

戦略的国際科学技術協力推進事業
日本－ドイツ研究交流
研究課題「原子スケールプラズモニクスとナノ
電磁場制御」

研究終了報告書

研究交流期間 平成19年4月～平成22年3月

研究代表者： 長尾 忠昭
(物質・材料研究機構 ナノシステム
構築ユニット、グループ長)

1. 研究・交流の目的

本研究は、物質中の電子のダイナミクスとそれと相互作用する光ダイナミクスについて、光・電子の両研究手法を用いて計測し、原子スケール物質の電磁応答特性を解明する。具体的には日本側の原子スケール構造の作製技術・プラズモン計測の実験と、ドイツ側の光計測に関する実験とを統合し、赤外帯域における巨大近接場増強効果などを解明し、ナノスケール微小空間を活用した電磁波制御の可能性を探る。本研究に日独が交流を通じて相互的に取り組むことで、オプトエレクトロニクス・ナノフォトリクスに関連分野における新しい研究シーズの開拓が期待される。

2. 研究・交流の方法

〔研究・交流の概要〕

本プロジェクトでは日本・ドイツに於いて、相補的な実験手法と異なるバックグラウンドを持つ2つのグループが協力し、両グループの共通のターゲットである、ナノスケール・原子スケール金属材料におけるプラズモン現象の解明と、それに基づく新しい研究シーズの開拓を目指した。日本側研究室では原子シート、原子ワイヤー列の構造制御と低速電子線分光によるプラズモンのエネルギー - 運動量特性の測定と解析に実績を持つ。一方、ドイツ側研究室では赤外分光による酸化膜や金属ナノ薄膜、金属ナノ構造上に吸着した分子に対する光物性や振動分光の研究に長年の実績を持つ。計測手法、材料製作におけるそれぞれの長所と得意な技術を結び付け、プラズモン現象を電子線・光の両側面から解明してゆくことを目指した。

〔具体的方法〕

具体的には、日本チームでは高指数面シリコン基板や石英・ガラス基板へのナノ構造製作を超高真空分子線エピタキシー(UHV-MBE)、電気化学的手法、を用いて進める。製作した試料は走査電子顕微鏡(scanning electron microscopy: SEM)、原子間力顕微鏡(atomic force microscope: STM)、スポット分析型低速電子回折(spot-profile-analyzing low-energy electron diffraction: SPALEED)、などを用いて構造を評価する。また、ドイツでも日本側と連絡を取りつつ試料作製を進め、作成した試料は「その場」でLEED、反射高速電子回折(reflection high-energy electron diffraction: RHEED)を用いて評価する。その後、構造評価した試料は日本とドイツにおいて、相補的手法を用いて物性評価を行う。日本側では、主に高波数分解型EELS法によるプラズモン分散測定を行い、ドイツでは主に高感度赤外分光法(infrared spectroscopy: IRS)を用いた動的伝導度測定やアンテナ共鳴の実験を行う。この様な交流・共同研究をベースに、アンテナ共鳴・SEIRA効果を最適化した化学センサーやバイオセンサーへ、あるいは、近接場光デバイスや顕微鏡、近接場増強機能を備えた有機EL太陽電池などへの、新しい研究シーズが開拓できる。また、研究を進める中で、相手側の計測手法を相互に学び、研究期間内に各グループに於いて、相手国側の計測法の導入をお互いに進めることも意図した。また、この交流・協同研究を通して日独の(若手)研究者にとって国外での経験を積む場を相互に提供した。

本研究開始年度に、日本から研究代表者と博士研究員がドイツに出向き、セミナー講演、超高真空実験と液体フローセルの製作などの指導や単結晶試料の提供を行い、共同研究の準備を行った。また、2年度の後半にドイツ側から代表者が日本に滞在し、日本側の実験装置とファンドリ施設の内容を把握し、計画修正および、より現実的で詳細な計画を立てた。その後定期的に作製した試料のやり取りと議論、またインターン生や博士研究員の派遣を通じた共同実験を行い、連絡を取りつつ研究を進めていった。例えば両研究室で同時に参加する国際会議などが多いため、成果を分担して発表し本プロジェクトのプレゼンスの向上に努めるだけでなく、さらに研究打ち合わせや試料受け渡しなどの場としても積極的に利用した。

[計画の変更点について]

研究開始時には、ナノステンシル装置などによる金属ナノアンテナ製作を検討したが、所属部門のファンドリ施設を用いることにより、広い範囲の材料製作が可能となったため、これを積極的に利用することにした。主に日本側で電子線リソグラフィーを用いてAuナノロッドを作製し、ドイツに於いて性能評価を行うこととした。ナノロッド間の相互作用がアンテナ共鳴の振動数に及ぼす影響や、赤外増強吸収に及ぼす影響を詳細に調べた。これにより、このサブテーマは日独共同の成果として6報の論文、14数件の国際会議における発表、7件の招待講演など、計画変更により予想以上の成果があったと考えている。

3. 研究・交流実施体制

3. 1 日本側

氏名	所属	役職	学位	役割
(リーダー)	長尾忠昭	グループリーダー	博士(理学)	実験・結果の解析 研究の総括
(研究者)	D. Enders	博士研究員	Dr. rer. nat.	バイオセンシング
(研究者)	韓 貴	博士研究員	博士(工学)	赤外ナノアンテナ の製作と測定
(研究者)	C. V. Hoang	JSPS外国人特別研究員	Dr. rer. nat.	原子ワイヤー、シート の製作と測定
(研究者)	斎藤理	研究業務員	博士(理学)	実験補助
(研究者)	大山真紀子	研究業務員	修士(理学)	実験補助
(研究者)	Rana M. D. Masud	研究業務員	学士(工学)	実験補助
(研究者)	柳沼晋	博士研究員	博士(理学)	原子シートの測定
(研究者)	稲岡毅	教授	理学博士	結果の解析
(研究者)	C. Kubber	インターン生	学士(工学)	装置製作
(研究者)	A. Seehuber	インターン生	修士(理学)	タンパク質実験

3. 2 相手国側

氏名	所属	役職	学位	役割
(リーダー)	A. Pucci	教授	Dr. rer. nat.	実験・結果の解析 研究の総括
(研究者)	M. Klevenz	博士研究員	Dr. rer. nat.	原子ワイヤーの 製作と測定
(研究者)	O. Skibbe	博士研究員	Dr. rer. nat.	EELSによる振動 分光
(研究者)	C. V. Hoang	博士課程学生	Diploma	原子ワイヤーの 製作と測定
(研究者)	Frank Neubrech	博士研究員	Dr. rer. nat.	赤外ナノアンテナ の設計
(研究者)	Gerhard Fahsold	博士研究員	Dr. rer. nat.	ナノ薄膜電気伝 導
(研究者)	D. Weber	博士研究員	Dr. rer. nat.	赤外ナノアンテナ の測定
(研究者)	A. Otto	客員教授	Dr. rer. nat.	実験・結果の考察
(事務業務員)	Corina Mueller	研究補助		会計・事務業務

4. 研究成果

4. 1 研究成果の自己評価

- ☒ 計画以上の成果がでた ☐ 計画通りの成果がでた
☐ 計画とは異なるが有益な成果がでた ☐ 計画ほどの成果はでなかった
☐ いずれでもない

4. 2 研究成果の自己評価の根拠

日本側の具体的成果：

- 1) 電子線損失分光による原子ワイヤーの1次元プラズモンの研究が進み、論文発表と共に世界的にも認知され、国際会議等の招待講演件数などが研究課題採択前に比べて大きく増加し、同様な研究がイタリア、アメリカ、ドイツ、中国でも開始された。
- 2) 赤外分光によるモニタリングを用いた固液界面における金属ナノギャップの制御方法を確立し、特許出願と共に、論文発表、タンパク質検出への応用が進んだ。実験・解析を日本で行い、投稿の際に赤外分光の経験を持つドイツ側研究代表者を迎えて議論を行い、論文発表を行った。
- 3) 原子ワイヤーの中のプラズモンを、赤外吸収分光法を用いて世界で初めて検出し、この現象を1次元プラズモンのアンテナ共鳴(定在波プラズモン)として説明した。また、原子シートの定在波プラズモンの検出にも、H23年4月現在で成功している。H20年度夏に実験装置の製作と試験データの測定を日本側単独で行い、H21年夏にドイツ側からインターン生を迎えて実験の追試と補填を行い、再現性を確認した後に、論文発表をドイツ側研究者、スペインの理論研究者と共に行った。
- 4) MBE法による結晶性の高い金属ナノディスクを製作し、そのアンテナ共鳴を赤外分光法により観測した。併せて電子線実験も行い、これによりこれまで不明確であった、電子線計測、光計測の間の関連性が初めて明らかになり、包括的な研究の道が拓けた。成果を2011年5月のSurface Plasmon Photonics 5 (SPP5)の口頭講演で発表し、また10月のOSA Annual Meetingでの招待講演の依頼などを受けた。ドイツ側研究者もこの成果をゴードンカンファレンスでの招待講演などで紹介している。
- 5) 電子線リソグラフィーを用いた金属ナノアンテナの製作を日本側で行い、ドイツ側で顕微赤外測定による特性評価を行った。ナノロッド直下に存在する酸化膜のプラリトンとプラズモンの混成によるファノ共鳴など、新たな知見を得ることができた。
- 6) 上記成果の新規性・学術的価値を認められ、ドイツ物理学会、SPIE Optics and Photonicsなどの国際会議において発表し、またSPIE Photonics West、ゴードンカンファレンス、PCSI-36などで招待講演を行った。

ドイツ側成果：

- 1) 高指数面シリコンウエハとサーファクタント処理の方法を日本側研究者から供与を受け、それを成長テンプレートとして、超高真空MBEによる結晶性の高い、配向の揃ったエピタクシャルナノロッドアンテナの製造方法をドイツ側で開発した。
- 2) 上記ナノロッドに対する赤外吸収分光実験を行い、ナノロッドのサイズ・厚さを変化させながらアンテナ共鳴の周波数変化を計測した。また、表面粗さや、温度を変えて測定することで、プラズモンにおける欠陥やフォノン散乱の影響を精密に評価した。このような試料を用いると、ナノロッド内部の結晶性の乱れやマスクによる金属構造の表面汚染などは無視できるため、リソグラフィーによる材料を用いた実験では不可能な詳細情報を得ることができ、他では不可能な知見を得ることができた。
- 3) 日本側で行った原子ワイヤーの電子線実験と赤外分光の追実験の為にインターン生を派遣し、実験と論文の共同執筆を行った。原子ワイヤーのアンテナ共鳴を日本と

- 共同し世界で初めて検出し、論文発表と学会発表を行った。このとき、日本側と共同した博士学生は卒業後に JSPS 外国人特別研究員として日本側研究室に就職した。
- 4) イオントラック法、電子線リソグラフィーによるナノロッドの顕微赤外分光の実験を放射光を用いて開始し、単一のナノロッドに対する赤外アンテナ共鳴の測定に成功した。
 - 5) 日本側でリソグラフィーにより作製したナノアンテナ構造を用いて、ドイツ側で顕微赤外分光測定を行い、特性評価と解析を系統的に進めた。ナノギャップを持つダイマー型ナノアンテナや、アンテナアレイにおけるアンテナ間の相互作用を評価し、表面増強赤外吸収分光に対する最適な配置パターンニングの条件を提案した。
 - 6) 全反射減衰測定用のプリズムにナノロッド構造をパターンニングし、溶液中でナノロッドアンテナを用いた表面増強赤外吸収分光の実験を行った。
 - 7) 上記成果は社会的にも認められ、ドイツ最大の総合化学メーカー BASF 社、マインツ大学などと共同で近接場光を利用した有機半導体デバイス開発の為の研究施設を立ち上げた（担当者に日本人博士研究員を採用）。また、ヨーロッパ共同体の中で、ナノアンテナの医療診断応用のプロジェクトを立ち上げた。本プロジェクトで得られた基礎的知見を、新しいデバイス開発へ向けた実用研究へと効果的に展開している。

4. 3 研究成果の補足

初期に目標とした、相手国のお互いの長所による相補的な研究が大いに成功し、新たな知見と多くの科学技術的に新しい成果を上げることができた。また、ドイツ・日本にとどまらず他国の会議にも積極的に参加し、プロジェクトのプレゼンス向上に努めた。また、このような国際会議の機会を双方同時に利用して、試料受け渡し、研究打ち合わせと、論文執筆などに利用し、旅費予算と機会を効果的に活用した。本プロジェクトの学術的価値は、国際会議の招待講演数から証明されている。また、本研究の成果は応用面において、例えばドイツ側において、企業、医療分野での大型研究予算を獲得しており、今後の展開がドイツ国内で期待されている。

5. 交流成果

5. 1 交流成果の自己評価

- ☒ 計画以上の交流成果がでた ☐ 計画通りの交流成果がでた
☐ 計画ほどの交流が行われなかったが成果はでた
☐ 計画ほど交流成果がでなかった
☐ いずれでもない

5. 2 交流成果の自己評価の根拠

日本側では、本交流と実際の共同実験を通じて、赤外分光、ラマン散乱分光法を中心とした光による高感度分光法の実験を経験し、それまで電子線分光・回折実験に限られていた研究対象を大きく広げることができた。また新しく導入した実験装置を完全に稼働させ、ドイツ側とほぼ同レベルの研究が可能となり、目的としていた研究テーマの立ち上げに成功し、十分な成果があった。研究開始に先立って、日本側にはドイツ側の研究室出身の博士研究員が一名在籍していたが、定期的にドイツ側の研究室を訪問し、試料供与や実験を行うことで、スムーズな共同研究に大いに貢献した。また、本交流を通じてドイツ側の博士学生を指導する機会があり、卒業後に日本側研究室への就職と研究を希望したため、卒

業後も本テーマの重要な担い手となった。このように日本側にとって本プログラムは予想以上の成果があったと感じている。また、ドイツ側にとっても、電子線損失分光装置を新しく立ち上げた際に、プロジェクトの若手担当者が、日本側研究者と議論の機会を定期的に持つことで、刺激と励みになっていたように思える。ドイツ側にとって原子ワイヤーなどの研究や電子線実験の実績・経験は無く、また、日本側には光による分光実験の経験は無かった。これを補完し合う形で、原子ワイヤーのアンテナ共鳴の共同研究の成果が得られた。また、ドイツ側研究室には無いリソグラフィの技術により日本側でナノロッドアンテナを製作することで、単独では無理であった研究を非常に効率的に行うことができた。この成功を契機に来年度以降はドイツ側にも同様の施設を導入することを検討している。全研究期間を通して、プラズモニクス分野でのトピックスとなった時期と偶然重なったため、両研究グループに対する認知度の向上にも役立った様に感じている。

5. 3 交流成果の補足

本プロジェクト終了後も、範囲を他国にも拡大しつつ、両研究チームを核として共同研究を継続して行く予定である。他、ドイツ側博士課程学生が卒業後に日本側に就職を希望する者が出るなど（プロジェクト最終年には実際に就職した者がいた）、日独若手研究者の人的交流に於いても、予想以上の成果があったと考えている。本プロジェクトの採択をきっかけとして、両チームのそれぞれの研究が加速し、国内での認知度も高まり、資金獲得の面でも良い影響があったようである。採択の時期がプラズモニクス分野の研究が活発化するタイミングと一致し、また、双方の積極的な成果発表により、両チームのプレゼンスも向上し、日独以外の交流・共同研究にも拡大し、それぞれにとって良い影響があった。

6. 主な論文発表・特許出願

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、 出願番号、出願人、発明者等	特記 事項
論文	T. Nagao, G. Han, C. V. Hoang, J.-S. Wi, A. Pucci, D. Weber, F. Neubrech, V. M. Silkin, D. Enders, O. Saito and M. Rana, "Plasmons in nanoscale and atomic-scale systems," <i>Science and Technology of Advanced Materials</i> 11 , 054506-1 -12 (2010).	
論文	H. V. Chung, C. J. Kubber, G. Han, S. Rigamonti, D. Sanchez-Portal, D. Enders, A. Pucci, and T. Nagao, "Optical detection of plasmonic and electronic excitations in 1 nm-wide indium atomic wires," <i>Applied Physics Letters</i> 96 , 243101-1 -3 (2010).	
特許	長尾忠昭、D. Enders, "ファイバースコープ及びその製作方法," 特願2010-193012出願日2010年8月31日	