

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-203893

(P2017-203893A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
G 0 2 F	1/355	(2006.01)	G O 2 F	1/355
B 8 2 Y	20/00	(2011.01)	B 8 2 Y	20/00
B 8 2 Y	40/00	(2011.01)	B 8 2 Y	40/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-95866 (P2016-95866)	(71) 出願人	000004226
(22) 出願日	平成28年5月12日 (2016. 5. 12)		日本電信電話株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目5番1号
		(74) 代理人	100098394
			弁理士 山川 茂樹
		(74) 代理人	100153006
			弁理士 小池 勇三
		(74) 代理人	100064621
			弁理士 山川 政樹
		(72) 発明者	小野 一善
			東京都千代田区大手町一丁目5番1号 日
			本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	小泉 弘
			東京都千代田区大手町一丁目5番1号 日
			本電信電話株式会社内

最終頁に続く

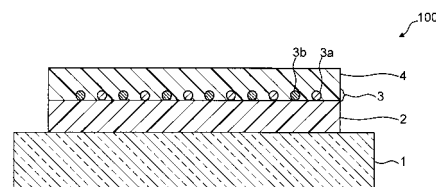
(54) 【発明の名称】 光素子および光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】複数の非線形光学材料固有の特性を有する光素子を提供する。

【解決手段】本発明に係る光素子100は、透光性を有する基板1と、基板の上に形成され、透光性を有する樹脂から成る複数の樹脂層2、4と、少なくとも1つの樹脂層間に形成され、少なくとも2種類の金属微粒子3a、3bから成る金属微粒子層3とを有することを特徴とする。これによれば、一つの光素子によって、少なくとも2種類の金属微粒子3a、3bに基づく局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現させることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性を有する基板と、
前記基板の上に形成され、透光性を有する樹脂から成る複数の樹脂層と、
少なくとも 1 つの前記樹脂層間に形成され、少なくとも 2 種類の金属微粒子から成る金属微粒子層とを有する
光素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の光素子において、
前記金属微粒子層における前記金属微粒子の密度は、前記金属微粒子の種類毎に異なる
ことを特徴とする光素子。 10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の光素子において、
前記金属微粒子層は、金、銀、および銅のうち少なくとも 2 つの金属微粒子を含む
ことを特徴とする光素子。

【請求項 4】

透過性を有する基板と、
前記基板の上に形成され、透過性を有する樹脂から構成された複数の樹脂層と、
前記樹脂層の間に夫々形成された複数の金属微粒子層とを有し、
前記複数の金属微粒子層は、第 1 金属微粒子から構成された第 1 金属微粒子層と、前記
第 1 金属微粒子とは異なる第 2 金属微粒子から構成された第 2 金属微粒子層と、を少なく
とも含む
光素子。 20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の光素子において、
前記第 1 金属微粒子層の数と前記第 2 金属微粒子層の数とが相違する
ことを特徴とする光素子。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の光素子において、
前記第 1 金属微粒子は、金、銀、および銅のうち何れか一つの金属材料から成り、
前記第 2 金属微粒子は、金、銀、および銅のうち前記第 1 金属微粒子と異なる金属材料
から成る
ことを特徴とする光素子。 30

【請求項 7】

透光性を有する樹脂から構成された樹脂層を形成する第 1 工程と、
少なくも 2 種類の金属微粒子が分散した分散液を前記樹脂層上に塗布して、前記樹脂層
上に前記金属微粒子を配置する第 2 工程と、
透光性を有する樹脂を前記金属微粒子が配置された前記樹脂層上に塗布することにより
、新たな樹脂層を形成する第 3 工程とを含む
光素子の製造方法。 40

【請求項 8】

透光性を有する樹脂から構成された樹脂層を形成する第 1 工程と、
金属微粒子が分散した分散液を前記樹脂層上に塗布して、前記樹脂層上に金属微粒子を
配置する第 2 工程と、
透光性を有する樹脂を前記金属微粒子が配置された前記樹脂層上に塗布することにより
、新たな樹脂層を形成する第 3 工程とを含み、
前記第 2 工程と前記第 3 工程とを繰り返し、前記金属微粒子から成る金属微粒子層を複
数形成し、

n (n は 2 以上の整数) 回の前記第 2 工程のうち m (m は $1 \leq m < n$ の整数) 回の前記
第 2 工程は、第 1 金属微粒子が分散した分散液を前記樹脂層上に塗布することにより、前 50

記樹脂層上に前記第 1 金属微粒子から成る第 1 金属微粒子層を形成する工程であり、残りの (n - m) 回の前記第 2 工程のうち少なくとも 1 回の工程は、第 2 金属微粒子が分散した分散液を前記樹脂層上に塗布することにより、前記樹脂層上に前記第 2 金属微粒子から成る第 2 金属微粒子層を形成する工程である

光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非線形光学効果を発現する光素子およびその光素子の製造方法に関し、例えば、局在表面プラズモン共鳴に基づく非線形光学効果を発現する光素子に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来から、電場に応じて電気分極が 2 次、3 次の非線形応答を示す非線形光学材料が知られている。非線形光学材料は、上記非線形応答に起因して光高調波の発生や光パラメトリック増幅等の非線形光学効果を発現することから、例えば、光波長変換素子や光シャッター等としてレーザー発振装置等に広く利用されている。特に、近年は、高速スイッチング素子、光論理ゲート、および光トランジスタ等に必要不可欠な材料として注目されており、様々の非線形光学材料の研究開発が活発に行われている。

【0003】

それらの非線形光学材料の中でも、金や銀等の貴金属微粒子を分散させたガラスは、可視光領域において局在表面プラズモン共鳴による特有の光吸収を示し、更に非線形光学応答も高速であることから、有力な非線形光学材料として期待されている（例えば、非特許文献 1 参照）。

20

【0004】

このような局在表面プラズモン共鳴が起こる非線形光学材料の製造方法としては、例えば、溶融急冷法を用いた方法（非特許文献 2 参照）や、ゾルゲル法を用いた方法（非特許文献 3 参照）が知られている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

30

【非特許文献 1】「Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass」, Y. Hamanaka, A. Nakamura, S. Omi, N. Del Fatti, F. Vallee, and C. Flytzanis, VOLUME 75, NUMBER 12, American institute of Physics, 20 SEPTEMBER 1999.

【非特許文献 2】「Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles」, K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokizaki, and A. Nakamura, JOSA B, Vol. 11, Issue 7, pp. 1236-1243, 1994.

【非特許文献 3】「Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing」, G. Dea, A. Licciullia, C. Massaroa, L. Tapfera, M. Catalanob, G. Battaglin, C. Meneghinid, and P. Mazzoldid, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 194, Issue 3, 1 February 1996, PP. 225-234.

40

【非特許文献 4】“有機非線形光学 (NLO) 材料 (光機能性材料) / Organic Nonlinear Optical (NLO) Materials”、[online]、東京化成工業株式会社、[平成 28 年 4 月 19 日検索]、インターネット <URL: http://www.tcichemicals.com/eshop/ja/jp/category_index/03066/>

【非特許文献 5】“サイトップ 光学特性”、[online]、旭硝子株式会社、[平成 28 年 4 月 19 日検索]、インターネット <URL: <http://www.agc.com/kagaku/shinsei/cytop/optical.html>>

【非特許文献 6】「Multichannel Transmission Through a Gold Strip Plasmonic Waveg

50

uide Embedded in Cytop」、Behnam Banan, Mohammed Shafiqul Hai, Ewa Lisicka-Skrzek, Pierre Berini, and Odile Liboiron-Ladouceur, IEEE Photonics Journal, Vol.5, Number 3, June 2013, 2201811.

【非特許文献 7】「有機非線形光学材料」、渡辺修、豊田中央研究所 R & D レビュー Vol. 27 No. 1 1992. 3.

【非特許文献 8】「比表面積、細孔分布、粒度分布測定」、野呂純二、加藤淳、日本分析化学会 ぶんせき 2009. 7.

【非特許文献 9】“金ナノコロイドのナノ粒子径測定とゼータ電位測定”、[online]、株式会社島津テクノリサーチ、[平成 28 年 4 月 19 日検索]、インターネット<URL: http://www.shimadzu-techno.co.jp/technical/colloidal_gold_zeta.html>

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、局在表面プラズモン共鳴が起こる単一の非線形光学材料で作成した光学素子は、その非線形光学材料固有の特性しか有さない。そのため、例えば、ある光システムが複数の波長範囲をターゲットにしている場合等には、非線形光学材料の異なる光学素子を複数用意しなければならなかった。

【0007】

本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、複数の非線形光学材料固有の特性を有する光素子を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る光素子(100, 100A, 100B)は、透光性を有する基板(1)と、基板の上に形成され、透光性を有する樹脂から成る複数の樹脂層(2, 4)と、少なくとも1つの樹脂層間に形成され、少なくとも2種類の金属微粒子(3a, 3b)から成る金属微粒子層(3)とを有することを特徴とする。

【0009】

上記光素子(100A)において、金属微粒子層における金属微粒子の密度は、金属微粒子の種類毎に相異していてもよい。

【0010】

30

上記光素子(100, 100A, 100B)において、金属微粒子層は、金、銀、および銅のうち少なくとも2つの金属微粒子を含んでもよい。

【0011】

本発明に係る別の光素子(101, 101A, 101B)は、透光性を有する基板(1)と、基板の上に形成され、透光性を有する樹脂から構成された複数の樹脂層(2, 4)と、前記樹脂層の間に夫々形成された複数の金属微粒子層とを有し、複数の金属微粒子層は、第1金属微粒子(5a)から構成された第1金属微粒子層(5)と、第1金属微粒子とは異なる第2金属微粒子(6a)から構成された第2金属微粒子層(6)とを少なくとも含むことを特徴とする。

【0012】

40

上記光素子(101B)において、第1金属微粒子層の数と第2金属微粒子層の数が相違していてもよい。

【0013】

上記光素子(101, 101A, 101B)において、第1金属微粒子は、金、銀、および銅のうち何れか一つの金属材料から成り、第2金属微粒子層は、金、銀、および銅のうち第1金属微粒子層と異なる金属材料から成っていてもよい。

【0014】

本発明に係る光素子の製造方法は、透光性を有する樹脂から構成された樹脂層を形成する第1工程(図3A)と、少なくとも2種類の金属微粒子が分散した分散液を樹脂層上に塗布することにより、樹脂層上に金属微粒子を配置する第2工程(図3B)と、透光性を有

50

する樹脂を金属微粒子が配置された樹脂層上に塗布することにより、新たな樹脂層を形成する第3工程（図3C）とを含むことを特徴とする。

【0015】

本発明に係る光素子の別の製造方法は、透光性を有する樹脂から構成された樹脂層を形成する第1工程（図6A）と、金属微粒子が分散した分散液を樹脂層上に塗布することにより、樹脂層上に金属微粒子を配置する第2工程（6B, 6D）と、透光性を有する樹脂を金属微粒子が配置された樹脂層上に塗布することにより、新たな樹脂層を形成する第3工程（6C, 6E）とを含み、第2工程と第3工程とを繰り返し、金属微粒子から成る金属微粒子層を複数形成し、 n （ n は2以上の整数）回の第2工程のうち m （ m は $1 \leq m < n$ の整数）回の第2工程（図6B）は、第1金属微粒子が分散した分散液を樹脂層上に塗布することにより、樹脂層上に第1金属微粒子から成る第1金属微粒子層を形成する工程であり、残りの $(n-m)$ 回の第2工程のうち少なくとも1回の工程（図6D）は、第2金属微粒子が分散した分散液を樹脂層上に塗布することにより、樹脂層上に第2金属微粒子から成る第2金属微粒子層を形成する工程であることを特徴とする。

10

【0016】

なお、上記説明では、一例として、発明の構成要素に対応する図面および図面上の構成要素を、括弧を付した参照符号および図番によって表している。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、複数の非線形光学材料固有の特性を有する光素子を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、実施の形態1に係る光素子の断面を模式的に示す図である。

【図2】図2は、実施の形態1に係る別の光素子の断面を模式的に示す図である。

【図3A】図3Aは、実施の形態1に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図3B】図3Bは、実施の形態1に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図3C】図3Cは、実施の形態1に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図4】図4は、実施の形態1に係る別の光素子の断面を模式的に示す図である。

【図5】図5は、実施の形態2に係る光素子の断面を模式的に示す図である。

30

【図6A】図6Aは、実施の形態2に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図6B】図6Bは、実施の形態2に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図6C】図6Cは、実施の形態2に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図6D】図6Dは、実施の形態2に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図6E】図6Eは、実施の形態2に係る光素子の製造方法を説明するための図である。

【図7】図7は、実施の形態2に係る別の光素子の断面を模式的に示す図である。

【図8】図8は、実施の形態2に係る別の光素子の断面を模式的に示す図である。

【図9】図9は、実施の形態2に係る別の光素子の断面を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

40

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

【0020】

《実施の形態1》

図1は、実施の形態1に係る光素子の断面を模式的に示す図である。

同図には、一例として、実施の形態1に係る光素子100の積層構造の一部が図示されている。

【0021】

同図に示される光素子100は、局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現する素子であり、例えば、光波長変換素子、光シャッター、高速スイッチング素子、光論理ゲート、および光トランジスター等に適用することができる。

50

【0022】

同図に示されるように、光素子100は、基板1と、基板1上に形成された樹脂層2と、樹脂層2上に配置された少なくとも2種類の金属微粒子と、上記金属微粒子が配置された樹脂層2上に形成された樹脂層4とを有している。

【0023】

本明細書では、複数の金属微粒子が分散している平面（レイヤー）を金属微粒子層と称する。

【0024】

基板1は、透光性を有する材料、すなわち、少なくとも可視光に対する透過率が高い材料（例えば透過率80%以上）から構成されている。基板1は、例えば石英ガラス基板である。

10

【0025】

樹脂層2, 4は、透光性を有する樹脂から構成されている。上記樹脂は、少なくとも光素子100がターゲットにしている波長範囲において透過率が高く（例えば透過率80%以上）、低屈折率且つ低損失の樹脂であることが好ましい。上記樹脂としては、例えば、基板1上に塗布し易いフッ素環状重合体等を例示することができる。

【0026】

金属微粒子層3は、非線形光学材料としての少なくとも2種類の金属微粒子3aが複数、樹脂層上に一様に分散されて構成されている。本実施の形態では、金属微粒子層3が2種類の金属微粒子3a, 3bを含む場合を一例として説明するが、金属微粒子層3が3種類以上の金属微粒子を含んでいてもよい。

20

【0027】

具体的に、金属微粒子層3は、樹脂層2上に直接形成され、金属微粒子層3を構成する各金属微粒子3a, 3bは、樹脂層4によって覆われている。換言すれば、金属微粒子層3は、金属微粒子3a, 3bが樹脂と密着し、樹脂層2と樹脂層4に挟まれて形成されている。

【0028】

金属微粒子3aと金属微粒子3bは、異なる金属材料から構成されている。金属微粒子3a, 3bとしては、光素子100の用途に応じた表面プラズモン共鳴を発現する金属材料であればよく、例えば、金（Au）および銀（Ag）等の貴金属材料や銅（Cu）を用いることができる。

30

【0029】

金属微粒子3a, 3bの粒子径は、所望の局在表面プラズモン共鳴を発現する粒径であればよく、例えば、公知の動的光錯乱法（非特許文献8, 9参照）により計測した平均粒径（粒度分布の平均値） X が $10\text{ nm} \leq X < 100\text{ nm}$ の範囲にあればよい。

【0030】

金属微粒子層3を構成する金属微粒子3a, 3bの密度は、金属微粒子の種類毎に異なっていてもよい。例えば、金属微粒子3aを銀（Ag）ナノ粒子とし、金属微粒子3bを金（Au）ナノ粒子とした場合に、Auの局在表面プラズモン共鳴による光吸収のピーク値をAgの局在表面プラズモン共鳴による光吸収のピーク値よりも大きくしたい場合には、図2に示す光素子100Aのように、金属微粒子層3におけるAuナノ粒子（金属微粒子3b）の密度をAgナノ粒子（金属微粒子3a）の密度よりも大きくすればよい。

40

【0031】

次に、図3A～3Cを用いて、実施の形態1に係る光素子100の製造方法について説明する。

なお、以下の説明では、一つの光素子に樹脂層や金属微粒子層が複数層形成されている場合には、樹脂層4__1や金属微粒子層3__1のように、各樹脂層4および各金属微粒子層3の末尾に数値を付して記載するものとする。

【0032】

はじめに、下地処理を施した基板1を用意する。例えば、両面鏡面研磨加工を施した厚

50

さ 0.7 mm の石英ガラス基板をダイシング法等によって切断し、縦 2 cm、横 0.7 cm の短冊状の複数のチップを作製する。その後、夫々のチップに対して、例えば強酸性の溶液で洗浄した後、例えばフッ酸水溶液中に浸漬させ、その後水洗処理を施すことにより、夫々のチップの表面に付着しているパーティクルを除去する。以上の下地処理を施した 1 つのチップを基板 1 として用いる。

【0033】

次に、基板 1 上に樹脂層 2 を形成する（第 1 工程）。

具体的には、先ず、光素子 100 の第 1 の母材である樹脂層 2 を構成する有機材料を溶質とする溶液を用意する。

【0034】

より具体的には、フッ素環状重合体を含フッ素有機溶媒に溶解させた溶液を用意し、その溶液を所定量採取する。その後、採取した溶液を更に上記含フッ素有機溶媒で希釈し、含フッ素環状重合体溶液を作製する。例えば、フッ素環状重合体である比誘電率 2.1 の旭硝子社製 CYTOP（サイトップ；登録商標）を含フッ素有機溶媒としての旭硝子社製の溶媒 CT-solv180 に溶解させた旭硝子社製の CYTOP 溶液 CTL-813A を用意する。そして、その CYTOP 溶液 CTL-813A を 10 g を採取し、30 g の上記溶媒 CT-solv180 で希釈する。これにより、質量比 1：3 の含フッ素環状重合体溶液が得られる。本実施の形態では、上記の方法により調合した上記含フッ素環状重合体溶液を用いる。

【0035】

ここで、CYTOP は、例えば非特許文献 5 に示されるように、可視光に対する透過率が高く、低屈折率且つ低損失の光学特性を有し、塗布に適した有機材料としてよく知られており、例えば、非特許文献 6 には、CYTOP を用いたプラズモン光導波路が開示されている。

【0036】

次に、基板 1 とサイトップとの密着性を高めるために、基板 1 上に HMDS（hexamethyldisilazane）を公知のスピンコート法により塗布し、自然乾燥させる。その後、上述の方法で調合した含フッ素環状重合体溶液を、公知のスピンコート法により基板 1 上に塗布し、オープンにて所定条件下で加熱処理を施す。これにより、図 3 A に示すように、基板 1 上にフッ素環状重合体（サイトップ）から構成された樹脂層 2 が形成される。

【0037】

次に、樹脂層 2 上に金属微粒子層 3 を形成する（第 2 工程）。

具体的には、第 1 工程によって形成した樹脂層 2 上に、目的とする金属微粒子が分散した分散液（ナノコロイド溶液）をスピンコート法によって塗布する。

【0038】

例えば、金属微粒子 3b を金（Au）、金属微粒子 3a を銀（Ag）とする場合、上記分散液としては、平均粒径 30 nm の Au ナノ粒子が分散したナノコロイド溶液（日本ペイント製、ファインスフェア（登録商標、以下同じ。）ゴールド W101）と、平均粒径 5-7 nm の Ag ナノ粒子が分散したナノコロイド溶液（日本ペイント製、ファインスフェアシルバー SVW 102 Ag 30 wt%）とを混合した混合液を用いればよい。

【0039】

なお、金属微粒子層 3 を構成する金属微粒子 3a と金属微粒子 3b の密度を相違させる場合には、金属微粒子 3a が分散したナノコロイド溶液と金属微粒子 3b が分散したナノコロイド溶液の濃度を調整すればよい。

【0040】

その後、所定条件下（例えば 100℃）で加熱処理を施し、ナノコロイド溶液の水分を蒸発させる。これにより、図 3 B に示すように、樹脂層 2 上に、金ナノ粒子（3b）および銀ナノ粒子（3a）から構成された金属微粒子層 3 を形成することができる。

【0041】

次に、金属微粒子層3上に樹脂層4を形成する（第3工程）。

具体的には、先ず、第2工程において作製された、金属微粒子層3が形成された積層構造上に、HMDSを公知のスピンコート法によって塗布し、自然乾燥させる。その後、上記第1工程と同様に、上記含フッ素環状重合体溶液を、公知のスピンコート法により、金属微粒子層3が形成された樹脂層2上に塗布する。

【0042】

ここで、樹脂層4は、金属微粒子3aを十分に覆うことができる厚さがあればよく、例えば、金属微粒子3aの粒径よりも大きく、且つ数十 μm 以下の厚さがあればよい。

【0043】

その後、オーブンにて所定条件下で加熱処理を施す。これにより、図3Cに示すように、金属微粒子層3が形成された樹脂層2上に、金属微粒子3a、3bを覆った含フッ素環状重合体（サイトップ）から構成された樹脂層4が形成される。

【0044】

以上の処理により、少なくとも2種類の金属微粒子3a、3bに基づく局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現させることができる光素子100を作製することができる。

【0045】

上述の例では、樹脂層上に1つの金属微粒子層3を設ける場合を示したが、金属微粒子層3を複数設けてもよい。

【0046】

図4は、実施の形態1に係る別の光素子の断面を模式的に示す図である。

同図に示される光素子100Bは、複数の金属微粒子層3を有し、光素子100と同様に、2種類の金属微粒子3a、3bに基づく局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現する。

【0047】

光素子100Bは、上述の光素子100と同様に、上記第3工程（図3C）までの処理を行った後に、上記第2工程（図3B）と上記第3工程を交互に繰り返し行うことによって、作製することができる。

【0048】

具体的には、上記第3工程（図3C）によって樹脂層4__1を形成した後に、上記第2工程と同様に、樹脂層4__1上に目的とする金属微粒子3a、3bが分散した分散液をスピンコート法によって塗布し、加熱処理を施すことにより、金属微粒子層3__2を形成する。その後、上記第3工程と同様に、金属微粒子層3__2が形成された積層構造上にHMDSを公知のスピンコート法によって塗布して自然乾燥させた後、上記含フッ素環状重合体溶液をスピンコート法により金属微粒子層3__2が形成された樹脂層4__1上に塗布し、加熱処理を施すことにより、樹脂層4__2を形成する。これらの処理を所定の回数だけ繰り返し行うことにより、樹脂層2の上に所望の数の金属微粒子層3が積層された光素子100Bを作製することができる。図4には、5つの金属微粒子層3__1～3__5を形成した場合が図示されている。

【0049】

以上、実施の形態1に係る光素子100、100A、100Bによれば、少なくとも2種類の金属微粒子を用いて金属微粒子層3を形成することにより、一つの光素子によって、少なくとも2種類の金属微粒子3a、3bに基づく局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現させることができる。これによれば、従来のように異なる非線形光学材料を用いた光素子を複数組み合わせなくとも、一つの光素子によって、複数の波長範囲をターゲットにした光システムを実現することが可能となる。

【0050】

また、金属微粒子層3における金属微粒子の密度を、金属微粒子の種類毎に相違させることにより、局在表面プラズモン共鳴による光吸収のピークを複数有し、夫々のピーク値

10

20

30

40

50

が相違する非線形光学効果を発現させることが可能となる。

【0051】

更に、実施の形態1に係る光素子100、100A、100Bの製造方法によれば、透光性を有する樹脂層2、4と少なくとも2種類の金属微粒子3a、3bから構成された金属微粒子層3とを積層することにより、局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現する光素子100、100A、100Bを容易に作製することができるので、従来の溶融急冷法やゾルゲル法を用いた製造方法に比べて、製造プロセスが単純となり、製造コストを抑えることができる。

【0052】

特に、本製造方法によれば、樹脂層2、4および金属微粒子層3を塗布法によって形成するので、スパッタリング法や真空蒸着法によって樹脂層2、4および金属微粒子層3を形成する場合に比べて、製造コストを抑えることができる。

【0053】

また、本製造方法において、樹脂層2と樹脂層4を同一の樹脂で形成することにより、製造プロセスが更に容易となり、製造コストの更なる削減に資する。

【0054】

また、本製造方法によれば、樹脂層2、4__1～4__nを構成する樹脂を硬化させる際の温度および時間を変えることにより、発現する局在表面プラズモンの量を調整することができる。また、図2に示すように金属微粒子層3における金属微粒子3a、3bの密度を金属微粒子3a、3bの種類毎に変えたり、図4に示すように金属微粒子層3の積層数を変えたりすることによって、分光スペクトルのピーク値を調整することができる。このように、本製造方法によれば、所望の非線形光学効果を発現する光素子の作製が容易となる。

【0055】

《実施の形態2》

図5は、実施の形態2に係る光素子の断面を模式的に示す図である。

同図には、一例として、実施の形態2に係る光素子101の積層構造の一部が図示されている。

【0056】

同図に示される光素子101は、種類の異なる非線形光学材料を用いた複数の金属微粒子層を有している点において、実施の形態1に係る光素子100と相違する。なお、実施の形態2に係る光素子101において、実施の形態1に係る光素子100と同様の構成要素には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0057】

図5に示されるように、光素子101は、基板1と、基板1上に形成された複数の樹脂層2、4__1、4__2と、夫々の樹脂層間に形成された複数の金属微粒子層とを有している。上記複数の金属微粒子層は、第1金属微粒子から構成された金属微粒子層5と、第1金属微粒子とは異なる第2金属微粒子から構成された第2金属微粒子層6とを少なくとも含む。

【0058】

金属微粒子層5は、1種類の金属微粒子5aが複数、上記樹脂上に一様に分散されて構成されている。具体的に、金属微粒子層5は、樹脂層2上に直接形成され、金属微粒子層5を構成する各金属微粒子5aは、樹脂層4__1によって覆われている。換言すれば、金属微粒子層5は、金属微粒子5aが樹脂と密着し、樹脂層2と樹脂層4__1に挟まれて形成されている。

【0059】

金属微粒子層6は、金属微粒子5aと異なる種類の金属微粒子6aが複数、上記樹脂上に一様に分散されて構成されている。具体的に、金属微粒子層6は、樹脂層4__1上に直接形成され、金属微粒子層6を構成する各金属微粒子6aは、樹脂層4__2によって覆われている。換言すれば、金属微粒子層6は、金属微粒子6aが樹脂と密着し、樹脂層4__

10

20

30

40

50

1と樹脂層4__2に挟まれて形成されている。

【0060】

上述したように、金属微粒子5aと金属微粒子6aは、異なる金属材料から構成されている。金属微粒子5a, 6aとしては、金属微粒子3a, 3bと同様に、光素子100の用途に応じた表面プラズモン共鳴を発現する金属材料であればよく、例えば、金(Au)および銀(Ag)等の貴金属材料や銅(Cu)を用いることができる。例えば、金属微粒子5aをCuとし、金属微粒子6aをAuとしてもよい。

【0061】

また、金属微粒子5a, 6aの粒子径は、上述の金属微粒子3a, 3bと同様である。

【0062】

次に、図6A~6Eを用いて、実施の形態1に係る光素子100の製造方法について説明する。

【0063】

はじめに、実施の形態1に係る光素子100と同様の手法により、基板1を準備し、基板1上に樹脂層2を形成することにより、図6Aに示すように、フッ素環状重合体(サイトップ)から構成された樹脂層2を基板1上に形成する(第1工程)。

【0064】

次に、樹脂層2上に金属微粒子層5を形成する(第2工程)。

具体的には、第1工程によって形成した樹脂層2上に、金属微粒子5aが分散した分散液(ナノコロイド溶液)をスピンコート法によって塗布する。

【0065】

例えば、金属微粒子5aを金(Au)とする場合、上記分散液として、平均粒径30nmのAuナノ粒子が分散したナノコロイド溶液(日本ペイント製、ファインスフェアゴールドW101)を用いればよい。

【0066】

その後、所定条件下(例えば100℃)で加熱処理を施し、ナノコロイド溶液の水分を蒸発させる。これにより、図6Bに示すように、樹脂層2上に金ナノ粒子(5a)から構成された金属微粒子層5を形成することができる。

【0067】

次に、金属微粒子層5上に樹脂層4__1を形成する(第3工程)。

具体的には、先ず、第2工程において作製された、金属微粒子層5が形成された積層構造上に、HMDSを公知のスピンコート法によって塗布し、自然乾燥させる。その後、上記第1工程と同様に、上記含フッ素環状重合体溶液を、公知のスピンコート法により、金属微粒子層5が形成された樹脂層2上に塗布する。

【0068】

ここで、樹脂層4__1は、金属微粒子5aを十分に覆うことができる厚さがあればよく、例えば、金属微粒子5aの粒径よりも大きく、且つ数十μm以下の厚さがあればよい。

【0069】

その後、オーブンにて所定条件下で加熱処理を施す。これにより、図6Cに示すように、金属微粒子層5が形成された樹脂層2上に、金属微粒子5aを覆った含フッ素環状重合体(サイトップ)から構成された樹脂層4__1が形成される。

【0070】

次に、樹脂層4__1上に金属微粒子層6を形成する(第4工程)。

具体的には、第3工程によって形成した樹脂層4__1上に、金属微粒子6aが分散した分散液(ナノコロイド溶液)をスピンコート法によって塗布する。

【0071】

例えば、金属微粒子6aを銀(Ag)とする場合、上記分散液として、平均粒径5~7nmのAgナノ粒子が分散したナノコロイド溶液(日本ペイント製、ファインスフェアシルバーSVW 102 Ag 30 wt%)を用いればよい。

【0072】

10

20

30

40

50

その後、所定条件下（例えば100℃）で加熱処理を施し、ナノコロイド溶液の水分を蒸発させる。これにより、図6Dに示すように、樹脂層4__1上に銀ナノ粒子（6a）から構成された金属微粒子層6を形成することができる。

【0073】

次に、金属微粒子層6上に樹脂層4__2を形成する（第5工程）。

具体的には、先ず、第4工程において作製された、金属微粒子層6が形成された積層構造上に、HMDSを公知のスピンコート法によって塗布し、自然乾燥させる。その後、上記第1工程と同様に、上記含フッ素環状重合体溶液を、公知のスピンコート法により、金属微粒子層6が形成された樹脂層4__1上に塗布する。

【0074】

その後、オーブンにて所定条件下で加熱処理を施す。これにより、図6Eに示すように、金属微粒子層6が形成された樹脂層2上に、金属微粒子6aを覆った含フッ素環状重合体（サイトップ）から構成された樹脂層4__2が形成される。

【0075】

ここで、樹脂層4__2は、金属微粒子6aを十分に覆うことができる厚さがあればよく、例えば、金属微粒子6aの粒径よりも大きく、且つ数十μm以下の厚さがあればよい。

【0076】

以上の処理により、2種類の金属微粒子5a, 6aに基づく局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現する光素子101を作製することができる。

【0077】

上述の例では、樹脂層上に金属微粒子層5, 6を一つずつ設ける場合を示したが、各金属微粒子層5, 6を複数設けてもよい。

【0078】

図7は、実施の形態2に係る別の光素子の断面を模式的に示す図である。

同図に示される光素子101Aは、金属微粒子層5と金属微粒子層6とが交互に複数積層された構造を有し、光素子101Aと同様に、2種類の金属微粒子5a, 6bに基づく局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現する。

【0079】

光素子100Aは、上述の光素子101と同様に第5工程までの処理を行った後に、第2工程から第5工程までを繰り返し行うことによって、作製することができる。

【0080】

具体的には、上記第5工程（図6E）によって樹脂層4__2を形成した後に、上記第2工程と同様に、樹脂層4__2上に目的とする金属微粒子5aが分散した分散液をスピンコート法によって塗布し、加熱処理を施すことにより、金属微粒子層5__2を形成する。その後、上記第3工程と同様に、金属微粒子層5__2が形成された積層構造上にHMDSを公知のスピンコート法によって塗布して自然乾燥させた後、上記含フッ素環状重合体溶液をスピンコート法により金属微粒子層5__2が形成された樹脂層4__2上に塗布し、加熱処理を施すことにより、樹脂層4__3を形成する。次に、上記第4工程と同様に、樹脂層4__3上に金属微粒子6aが分散した分散液をスピンコート法によって塗布し、加熱処理を施すことにより、金属微粒子層6__2を形成する。その後、上記第5工程と同様に、金属微粒子層6__2が形成された積層構造上にHMDSを公知のスピンコート法によって塗布して自然乾燥させた後、上記含フッ素環状重合体溶液をスピンコート法により金属微粒子層6__2が形成された樹脂層4__3上に塗布し、加熱処理を施すことにより、樹脂層4__4を形成する。これらの処理を所定の回数だけ繰り返し行うことにより、樹脂層2の上に、金属微粒子層5と金属微粒子層6とが所望の層数だけ交互に積層された光素子101Aを作製することができる。

【0081】

なお、図7には、3層の金属微粒子層5__1～5__3と3層の金属微粒子層6__1～6__3が交互に積層された場合が例示されている。

【0082】

上記の例（図 7）では、金属微粒子層 5，6 が 1 層ずつ交互に積層される構造を例示したが、金属微粒子層 5，6 の積層方法は、これに限られない。例えば、図 8 に示す光素子 101B のように、金属微粒子層 5，6 を複数層毎（図 8 では 2 層毎）に交互に積層してもよいし、図 9 に示す光素子 101C のように、金属微粒子層 5，6 を不規則（ランダム）に積層してもよい。金属微粒子層 5，6 の夫々の積層数は、所望の分光スペクトルのピーク値が得られるように適宜調整すればよい。

【0083】

以上、実施の形態 2 に係る光素子 101，101A，101B によれば、少なくとも 2 種類の異なる金属微粒子層 5，6 を有しているので、一つの光素子によって、少なくとも 2 種類の金属微粒子 5a，6a に基づく局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現させることができる。これによれば、実施の形態 1 に係る光素子 100 と同様に、一つの光素子によって複数の波長範囲をターゲットにした光システムを実現することが可能となる。

【0084】

また、金属微粒子層 5 と金属微粒子層 6 の積層数を相違させることにより、局在表面プラズモン共鳴による光吸収のピークを複数有し、夫々のピーク値が相違する非線形光学効果を発現する光素子を実現することができる。

【0085】

更に、実施の形態 2 に係る光素子 101，101A，101B の製造方法によれば、透光性を有する樹脂層 2，4 と、少なくとも 2 種類の異なる金属微粒子層 5，6 とを積層することにより、局在表面プラズモン共鳴による光吸収に基づく非線形光学効果を発現する光素子 101，101A，101B を容易に作製することができるので、従来の溶融急冷法やゾルゲル法を用いた製造方法に比べて、製造プロセスが単純となり、製造コストを抑えることができる。

【0086】

特に、本製造方法によれば、樹脂層 2，4 および金属微粒子層 5，6 を塗布法によって形成するので、スパッタリング法や真空蒸着法によって樹脂層 2，4 および金属微粒子層 5，6 を形成する場合に比べて、製造コストを抑えることができる。

【0087】

また、本製造方法のように、 n （ n は 2 以上の整数）回の金属微粒子層を形成する工程のうち、 m （ m は $1 \leq m < n$ の整数）回の工程において、金属微粒子 5a が分散した分散液を樹脂層 2，4 上に塗布することにより、上記樹脂層上に金属微粒子 5a から成る金属微粒子層 5 を形成し、残りの $(n - m)$ 回の工程のうち少なくとも 1 回の工程において、金属微粒子 6a が分散した分散液を樹脂層 4 上に塗布することにより、樹脂層 4 上に金属微粒子 6a から成る金属微粒子層 6 を形成することにより、金属微粒子層 5，6 を所望の数だけ積層した光素子 101A を作製することが容易となる。

【0088】

更に、本製造方法によれば、実施の形態 1 に係る光素子 100 の製造方法と同様に、樹脂層 2，4 を構成する樹脂を硬化させる際の温度および時間を変えることにより、発現する局在表面プラズモンの量を調整することができ、且つ、図 8，9 に示すように金属微粒子層 5 と金属微粒子層 6 の積層数を変えることによって、分光スペクトルのピーク値を調整することができるので、所望の非線形光学効果を発現する光素子の作製が容易となる。

【0089】

以上、本発明者らによってなされた発明を実施の形態に基づいて具体的に説明したが、本発明はそれ限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々変更可能であることは言うまでもない。

【0090】

例えば、実施の形態 1 において、金属微粒子 3a，3b から成る金属微粒子層 3 を形成する方法として、金属微粒子 3a が分散したナノコロイド溶液と金属微粒子 3b が分散したナノコロイド溶液とを混合し、その混合液を塗布法により樹脂層上に塗布する場合を例

10

20

30

40

50

示したが、これに限られない。例えば、最初に、金属微粒子 3 a が分散したナノコロイド溶液をスピンコート法により樹脂層上に塗布し、加熱処理を施すことにより、金属微粒子 3 a を上記樹脂層上に配置する。次に、金属微粒子 3 a が配置された上記樹脂層上に、金属微粒子 3 b が分散したナノコロイド溶液をスピンコート法により塗布し、加熱処理を施すことにより、金属微粒子 3 b を上記樹脂層上に配置する。このように、分散液毎に塗布および加熱を行う手法によれば、上記混合液を塗布および加熱を行う手法と同様に、金属微粒子 3 a, 3 b から成る一つの金属微粒子層 3 を形成することが可能となる。

【0091】

また、実施の形態 2 において、光素子 101, 101A, 101B を構成する複数の金属微粒子層が、2 つの異なる金属微粒子 5 a, 6 a から成る金属微粒子層 5, 6 から構成されている場合を例示したが、これに限られず、3 種類以上の異なる金属微粒子から成る金属微粒子層から構成されていてもよい。例えば、光素子 101, 101A, 101B を構成する複数の金属微粒子層として、Au ナノ粒子から成る金属微粒子層、Ag ナノ粒子から成る金属微粒子層、および Cu ナノ粒子から成る金属微粒子層の 3 つの金属微粒子層から構成されていてもよい。この場合、3 種類の金属微粒子層の夫々の積層数は、目的とする非線形光学効果が得られるように調整すればよい。

10

【0092】

また、実施の形態 1 において、少なくとも 2 種類の金属微粒子から成る金属微粒子層 3 を複数形成する場合を例示し、実施の形態 2 において、種類の異なる金属微粒子から成る金属微粒子層 5, 6 を複数形成する場合を例示したが、これに限られず、所望の光学特性が得られるように、金属微粒子層 3 と金属微粒子層 5, 6 とを組み合わせて積層してもよい。

20

【0093】

また、実施の形態 1, 2 において、樹脂層 2, 4 として、単体では非線形光学効果を発現しない CYTOP を用いる場合を例示したが、これに限られず、非線形光学効果を発現する有機非線形光学材料（非特許文献 7 参照）を用いてもよい。例えば、樹脂層 2, 4 としてポリジアセチレン等を用いることもできる。

【0094】

また、実施の形態 1, 2 において、樹脂層 2, 4 が同一の樹脂から構成される場合を例示したが、樹脂層 2 と樹脂層 4 を夫々別の種類の樹脂によって構成してもよい。例えば、樹脂層 2 に CYTOP を用い、樹脂層 4 にポリジアセチレンを用いてもよい。

30

【0095】

また、実施の形態 1, 2 において、平均粒径が 30 ナノメートルの Au ナノ粒子を用いる場合を例示したが、これ限定されるものではなく、任意の粒子径のナノ粒子の集合体を用いることもできる。これによれば、分光スペクトルのピーク値を調整することができる。

【0096】

また、実施の形態 1, 2 において、樹脂層 2, 4 を構成する樹脂を溶質とする溶液（含フッ素環状重合体溶液）と金属微粒子層 3, 5, 6 を構成する金属微粒子 3 a, 3 b, 5 a, 6 a を含むナノコロイド溶液の夫々の塗布法としてスピンコート法を例示したが、これに限定されるものではなく、例えば、公知のディッピング法、スプレーコート法、インクジェット法、またはロールコーター法によって塗布してもよい。

40

【0097】

また、実施の形態 1, 2 において、基板 1 として石英ガラスを用いる場合を例示したが、これに限定されるものではなく、石英ガラスと同様に、樹脂層を形成する基台として機能することができ、且つ透過率が高い他の材料（例えば、プラスチック等）を用いてもよい。

【符号の説明】

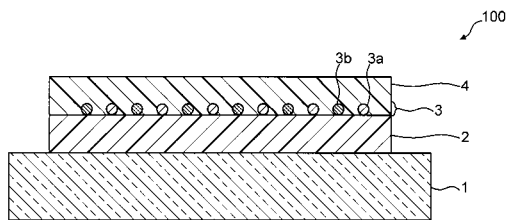
【0098】

100, 100A, 100B, 101, 101A, 101B…光素子、1…基板、2,

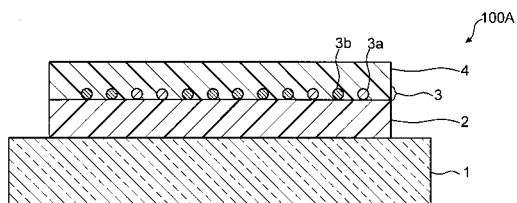
50

4, 4₁ ~ 4₆ …樹脂層、3, 3₁ ~ 3₅, 5, 5₁ ~ 5₄, 6₁ ~ 6₄ …金属微粒子層、3a, 3b, 5a, 6a …金属微粒子。

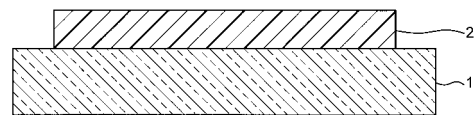
【図 1】



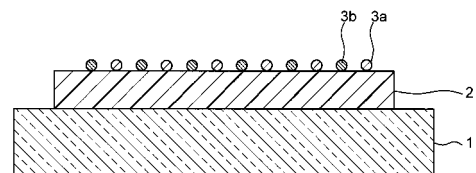
【図 2】



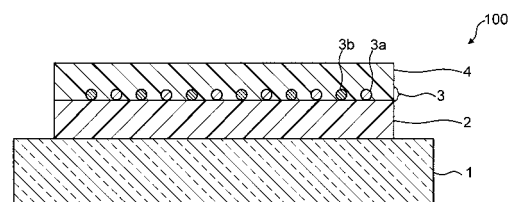
【図 3 A】



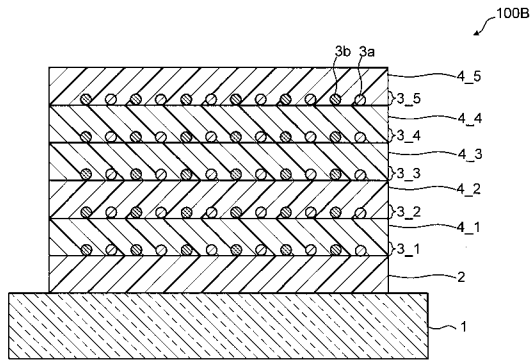
【図 3 B】



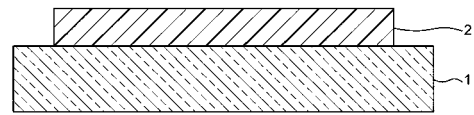
【図 3 C】



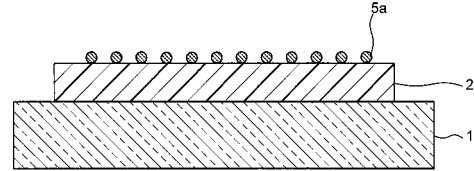
【図 4】



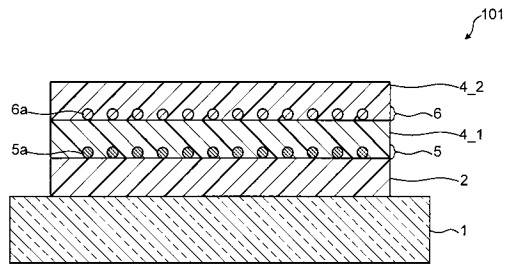
【図 6 A】



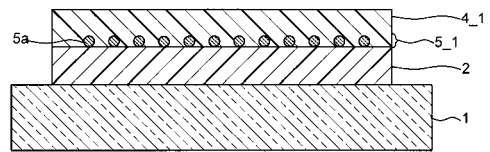
【図 6 B】



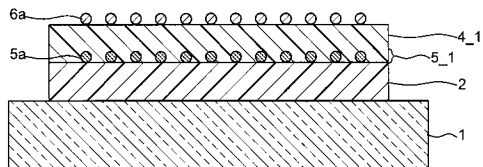
【図 5】



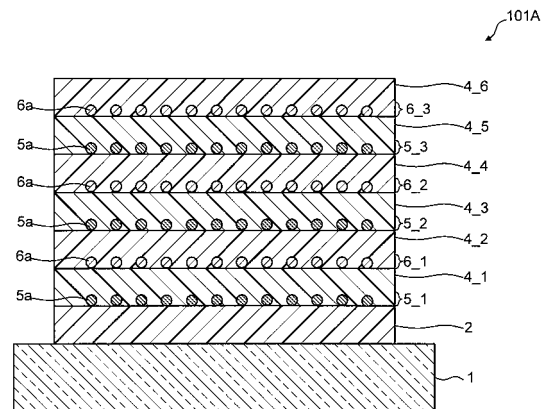
【図 6 C】



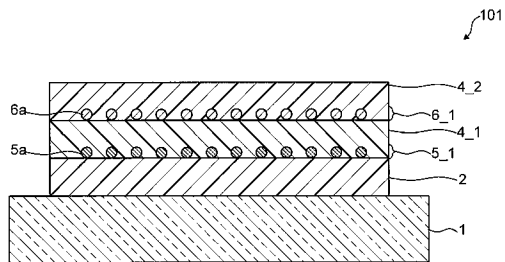
【図 6 D】



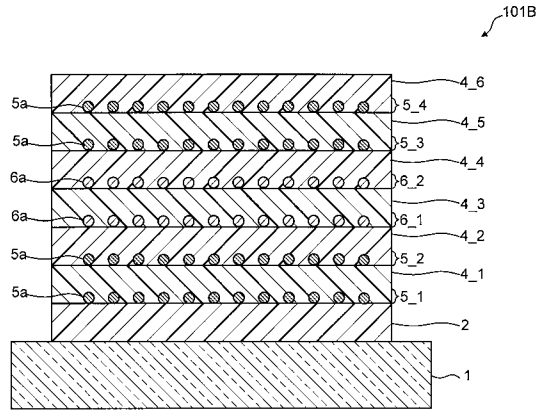
【図 7】



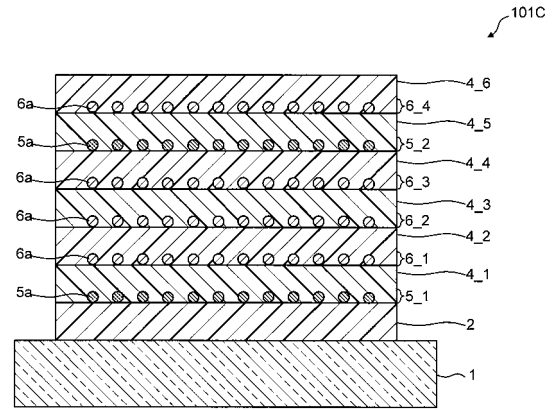
【図 6 E】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2K102 AA05 AA40 BA16 BB02 BC01 CA28 DA17 DD08