

網目状金ナノ構造体におけるプラズモン特性の究明

(早大理工¹, 北大電子研², 分子研・総研大³)○市川陽一¹, 上野貢生², 三澤弘明², 岡本裕巳³, 井村考平¹

Spectroscopic study on plasmonic mesh structures

(Waseda Univ.¹, RIES, Hokkaido Univ.², Inst. Mol. Sci. and Grad. Univ. Adv. Stud.³)Yoichi Ichikawa¹, Kosei Ueno², Hiroaki Misawa², Hiromi Okamoto³, Kohei Imura¹

【序】金ナノ構造体に光を照射すると、自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴が誘起される。プラズモン共鳴は、構造体近傍の光電場を増強するため、光化学反応場や表面増強分光法等への応用が期待される。金ナノ構造体に励起されるプラズモンの特性は良く研究されている一方で、金属薄膜に作製したナノ開口（ヴォイド）に励起されるプラズモンはあまり研究されていない。最近、長方形ヴォイドにおいてプラズモン共鳴に起因する光増強場が誘起されることが報告された。ヴォイド構造は、その幾何学的特徴から反応容器としての利用が可能である。ヴォイドを光反応場として利用するためには、ヴォイドにおける電場増強効果を最適化するとともに、それを空間的に拡張することが重要である。本研究では、電子線リソグラフィを用いて、ヴォイド構造が二次元的に広がった網目状ナノ構造体を作製し、その光学特性を暗視野光学顕微鏡および近接場光学顕微鏡を用いて究明した。

【実験】網目状ナノ構造体は、電子線描画・リフトオフ法を用いてガラス基板上に作製した。構造体の形状は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて評価した。構造体の光学特性は、暗視野光学顕微鏡を用いたファーフィールド散乱測定と走査型近接場光学顕微鏡を用いた透過測定により評価した。散乱スペクトルは、ハロゲンランプを光源として用い、暗視野コンデンサーの開口数を0.80~0.95、対物レンズの開口数を0.70として測定した。近接場透過スペクトルは、光源としてキセノンランプを用い、構造体の中心部分で測定した。構造体に励起される光電場の空間構造を評価するため、またその光学特性を評価するため、離散双極子近似（DDA）による電磁気学シミュレーションを行った。

【結果と考察】図1(a,b)に作製した網目状ナノ構造体のSEM像を示す。図1(a)は、長さ 500 ± 10 nm、幅 70 ± 10 nmのワイヤ状金構造体が縦横2本ずつ直交し、中央部に一辺 130 ± 10 nm正方形の空隙が存在する構造である。これを網目構造の基本ユニットと呼ぶことにする。図1(b)は、基本ユニット4個を連結し正方形の空隙が4つ構成される網目状構造体で、図中破線四角形の一辺が700 nmである。さらに、基本ユニット数を多数連結した網目構造も作製し、すべての構造において数10 nm程度以下の精度で構造が作製できていることを確認した。

暗視野光学顕微鏡を用いて測定した網目状ナノ構造体のファーフィールド散乱スペクトルを図2(a, b)に示す。図2(a, b)は、網目状ナノ構造体（図1(a, b)）の散乱スペクトルである。これらの散乱スペクトルは、ともに波長550 nm近傍と830 nm近傍に2つのピークを示す。これらの散乱ピークは、プラズモン共鳴に起因すると推測される。ユニット数6個の網目構造体についても散乱スペクトルを測定し、網目構造体の散乱特性が基本ユニット数にあまり依

存しないことが明らかとなった。このことは、網目状ナノ構造体は、基本ユニットの光学特性を維持しながら、構造体を二次元的に拡張できる特性をもつことを示す。観測された網目状ナノ構造体の散乱特性は、電磁気学計算の結果と概ね一致することも明らかとなっている。

図3に網目状構造体(図1(a))の近接場透過スペクトルを示す。図から、暗視野散乱スペクトルにおいて観測された二つの共鳴ピークに加えて、波長620-670 nm近傍に共鳴構造を示すことが分かる。この共鳴ピークは、近接場スペクトルにおいてのみ明瞭に観察されることから、ファーフィールドの励起では光学禁制なダークモードであると考えられる。ダークモードでは、散乱損失を低減することができ高い光電場増強度を実現できる可能性がある。図2(a,b)の散乱スペクトルを注意深く観察すると、波長670 nm近傍に僅かな膨らみが認められ、構造体の対称性の破れや近接するモードとの相互作用などから弱く光学許容になっていると推察される。図4に、波長650 nmファーフィールド平面波励起で計算した網目構造(図1(b))の光電場イメージを示す。矢印は入射偏光方向を示す。図中の明部は光電場強度が強い部分を示し、金属周辺部やヴォイドにおいて光電場が増強することが分かる。このことは、網目構造体が、ヴォイドに誘起される光増強場を二次元的に拡張するのに有効であることを示す。

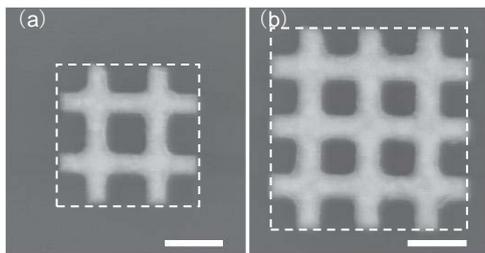


図1. 金ナノ網目状構造体のSEM像.
(a) 基本ユニット構造体, (b) 4ユニット構造体. 破線の四角形は構造体の外枠. スケールバー: 200 nm.

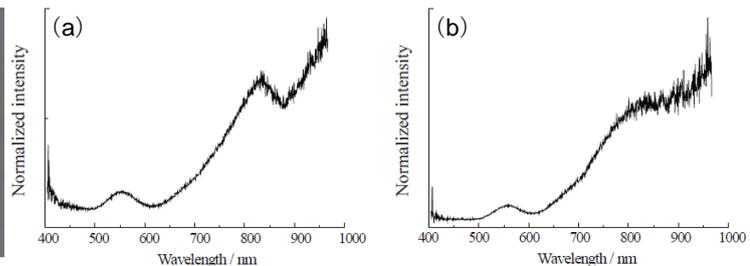


図2. 金ナノ網目状構造のファーフィールド散乱スペクトル.
(a) 基本ユニット構造体(図1(a)), (b) 4ユニット構造体(図1(b)).

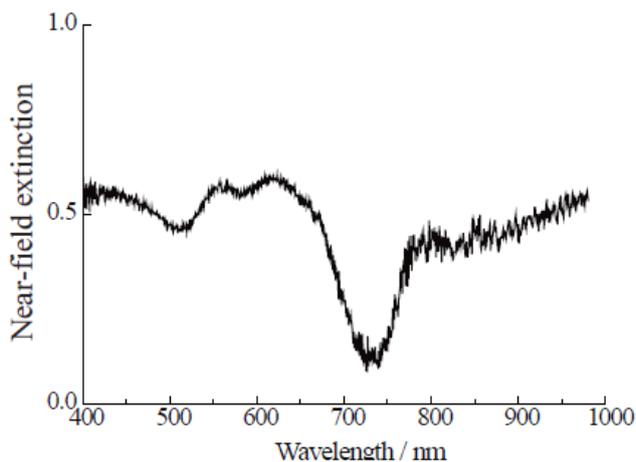


図3. 金ナノ網目状構造(図1(a))の中央部で測定した近接場透過スペクトル.

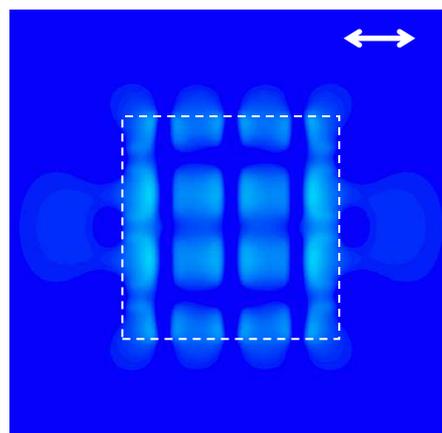


図4. DDA計算を用いて計算した金ナノ網目状構造(4ユニット構造体)の電場マップ(励起波長650 nm). 矢印は、入射偏光方向. 破線の四角形は構造体の外枠.

【謝辞】本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点及び、北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワークの支援により行った。ここに記して謝意を表す。