

プラズモン増強場の形成と光反応

上野 貢生・三澤 弘明

Fabrication of Photochemical Reaction Places Showing Strong Enhancement Effects of Electromagnetic Field Induced by Localized Surface Plasmon Resonance

Kosei UENO and Hiroaki MISAWA

Highly homogeneous arrays of metallic nanostructures were fabricated on glass substrates using electron-beam lithography and lift-off techniques. Optical properties of the fabricated structures related to localized surface plasmons (LSP), and their dependencies on geometries were studied by optical extinction spectroscopy. Spectral tuning of LSP resonant bands in a wide spectral range, from visible to infrared wavelengths, can be accomplished by tailoring of the nanostructure dimensions and aspect ratios. We also described large homogeneous clusters of gold nanoblocks which allow observation of strong photoluminescence excited via two-photon absorption by using femto second laser. The key feature of the structures is intense near-field existing in few nanometer-wide nanogaps between the nanoblocks, and associated with collective LSP modes of the cluster. We introduce, furthermore, that nanoparticle plasmons could induce detectable two-photon absorption even under irradiation by incoherent continuous-wave sources which was found according to study two-photon polymerization of the photoresist surrounding the nanostructures.

Key words: localized surface plasmon, electromagnetic field enhancement, nanogap, two-photon polymerization, two-photon photoluminescence

光をエネルギー源・駆動源とした化学反応を取り扱う光化学の研究は、量子力学や機能性材料の研究の深化とも相まって、20世紀の後半に著しい進展を遂げた。今日われわれが利用している太陽電池などのエネルギー変換素子、光触媒、光メモリー、フォトリソグラフィ、光センシング技術を用いた各種バイオセンサーやバイオイメージングなどは光化学の発展によって生み出されたといっても過言ではない。さらに、今日、地球規模の環境・エネルギー問題が顕在化しつつあり、光化学研究の重要性はますます大きくなっていくものと考えられる。とくに、今後は光デバイスやシステムに降り注いだ光子がより高い効率で利用される、すなわち、光子が有効に利用されるデバイスやシステムの開発が強く求められるであろう。

さて、通常の分子の場合、どの程度の効率で光子を吸収できるのであろうか。一般的な分子の吸収断面積

は、 $\sim 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ 程度であり、それほど大きな値ではない。たとえば、湿式太陽電池に現在利用されている色素の吸収断面積から計算すると、色素の吸収ピーク波長に対応する光を照射した場合に、1個の光子が完全に吸収されるためには約1000層の色素分子を積層しなければならず効率が悪い。用いられる色素の吸収断面積を増大させる研究もなされているが、その値は限界に達しつつあり大きな改善は望めない。

このような状況をブレイクスルーするためには、光そのものを精密に操作し分子系と結合させることが可能な新しい光反応場を設計・構築することが必要不可欠である。近年、金属ナノ微粒子や構造体への光照射によって誘起される局在表面プラズモンを利用した光の局在や光電場増強など、光電場と構造体を強くカップリングさせて光を微小空間に束縛し、閉じ込める機能を有するナノ構造体が注目さ

れている。これにより、光の回折限界をはるかに超えた数ナノメートルの空間に光電場を局在化させることが原理的には可能となる。このような局所場においては、入射光電場強度の $\sim 10^6$ 倍に及ぶ著しい光電場増強が誘起されることから、きわめて効率の高い光化学反応を誘起できるものと期待される。

近年、このような金属ナノ微粒子やナノ構造を光反応場として用いた研究が進められつつある。最近では、ナノテクノロジー・ナノサイエンス研究領域の発展により、サイズや形状がほぼ均一な金属ナノ微粒子（ナノ微粒子、ナノロッドなど）が、化学的な方法により合成・調製され¹⁾、それら金属ナノ微粒子が示す光電場増強効果を利用し、高効率光-エネルギー変換系の構築²⁾や高感度化学センシング技術^{3,4)}などへの展開が図られている。しかし、金属ナノ微粒子による光電場増強効果は、構造のサイズや形状のみならず、微粒子間距離やその配列などによっても大きく変化することから、従来の金属ナノ微粒子を基板上にランダムに分散させる方法を用いて構造間距離などに強く依存する光電場増強の本質を理解することは困難である。大きな光電場増強を可能にする金属ナノ構造の設計指針を得るためには、精緻な金属ナノ構造を作製し、増強メカニズムを実験的に理解することが不可避である。われわれは半導体微細加工技術を用いて微粒子間距離を精密に制御したナノギャップを有する金属ナノ構造体を作製することに成功し、それらが示す光電場増強効果や、光反応場としての特性を評価してきた。

本稿では、高い光電場増強を示す金属ナノ構造体の設計や、半導体加工技術による金属ナノ構造体の作製、また作製した構造体の光学特性について解説する。さらに、プラズモン増強場や多光子反応場としての特性を非線形分光計測や二光子重合反応によって評価した研究成果についても紹介する。

1. 局在表面プラズモン共鳴による光電場増強

光の波長に比べて十分小さい球状の金や銀などの金属ナノ微粒子にある波長の光を照射すると、光の振動電界によって金属微粒子表面に存在する自由電子の集団運動が誘起され、電気的な分極を引き起こして双極子などの電荷の疎密構造が形成される⁵⁾。この電荷の疎密構造が形成される結果、金属微粒子表面に局所的な電界が生じて近接場光とよばれる電磁波が金属微粒子表面近傍に形成される。これら一連の現象が局在表面プラズモン共鳴とよばれる現象であるが、生じた近接場光は局在プラズモンが位相緩和するまで表面に存在するため、それにより光電場増強が誘起さ

れる。微粒子サイズが比較的大きい場合には、双極子共鳴だけではなく四重極子のような高次の共鳴も誘起される^{6,7)}。局在表面プラズモンの共鳴波長は、電子密度、実効的な電子の質量、金属微粒子のサイズや形状による電荷の分布に大きく依存することが知られている⁵⁾。現在、局在表面プラズモンの研究には金属微粒子は球状の金属微粒子だけではなく、たとえばロッド状^{1,8,9)}や三角柱状¹⁰⁾の形をしたもの、あるいは微細加工法により任意の設計で作製されたもの^{11,12)}など、さまざまな形状のものが合成・作製されて用いられており、これらの構造の光学的性質はそれぞれ異なっている。球状の金属微粒子の光学的性質は、ある誘電関数をもつ物質があるときに、電磁波がどのような散乱を受けるかを表したミー散乱の式によって理論的に予想することができる。

金属ナノ微粒子と光電場の相互作用により形成された局在表面プラズモンは、金属微粒子表面における光電場増強を誘起する。この光電場増強により、微粒子近傍に存在する分子と光の相互作用の確率が増大し、蛍光の増強やラマン散乱強度の増大^{3,4,13-15)}あるいは効率的な非線形光学現象が観測される結果となることが定性的に知られている^{16,17)}。マクスウェルの古典的電磁理論に基づいた数値シミュレーション（時間領域差分法）により電場強度の増大を解析した場合、構造のサイズや形状にもよるが、金属ナノ微粒子と光の相互作用によって入射光電場強度の数十倍 ~ 100 倍程度の電場増強が誘起される。一方、2つ以上の金属微粒子が数ナノメートルに近接した場合、金属ナノ微粒子に局在するプラズモン励起により形成した双極子と隣接した金属ナノ微粒子の双極子が相互作用し、微粒子間（ナノギャップ）において静電的な相互作用が誘起される¹⁸⁻²⁰⁾。したがって、ナノギャップにおける電場強度は、微粒子間距離が小さくなればなるほど大きくなり、最大で入射光電場強度が $\sim 10^6$ 倍増強することが理論的予想から見積もられている。また、双極子による電場増強だけではなく、微粒子間隔が小さくなった場合、双極子-双極子相互作用によって四重極子などの多重極子が励起され、幅広い周波数領域において光電場の増強が誘起されることになる²⁰⁾。

2. プラズモン増強場の作製

金属ナノ構造が示すプラズモン共鳴は、そのサイズや形状のみならず、周囲の誘電率や配列（構造間距離）などの変化に対しても敏感に応答し、共鳴バンドのスペクトルシフトが観測される。したがって、高い光電場増強を示す金属ナノ構造により多光子反応場を設計する場合、単純に局

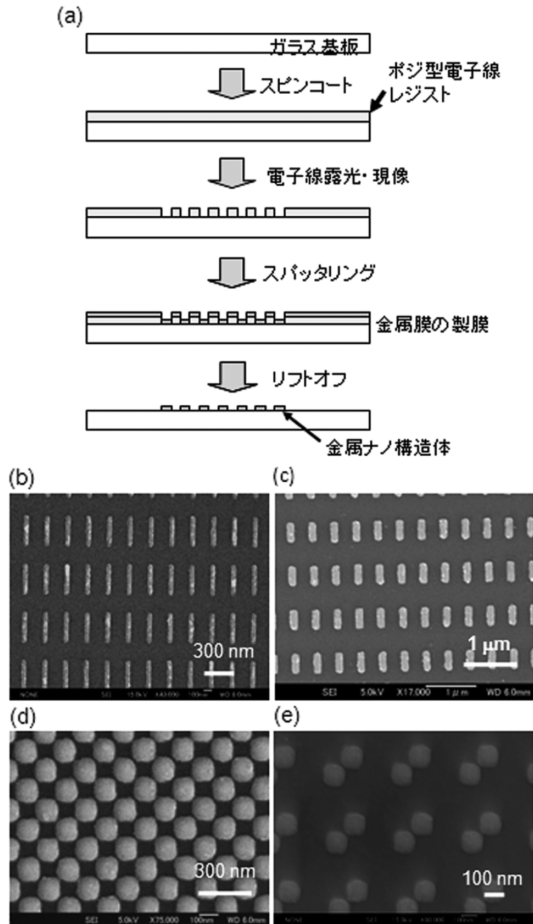


図1 (a) 金属ナノ構造体作製プロセスの略図, (b) (c) (d) (e) 作製した金ナノ構造体の電子顕微鏡写真. 金ナノブロック構造 (サイズ $40 \times 360 \times 60 \text{ nm}^3$) (b); 金ナノブロック構造 (サイズ $143 \times 372 \times 30 \text{ nm}^3$) (c); ナノギャップ金周期構造 (1つのブロックサイズが $100 \times 100 \times 36 \text{ nm}^3$, ギャップ幅が 5.5 nm) (d); ナノギャップ金ダイマー構造 (1つのブロックサイズが $100 \times 100 \times 30 \text{ nm}^3$, ギャップ幅が 8 nm) (e).

在表面プラズモンが励起される金属の粗い表面や金属ナノ微粒子を基板に敷き詰めるなどの構造では、共鳴現象を定量的に議論することが困難であり、最適化された高い光電場増強効果を示す光反応場を得ることは難しい。局在表面プラズモン共鳴を精緻に制御するため、われわれはナノメートルの加工分解能で金属ナノ構造を作製することが可能な半導体微細加工技術（電子ビーム露光/リフトオフ）により光電場増強場の作製を行った。電子線ビームは、数ナノメートル程度にビームを絞り込むことが可能であり、低いパワーでのレジスト材料へのビーム照射によりシングルナノメートルの加工分解能を実現できる。図1 (a) に、ポジ型の電子線レジストを用いた金属ナノ構造体製造プロセスの略図を示す²¹⁾。

ガラス基板を洗浄後、基板上に電子線用ポジ型レジスト（日本ゼオン，ZEP520A）を 1000 rpm で 10 秒 ， 4000 rpm

で 90 秒 スピンコートすることにより成膜した。その後、 100 kV の加速電圧を有する電子線描画装置（エリオニクス，ELS-7700H）で合目的パターンの描画を行い，専用の現像液・リンス液により現像工程を行った。得られた基板のレジストのナノパターンに金属薄膜をスパッタリングにより成膜し，最後に金属薄膜下部のレジスト層をレジストリムーバー溶液（ジメチルフォルムアミド）により除去して金属ナノ構造体を得た。構造体の金属の厚みの制御は，スパッタリング時間を制御することにより可能である。一般に，ガラス基板上への金や銀の密着性は高くはないことから，あらかじめ接着層としてクロムを $1 \sim 2 \text{ nm}$ 程度スパッタリングした後に金などをスパッタリングにより成膜すると密着性が向上し，機械的に強い金属ナノ構造の作製が可能となる^{22,23)}。

図1 (b)～(e) に，作製した金ナノ構造の電子顕微鏡写真を示す。図1 (b) は $40 \times 360 \times 60 \text{ nm}^3$ ，図1 (c) は $143 \times 372 \times 30 \text{ nm}^3$ の金ナノブロック構造体を縦と横のどちらの方向においても構造間距離が 200 nm となるようにアレイ状に配列したもので，金ナノブロック構造同士が互いに電磁的相互作用（双極子-双極子相互作用）を生じない設計となっている。図1 (d) は，ナノギャップを有する金ナノ周期構造で，1つの金ナノブロック構造のサイズは， $100 \times 100 \times 36 \text{ nm}^3$ ，ギャップ幅は各構造端からの距離で 5.5 nm の設計とした。また，図1 (e) は，ダイマー型のナノギャップ金構造で，1つの金ナノブロック構造のサイズは， $100 \times 100 \times 30 \text{ nm}^3$ ，ギャップ幅は各構造端からの距離で 8 nm とした。ナノギャップ金周期構造は，金ナノブロック構造を市松模様状に配列した構造で，ダイマー型は2対の金ナノブロック構造同士が縦および横方向にそれぞれ 200 nm 間隔でアレイ状に配列した構造となっている。

3. 金ナノブロック構造の光学特性

前述の方法により作製した金ナノブロック構造の光学特性について述べる。金属ナノ構造体の光学特性は，可視領域 ($\lambda: 400 \sim 800 \text{ nm}$) では顕微鏡下での透過吸収分光計測システム，近赤外領域 ($\lambda: 800 \sim 2500 \text{ nm}$) では顕微 FT-IR 測定装置（日本分光，FT/IR-6000TM-M）を用いて評価を行った。顕微透過吸収測定システムにおいては，正立型光学顕微鏡（オリンパス，BX-51）の照明用ハロゲンランプを光源として用い，その光をコンデンサーレンズを通して金属ナノ構造体基板に照射し，基板を透過した光を対物レンズ ($\times 40$) で捕集して， $\phi 200 \mu\text{m}$ のピンホールを通して分光光検出器に導入することにより測定を行った。ここで，金ナノブロック構造が配置されている部分を透過

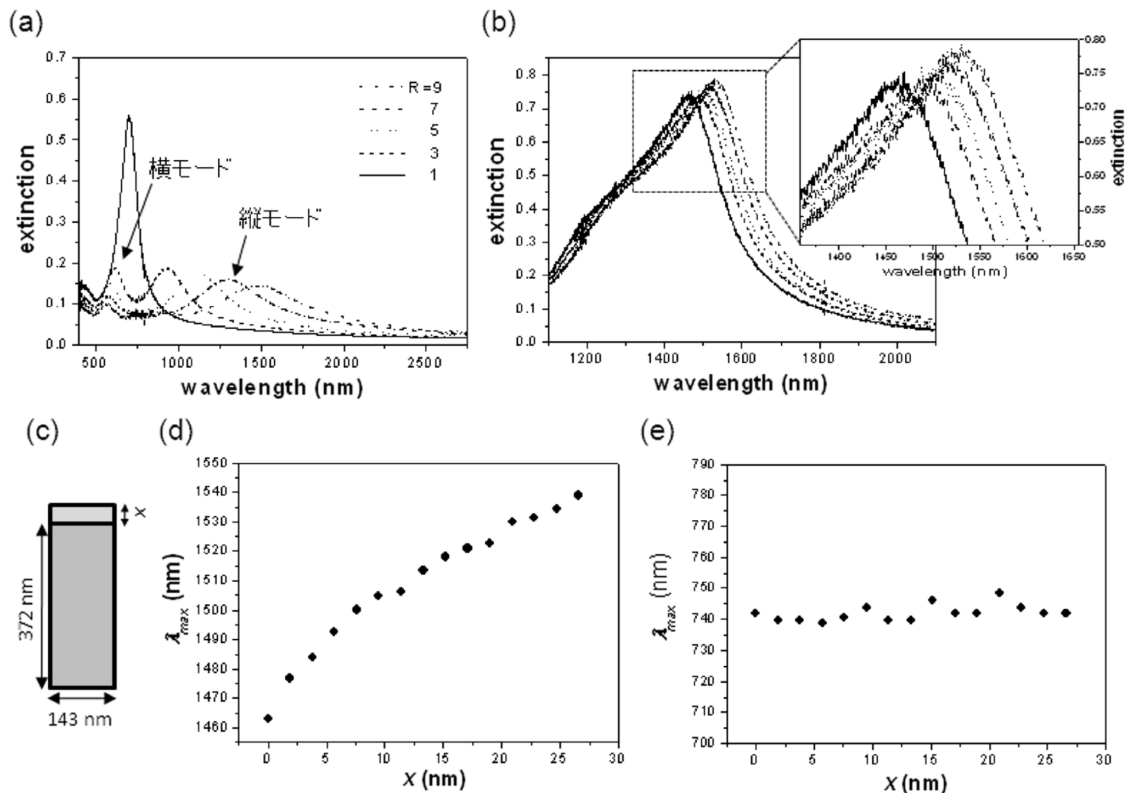


図2 (a) 金ナノブロック構造のエクステンクションスペクトル ($R=1, 3, 5, 7, 9$), (b) 金ナノブロック構造の L モードにおけるエクステンクションスペクトル, (c) 金ナノブロック構造の設計略図, (d) L モードにおけるプラズモン共鳴波長の x 依存性, (e) T モードにおけるプラズモン共鳴波長の x 依存性.

させた光の強度を I とし、金属微粒子が配置されていない部分 (ガラス基板) を透過した光の強度を I_0 とすることにより、エクステンクション値 (吸収と散乱による減光) を $-\log(I/I_0)$ として算出した。なお、空間分解能は、ピンホールサイズと対物レンズの倍率によって定義される。検出には、分光光検出器を使用しているため、各波長におけるエクステンクション値を求めることができ、エクステンクションスペクトルが計測される。

スペクトル測定に用いた構造体は、単一のナノブロック構造体の体積を一定として、異なる縦と横の長さの比 (アスペクト比: R , 図 1 (b) の電子顕微鏡写真は $R=9$) を有した構造であり、それぞれ $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ の面積に 7000~8000 個の構造が配置されている。図 2 (a) に、さまざまなアスペクト比を有する金ナノブロック構造のエクステンクションスペクトルを示す。図 2 (a) のスペクトルのアスペクト比が 1 以外の構造体においては、金ナノロッドのコロイド分散液の光学特性に関する研究で報告されているように、分極の縦モードと横モードの 2 つのバンドが観測されている。縦モードは、アスペクト比が大きくなると長波長シフトし、近赤外の 900~1500 nm 付近にピークをもつ。一方、横モードにおいては、アスペクト比の増

大に伴い短波長シフトしており、可視域に共鳴波長が存在している。このように、構造体のアスペクト比を制御することにより、可視から近赤外領域の幅広い波長域において局在プラズモン共鳴バンドを出現させる波長域を自在に制御することが可能である²²⁾。

先に述べたように、プラズモン共鳴スペクトルは、構造のサイズや形状に鋭敏に応答し、スペクトルシフトを示す。そこで、微小な構造サイズ変化をスペクトルシフトにより検出することを試みた。測定には、長軸方向の長さが 143 nm、短軸方向の長さは 372 nm、厚みが 30 nm の金ナノブロック構造 (図 1 (c) の電子顕微鏡写真参照) を用い、偏光照射条件でエクステンクションスペクトル測定を行った。測定に用いた構造は、走査型電子顕微鏡によるサイズの計測をもとに、正規分布 (標準偏差 σ) の半値全幅を解析した結果、長軸、短軸方向ともに ± 1.8 nm であることがわかっている。スペクトル測定のための光源は、図 2 (a) の実験と同様に基板に対して垂直な方向から入射し、偏光条件は金ナノブロック構造の長軸方向 (L モード) と短軸方向 (T モード) に平行な直線偏光の 2 種類とした。図 2 (b) に、L モードの金ナノブロック構造のエクステンクションスペクトルを示す。これらのスペクトルは、図

2 (c) の構造設計略図に示すように、金ナノブロック構造の短軸の長さを 143 nm に固定し、長軸の長さを 372 nm から 395 nm まで約 5.7 nm ステップで変化させた構造のエクステンションスペクトルである。図 2 (b) の L モードのエクステンションスペクトルでは、金ナノブロック構造の長軸方向の長さの増加とともに、プラズモン共鳴波長ピークが長波長側へシフトする様子が観測された。なお、グラフ中のスペクトルは、短波長側にショルダーが観測されているが、これは構造サイズが比較的大きいため、双極子共鳴モードのバンドのほかに、プラズモンの高次の共鳴モードが観測されているためだと考えられる。図 2 (d), (e) に、L モードおよび T モードにおけるプラズモン共鳴波長ピークのサイズ依存性を示す。x は、図 2 (c) に示すように、金ナノブロック構造の長軸の長さの変化量である。図 2 (e) のプロットから、x を約 1.9 nm ずつ変化させても T モードのプラズモン共鳴波長ピークはブロックの短軸の長さを変化しないためほとんど変化していないのに対し、L モードの共鳴波長ピークは大きく変化することが明らかになった。また、図 2 (d) のプロットを線形フィッティングしたところ、構造のサイズを 1 nm 変化させると約 2.6 nm 共鳴波長ピークがシフトすると見積もられた。波長分解能が 0.1 nm の分光光検出器は、特殊なものではなく一般的に市販されており、そのようなありふれた分光光検出を用いてプラズモンの光学特性を計測することにより、原子スケールの構造変化を光センシングすることが可能であることを本研究ははじめて実験的に示した²⁴⁾。

4. 金二光子励起発光計測による光電場増強の評価

前章で示したように、半導体加工技術を用いれば、金のナノブロック構造をシングルナノメートルの加工分解能で作製することが可能である。したがって、各構造の位置や配置を精緻に制御することができれば、2つの金属ナノブロック構造がナノメートルの空隙を有して隣接するナノギャップ金属構造を作製することも十分可能である。実際に、図 1 (d), (e) に示すように、10 nm 以下のギャップ幅を有する金ナノ構造を基板上に作製することに成功した。本章では、金の二光子励起発光計測法を用いることにより、ナノギャップ金構造が示す光電場増強効果について検討した結果について述べる。金は、500 nm 以下の光を吸収して発光することが知られている。金の発光は、金の実励起状態 (d バンドから sp バンドへのバンド間遷移) が d バンド (荷電子帯) にホールを形成し、緩和過程において電子とホールが再結合することにより発光すると考えら

れている²⁵⁾。また、金ナノ微粒子の場合、波長 800 nm のフェムト秒レーザーを用いて二光子励起することにより二光子発光が観測されることも報告されている²⁶⁾。また、通常バルクの金からの発光の量子収率は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ ときわめて低く²⁷⁾、金ナノ微粒子からの発光は表面プラズモン励起に基づく光電場増強が深く関与していることが複数の研究者等によって示されている^{7,25-28)}。

図 3 (a) に、作製したナノギャップ金構造の設計略図を示す。本実験では、ガラス基板上に任意のギャップ幅を有する市松模様状のナノギャップ金周期構造をそれぞれ 2 μm 四方の範囲に作製した (拡大写真 (ギャップ幅 5.5 nm (設計値)); 図 1 (d) 参照)。さらに、異なるギャップ幅を有する金ナノ周期構造を 9 種類のアレイ状に配列した構造 (図 3 (b)) を二光子発光測定に用いた。発光計測は、フェムト秒レーザー光 (波長: 800 nm, パルス幅: 100 fs, 繰り返し周波数: 82 MHz) を倒立型光学顕微鏡 (IX-71, オリンプス) に導入してサンプルに集光照射し ($\times 100$, $NA = 1.25$), 金ナノ構造からの発光を光電子増倍管により検出した (モニター波長: 550~650 nm)。はじめに、金ナノ構造からの発光が、二光子励起による発光であることを確かめるために、発光強度のレーザー光強度依存性について検討した。ギャップ幅を 0 および 56 nm に設計したナノギャップ金周期構造 (0 nm は、ブロック構造体が互いにコンタクトしている設計) を用いたところ、発光強度はレーザー光強度に対して非線形的な応答を示すことがわかった。そこで、図 3 (d) に、それぞれの発光強度をレーザー光強度の 2 乗に対してプロットしたところ、ギャップ幅により発光強度の入射レーザー光強度依存性は大きく異なるものの、どちらのギャップ幅においても、発光強度はレーザー光強度の 2 乗に対して線形的な応答を示すことが明らかになった。また、分光光検出器を用いて発光スペクトルを測定したところ、得られた発光スペクトルは報告されている金の二光子発光のスペクトルとよい一致を示した。したがって、これらの結果から、本研究において計測された発光は、金からの二光子発光であると考えられる。図 3 (c) に、図 3 (b) のナノギャップ金周期構造基板を用いて、二光子発光強度分布を計測した結果を示す (入射レーザー光強度 1.3 kW/cm²)。この発光強度マッピング測定の結果から、ギャップ幅が小さいほど発光強度が強くなるということが明らかになった。とくに、ギャップ幅が 20 nm 以上の金ナノ構造では、発光はほとんど観測されておらず、ギャップ幅が 10 nm 以下の構造になると、顕著な発光強度の増大が観測された²⁹⁾。

上述の結果をより定量的に解釈するために、ギャップ幅

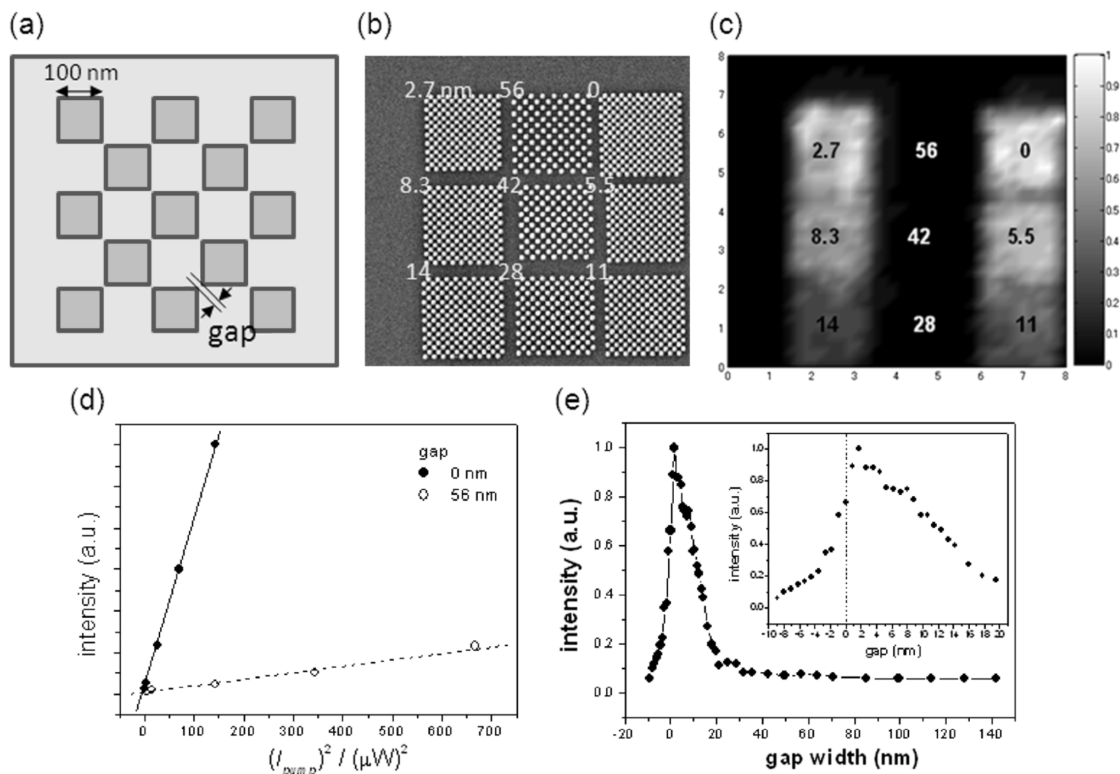


図3 (a) ナノギャップ金周期構造の設計略図, (b) さまざまなギャップ幅を有する金ナノ周期構造の電子顕微鏡写真, (c) ナノギャップ金周期構造の二光子発光強度分布, (d) ナノギャップ金周期構造 (ギャップ幅: 0 および 56 nm) からの発光強度を入射レーザー光強度の2乗に対してプロットしたグラフ, (e) ナノギャップ金ダイマー構造からの発光強度のナノギャップ幅依存性 (挿入図: ギャップ幅 -9~20 nm の拡大図).

を精密に制御して作製したナノギャップ金ダイマー構造 (図1 (e) 電子顕微鏡写真 (ギャップ幅: 8 nm) 参照) を用いて, 二光子発光強度のギャップ幅依存性について検討を行った. 図3 (e) に, 設計ギャップ幅を 0.9 nm ステップで変化させたナノギャップ金ダイマー構造を作製し, 二光子発光強度のギャップ幅依存性を測定した結果を示す (入射レーザー光強度 1.3 kW/cm^2). なお, 設計におけるマイナスのギャップ幅とは (例: -9 nm), 2つのブロック構造がオーバーラップしている設計を示している. 図3 (e) の結果から, 図3 (c) の結果と同様に, ナノギャップ金構造の二光子発光強度は, ギャップ幅が 20 nm 以下になると顕著に増大し, ギャップ幅の設計が 0.9 または 1.8 nm で極大を示すことが明らかになった. これは, ギャップ幅が 1~2 nm 程度においてはギャップ内の光電場強度が著しく増強され, ギャップ近傍の金ブロック構造の一部が二光子励起されたためと考えられる²⁹⁾.

5. 二光子重合反応

著しい電場増強を示すナノギャップを有する金属ナノ構造は, 多光子反応場として十分利用できると考えられる. そこで, われわれはレジスト材料の二光子重合反応を試み

た. 図1 (d), (e) の電子顕微鏡写真で示すようなナノギャップ金構造体 (ギャップ幅: 6 nm) 上にネガ型フォトレジスト (SU-8, Microchem Co.) をスピンコートし, フェムト秒レーザー光 (波長: 800 nm, パルス幅: 100 fs, 繰り返し周波数: 82 MHz), または波長 600~900 nm のハロゲン光を任意の光強度・時間照射することにより反応を誘起した. 本実験に使用したネガ型フォトレジストに含まれる反応開始剤は, 波長 400 nm 以下にしか吸収帯を有していないため, 本実験に使用した波長の光を入射した場合には, 二光子重合反応が進行することになる. また, 光照射後, 基板を専用現像液に浸漬させて重合反応の進行していない部分を除去することにより, 二光子重合反応が進行した箇所を走査型電子顕微鏡により観察した.

図4 (a) に, フェムト秒レーザー光 (2.1 kW/cm^2) をナノギャップ金構造体上に 0.01 秒間照射した後, 現像した基板の電子顕微鏡写真を示す. なお, 入射レーザービームの偏光条件は, ダイマー構造に対して平行である. この写真から, ナノギャップ領域に局所的に二光子重合反応が進行したことが明らかとなった. 一方, 入射光偏光方向をダイマー構造に対して垂直に照射した場合は (図4 (b)), 構造端において数十 nm のサイズの重合体が観測された. 時

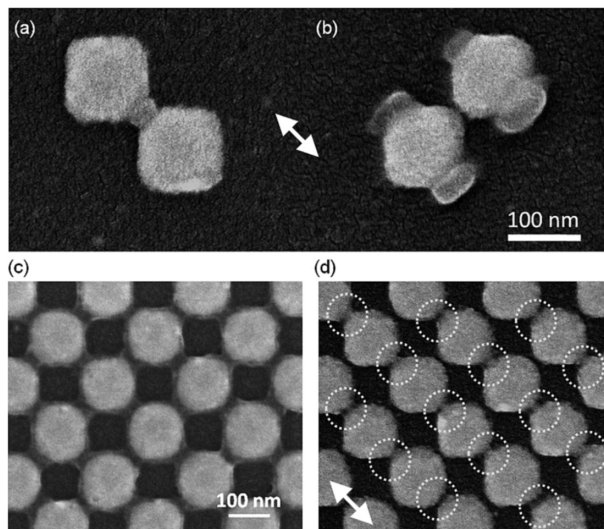


図4 ナノギャップ領域に形成したレジストのナノパターン (光照射 0.01 s) (a), 金ナノブロック構造の両端に形成したレジストの空間パターン (光照射 10 s) (b). ハロゲン光照射によりナノ周期構造のナノギャップ中に形成した重合体の電子顕微鏡写真; 無偏光照射条件 (c), 偏光照射条件 (d).

間領域差分法 (FDTD 法) によりナノギャップ金構造体の光電場強度分布をシミュレーションしたところ, 偏光条件がダイマー構造に対して平行の場合は, ギャップにおいて入射光強度の約 10^4 倍程度の増強が, 垂直の場合は構造端において 10^2 倍弱程度の増強が誘起されることが示された. ギャップにおいて局在化し増強された近接場光が, レジストに含まれている反応開始剤の二光子励起を誘起し, 光重合反応が促進されたものと考えられる³⁰⁾. つまり, これらの結果は, 用いたナノギャップ金構造体における光電場強度分布に従い, 選択的なナノ空間の二光子励起を実現したことを意味しており, 今後, 新しいナノ光リソグラフィ技術への応用も期待される.

上述したように, ナノギャップ金構造を用いた場合, 10^4 倍にも及ぶ光強度の増強が可能であり, 微弱なインコヒーレント光源を用いても二光子重合反応が実現可能であると考えられ, その実験的な検証を試みた. 実験に用いたハロゲン光源は, 2種類の波長カットフィルターを用いることにより, 600~900 nm の波長を選択した. 図4 (c) に, ネガ型フォトリソレジストをコートしたナノギャップ金周期構造 (ギャップ幅 6 nm) に, ハロゲン光 ($\sim 1 \text{ W/cm}^2$) を 3 時間照射して, 現像後に電子顕微鏡観察を行った結果を示す. 図から明らかなように, すべてのナノギャップ中において二光子重合反応の進行が観測された. また, 照射するハロゲン光に偏光子を挿入し, 上記の実験と同様に基板上に直線偏光を 3 時間照射して, 現像後に電子顕微鏡観察を行った結果を図4 (d) に示す. 図4 (d) の電子顕微鏡写真

から, 入射偏光に沿ったナノギャップ中のみ二光子重合反応が進行することが明らかになった. ガラス基板上やナノギャップ以外の金属ナノ構造上では反応が進行していないこと, そして反応開始剤の吸収波長が 400 nm 以下であることから, ナノギャップ中において増強された強い近接場光 ($|E|^2 \sim 10^4$) が, 二光子重合反応を促進させたものと考えられる³⁰⁾. 本結果は, 微弱なインコヒーレント光源を用いて二光子反応を実現したはじめての研究例であり, ナノギャップを有する金属ナノ構造が, 光子を捕捉して局在化させる光アンテナ機能を有する従来にない新しい光反応場となることを明らかにした.

本稿では, 半導体微細加工技術を駆使して作製した金属ナノ構造の光学的性質と, 金属ナノ構造体の多光子反応場としての特性を金二光子発光や二光子重合反応により検討した研究成果について紹介した. これまで局在表面プラズモンの研究は, 金属の粗い表面や, 金属ナノ微粒子を基板上に敷き詰める方法により作製された試料を用いて研究が進められてきた. しかし, これらの作製方法では, 構造を厳密に制御することは難しく, 構造間距離, 構造のサイズ, そして形状によって鋭敏に変化する局在表面プラズモンの光学特性や光電場増強効果を厳密に理解することは困難であった. 表面増強ラマン散乱は, 1977 年に増強現象がはじめて発見されて以来 30 年以上もの間, 研究が続けられているが, いまだ厳密なメカニズムが明らかにされていないのは, そのような事情によるものである. 本稿において解説した金属ナノ構造を半導体微細加工技術により基板上に配列する手法は, プラズモン増強場を再現性よく作製することが可能であることから, これらのメカニズムを解明するための基礎研究において非常に有用な方法論となる. さらに, ナノギャップを有する金属ナノ構造は, 微小な空間に光電場を局在化させることが可能なため, 非線形光学現象を誘起するうえできわめて有用な機能性ナノ構造材料となる. このようなナノ構造を用いれば, 従来高出力のレーザーを必要としてきた研究・技術を安価な通常光源で行うことも可能になり, 新しいフォトニックナノ材料として期待される. また, ナノギャップ金属構造によって実現されるナノ空間選択的な光化学反応を利用することにより, 筆者らは, ナノギャップ金属構造をフォトマスクとして用いて, 局所部位で誘起される非線形光反応により 10 nm 以下の加工分解能を実現する新しいナノ光リソグラフィ技術の開発をすでに進めている. また, 高効率な光触媒や太陽電池への展開も図っており, その将来展望は基礎研究のみならず, 応用研究にも拓かれていると確信する.

本稿で紹介した金属ナノ構造が示す光との特異的な相互作用が、今後、光のかかわる幅広い科学技術へ応用されることを期待している。

本研究の成果は、Saulius Juodkazis 准教授, Vyngantas Mizeikis 博士, 横田幸恵氏, 澁谷俊志氏等の協力のもとに得られたものであり, 感謝の意を表す。本研究は, 文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成(領域番号 470)」No. 19049001 の助成を受け, 推進されたものである。

文 献

- 1) Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee and C. R. C. Wang: "Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties," *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 6661-6664.
- 2) K. F. Yu, Y. Tian and T. Tatsuma: "Size effects of gold nanoparticles on plasmon-induced photocurrents of gold-TiO₂ nanocomposites," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 5417-5420.
- 3) S. Nie and S. R. Emory: "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering," *Science*, **275** (1997) 1102-1106.
- 4) K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari and M. S. Feld: "Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)," *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 1667-1670.
- 5) K. L. Kelly, Ed. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz: "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 668-677.
- 6) J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg and J. C. Weeber: "Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 3379-3381.
- 7) K. Imura, T. Nagahara and H. Okamoto: "Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 13214.
- 8) F. Kim, J. H. Song and P. Yang: "Photochemical synthesis of gold nanorods," *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 14316.
- 9) Y. Niidome, K. Nishioka, H. Kawasaki and S. Yamada: "Rapid synthesis of gold nanorods by the combination of chemical reduction and photoirradiation processes; Morphological changes depending on the growing processes," *Chem. Commun.*, **18** (2003) 2376-2377.
- 10) R. C. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng: "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms," *Science*, **294** (2001) 1901-1903.
- 11) W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leiner, J. R. Krenn, B. Lamprecht and F. R. Aussenegg: "Optical properties of two interacting gold nanoparticles," *Opt. Commun.*, **220** (2003) 137-141.
- 12) T. D. Corrigan, S. H. Guo, H. Szmazinski and R. J. Phaneuf: "Systematic study of the size and spacing dependence of Ag nanoparticle enhanced fluorescence using electron-beam lithography," *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 101112.
- 13) D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne: "Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **84** (1977) 1-20.
- 14) Y. Sawai, B. Takimoto, H. Nabika, K. Ajito and K. Mura-koshi: "Observation of a small number of molecules at a metal nanogap arrayed on a solid surface using surface-enhanced Raman scattering," *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 1658-1662.
- 15) H. Xu and M. Baus: "Density functional theory of phase coexistence in weakly polydisperse fluids," *Phys. Rev. E*, **61** (2000) 3249-3251.
- 16) K. Tsuboi, K. Seki, Y. Ouchi, K. Fujita and K. Kajikawa: "Formation of merocyanine self-assembled monolayer and its nonlinear optical properties probed by second-harmonic generation and surface plasmon resonance," *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **42** (2003) 607-613.
- 17) M. I. Stockman, D. J. Bergman, C. Anceau, S. Brasselet and J. Zyss: "Enhanced second-harmonic generation by metal surfaces with nanoscale roughness: Nanoscale dephasing, depolarization, and correlations," *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 057402.
- 18) E. Hao and G. C. Schatz: "Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 357-366.
- 19) K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith and S. Schultz: "Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles," *Nano Lett.*, **3** (2003) 1087-1090.
- 20) T. Atay, J.-H. Song and A. V. Nurmikko: "Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs: From dipole-dipole interaction to conductively coupled regime," *Nano Lett.*, **4** (2004) 1627-1631.
- 21) K. Ueno, Y. Yokota, S. Juodkazis, V. Mizeikis and H. Misawa: "Nano-structured materials in plasmonics and photonics," *Curr. Nanosci.*, **4** (2008) 232-235.
- 22) K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkazis, K. Sasaki and H. Misawa: "Optical properties of nanoengineered gold blocks," *Opt. Lett.*, **30** (2005) 2158-2160.
- 23) K. Ueno, S. Juodkazis, M. Mino, V. Mizeikis and H. Misawa: "Spectral sensitivity of uniform arrays of gold nanorods to dielectric environment," *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 4180-4184.
- 24) K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa: "Spectrally-resolved atomic-scale length variations of gold nanorods," *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 14226-14227.
- 25) M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link and M. A. El-Sayed: "The 'lightning' gold nanorods: Fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal," *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 517-523.
- 26) A. Bouhelier, M. R. Beversluis and L. Novotny: "Characterization of nanoplasmonic structures by locally excited photoluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 5041-5043.
- 27) S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff and R. L. Whetten: "Visible to infrared luminescence from a 28-atom gold cluster," *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 3410-3415.
- 28) G. T. Boyd, Z. H. Yu and Y. R. Shen: "Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces," *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 7923-7936.
- 29) K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa: "Clusters of closely spaced gold nanoparticles as a source of two-photon photoluminescence at visible wavelengths," *Adv. Mater.*, **20** (2008) 26-30.
- 30) K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa: "Nanoparticle plasmon-assisted two-photon polymerization induced by incoherent excitation source," *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 6928-6929.

(2009年6月26日受理)