

(課程博士・様式7)

# 学位論文要旨

専攻： ナノビジョン工学 氏名： 水野 文菜

論文題目： 金属ナノ粒子単層集積膜のプラズモニックカラーチューニング

論文要旨：

本論文は、金属ナノ粒子単層集積膜に励起される局在表面プラズモン共鳴に起因するプラズモニックカラーに着目し、高彩度プラズモニックカラーフィルムの開発および動的プラズモニックカラーチューニングの実証を目的とする。表面プラズモン共鳴に基づいたカラーフィルタリングは古くからステンドグラスなどに用いられており、高彩度かつ色褪せないという特徴が挙げられる。

金属ナノ粒子に光が入射すると、粒子内の自由電子と特定波長の光の電場が振動共鳴し、局在表面プラズモン共鳴が励起される。金属ナノ粒子の大きさや形状、金属種類に対応した特定波長の光が吸収され、その補色が透過光として観測される。金属ナノ粒子が高密度に単層集積した系では、粒子間にて生じるプラズモンギャップモードが集積膜全体に連成したプラズモンの集積モードが励起される。集積モードの共鳴波長は、集積膜の粒子間距離に依存する。粒子間距離が狭いほど集積モードが支配的となり、共鳴波長は長波長にシフトする。一方、粒子間距離が粒子径程度まで広くなると、金属ナノ粒子孤立系に励起される単一モードが支配的となり、共鳴波長は短波長にシフトする。粒子間距離を制御することにより金属ナノ粒子単層集積膜のプラズモニックカラーチューニングが得られる。

筆者らは、PDMS (Polydimethylsiloxane) 基板上に作製した金ナノ粒子単層集積膜に PDMS を滴下・硬化させることにより、直径 50 nm 金ナノ粒子膜の透過光色が青からマゼンタへ劇的に変化することを発見した。PDMS 基板上金ナノ粒子単層集積膜の吸収ピークは、プラズモンの集積モードに起因して波長 734 nm に現れる。一方、PDMS コーティング後の金ナノ粒子の吸収ピークは波長 532 nm に観測された。金ナノ粒子の PDMS コーティングにより、PDMS 内の金ナノ粒子が厚さ方向に分散され粒子間距離が増大し、金ナノ粒子に励起されるプラズモンが凝集モードから単一モードへ遷移したと考えられる。フィルムの断面観察より、金ナノ粒子は厚さ約 1  $\mu\text{m}$  の限定的な範囲内において分散していることが示された。面内の粒子密度は集積状態と同程度に高いのに対し、厚さ方向の粒子間距離が増大したため、彩度の高いカラーフィルムが作製された。また、入射角度 60°および入射偏光 0°~180°において、カラーフィルムの透過光色変化は観察されなかった。金ナノ粒子単層集積膜を PDMS 基板内において立体的に分散させることにより、入射角度および入射偏光依存性の無い高彩度なプラズモニックカラーフィルムの開発に成功した。

近年、表面プラズモン共鳴が金属ナノ構造周囲の屈折率や構造周期に依存する特性を利用して、プラズモン共鳴を動的に制御する研究が注目されている。なかでも、伸縮性透明基材である PDMS 基板を用いて金属ナノ構造の構造周期を動的制御することによるプラズモニックカラー変調は、フレキシブルデバイスへの応用や動的プラズモニクスの研究領域において重要な研究テーマの 1 つであり、盛んに研究が行われている。そこで本研究では、伸縮性透明基板を用いて金属ナノ粒子単層集積膜の粒子間距離を連続的に変化させ、プラズモン共鳴の動的制御によるプラズモニックカラー変調を提案した。プラズモニックカラー変調技術は、無給電デバイスとして可変カラーフィルターや歪みセンサー、偽造防止タグなどへの応用が期待される。

筆者らは、明瞭なプラズモニックカラー変調を得るための金属ナノ粒子として、結晶性銀ナノキューブに着目した。銀ナノキューブは双極子または四重極子のプラズモン共鳴により特定波長の光を吸収し、ディスプレイや太陽電池の光電流増強、表面増強ラマン散乱 (SERS) プラットフォームなど、様々な分野において応用されている。ナノキューブ形状は球形状と比較して電子振動の分散が小さいため高いプラズモン共鳴が得られ、プラズモン共鳴ピークが狭帯域となる。よって、より鮮やかな透過光色が得られると考えられる。

本研究では、結晶性銀ナノキューブ単層集積膜を PDMS 基板内に作製し、基板の 2 軸伸長に伴う透過光を観察した。基板透過光色は 0% から 20% の基板伸長に伴い、自然環境光下においてマゼンタからオレンジ、イエローへと連続的に変化した。銀ナノキューブ単層集積膜の基板伸長に伴うプラズモニックカラー変調を実証した。また、FDTD (Finite-Difference-Time-Domain) シミュレーションにより銀ナノキューブ単層集積膜のキューブ間距離に対するプラズモン共鳴波長の依存性を調べた。実験より得られた共鳴波長シフト結果とシミュレーション結果の対比により、20% の基板伸長により集積膜のキューブ間距離は  $5.8 \pm 5.4 \text{ nm}$  から  $24.8 \pm 16.1 \text{ nm}$  まで線形的に増大することが示された。このプラズモニックカラー変調は、金属ナノ構造の周期を動的に変えることによりプラズモン共鳴波長を任意に制御する新しい学問領域「動的プラズモニクス」を開拓する重要な研究結果である。また、小型かつ光の利用効率が高いマルチスペクトルイメージセンサ開発への貢献が期待される。

さらに本論文では、高速プラズモニックカラー変調に向けて、MEMS 技術を用いた電氣的基板伸縮機構の開発に着手した。PDMS 基板の伸縮を MEMS により制御し、銀ナノキューブ単層集積膜のキューブ間距離を微細かつ高速に調整する。本研究では、静電型櫛歯アクチュエータを PDMS 基板の各辺に取り付け、外側 4 方向に独立して基板伸縮を制御する構造を提案した。

また、液晶の複屈折特性を用いた電氣的プラズモニックカラースイッチングを実証した。結晶性銀ナノキューブ単層集積膜上にネガ型液晶を充填し、カラー変調基板を作製した。液晶の複屈折に起因して生じる複数の透過ピークシフトと、銀ナノキューブ単層集積膜のプラズモン共鳴を重ね合わせ、カラースイッチングを実現する。