

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20496

研究課題名（和文）全誘電体メタサーフェスの周期性に起因する共鳴効果を利用した生体分子センシング

研究課題名（英文）Biomolecular sensing in all-dielectric metasurfaces with collective resonances

研究代表者

渡邊 敬介（WATANABE, Keisuke）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・若手国際研究センター・ICYSリサーチフェロー

研究者番号：90945362

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：高屈折率な誘電体材料を用いた全誘電体ナノ構造は従来用いられてきた金属ナノ構造に比べ吸収ロスが小さく、そのシャープなスペクトルを利用した高感度なセンシングデバイスとして有望である。本研究では、誘電体ナノ構造の周期性に起因する効果としてBound state in the continuum (BIC) と呼ばれる光の局在状態を用い、高感度な分子センシングを実証した。さらに、BICに由来する共鳴モードと中赤外域の分子振動の結合特性について調べ、高感度な赤外増強デバイスとしての可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、BICの原理を用いた誘電体メタサーフェスが光と物質の相互作用の増大に大きく寄与することが示され、高感度な生体分子の検出や分析デバイスの新たな基盤技術となりうることを示した。シリコンナノ構造は、金属ナノ構造に比べ材料コストが安く、高精度な既存のCMOSプロセスを用いた大量生産が可能であり、実用センシングデバイスへのメリットも大きい。

研究成果の概要（英文）：All-dielectric nanostructures composed of high refractive index materials have attracted significant attention as a new strategy for highly sensitive sensing devices relying on their sharp spectra because they have lower material absorption losses than conventional metal nanostructures. In this study, we have demonstrated highly sensitive molecular sensing using a collective response at a singularity, called bound state in the continuum (BIC), in a dielectric array. Moreover, we investigated the coupling properties between BIC resonance modes and molecular vibrations in the mid-infrared regime, opening a route toward realizing highly sensitive surface-enhanced infrared spectroscopy without the use of metals.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：メタサーフェス BIC シリコン バイオセンサ 強結合 赤外分光

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メタサーフェスは光の波長よりも小さなナノ構造に光を閉じ込める 2 次元的な人工材料であり、近年の微細加工技術の向上とともに発展してきた。その応用の一つが、生体分子などを高感度に検出・分析するセンシングデバイスである。これは、メタサーフェスに閉じ込められる光と、周囲の物質が相互作用することでスペクトル波形やピーク波長が変化することを利用する。より高感度なセンサを実現するには、いかにしてスペクトルのシャープさ (Q 値) を保ちつつ光と外部環境の相互作用を増大させるかということが鍵となる。従来、メタサーフェス材料として金や銀からなる金属ナノ構造が用いられてきたが、そのスペクトル形状は主に金属材料の光学的オーム損失により制限され、その Q 値に限界があった。この原理的な制約を打開するものとして、高屈折率材料の誘電体を用いた全誘電体メタサーフェスが近年注目されている。誘電体メタサーフェスは金属に比べ吸収ロスが小さく、ミー共鳴に基づくシャープなスペクトルを利用できるためセンシング用途として有望である。メタサーフェスは機能の起源が個々の構成単位に由来するため、その応用に応じて材料の形に多くの工夫の余地がある。ここで、誘電体ナノ構造の周期性に起因する効果として Bound state in the continuum (BIC) という特異的な光の局在状態を用いると、強い光の閉じ込め (= 高 Q 値) と電場の共鳴増強が実現でき、光デバイスの高機能化に寄与する新しい方法として注目されている。

2. 研究の目的

本研究では、BIC 条件を満たす全誘電体ナノ構造アレイの単一ユニットの対称性をわずかに破ることで得られる準 BIC 条件に着目し、(1) 高感度な生体分子センシング、(2) 赤外増強分光の実現を目的とした。(1) においてはシリコンベースのメタサーフェスを用い、準 BIC に起因する共鳴効果 (= シャープなスペクトル) とナノギャップの効果 (= 光と物質の相互作用増大) を組み合わせることで、周囲の屈折率変化に対して共鳴モードが高分解能にシフトするセンシングを実現した。(2) においては、シリコンメタサーフェスの準 BIC 共鳴モードと中赤外域に存在する分子振動モードとの結合特性について調べ、高感度な赤外増強デバイスとしての可能性を調べた。以下、(1)と(2)の結果を別々に示す。

3. 研究の方法

シミュレーション、製作、評価の流れで研究を行った。シミュレーションにおいては FDTD 法を用い、メタサーフェスのスペクトルや電磁界分布、 Q 値を予測した。製作においては、電子線描画装置によりナノ構造を形成し、 SF_6 と C_4H_8 ガスからなる BOSCH プロセスによりナノパターンをシリコン層に転写した。(1) では反射および透過スペクトルの取得のため、波長可変レーザと InGaAs フォトダイオードからなる自作の光学系を構築した。(2) ではフーリエ変換赤外線分光装置を用い、透過スペクトルを取得した。

4. 研究成果

(1) 高感度なセンサを実現するには、スペクトルのシャープさ (Q 値) に加え、光と外部環境の相互作用を増大させることが重要になる。このことは、屈折率感度を共鳴モードの半値全幅で割り算したものを性能指数 (FOM) として定義することで定量的に評価される。つまり FOM を最大化することで高分解能な屈折率センシングが可能になると予測される。本研究では、シリコン厚さ 200 nm をもつ Silicon-on-quartz (SOQ) ウエハ上を用い、単位ユニットに幅約 30 nm のナノギャップを導入したシリコンメタサーフェスを提案、製作した。構造に工夫を加えていない場合、光は主に高屈折率のシリコン内部に閉じ込められる一方、ナノギャップを導入すると、特定のモードが電磁場がシリコン外部、つまり空気中または浸漬する液体中に閉じ込められるため、結合した生体分子との相互作用が増大しセンサ感度が増大する。メタサーフェス構造の模式図を図 1(a) に示す。SOQ ウエハ上に結晶シリコンからなる長さ $L = 580$ nm のナノブロックが正方格子状に周期 $P = 750$ nm で配列されている。各ブロックの中心には幅 g のナノギャップが形成され、さらに半径 $R = 135$ nm の円柱がくり抜かれた構造となっている。この円柱は y 方向に中心から距離 s だけシフトされており、これが単位構造に非対称性を与えている。製作された構造の電子顕微鏡 (SEM) 像を図 1(b) に示す。 g の平均は 33.0 ± 4.9 nm であった。

次に、 $s/L = 2\%$ のメタサーフェスを異なる濃度のイソプロピルアルコール (IPA) 溶液に浸漬し、周囲の液体屈折率を変化させた。図 2 に結果を示す。IPA 濃度の増大に伴い、共鳴ピークはレッドシフトした。この変化量から液体屈折率感度 (環境屈折率の変化に対する共鳴波長ピークの変化) S を評価すると、317 nm/RIU であった。ナノギャップがない場合、 S は 117 nm/RIU であり、約 2.7 倍の増大を確認した。図 2 の挿入図に示すように、準 BIC モードの共鳴ピーク波長における電場分布 $|E|$ を見ると、ナノギャップが存在しない場合、電場成分は主にシリコン内部に閉じ込められるが、ナノギャップの導入により電場増強とその局在が生じることがわかる。この局在電場は準 BIC による電場の共鳴増強効果も加わっており、結果として強い電場増強効果が生じる。さらに、電場局在はシリコン外部のナノギャップ部で起こるこ

とから、光と物質の相互作用が増大する。これにより、ナノギャップの導入により液体屈折率変化に対する感度が増大したと考えられる。性能指数 FOM は 239 と評価され、これまでに実証された類似の全誘電体メタサーフェスにおいて最大の値を記録した。

一方、BIC メタサーフェスは構造に与える非対称量に対して、その Q 値と共鳴モードの振幅はトレードオフの関係にあり、最適な構造の条件を直感的に予測することが難しいこともわかった。そこで、屈折率センサとしての検出限界が最小になるような条件を理論から導くことで、最適な構造条件を予測した。ここでは、時間的結合モード理論から導かれる共鳴モードの反射振幅を考え、その波長揺らぎと振幅揺らぎの関係を導くことで、理論モデルを立てた。その結果、放射 Q 値と非放射 Q 値が等しくなる臨界結合条件において検出限界 (LOD) が最小になることが予測された。この実証のため、実験においては非対称ナノロッドペアを製作し、LOD の非対称パラメータ依存性を実験的に測定した。その結果、上記理論モデルとの一致を確認し、提案する構造においては非対称量が 5% 付近において最小 LOD = 2.8×10^{-5} が得られた。以上の結果は、準 BIC の原理に基づく屈折率センサにおいて最適な α を選択することが必要であることを示すとともに、高分解能な屈折率センサ実現のための設計指針を与える。特にこの α の条件は主に製作誤差に起因する非放射口に大きく依存し、これを減少させることが高分解能センシングの鍵となるといえる。以上の結果により、高分解能な生体分子センサの実現のための設計指針を理論、実験から明らかにした。

(2) BIC メタサーフェスの動作域を中赤外域へ拡張し、物質固有の分子振動と空間的、スペクトル的に結合させ、その特性を調べた。まず、SOI (Silicon-on-insulator) ウエハを用いたシリコンベースの全誘電体メタサーフェスを製作した。図 3 にその概念図と SEM 像を示す。厚さ 400 nm のシリコン層に、2 本の平行ロッド ($L = 2625$ nm、 $w = 985$ nm) が周期 $P = 3900$ nm でアレイ化されている。上下のロッドの長さをそれぞれ $L + 2\Delta L$ 、 $L - 2\Delta L$ と変化させることで構造の対称性を破り放射口を制御した。この BIC メタサーフェス上にポリメタクリル酸メチル (PMMA) 約 111 nm をスピコートし、PMMA 結合前後の透過スペクトルを比較した。結果を図 4(a) に示す (ただし準 BIC モード (左図) は PMMA が結合した際のレッドシフト量だけスペクトルをシフトさせている)。準 BIC モードは PMMA 分子の C=O 伸縮モード (波長約 5.8 μm) と空間的、スペクトル的に結合し、PMMA の吸収ピークを中心として 2 つのピークに分裂した。準 BIC モードの共鳴周波数と分子振動周波数が一致するときのモード分裂幅 (Rabi 分裂) と、準 BIC モードおよび分子振動モードの損失レートを比較することで、製作したメタサーフェスの準 BIC-PMMA 結合系は強結合領域に達することがわかった。さらに、異なる非対称パラメータ α をもつ構造を製作し、準 BIC-PMMA 結合系の結合条件を評価することで、 $\alpha > 0.27$ では弱結合領域、 $\alpha < 0.27$ では強結合領域を満たすことがわかった。以上から、ナノ構造の非対称量を変えることにより結合条件を容易に制御できることがわかった。

続いて、BIC メタサーフェスが分子振動と結合した際の赤外増強効果について評価した。微量分子の検出および識別に有用な表面増強赤外吸収の高感度化には、ナノスケールの電場増強効果の利用に加え、ナノ構造由来の共鳴モードの放射口を適切に制御することが重要であることが知られている。しかしながら、従来の金属材料を用いた表面プラズモン共鳴の放射口の制御には、複雑な構造設計指針が必要であるだけでなく、放射口の制御量に限界があった。その点で、誘電体ナノ構造は吸収口が小さく、放射口の可変性において大きな利点がある。特に、準 BIC 条件においては、単位胞の対称性をわずかに破るだけでその共鳴モードの放射口を大きく制御できるため、中赤外域に存在する分子振動との結合においてもその結合条件を大

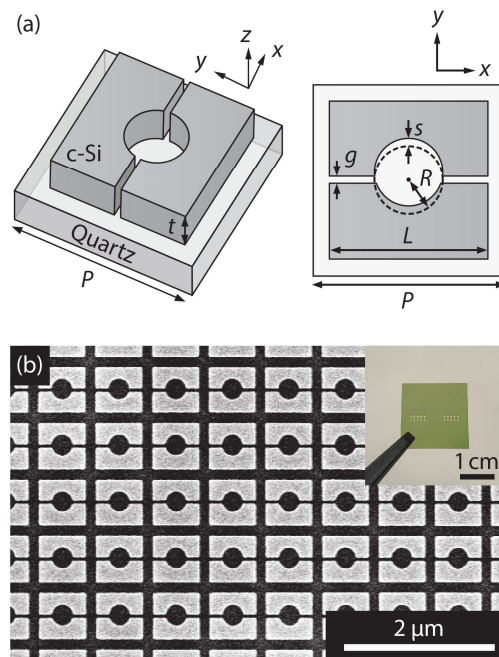


図 1 (a) SOQ ウエハ上に形成されたシリコンメタサーフェスの模式図とそのパラメータ。(b) 製作したサンプルの SEM 像と全体の写真 (挿入図)。

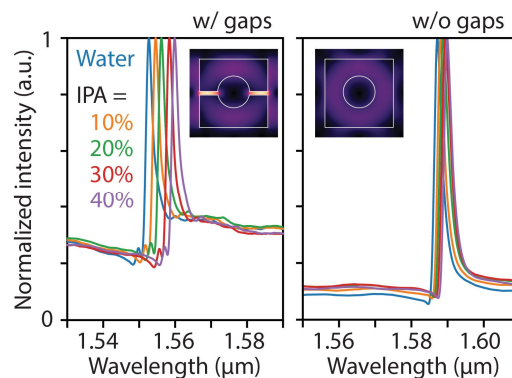


図 2 異なる屈折率をもつ溶液中における準 BIC モードのスペクトル変化。ギャップあり (左) となし (右) を比較。挿入図は xy 平面の電場分布を示す。

きく制御できるものと予想した。まず準 BIC モードの共鳴波長における、分子結合前後の透過率を引き算することで、増強分子シグナル ΔT を評価した。異なる非対称パラメータ α における増強分子シグナル ΔT をプロットした結果を図 4 (c) に示す。実線は時間的結合モードを用いた理論モデルであり、実験結果とよく一致した。重要なことに、特定の非対称パラメータにおいて増強分子振動シグナルが最大値をとることがわかった。具体的には、おおよそ $\alpha = 0.24$ において ΔT は最大となった。これは準 BIC モードの放射ロスの制御性に起因すると考えられる。以上で示したような、ナノ構造に起因する表面増強赤外吸収効果は従来、金属のプラズモン共鳴が用いられてきたが、本研究が提案するナノ構造はシリコンの準 BIC 共鳴を用いている。誘電体を用いる限り、金属のような大きな吸収ロスがなく、 Q 値の制御に大きな可変性がある。このことは、誘電体を用いた分子振動シグナルの増大に有利であり、大きな電場増強を用いずとも高感度な赤外増強効果を実現できることを示唆する。

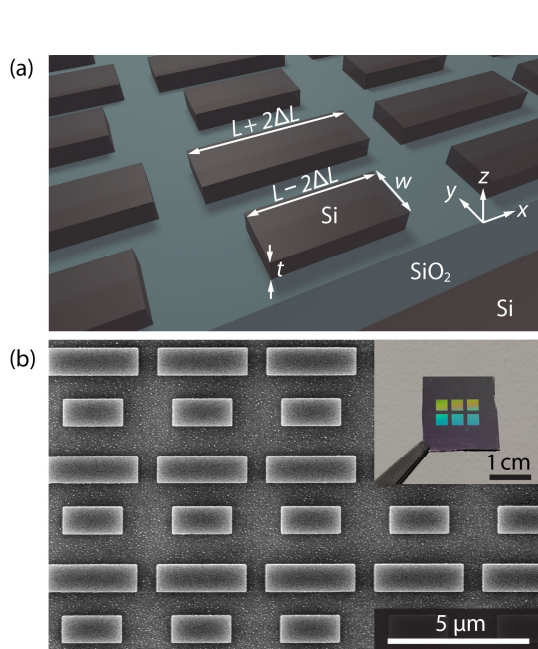


図 3 (a) SOI ウエハを用いたシリコンメタサーフェスの概念図 . (b) 製作されたメタサーフェス ($\alpha = 0.2$) の全体像 (挿入図) と SEM 像 .

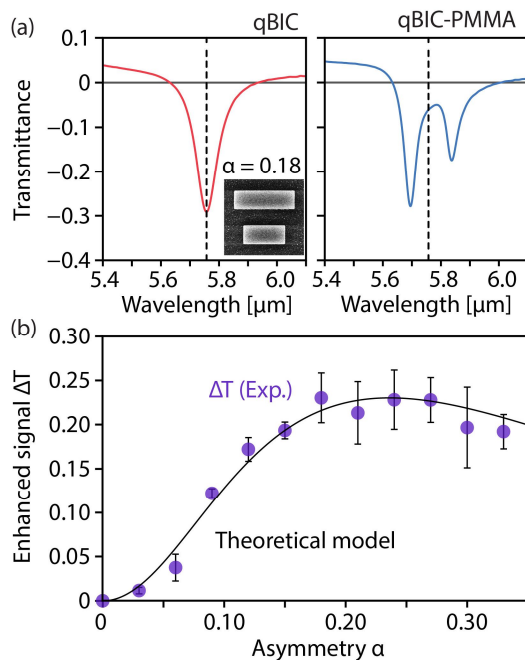


図 4 (a) PMMA 吸着前 (左) 後 (右) の相対透過スペクトル . (b) 異なる非対称量 α に対する増強分子シグナル ΔT .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Watanabe Keisuke, Devi Hemam Rachna, Iwanaga Masanobu, Nagao Tadaaki	4. 巻 12
2. 論文標題 Vibrational Coupling to Quasi Bound States in the Continuum under Tailored Coupling Conditions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2301912
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.202301912	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Keisuke, Iwanaga Masanobu	4. 巻 124
2. 論文標題 Optimum asymmetry for nanofabricated refractometric sensors at quasi-bound states in the continuum	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 111705
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0158793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Keisuke Watanabe, Masanobu Iwanaga	4. 巻 12
2. 論文標題 Nanogap enhancement of the refractometric sensitivity at quasi-bound states in the continuum in all-dielectric metasurfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 99-109
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/nanoph-2022-0565	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Watanabe Keisuke, Devi Hemam Rachna, Iwanaga Masanobu, Nagao Tadaaki
2. 発表標題 Tailoring coupling conditions between silicon metasurfaces and molecular vibrations
3. 学会等名 META 2023, the 13th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 敬介、ヘママ ラチナ デヴィ、岩長 祐伸、長尾 忠昭
2. 発表標題 シリコンメタサーフェスを用いた準BIC-分子振動結合系の結合条件制御
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩長 祐伸, 渡邊 敬介
2. 発表標題 メタサーフェスの光センサーへの展開
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 敬介, 岩長 祐伸
2. 発表標題 ナノギャップを有するメタサーフェスの準BIC磁気双極子モード観測
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------