



微小発光体を増感剤とした プラズモン波のイメージング手法

大阪公立大学 工学研究科 電子物理系専攻
准教授 渋谷 昌弘

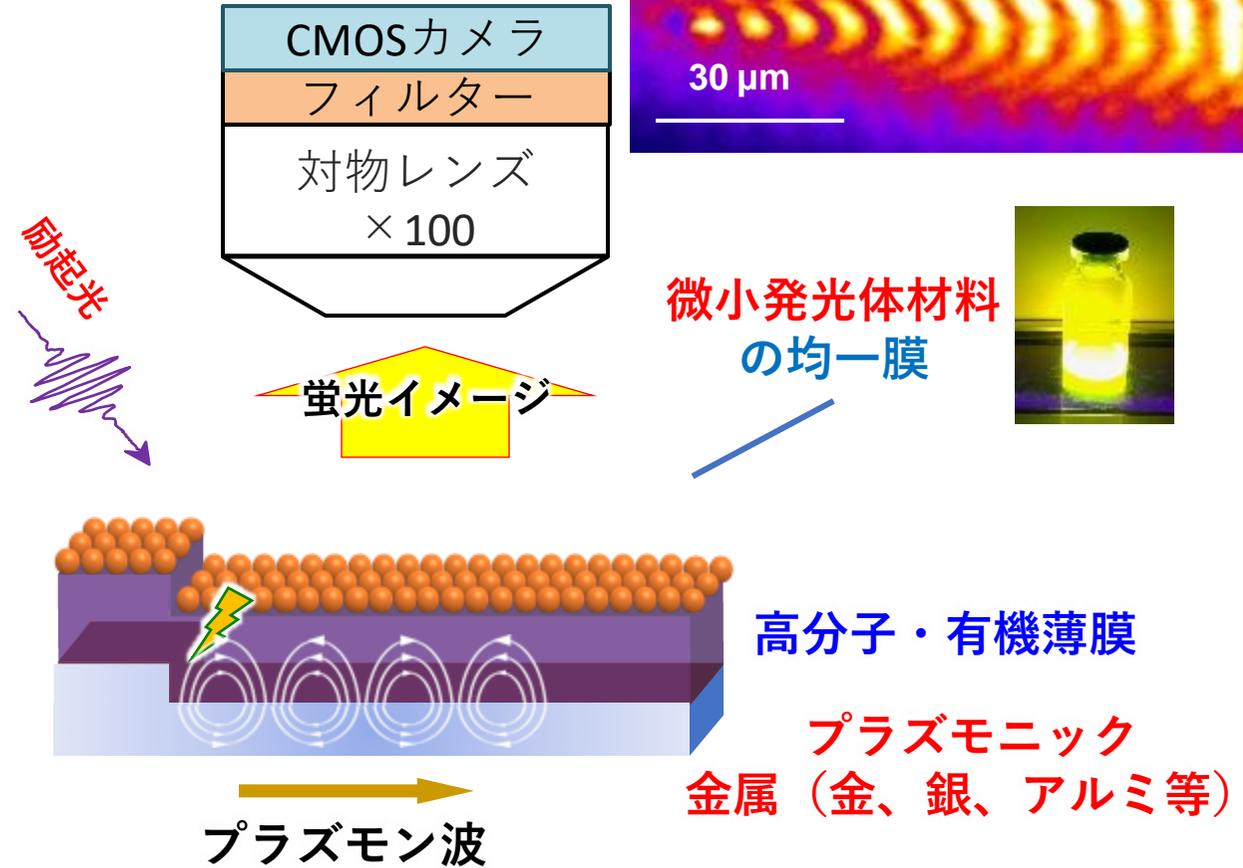
2023年10月31日

本技術の概要



金属-誘電体界面を光速近くで
伝搬するプラズモン波

通常不可視



金属と誘電体の界面を光速近くで伝搬するプラズモン波を
汎用の光学顕微鏡により可視化する技術を開発

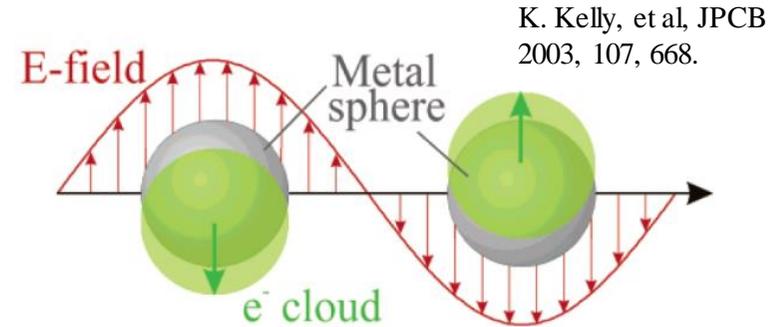
技術開発の背景

プラズモン：金属—誘電体界面を伝搬する電荷の集団振動

局在型表面プラズモン

貴金属ナノ粒子・ナノ構造体において
特異的な電場増強効果を示す

既に、光電変換やセンシング技術に広く応用



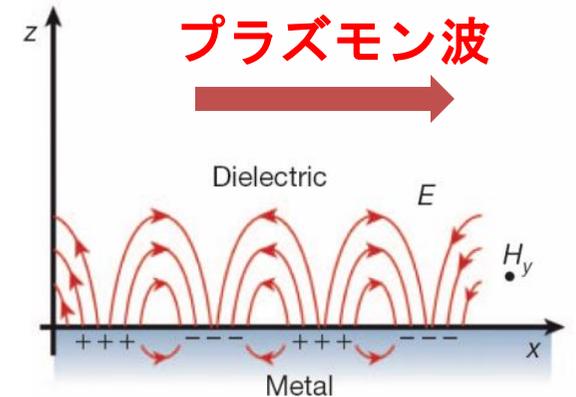
伝搬型表面プラズモン (プラズモン波)

平坦な金属—誘電体界面を伝搬する

未だ開発途上

理由：無輻射のため観察・制御が困難

エネルギーや
情報伝達概念として
今後重要な位置づけ

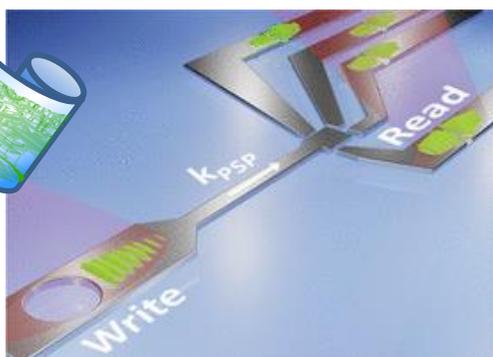


プラズモン波を活用した新デバイスなどの開発が
進められている ⇒ **プラズモニクス**

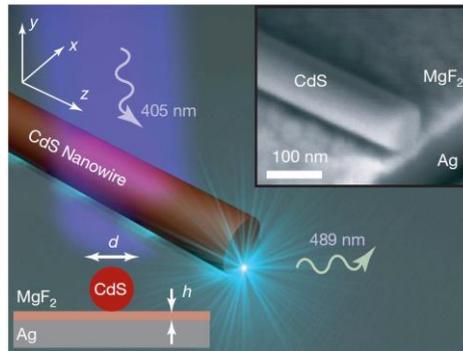
プラズモン波の応用例

「プラズモン波」と機能性材料を巧みに複合化した次世代デバイスの開発

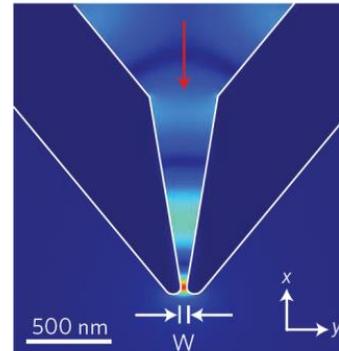
光情報通信回路 光学素子（レーザー、ナノ集光、センサー） プラズモニック太陽電池



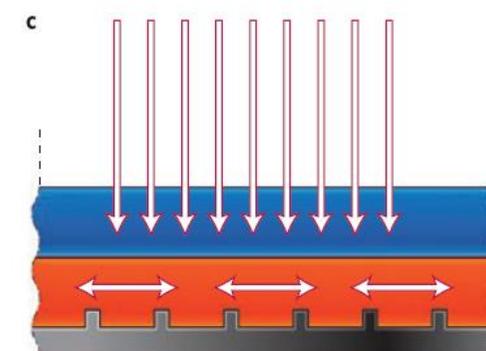
Y. Gong et al. ACS Photonics
2016, 3, 2413.



R. F. Oulton et al. Nature 2009,
461,629



D. K. Gramotnev et al.,
Nature Photon. 2010, 4, 83.



H. A. Atwater et al.,
Nature mater. 2010, 9, 205.

デバイスの具体例と関連企業など：

次世代通信技術

プラズモニック導波路（NTTほか）

光電変換デバイス

プラズモニック太陽電池（大学、ベンチャー）

光学素子

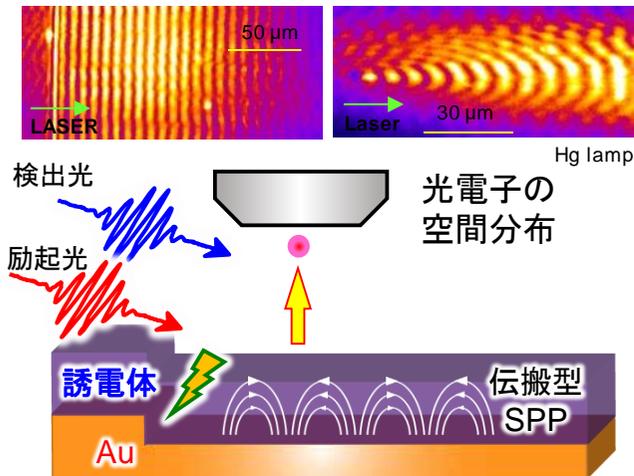
プラズモン光センサー（浜松ホトニクスほか）

局所化学反応

制御・触媒（大学、産業技術総合研究所など）

プラズモン波を高精度で観測（イメージング）する
技術の確立が不可欠

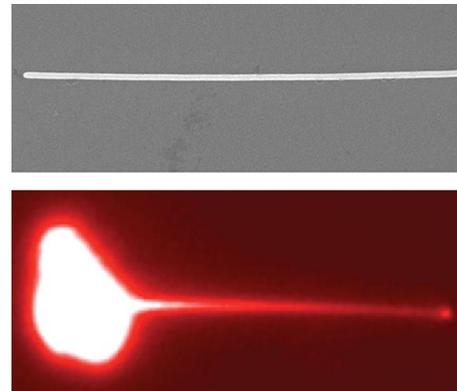
既存技術



M. Shibuta *et al.*, ACS Nano (2020).

光電子顕微鏡

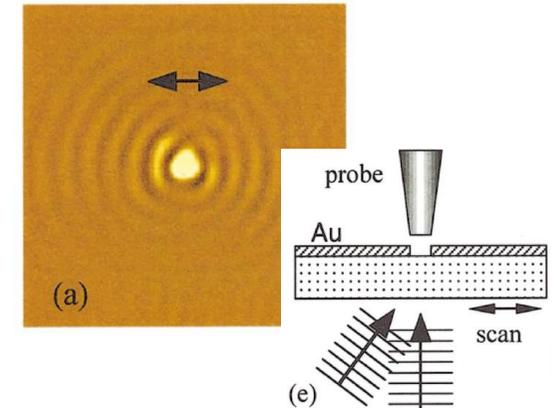
光電子の空間分布



L. Yin *et al.*, Appl. Phys. Lett. 85, 467 (2004).

光学顕微鏡

発光の空間分布



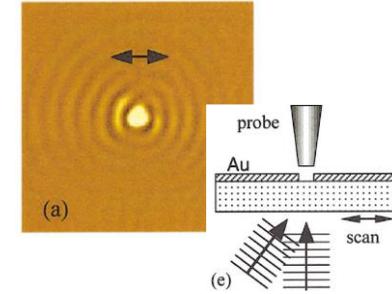
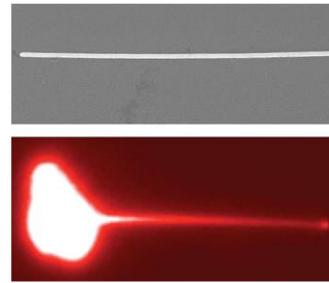
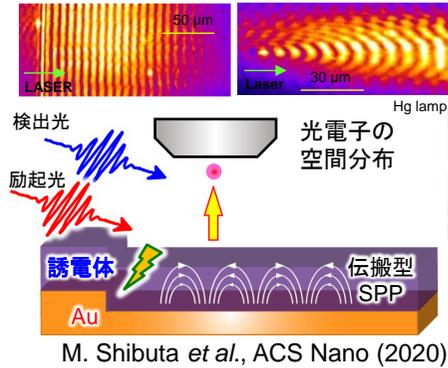
B. Wild *et al.*, ACS Nano 6, 472, (2012).

近接場光学顕微鏡

近接場光の応答

プラズモン波の可視化はいくつかの手法で
既に実現されている ⇒ 課題？

既存技術の課題



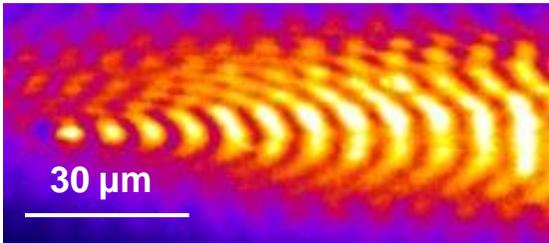
	光電子顕微鏡	光学(蛍光)顕微鏡	近接場光学顕微鏡
利点	<ul style="list-style-type: none"> ・ 高速計測 (> 30 fps=ビデオレート) ・ 時間分解能 (< 30 fs) ・ 波動特性評価 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 簡便・汎用性 ・ 大気圧下 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 空間分解能 (<10 nm) ・ 大気圧下でも可
課題	<ul style="list-style-type: none"> ・ 超高真空が必要 ・ 特殊・高度な実験技術 ・ 試料が限定的(薄膜×) 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 空間分解能 (~sub-μm) ・ 検出感度 ・ SPP波動特性評価 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 計測時間 (~0.01 fps) ・ 時間分解能 (>100 fs) ・ 高度な実験技術

プラズモン波の可視化技術が未発達であり、
観測に基づいたデバイス高度化のボトルネックになっている

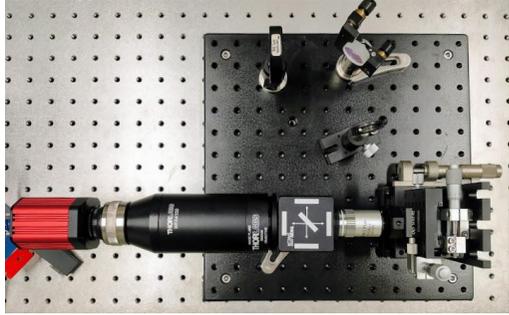
本技術のポイント

励起光

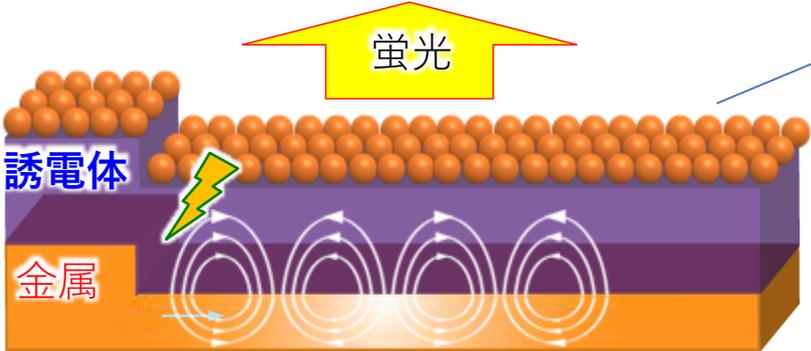
CMOSカメラ
フィルター
対物レンズ ×100



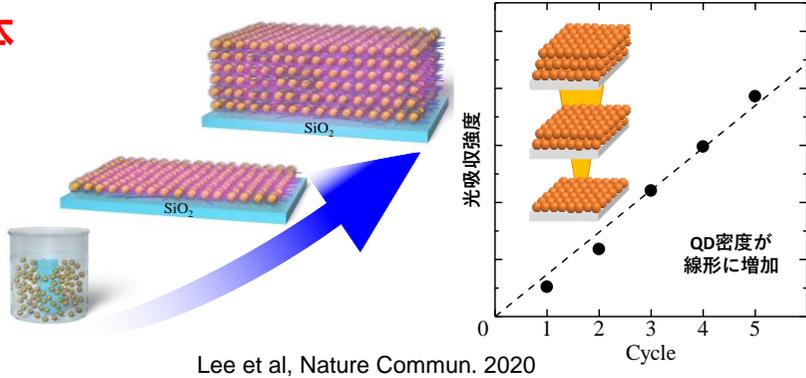
高精度な検出原理 + 簡便なイメージング光学系



**均一な微小発光体
薄膜（増感剤）**



誘電体
金属
プラズモン波
蛍光



光吸収強度
Cycle
QD密度が線形に増加
Lee et al, Nature Commun. 2020

微小発光体薄膜作製技術をイメージングに応用

既存技術より遥かに簡便なプラズモン波の
高精度イメージング技術を新たに開発

本技術の特徴

従来と比較してプラズモン波を**極めて簡便かつ高精度**に観測できる

試料を作りこんでから増感剤を施すため、**適用範囲が広い**

増感剤はプラズモン波イメージング後に**水で洗い流せる**

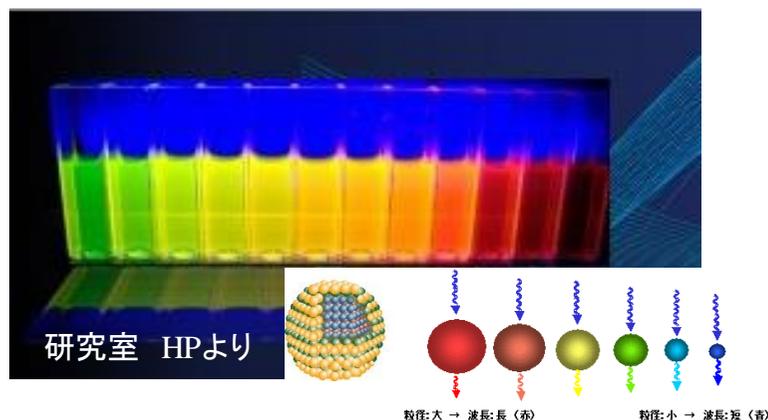
増感剤表面からの発光のため、誘電体膜は**透過・非透過を問わない**



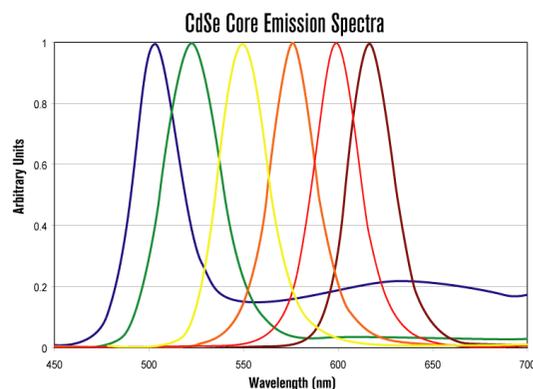
プラズモン波を活用した次世代デバイス開発に
大きく貢献できる

微小発光体とは

微小発光体 = 半導体ナノ結晶粒子(半導体量子ドット)

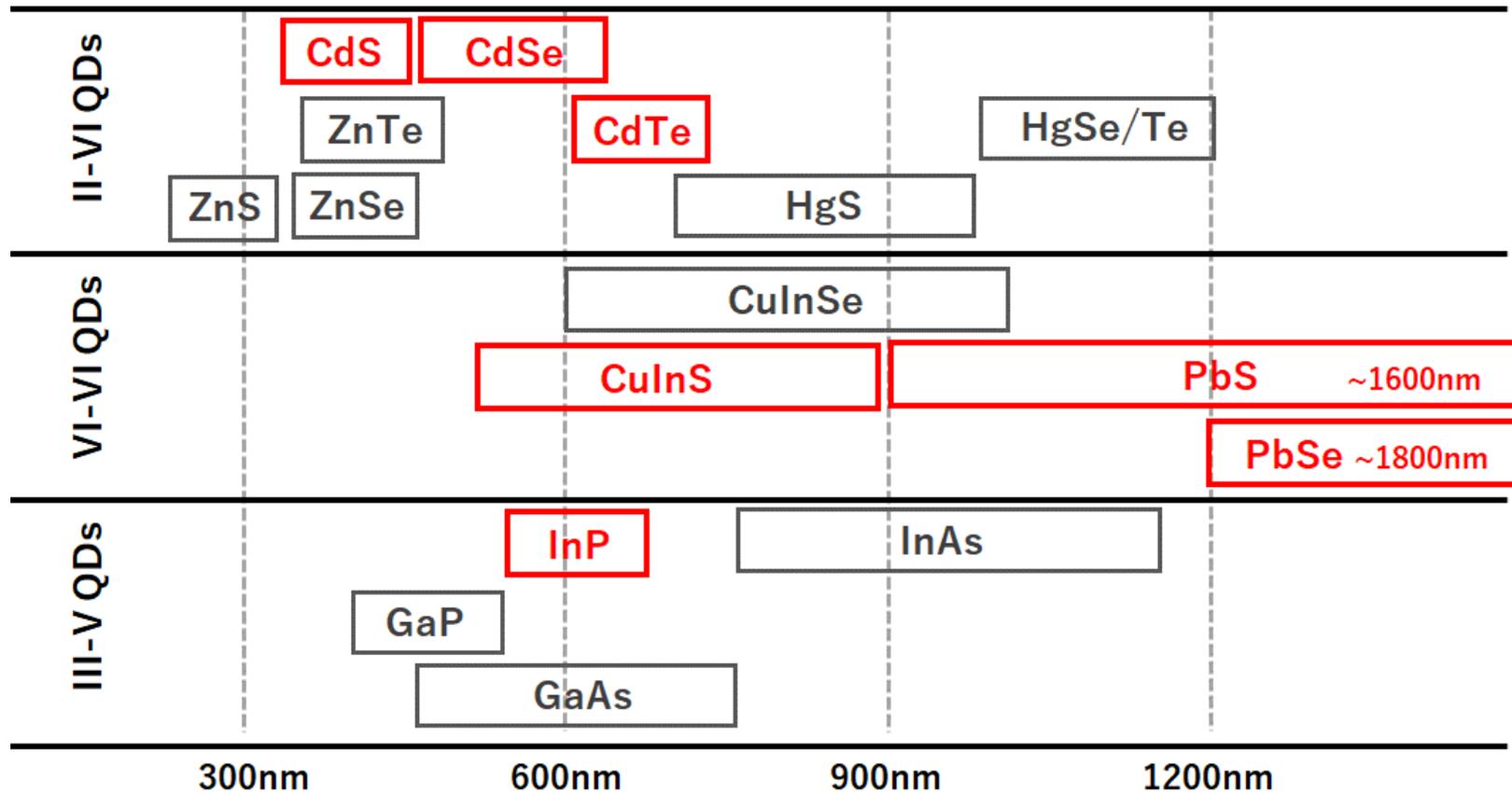


粒径約1~10 nm程度の
II-VI族、VI-VI族、III-V族半導体化合物
CdSe、PbS、InP など



化学プロセスで大量合成が可能。また粒子サイズ、組成によって
光吸収・発光の波長を自由に制御できる

微小発光体の組成マップ



<https://www.optosirius.co.jp/NNCrystal/quantumdots.html>

粒径が小さい (1 nm~) と短波長、
大きい (~10 nm) と長波長で発光する



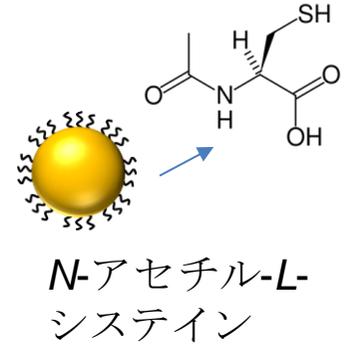
大阪公立大学

微小発光体薄膜の作製

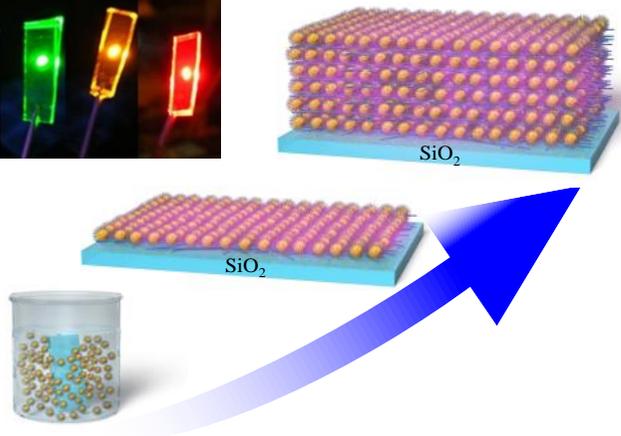
水熱合成法により、粒径約2~5 nmの
微小発光体溶液を作製

Bu et al., PCCP 15, 2903 (2013)

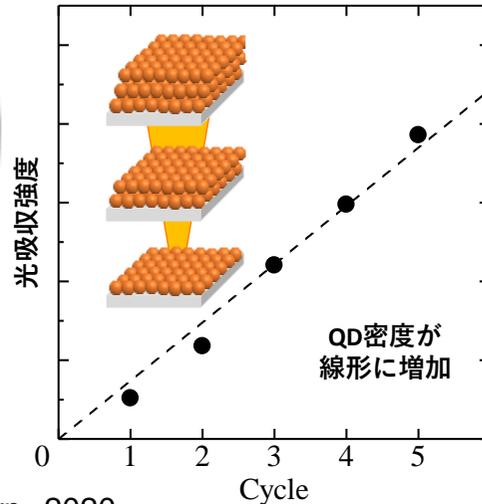
配位子NAC
(アニオン性)



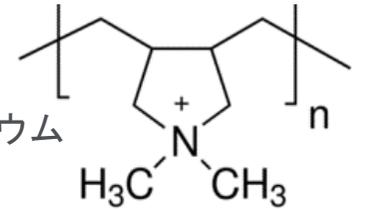
Layer-by-Layer法



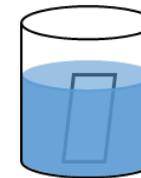
Lee et al, Nature Commun. 2020



PDDA (カチオン性)
ポリジアリルジメチルアンモニウム



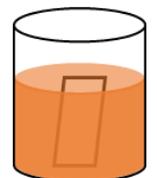
PDDA 溶液



浸漬回数
=積層数



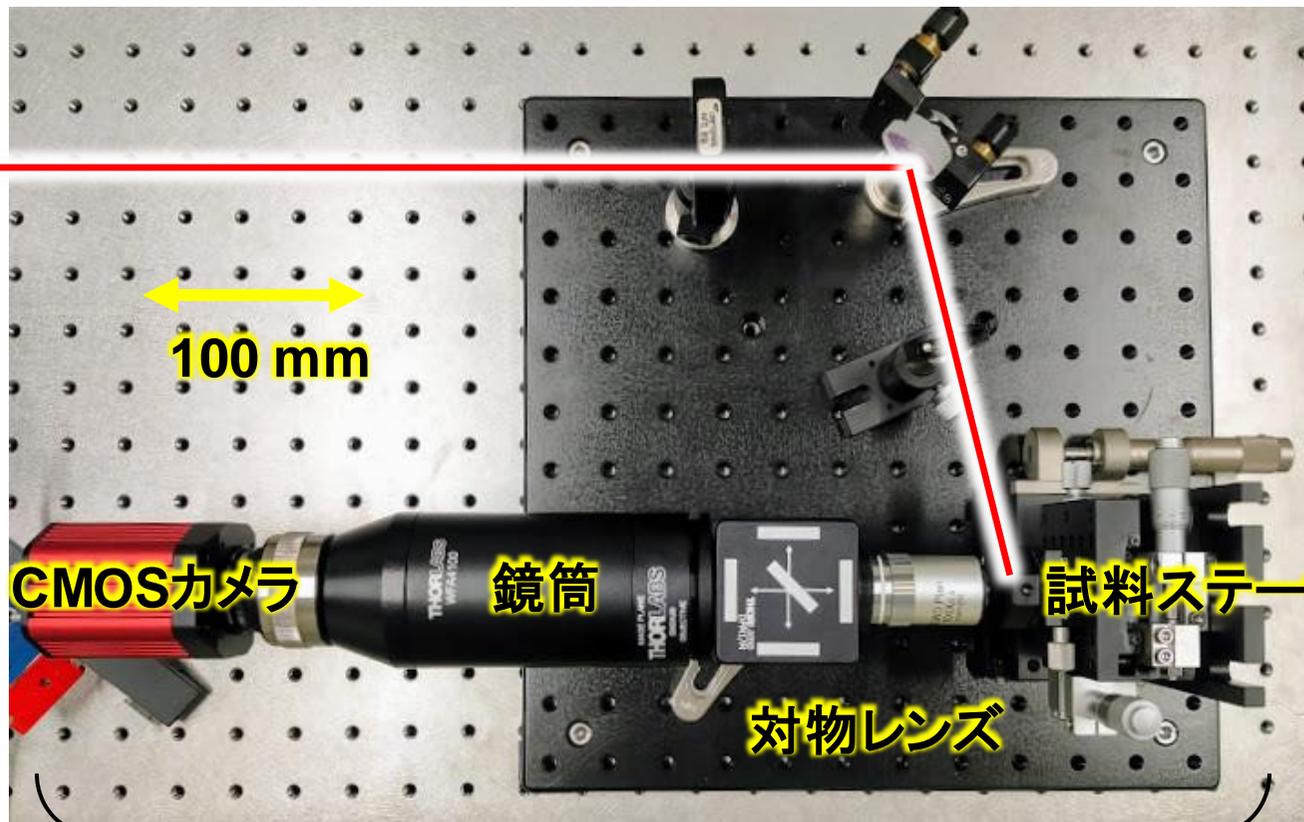
QD溶液



微小発光体溶液とポリマー (PDDA) 溶液
に交互に浸漬する

簡単なプロセスで高密度・均一な微小発光体薄膜
を作製できる

イメージング光学系



光源
フェムト秒パルスレーザー
波長800 nm
パルス幅100 fs

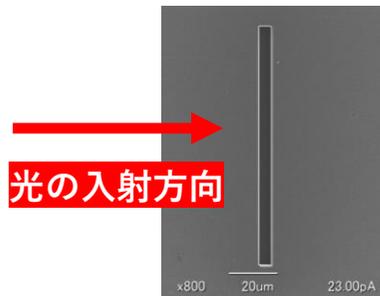
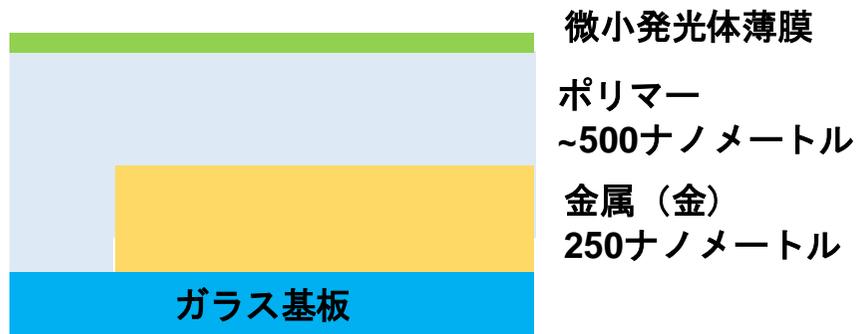
- * 波長、パルス幅は厳密でない
- * 最近は安価・コンパクトなファイバー型も

光学顕微鏡の機能

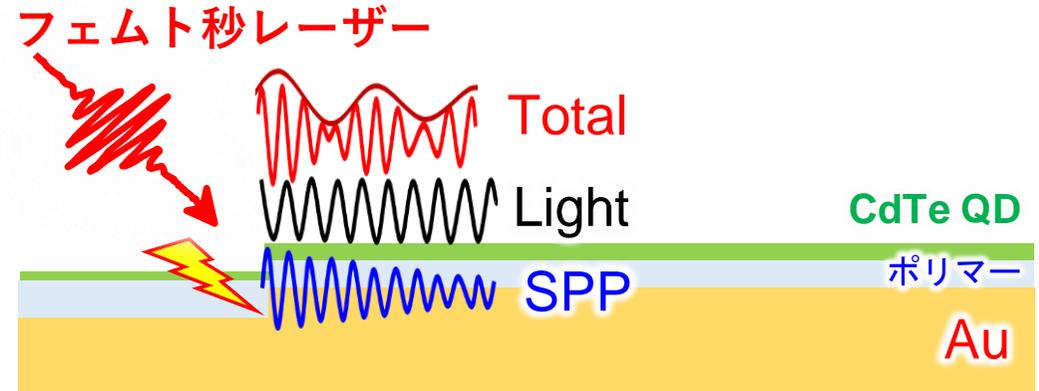
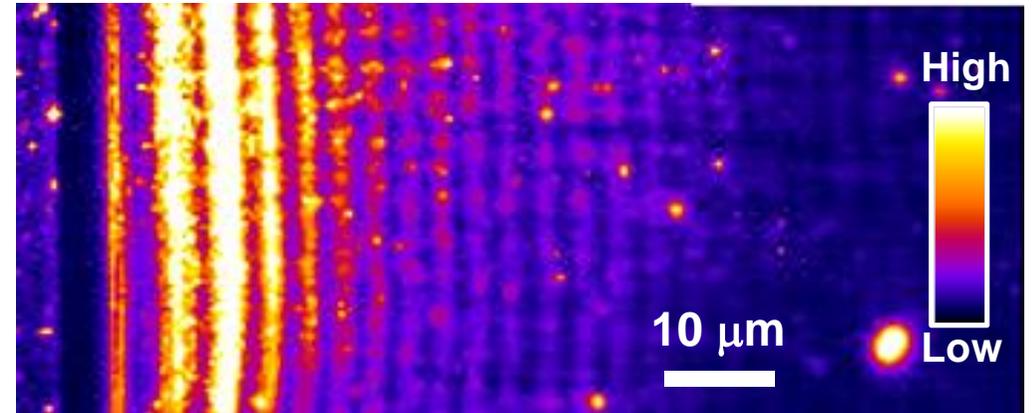
通常のイメージング光学系と
市販のフェムト秒レーザーで構築

プラズモン波のイメージング

プラズモニック構造体試料



プラズモン波発生源
(収束イオン
ビームで加工)

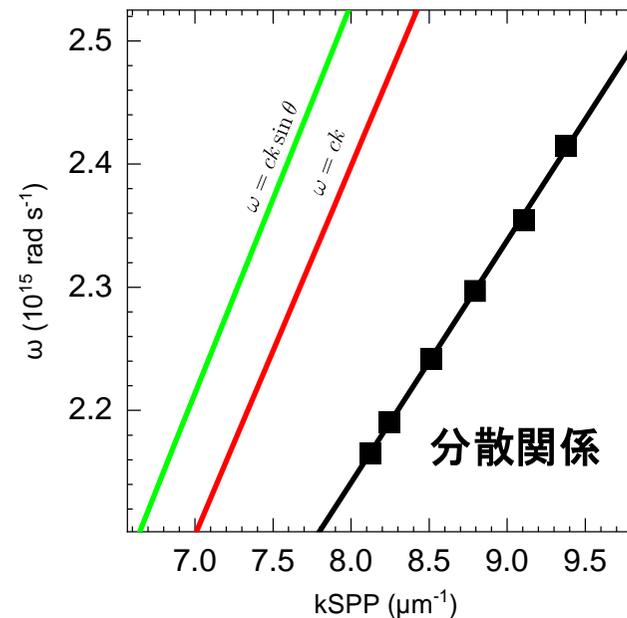
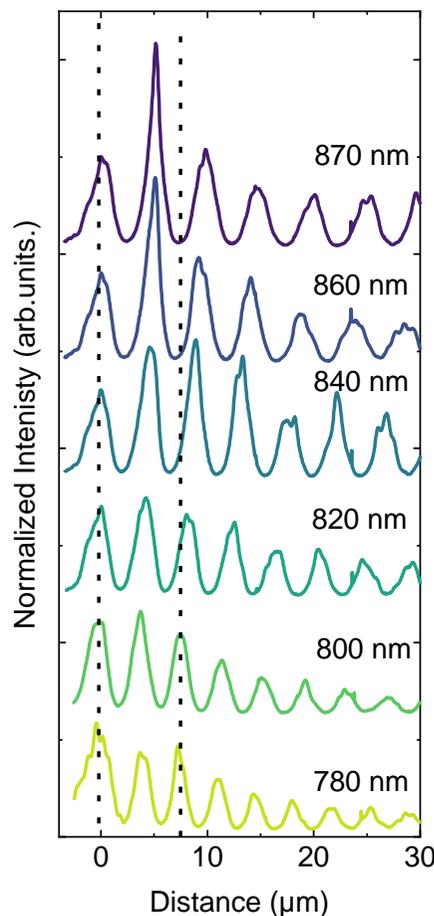
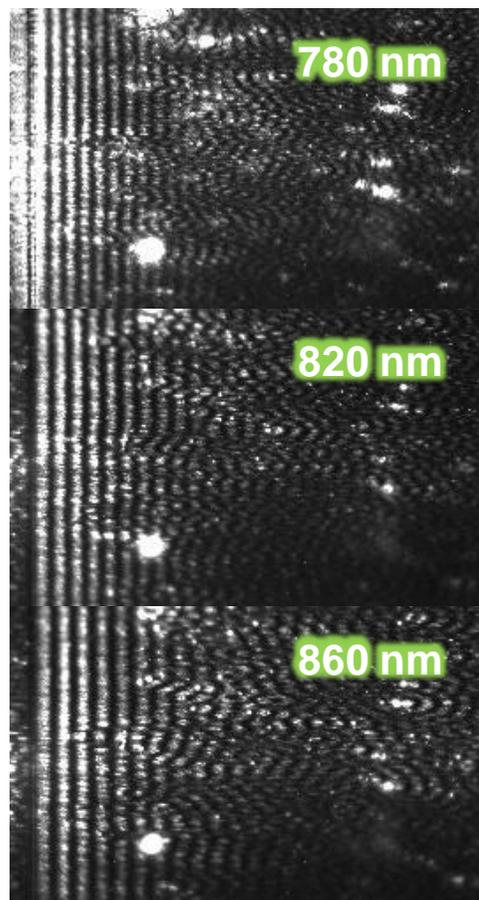


プラズモン波と光の干渉による蛍光の空間分布

プラズモン波の高精度イメージングに成功

プラズモン波の波動特性評価

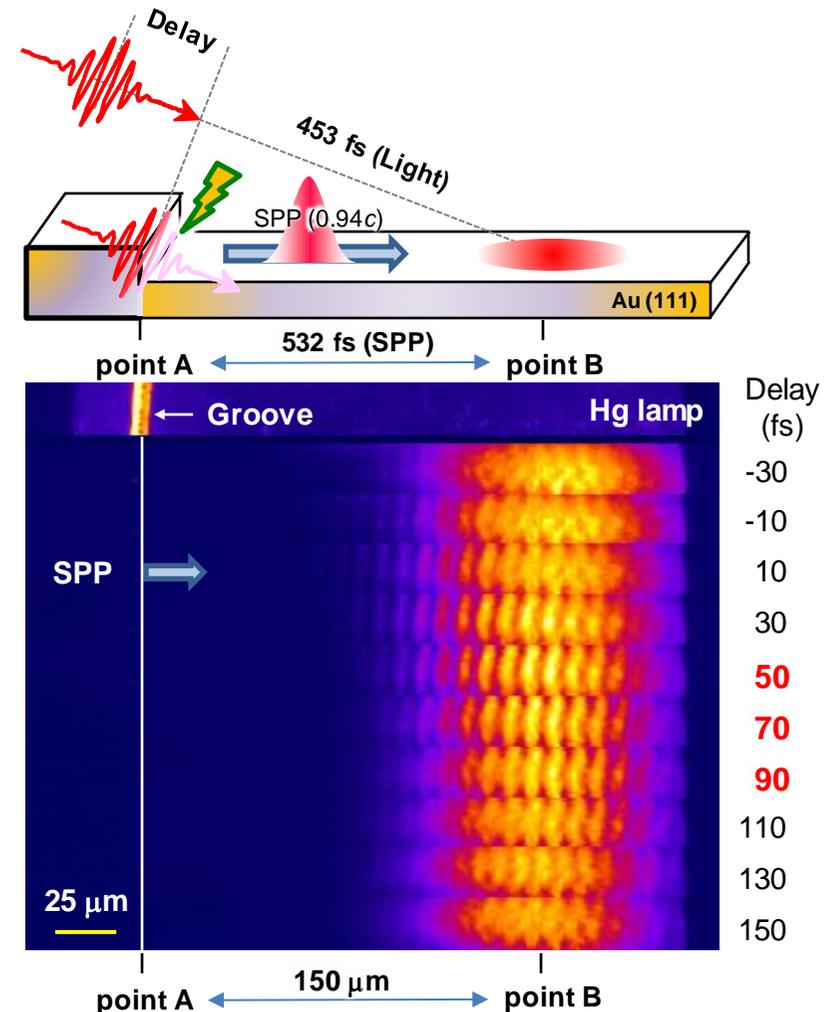
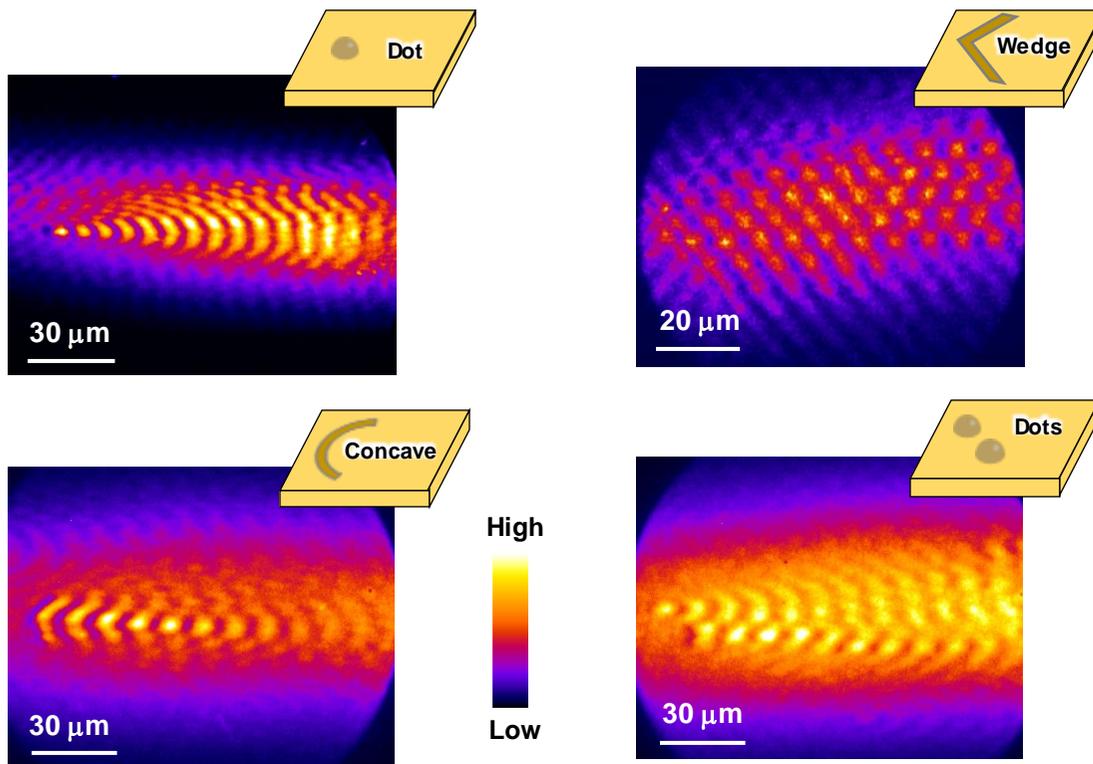
励起波長を変えて観測



プラズモン波の速度
 $v_g = 1.97 \times 10^8 \text{ m/s}$
 $= 0.66c$

プラズモン波の波動物理特性の評価が可能

様々なプラズモン波の伝搬



実デバイスにより近い構造でのプラズモン波の
イメージングや時間分解計測への展開を期待

参考資料

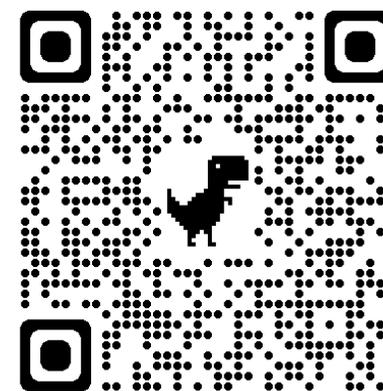
試料に関すること (微小発光体の均一薄膜化)

T. Lee, T. Kim et al. *Nature Communications*, 11, 5471 (2020).

観測原理に関すること (光電子顕微鏡による可視化)

K. Yamagiwa, M. Shibuta, A. Nakajima, *ACS Nano* 14, 2044 (2020).

久保 敦, Hrvoje PETEK, *表面科学* 33, 235 (2012).



想定される用途

- **プラズモニックデバイスの設計・機能評価**

現状、電磁界シミュレーションに頼っているデバイス設計について、実際のイメージングをもとに試料構造の不均一性、界面や分子配向の効果などを評価し、最適化する

- **新規プラズモニックデバイスの開発**

可視化の原理はプラズモン波と光機能性物質との相互作用によるものであるため、この現象を基礎とした新しいプラズモニックデバイスの創成

- **表面反応制御など**

プラズモン波により表面電磁場の強度分布を制御できるため、これを用いた局所表面反応制御やリソグラフィ技術の開発

企業への期待

- プラズモン波を基礎とした各種デバイス、機能制御は今後益々の**発展が期待される未開拓分野**です。
- **プラズモニックデバイス**関連および**量子ドット（ナノ粒子）**を用いた**光電変換素子**や**触媒**などの研究・技術開発を推進している企業との**共同研究を希望**しています。
- また、上記分野への展開を考えている企業にも共同研究のご提案等も頂ければと思います。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 測定方法および構造体
- 出願番号 : 特願2023-146121
- 出願人 : 公立大学法人大阪
- 発明者 : 渋谷 昌弘、金 大貴、
鎌田 一輝

お問い合わせ先

大阪公立大学

URAセンター 三村 忠昭

T E L 06-6605-3550

F A X 06-6605-2058

e-mail gr-knky-chizai@omu.ac.jp