられる。粒径 150 nm で作製したサンプルはこの位置関係に注意しながら作製し、このような誤差はないと考えられる。

光学系は第 4 章で述べた光学系と同様のものを使用し、粒径 150 nm のシリカ球で作製した Semi-shell 構造に対して実験を行った。測定した構造の暗視野顕微鏡像を図 5-12(a)、SEM 像を図 5-12(b)に示す。図 5-12(a)内の赤丸で囲まれた構造は、それぞれ発光色が違った。違いがあるものをピックアップし、それぞれの構造を FE-SEM で観察したサンプルを図 5-12(b)に示しており、I, II, IIIとおいた。

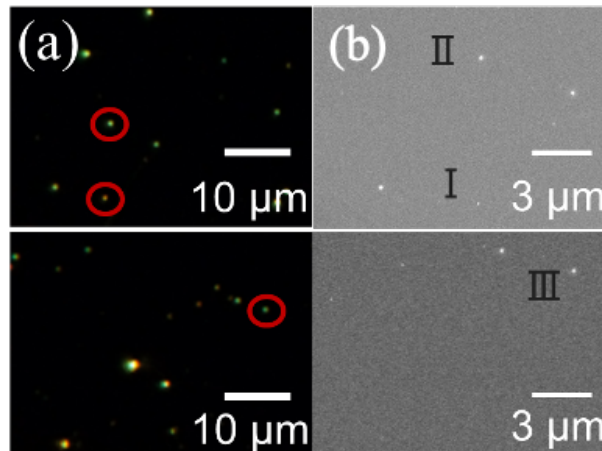


図 5-13 測定構造の暗視野顕微鏡像および SEM 像

5-2 章で述べたように、基板に垂直な方向に振動する強い電界を持つエバネセント光が構造に入射されると、金薄膜と金 Semi-shell 構造の金部分との相対位置に依存した散乱光スペクトルが生じる。それは、暗視野顕微鏡像の単一構造における散乱光の発光色の違いからも分かる。孤立した単一粒子における散乱光スペクトルの測定結果を図 5-13(a-c)に示す。図 5-13(a)は、波長 600 nm と 710 nm でピークを持つスペクトルであった。(b)は、510 nm にピークが現れており、そこから波長が長いほど散乱光強度は減少した。(c)は、550 nm から 800 nm でブロードなピークとなった。短い周期の小さいリップルは、光学系内部の多重反射による干渉と考えられる。

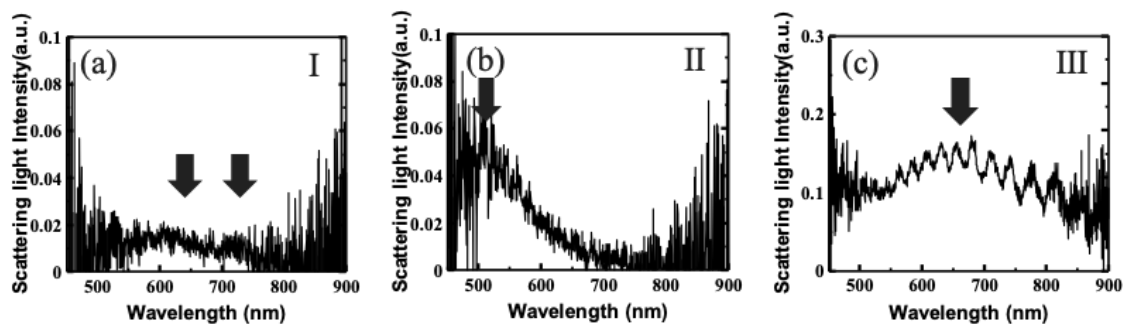


図 5-12 測定構造の散乱光スペクトルデータ

金 Semi-shell 構造の金リング面が金薄膜基板に対して垂直または平行な配置において、空気側から斜めに P 偏光入射した時の青点における電界の z 方向成分 $|E_z|$ についてシミュレーションした。図 5-14 にその結果を示す。

基板に対して Semi-shell のリング部分が垂直で入射面に垂直な構造(Vert1)は、波長 620 nm と 870 nm においてピークを示した。リング面が基板表面に垂直で入射面に平行な構造(Vert2)は、波長 600 nm から 850 nm にかけて、複数のピークが確認された。同じ基板表面に垂直に配置した場合においても入射面との向きが異なるとスペクトルにも違いが生じることがわかった。リング面が基板表面に平行な配置 (Parallel) では、波長 450 nm-1000 nm においてスペクトルピークは現れなかった。

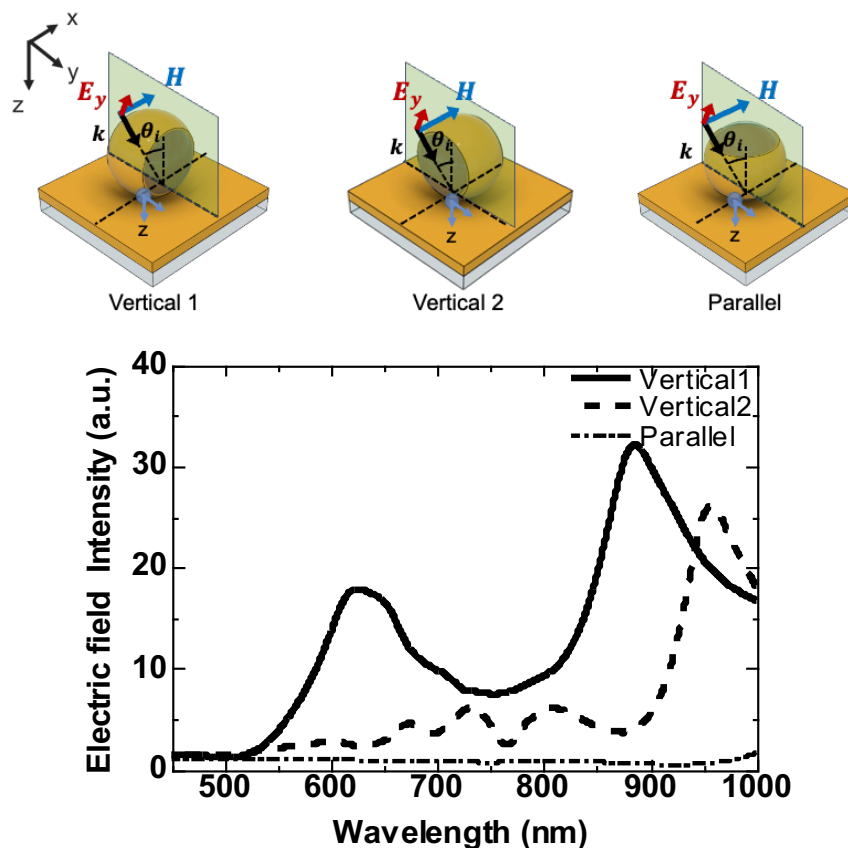


図 5-14 FDTD 法を用いた金 Semi-shell 構造配置方向に依存した光学特性の計算

実験とシミュレーションで取得した結果のピーク波長に注目すると、実験的に観測した図 5-13(b)の散乱光スペクトルは、伝搬型プラズモンの波長依存性に対応するスペクトルが加わっていると考えられる。また、波長 510 nm 以外に特徴的なピークが現れていないことから、ここで観測された粒子(II)は、シリカ粒子単体であると考えられる。一方、図 5-13(a,c)は波長 600 nm-700 nm 付近でピークを示したことから、粒子 I、および粒子 III はリング面が基板に対して垂直に向いた構造であると考えられる。粒子 I のスペクトルは、小さいが 2 つのピークを持つ のに対して、III のスペクトルは散乱光強度が強く、ピークは 1 つである。このことから、I は図 5-14 に示すモデル Vertical 2 に対応し、III は Vertical 1 に対応していると考えられる。ま

た、それぞれの構造は、暗視野顕微鏡像で観察すると散乱光が異なる発色を示すことが確認された。ある範囲において無作為に 80 個の光点を選択し、それぞれの発色を示す光点をカウントし、統計データとしてまとめることで、SAMs の Semi-shell 構造の方向制御に与える影響について考察した。図 5-15 に統計データを示す。

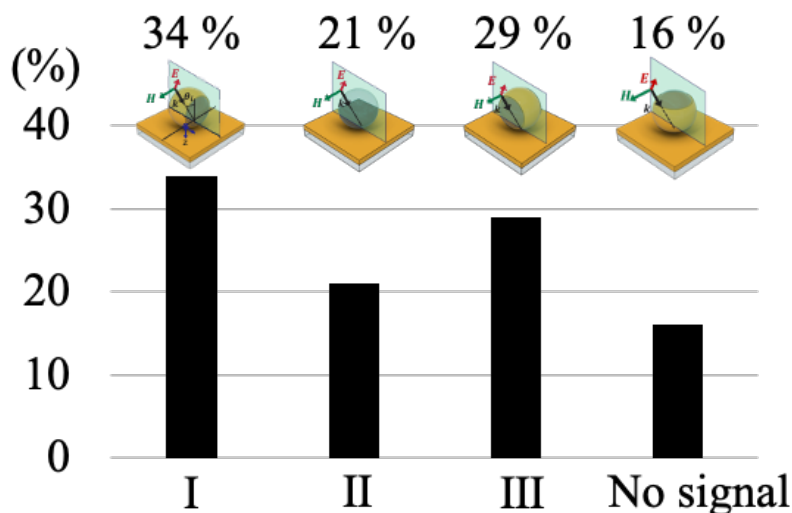


図 5-15 配置による各散乱光スペクトルを示す構造の統計データ
(無作為に選択したサンプル 80 個)

(I)は 34 %、(II)は 21 %、(III)は 29 %、スペクトルピークが現れなかったものは 16 %であった。スペクトルが現れなかったサンプルは、リング面が基板に対して平行に配置した時である。総光点のうち、金 Semi-shell 構造のリング面が基板に垂直配置をとっている割合は 63%であった。また、シリカ粒子のみの場合を除き、金 Semi-shell 構造であると考えられる光点のみで判断すると、金部分が金薄膜上のチオールと結合している割合は 80 %となることがわかった。これらのことから、金 Semi-shell 構造の金部分を表面修飾した基板へ選択的に配置できたと言える。

5-3 まとめ

金 Half-shell や、Semi-shell 構造の向きによる散乱光スペクトルの違いを、Kretschmann 配置を持つ光学系を用いて観測することに成功した。さらに、FDTD 法を用いたシミュレーション結果と比較することで、金 Half-shell、Semi-shell 構造の向きを判別できるようになった。その結果、金 Half-shell の金部分が SAMs を修飾した金基板に向いた構造を 71%の割合で作製できた。また、金 Semi-shell の場合、約 80%の Semi-shell 構造においてそのリング面を基板表面に対し垂直に配置させることができた。

第 6 章 結論

本研究では、金属 Semi-shell 構造などのナノ構造体の向きを、光学的に特定するための手法の提案と検証を行い、基板表面の SAMs を用いた Semi-shell 構造の向きの制御の可能性について検討した。

Semi-shell 構造の作製手法について述べ、NSL 法を用いた作製手法を利用することで、大量の Semi-shell 構造を作製できることを示した。また、Semi-shell 構造水分散液作製時に、超音波振動を与える時間を制御することで、Semi-shell 構造の取り出し率を 92%程度まで上昇させることができ、遠心分離によって、高濃度の Semi-shell 水分散液を作製することに成功した。この分散液は、曲面や複雑な構造を有する特殊な基板などに特異な光学特性を示す構造を添加できるなど新たな 2 次元メタマテリアルの研究に貢献しうる技術であると考えている。

Kretschmann 配置で励起される伝搬型表面プラズモンを Semi-shell 構造に入射し、その 1 個の構造で生じた散乱光スペクトルの違いから、Semi-shell 構造の向きを推定できることを実験的に明らかにした。この方法は、誘電体上に形成された金属ナノ構造など、構造観察で一般的に用いられる SEM では判別が難しい材料に対してもその構造の向きの判別を可能とする。さらに、提案した方法では、試料を損傷することなく非接触で評価することができ、スペクトルデータだけで迅速に配置方向の判別が可能である。この開発は、ナノ構造の向き制御と機能向上に関する応用において有用な測定技術となるだろう。

SAMs を用いて、基板上に配置した金 Half-shell や Semi-shell 構造の向きの制御を試みた。Kretschmann 配置を利用した散乱光スペクトル測定系を用いて、孤立した単一構造で生じた散乱光スペクトルを観測し、FDTD 法を用いたシミュレーション結果と比較することで、金 Half-shell や、Semi-shell 構造の向きを判定した。基板上に配置された金 Half-shell 構造を持つ粒子のうち、その金構造が SAMs を形成した金薄膜基板表面と結合していると判定された割合は 71%であることがわかった。また、金 Semi-shell 構造の場合、その金が SAMs を形成した金薄膜基板表面と結合し、リング面が基板に対して垂直になっていると判定された粒子数は 80%程度となった。以上の結果から、金薄膜基板上に SAMs を形成することで、金 Semi-shell 構造の金属部分と金薄膜表面との結合確率を高め、基板表面に対してリング面を垂直に向ける等の制御が可能であることが示された。この技術は、基板表面に対してリング面が垂直な SRR 構造を大面積に作製する手法として利用できるだけでなく、基板表面上の SAMs の有無を制御し任意の場所にのみ機能性を付与させることなどもできると考えられ、今後の高機能メタマテリアル開発に大きく貢献すると期待される。

参考文献

- ¹ V.G. Veselago, “The Electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ,” Soviet Physics Uspekhi, (1968).
- ² J.B. Pendry, A.J. Holden, and D.J. Robbins, “Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena,” IEEE Transactions On, (1999).
- ³ R.A. Shelby, D.R. Smith, and S. Schultz, “Experimental verification of a negative index of refraction,” Science **292**(5514), 77–79 (2001).
- ⁴ J.B. Pendry, “Negative refraction makes a perfect lens,” Phys. Rev. Lett. **85**(18), 3966–3969 (2000).
- ⁵ T. Tanaka, A. Ishikawa, and S. Kawata, “Unattenuated light transmission through the interface between two materials with different indices of refraction using magnetic metamaterials,” Phys. Rev. B Condens. Matter **73**(12), 125423 (2006).
- ⁶ R. Mudachathi, and T. Tanaka, “Up Scalable Full Colour Plasmonic Pixels with Controllable Hue, Brightness and Saturation,” Sci. Rep. **7**(1), 1199 (2017).
- ⁷ A. Ishikawa, S. Hara, T. Tanaka, Y. Hayashi, and K. Tsuruta, “Cross-Polarized Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy by Fano-Resonant Asymmetric Metamaterials,” Sci. Rep. **7**(1), 3205 (2017).
- ⁸ D. Schurig, J.J. Mock, B.J. Justice, S.A. Cummer, J.B. Pendry, A.F. Starr, and D.R. Smith, “Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies,” Science **314**(5801), 977–980 (2006).
- ⁹ C. Enkrich, M. Wegener, S. Linden, S. Burger, L. Zschiedrich, F. Schmidt, J.F. Zhou, T. Koschny, and C.M. Soukoulis, “Magnetic metamaterials at telecommunication and visible frequencies,” Phys. Rev. Lett. **95**(20), 203901 (2005).
- ¹⁰ W.T. Chen, C.J. Chen, P.C. Wu, S. Sun, L. Zhou, G.-Y. Guo, C.T. Hsiao, K.-Y. Yang, N.I. Zheludev, and D.P. Tsai, “Optical magnetic response in three-dimensional metamaterial of upright plasmonic meta-molecules,” Opt. Express **19**(13), 12837–12842 (2011).
- ¹¹ N. Feth, M. König, M. Husnik, K. Stannigel, J. Niegemann, K. Busch, M. Wegener, and S. Linden, “Electromagnetic interaction of split-ring resonators: The role of separation and relative orientation,” Opt. Express **18**(7), 6545–6554 (2010).
- ¹² S. Tanabete, Y. Nakagawa, T. Okamoto, M. Haraguchi, and G. Shinomiya, “Fabrication and evaluation of photonic metamaterial crystal,” Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **112**(3), (2013).
- ¹³ C. Menzel, C. Rockstuhl, T. Paul, and F. Lederer, “Retrieving effective parameters for quasiplanar chiral metamaterials,” Appl. Phys. Lett. **93**(23), 233106 (2008).
- ¹⁴ V.M. Shalaev, “Optical cloaking with metamaterials,” Nat. Photonics **1**, 41–48 (2007).

- ¹⁵ G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, J.F. Zhou, C.M. Soukoulis, and S. Linden, “Cut-wire pairs and plate pairs as magnetic atoms for optical metamaterials,” *Opt. Lett.* **30**(23), 3198–3200 (2005).
- ¹⁶ G. Dolling, M. Wegener, C.M. Soukoulis, and S. Linden, “Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength,” *Opt. Lett.* **32**(1), 53–55 (2007).
- ¹⁷ C. García-Meca, R. Ortuño, F.J. Rodríguez-Fortuño, J. Martí, and A. Martínez, “Double-negative polarization-independent fishnet metamaterial in the visible spectrum,” *Opt. Lett.* **34**(10), 1603–1605 (2009).
- ¹⁸ D. Garoli, M. Natali, G. Parisi, T. Ongarello, E. Sovernigo, M. Massari, V. Giorgis, G. Ruffato, S. De Zuani, and F. Romanato, “Fabrication of metamaterials in the optical spectral range,” *Microelectron. Eng.* **88**(8), 1951–1954 (2011).
- ¹⁹ M. Vala, C.T. Ertsgaard, N.J. Wittenberg, and S.-H. Oh, “Plasmonic Sensing on Symmetric Nanohole Arrays Supporting High-Q Hybrid Modes and Reflection Geometry,” *ACS Sens* **4**(12), 3265–3274 (2019).
- ²⁰ P.C. Wu, G. Sun, W.T. Chen, K.-Y. Yang, Y.-W. Huang, Y.-H. Chen, H.L. Huang, W.-L. Hsu, H.P. Chiang, and D.P. Tsai, “Vertical split-ring resonator based nanoplasmonic sensor,” *Appl. Phys. Lett.* **105**(3), 033105 (2014).
- ²¹ Y.-Y. Cao, N. Takeyasu, T. Tanaka, X.-M. Duan, and S. Kawata, “3D metallic nanostructure fabrication by surfactant-assisted multiphoton-induced reduction,” *Small* **5**(10), 1144–1148 (2009).
- ²² C.L. Haynes, and R.P. Van Duyne, “Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics,” *J. Phys. Chem. B* **105**(24), 5599–5611 (2001).
- ²³ T. Okamoto, T. Otsuka, S. Sato, T. Fukuta, and M. Haraguchi, “Dependence of LC resonance wavelength on size of silver split-ring resonator fabricated by nanosphere lithography,” *Opt. Express* **20**(21), 24059–24067 (2012).
- ²⁴ T. Okamoto, T. Fukuta, S. Sato, M. Haraguchi, and M. Fukui, “Visible near-infrared light scattering of single silver split-ring structure made by nanosphere lithography,” *Opt. Express* **19**(8), 7068–7076 (2011).
- ²⁵ H. Giessen, and R. Vogelgesang, “Physics. Glimpsing the weak magnetic field of light,” *Science* **326**(5952), 529–530 (2009).
- ²⁶ C. Sapienza, “Molecular biology. Do Watson and Crick motor from X to Z?,” *Science* **315**(5808), 46–47 (2007).
- ²⁷ M.W. Knight, N.K. Grady, R. Bardhan, F. Hao, P. Nordlander, and N.J. Halas, “Nanoparticle-mediated coupling of light into a nanowire,” *Nano Lett.* **7**(8), 2346–2350 (2007).

- ²⁸ N.A. Mirin, T.A. Ali, P. Nordlander, and N.J. Halas, “Perforated semishells: far-field directional control and optical frequency magnetic response,” *ACS Nano* **4**(5), 2701–2712 (2010).
- ²⁹ Y. Zhang, N.K. Grady, C. Ayala-Orozco, and N.J. Halas, “Three-dimensional nanostructures as highly efficient generators of second harmonic light,” *Nano Lett.* **11**(12), 5519–5523 (2011).
- ³⁰ A. Belardini, M.C. Larciprete, M. Centini, E. Fazio, C. Sibilia, M. Bertolotti, A. Toma, D. Chiappe, and F. Buatier de Mongeot, “Tailored second harmonic generation from self-organized metal nano-wires arrays,” *Opt. Express* **17**(5), 3603–3609 (2009).
- ³¹ C.G. Biris, and N.C. Panoiu, “Second harmonic generation in metamaterials based on homogeneous centrosymmetric nanowires,” *Phys. Rev. B* **81**(19), (2010).
- ³² E. Balaur, S. O’ Toole, A.J. Spurling, G.B. Mann, B. Yeo, K. Harvey, C. Sadatnajafi, E. Hanssen, J. Orian, K.A. Nugent, B.S. Parker, and B. Abbey, “Colorimetric histology using plasmonically active microscope slides,” *Nature* **598**(7879), 65–71 (2021).
- ³³ E. Segal, E. Haleva, and A. Salomon, “Ultrasensitive Plasmonic Sensor for Detecting Sub-PPB Levels of Alachlor,” *ACS Appl. Nano Mater.* **2**(3), 1285–1293 (2019).
- ³⁴ L. Efremushkin, M. Sukharev, and A. Salomon, “Molecular Plasmonics: Strong Coupling at the Low Molecular Density Limit,” *J. Phys. Chem. C* **121**(27), 14819–14825 (2017).
- ³⁵ 渡辺智貴, “水に分散可能で磁気応答を示すメタ原子分散液の作製と特性評価,” (2021).
- ³⁶ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir--Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, 2013).
- ³⁷ 佐藤 縁水谷 文雄, “自己組織化法による電極表面の機能化,” *Review of Polarography* **48**(3), (2002).
- ³⁸ A. Ulman, “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers,” *Chem. Rev.* **96**(4), 1533–1554 (1996).
- ³⁹ 岡本隆之 梶川浩太郎, “プラズモニクスー基礎と応用,” 講談社, 232–235 (2010).
- ⁴⁰ 石原照也編, “メタマテリアル,” シーエムシー出版, (2007).
- ⁴¹ V.G. Veselago, “Experimental demonstration of negative index of refraction,” *Sov. Phys. Usp.* **10**, 509 (1968).
- ⁴² T. Hori, “Design Synthesis of Meta-surface and Its Application to Antennas & Propagation,” *電子情報通信学会論文誌 J-99B*(9), 646–654 (2016).
- ⁴³ 田中拓男, “可視光領域におけるプラズモニクメタマテリアルの構造設計,” *光学* **36**(10), 584–589 (2007).
- ⁴⁴ 智堀越, “メタマテリアル常識を超えた次世代材料,” *日刊工業新聞社*, 43–45 (2013).
- ⁴⁵ N. Liu, M. Mesch, T. Weiss, M. Hentschel, and H. Giessen, “Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor,” *Nano Lett.* **10**(7), 2342–2348 (2010).

- ⁴⁶ M.W. Klein, C. Enkrich, M. Wegener, and S. Linden, “Second-harmonic generation from magnetic metamaterials,” *Science* **313**(5786), 502–504 (2006).
- ⁴⁷ S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, “Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution,” *Science* **272**(5258), 85–87 (1996).
- ⁴⁸ M. Komuro, J. Taniguchi, S. Inoue, N. Kimura, Y. Tokano, H. Hiroshima, and S. Matsui, “Imprint Characteristics by Photo-Induced Solidification of Liquid Polymer,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**(Part 1,12B), 7075–7079 (2000).
- ⁴⁹ S.Y. Chou, and P.R. Krauss, “Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput,” *Microelectron. Eng.* **35**(1), 237–240 (1997).
- ⁵⁰ 中杉哲郎、河野拓也、米田郁男, “光ナノインプリントリソグラフィ技術,” *東芝レビュー* **67**(4), (2012).
- ⁵¹ J. Aizpurua, P. Hanarp, D.S. Sutherland, M. Käll, G.W. Bryant, and F.J. García de Abajo, “Optical Properties of Gold Nanorings,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057401 (2003).
- ⁵² J.S. Shumaker-Parry, H. Rochholz, and M. Kreiter, “Fabrication of crescent-shaped optical antennas,” *Adv. Mater.* **17**(17), 2131–2134 (2005).
- ⁵³ Janina Fischer, Nicolas Vogel, Reza Mohammadi, Hans-jurgen Butt, Katharina Landfester, Clemens K. Weiss and Maximilian Kreiter, “Plasmon hybridization and strong near-field enhancements in opposing nanocrescent dimers with tunable resonances,” *Nanoscale* (11), (2011).
- ⁵⁴ 高原 淳一, 岩長 祐伸, 長崎 祐介, 田中 拓男, 佐野 栄一, 松井 龍之介, 岡本 敏弘, 納谷 昌之, “メタマテリアル、メタサーフェスの設計・作製と応用技術,” *R&D 支援センター*, 11–24 (2020).
- ⁵⁵ D. Sievenpiper, Lijun Zhang, R. F. J. Broas, N. G. Alexopolous and E. Yablonovitch, “High-impedance electromagnetic surfaces with a forbidden frequency band,” *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **47**(11), 2059–2074 (1999).
- ⁵⁶ S.D.T.A.H.D.S. D. M. Pozar, “Design of millimeter wave microstrip reflectarrays,” *IEEE Trans. Antennas Propag.* **45**(2), 287–296 (1997).
- ⁵⁷ Z. Wang, L. Zhao, Y. Cai, S. Zheng, and Y. Yin, “A Meta-Surface Antenna Array Decoupling (MAAD) Method for Mutual Coupling Reduction in a MIMO Antenna System,” *Sci. Rep.* **8**(1), 3152 (2018).
- ⁵⁸ L. Cong, N. Xu, W. Zhang, and R. Singh, “Polarization control in terahertz metasurfaces with the lowest order rotational symmetry,” *Adv. Opt. Mater.* **3**(9), 1176–1183 (2015).
- ⁵⁹ G. Zheng, H. Mühlenbernd, M. Kenney, G. Li, T. Zentgraf, and S. Zhang, “Metasurface holograms reaching 80% efficiency,” *Nat. Nanotechnol.* **10**(4), 308–312 (2015).
- ⁶⁰ D. Andrén, J. Martínez-Llinàs, P. Tassin, M. Käll, and R. Verre, “Large-Scale Metasurfaces Made by an Exposed Resist,” *ACS Photonics* **7**(4), 885–892 (2020).

- ⁶¹ I. V. Shadrivov, A. A. Zharov, N. A. Zharova and Y. S. Kivshar, “Nonlinear transmission properties of left-handed metamaterial slab,” IEEE International Workshop on Antenna Technology, (2005).
- ⁶² Fumiaki Miyamaru, Mitsuo Wada Takeda, and Kazuo Taima, “Characterization of Terahertz Metamaterials Fabricated on Flexible Plastic Films: Toward Fabrication of Bulk Metamaterials in Terahertz Region,” Appl. Phys. Express **2**(042001), (2009).
- ⁶³ F. Miyamaru, S. Kuboda, K. Taima, K. Takano, M. Hangyo, and M.W. Takeda, “Three-dimensional bulk metamaterials operating in the terahertz range,” Appl. Phys. Lett. **96**(8), 081105 (2010).
- ⁶⁴ M. Retsch, M. Tamm, N. Bocchio, N. Horn, R. Förch, U. Jonas, and M. Kreiter, “Parallel preparation of densely packed arrays of 150-nm gold-nanocrescent resonators in three dimensions,” Small **5**(18), 2105–2110 (2009).
- ⁶⁵ S.A. Maier, in *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007), pp. 5–19.
- ⁶⁶ C. Genet, and T.W. Ebbesen, “Light in tiny holes,” Nature **445**(7123), 39–46 (2007).
- ⁶⁷ X. Chen, B. Jia, J.K. Saha, B. Cai, N. Stokes, Q. Qiao, Y. Wang, Z. Shi, and M. Gu, “Broadband enhancement in thin-film amorphous silicon solar cells enabled by nucleated silver nanoparticles,” Nano Lett. **12**(5), 2187–2192 (2012).
- ⁶⁸ W. Liu, X. Wang, Y. Li, Z. Geng, F. Yang, and J. Li, “Surface plasmon enhanced GaAs thin film solar cells,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**(2), 693–698 (2011).
- ⁶⁹ H. Aharon, O. Shavit, M. Galanty, and A. Salomon, “Second Harmonic Generation for Moisture Monitoring in Dimethoxyethane at a Gold-Solvent Interface Using Plasmonic Structures,” Nanomaterials (Basel) **9**(12), (2019).
- ⁷⁰ P. Cheng, J. Bao, H. Zhao, and L. Wu, “Light emission via surface plasmon modes in metal semi-shell cavity shaped antennas and film coupled structure,” Optik **152**, 100–105 (2018).
- ⁷¹ C. Charnay, A. Lee, S.-Q. Man, C.E. Moran, C. Radloff, R.K. Bradley, and N.J. Halas, “Reduced Symmetry Metallodielectric Nanoparticles: Chemical Synthesis and Plasmonic Properties,” J. Phys. Chem. B **107**(30), 7327–7333 (2003).
- ⁷² F. Du, J.E. Fischer, and K.I. Winey, “Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites,” Phys. Rev. B Condens. Matter **72**, 121404 (2005).
- ⁷³ N. Yousefi, X. Sun, X. Lin, X. Shen, J. Jia, B. Zhang, B. Tang, M. Chan, and J.-K. Kim, “Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding,” Adv. Mater. **26**(31), 5480–5487 (2014).
- ⁷⁴ A Theron, E Zussman, and A L Yarin, “Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres,” Nanotechnology **12**(3), 384 (2001).

- ⁷⁵ J.J. Schwartz, A.M. Mendoza, N. Wattanatorn, Y. Zhao, V.T. Nguyen, A.M. Spokoyny, C.A. Mirkin, T. Baše, and P.S. Weiss, “Surface Dipole Control of Liquid Crystal Alignment,” *J. Am. Chem. Soc.* **138**(18), 5957–5967 (2016).
- ⁷⁶ S. Ishihara, and M. Mizusaki, “Alignment control technology of liquid crystal molecules,” *J. Soc. Inf. Disp.* **28**(1), 44–74 (2020).
- ⁷⁷ M. Heilmann, V. Deinhart, A. Tahraoui, K. Höflich, and J.M.J. Lopes, “Spatially controlled epitaxial growth of 2D heterostructures via defect engineering using a focused He ion beam,” *Npj 2D Materials and Applications* **5**(1), 1–7 (2021).
- ⁷⁸ F. Lin, Z. Zhu, X. Zhou, W. Qiu, C. Niu, J. Hu, K. Dahal, Y. Wang, Z. Zhao, Z. Ren, D. Litvinov, Z. Liu, Z.M. Wang, and J. Bao, “Orientation Control of Graphene Flakes by Magnetic Field: Broad Device Applications of Macroscopically Aligned Graphene,” *Adv. Mater.* **29**(1), (2017).
- ⁷⁹ J. Sagiv, “Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces,” *J. Am. Chem. Soc.* **102**(1), 92–98 (1980).
- ⁸⁰ R.G. Nuzzo, and D.L. Allara, “Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces,” *J. Am. Chem. Soc.* **105**(13), 4481–4483 (1983).
- ⁸¹ *In Situ Characterization of Electrochemical Processes* (National Academies Press, Washington, D.C., 1987).
- ⁸² M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, and C.E.D. Chidsey, “[引用] Phase separation of mixed-composition self-assembled monolayers into nanometer scale molecular domains,” *J. Am. Chem. Soc.*, (1987).
- ⁸³ R.G. Nuzzo, and D.L. Allara, “ChemInform abstract: ADSORPTION OF BIFUNCTIONAL ORGANIC DISULFIDES ON GOLD SURFACES,” *Chem. Inf.* **14**(41), (1983).
- ⁸⁴ B.J. Jankiewicz, D. Jamiola, J. Choma, and M. Jaroniec, “Silica-metal core-shell nanostructures,” *Adv. Colloid Interface Sci.* **170**(1–2), 28–47 (2012).
- ⁸⁵ B.J. Jankiewicz, J. Choma, D. Jamiola, and M. Jaroniec, “Silica-metal nanostructures I. Synthesis and modification of silica nanoparticles,” **64**(11–12), 914–942 (2010).
- ⁸⁶ James C. Y. Kah, Nopphawan Phonthammachai, Rachel C. Y. Wan, Jing Song, Timothy White, Subodh Mhaisalkar, Iman Ahmad, Colin Sheppard, Malini Olivo, “Synthesis of gold nanoshells based on the deposition-precipitation process,” *Gold Bull.* **41**(1), (2008).
- ⁸⁷ S. Chen, S. Li, Y. Wang, Q. Ren, Y. Feng, and H. Chen, “Continuous tuning the wetting growth of Au on Se nanoparticles,” *J. Colloid Interface Sci.* **618**, 451–461 (2022).
- ⁸⁸ K. Ariga, Y. Lvov, and T. Kunitake, “Assembling Alternate Dye Polyion Molecular Films by Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**(9), (1997).
- ⁸⁹ W. Kubo, and S. Fujikawa, “Au double nanopillars with nanogap for plasmonic sensor,”

Nano Lett. **11**(1), 8–15 (2011).

⁹⁰ 内山進, “遠心分離について —遠心分離の基礎から超遠心や密度勾配遠心まで—,” 生物工学会誌 **95**(5), (2017).

⁹¹ P.S. Pandey, S.K. Raghuwanshi, A. Shadab, M.T.I. Ansari, U.K. Tiwari, and S. Kumar, “SPR Based Biosensing Chip for COVID-19 Diagnosis-A Review,” IEEE Sens. J. **22**(14), 13800–13810 (2022).

⁹² S. Zhang, B. Han, Y.-N. Zhang, Y. Liu, W. Zheng, and Y. Zhao, “Multichannel fiber optic SPR sensors: Realization methods, application status, and future prospects,” Laser Photon. Rev. **16**(8), 2200009 (2022).

⁹³ P. Singh, “SPR Biosensors: Historical Perspectives and Current Challenges,” Sens. Actuators B Chem. **229**, 110–130 (2016).

⁹⁴ S. Singh, P.K. Singh, A. Umar, P. Lohia, H. Albargi, L. Castañeda, and D.K. Dwivedi, “2D Nanomaterial-Based Surface Plasmon Resonance Sensors for Biosensing Applications,” Micromachines (Basel) **11**(8), (2020).

⁹⁵ E. Kretschmann, and H. Raether, “Notizen: Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light,” Z. Naturforsch. A: Phys. Sci. **23**(12), 2135–2136 (1968).

⁹⁶ Y. Xiong, S. Shepherd, J. Tibbs, A. Bacon, W. Liu, L.D. Akin, T. Ayupova, S. Bhaskar, and B.T. Cunningham, “Photonic Crystal Enhanced Fluorescence: A Review on Design Strategies and Applications,” Micromachines (Basel) **14**(3), (2023).

⁹⁷ W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen, “Surface plasmon subwavelength optics,” Nature **424**(6950), 824–830 (2003).

⁹⁸ A. Krishnan, T. Thio, T.J. Kim, H.J. Lezec, .W. Ebbesen, P.A. Wolff, J. Pendry, L. Martin-Moreno, F.J. Garcia-Vidal, “Evanescently coupled resonance in surface plasmon enhanced transmission,” Opt. Commun. **200**, 1–7 (2001).

⁹⁹ P.B. Johnson, and R.W. Christy, “Optical Constants of the Noble Metals,” Phys. Rev. B Condens. Matter **6**(12), 4370–4379 (1972).

¹⁰⁰ M.F. Al-Kuhaili, “Enhancement of plasmonic transmittance of porous gold thin films via gold/metal oxide bi-layers for solar energy-saving applications,” Solar Energy **181**, 456–463 (2019).

¹⁰¹ P.-T. Shen, Y. Sivan, C.-W. Lin, H.-L. Liu, C.-W. Chang, and S.-W. Chu, “Temperature- and roughness- dependent permittivity of annealed/unannealed gold films,” Opt. Express **24**(17), 19254–19263 (2016).

¹⁰² M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner, and N.D. Spencer, “Structural Chemistry of Self-Assembled Monolayers of Octadecylphosphoric Acid on Tantalum Oxide Surfaces,” Langmuir **16**(7), 3257–3271 (2000).

¹⁰³ P. Kohli, and G.J. Blanchard, “Probing Interfaces and Surface Reactions of Zirconium

Phosphate/Phosphonate Multilayers Using ^{31}P NMR Spectrometry,” *Langmuir* **16**(2), 695–701 (2000).

¹⁰⁴ S. Jang, D. Son, S. Hwang, M. Kang, S.-K. Lee, D.-Y. Jeon, S. Bae, S.H. Lee, D.S. Lee, and T.-W. Kim, “Hybrid dielectrics composed of Al_2O_3 and phosphonic acid self-assembled monolayers for performance improvement in low voltage organic field effect transistors,” *Nano Converg* **5**(1), 20 (2018).

¹⁰⁵ 政英島., “初心者のための XPS 分析の勘どころ,” *Journal of Surface Analysis* **26**, 41–48 (2019).

¹⁰⁶ J.F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Inc.6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, 1995).

研究業績リスト

学術論文

1. Watanabe T, Okamoto T, Yamaguchi K, Haraguchi M, “Determining the Optical Geometry of a Gold Semi-Shell under the Kretschmann Configuration”, *Photonics*, 10(11), 1228, (2023)

国際会議論文

1. Tomoki Watanabe, Toshihiro Okamoto, Kenzo Yamaguchi, Masanobu Haraguchi, “Optical geometry dependent scattering analysis of gold semi-shell structures using propagating surface plasmon polariton,” *Proceedings of SPIE Vol.12197*, 1219709 (2022)

国際会議

1. Tomoki Watanabe, Toshihiro Okamoto, Kenzo Yamaguchi, Masanobu Haraguchi, “Optical geometry dependent scattering analysis of gold semi-shell structures using propagating surface plasmon polariton,” *SPIE Nanoscience + Engineering*, San Diego, California, United States, Oct. 2022.
2. Tomoki Watanabe, Toshihiro Okamoto, Kenzo Yamaguchi, Masanobu Haraguchi, “Gold Ring with Nanosphere Arrangement Control Technique Using Surface Modification,” *The 13th Asia-Pacific Conference on Near Field Optics (APNFO13)*, Sapporo, Hokkaido, Japan, July. 2022.
3. Tomoki Watanabe, Meng-Ju Yu, Hao-Yu Lan, Masanobu Haraguchi and Yu-Jung Lu, “Visible Plasmonic Perfect Absorber Based on Titanium Nitride Metamaterial,” *SPIE Optics + Photonics*, Online, Aug. 2020.
4. Tomoki Watanabe, Meng-Ju Yu, Hao-Yu Lan, Masanobu Haraguchi and Yu-Jung Lu, “Visible Plasmonic Perfect Absorber Based on Titanium Nitride Metamaterial,” *Global Nanophotonics 2019*, Taipei, Taiwan, Dec. 2019.

国内会議

1. 渡辺 智貴, 岡本 敏弘, 山口 堅三, 原口 雅宣, “Kretschmann 配置下の散乱光測定による金セシエル構造の光学的配置の計測”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本, 2023/9/19-23.
2. 渡辺 智貴, 岡本 敏弘, 山口 堅三, 原口 雅宣, “表面修飾技術を用いた金リングの垂直配置手法の検討”, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/9/21-23.

研究業績リスト

3. 渡辺 智貴, 岡本 敏弘, 山口 堅三, 原口 雅宣, “水に分散可能で磁気応答を示す金属メタ原子の作製及び性能評価,” 2020 年度レーザー学会関西支部・中四国支部連合若手学術交流研究会, オンライン開催, 2021/3/9.
4. 渡辺 智貴, 岡本 敏弘, 山口 堅三, 原口 雅宣, “磁気応答を示す金属メタ原子分散液の作製,” 第 17 回プラズモニクス研究会, オンライン開催, 2021/1/11.
5. 渡辺 智貴, 森 篤史, 高橋 弘紀, 岡本 敏弘, 原口 雅宣, “微小球リング巻き付きコロイド含有シリカゲルの磁場中調整による配向制御, 応用物理学会中国四国支部合同学術講演会, 広島, 2018/8/4.

受賞

1. 2023 年 1 月 渡辺 智貴, 社会産業理工学研究交流会 2022 若手講演 優秀賞
2. 2021 年 11 月 渡辺 智貴, 未来を拓く地方協奏プラットフォーム(HIRAKU)主催”未来博士 3 分間コンペティション 2021” JSW 日本製鋼所動画賞
3. 2021 年 11 月 渡辺 智貴, 未来を拓く地方協奏プラットフォーム(HIRAKU)主催”未来博士 3 分間コンペティション 2021” 優秀賞.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、様々な方にご支援いただきました。ここに、その感謝の意を表します。

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所副 CRO 兼先端技術科学教育部 原口雅宣教授には、指導教官として本研究実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始ご指導をいただきました。また、研究を進めるにあたり、個人の考えを尊重してくださりました。留学に際しても、留学先の研究室の教授に対してコンタクトをとっていただき、定期的に進捗に対して的確なアドバイスをしていただくなど多大なご助力いただきました。ここに感謝の意を表し、厚くお礼申し上げます。

徳島大学電気電子工学科所属 直井美貴教授には、審査委員として本論文の質向上のために的確なご指摘とご指導をいただきました。また、電気電子棟の装置利用において架け橋となって頂きました。実験装置の原理や薬品の危険性等についてご教授頂けたことで、実験において安全に取り組むことができました。心より感謝致します。

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所所属 古部昭広教授には、審査委員長として本論文に対して批評を行っていただきました。的確なご指導をしていただきました。博士後期課程入学時にも面接官をしていただき、博士の研究を進めていく上での注意点などをご教授していただいたことで研究を続けるモチベーションを維持できました。深く感謝致します。

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所所属 岡本敏弘准教授には、日頃から研究についての方針や実験方法について幅広く助言を賜りました。本論文執筆の際、最後まで添削・助言をいただきました。光学測定系の構築の際には、セッティングから時間をかけて指導いただきました。また、研究費運用についても協力していただきました。心より感謝致します。

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所所属 山口堅三准教授には、実験装置を使用させていただき、使用方法や解析法についてご指導していただきました。また、博士論文執筆において早期の段階から組み立てやデータについて指摘していただきました。研究室の先輩としても気にかけて頂き、深く感謝致します。

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所所属 矢野隆章教授には、化学的実験に対してご自身の経験を踏まえて助言いただきました。また、他大学との学生との研究会を開くきっかけとなった学生チャプターの運営においてもご助言いただき、感謝いたします。

徳島大学電気電子工学科所属 高島裕介助教授には、数値計算手法や作製プロセス、データ解析において多く議論させて頂きました。研究室は違いましたが、学部生の頃より交流をとらせていただいております、研究姿勢については日々刺激をもらっておりました。心より感謝致します。

徳島大学ポスト LED フォトニクス研究所 CRO 安井武史教授には、SPIE/Optica スチューデントチャプターの代表として活動する中で、ご支援頂きました。スチューデントチャ

プターを通して、他大学の学生や国際学会への参加支援を受けることができ、人的ネットワークを広げることが出来ました。心より感謝いたします。

徳島大学工学部応用化学システムコース所属 安澤幹人教授には、SAMsの成膜工程についてのアドバイスや薬品選定、吸着についての原理をご教授いただきました。心より感謝いたします。

徳島大学大学院社会産業理工学研究部所属 出口祥啓教授には、博士後期課程在学時に月に1度マンツーマンでミーティングを開催していただき、研究だけでなく論文化へのアドバイスやその後のキャリア形成について広くご助言をいただきました。深く感謝いたします。

Academia Sinica, 台湾国立大学所属 Yu jung Lu 教授には、Academia Sinica への留学を受け入れて頂き、ご指導頂きました。留学中においても研究についての進捗状況や論文執筆のための考え方など、海外で研究者として活躍していくためのスキルをご教授いただきました。国際会議でお会いした際は、気さくにお話させていただきました。心より感謝いたします。

徳島大学 福井萬壽夫名誉教授には、研究以外についても多くのご指導頂きました。普段から気にかけて頂き、深く感謝いたします。

最後になりましたが、徳島大学での在学中に関わった大学職員の方、技術職員の方、研究室の先輩・後輩の皆様には、感謝の念にたえません。心から感謝いたします。本当にありがとうございました。

付録 A

遠心分離機

「遠心分離」とは、遠心力を利用して比重差のあるものを分離することがある。例えば、水と砂糖水のように比重差・密度差があれば自然沈降によって分離するが、重力 1G のみの沈降になるため、沈降するまでに時間がかかる。図 A-1 に遠心分離機原理を示す。遠心分離機により分散液を回転させ遠心力を加えることによって短時間で沈降・分離することができる⁹⁰。

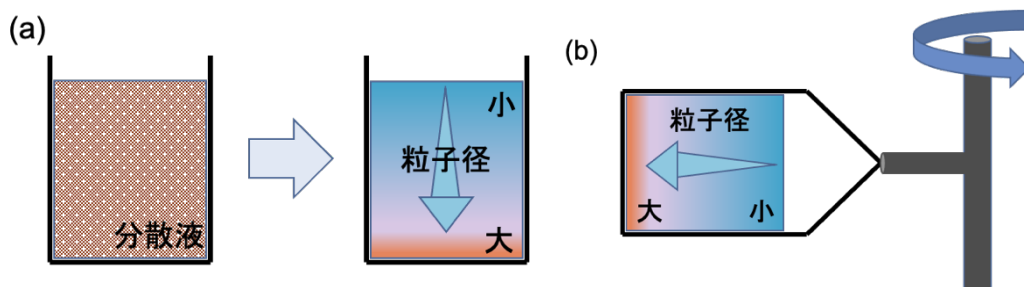


図 A-1 遠心分離機原理, (a):自然沈降、(b):遠心沈降

遠心力

遠心力とは、地球の重力加速度の何倍であるかを示している。遠心力 $3000 \times g$ は、地球の重力加速度の 3000 倍の遠心加速度となる。

$$\text{遠心力} = 11.18 \times \text{回転半径} \times \left(\frac{\text{回転数}}{60}\right)^2 \quad (\text{A.1})$$

回転半径を r (cm), 回転角速度を ω (rad/s) とすると、遠心加速度は式(A.2)となる。

$$\text{遠心加速度} = r\omega^2 \quad (\text{A.2})$$

ただし、 $\omega = 2\pi N/60$ (N は回転数 (rpm)) である。

遠心加速度を用いて遠心力を表すと先に述べた遠心力を式として直感的に理解できる。つまり、式(3.1)、式(3.2)を用いると、

$$\text{遠心力} = \frac{\text{遠心加速度}}{\text{地球の重力加速度}} \quad (\text{A.3})$$

となる。

ストークスの式を利用することで、遠心分離機を用いた時の粒子の沈降時間を導出することができる⁹⁰。沈降時間は微粒子の大きさ、比重、溶媒の密度など多くの変数パラメータが含まれている。しかし、このおかげで、沈降時間の違いが生まれ、分離することにつながる。まず、基本となるパラメータを先に示す。終末速度 V (cm/s), 粒子径 (cm), 粒子の密度 (g/cm^3), 流体の密度 p (g/cm^3), 重力加速度 g (cm/s^2), 流体の粘度 μ ($\text{g/cm} \cdot \text{s}$)である。図 A-2 に液中での各パラメータを含めた概略図を示す。 f_1 , 及び f_2 はそれぞれ沈降させる力、抵抗となる力であり、式(A.4), 式(A.5)に式を示す。

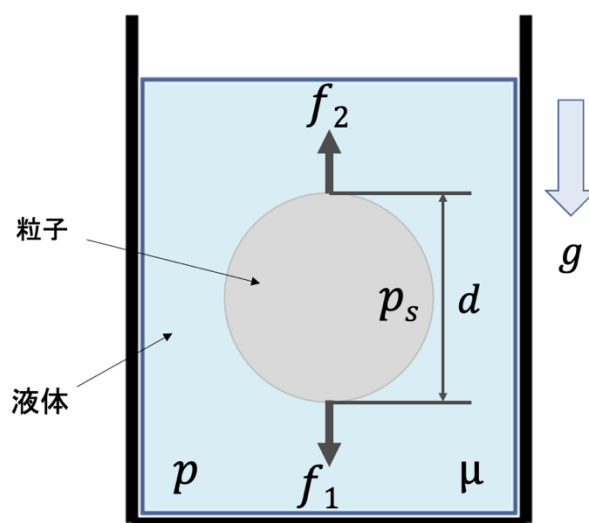


図 A-2 液中での各パラメータを含めた概略図

$$f_1 = \frac{1}{6}\pi d^3 \times (p_s - p) \times r\omega^2 \quad (\text{A.4})$$

$$f_2 = 3\pi d\mu V \quad (\text{A.5})$$

終末速度、つまり沈降速度は $f_1 = f_2$ が釣り合った時の速度である。これらの式から次のことがわかる。

1. ストークスの式から計算した沈降速度から遠心力が高くなるほど、沈降速度が早くなる
ことがわかる。
2. 粒子径が大きくなると、二乗で沈降速度が速くなる。
3. 粒子密度が高い物質ほど、沈降速度が速くなる。

次に、先程まで使用していたパラメータと新たに遠心分離機の回転軸から液体までの最大、最低距離（ここまで R_{max} , R_{min} ）を追加する。図 A-3 に回転軸および R_{max} と R_{min} の関係概略図を示す。これらのパラメータにより、粒子ごとの沈降時間を予測することができる。

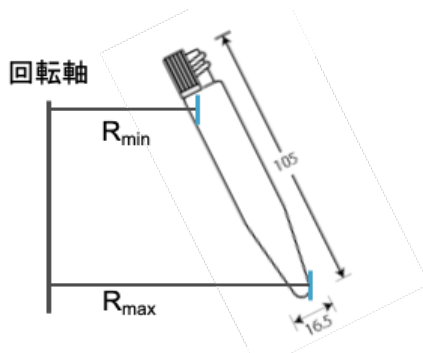


図 A-3 回転軸と R_{max} と R_{min} の関係概略図

沈降時間

ストークスの式を使い、ある距離の粒子が沈降する時間を算出する。沈降時間は K ファクタと呼ばれる遠心分離の効率の尺度と S 値と呼ばれる粒子の沈降のしやすさを表す尺度から求めることができる。この関係を式(A.6)に示す。

$$T(hr) = \frac{K}{S} \quad (A.6)$$

この関係式から K ファクタと S 値を求めればいいことがわかる。K ファクタ、S 値それぞれは、

$$K = \frac{(p_s - p)d^2}{18\mu} \times 10^{13} \quad (A.7)$$

$$S = \frac{\ln(R_{max}) - \ln(R_{min})}{3600\omega^2} \times 10^{13} \quad (A.8)$$

となる。これらの式から沈降時間を求めることができる。これら2つを条件パラメータとして遠心分離にかけることで Semi-shell 構造の濃度が高い分散液を作製した。

本研究において、ストークスの式による沈降時間予測にかかるパラメータ値を表 3-3 に示す。

表 A-1 ストークスの式による沈降時間予測にかかるパラメータ値

沈降時間予測に係るパラメータ数値
・ R_{\min} : 5 (cm)
・ R_{\max} : 9 (cm)
・ p (流体密度) : 1.0 (g/cm^3)
・ μ (流体の粘度): 0.01 ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$)
・ N (回転速度) : 3000 (rpm)
・ ω (角速度) : 314 (rad/s)
・ $pd_{\text{シリカ粒子}}$: 2.2 (g/cm^3)
・ $pd_{\text{金}}$: 19.32 (g/cm^3)

ここで、Semi-shell 構造はシリカ粒子と金で構成されているため、金の密度とシリカ粒子の密度を使って Semi-shell 構造の密度を仮定する必要がある。粒径 150 nm のシリカ球に形成された金構造の形状が、図 3-4 で観測された形状に相似であると仮定すると、高さ 80 nm、半径 100 nm、厚さ 25 nm の膜厚を持つ金属リング構造の半分の金リングが形成されていると考えられる。

これをもとに計算した結果、金リングの体積は $7.1 \times 10^5 (\text{nm}^3)$ 、シリカ粒子の体積は $1.8 \times 10^6 (\text{nm}^3)$ となり、Semi-shell 構造は、金リング 28 %、シリカ粒子 72 % の体積割合で存在すると考えられる。この割合を元に Semi-shell 構造の密度計算を行った結果、 $7.1 (\text{g}/\text{cm}^3)$ であるとわかった。