

# 深紫外光増感作用を目的としたアルミニウムナノ構造の デザイン： 高さ制御によるプラズモン共鳴の短波長シフトの観察

齊藤結花<sup>1</sup> 本田光裕<sup>1,\*</sup> 渡邊晃一<sup>1,\*</sup>  
田口敦清<sup>2</sup> 宋 怡健<sup>1,\*</sup> 河田 聡<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>大阪大学工学部応用物理学科

<sup>2</sup>独立行政法人理化学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 77, No. 1 (2013), pp. 27-31

© 2013 The Japan Institute of Metals

## Design of Aluminum Nanostructures for DUV Plasmonics: Blue Shifts in Plasmon Resonance Wavelength by Height Control

Yuika Saito<sup>1</sup>, Mitsuhiro Honda<sup>1,\*</sup>, Koichi Watanabe<sup>1,\*</sup>,  
Atsushi Taguchi<sup>2</sup>, Yujian Song<sup>1,\*</sup> and Satoshi Kawata<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Physics, School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

<sup>2</sup>Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako 351-0100

Light couples with free electrons in metals on the nanometer scale, exhibiting a localization and enhancement effect known as Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). LSPR has been exploited in many scientific and industrial fields, such as sensors, optical waveguides, high-sensitivity optical detection, high-resolution microscopy, etc. In spite of the versatility of LSPR, the applicable wavelength range of LSPR has been limited to the visible and infrared because the host materials for conventional LSPR, mainly gold and silver, do not exhibit metallic behavior at ultraviolet (UV) wavelengths. We used aluminum as a new candidate LSPR material at UV wavelengths and optimized its structure for better coupling with light from UV to deep-UV. Aluminum nanostructures were fabricated by a nanoparticle lithography method. In this report, we especially focus on the relationship between the LSPR wavelength and the height of the nanostructures. By increasing the height of the nanostructures, blue shifts of the LSPR wavelength were observed. With finer tuning of the nanostructures, an LSPR wavelength of 244 nm was successfully achieved, which is the shortest reported LSPR wavelength.

(Received September 24, 2012; Accepted October 31, 2012; Published January 1, 2013)

**Keywords:** ultraviolet light, plasmonics, aluminum nanostructures, nano sphere lithography

## 1. 緒 言

金属のナノスケールの構造物に光をあてると、光と金属表面の自由電子の固有振動が結合して、光電場を増強したり局在化させたりすることができる<sup>1)</sup>。この現象は局在プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)と呼ばれ、この原理を利用して化学センサー<sup>2)</sup>や可視光感光材料<sup>3)</sup>、分光分析ツール<sup>4,5)</sup>などの幅広い応用が実現している。しかしプラズモニクスは近年まで、可視光の波長域に限定されており、紫外光を用いたプラズモニクスは未開拓であった。その理由として、可視光域において安定で良好な金属製を示していた自由電子金属(主に金または銀)が紫外光に対して金属性を示さないため、用いる材料を再考する必要があることが挙げられる。紫外光は1光子あたり高いエネルギー

を持つため、紫外プラズモニクスが実現すれば光電子変換デバイスの性能を向上させることができる。また、タンパク質やDNAなどの生物にとって基本的な分子は紫外域に吸収をもつため、紫外プラズモニクスと組み合わせた分光分析により非染色の高感度バイオイメージングを行うことができる<sup>6-8)</sup>。

アルミニウムは、化学的に安定で300 nm以下の深紫外域で良好な金属製を示すため、金や銀にかわって紫外プラズモニクスの材料として用いることができる<sup>9)</sup>。近年いくつかの研究グループにより、アルミニウムのLSPR特性についての研究が行われており、これまで報告されている共鳴波長ピークは可視域から~270 nm程度となっている<sup>10,11)</sup>。

LSPRにおいて自由電子媒体である金属の構造を変化させると、結合効率と周波数が変化するため、結合させたい光の波長に共鳴する構造を設計することが求められている。波数ベクトル整合の条件から、媒体となる金属構造は光の波長よりも十分に小さいことが要求されるため、深紫外域において

\* 大阪大学大学院生(Graduate Student, Osaka University)





おり、本シミュレーションでは構造の周囲に厚さ 2 nm の酸化アルミニウム膜が存在すると仮定した<sup>18)</sup>。LSPR 中心波長は、空気よりも誘電率の大きい酸化アルミニウム<sup>19)</sup>が周囲を覆うことによって長波長シフトする。実際の試料は石英基板上に作製しているため、構造の下部に 200 nm 四方厚み 50 nm の石英基板を配置した。

Fig. 3 はアルミニウムナノ構造の高さを変化させた場合の LSPR ピーク波長のシフトを示している。計算に用いたアルミニウムナノ構造は、Fig. 4(a)に示した半球型のモデルを仮定した。Fig. 3 からアルミニウムナノ構造の高さ方向を大きくすることによる LSPR の短波長化は、直径 28, 40, 80 nm のすべての構造において同様に観測された。実験結果と DDA 計算結果の LSPR ピーク波長は概ね近い値を示しているが、直径 80 nm 高さ 22 nm の構造について計算結果と実験値に大きなずれが生じた。サイズの比較的大きいアルミニウムナノ構造では半球からやや三角形に近い形状をとっており、さらに蒸着の厚みが小さい場合にはリソグラフィーのパターンを忠実に再現して鋭角部分が存在する傾向にある。このような鋭角構造が存在すると仮定すると LSPR 波長が予想よりも長波長に現れることが説明できる。実際 Fig. 4(b)に示したように角に酸化膜が多く存在する三角形の構造を仮定して計算を行うと、Fig. 3 の星印(432 nm)で示した位置にプラズモンピークが現れた。この LSPR の値は半球を仮定したよりもより実験結果に近いものになっており、実際の試料の構造が鋭角構造を持つモデルとして表せることを示している。

以上の補正を加味すると、LSPR のピーク波長とピークシ

フトの傾向の双方について、DDA 計算は実験結果を良く再現すると言える。従って構造の横幅を固定して高さを増加させると LSPR ピークが短波長側にシフトすることが、DDA 計算結果からもサポートされた。

本実験では、アルミニウムを用いた紫外プラズモニクス領域において、高さ制御による短波長化を報告した。ここで作製したアルミニウムナノ構造は、最短で 244 nm の深紫外域に LSPR ピークを持ち、深紫外光と効率的にカップリングする性質を持つことが示されている。高さ制御による LSPR の短波長化は、可視プラズモニクスよりもさらに小さい金属構造物を必要とする紫外プラズモニクスにおいて特に有益である。現行の技術では極端紫外干渉リソグラフィー法を用いても 270 nm 付近に LSPR をもつ構造物を作製することが限界であり<sup>20)</sup>、またサイズダウンに伴って有効体積が小さくなることで光増幅能が低下することが問題となっている。高さ制御による LSPR の短波長化は、従来の NSL 法を適用することができるうえに有効体積を損なうことなく達成することができる。我々は構造物の幅と高さの双方を制御することで、450~244 nm という広範囲にわたって LSPR 制御を可能にした。

Fig. 3 The relationship between the height of the aluminum nanostructure and the LSPR peak wavelength. The solid lines indicate the experimental results, and the dotted lines indicate the results of DDA calculations. Standard deviations of the measured height are shown by error bars. Blue shifts with increasing height were observed both in the experimental and calculation results. The simulation model is illustrated in Fig. 4 (a). The star represents the result obtained using a different model shown in Fig. 4(b).

Fig. 4 Simulation models. The height and diameter parameters were set with reference to the experimental results. (a) Hemisphere model, and (b) triangle model.

## 5. 結 言

本実験では、アルミニウムナノ構造の高さを制御することで、LSPR の短波長化に成功した。その結果最短で 244 nm の深紫外光領域に LSPR ピークを見いだした。300 nm 以下の深紫外プラズモニクスの実現は、バイオセンシング、光触媒、太陽電池の光電子変換材料、ワイドギャップ半導体、青色発光素子のなど、幅広い応用が見込まれる。今後作製方法を最適化して、有効面積と感度を高めることが、アルミニウムプラズモニクスの広範囲にわたる応用を拓くと考えられる。

本研究は、平成 23 年度アルミニウム研究助成により遂行した。NSL 法に関して、名古屋大学の是津信行先生に助言を頂いた。

## 文 献

- 1) M. Moskovits: Rev. Mod. Phys. **57**(1985) 783–829.
- 2) R. P. Van Duyne: Nature Mat. **7**(2008) 442–454.
- 3) K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida and T. Watanabe: J. Am. Chem. Soc. **130**(2008) 1676–1680.
- 4) A. Taguchi, N. Hayazawa, K. Furusawa, H. Ishitobita and S. Kawata: J. Raman Spectrosc. **40**(2009) 1324–1330.
- 5) S. Kwon, H. Jeong, M. S. Jeong and S. Jeong: J. Nanosci. Nanotech. **11**(2011) 7226–7229.
- 6) Y. Kumamoto, A. Taguchi, N. I. Smith and S. Kawata: J. Biomedical Opt. **17**(2012) 076001.
- 7) S. K. Jha, Z. Ahmed, M. Agio, Y. Ekinici and J. F. Löffler: J. Am. Chem. Soc. **134**(2012) 1966–1969.
- 8) K. Ray, M. H. Chowdhury and J. R. Lakowicz: Anal. Chem. **79**(2007) 6480–6487.
- 9) J. G. Endriz and W. E. Spicer: Phys. Rev. B **4**(1971) 4144–4160.
- 10) C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo and I. Zoric: Nano Lett. **8**(2008) 1461–1471.
- 11) G. H. Chan, J. Zhao, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne: J. Phys. Chem. C **112**(2008) 13958–13963.
- 12) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. S. Schlatz: J. Phys. Chem. B **107**(2003) 668–667.
- 13) A. Kosiorek, W. Kandulski, H. Glaczynska and M. Giersig: Small **4**(2005) 439–444.
- 14) A. Taguchi, Y. Saito, K. Watanabe, Y. Song and S. Kawata: Appl. Phys. Lett. **108**(2012) 081110.
- 15) J. Henson, J. DiMaria and R. Paiella: J. Appl. Phys. **106**(2009) 093111.
- 16) C. F. Bohren and D. R. Huffman: *Absorption and scattering of light by small particles*, (Wiley, 1983) pp. 342–357.
- 17) B. T. Draine and P. J. Flatau: J. Opt. Soc. Am. A **11**(1994) 1491–1499.
- 18) S. M. Edlou, A. Smajkiewicz and G. A. Al-Jumaily: Appl. Opt. **32**(1993) 5601–5605.
- 19) E. D. Palik: *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic Press, San Diego, 1991) pp. 369–406.
- 20) Y. Ekinici, H. H. Solak and J. F. Löffler: J. Appl. Phys. **104**(2008) 083107.