

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月1日現在

機関番号：16201
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2010～2011
課題番号：22710115
研究課題名（和文） 周期ナノフォーカシングアレイによるプラズモニックラマンセンサーの開発
研究課題名（英文） The development of the plasmonic Raman sensor using periodic nanofocusing arrays
研究代表者
山口 堅三（YAMAGUCHI KENZO）
香川大学・工学部・助教
研究者番号：00501826

研究成果の概要（和文）：

表面プラズモン共鳴を用いたバイオセンサーは、分子の結合反応をリアルタイムで高感度に検出できることから注目されている。しかしながら、1分子検出には至っておらず、より大きな光増強やラマン増強が要求されている。光をナノ領域にフォーカシングすると、ナノ空間に光エネルギーを閉じ込め、表面増強ラマン散乱で局所場増強の高い制御が可能となる。本論文では、ホール作製時におけるアスペクト比を利用したナノフォーカシングアレイを作製し、その光学特性を評価した。また、より大きな増強を得るために周期ナノフォーカシングアレイ構造の最適条件を検討したので報告する。

研究成果の概要（英文）：

A novel plasmonic Raman sensor using periodic nano-hole and, potentially, nanofocusing arrays is investigated numerically and experimentally. The effect of structural parameters (such as periodicity of the structure, hole dimensions, etc.) is determined and investigated. The analysed structures are fabricated in thin gold films by means of focused ion beam lithography. Optical characteristics of the fabricated arrays are determined experimentally and compared with the theoretical predictions. Experimental field enhancements are determined and also compared with the theoretical predictions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：表面プラズモン、ホールアレイ、ナノフォーカシングホール、有限差分時間領域法

1. 研究開始当初の背景

近年のバイオセンサー分野において、表面プラズモン共鳴が大きな注目を集めている。この方法を用いると、分子の結合反応がリアルタイムで高感度に検出できる。しかしながら、より大きな光増強並びにラマン増強が要求されている。

ナノフォーカシングプラズモンを持つ構造はナノスケールで光エネルギーを閉じ込める（ナノ分解能を達成）と共に、表面増強ラマン散乱（SERS: Surface Enhanced Raman Scattering）効果で要求された局所場増強の高い制御（ホットスポット）の両方が可能であることから大きなブレイクスルーを持っている。

2. 研究の目的

次世代のナノセンサーとしてユニークな特性を持つプラズモンナノフォーカシング構造と SERS との融合を図り、単一分子ラマンセンサーの開発を本研究の目的とした。本論文では、高感度分子検出が可能なラマンセンサーとして、図 1 に示すナノフォーカシングホール構造を提案した。これは金属薄膜中にホールと、その周りにグレーティングを形成した単純な構造である。この構造に光を入射すると、ホールに光が集光され、大きな光増強効果が得られると考えた。そして、これを周期的に配置することで、高効率化を図る。

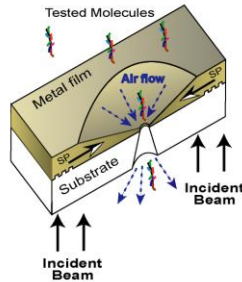


図 1. 概略図

3. 研究の方法

(1) 作製方法

始めに、厚さ 30 nm の Si_3N_4 基板の上に、厚さ 50 nm の金薄膜をスパッタ法で成膜した。次に、集束イオンビームを用い、ホール直径と周期間隔の異なる、加工装置での最小加工が可能なサイズまでの 5×5 ホールアレイを作製した。実際の作製では、ホール径と金属膜厚におけるアスペクト比を利用し、ナノフォーカシングホールアレイを作製した。最後に、広範囲に渡ったプラズモニックラマンセンサーを作製した。

(2) 評価方法

暗視野顕微分光システムを構築し、作製し

た周期ナノフォーカシングホールアレイの透過ならびに、反射光スペクトルを測定した。また、走査型電子顕微鏡を用い、構造を確認した。さらに、3次元有限差分時間領域 (FDTD: Finite - Difference Time - Domain) 法を用い、図 2 で示すナノホールアレイとナノフォーカシングホールアレイの 2 つの計算構造を構築し、計算することで実験結果と比較した。なお、数値計算における最適な構造条件（金属膜厚やテーパーホール径、ホール間隔、入射光方向）についての検討も行った。さらに、それらの電界強度分布特性も観測した。

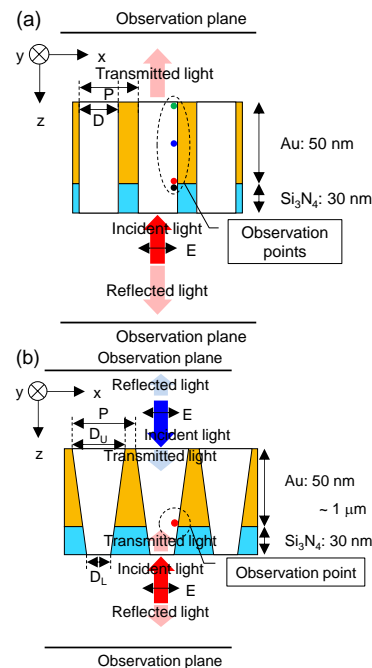


図 2. 計算構造. (a) ホール径, (b) フォーカシング径

4. 研究成果

(1) ホール形状の因果関係

① 走査型電子顕微鏡

図 3 に作製した 5×5 ホールアレイの SEM 像をそれぞれ示す。

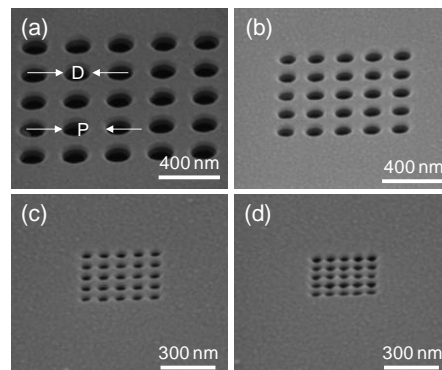


図 3. SEM 像. (D, P) nm は、(a) (150, 300), (b) (100, 200), (c) (40, 100), (d) (30, 80)。

図3に示すように、金膜表面のホール直径 D (Diameter) と周期間隔 P (Pitch) は、D が 150~30 nm、P が 300~80 nm の 5×5 ナノホールアレイを作製することができた。また、図より、ホール径が深さより小さくなるとアスペクト比が大きくなった。つまり、アスペクト比を利用することで、ナノフォーカシングホール構造の作製ができた。

② 透過・反射光スペクトル

作製したそれぞれのナノフォーカシングホールアレイ構造の透過光スペクトルと、図2(a)で示したホールアレイ構造を用い、実験との同一構造条件における透過光スペクトルを図4に示す。

図4(a)の実験による透過光スペクトルより、(D, P)が(150, 300) nmと(100, 200) nmでは2つの共鳴ピークを、それ以外の作製条件では1つの共鳴ピークをそれぞれ確認した。また、サイズが大きくなるにつれ、それぞれの共鳴ピーク波長がレッドシフトを示した。

図4(b)の計算による透過光スペクトルより、図4(a)とほぼ定性的な一致を示した。

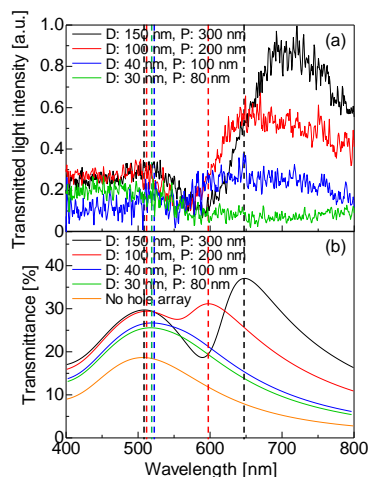


図4. 透過光スペクトル. (a)実験, (b)計算.

③ 電界強度分布特性

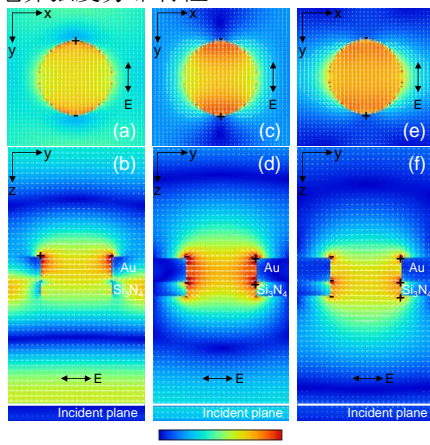


図5. 電界強度分布スナップショット. (a,

b) $\lambda=508.74$ nm, (c, d) $\lambda=584.92$ nm, (e, f) $\lambda=647.48$ nm.)

図4で得られたそれぞれの共鳴ピーク波長(図4中の破線に対応)における電界強度分布図を図5に示す。なお、図5中の白矢印は電気力線を表す。

それぞれの x-y 面において、電気力線がホール上部(下部)から下部(上部)へと流れており、これは基本モードであると確認した。一方、y-z 面では、電気力線は金(もしくは、 Si_3N_4)の端から金(もしくは、 Si_3N_4)の他端へと流れており、それぞれの共鳴波長(波長 508.74 nm と 584.92 nm、647.48 nm)で、基本と高次(2次、3次)のモードであることが分かった。

④ ナノフォーカシングホール構造の決定

②で既述した透過光スペクトルの結果より、実験と計算結果が定性的にほぼ一致した。しかしながら、共鳴ピーク波長に多少の誤差が見られた。これは、①のSEM像から分かるように、ホールは円柱状ではなく、作製過程中的アスペクト比やビームの影響に大きく由来し、テーパを有した構造となったためと考えられる。そこで、図2(b)で示すように、これまでの計算構造にテーパを設けたナノフォーカシングホールアレイとし、その計算結果と実験結果を比較した。図6(a)は、作製した 5×5 ナノフォーカシングホールアレイの透過光スペクトルと、ホールまたはフォーカシングホール構造をそれぞれ有したアレイの透過光スペクトルの計算結果を示す。ここで、作製したナノフォーカシングホールアレイのそれぞれのホール径 D_U 、 D_M 、 D_L 、(金薄膜表面(D_U)、金薄膜と Si_3N_4 基板境界面(D_M)、 Si_3N_4 基板裏面(D_L))と P は、それぞれ 124 nm、100 nm、78 nm、183 nm と、図3(b)のSEM像より求めた。また、フォーカシングホール構造における計算条件 (D_U 、 D_M 、 D_L と P) は、実験結果と同一とし、それぞれ 124 nm、100 nm、78 nm、184 nm とした(図2(b)参照)。なお、ホール構造における (D, P) nm は、それぞれ (78, 184)、(100, 184) の 2 つの計算条件とした(図2(a)参照)。

図6(a)より、ホールとフォーカシングホール構造を有したそれぞれの計算結果を比較すると、短波長側の共鳴ピーク波長はほとんど変化しないが、長波長側の共鳴ピーク波長は、ホール径が大きくなるにつれ、また、ホールよりもフォーカシングホール構造の方がさらにレッドシフトした。これより、ナノフォーカシングホールアレイ構造の計算結果は、実験結果とよく一致していることが明らかになった。

次に、ホールとフォーカシングホール構造における電界強度増倍度について検討した。

図 6(b)に、構造の違いによる電界増強度特性を示す。ここで、ホールとフォーカシングホール構造のそれぞれの計算条件については、上述と同じとした。また、金属と基板の境界面で大きな電界増強度を持つことが既に分かっていたため、図 2(b)で示す位置に観測点を配置した。図 6(b)より、ホール構造においては、ホール周期間隔が一定の場合、ホール径が大きくなると、電界増強度も小さくなった。フォーカシングホール構造を考慮した電界増強度特性では、同サイズのホール構造よりも、50%程度の電界増強度の向上が見られた。

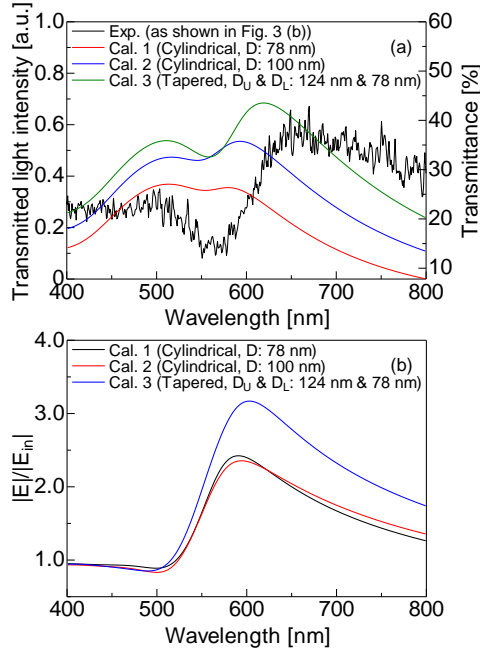


図 6. ホール形状依存(a) 透過光スペクトル, (b) 電界増強度特性.

(2) フォーカシングホールアレイの最適化

① 金膜厚

数値計算により求めた金膜厚依存電界増強度特性を図 7(a)に示す。ここで、基板の厚さと、ホール径 D_U , D_M , D_L ならびに P は、30 nm、124 nm、100 nm、78 nm、236 nm とし、金膜厚は 100~500 nm と変化させた。また、光の入射方向は、 Si_3N_4 基板側から入射し、金属と基板の境界面の観測点を用いた。図より、金膜厚が厚くなるに伴い、電界強度増倍率は減少した。また、本ナノフォーカシングホール構造においては、金膜厚が 100 nm のとき、電界強度増倍率が最大となった。

② フォーカシングホール径

数値計算により求めたフォーカシングホール径依存電界増強度特性を図 7(b)に示す。ここで、 Si_3N_4 基板の厚さと金膜厚、 P は、それぞれ 30 nm と 500 nm、236 nm とし、フォーカシングホール径 D_U と D_M , D_L を変化させた。

また、光の入射方向と用いた観測点は、①と同一とした。図より、フォーカシングホール径が大きくなる（ホール傾斜角度が大きくなる）に伴い、電界強度増倍率が増加した。

③ ホール間隔

数値計算により求めたホール間隔依存電界増強度特性を図 7(c)に示す。ここで、 Si_3N_4 基板の厚さと金膜厚は、それぞれ 30 nm と 50 nm とし、フォーカシングホール径 D_U , D_M , D_L と P を変化させた。また、光の入射方向と用いた観測点は、①や②と同一とした。図より、現在作製したナノフォーカシングアレイでは、 D_U , D_M , D_L と P が、それぞれ 122 nm、104 nm、66 nm と 428 nm のとき、入射電界強度に対し、約 6 倍の電界強度最大増倍率を示し、ホール間隔が 400 nm 以上が最適であると判断した。

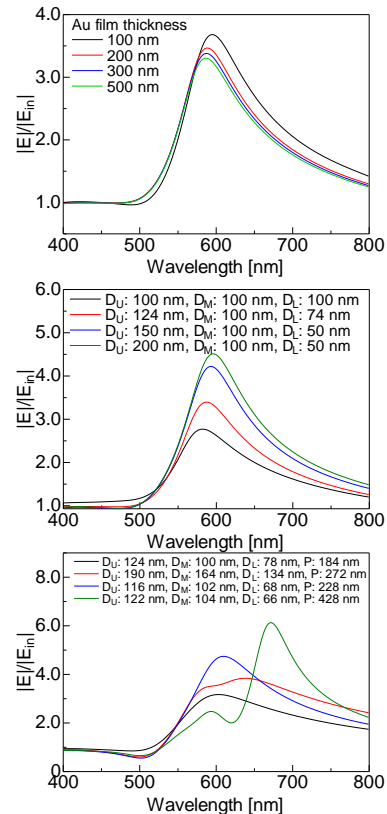


図 7. (a) 金膜厚, (b) フォーカシングホール径, (c) ホール間隔径依存電界増強度特性

④ 入射光方向

数値計算により求めた入射光方向依存電界増強度ならびに、反射光・透過光スペクトル特性を図 8 に示す。ここで、金膜厚と P , D_L は、それぞれ 500 nm と 500 nm、100 nm とし、フォーカシングホール径 D_U を変化させた。実線と破線は、金側と Si_3N_4 側からそれぞれ光を入射した。観測点は、これまでと同一である。図 8(a)では、 D_U が大きくなると、電場増強度の増加が見られ、レッドシフトした。

また、 Si_3N_4 側入射の電場増強が大きく得られた。図8(b)では、金側入射の反射率が高い傾向にあり、 D_0 が大きくなると、短波長側の反射率が低下した。特に、波長 600 nm 付近の反射率が過敏に反応した。図8(c)の透過スペクトルでは、透過率は低く、入射方向に依存しなかった。このようにホール径依存では、入射方向により反射率と増強度の変化が顕著に現れ、非常に面白い光学特性を示した。

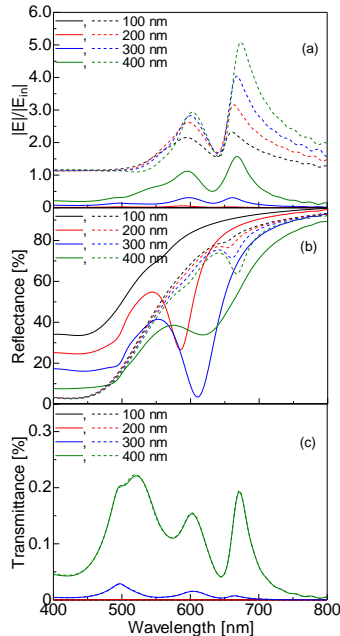


図 8. 入射光方向依存電界増強度特性

図8(a)で得られた D_0 が 300 nm における電界強度分布のスナップショットを図9に示す。

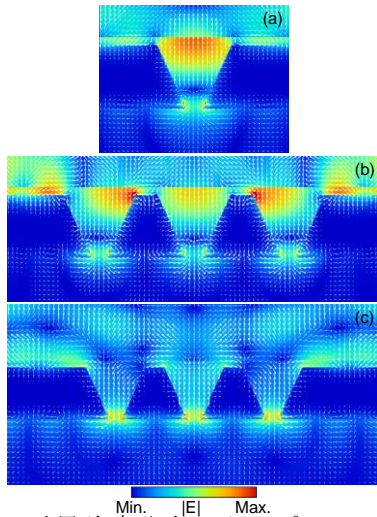


図 9. 電界強度分布スナップショット. (a) 単一フォーカシングホール, $\lambda=641.36$ nm. 3 × 3 フォーカシングホールアレイ (b) $\lambda=602.46$ nm, (c) $\lambda=697.75$ nm.

図より、(1)③のホール時と同様で、金属-基板界面部分に強く局在していることが分かる。また、図9中に示した白矢印は、ポイ

ンティングベクトルを示しており、光の進行方向が分かる。この結果、それぞれの共鳴波長において入射した光の方向は、金属界面で光の進行方向を変化させていることが明らかとなった。

⑤ 最適化構造の作製と評価

これまでの研究成果をもとに、現状における最適なナノフォーカシングホールアレイ構造を作製した。 D と金膜厚は100 nmと50 nmとし、ピッチ間隔を変化させた。光学顕微鏡像から分かるように、各々の構造条件に伴ったプラズモン共鳴の観測と、その大面積化に成功した。また、図11に示した反射光スペクトルから分かるように、可視光領域で、特に赤色領域におけるプラズモン共鳴ラマンチップセンサの開発が出来たと言える。

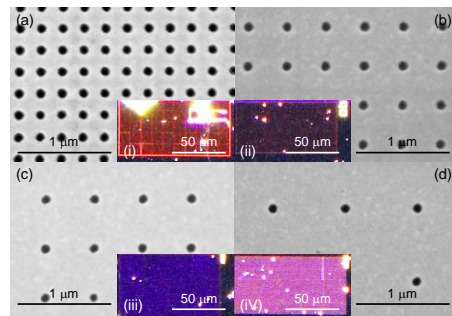


図 10. SEM 像. P は、(a) 236 nm, (b) 436 nm, (c) 541 nm, (d) 804 nm. (i~ivまでは、a~d までの暗視野光学顕微鏡像を示す)

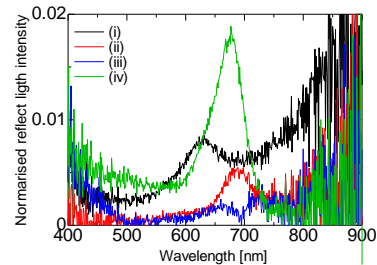


図 11. 反射光スペクトル. (図 10 に対応)

(3) 考察

ナノフォーカシングホールアレイの作製では、最小ホール直径とホール周期間隔は、それぞれ 30 nm と 80 nm に成功した。また、測定した透過ならびに反射光スペクトルは、ナノホール構造より、ナノフォーカシングホール構造を考慮した計算結果と定性的によく一致した。なお、それぞれのスペクトルにおいて、共鳴ピークを確認しており、これらの共鳴ピークは、表面プラズモン共鳴に由来すると考えられる。そして、これらの共鳴ピークは、電界強度分布図より、複数の高次モードが起因している。さらに、金属と基板の境界面に大きな電界増強効果を観測しており、これは基板効果(屈折率差)による影響であると考えられる。

一方、より大きな電界強度増倍率を得るには、金属膜厚を始め、フォーカシングホール径やホール周期間隔、光の入射方向などのパラメータが密接に関わっていることを明らかにした。本論文では、金属膜厚が 100 nm 以下で、フォーカシングホール径、つまりホール傾斜角度を大きくし、ホール周期間隔は 400~500 nm 程度で、光を基板側から入射すると、非常に大きな電界強度増倍率が得られると予想される。現在、数値計算により確認している電界強度最大増倍率は、ナノホールアレイ構造であり、約 32 倍であった。ここで、このときのホール径とホール周期間隔は、それぞれ 100 nm と 96 nm とした。しかしながら、本構造は容易に作製することが出来ず、作製工程の工夫が必要とされる。また、得られた波長依存電界増強特性には、複数の高次モードを観測しており、これらの解析についても今後検討する必要がある。そこで、これらを発展させた独創的なプラズモンセンサの開発に着手し、その開発に成功しており、当該技術については特許出願中にある。

最後に、本論文は周期ナノフォーカシングアレイの最適構造確立のための糸口となった。ラマンセンサーとしての実用性も大きく期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① K. Yamaguchi, M. Fujii and D. K. Gramotnev, Numerical optimization for the plasmonic Raman sensor including periodic hole arrays and tapering directions, Proceedings of SPIE, 査読有, Vol. 8093, 2011, pp. 80932K/1-80932K/9
- ② K. Yamaguchi, M. Fujii, D. K. Gramotnev and M. Fukuda, Numerical Study and Optimization in Structural Design for a Periodic Nanofocusing Arrays, Proceedings of SPIE, 査読有, Vol. 7911, 2011, pp. 791103-1-791103-11
- ③ K. Yamaguchi, M. Fujii, M. L. Kurth, S. J. Goodman, D. K. Gramotnev P. Fredericks and M. Fukuda, The Plasmonic Raman Sensor Using Periodic Nanofocusing Arrays, Proceedings of SPIE, 査読有, Vol. 7577, 2010, pp. 757718-1-757718-9

[学会発表] (計 38 件)

- ① 山口堅三、アクティブプラズモンフィルタ、Nano tech 2012 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、2012 年 2 月 15-17 日、東京ビッグサイト、日本
- ② K. Yamaguchi, M. Fujii and D. K. Gramotnev, Theoretical and numerical

investigation of periodic hole arrays for plasmonic Raman sensor, The Fifth International Conference on Nanophotonics, 2011 年 5 月 22-26 日, Fudan University, Shanghai, China

- ③ K. Yamaguchi and M. Fujii, Theoretical and numerical investigation of plasmonic focusing hole arrays, The 5th International Conference on Surface Plasmon Photonics, 2011 年 5 月 15-20 日, BEXCO, Busan, Korea
- ④ 山口堅三、藤井正光、福田光男、周期ナノフォーカシングアレイの作製と最適構造に関する検討、電子情報通信学会技術研究報告 (レーザー・量子エレクトロニクス)、2010 年 5 月 28 日、福井大学、日本
- ⑤ 山口堅三、藤井正光、Dmitri K. Gramotnev、福田光男、金属開孔アレイの形状依存光学特性評価、第 8 回 プラズモニクス研究会、2010 年 5 月 26 日、島津製作所東京支社イベントホール、日本
- ⑥ K. Yamaguchi, M. Fujii, D. K. Gramotnev and M. Fukuda, Numerical optimization of periodic nanofocusing arrays for plasmonic Raman sensor, SPIE Photonics West 2011, 2011 年 1 月 23 日, The Moscone Center, San Francisco, California, USA
- ⑦ K. Yamaguchi, M. Fujii, D. K. Gramotnev, and M. Fukuda, The Shape Dependency of Optical Characteristics for Metal Hole Arrays, 11th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, 2010 年 8 月 31 日, Peking University, Beijing, China

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: プラズモンチップ
発明者: 山口堅三、藤井正光
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2012-024619
出願年月日: 24 年 2 月 8 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~kenzo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 堅三 (YAMAGUCHI KENZO)
香川大学・工学部・助教
研究者番号: 00501826