

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310069

研究課題名(和文) 金属サブ波長構造を用いた動的プラズモン増強場の創製

研究課題名(英文) Fabrication of active plasmon fields using metal subwavelength structures

研究代表者

西井 準治 (NISHII, JUNJI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60357697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：金属回折格子のプラズモン特性について理論と実験の両面で調査した。PDMS回折格子に銀を成膜したダイヤフラムを作製し、実験を行った結果、その機械的変位量と反射光強度との間に直線関係があり、圧力センサーなどへの展開が期待された。一方、水素雰囲気中でパラジウム回折格子の光学特性を評価したところ、入射光の偏光状態とは無関係に水素濃度に応じて反射率が変化した。このことから、従来から報告されているパラジウムのプラズモン共鳴を用いた水素センシングに関してはさらなる詳細な検討が必要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Plasmon characteristics of metal gratings were investigated theoretically and experimentally. Silver metal grating formed on a PDMS diaphragm revealed a linear relation between the mechanical displacement of diaphragm and the reflection intensity of incident light. On the other hand, the reflectivity of palladium grating surface changed sensitively against the concentration of hydrogen, whereas regardless of the polarization state of incident light, which means no relation between the plasmon resonance and the reflectivity of palladium.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：分科：ナノ・マイクロ科学、細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成・制御

1. 研究開始当初の背景

金属薄膜の表面に誘起されるプラズモン増強場は、その電場強度がファーフィールド光の数千倍のエネルギーに増強され、生細胞の表面増強ラマン測定、CMOS や LSI などの光インターコネクションへの応用が検討されている。通常、そのようなプラズモン増強場は高屈折率プリズムを用いたクレッチマン方式で励起されるが、回折格子を用いたプラズモン励起は、光学系が簡便でその設計の自由度も大きいことから、幅広く用いられている。

2. 研究の目的

本研究では、回折格子型プラズモン増強場を巧みに利用した、光エネルギー利用効率の高い新たなデバイスコンセプトの提案を目指した。特に、プラズモン増強場の動的制御などによる新たな光制御素子と水素センシング素子への応用を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、ナノインプリント法で作製した PDMS 回折格子の表面に銀を蒸着し、その形状を機械的に変化させながらプラズモン共鳴特性を測定した。格子形状の最適化には厳密結合波解析(RCWA)を用いた。

また一方で、水素吸蔵金属として知られるパラジウムを用いたプラズモニック回折格子の作製に取り組んだ。RCWAによって最適化した格子形状に基づいて、二光束干渉露光法とドライエッチングによって石英基板に格子を形成し、その後、rf スパッタ法でパラジウムを成膜した。得られたパラジウム回折格子を水素-窒素混ガス雰囲気下に置き、プラズモン共鳴特性の水素濃度依存性を評価した。

4. 研究成果

(1) ダイアフラム型銀回折格子

PDMS を用いたダイアフラム型銀回折格子を作製し、その光学特性を評価した。図1は、ダイアフラム構造の模式図である。下面から圧力をかけて格子に歪みを発生させ、プラズモン共鳴条件の変化の検出を試みた。鋭いプラズモン共鳴ディップ(入射光の反射率の低下)が得られる条件を RCWA でシミュレーションした結果、格子周期 490 nm、溝深さ 30 nm、Duty 比 0.5 が最適であった。

PDMS 表面への回折格子の形成にはナノインプリント法を用いた。その際に用いた石英

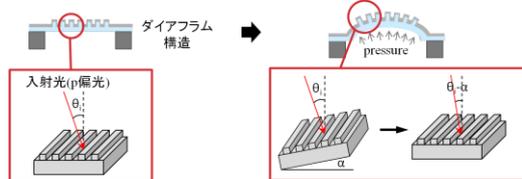


図1 銀回折格子を搭載したダイアフラムの模式図

モールドと、PDMS ダイアフラム表面に転写された格子の原子間力顕微鏡 (APM) 像を、図 2 に示す。銀成膜後の回折格子の周期は 490 nm、溝深さ 43 nm、duty 比 0.52 であった。

得られた回折格子の光学特性を調べるため、図3に示す光学系を構築した。ダイアフラムの背面からグリセリンを導入し、その圧力とプラズモンディップとの関係を調べたところ、図4に示す様に、ディップ形状が敏感に変化することが確認された。印加圧力と結合効率およびディップ半値幅の関係は、測定範囲内においてほぼ線形な挙動を示したことから、本デバイスは、圧力センサーとして有効な特性を示すことが確認された。図5に示す様に、このような特性は、RCWA でのシミュレーションでも再現できた。この図は、

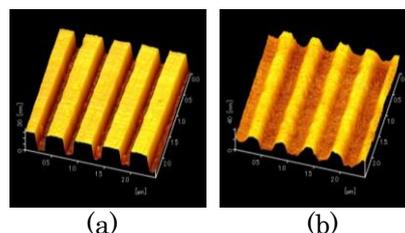


図2 石英モールド(a)とPDMSダイアフラム表面に転写された格子(b)の原子間力顕微鏡像

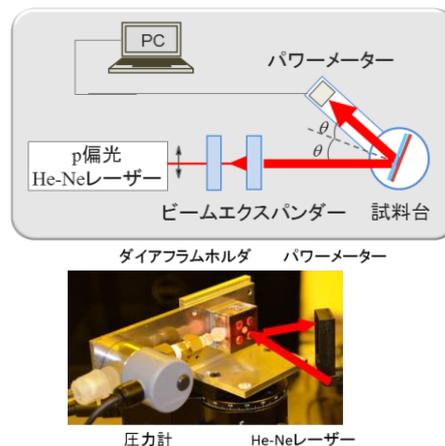


図3 ダイアフラム銀回折格子の特性評価のための光学系

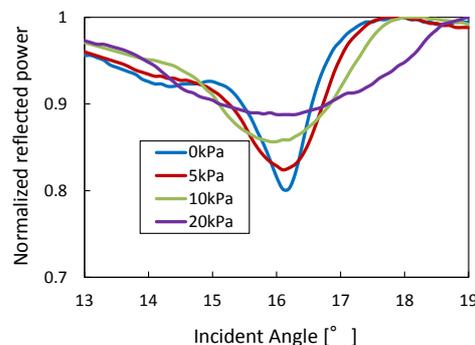


図4 ダイアフラム背面から印加した圧力とプラズモンディップ形状の関係

プラズモン共鳴角における反射率を3次元的に表示しており、格子の変形に応じて共鳴面積が敏感にシフトしていることが分かる。入射光がp偏光で、変位量が100  $\mu\text{m}$ 程度以下の場合には反射光強度が変位量に対して線形になったと考えられる。

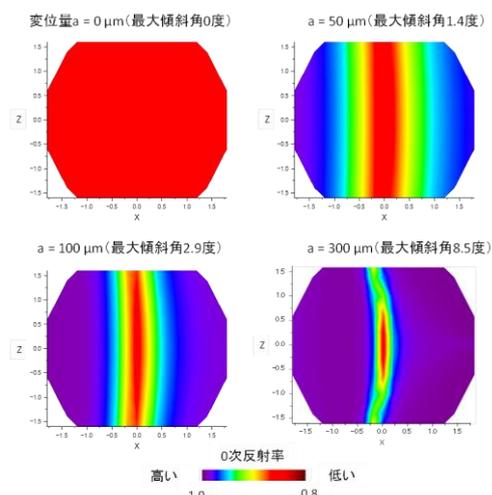


図5 ダイアフラム変形に伴うプラズモン結合領域の変化: X軸正方向からHe-Neレーザー(p偏光)の位相整合角で入射し、ダイアフラム中心部変位量  $a$  を変化させた場合

本研究で得られた知見をもとに、微小な電極網などを用いることで、より複雑かつ精密なダイアフラムの変形を実現できれば、プラズモン結合領域の空間パターンや各位置での電場増強度を任意に制御するデバイスや、それを利用した高機能な蛍光増強デバイスへの展開が期待される。

## (2) パラジウム回折格子を用いた水素検出

プラズモン場を使った水素ガス検出機能の発現を目指して、パラジウム回折格子を作製した。パラジウムはd電子局在性が強くプラズモン共鳴を励起しにくい金属であるが、成膜プロセスおよびデバイス構造を最適化して水素吸蔵・放出特性とプラズモン共鳴特性の両者が最適化された高感度センシング機能の発現を目指した。

### ①電場解析による構造の最適化:

RCWAを用いてパラジウム回折格子の光学特性のシミュレーションを行った。その結果、波長850nmのp偏光で励起した場合、格子周期500nm、デューティ比0.5、格子深さ60nmの矩形構造において、入射角度42度で最も強くプラズモン結合することを見出した(図6)。

### ②パラジウム回折格子の作製と評価:

構造設計から見積られた格子パラメータをもとに、石英基板表面に二光束干渉露光とドライエッチングで1次元格子を形成し、その表面にスパッタ法でパラジウムを200nm成

膜した。得られた格子にレーザーダイオード(LD)光(850nm、p偏光)を入射したところ、図7に示す様に、入射角度43度でプラズモン結合による反射率の低下が見られた。回折格子を用いたSPR曲線は過去の文献には報告がなく、本研究が初めてであると考えられる。

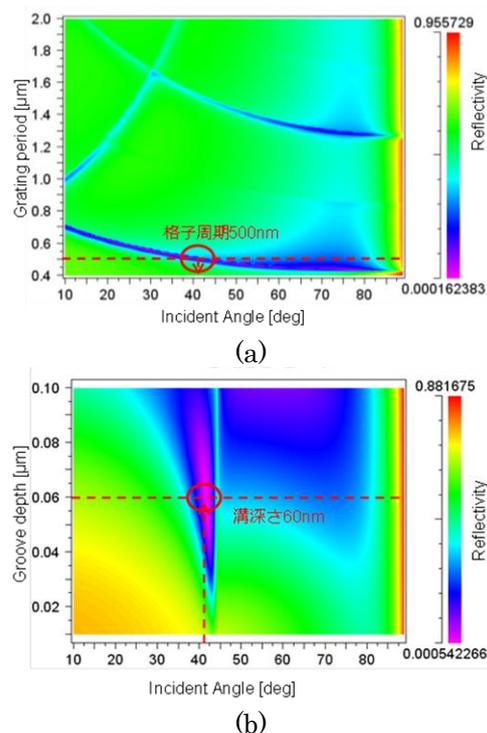


図6 RCWAで求めたパラジウム回折格子パラメータ:(a)入射角度と格子周期の関係、(b)入射角度と溝深さの関係

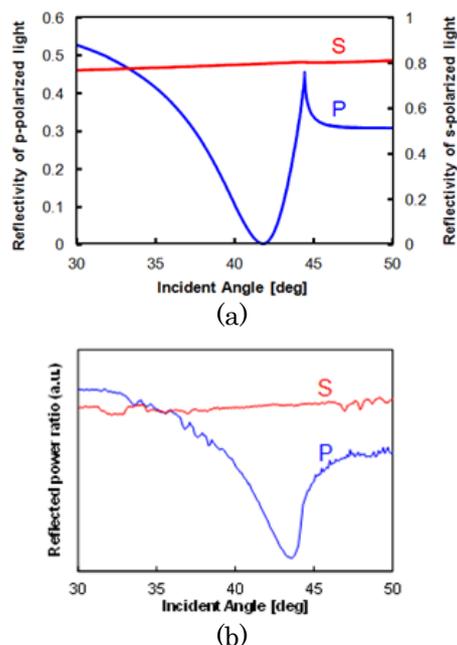


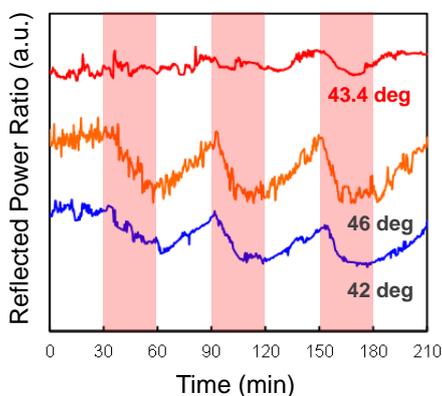
図7 パラジウム回折格子のSPR曲線:(a)RCWA計算、(b)実測

③水素応答性の評価：

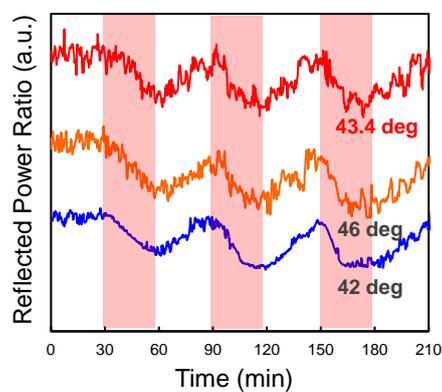
水素雰囲気中でパラジウム回折格子を評価するため、図8に示す様な水素ガスを導入できる光学系を構築した。チャンパー内に窒素-水素混合ガスを導入し、0次反射光強度の入射角度依存性を調べたところ、図9に示す様に、偏光状態やプラズモン共鳴状態に依存することなく、水素濃度に応じて反射率が変化することがわかった。したがって、これまでパラジウム薄膜のプラズモン共鳴を用いた水素センシングに関する多くの報告(例えば B. Chadwick, et al. Appl. Surf. Sci. 68 (1), 135-138 (1993).)があるが、その多くは、水素吸蔵による自由電子密度変化に応じた反射率の低下を検出している可能性が高い。



図8 パラジウム回折格子の水素含有雰囲気中でのプラズモン特性評価光学系



(a)



(b)

図9 パラジウム回折格子の水素応答性 (a)p 偏光、(b)s 偏光

水素検出の全光化は、次世代のクリーンエネルギーである水素の安全利用の上で極めて重要である。パラジウム薄膜の表面プラズモン共鳴は、その有力な手段であるが、金や銀に比べて誘電率の虚部が極めて大きく、プラズモン共鳴ディップがブロードである。したがって、水素の高感度検出を実現するためには、パラジウム薄膜の下地としての誘電体フォトニック結晶構造の利用など、さらなるデバイス構造の最適化が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

①K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Uraji, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada and J. Nishii : “Accelerated formation of sodium depletion layer on soda lime glass surface by corona discharge treatment in hydrogen atmosphere”, Applied Surface Science, Elsevier, 300 : 149-153 (2014), 査読有

②I. Yamada, N. Yamashita, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi and J. Nishii : “Modeling and imprint fabrication of an infrared wire-grid polarizer with an antireflection grating structure”, Infrared Physics & Technology, Elsevier, 64 : 13-17 (2014), 査読有

③I. Yamada, J. Nishii and M. Saito : “Deformable silicone grating fabricated with a photo-imprinted polymer mold”, Review of Scientific Instruments, AIP Publishing, 85(013102):013102-1-013102-4 (2014), 査読有

④ D. Kobayashi, Y. Yamamoto, K. Yamamoto, S. Funatsu, K. Harada and J. Nishii : “Mechanism of hologram formation on glass surface by recording technique with corona discharge”, Journal of Surface Analysis, 20(3) : 226-229 (2014), 査読有

⑤I. Yamada, J. Nishii and M. Saito : “Incident angle and temperature dependence of WSi wire-grid polarizer”, Infrared Physics & Technology, Elsevier, 63 : 92-96 (2013), 査読有

⑥T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata : “Electrochemical Substitution of Sodium Ions in Tungsten Phosphate Glass with Protons”, Journal of The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, 160(11) : E143-E147 (2013), 査読有

⑦T. Shoji, H. Ikeda, H. Mayama, H. Nishiyama and J. Nishii : “Proton implantation into tungsten phosphate

glass using corona discharging”, Physics Procedia, Published, 48 : 81-84 (2013), 査読有

⑧H. Ikeda, H. Kasa, H. Mayama, H. Nishiyama and J. Nishii : “Evaluation of demolding force by parallel mold press for glass imprint”, Physics Procedia, Published, 48 : 109-112 (2013), 査読有

⑨T. Shibata, H. Ikeda, H. Nishiyama, K. Tawa and J. Nishii : “Optimization of Metal Quality for Grating Coupled Surface Plasmon Resonance”, Physics Procedia, Published, 48 : 179-183 (2013), 査読有

⑩N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, K. Harada, S. Funatsu and J. Nishii : “Low-temperature fabrication of fine structures on glass using electrical nanoimprint and chemical etching”, Journal of Applied Physics, AIP Publishing LLC, 114 : 083514-1-083514-4 (2013), 査読有

⑪H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada and J. Nishii : “Generation of alkali-free and high-proton concentration layer in a soda lime glass using non-contact corona discharge”, Journal of Applied Physics, AIP Publishing LLC, 114 : 063303-1-063303-6 (2013), 査読有

⑫H. Ikeda, H. Kasa, H. Nishiyama and J. Nishii : “Evaluation of demolding force for glass-imprint process”, Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier B.V., 383 : 66-70 (2013), 査読有

[学会発表] (計 26 件)

①酒井 大輔、西浦 崇雄、角田 聡、西井 準治 : 「コロナ放電処理を利用したソーダライムガラスの異方性ウェットエッチング」、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、2014 年 3 月 17 日(相模原市)

②三澤 貴浩、生田目 直季、酒井 大輔、阿部 太郎、原田 建治、西井 準治 : 「電圧印加ガラスインプリントによる微細構造の形成機構解明」、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス、2014 年 3 月 17 日(相模原市)

③三澤 貴浩、生田目 直季、酒井 大輔、阿部 太郎、西井 準治 : 「電圧印加インプリントによるガラス表面への微細構造形成」、The 24th Meeting on Glasses for Photonics 2014、東京工業大学、2014 年 2 月 14 日(東京都特別区)

④T. Shoji, H. Ikeda, D. Sakai and J. Nishii : “Introduction of Proton into Phosphate Glass under Corona Discharge Plasma in Hydrogen Atmosphere”, The 14th RIES-Hokudai

International symposium, ガトーキングダム札幌、2013 年 12 月 11 日 (札幌市)

⑤T. Shibata and J. Nishii : “Plasmonic characteristics of palladium for hydrogen sensing”, The 14th RIES-Hokudai International symposium, ガトーキングダム札幌、2013 年 12 月 11 日 (札幌市)

⑥鈴木 俊夫、関根 朋美、秋葉 周作、山本 清、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「コロナ放電処理されたガラス表面の深さ方向分析」、第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、産業技術総合研究所 関西センター、2013 年 11 月 21 日 (大阪府池田市)

⑦川口 慶雅、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、秋葉 周作、鈴木 俊夫、西井 準治 : 「水素雰囲気中におけるコロナ放電処理によるイオン交換」、第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、産業技術総合研究所 関西センター、2013 年 11 月 21 日 (大阪府池田市)

⑧柴田 智広、西井 準治 : 「Pd 金属を用いた表面プラズモンによる水素検出」、第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会、産業技術総合研究所 関西センター、2013 年 11 月 21 日 (大阪府池田市)

⑨K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, K. Harada, S. Akiba, T. Suzuki and J. Nishii : “Cation Exchange in Glasses Using Corona Discharge Treatment”, The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 北九州国際会議場、2013 年 11 月 20 日 (北九州市)

⑩T. Shoji, H. Ikeda, D. Sakai and J. Nishii : “Proton Injection into Phosphate Glasses by Corona Discharge Treatment”, The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 北九州国際会議場、2013 年 11 月 20 日 (北九州市)

⑪T. Shibata, H. Ikeda and J. Nishii : “Plasmonic coupling characteristics of palladium grating for hydrogen sensing”, The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 北九州国際会議場、2013 年 11 月 20 日 (北九州市)

⑫荏司 孝斗、池田 弘、酒井 大輔、西井 準治 : 「プロトン導入によるリン酸塩ガラス中の構造変化と伝導性評価」、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、長岡市グランドホテル、2013 年 10 月 24 日 (新潟県長岡市)

⑬柴田 智広、西井 準治 : 「水素センシングのためのパラジウムグレーティングのプラズモン特性」、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、長岡市グランドホテル、2013 年 10 月 24 日 (新潟県長岡市)

⑭N. Ikutame, D. Sakai, J. Nishii, H. Ikeda and K. Harada : “Fabrication of fine structures on a glass using electrical nanoimprint process”, NNT2013, Hotel

Fira Palace, 2013年10月21日 (バルセロナ, スペイン)

⑮D. Sakai, N. Ikutame, K. Kawaguchi, J. Nishii, H. Ikeda and K. Harada : “Selective SiO<sub>2</sub> Deposition on Electrically Imprinted Glass Surfaces”, NNT2013, Hotel Fira Palace, 2013年10月21日 (バルセロナ, スペイン)

⑯酒井 大輔、原田 建治、原 悠一郎、池田 弘、山本 清、山本 雄一、船津 志郎、西井 準治 : 「コロナ放電を用いたガラスホログラムの潜像記録及び顕在化」、ホログラフィック・ディスプレイ研究会、北見工業大学、2013年10月18日 (北海道北見市)

⑰D. Sakai, K. Harada and J. Nishii : “Visualizing Method of Index Modulated Hologram in Glass Using Corona Discharge”, IWH2013, 北見工業大学、2013年10月15日 (北海道北見市)

⑱酒井 大輔、原田 建治、原 悠一郎、池田 弘、山本 清、山本 雄一、船津 志郎、西井 準治 : 「コロナ放電を用いたガラスへの潜像記録及び顕在化」、第14回情報フォトンクス研究グループ研究会、倶楽部錦溪、2013年9月23日 (札幌市)

⑲酒井 大輔、池田 弘、原田 建治、原 悠一郎、山本 清、山本 雄一、西井 準治 : 「コロナ放電選択堆積によって形成した周期構造」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013年9月16日 (京都府京田辺市)

⑳川口 慶雅、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、秋葉 周作、鈴木 俊夫、西井 準治 : 「コロナ放電処理によるガラス中のアルカリイオン交換」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013年9月16日 (京都府京田辺市)

㉑生田目 直季、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、秋葉 周作、鈴木 俊夫、西井 準治 : 「電圧印加ガラスインプリントによる高アスペクト比構造の形成」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013年9月16日 (京都府京田辺市)

㉒印藤 健也、森田 晋平、山本 俊介、田和 圭子、西井 準治、三ツ石 方也、宮下 徳治 : 「表面プラズモン共鳴／導波モード励起を利用した発光ナノデバイスによる偏光識別」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス、2013年9月16日 (京都府京田辺市)

㉓K. Tawa, T. Yasui, C. Hosokawa, J. Nishii and H. Aota : “Fluorescence Imaging of Neuron Cells Cultured on a Plasmonic Dish”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 同志社大学京田辺キャンパス、2013年9月16日 (京都府京田辺市)

㉔D. Sakai, H. Ikeda, K. Harada, Y. Hara, K. Yamamoto and J. Nishii : “Selective chemical vapor deposition for electrically

pretreated glass”, Optics in Engineering 2013, 宇都宮大学、2013年9月2日 (宇都宮市)

㉕生田目 直季、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「電圧印加ガラスインプリントによる微細構造の形成機構解明」、日本化学会北海道支部 2013年夏季研究発表会、北見工業大学、2013年7月20日 (北海道北見市)

㉖川口 慶雅、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「コロナ放電処理によるシリケートガラス中のアルカリイオン置換」、日本化学会北海道支部 2013年夏季研究発表会、北見工業大学、2013年7月20日 (北海道北見市)

〔図書〕 (計2件)

①西井 準治 : 「ナノインプリント技術」、電子情報通信学会、2014、70-82

②池田 弘、酒井 大輔、西井 準治 : 「CERAMICS JAPAN」、日本セラミックス協会、2014、129-131

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西井 準治 (NISHII JUNJI)  
北海道大学・電子科学研究所・教授  
研究者番号 : 60357697

### (2) 研究分担者

西山 宏昭 (NISHIYAMA HIROAKI)  
北海道大学・電子科学研究所・准教授  
研究者番号 : 80403153