

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18310099  
 研究課題名（和文） 単一分子ラマン検出を目指したナノシートプラズモンチップの開発  
 研究課題名（英文） Development of nano-sheet plasmon chips aiming for single molecule Detection  
 研究代表者  
 宮崎 英樹（MIYAZAKI HIDEKI）  
 独立行政法人物質・材料研究機構・量子ドットセンター・主幹研究員  
 研究者番号：10262114

研究成果の概要：何桁にも及ぶラマン散乱増強を制御された形で実現できれば、現在の蛍光標識に頼った生化学分析手法を根本から変革できる可能性がある。本研究では、基板表面上にアレイ化されたナノサイズのプラズモン共振器（幅 7～10nm、深さ 5～50nm）を作製し、約 4000 倍のラマン増強を観測した。さらなる最適化により、7 桁程度のラマン増強も可能と期待される。また、研究の過程で、ラマン散乱以外にも様々な光学過程が増強されることがわかり、熱放射増強効果を利用した赤外光源を新たに開発した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2007 年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

## 研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノデバイス造形、プラズモン増強ラマン散乱

## 1. 研究開始当初の背景

Ag ナノ粒子 2 個連結した系（ダイマー）では、粒子間の接点付近に吸着した分子からのラマン散乱光が 10～15 桁も増強され、1 個の分子からのラマン光すら観測できることが注目を集めている。これだけのラマン増強を再現性良く起こせれば、蛍光標識に頼ることなくラマン信号から対象分子そのものを検出できるので、現在の生化学分析手法を根本から変革することになる。ラマン増強の内の 10～12 桁がプラズモン共鳴によるギャップでの電場増強に由来すると考えられてい

るが、Ag ナノ粒子ダイマーの共鳴条件はギャップの状態に極めて敏感で、再現性に乏しい。申請者らは、数 nm 幅のギャップにおけるプラズモン共鳴を再現性良く起こすことのできるナノシート共振器を考案し、計算と実験により、この構造が巨大ラマン増強を利用するための重要な基本構造になりうることを示してきた。これまでに、厚さ数 nm（最小 3.3nm）、奥行き数 10nm（最小 20nm）の SiO<sub>2</sub> コアをギャップとする共振器の作製と共鳴の確認に成功していたが、この構造を実際にラマン増強に利用するには、共振器を基板表

面上にアレイ化して実用的な面積を持たせることが不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノシート共振器アレイの設計法と作製法を確立し、ラマン増強効果を実際に検証することである。具体的には、周期境界条件に対応する境界要素法の開発、薄膜形成・研磨・エッチングなど工業的に利用しやすい方法の組合せによる幅 1~5nm、奥行き 5~20nm のギャップの再現性良い実現方法の開発、ナノマニピュレーション技術を駆使したラマン増強度の直接測定を行う。また、幅数 nm のギャップにおけるマクロ電磁気学の限界を実験に基づいて議論する。

## 3. 研究の方法

設計法の確立・作製法の確立・ラマン増強の実証の3つの研究要素を平行して進めた。

### (1) ナノシート共振器アレイにおける電磁場解析

金属でできたナノサイズの周期構造については、信頼できる数値計算手法が存在しない。そこで、分担者の黒川の得意とする境界要素法を周期系に拡張することを計画した。しかし、黒川の途中転出に伴い、市販の RCWA 法計算ソフトウェアを導入して代用することとした。単に最適設計解を求めるだけでなく、共振器におけるエネルギーの流れに注目し、なぜその寸法で大きな電場増強が得られるのか、という定性的・物理的な側面の理解を深めることを目指した。

### (2) ナノシート共振器アレイの作製プロセスの確立

孤立した（アレイでない）ナノシート共振器の作製手法を踏襲し、薄膜技術を利用してギャップを形成した。イオンビームスパッタリング法により、緻密で平滑な誘電体多層膜を形成し、断面を研磨した後、適切な薬品で片方の材料だけをエッチングして突起を残す。これに金をスパッタし、裏返しに別基板に貼り付け、多層膜を除去することにより、パターンング技術を一切用いずに nm 精度のパターンを実現した。

### (3) ナノシート共振器によるラマン増強の実証

上記の設計・作製と平行して、過去に作製してきた様々な寸法のナノシート共振器のコアに埋め込まれた  $\text{SiO}_2$  のラマン増強の観測を進め、測定系の構築や電場増強度の予備的把握などの準備を整えた。アレイの作製が進んでからは、溶液滴下または真空蒸着により色素分子を入射面上に散布し、それらのラマン散乱光が増強されるか否か、何桁増強さ

れるか、それは理論計算による見積もりと一致しているか、を調べた。理論計算との比較から、幅数 nm のギャップにおけるマクロ電磁気学の有効性を議論することを目指した。

## 4. 研究成果

### (1) ナノシート共振器アレイにおける電磁場解析

まず、過去に作製してきた孤立したナノシート共振器について、確立済みの境界要素法によりポインティングベクトルの分布を計算し、共振器への光エネルギーの流入と消費の過程を検討した。その結果、3種類の断面積（消衰、散乱、吸収断面積）に対応する3種類のポインティングベクトルと、複素ポインティングベクトルの虚数成分が重要な情報を表すことが明らかになった。同様の解析は、Bohren(1983)により既になされているが、ほとんど注目されていなかった。Bohren の意図を正しく理解し、新たな問題に適用したのは、我々が最初であると思われる。

また、ナノシート共振器アレイの解析には、従来より回折格子の解析に用いられてきた RCWA 法が有効であることを確認し、新たに導入した。まずは、これまで境界要素法で行ってきたのと同様の反射スペクトル、共振モード、ポインティングベクトルの計算が可能ないように、必要なプログラムを作成し、解析環境を整えた。

ポインティングベクトルの流れに注目することにより、共鳴条件においては、入射した平面波が表面近傍で個々の共振器に向かって急速に収束し、ある一定幅を通過するエネルギーが共振器に流入すること、その幅と共振器の間隔が一致した場合に、入射波がすべて共振器に流入すること、などがわかった。また、以上の描像と詳細な数値計算に基づいて、入射波のエネルギーをすべて捕らえ、電場増強に利用する共振器のパラメータを求めた。

### (2) ナノシート共振器アレイの作製プロセスの確立

成膜性や溶解性、コアとして残した場合の光学特性（屈折率、吸収率）などから、 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  多層膜を出発材料として選択した。当初は  $\text{SiO}_2$  側をコアとしたが、化学的溶解工程の制御性などから、構造を入れ替え、最終的には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  をコアとする構造に落ち着いた。多層膜は毎回 TEM にて断面を評価し、膜の性状、膜厚の精度などを確認した。多層膜を成膜した基板と何も成膜していない基板を厚さ 100nm 以下のエポキシで貼り合わせ、断面を研磨した後、 $\text{SiO}_2$  を KOH でエッチングして、所定の高さの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の突起を残し、その上に表皮深さ（22nm）を十分超える厚さの金をスパッタし、裏返して別基板にエポキシで貼り

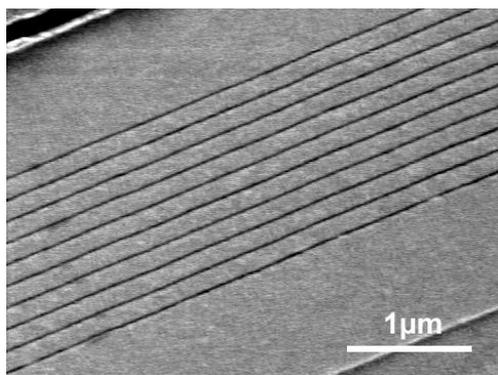


図1 作製した共振器アレイの例

付け、多層膜を除去する方法により、長さ 5mm に渡る共振器アレイを作製した。

しかし、最後の多層膜除去工程は、完全に確立するには至らなかった。当初、機械的剥離により、比較的容易にギャップ部が空洞の共振器アレイが作製でき、それで十分な光学特性を示すことがわかったので、コアを空洞とする方針で進め、ギャップ（コア）幅 7~10nm、深さ 5~50nm の、波長 500~1000nm に共鳴波長を持つ共振器を作製できるようになった（図1、図2）。また、後述のように、目標としていたラマン増強効果の検証にも成功した。しかし、光学特性の評価を進めている間に、このようなナノサイズの空洞に依存する構造では、ギャップ部の断面形状が経時変化し、最終的には閉鎖して共鳴を示さなくなることがわかってきた。

そこで、最終年度には、目標を一步後退させ、アレイではないコアの充填された単一の共振器を基板表面上に安定して再現性良く作製するプロセスを確立することを目指した。イオンエッチング法の導入などを試みたが、最終的な目標には達しないまま、研究期間を終えた。

### (3) ナノシート共振器によるラマン増強の実証

初年度には、共振器アレイの設計・作製と平行して、過去に作製してきた様々な寸法のナノシート共振器のコアに埋め込まれた SiO<sub>2</sub> のラマン増強の観測を進めた。その結果、予想外の蛍光増強現象に遭遇した。それは、おそらくは金表面からの微弱な広帯域の放射が共振器により増強されたものと予想される。それ自体、共振器の電場増強効果の直接的な証明である可能性が高いが、発光の起源を明確に特定するには至らなかった。また、この蛍光が妨げとなり、SiO<sub>2</sub> からの増強されたラマン散乱光を明確に観測するには至らなかった。しかし、わずかのピークから、1000倍程度の増強信号が生じているものと推察できた。

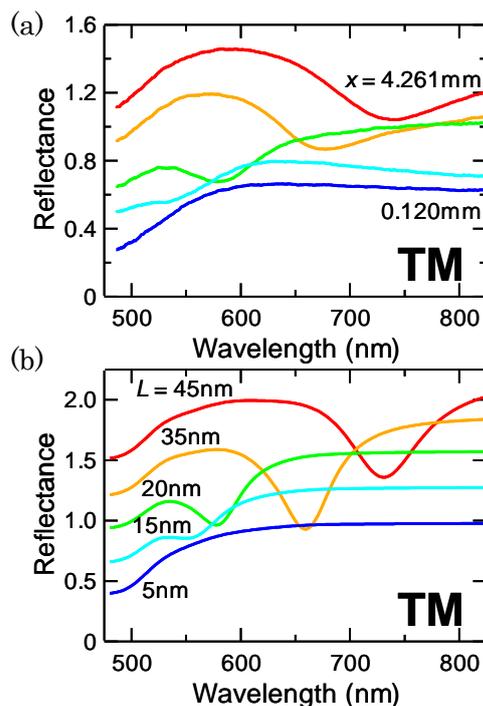


図2 反射スペクトルの例。(a)は測定結果、(b)は対応する計算結果。ディップが共鳴を表す。

ナノシート共振器による初めての明確なラマン増強効果の実証には、コア（ギャップ）が空洞の共振器アレイを用いることにより成功した（図3）。共振器全体をイソプロピルアルコール（IPA）を充填した液体セルに封入し、コアに入り込んだ IPA のラマン信号がプラズモン共鳴により増強されることを確認した。現実に観測されたラマン増強度は約 4000 倍で、これは計算により見積もっていたラマン増強度 ( $1 \times 10^5$  倍) の約 25 分の 1 であった。これまで観察されてきた金表面からと思われる蛍光の増強現象も見られたが、SiO<sub>2</sub> に比べて高輝度で鋭い IPA のラマン信号のお陰で、蛍光増強とラマン増強を明確に分離して観測できた。この時の共鳴波長はラマン励起波長と大きく異なっていたので、この 4000 倍という増強度は、励起光強度増強と放射増強というラマン増強効果の 2 段階プロセスの内、後者だけを利用した値である。共鳴波長が励起波長に正確に合った共振器を作ろうとして、作製の再現性の問題に直面することとなり、結局、設計通りの構造でラマン増強効果を調べるところまでは到達しなかった。それに成功すれば、4000 倍の 2 乗程度、すなわち、 $10^7$  程度のラマン増強効果が観測できた可能性がある。

理論計算との比較から、幅数 nm のギャップにおけるマクロ電磁気学の有効性を議論することを目指したが、得られた実験事例が少なく、そこまで踏み込んだ考察はできな

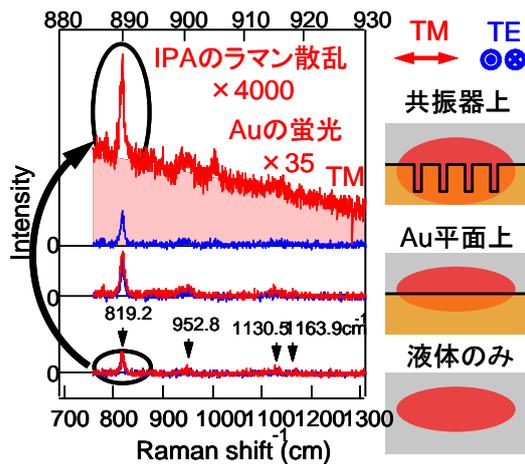


図3 観察されたラマン散乱増強・蛍光増強効果。IPA液体中、平滑なAu平面上、共振器上で比較。増強度は液体体積当たりで規格化して比較した数値。

った。しかし、上記の、計算の25分の1という実験結果には、作製の不完全さなどの他に、マクロ電磁気学の破綻による効果が既に含まれている可能性は十分ある。作製工程の確立、それによるラマン増強の結果の蓄積、電磁気学的考察については、本課題終了後も引き続き継続していく予定である。

ナノ構造によるラマン増強効果については多くの実証事例があるが、偶然に頼ることなくナノレベルのギャップを作製し、理論計算と比較しうる実験結果を示した例は少なく、現時点でも、世界的レベルで見ても、かなりよく制御された共振器が実現できていると考えている。

#### (4) その他の成果

本研究では、我々のプラズモン共振器において、当初期待したラマン散乱増強効果以外にも蛍光増強効果が起こることが確認された。また、共鳴位置は現在反射スペクトルのディップから確認しているが(図2)、これはすなわち、共鳴により吸収が増強していることを意味している。これらのことから、プラズモン共鳴により様々な光学過程が増強できることに思い至り、吸収の逆過程である熱放射も増強する効果があるのではないかと考えた。波長3~5 $\mu\text{m}$ の中赤外域に共鳴を持つ構造を設計、作製し、セラミクスヒータで加熱したところ、期待通り、プラズモン共鳴を反映したローレンツ形の熱放射スペクトルを観測できた。放射された赤外光は直線偏光していた。赤外域で共鳴する構造の方が、共振器各部の寸法が大きくて良いので作製が容易で、本研究期間においては、むしろ派生テーマである赤外光源の方が進展した。最終的には、直線偏光した2波長を放射する

複合光源を作製し、液体中に混入した有機溶媒の濃度を計測する実証実験まで行うことができた。

ナノ構造を利用した熱放射の人工制御については、これまでも様々な報告があったが、ナノ構造化により本来の放射強度を40倍にも増強した点、放射率が最大0.9にも達した点、角度依存性のない狭帯域放射を実現した点、高い偏光度を示した点など、我々の結果は、様々な点で従来の成果を大きく更新するもので、新聞のほか、著名学術誌で紹介されるなど、世界的にも注目を集めた。

#### 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6件)

- ① H. T. Miyazaki and Y. Kurokawa, "How Can a Resonant Nanogap Enhance Optical Fields by Many Orders of Magnitude? (invited)", IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 14, 1565-1576 (2008), 査読あり
- ② 池田賢元, 宮崎英樹, "金ナノ構造におけるプラズモン共鳴を利用した赤外熱放射光源の開発", 遠赤外線協会会報 19, 1-6 (2008), 査読なし
- ③ H. T. Miyazaki, K. Ikeda, T. Kasaya, K. Yamamoto, Y. Inoue, K. Fujimura, T. Kanakugi, M. Okada, K. Hatade, and S. Kitagawa, "Thermal emission of two-color polarized infrared waves from integrated plasmon cavities", Appl. Phys. Lett. 92, 141114/1-3 (2008), 査読あり
- ④ K. Ikeda, H. T. Miyazaki, T. Kasaya, K. Yamamoto, Y. Inoue, K. Fujimura, T. Kanakugi, M. Okada, K. Hatade, and S. Kitagawa, "Controlled thermal emission of polarized infrared waves from arrayed plasmon nanocavities", Appl. Phys. Lett. 92, 021117/1-3 (2008), 査読あり
- ⑤ Y. Kurokawa and H. T. Miyazaki, "Metal-insulator-metal plasmon nanocavities: Analysis of optical properties", Phys. Rev. B 75, 035411/1-13 (2007), 査読あり
- ⑥ H. T. Miyazaki and Y. Kurokawa, "Controlled plasmon resonance in closed metal/insulator/metal nanocavities", Appl. Phys. Lett. 89, 211126/1-3 (2006), 査読あり

[学会発表] (計21件)

- ① 江部裕基, 宮崎英樹, 宮崎博司, "ダブルナノシートプラズモン共振器の光学特性の解析", 2009年春季第56回応用物理学関係

連合講演会, 2009. 3. 30-4. 2, つくば市・筑波大学

- ② 宮崎英樹, 池田賢元, 笠谷岳士, 山本和也, 井上恭明, 藤村佳代子, 金釘知洋, 岡田真, 幡手公英, 北川清一郎, "プラズモンナノ共振器アレイからの直線偏光した赤外光の熱放射 (招待講演)", 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009. 3. 30-4. 2, つくば市・筑波大学
- ③ K. Ikeda, H. T. Miyazaki, T. Kasaya, K. Yamamoto, Y. Inoue, K. Fujimura, and T. Kanakugi, "Controlled thermal emission of two-color polarized infrared light from arrayed plasmon nanocavities (invited)", SPIE Optics+Photonics 2008: Plasmonics: Nanoimaging, Nanofabrication, and their Applications IV, 2008. 8. 10-14, 米国・サンディエゴ・San Diego Convention Center
- ④ H. T. Miyazaki, K. Ikeda, T. Kasaya, K. Yamamoto, Y. Inoue, K. Fujimura, and T. Kanakugi, "Thermal emission of two-colour polarized infrared waves from integrated plasmon cavities", 2008 Gordon Research Conference on Plasmonics, 2008. 7. 27-8. 1, 米国・ニューハンプシャー州・Tilton School
- ⑤ H. T. Miyazaki, K. Ikeda, T. Kasaya, K. Yamamoto, Y. Inoue, K. Fujimura, and T. Kanakugi, "Controlled Thermal Emission of Infrared Light Based on Engineered Metallic Nanostructures (invited)", Joint Conferences of the 2nd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC) and the 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface (STSI), 2008. 5. 30-6. 1, 千葉市・国際能力開発支援センター
- ⑥ 宮崎英樹, 笠谷岳士, "高アスペクトプラズモンナノ共振器アレイの作製", 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008. 3. 27-30, 船橋市・日本大学
- ⑦ 池田賢元, 宮崎英樹, 笠谷岳士, 山本和也, 井上恭明, 藤村佳代子, 金釘知洋, 岡田真, 幡手公英, 北川清一郎, "プラズモンナノ共振器アレイからの直線偏光した赤外光の熱放射 (II): 直交偏光 2 波長光源を用いた化学分析", 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008. 3. 27-30, 船橋市・日本大学
- ⑧ 池田賢元, 宮崎英樹, 笠谷岳士, 山本和也, 井上恭明, 藤村佳代子, 金釘知洋, 岡田真, 幡手公英, 北川清一郎, "プラズモンナノ共振器アレイからの直線偏光した赤外光の熱放射 (I): 基本検証", 2008 年春季

第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008. 3. 27-30, 船橋市・日本大学

- ⑨ H. T. Miyazaki and Y. Kurokawa, "Development of plasmon-enhanced Raman chips for sensitive detection of biomolecules", 2nd International Advanced Materials Forum for Young Scientists & ICYS Workshop 2007, 2007. 2. 19-22, つくば市・物質・材料研究機構  
2008. 3. 27-30, 船橋市・日本大学
- ⑩ K. Ikeda, H. T. Miyazaki, T. Kasaya, K. Yamamoto, Y. Inoue, K. Fujimura, T. Kanakugi, M. Okada, and K. Hatade, "Controlled emission of polarized infrared light by a nano-cavity equipped optical source", SPIE Photonics West 2008: Quantum Sensing and Nanophotonic Devices V, 2008. 1. 19-24, 米国・サンノゼ・San Jose Convention Center
- ⑪ H. T. Miyazaki and T. Kasaya, "Fabrication of metallic gratings composed of nanocavities for controlled field enhancement", Surface Plasmon Photonics 3 (SPP3), 2007. 6. 17-22, フランス・ディジョン・Universite de Bourgogne
- ⑫ 宮崎英樹, 黒川要一, "ナノシートプラズモン共振器アレイの作製", 2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会, 2007. 3. 27-30, 相模原市・青山学院大学
- ⑬ 黒川要一, 宮崎英樹, "ナノシートプラズモン共振器におけるエネルギーの流れと電場増強", 2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会, 2007. 3. 27-30, 相模原市・青山学院大学
- ⑭ 黒川要一, 宮崎英樹, "ナノシートプラズモン共振器におけるエネルギーの流れと電場増強", 日本物理学会 2007 年春季大会, 2007. 3. 18-21, 鹿児島市・鹿児島大学
- ⑮ H. T. Miyazaki and Y. Kurokawa, "Development of plasmon-enhanced Raman chips for sensitive detection of biomolecules", 2nd International Advanced Materials Forum for Young Scientists & ICYS Workshop 2007, 2007. 2. 19-22, つくば市・物質・材料研究機構
- ⑯ Y. Kurokawa and H. T. Miyazaki, "Nanosheet Plasmon Cavities", NFO-9, 2006. 9. 10-15, スイス・ローザンヌ・Swiss Federal Institute of Technology Lausanne
- ⑰ Y. Kurokawa and H. T. Miyazaki, "Nanosheet plasmon cavities", SERS2006, 2006. 8. 28-29, 神戸市・関西学院大学
- ⑱ Y. Kurokawa and H. T. Miyazaki, "Nanosheet plasmon cavities", 20th International Conference on Raman

Spectroscopy, 2006. 8. 20-25, 横浜市・パシフィコ横浜

- ⑱ Y. Kurokawa and H. T. Miyazaki, "Nanosheet plasmon cavities", Tsukuba Satellite Symposium on Single Molecule and Tip-enhanced Raman Scattering, 2006. 8. 17-19, つくば市・産業技術総合研究所
- ⑲ H. T. Miyazaki and Y. Kurokawa, "Nanosheet Plasmon Cavities - A Novel Architecture for Controlled Hot Sites -", 2006 Gordon Research Conference on Plasmonics, 2006. 7. 23-28, 米国・ニューハンプシャー州・Keene State College
- ⑳ 黒川要一, 宮崎英樹, "反射型ナノシートプラズモン共振器", ナノオプティクス研究グループ第15回研究討論会, 2006. 7. 20-21, 浜松市・アクティシティ浜松

[その他]

- ① 宮崎英樹, 池田賢元, 笠谷岳士, "プラズモン共鳴を利用した新しい赤外光源の開発に成功", NIMS NOW, Vol. 8, No. 7, p. 9 (Jul. 2008)
- ② Nature Photonics, "Research Highlights: Plasmonics, Hot Structures", Vol. 2, No. 3, p. 129 (Mar. 2008)
- ③ Laser Focus World Japan, "NIMS, プラズモン共鳴を利用した新しい赤外光源の開発に成功", 2008年2月号, p. 9 (Feb. 2008)
- ④ 日刊工業新聞, "金のプラズモン共鳴利用新赤外光源を開発, 物材機構とナルックス", 2008年1月21日 (科学技術・大学欄)
- ⑤ 日経産業新聞, "物材機構 赤外線波長の波長制御, 民間と組み光源開発 大気分析などに", 2008年1月21日 (先端技術欄)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮崎 英樹 (MIYAZAKI HIDEKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ドットセンター・主幹研究員

研究者番号: 10262114

### (2) 研究分担者

黒川 要一 (KUROKAWA YOICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・若手国際研究拠点・特別研究員

研究者番号: 60421434

### (3) 連携研究者

なし