



## プリントド二次元フォトリソニック結晶ナノ共振器の開発及びその応用展開

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2020-04-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 前野, 権一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00016857">https://doi.org/10.24729/00016857</a>

大阪府立大学博士論文

プリントド二次元フォトニック結晶  
ナノ共振器の開発及びその応用展開

2019年1月

前野権一

# 目次

第1章 序論.....	1
1-1 緒言.....	1
1-2 PhC の光学特性.....	2
1-2-1 PBG を利用した光閉じ込め.....	4
1-2-2 全反射による光閉じ込め.....	5
1-2-3 $\Gamma$ バンド端による光閉じ込め.....	6
1-3 2D-PhC 共振器の光学センサー応用.....	6
1-3-1 トランスデューサー機能.....	7
1.3.2 光学アンプ機能.....	8
1-4 2D-PhC 共振器の作製プロセス.....	9
1-4-1 代表的な 2D-PhC 作製共振器プロセス.....	10
1-4-2 NIL による 2D-PhC 共振器の作製.....	10
1-5 本研究の目的.....	11
参考文献.....	14
第2章 光漏れ成分の可視化手法により最適化した高 $Q$ 値 L3 ナノ共振器の 光学特性評価.....	19
2-1 緒言.....	19
2-2 共振器構造と $Q_{\text{design}}$ .....	20
2-3 実験手法.....	23
2-3-1 スペクトル解析による共振器特性評価.....	23
2-3-2 出射光寿命測定による共振器特性評価.....	24

2-4	実験結果.....	26
2-4-1	ホール半径 $r = 110 \text{ nm}$ での共振器性能評価.....	26
2-4-2	$Q$ 値のホール半径依存性.....	29
2-5	考察.....	31
2-5-1	実測と計算の $Q$ 値誤差.....	31
2-5-2	作製誤差の $Q$ 値に与える影響.....	32
2-6	結言.....	33
	参考文献.....	34
<b>第3章 可視光検出用ポリマー製フォトニック結晶ナノ共振器センサーの</b>		
	<b>設計・作製.....</b>	<b>38</b>
3-1	緒言.....	38
3-2	実験手法.....	39
3-2-1	ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の設計.....	39
3-2-2	電子線描画法による構造作製.....	40
3-2-3	光学特性評価.....	41
3.3	実験結果.....	43
3-3-1	ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の設計.....	43
3-3-2	ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の作製と光学特性評価.....	45
3-3-3	LbL 法による共振器性能及びセンサー性能基礎評価.....	46
3-4	考察.....	47
3-4-1	ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器による可視光閉じ込め.....	47
3-4-2	センサー性能.....	48
3-5	結言.....	49
	参考文献.....	49

第4章 金属基板を用いた可視光用プリントド2D-PhC ナノ共振器-導波路システム の開発.....	53
4-1 緒言.....	53
4-2 実験手法.....	54
4-2-1 ナノ共振器システム的设计.....	54
4-2-2 NIL用マスターモールドの作製.....	54
4-2-3 NILによるプリントドナノ共振器システムの作製.....	55
4-2-4 光学シミュレーションによる光学特性解析.....	58
4-2-5 作製したナノ共振器システムの光学特性評価.....	59
4-3 実験結果.....	60
4-3-1 ナノ共振器システムの作製.....	61
4-3-2 光学シミュレーションによる光学特性解析.....	62
4-3-3 作製したナノ共振器システムの光学特性評価.....	62
4-4 考察.....	64
4-4-1 プリントド2D-PhC ナノ共振器の光シグナル増強率.....	64
4-4-2 金属薄膜の反射率と $Q_{\text{abs}}$ 値.....	65
4-5 結言.....	67
参考文献.....	67
第5章 フォトニック/プラズモニクナノデバイス作製のためのモールド構造 制御技術の開発.....	70
5-1 緒言.....	70
5-2 実験手法.....	71
5-2-1 LbL法によるモールド構造制御.....	71

5-2-2	NILによるPMMA製ナノ構造作製.....	72
5-5-3	NIL性能評価用蛍光色素標識PAHの合成.....	72
5-5-4	液相析出による酸化チタン製ナノ構造作製.....	73
5-5-5	真空蒸着による金製ナノ構造作製.....	74
5-5-6	反射光測定による光学特性評価.....	74
5-5-7	光学シミュレーションによる光学特性解析.....	75
5-3	実験結果.....	76
5-3-1	LbL法によるモールド構造制御.....	76
5-3-2	NILによるPMMA製ナノ構造作製.....	78
5-3-3	液相析出による酸化チタン製ナノ構造の作製と光学特性評価.....	79
5-3-4	真空蒸着による金製ナノ構造の作製と光学特性評価.....	80
5-4	考察.....	81
5-4-1	構造制御モールドを用いた際のNIL性能.....	81
5-4-2	酸化チタン製ナノ構造の光学特性.....	83
5-4-3	金製ナノ構造の光学特性.....	84
5-5	結言.....	85
	参考文献.....	86

## 第6章 酸化チタン製2D-PhC共振器を用いたマラカイトグリーン検出・分解用

	デバイスの開発.....	88
6-1	緒言.....	88
6-2	実験手法.....	89
6-2-1	酸化チタン製2D-PhC共振器の作製.....	89
6-2-2	光学シミュレーションによる光学特性解析.....	89

6-2-3	酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた MG の検出.....	90
6-2-4	酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた MG の分解.....	91
6-3	実験結果.....	92
6-3-1	酸化チタン製 2D-PhC 共振器の作製.....	92
6-3-2	酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた MG の検出.....	93
6-3-3	酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた MG の分解.....	95
6-4	考察.....	97
6-4-1	MG の検量曲線.....	97
6-4-2	光触媒機能へのナノ構造の影響.....	97
6-5	結言.....	98
	参考文献.....	99
<b>第 7 章</b>	<b>総括.....</b>	<b>101</b>

# 第 1 章 序論

## 1-1 緒言

ナノテクノロジーに関連する工学は現代科学で最も重要な研究領域の一つである。その興りは作製プロセスが確立され始めた 1990 年代からであり、2018 年現在では年間 4 万報に迫る関連論文/書籍が出版されている(Figure 1-1)。本研究で取り扱うフォトニク結晶(Photonic crystals: PhC)及びこれを用いた光学センサーもまたナノテクノロジーの所産であり、ナノテクノロジー分野の興隆に伴って 1990 年代後半から 2000 年代にかけて研究が活発になってきた学問領域である。本章では PhC の光学特性、光学センサー応用、作製プロセスの三つの観点から PhC について概観し、本研究の位置付けを明らかにする。

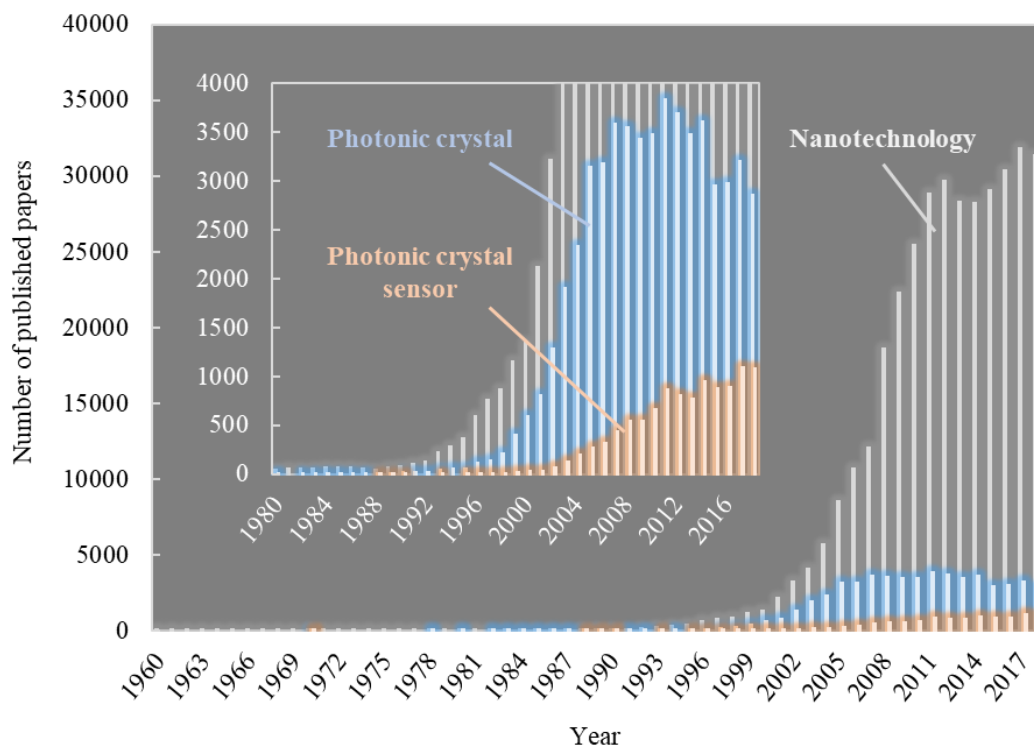


Figure 1-1. “Nanotechnology”, “Photonic crystal”, “Photonic crystal sensor”に関する論文及び文献投稿数の推移(Scopus 調べ, 2018 年 12 月 20 日)。



## 1-2 PhC の光学特性

PhC は光の波長程度の誘電体周期構造体であり、ブラッグ反射による特異な光学特性を有する。この特徴はモルフォ蝶や孔雀の羽、オパール等に見られる構造由来の発色(構造色)として自然界でも確認されており(Figure 1-2)、これらの構造を人工的に作製し、光の進行方向や群速度を制御できる様々な光学素子が開発されている。



Figure 1-2. モルフォ蝶に見られる構造色。

\*引用元 <https://www.boredpanda.com/caterpillar-transformation-butterfly-moth/>

PhC 研究の基礎となるのは、1979年に東京大学の大高氏が提唱した光のバンド理論、<sup>1</sup> 及び1989年にベル研究所のYablonovich氏等が提唱した光のバンドギャップ(Photonic Bandgap: PBG)に関する理論<sup>2,3</sup>である。バンド理論とは元々固体結晶中での電子の振る舞い(分散関係: 運動量とエネルギーの関係)を記述する理論であるが、大高氏はこれを三次元(Three dimensional: 3D)誘電体周期構造内の光(光子)の振る舞いに適用できることを発見した。これにより周期構造内部で生じる複雑な光の反射、回折、干渉挙動を容易に解析でき、どのようなエネルギー(波長)の光がどの方向に伝搬するかを予測できる。このような電子とのアナロジーが、誘電体周期構造体を光子の結晶(Photonic crystal)と

称する所以である。また 3D-PhC の形状や材質を設計すれば、固体結晶における絶縁体や半導体のように、光が存在できないエネルギー領域(光のバンドギャップ(PBG))を形成できることが理論的に予測され、1993 年に Yablonoich 氏により実証された。<sup>4</sup> これらの概念の登場は、ナノスケールでの光の自在な制御を期待させるものであり、前述のように PhC が急速に注目を集める要因となった。ただし、光制御のための 3D-PhC(Figure 1-3 (c))作製は容易でない。<sup>5</sup> そのため現在では、比較的作製の容易な、周期性の次元が低い一次元(One dimensional: 1D)、二次元(Two dimensional: 2D)PhC を用いた光制御を目指す研究も盛んに行われている(Figure 1-3 (a), (b))。<sup>6-9</sup> 本研究の主題である 2D-PhC 共振器<sup>10,11</sup> はナノスケール領域への特定波長光の強い閉じ込めによる光-物質相互作用の増強や光子寿命延長、狭帯域スペクトルの創成等ができることから、特に中心的に研究が進められてきた。

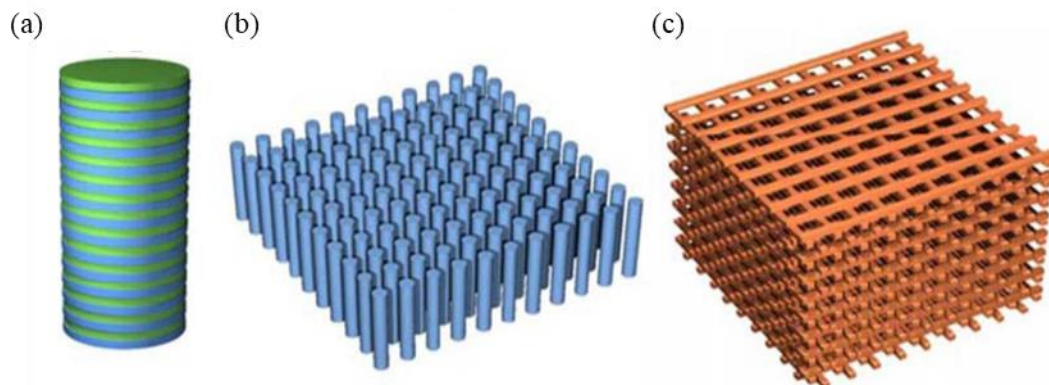


Figure 1-3. 代表的な PhC の構造。<sup>12</sup> (a) 一次元。(b) 二次元。(c) 三次元。

Figure 1-4 には、2D-PhC の一例として格子定数  $a = 400 \text{ nm}$ 、半径  $r = 100 \text{ nm}$ 、屈折率  $n = 5$  の三角配置ホールアレイ構造の TE 波におけるバンド構造を示した。 $\Gamma, K, M$  は 2D-PhC の格子点を表しており、そのバンド構造は  $\Gamma$ -K, K-M, M- $\Gamma$  の三方向の分散関係を表している。以降これを用いて、2D-PhC ナノ共振器実現のために重要な三種類の光閉じ込めについて概説する。

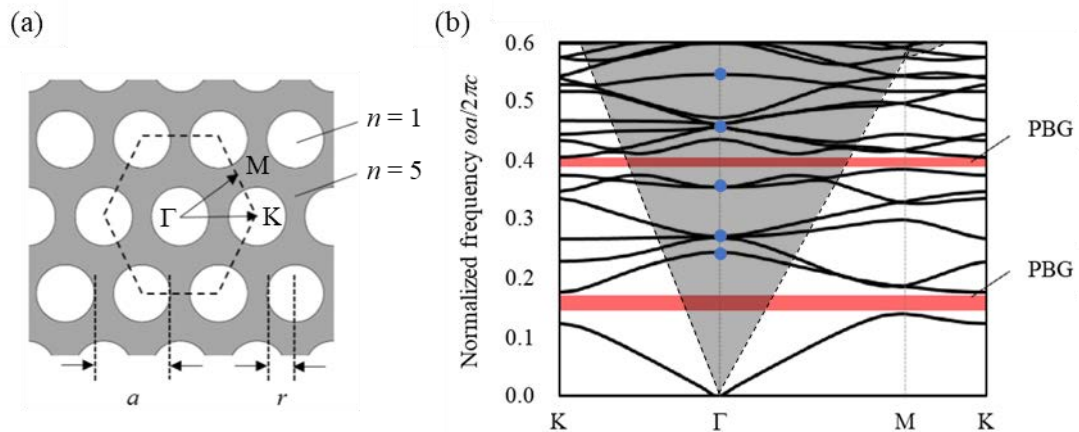


Figure 1-4. (a) 三角配置ホールアレイ。Γ, K, M は周期構造の格子点を示している。(b) 2D-PhC のバンド構造(TE 偏光)。横軸は各格子点方向の波数ベクトルを表している。赤色で示したエネルギー領域は PBG に対応しており、青点はΓ格子点でのバンド端を表している。また、黒破線はライトラインを示しており、グレーの領域は放射モードに容易に結合するバンド領域を表している。

#### 1-2-1 PBG を利用した光閉じ込め

バンド図内の赤色で示したエネルギー領域には、対応する光のモードが存在しない領域(PBG)が形成されている。この PhC に対して PBG に相当するエネルギーの光を照射すると、PhC 内部に存在できない光は入射方向に完全反射される。そのため、PBG に相当するエネルギー領域で、PhC は反射鏡として機能する。この光学特性を利用してナノスケール微小空間へ光を閉じ込める光学素子が PhC ナノ共振器である。<sup>10</sup> PhC ナノ共振器は PhC 周期構造の一部への構造欠陥の導入で実現される(Figure 1-5)。この構造欠陥部に導入された PBG に相当するエネルギーの光は、PBG による光反射で欠陥部に強く集光される。ただし、集光される光のうち反射光の位相がそろったエネルギーのみが欠陥部に存在できるため、欠陥を導入した PhC は特定波長で強い光閉じ込め可能な光共振器として機能する。この特性を利用すれば、微小空間で光-物質相互作用を増強できるため、この素子は極微小光源の開発などに利用されている。<sup>13-15</sup> また PhC ナノ共振

器のサイズは光の波長程度と非常に小さいため、この条件を満たす共振モードはごくわずかに限られる。そこで、これを利用した狭帯域波長フィルターの開発も進められている。<sup>6,16</sup>

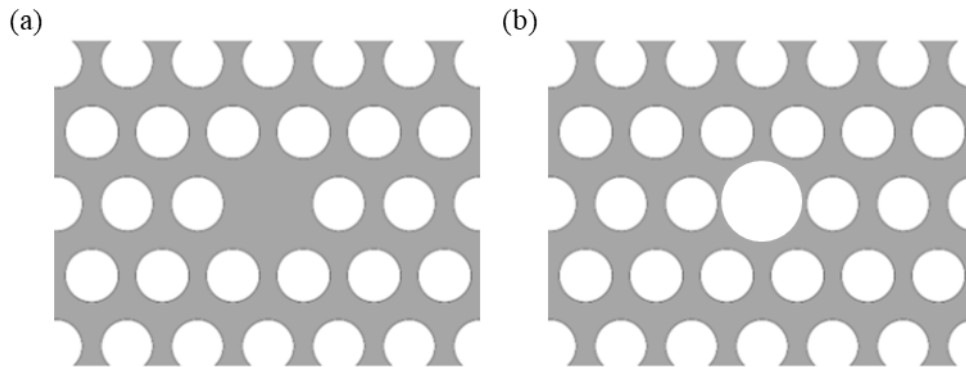


Figure 1-5. 周期構造への構造欠陥の導入で実現される 2D-PhC ナノ共振器の基本構造。

(a) 一部のホールを充填して構造欠陥を導入したドナー型ナノ共振器。(b) 一部のホール半径を増加させて構造欠陥を導入したアクセプター型ナノ共振器。

### 1-2-2 全反射による光閉じ込め

2D-PhC では、2D 平面方向への伝搬光を PBG により反射することで、光を特定空間に閉じ込めることができる。しかしながら、2D 平面と垂直な方向には周期構造が存在しないため、この方向の光閉じ込めには 2D-PhC スラブと媒質屈折率差が重要な役割を果たす。即ち、共振モードの中でも全反射条件を満たす成分のみが 2D-PhC スラブ内に閉じ込められる。Figure 1-4 (b)には真空中での光の分散関係を黒破線で示した。これは一般にライトラインと呼ばれ、これより上の波数成分(入射角が浅い成分)は 2D-PhC スラブ内から回折光として出射される。2D-PhC ナノ共振器の光閉じ込め効率向上にはこの出射成分低減が不可欠であり、そのための様々な手法が提案されている。<sup>10,17-20</sup> これに関しての詳細は第 2 章に譲ることとする。

### 1-2-3 $\Gamma$ バンド端による光閉じ込め

分散関係(エネルギーと運動量)における傾きは PhC 中での光の群速度に相当する。ここで、各格子点付近(バンド端)では群速度が 0 になるモードが複数存在することが確認される。このモードに相当するエネルギーの光は 2D-PhC 中を伝搬せず、面全体で位相の揃った定常波を形成し、強い光-物質相互作用を誘起可能な平面型共振器が実現される。特にライトラインの上にある $\Gamma$ 格子点のバンド端(Figure 1-4 (b)青点)は、閉じ込めた光を 2D-PhC スラブの垂直方向へ位相の揃った状態を取り出すことができるため、これを利用した面発光素子等に利用されている。<sup>21</sup>

### 1-3 2D-PhC 共振器の光学センサー応用

前述のように、2D-PhC ナノ共振器及び平面型共振器(併せて 2D-PhC 共振器と表記する)は特定エネルギー(波長)の光を特定方向に取り出す光出射器、及び強い光-物質相互作用を誘起する光結合器として機能する。光学センシングの観点では、この二つの機能は 1) 分子情報を光シグナルに変換するトランスデューサー、及び 2) 光信号の増幅を行う光学アンプとして利用される(Figure 1-6)。本項ではこの二つの観点から 2D-PhC 共振器の光学センサー応用を概観する。

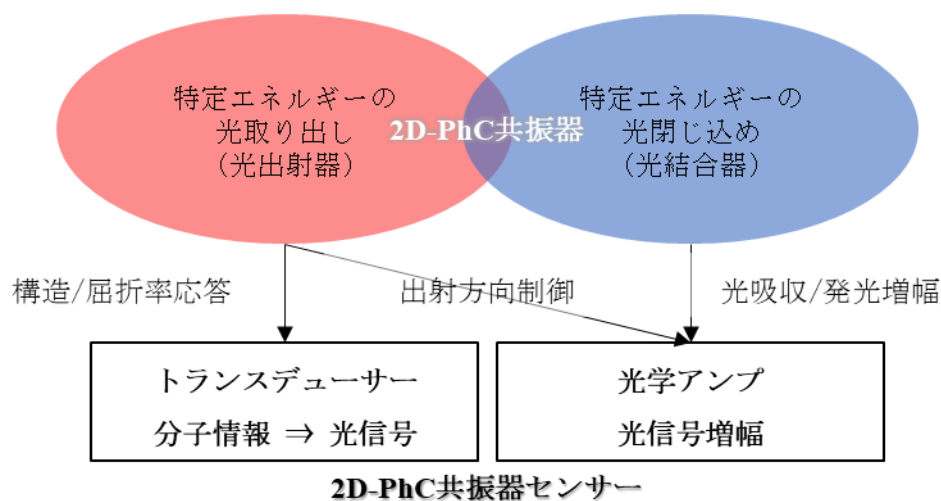


Figure 1-6. 2D-PhC 共振器機能の光学センサー応用概念図。

### 1-3-1 トランスデューサー機能

2D-PhC 共振器の共振波長は、共振器の光学的なサイズ(サイズと屈折率の積)で決定される。そのため、2D-PhC 共振器から出射される共振波長やその強度は共振器近傍の構造変化や屈折率変化に非常に鋭敏に応答する。これを利用し、抗原抗体反応やガス濃度変化、酵素反応前後でのタンパク質構造変化等の分子情報を共振波長シフト変化や光強度変化等の光信号に直接変換する非標識バイオ/ケミカルセンサーが多数報告されている。<sup>22-28</sup> この原理に基づくセンシングの例として、抗原抗体反応のモデル物質であるビオチン-ストレプトアビジン(SA)相互作用の測定を報告した研究を示す(Figure 1-7)。<sup>22</sup> この研究では GaInAsP で作製された 2D-PhC ナノ共振器レーザー上にビオチンを化学的に固定し、ここに特異的に吸着する SA による表面構造/屈折率変化を、共振波長シフト量から解析し、sub-aM という SA の超低濃度/非標識検出を達成している。このような分子情報から光信号への優れたトランスデューサー機能は、2D-PhC 共振器が光学センサーとして注目される要因となっている。

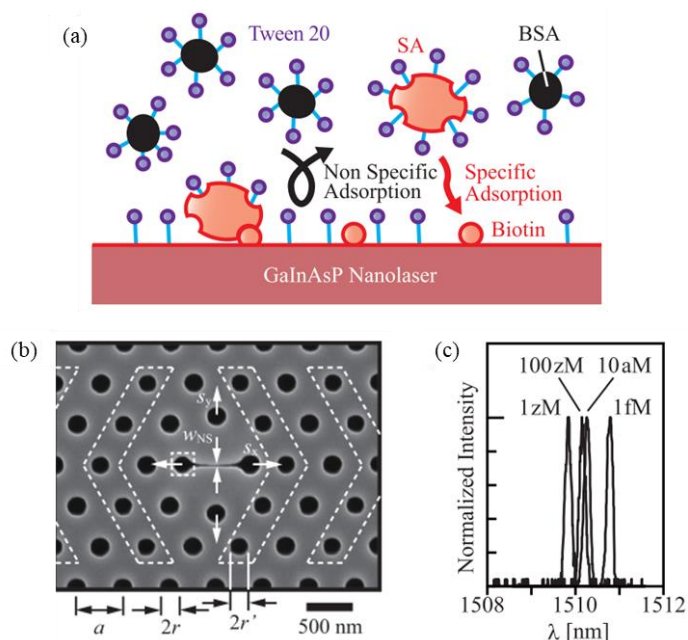


Figure 1-7. (a) 2D-PhC ナノ共振器レーザーを用いた SA 検出模式図。(b) 2D-PhC ナノ共振器レーザーの構造。(c) SA 濃度毎の共振スペクトル。<sup>22</sup>

### 1-3-2 光学アンプ機能

前述のように、2D-PhC 共振器近傍では強い光-物質相互作用が誘起されるため、物質の光吸収/発光を増幅できる。<sup>14,29</sup> これを利用すれば、被験物質の光吸収/発光を増幅することで、既存の光学測定を高感度化できる。この原理に基づいて DNA の高感度検出を試みた研究例を Figure 1-8 に示す。<sup>30</sup> この研究では、SiN 製 2D-PhC ナノ共振器上に一本鎖 DNA を固定化後、Cy3 で蛍光標識したターゲット DNA と結合させた際、素子表面で生じる蛍光が共振波長付近で増幅できることを確認している。この結果は 2D-PhC ナノ共振器の光アンプ機能が、蛍光センシングの高感度化に有用であることを示唆している。

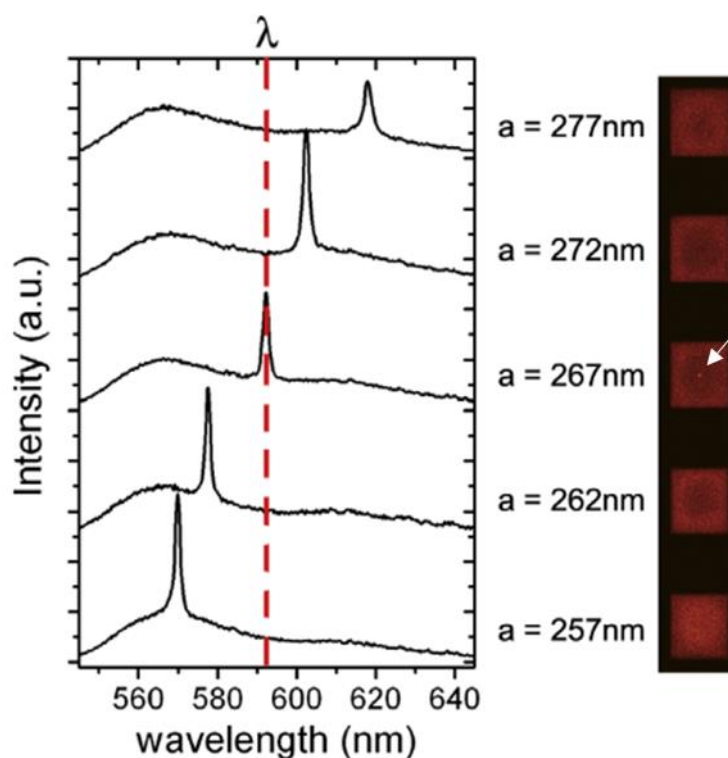


Figure 1-8. 異なる格子構造(a)を有する SiN 製 2D-PhC ナノ共振器による Cy3 の蛍光増強。<sup>30</sup> 左は各格子構造の 2D-PhC ナノ共振器から得られた Cy3 の蛍光スペクトルであり、共振波長での蛍光増幅が観察される。増強できる波長は格子構造の変更で制御できる。右は波長 592 nm での蛍光観察画像を表している。四角の領域は 2D-PhC の周期構造領域であり、その中心が 2D-PhC ナノ共振器である。

これに加えて、 $\Gamma$ バンド端を利用した 2D-PhC 共振器による光出射方向制御による発光増幅も報告されている(Figure 1-9)。<sup>31</sup> この例では、酸化チタン製 2D-PhC 共振器上に、カリウムイオン存在下で発蛍光を示す可塑化 Poly(vinyl chloride)(PVC)膜を形成させて、イオン認識に伴う蛍光強度を解析しており、4 倍程度の蛍光増幅が達成されている。

このように、2D-PhC 共振器の光学アンプ機能は蛍光などの標識を伴う既存の光学検出の高感度化に有用である。

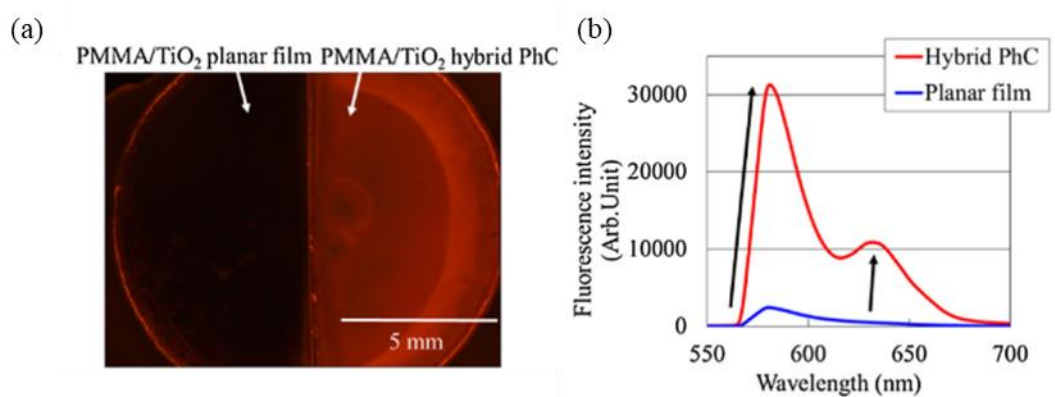


Figure 1-9. (a) 平板(左)と 575 nm 及び 640 nm に $\Gamma$ バンド端を有する 2D-PhC 共振器領域(右)の蛍光観察画像。右の領域では 2D-PhC による蛍光増強が観察される。(b) 平板(青実線)と 2D-PhC 共振器領域(赤実線)での蛍光スペクトル。増強波長域はおよそバンド端に合致する。<sup>31</sup>

#### 1-4 2D-PhC 共振器の作製プロセス

これまで概説してきたように、2D-PhC 共振器の有する光学特性は光学センシングにおいて非常に有用である。ただしこれらの応用を考える際には、2D-PhC 共振器の作製プロセスのスループットを考慮する必要がある。特に抗原抗体反応等の不可逆反応を利用するバイオ/ケミカルセンシングではセンサー素子は使い捨てとなるため、高スループットな作製プロセスが好ましい。本項では、これまで報告されている 2D-PhC 共振器の作製プロセスについて概説し、本研究の主題であるプリントド 2D-PhC 共振器の利



点に言及する。

#### 1-4-1 代表的な 2D-PhC 共振器作製プロセス

2D-PhC 共振器の代表的な作製プロセスに陽極酸化法がある。<sup>32-34</sup> この手法は陽極酸化エッチングにより 2D-PhC 構造を基板上に大面積に作製する手法であり、これを用いた光学センサーは古くから報告されている。<sup>32</sup> しかし、この手法では 2D-PhC への欠陥構造の導入など、複雑な共振器構造の実現が困難である。そのため、2D-PhC 共振器の作製は主に電子線描画及びドライエッチングプロセスで行われる。<sup>10,35,36</sup> この手法は作製の再現性が高く、複雑な二次元構造も容易に作製できるため 2D-PhC ナノ共振器作製に適した手法である。一方、電子線描画でトップダウン的に構造作製を行うため、そのスループットは低い。またこれらの手法では、利用できる材料が半導体無機材料に限定されるため、その応用範囲も限定的になる。これを解決するために提案されたのがナノインプリントリソグラフィ(Nanoimprint lithography: NIL)により作製されるプリンテッド 2D-PhC 共振器である。

#### 1-4-2 NIL による 2D-PhC 共振器の作製

NIL とは微細な凹凸構造を有する金属等の鋳型(モールド)をポリマー材料に圧着してナノ構造をポリマーに転写する技術であり(Figure 1-10)、1995 年にミネソタ大学の S. Y. Chou 等によって初めて報告された。<sup>37</sup> Chou らは Si 基板上に形成した 6 nm の金属ドットアレイを、加熱した PMMA に圧着・離型すれば、その構造を容易にポリマーへ転写できることを見出した。この手法は電子線描画法と比較して、大面積かつ簡便にナノ構造を作製できるため、2D-PhC 共振器の作製に有用である。また、ポリマーを 2D-PhC 共振器の基材とするため、材料選択が豊富であり、可視光を利用した安価な光学系で測定できる等の利点がある。そのため我々の研究グループでは、NIL により様々な材料(シ

クロオレフィンポリマー、可塑化 PVC、ハイドロゲル、酸化チタン)を用いてプリントド 2D-PhC 共振器を作製し、それを用いたウィルスやタンパク質、金属イオン分析のためのバイオ/ケミカルセンサーの開発を進めてきた。<sup>2628,31,38</sup>

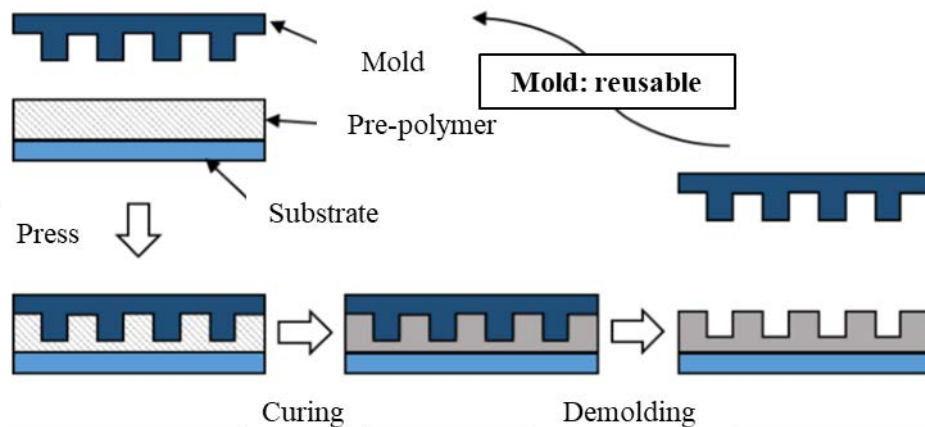


Figure 1-10. NIL によるポリマー製ナノ構造作製プロセス。

しかしながら、プリントド 2D-PhC 共振器にはいくつかの課題が存在する。第一に、ポリマーを基材とするプリントド 2D-PhC 共振器の光共振効率は非常に低いことである。一般的なポリマーの屈折率は半導体無機材料と比較して小さく、2D-PhC スラブ内での光全反射条件を満たすことは困難である。そのため、多くの場合 PBG により閉じ込められた光は回折光として 2D-PhC スラブから漏れ出してしまう。二つ目に、プリントド 2D-PhC 共振器の作製は、本質的に電子線描画に依存することである。これは、2D-PhC 共振器の複雑な二次元構造を有するモールドの作製に電子線描画を用いる必要があり、構造の変更は依然煩雑な作製プロセスを要するためである。

### 1-5 本研究の目的

前述のように、プリントド 2D-PhC は、①簡便・安価な作製プロセス、②豊富な材料選択、③可視光利用による安価な光学系での分析、等の利点から様々な光学センサーに応用できる。一方、基材物性に由来する共振器性能の限界や作製プロセスの課題も明

らかとなっており、プリントド2D-PhC共振器の応用展開においてこれらの課題解決が求められている。そこで本研究では、光学設計及び作製プロセスの観点からプリントド2D-PhC共振器の性能改善に基づく、光学センサー性能向上と新しい応用展開の提案を目指した。第2章から第4章までは、プリントド2D-PhCナノ共振器の開発について述べ、第5章ではプリントド2D-PhC作製プロセスの改善、第6章では平面型の2D-PhC共振器の新たな応用展開について論じた。

第2章では、プリントド2D-PhCナノ共振器設計・作製に向けて基礎的な知見を得るため、2D-PhCナノ共振器の研究領域で最も成功を収めているSi製2D-PhCナノ共振器を用い、その共振器性能向上のための手法について述べた。共振器性能指数 $Q$  (Quality) 値の向上は、光学センサーだけでなく光源開発、光プロセッシング素子開発等様々な研究分野で必要とされており、その基本戦略はスラブ垂直方向への光漏れの抑制である。近年、光漏れ成分の可視化と共振器構造の補正による $Q$  値の向上手法が提案され、可視化-補正サイクルの繰り返しによる段階的な $Q$  値向上が光学シミュレーションで実証された。<sup>19</sup> 本章では、2D-PhCナノ共振器の基本構造の一つであるL3共振器(第2章参照)を用いて、同手法の有用性とその限界の実験的な検証を目指した。基本となるL3共振器には最大8サイクルの可視化-補正を行い、各サイクルにおける共振器構造を作製して、それぞれの $Q$  値を実験的に評価した。

第3章では、プリントド2D-PhCナノ共振器実現のための基礎検討となる、ポリマー製2D-PhCナノ共振器の設計とその作製について述べた。2D-PhCナノ共振器実現の基礎となる光学特性であるPBGの実現には周期構造を構成する媒質-基材間の屈折率差及び周期構造の精密な制御が重要である。プリントド2D-PhCの主な基材であるポリマー材料は、第2章で述べたSi等の基材に比べ屈折率が小さく、媒質との屈折率差の担保が困難であるため、本章ではポリマー材料でPBG特性を実現するための2D-PhC構造設計、作製、及び光学特性評価を行った。また、厚さ数nmの薄膜の段階的堆積を

可能とする交互堆積法 (Layer-by-Layer: LbL 法) で作製したポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の構造を変化させた際の光学応答評価から、光学センシングの可能性についても検討した。

第 4 章では、NIL 技術を用いて作製したプリンテッド 2D-PhC ナノ共振器について述べた。第 3 章ではポリマー材料を用いた PBG の実現に成功したが、光共振器としての光学応答を得るには至らなかった。これは前述の光漏れ、特に 2D-PhC 基材から担持基板への光漏れに原因があると予想される。そこで本章では、2D-PhC 基材と担持基板間に反射率の高い金属層を形成してこの光漏れを低減し、有効な光共振を得ることを着想した。これを実証するため、金薄膜を製膜したガラス基板上に NIL 技術で 2D-PhC ナノ共振器を作製し、その光学特性評価を行った。

第 5 章では、プリンテッド 2D-PhC 共振器の構造制御のための、簡便なモールド構造 (ホール半径) 制御方法を提案した。その実現には第 3 章で用いた LbL 法を利用した。LbL 法を用いてモールド表面に数 nm オーダーのポリマー薄膜を積層させると、その積層膜厚制御によりモールド構造を制御できると期待される。このコンセプト実証のため、本章では市販のナノピラー構造 (ピラー半径 115 nm) をモールドとして用い、LbL 法によるピラー半径制御能の評価を行った。また、ピラー半径を制御したモールドからの NIL 技術による構造転写も検討した。この手法は、NIL 以外のナノ構造作製法への適用も期待できる。そこで、制御したモールドへの酸化チタンの堆積で作製される酸化チタン製 2D-PhC 共振器や、金属の堆積で作製される金属ナノ構造体の作製も試み、それらの光学特性について議論した。

第 6 章では、プリンテッド 2D-PhC 共振器を用いた光学センサーの新たな応用展開について述べた。酸化チタンの光触媒能は有害な有機分子の分解に有用であることが知られているが、その分解反応のモニタリングには UV-vis 分光光度計や質量分析法等の大型な装置を用いることが一般的である。そこで本章では、第 5 章で用いた酸化チタン堆

積技術で作製される酸化チタン製 2D-PhC 共振器を、光学センシングと光触媒の 2 つの機能を有する光学デバイスとして提案した。本デバイスは 630 nm 付近に共振波長を有するため、この波長での光吸収増幅を利用した光学センシングが期待できる。また堆積させた酸化チタンへの UV 照射で、有機分子の分解も期待される。本章ではセンシング対象物質として、殺菌剤や工業用染料として利用され、有害物質に指定されているマラカイトグリーンを用い、その検出と光触媒作用に基づく分解能力を検証した。

第 7 章では、本研究により得られた知見を総括した。

## 参考文献

- (1) Ohtaka, K. Energy Band of Photons and Low-Energy Photon Diffraction. *Phys. Rev. B* **1979**, *19* (10), 5057–5067.
- (2) Yablonovitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. B* **1987**, *58* (20), 2059–2062.
- (3) John, S. Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (23), 2486–2489.
- (4) Yablonovich, E. Photonic Band-Gap Structures. *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10* (2), 283–295.
- (5) Noda, S.; Tomoda, K.; Yamamoto, N.; Chutinan, A. Full Three-Dimensional Photonic Bandgap Crystals at Near-Infrared Wavelengths. *Science* **2000**, *289* (5479), 604–606.
- (6) Akahane, Y.; Asano, T.; Song, B. S.; Noda, S. Investigation of High- $Q$  Channel Drop Filters Using Donor-Type Defects in Two-Dimensional Photonic Crystal Slabs. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *83* (8), 1512–1514.
- (7) Baba, T.; Fukaya, N.; Yonekura, J. Observation of Light Propagation in Photonic Crystal Optical Waveguides with Bends. *Electron. Lett.* **1999**, *35* (8), 645–655.
- (8) Notomi, M.; Kuramochi, E.; Taniyama, H. Ultrahigh- $Q$  Nanocavity with 1D Photonic Gap.

- Opt. Express* **2008**, *16* (15), 11095–11102.
- (9) Deotare, P. B.; Mccutcheon, M. W.; Frank, I. W.; Khan, M.; Lončar, M. High Quality Factor Photonic Crystal Nanobeam Cavities. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (12), 121106.
  - (10) Akahane, Y.; Asano, T.; Song, B. S.; Noda, S. High- $Q$  Photonic Nanocavity in a Two-Dimensional Photonic Crystal. *Nature* **2003**, *425* (6961), 944–947.
  - (11) Asano, T.; Song, B. S.; Akahane, Y.; Noda, S. Ultrahigh- $Q$  Nanocavities in Two-Dimensional Photonic Crystal Slabs. *IEEE j. sel. top. quantum electron.* **2006**, *12* (6), 1123–1134.
  - (12) Robinson, S.; Nakkeeran, R. **2013**. Photonic Crystal Ring Resonator Based Optical Filters. In Passaro, M. N. V. (Edt) *Advances in Photonic Crystals*. IntechOpen, Chapter 1.
  - (13) Ellis, B.; Mayer, M. A.; Shambat, G.; Sarmiento, T.; Harris, J.; Haller, E. E.; Vučković, J. Ultralow-Threshold Electrically Pumped Quantum-Dot Photonic-Crystal Nanocavity Laser. *Nat. Photonics* **2011**, *5* (5), 297–300.
  - (14) Takahashi, Y.; Inui, Y.; Chihara, M.; Asano, T.; Terawaki, R.; Noda, S. A Micrometre-Scale Raman Silicon Laser with a Microwatt Threshold. *Nature* **2013**, *498* (7455), 470–474.
  - (15) Ota, Y.; Watanabe, K.; Iwamoto, S.; Arakawa, Y. Nanocavity-Based Self-Frequency Conversion Laser. *Opt. Express* **2013**, *21* (17), 19778-19789.
  - (16) Takahashi, Y.; Asano, T.; Yamashita, D.; Noda, S. Ultra-Compact 32-Channel Drop Filter with 100 GHz Spacing. *Opt. Express* **2014**, *22* (4), 2690–2692.
  - (17) Song, B. S.; Asano, T.; Noda, S. Heterostructures in Two-Dimensional Photonic-Crystal Slabs and Their Application to Nanocavities. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2007**, *40* (9), 2629–2634.
  - (18) Kuramochi, E.; Notomi, M.; Mitsugi, S.; Shinya, A.; Tanabe, T.; Watanabe, T. Ultrahigh-

- Q* Photonic Crystal Nanocavities Realized by the Local Width Modulation of a Line Defect. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (4), 041112.
- (19) Nakamura, T.; Takahashi, Y.; Tanaka, Y.; Asano, T.; Noda, S. Improvement in the Quality Factors for Photonic Crystal Nanocavities via Visualization of the Leaky Components. *Opt. Express* **2016**, *24* (9), 9541–9549.
- (20) Maeno, K.; Takahashi, Y.; Nakamura, T.; Asano, T.; Noda, S. Analysis of High-*Q* Photonic Crystal L3 Nanocavities Designed by Visualization of the Leaky Components. *Opt. Express* **2017**, *25* (1), 367–376.
- (21) Noda, S.; Kitamura, K.; Okino, T.; Yasuda, D.; Tanaka, Y. Photonic-Crystal Surface-Emitting Lasers: Review and Introduction of Modulated-Photonic Crystals. *J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2017**, *23* (6), 4900107.
- (22) Hachuda, S.; Otsuka, S.; Kita, S.; Isono, T.; Narimatsu, M.; Watanabe, K.; Goshima, Y.; Baba, T. Selective Detection of Sub-Atto-Molar Streptavidin in  $10^{-13}$ -Fold Impure Sample Using Photonic Crystal Nanolaser Sensors. *Opt. Express* **2013**, *21* (10), 12815-12821.
- (23) Dorfner, D.; Zabel, T.; Hürlimann, T.; Hauke, N.; Frandsen, L.; Rant, U.; Abstreiter, G.; Finley, J. Photonic Crystal Nanostructures for Optical Biosensing Applications. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *24* (12), 3688–3692.
- (24) Pal, S.; Yadav, A. R.; Lifson, M. A.; Baker, J. E.; Fauchet, P. M.; Miller, B. L. Selective Virus Detection in Complex Sample Matrices with Photonic Crystal Optical Cavities. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *44* (1), 229–234.
- (25) Sünner, T.; Stichel, T.; Kwon, S.-H.; Schlereth, T. W.; Höfling, S.; Kamp, M.; Forchel, A. Photonic Crystal Cavity Based Gas Sensor. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (26), 261112.
- (26) Endo, T.; Ozawa, S.; Okuda, N.; Yanagida, Y.; Tanaka, S.; Hatsuzawa, T. Reflectometric Detection of Influenza Virus in Human Saliva Using Nanoimprint Lithography-Based

- Flexible Two-Dimensional Photonic Crystal Biosensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *148* (1), 269–276.
- (27) Hashimoto, W.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H. Development of Novel Protease Assay Device Using a Nanoimprinted Two-Dimensional Photonic Crystal. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (11), 1728–1730.
- (28) Aono, K.; Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Development of Optical Biosensor Based on Photonic Crystal Made of TiO<sub>2</sub> Using Liquid Phase Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (8), 08RE01.
- (29) Gopinath, A.; Miyazono, E.; Faraon, A.; Rothmund, P. W. K. Engineering and Mapping Nanocavity Emission via Precision Placement of DNA Origami. *Nature* **2016**, *535* (7612), 401–405.
- (30) Pisanello, F.; Martiradonna, L.; Pompa, P. P.; Stomeo, T.; Quattieri, A.; Vecchio, G.; Sabella, S.; De Vittorio, M. Parallel and High Sensitive Photonic Crystal Cavity Assisted Read-out for DNA-Chips. *Microelectron. Eng.* **2010**, *87* (5–8), 747–749.
- (31) Aki, S.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Development of a Polymer/TiO<sub>2</sub> hybrid Two-Dimensional Photonic Crystal for Highly Sensitive Fluorescence-Based Ion Sensing Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *269* (15), 257–263.
- (32) Lin, V. S.-Y.; Motesharei, K.; Dancil, K.-P. S.; Sailor, M. J.; Ghadiri, M. R. A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor. *Science* **1997**, *278* (31), 840–843.
- (33) Masuda, H.; Yada, K.; Osaka, A. Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 1340–1342.
- (34) Masuda, H.; Ohya, M.; Asoh, H.; Nakao, M.; Nohtomi, M.; Tamamura, T. Photonic Crystal Using Anodic Porous Alumina. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 1403–1405.



- (35) Barth, M.; Kouba, J.; Stingl, J.; Löchel, B.; Benson, O. Modification of Visible Spontaneous Emission with Silicon Nitride Photonic Crystal Nanocavities. *Opt. Express* **2007**, *15* (25), 17231.
- (36) Cunningham, B.; Li, P.; Lin, B.; Pepper, J. Colorimetric Resonant Reflection as a Direct Biochemical Assay Technique. *Sens. Actuators B Chem.* **2002**, *81*, 316–328.
- (37) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. Nanoimprint Lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, *14* (6), 4129–4133.
- (38) Aki, S.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H. Plasticized Poly(Vinyl Chloride)-Based Photonic Crystal for Ion Sensing. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (24), 11986–11991.

## 第2章 光漏れ成分の可視化手法により最適化した高 $Q$ 値

### L3 ナノ共振器の光学特性評価

#### 2-1 緒言

2D-PhC 中で実現されるナノ共振器は、高い共振器性能  $Q$ (Quality factor)値を光学波長程度の非常に小さなサイズで実現できることが知られており、<sup>1-5</sup> 波長フィルター<sup>6,7</sup> やバイオセンサー、<sup>8-9</sup> 光パルス通信デバイス、<sup>10-13</sup> 共振器-量子デバイス、<sup>14-16</sup> 低閾値レーザー<sup>17-19</sup> 等、ナノ光学現象を利用する様々な分野で関心を集めている。共振器  $Q$  値が高いほど共振スペクトルは狭帯域化し、共振器内に強く光が閉じ込められて強い光-物質相互作用が誘起されるため、 $Q$  値の向上はこれらの応用研究における波長分解能やセンサー感度、動作閾値等の基本的なデバイス性能の向上に直結する。

2D-PhC ナノ共振器は、これまでにいくつかの基本構造が提案・報告されているが、中でも L3 共振器は最も研究が進められている構造の一つである。<sup>20-21</sup> L3 共振器とは、連続する 3 個のホールを充填した構造欠陥を、2D-PhC 内に形成して実現される共振器構造であり(Figure 2-1)、直線欠陥導入で実現される光導波路との組み合わせも容易である。<sup>20-22</sup> また、共振器付近のホール位置のわずかな補正で容易に  $Q$  値を制御できることも確認されているため、<sup>2,22</sup> 広い研究分野での利用も進められている。一方これまで報告されてきた L3 共振器の最高  $Q$  値は百万程度であり、これが L3 共振器の応用範囲を狭める要因となっていた。近年、この  $Q$  値の限界を克服するいくつかの手法が提案され、設計上の  $Q$  値として数百万、実験  $Q$  値として百万以上のものが報告され始めている。<sup>23-25</sup> つい最近、我々の研究グループでも新たな 2D-PhC ナノ共振器の  $Q$  値向上手法である光漏れ成分の可視化手法を開発し、その有用性を光学シミュレーションにより実証した。<sup>26</sup> この手法は以下の 4 つの共振器構造最適化手順から構成されている。手順 1) 2D-PhC ナノ共振器の共振モードにおける電界分布を光学シミュレーション(3次元有限

領域差分法)により計算する。手順 2) 得られた電界分布をフーリエ変換し、共振モードを波数分布に変換する。これにより、全反射により共振器内部に閉じ込められる波数成分と光漏れを引き起こす波数成分を分離できる。手順 3) 光漏れ成分のみを逆フーリエ変換し、電界分布に再変換する。これにより光漏れ成分を可視化でき、光漏れを引き起こす原因となる、補正すべきホール位置を特定できる。手順 4) 特定したホールの位置を  $Q$  値が最大となるように補正する。この 4 段階の最適化手順を L3 共振器に複数回適用すると、理論  $Q$  値( $Q_{\text{design}}$ )を数百万まで向上できることが明らかとなった。<sup>26</sup> 本章では、この手法による L3 共振器の  $Q$  値向上を実験的に検証することを目指した。

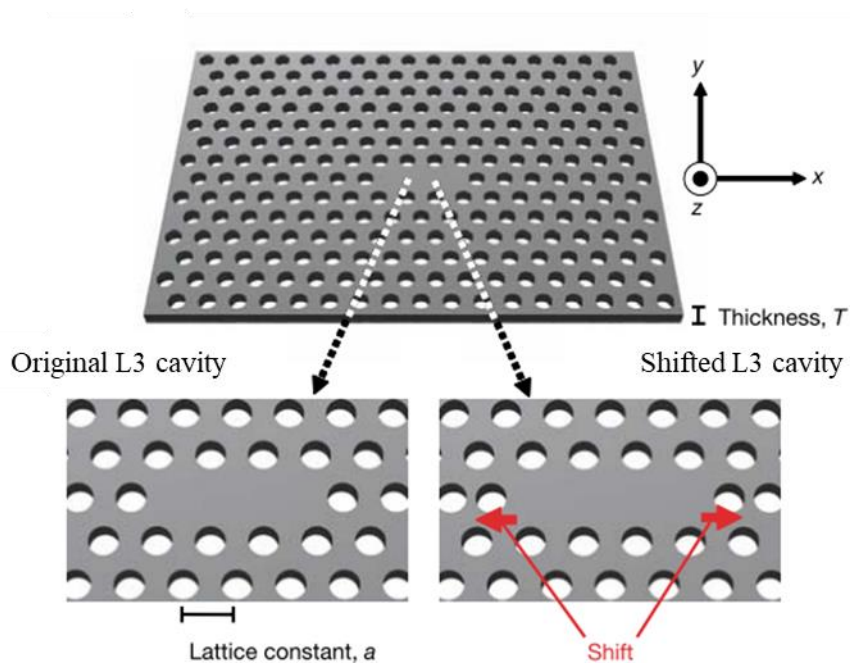


Figure 2-1 本研究で主に扱う L3 共振器の基本構造。<sup>2</sup> 連続する 3 個のホールの充填で実現され、ホール位置の補正による  $Q$  値向上が報告されている。

## 2-2 共振器構造と $Q_{\text{design}}$

Figure 2-2 (a)には測定サンプルの概略図を示した。2D-PhC の基本構造は三角格子のホールアレイ構造であり、格子定数  $a$  及びスラブ厚み  $t$  はそれぞれ  $a = 410 \text{ nm}$ 、 $t = 217 \text{ nm}$  である。本実験では、 $r = 105, 110, 115 \text{ nm}$  の異なるホール半径を有するサンプルを用

い、L3 共振器の近傍には、共振器に比べて幅を 8% 拡張した励起用光導波路構造を形成した。共振器と導波路間の距離  $Dis$  は、導波路内伝搬光のエバネッセント波の共振器への結合効率を制御するため、サンプル間で異なる値となるよう設計されている。Figure 2-1 (b) は最適化された L3 共振器構造の詳細を示している。ここで、黒色の破線は補正前の、赤丸は補正後のホール位置を表している。赤丸内部の数字は最適化サイクル数を表しており、矢印はホール位置の補正方向を示している。本研究では最大 8 サイクルまでの最適化を行い、各サイクルでの  $Q$  値向上を実験的に評価した。構造最適化の詳細については、参考文献(26)で述べられている。各サイクルでのホール補正值(Shift magnitude)、 $Q_{design}$  値、共振波長( $\lambda_0$ )は Table 1 にまとめた。ホール位置補正值は格子定数  $a$  により規格化された値とした。また便宜上、補正前の L3 共振器は 0 サイクルとした。Table 1 に示してある通り、 $r = 110 \text{ nm}$  における  $Q_{design}$  値は最適化サイクルの進行に伴う単調増加が確認できる。その正確な数値は先行研究(26)と微妙に異なるが、これは設定パラメータの違いによるものだと考えられる。これらの設計に基づき、各最適化サイクルの L3 共振器を同一の Si 基板上に作製した。その作製には、電子線描画及びドライエッチングを用いた既報の作製プロセスを用いた。<sup>4, 15, 19</sup> また L3 共振器の比較対象として、非常に高い  $Q_{design}$  値を示すマルチヘテロ共振器(Figure 2-1 (b))も同時に作製した。マルチヘテロ共振器は、17 個のホール構造を充填して直線状の欠陥構造を形成した後、共振器の長さ方向への 3 nm ずつの格子定数増加で実現される。更に共振器付近の 8 つのホールについては、光漏れ成分の可視化手法によって位置最適化を行った。<sup>5</sup> この共振器は、格子定数の調整で形成される直線欠陥内伝搬モードのモードギャップの利用で、1 千万以上の高  $Q_{design}$  値を達成できることが報告されている。<sup>3, 5</sup>

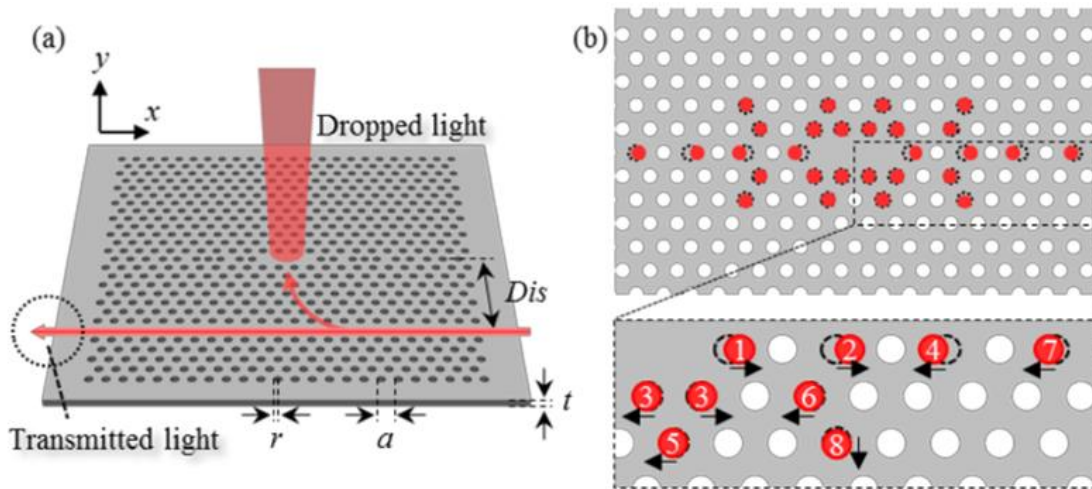


Figure 2-2. (a) 測定用サンプル構造。2D-PhC 内部に L3 共振器と共振器励起用の導波路構造を形成し、共振器から垂直方向への出射光及び導波路からの透過光を評価する。(b) L3 共振器の補正後構造。赤丸は補正後のホール位置を示しており、内部の数値は最適化サイクル数を示している。

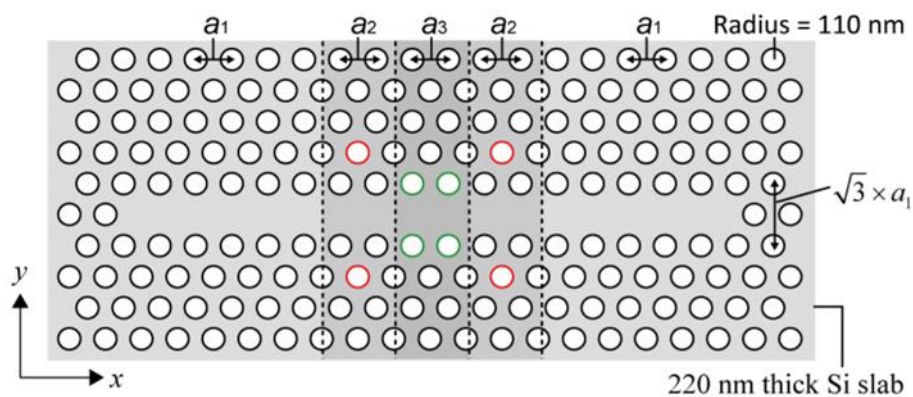


Figure 2-3. L3 共振器の比較対象として作製するマルチヘテロ共振器構造。<sup>5</sup> 連続する 17 個のホールを充填し、格子定数の数 nm ずつの補正で、1 千万以上の  $Q_{\text{design}}$  値が実現される。格子定数の補正量を  $\Delta a > 0$  としたとき、図中の格子定数はそれぞれ  $a_2 = a_1 + \Delta a$ 、 $a_3 = a_1 + 2\Delta a$  である。

**Table 2-1. 各最適化サイクルにおけるホール位置補正值、 $Q_{\text{design}}$  値、共振波長**

Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Shift magnitude (a)	–	0.2	0.23	0.015 (outer) 0.005 (inner)	0.23	0.015	0.02	0.09	0.01
$Q_{\text{design}} (\times 10^6)$	0.006	0.13	0.25	0.48	0.96	1.6	3.1	3.6	4.2
$\lambda_0$ (nm)	1550.9	1564.3	1564.5	1565.8	1565.7	1565.2	1565.0	1565.0	1565.0

\*設計ホール半径は  $r = 110 \text{ nm}$  とし、補正前の L3 共振器は 0 サイクルとして表記した。

## 2-3 実験手法

### 2-3-1 スペクトル解析による共振器特性評価

各最適化サイクルでの実験的な  $Q$  値( $Q_{\text{exp}}$ )を評価するため、共振器からの出射光と導波路からの透過光のスペクトル解析を行った。チューナブルレーザー光源からの光を対物レンズにより励起用導波路に導入し、波長を走査した際の共振器からの出射光及び導波路からの透過光をフォトディテクターにより計測した。全てのスペクトル測定は室温大気下で行い、照射光波長は高分解能波長計で測定した。使用した光学系の詳細は Figure 2-4 に示した。<sup>27</sup> 得られたスペクトルと  $Q_{\text{exp}}$  値の関係は、一般的に以下の式で表される。<sup>28</sup>

$$Q_{\text{exp}} = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda_{\text{FWHM}}\sqrt{T_0}} \quad (2-1)$$

ここで、 $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$  は共振スペクトルの半値全幅(full width of half maximum: FWHM)、 $T_0$  は共振波長における透過率である。各サイクルの $\lambda_0$  及び $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$  は出射光スペクトルのローレンツ関数フィッティングにより求められ、0-7 サイクルまでの  $Q_{\text{exp}}$  値を式(2-1)に基づいて算出した。

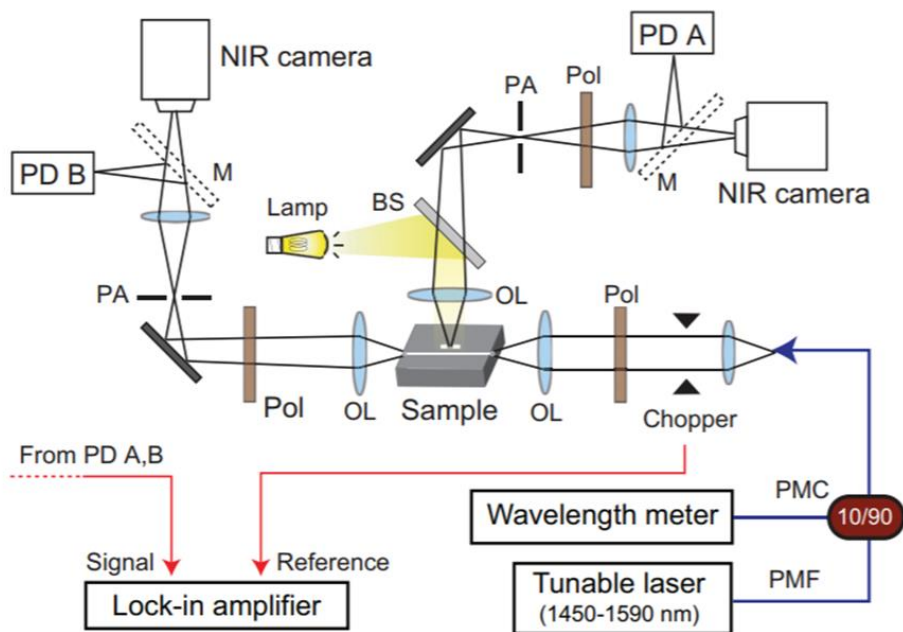


Figure 2-4. スペクトル解析用光学系概略図。<sup>27</sup> PMF は偏光保持ファイバー(polarization maintaining fiber)、PMC は偏光保持カップラ(polarization maintaining coupler)、Pol は偏光板(polarizer)、OL は対物レンズ(objective lens)、BS はビームスプリッタ(bean splitter)、M はフリップマウントに固定したミラー(mirror)、PA はピンホール(pinhole aperture)、PD は InGaAs フォトダイオード(photodiode)、NIR camera は InGaAs 近赤外カメラをそれぞれ表している。

### 2-3-2 出射光寿命測定による共振器特性評価

出射光スペクトルの共振波長は材料物性に依存するため、サンプル温度の揺らぎにもある程度の影響を受ける。温度による共振波長の変化量は 0.01 K 当たり 0.8 pm 程度であるため、半値幅が 1 pm を下回る高  $Q$  値共振器では、その影響は無視できなくなる。更に高  $Q$  値共振器では、共振ピーク形状が非対称になる現象(Fano 効果)も観察される。<sup>29</sup> そこで、最も高い  $Q_{\text{exp}}$  値が期待される 8 サイクル目の共振器サンプルについては、光子寿命測定による性能評価を適用した。この手法は、共振器内に導入された光減衰過程の出射光強度変化による計測で、共振器性能を直接計測する技術である。 $Q_{\text{exp}}$  値は共振

角周波数 $\omega_0$ と光子寿命 $\tau$ 、及び透過率 $T_0$ より以下のように表現される。

$$Q_{\text{exp}} = \frac{\omega_0 \tau}{\sqrt{T_0}} \quad (2-2)$$

共振周波数及び透過率はスペクトル解析結果を元に算出した値を用いた。光子寿命測定も室温大気下で行い、共振器に 5 ns の矩形パルス波を導入した際の出射光強度を、光電子増倍管を用いて測定した。光子寿命測定には既報論文(5), (30)に記載されている光学系(Figure 2-5)を用いた。

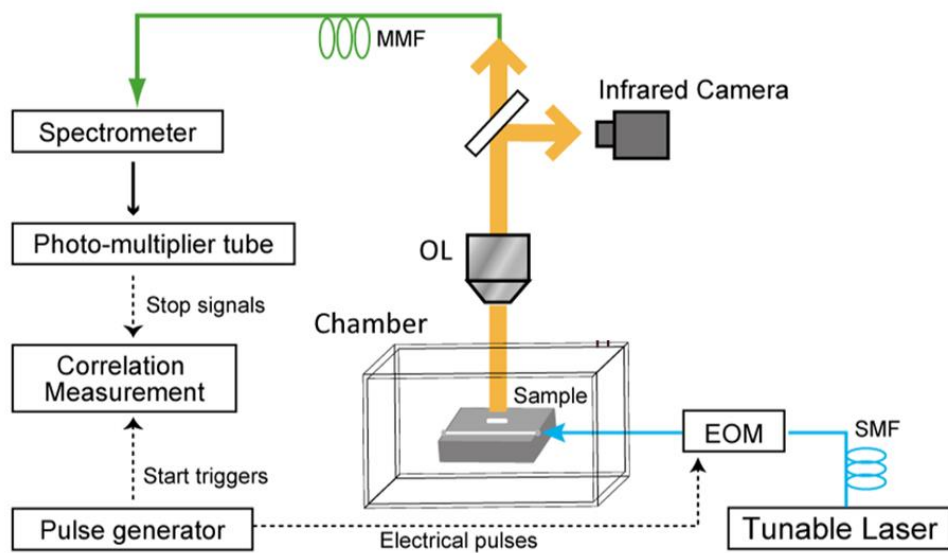


Figure 2-5. 光子寿命測定用光学系概略図(文献(5)一部改変)。SMF はシングルモードファイバ(single mode fiber)、MMF はマルチモードファイバ(multi mode fiber)、EOM は電気光学変調器 (electro-optical modulator)、OL は対物レンズ(objective lens)を表している。EOM により矩形パルスに変調された励起光をサンプルに導入し、出射光強度の減衰挙動を解析する。



## 2-4 実験結果

### 2-4-1 ホール半径 $r = 110 \text{ nm}$ での共振器性能評価

ホール半径  $r = 110 \text{ nm}$  サンプルの各最適化サイクルでの、出射光スペクトル(黒丸)及び透過光スペクトル(赤実線)を Figure 2-6 にまとめた。図中の黒実線はローレンツ関数によるフィッティング曲線である。0 サイクルでの出射スペクトルピーク形状(Figure 2-6 (a))は左右非対称となった。これは同図の透過光スペクトルで観察される Fabry-Perot 干渉による励起光強度の揺らぎが原因だと考えられる。そこで出射光スペクトルを透過光スペクトルで割って励起光強度の規格化を行い、本質的な共振スペクトルに相当する青実線のピーク形状を得た。

また 8 サイクルでの寿命測定結果を Figure 2-7 に示す。図中の黒丸は共振器からの出射光強度を示しており、赤実線は出射光の減衰直線を示している。減衰直線の傾きから、この共振器内での光子寿命は  $\tau = 1.15 \text{ ns}$  であることが分かった。

以上の実験から得られた 9 種類の L3 共振器(0-8 サイクル)の特性データを Table 2-2 にまとめた。共振波長は 0 サイクルから 1 サイクルで大きく変化し(14 nm)、その後はほぼ一定の値となった。この傾向は Table 1-2 で示した計算結果とよく一致している。また、最適化サイクルの進行に伴う  $Q_{\text{exp}}$  値の単調増加も確認され、100 万を大幅に超える最高  $Q_{\text{exp}}$  値 210 万が達成された。これは既報の L3 共振器としても最高の値であり、<sup>25</sup> 光漏れ成分の可視化手法の有用性が実験的に証明された。

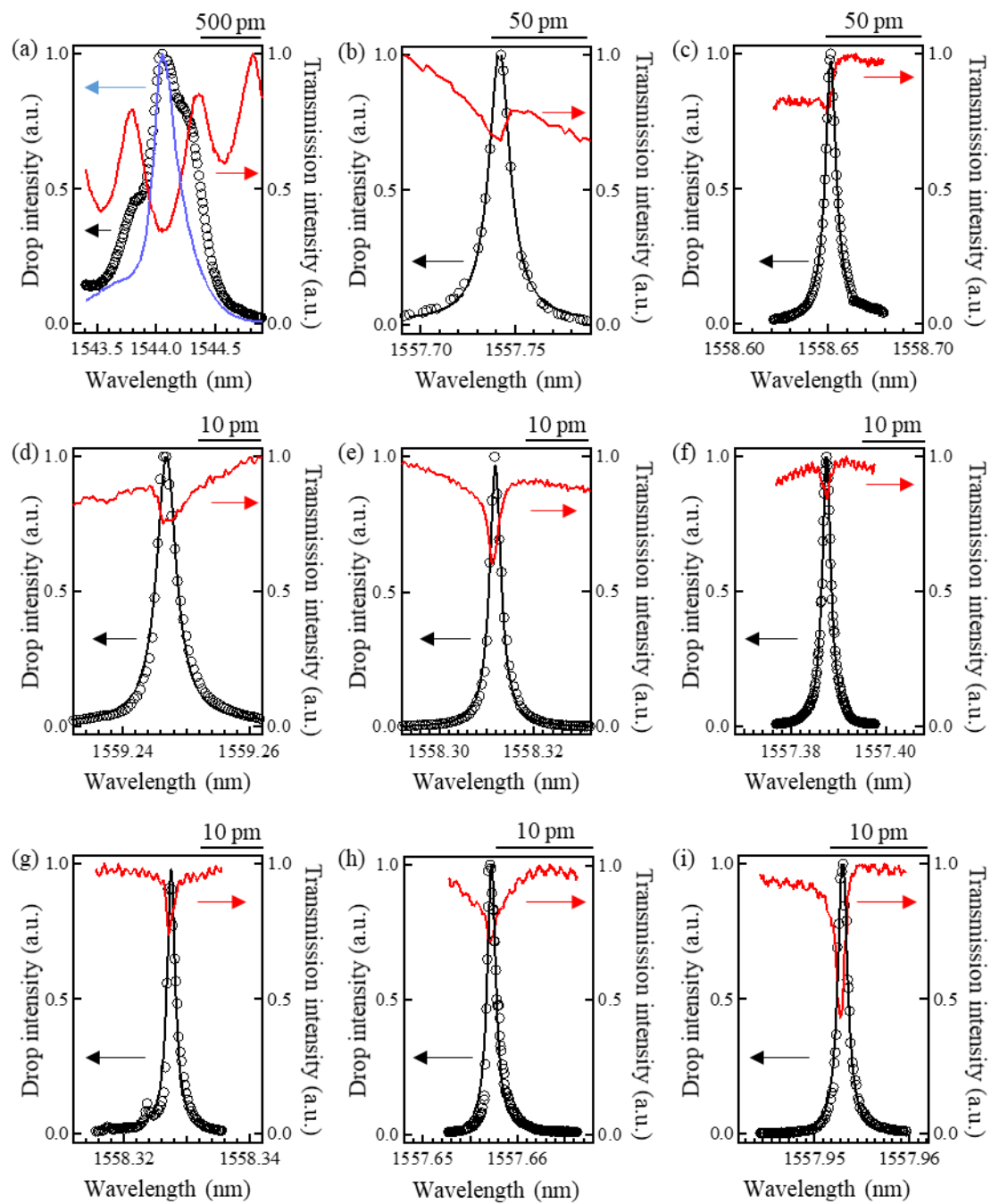


Figure 2-6. (a)-(i) 0-8 サイクルでの出射光(Dropped light)スペクトル(黒丸)、及び透過光スペクトル(赤実線)。黒実線はローレンツ関数によるフィッティング曲線を表している。(a)の青実線は出射光スペクトルを透過光スペクトルで割った値を示している。

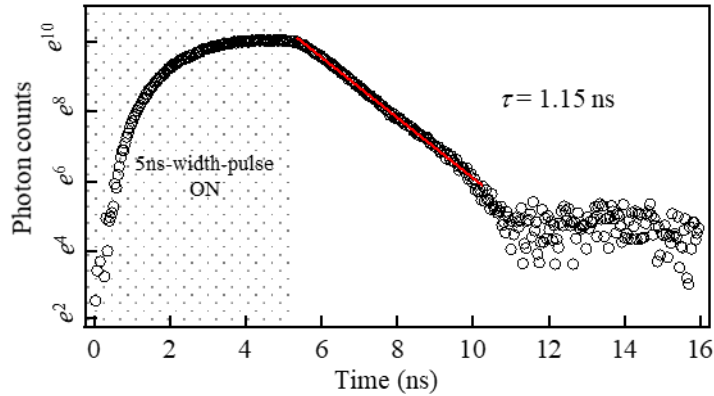


Figure 2-7. 5 ns 矩形パルス光を導入した際の出射光強度の経時変化。網掛け領域はパルス光照射時間を表しており、赤実線はパルス光照射後の出射光減衰直線を表している。

Table 2-2. 各サイクルでの L3 共振器特性データ

Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	MH
$\lambda_0$ (nm)	1544.1	1557.7	1558.7	1559.3	1558.3	1557.4	1558.3	1557.7	1558.0	1576.5
$\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$ (pm)	246	13.7	7.14	3.83	2.91	2.16	1.56	1.09	(1.15 ns)	(3.80 ns)
$T_0$	-	0.81	0.89	0.84	0.65	0.88	0.75	0.72	0.46	0.95
$\frac{Dis}{\sqrt{3}a}$	3.5	3.5	3.5	3.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4
$Q_{\text{exp}}$ ( $\times 10^6$ )	0.006	0.13	0.23	0.44	0.66	0.77	1.2	1.7	2.1	4.7
$Q_{\text{loss}}$ ( $\times 10^6$ )	-	-	-	-	2.1	1.5	2.0	3.2	4.2	5.1

\*共振波長:  $\lambda_0$ 、半値全幅:  $\Delta\lambda_{\text{FWHM}}$ 、共振波長における透過率:  $T_0$ 、共振器-導波路間距離:  $Dis$ 、及び  $Q_{\text{exp}}$  値をまとめた。8 サイクルでの L3 共振器、及びマルチヘテロ (Multi-hetero: MH) 共振器の  $Q_{\text{exp}}$  は寿命測定から算出された値である。

Figure 2-8 には各サイクルの共振波長における出射光の暗視野像を示した。観察には近赤外カメラを用いた。0 サイクルにおける単峰の出射形状、及び 1 サイクルにおける 2 つのサイドローブは既報の出射形状とよく一致した。<sup>7, 21</sup> これ以降のサイクルでは、

出射形状はおおよそ単峰となった。Figure 2-8 (d), (f)に見られる出射形状の分裂は実験的に再現性が低いことから、ホール半径や位置のばらつき等の偶発的な要因によるものだと考えられる。

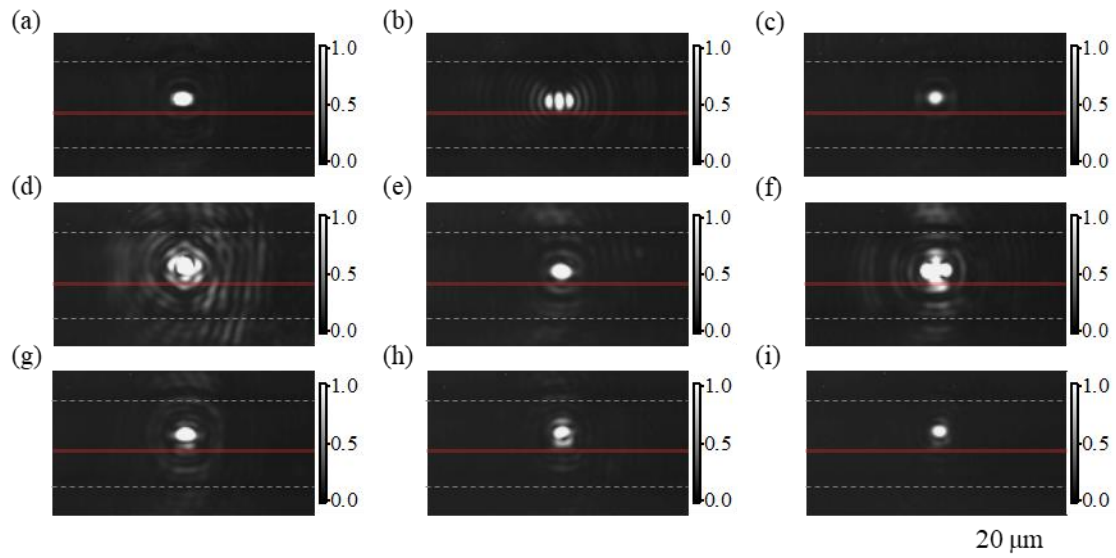


Figure 2-8. (a)-(i) 0 サイクルから 8 サイクルまでの出射光観察画像。赤色の領域は励起用導波路を示しており、波線の内側が 2D-PhC 領域である。

#### 2-4-2 $Q$ 値のホール半径依存性

本項では  $Q$  値のホール半径依存性に焦点を当てて検討を行った。実際のサンプル作製では、設計した構造の正確な作製は困難であり、作製精度として 1 nm(またはそれ以上)となることが予想される。この作製誤差は電子線描画や電子線レジストの現像、ドライエッチング等複数の作製プロセスに依存する。更に、作製した 2D-PhC のホール半径測定に利用した FE-SEM の測定精度が数 nm 程度であることも予想されるため、作製誤差を考慮した  $Q_{\text{exp}}$  値の推定には、 $Q$  値のホール半径依存性検証が重要となる。そこで本項では、3 種類のホール半径( $r = 105$ 、 $110$ 、 $115$  nm)を有する L3 共振器を作製し、その  $Q_{\text{exp}}$  値を各サイクルにおいて比較した。ただし L3 共振器の設計には、 $r = 110$  nm において最適化された Table 2-1 の条件を適用した。

各ホール半径、最適化サイクルでの  $Q_{\text{exp}}$  値を Figure 2-9 (a)にまとめた。この結果から、2 サイクルまでの  $Q_{\text{exp}}$  値はホール半径によらずおよそ一定の値となることが示された。一方、3 サイクルでは  $r = 115 \text{ nm}$  の  $Q_{\text{exp}}$  値が他の2つと比べて低い値を示し、それ以降のサイクルでこの  $Q_{\text{exp}}$  値の差は拡大し続け、8 サイクル目においても  $Q_{\text{exp}}$  値は 53 万程度に留まった。また、 $r = 105 \text{ nm}$  サンプルについても 6 サイクル以降  $Q_{\text{exp}}$  値に差が生じ始め、8 サイクルにおける  $Q_{\text{exp}}$  値は 114 万程度であった。これらの  $Q_{\text{exp}}$  値挙動は光学シミュレーションの結果(Figure 2-9 (b))にも一致することから、作製精度を加味した共振器設計において重要である。

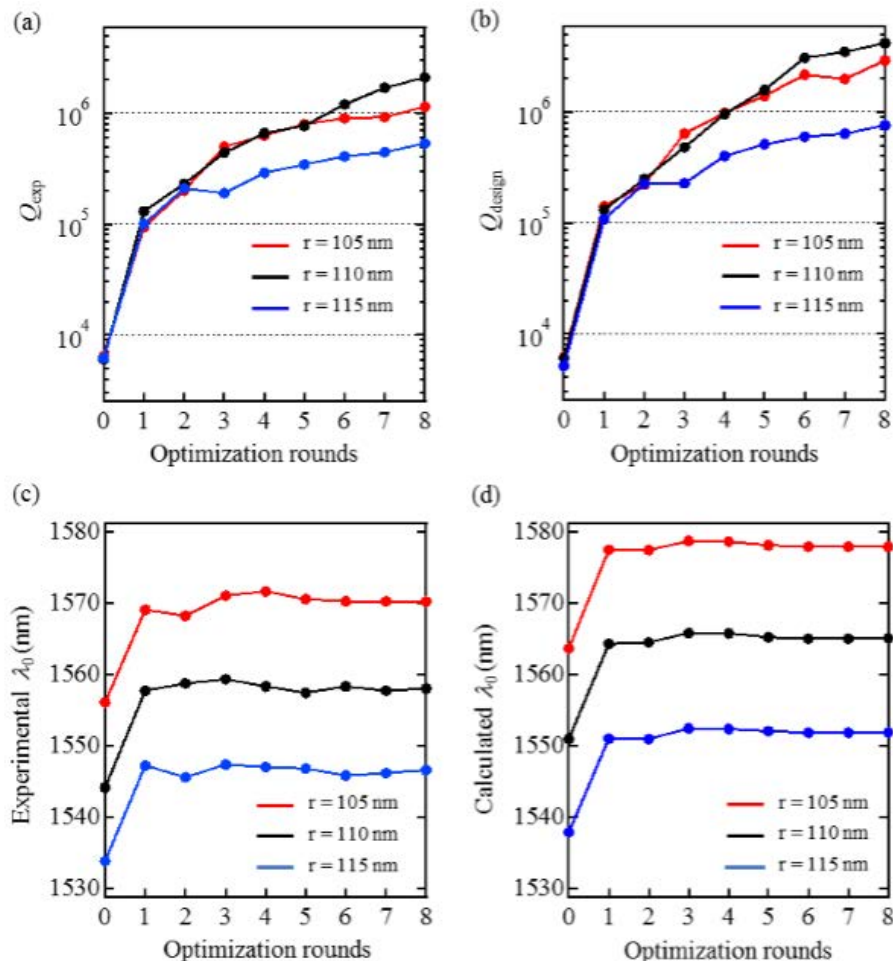


Figure 2-9 (a)  $Q_{\text{exp}}$  値、及び(b)  $Q_{\text{design}}$  値のホール半径依存。各ホール半径における(c)共振波長実測値、及び(d)共振波長計算値。赤点及び赤実線、黒点及び黒実線、青点及び青実線はそれぞれホール半径  $r = 105 \text{ nm}$ 、 $110 \text{ nm}$ 、 $115 \text{ nm}$  を示している。

Figure 2-9 (c)、(d)には各条件における共振波長の実測値及び計算値を示した。この結果から、共振波長についてはホール半径に依存せず、最適化サイクルに対しておおよそ同様の挙動を示すことが明らかとなった。実測と計算値のわずかな波長誤差は実サンプルと計算モデル間の半径誤差や屈折率誤差によるものだと考えられる。

## 2-5 考察

### 2-5-1 実測と計算の $Q$ 値誤差

実サンプルでは作製精度により生じる光ロス要因( $Q_{\text{loss}}$ )に由来して、 $Q_{\text{exp}}$  値と  $Q_{\text{design}}$  値の乖離が生じる。<sup>5,31-33</sup>  $Q$  値の逆数が系の光ロスを表すことから、これら 3 つの  $Q$  値の関係は以下の式で表される。

$$\frac{1}{Q_{\text{design}}} = \frac{1}{Q_{\text{exp}}} + \frac{1}{Q_{\text{loss}}} \quad (2-3)$$

そのため、 $1/Q_{\text{design}} \gg 1/Q_{\text{loss}}$  の時、 $Q_{\text{exp}}$  は  $Q_{\text{design}}$  とおおよそ同じ値を取る。 $r = 110 \text{ nm}$  サンプルについて、この傾向が 0-3 サイクル目まで確認された。一方 4-8 サイクルでは、実測と計算値の乖離が顕著となった。これらの最適化サイクルについて、(2-3)式より  $Q_{\text{loss}}$  値を算出した(Table 2)結果、その値は 150-420 万の間でばらつくことが確認された。同時に作製したマルチヘテロ共振器についても同様の計算、実験を行ったところ、400 万を超える  $Q_{\text{exp}}$  値が確認され、その平均値は 470 万程度であった。また、(2-3)式より  $Q_{\text{loss}}$  値は 510 万程度であることが明らかとなった(Table 2)。L3 共振器及びマルチヘテロ共振器は同一基板上に作製されており、その作製精度は同等であることが予想される。しかしながら、L3 共振器では  $Q_{\text{loss}}$  値が低く、そのばらつきも大きい。この結果は光漏れ成分の可視化手法により設計された L3 共振器が構造作製精度の影響を受けやすいことを示唆している。そこでここでは、過去の報告で実施されているホール半径に一定のばらつきを与えた光学シミュレーション手法を取り入れ、<sup>32</sup> 6-8 サイクルでの  $1/Q_{\text{loss}}$  値を評価した。計算では、すべてのホール位置及びホール半径に標準偏差 1 nm のランダムな

ばらつき(30通り)を与えて  $Q$  値計算を行った。算出された 6-8 サイクルの  $1/Q_{\text{loss}}$  値はそれぞれ  $8.91 \times 10^{-7}$ ,  $8.90 \times 10^{-7}$ , and  $8.88 \times 10^{-7}$  となり、各最適化サイクルで同程度の値となった。また、その標準偏差はそれぞれ  $4.26 \times 10^{-7}$ ,  $4.26 \times 10^{-7}$ ,  $4.19 \times 10^{-7}$  であった。一方マルチヘテロ共振器では、 $1/Q_{\text{loss}}$  値は  $6.91 \times 10^{-7}$  となり、その標準偏差は  $3.03 \times 10^{-7}$  であった。この値はいずれの L3 共振器よりも小さく、L3 共振器が構造作製誤差の影響を受けやすいことが示唆された。この点について、次項でより詳細に議論する。

### 2-5-2 作製誤差の $Q$ 値に与える影響

3 種類の半径  $r=105$ 、 $110$ 、 $115$  nm の  $Q_{\text{exp}}$  値、及び  $Q_{\text{design}}$  値を Table 3 にまとめた。ここで、 $r=115$  nm 及び  $r=105$  nm の  $Q_{\text{design}}$  値を  $r=110$  nm のもので規格化すると、0 サイクルではそれぞれ 0.91 及び 1.09、8 サイクルではそれぞれ 0.17 及び 0.51 となった。また同様のホール半径を有するマルチヘテロ共振器の  $Q_{\text{design}}$  値も Table 2-3 にまとめてある。<sup>3</sup> 一般的に、2D-PhC ナノ共振器の  $Q_{\text{design}}$  は半径の減少に伴って増加する。これは 2D-PhC スラブの有効屈折率がホール半径減少に伴って上昇するためである。この傾向はマルチヘテロ共振器の場合に確認され、最も小さい半径( $r=105$  nm)で最大の  $Q_{\text{design}}$  値を示した。一方 L3 共振器では、いくつかの最適化サイクルで  $r=105$  nm より  $r=110$  nm が大きな  $Q_{\text{design}}$  を示すことが確認された。これらの結果から、光漏れ成分の可視化手法により最適化した L3 共振器は作製誤差による影響を受けやすくなると結論付けた。同様の傾向はその他の構造最適化手法でも確認されている。<sup>23</sup> そのため、この傾向はホール位置補正に基づく  $Q$  値向上の一般的な性質であると予想される。

$Q_{\text{design}}$  値は 2D-PhC のスラブ厚み( $t$ )にも影響を受けることが知られている。 $r=110$  nm、0-3 サイクルにおいて、 $t=220$  nm での  $Q_{\text{design}}$  値で規格化した  $t=215$  nm の  $Q_{\text{design}}$  値は 0.98 であった。この値はマルチヘテロ共振器でも同様である。一方、8 サイクルでの規

格化  $Q_{\text{design}}$  値は 0.89 であった。Table 1 に示した補正值及び  $Q_{\text{design}}$  値は  $t=220$  nm で計算を行った結果であり、スラブ厚みの実測値は  $t=217$  nm であり設計より小さい値であった。加えて、既に述べたように、FE-SEM の空間解像度のため実測半径には数 nm の測定誤差が生じる可能性がある。これらが Table 2 に見られる低  $Q_{\text{loss}}$  値、及び大きなばらつき<sup>1</sup>の主要因であると考えられる。Figure 2-9 (a)、(b)より 8 サイクル目でも  $Q$  値の飽和は見られないことから、更なる最適化による  $Q$  値の向上も可能と考えられる。しかし、これまでの考察から、 $Q_{\text{exp}}$  向上には、実測に基づく設計パラメーターの修正が不可欠である。

**Table 3. 異なる半径における L3 共振器及びマルチヘテロ共振器の  $Q$  値**  
( $Q_{\text{exp}}$ : upper row,  $Q_{\text{design}}$ : lower row)

Cycle	0	1	2	3	4	5	6	7	8	MH
$Q(\times 10^6)$	0.006	0.09	0.20	0.50	0.63	0.80	0.90	0.92	1.1	–
$r=105$ nm	0.006	0.05	0.22	0.64	0.98	1.4	2.2	2.2	2.1	21.2
$Q(\times 10^6)$	0.006	0.13	0.23	0.44	0.66	0.77	1.2	1.7	2.1	–
$r=110$ nm	0.006	0.13	0.25	0.48	0.96	1.6	3.1	3.6	4.2	16.1
$Q(\times 10^6)$	0.006	0.10	0.21	0.19	0.29	0.34	0.41	0.45	0.53	–
$r=115$ nm	0.005	0.11	0.23	0.23	0.40	0.51	0.60	0.63	0.70	16.0

## 2-6 結言

本章では、光漏れ成分の可視化手法による 2D-PhC ナノ共振器の  $Q$  値向上の有効性を実験的に検証した。実験では同手法に基づいた L3 共振器に対する最大 8 サイクルの最適化で、 $Q_{\text{exp}}$  値を 6 千から 210 万まで向上させることに成功した。更に構造作製精度が  $Q$  値に及ぼす影響についても検討を行い、サイクルの進行で、構造作製精度の影響が顕著になることも明らかとなった。そのため、同手法を用いて安定的に実現できる L3 共振器の  $Q$  値は 100 万程度であると結論付けた。



## 参考文献

- (1) Noda, S.; Chutinan, A.; Imada, M. Trapping and Emission of Photons by a Single Defect in a Photonic Bandgap Structure. *Nature* **2000**, 407(6804), 608–610.
- (2) Akahane, Y.; Asano, T.; Song, B. S.; Noda, S. High- $Q$  Photonic Nanocavity in a Two-Dimensional Photonic Crystal. *Nature* **2003**, 425(6961), 944–947.
- (3) Song, B. S.; Noda, S.; Asano, T.; Akahane, Y. Ultrahigh- $Q$  Photonic Double-Heterostructure Nanocavity. *Nat. Mater.* **2005**, 4(3), 207–210.
- (4) Terawaki, R.; Takahashi, Y.; Chihara, M.; Inui, Y.; Noda, S. Ultrahigh- $Q$  Photonic Crystal Nanocavities in Wide Optical Telecommunication Bands. *Opt. Express* **2012**, 20(20), 22743–22752.
- (5) Sekoguchi, H.; Takahashi, Y.; Asano, T.; Noda, S. Photonic Crystal Nanocavity with a  $Q$ -Factor of  $\sim 9$  million. *Opt. Express* **2014**, 22(1), 916–924.
- (6) Takano, H.; Song, B. S.; Asano, T.; Noda, S. Highly Efficient Multi-Channel Drop Filter in a Two-Dimensional Hetero Photonic Crystal. *Opt. Express* **2009**, 14(8), 3491–3496.
- (7) Takahashi, Y.; Asano, T.; Yamashita, D.; Noda, S. Ultra-Compact 32-Channel Drop Filter with 100 GHz Spacing. *Opt. Express* **2014**, 22(4), 4692–4698.
- (8) Lu, T. W.; Lin, P. T.; Lin, K.; Sio, U.; Lee, P. T. Optical Sensing of Square Lattice Photonic Crystal Point-Shifted Nanocavity for Protein Adsorption Detection. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96(21), 213702.
- (9) Kita, S.; Otsuka, S.; Hachuda, S.; Endo, T.; Imadi, Y.; Nishijima, Y.; Misawa, H.; Baba T. Photonic Crystal Nanolaser Biosensors. *IEICE Trans. Electron.* **2012**, 95C (2), 188–198.
- (10) Tanaka, Y.; Upham, J.; Nagashima, T.; Sugiya, T.; Asano, T.; Noda, S. Dynamic Control of the  $Q$  Factor in a Photonic Crystal Nanocavity. *Nat. Mater.* **2007**, 6(11), 862–865.
- (11) Upham, J.; Tanaka, Y.; Kawamoto, Y.; Sato, Y.; Nakamura, T.; Song, B. S.; Asano, T.;

- Noda, S. Time-Resolved Catch and Release of an Optical Pulse from a Dynamic Photonic Crystal Nanocavity. *Opt. Express* **2011**, 19(23), 23377–23385.
- (12) Sato, Y.; Tanaka, Y.; Upham, J.; Takahashi, Y.; Asano, T.; Noda, S. Strong Coupling between Distant Photonic Nanocavities and its Dynamic Control. *Nat. Photonics* **2011**, 6(1), 56–61.
- (13) Kuramochi, E.; Nozaki, K.; Shinya, A.; Takeda, K.; Sato, T.; Matsuo, S.; Taniyama, H.; Sumikura, H.; Notomi M. Large-Scale Integration of Wavelength-Addressable All-Optical Memories on a Photonic Crystal Chip. *Nat. Photonics* **2014**, 8(6), 474–481.
- (14) Yoshie, T.; Scherer, A.; Hendrickson, J.; Khitrova, G.; Gibbs, H. M.; Rupper, G.; Ell, C.; Shchekin, O. B.; Deppe, D. G. Vacuum Rabi Splitting with a Single Quantum Dot in a Photonic Crystal Nanocavity. *Nature* **2004**, 432(7014), 200–203.
- (15) Hennessy, K.; Badolato, A.; Winger, M.; Gerace, D.; Atatüre, M.; Gulde, S.; Fält, S.; Hu, E. L.; Imamoglu, A. Quantum Nature of a Strongly Coupled Single Quantum Dot-Cavity System. *Nature* **2007**, 445(7130), 896–899.
- (16) Ota, Y.; Shirane, M.; Nomura, M.; Kumagai, N.; Ishida, S.; Iwamoto, S.; Yorozu, S.; Arakawa, Y. Vacuum Rabi Splitting with a Single Quantum Dot Embedded in a H1 Photonic Crystal Nanocavity. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94(3), 033102.
- (17) Ellis, B.; Mayer, M. A.; Shambat, G.; Sarmiento, T.; Harris, J.; Haller, E. E.; Vučković, J. Ultralow-Threshold Electrically Pumped Quantum Dot Photonic-Crystal Nanocavity Laser. *Nat. Photonics* **2011**, 5(5), 297–300.
- (18) Ota, Y.; Watanabe, K.; Iwamoto, S.; Arakawa, Y. Nanocavity-Based Self-Frequency Conversion Laser. *Opt. Express* **2013**, 21(17), 19778–19789.
- (19) Takahashi, Y.; Inui, Y.; Chihara, M.; Asano, T.; Terawaki, R.; Noda, S. A Micrometre-Scale Raman Silicon Laser with a Microwatt Threshold. *Nature* **2013**, 498(7455), 470–

474.

- (20) Akahane, Y.; Mochizuki, M.; Asano, T.; Tanaka, Y.; Noda, S. Design of a channel drop filter by using a donor-type cavity with high-quality factor in a two-dimensional photonic crystal slab. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82(9), 1341–1343.
- (21) Akahane, Y.; Asano, T.; Song, B. S.; Noda, S. Investigation of high-Q channel drop filters using donor-type defects in two-dimensional photonic crystal slabs. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83(8), 1512–1514.
- (22) Akahane, Y.; Asano, T.; Takano, H.; Song, B. S.; Tanaka, Y.; Noda, S. Two-dimensional photonic-crystal-slab channel-drop filter with flat-top response. *Opt. Express* **2005**, 13(7), 2512–2530.
- (23) Minkov, M.; Savona, V. Automated optimization of photonic crystal slab cavities. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 5124.
- (24) Kuramochi, E.; Grossman, E.; Nozaki, K.; Takeda, K.; Shinya, A.; Taniyama, H.; Notomi, M. Systematic holeshifting of L-type nanocavity with an ultrahigh Q factor. *Opt. Lett.* **2014**, 39(19), 5780–5783.
- (25) Lai, Y.; Pirota, S.; Urbinati, G.; Gerace, D.; Minkov, M.; Savona, V.; Badolato, A.; Galli, M. Genetically designed L3 photonic crystal nanocavities with measured quality factor exceeding one million. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104(24), 241101.
- (26) Nakamura, T.; Takahashi, Y.; Tanaka, Y.; Asano, T.; Noda, S. Improvement in the quality factors for photonic crystal nanocavities via visualization of the leaky components. *Opt. Express* **2016**, 24(9), 9541–9549.
- (27) Takahashi, Y.; Inui, Y.; Chihara, M.; Asano, T.; Terawaki, R.; Noda, S. High-Q resonant modes in a photonic crystal heterostructure nanocavity and applicability to a Raman silicon laser. *Phys. Rev. B* **2013**, 88(23), 235313.

- (28) Chutinan, A.; Mochizuki, M.; Imada, M.; Noda, S. Surface-Emitting Channel Drop Filters Using Single Defects in Two-Dimensional Photonic Crystal Slabs. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79(17), 2690–2692.
- (29) Yu, Y.; Heuck, M.; Hu, H.; Xue, W.; Peucheret, C.; Chen, Y.; Oxenløwe, L. K.; Yvind, K.; Mørk, J. Fano Resonance Control in a Photonic Crystal Structure and its Application to Ultrafast Switching. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105(6), 061117.
- (30) Takahashi, Y.; Tanaka, Y.; Hagino, H.; Sugiya, T.; Sato, Y.; Asano, T.; Noda, S. Design and Demonstration of High-Q Photonic Heterostructure Nanocavities Suitable for Integration. *Opt. Express* **2009**, 17(20), 18093–18102.
- (31) Asano, T.; Song, B. S.; Noda, S. Analysis of the Experimental  $Q$  Factors ( $\sim 1$  million) of Photonic Crystal Nanocavities. *Opt. Express* **2006**, 14(5), 1996–2002.
- (32) Hagino, H.; Takahashi, Y.; Tanaka, Y.; Asano, T.; Noda, S. Effects of Fluctuation in Air Hole Radii and Positions on Optical Characteristics in Photonic Crystal Heterostructure Nanocavities. *Phys. Rev. B* **2009**, 79(8), 085112.
- (33) Taguchi, Y.; Takahashi, Y.; Sato, Y.; Asano, T.; Noda, S. Statistical Studies of Photonic Heterostructure Nanocavities with an Average  $Q$  Factor of Three Million. *Opt. Express* **2011**, 19(12), 11916–11921.

## 第3章 可視光検出用ポリマー製フォトリック結晶ナノ共振器

### センサーの設計・作製

#### 3-1 緒言

2D-PhC ナノ共振器のセンシング応用を考える上で、シンプルなセンシングプラットフォーム、例えば簡便な作製プロセス確立や、特定分子のシンプルなセンシング原理考案が必要とされる。従来主に研究が進められてきた半導体を基材とする 2D-PhC ナノ共振器は、優れた材料物性、高い作製精度に基づく高  $Q$  値、高感度なセンシングを実現してきた。その一方で、デバイス量産性や、センシングプローブの機能化の煩雑さ、測定のための複雑かつ高価な光学装置等に課題があると考えられる。

これらの課題に対して、ポリマー材料の光学素子への応用が試みられてきた。ナノ粒子の自己組織化、<sup>1</sup> NIL<sup>2,3</sup> 等の技術を利用すれば、フォトリック結晶<sup>4,5</sup> やマイクロリング共振器、<sup>6</sup> ディスク共振器<sup>7</sup> 等のマイクロ/ナノ光学デバイス構造を容易に作製できる。更に、センシングプローブとの高い反応性<sup>8-10</sup> や色素分子のドーピング、<sup>11,12</sup> 刺激応答性<sup>13-15</sup> 等のポリマー機能を利用した高機能光学センサーも報告されている。これらのデバイスは多くの場合光学的に透明なポリマー材料で実現されることから、可視光用の比較的安価な光学系で測定できる。<sup>13,16</sup> そのため、ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の実現は、シンプルなセンシングプラットフォーム構築のために有効な手段となる。しかしながら、ポリマー材料の屈折率(1.5-1.6 付近)は一般的な半導体材料に比べて低いため、材料-媒質間の屈折率差の担保が困難である。この物性的な差は、2D-PhC の基本的な光学特性である PBG の実現及びこれに基づく光共振において重大な課題となる。

そこで本章では、ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器実現のための構造設計と作製を試みた。作製には高精度な微細加工技術の一つである電子線描画法を用い、光学センシングのための基礎特性評価を行った。

## 3-2 実験手法

### 3-2-1 ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の設計

2D-PhC の基本構造は三角格子のホールレイ構造とした(Figure 3-1 (a))。PBG に対応する波長帯は基材屈折率  $n$  やホール半径  $r$ 、格子定数  $a$  等複数のパラメータで決定される。そこで本研究では、格子定数を  $a=300\text{ nm}$ 、基材屈折率を使用するポリマー材料(電子線レジスト: ZEP-520A)の  $n = 1.56$  に固定して、可視光領域(650 nm)に PBG を有するホール半径の解析を行った。解析には市販の光学シミュレーションソフトウェア(FDTD solutions, Lumerical Inc., Vancouver, Canada)を用い、2D-PhC 平面の 2 つの独立した方向ベクトル( $\Gamma$ -X、 $\Gamma$ -J)に可視光(650 nm)を照射した際の反射率を計算した。解析に用いた設計パラメータは Table 3-1 にまとめた。

次に 2D-PhC ナノ共振器の設計を行った。本研究ではポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の基礎特性評価のため、決定した 2D-PhC 構造のうち 1 つのホールを充填した最も基本的な共振器構造(Figure 3-1 (b))を用いた。光学シミュレーションでは、2D-PhC の端面から、 $\Gamma$ -X 方向より光を照射した際のナノ共振器付近の電界分布を解析した。

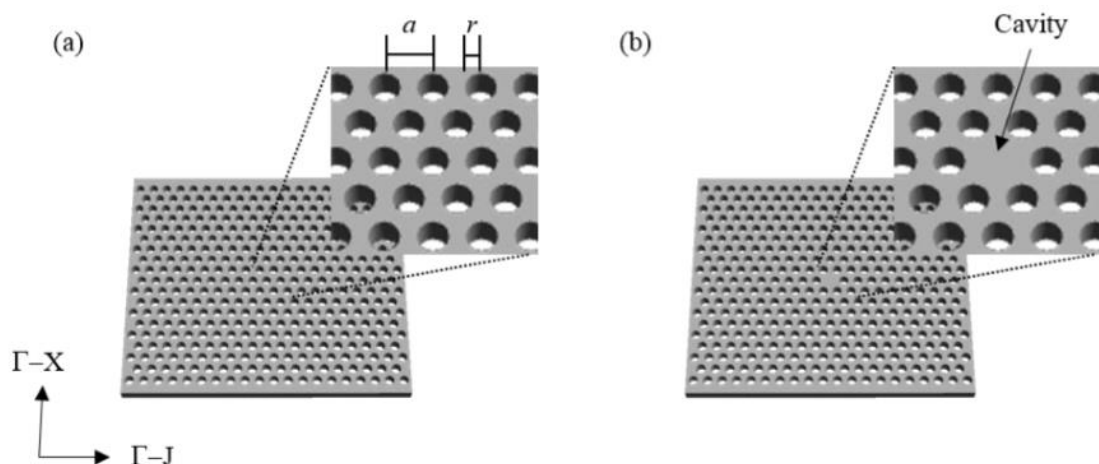


Figure 3-1. 2D-PhC の基本構造。(a) 共振器構造導入前。(b) 共振器構造導入後。

**Table 3-1. 光学シミュレーションに用いた設計パラメータ**

Configuration	Refractive index: $n$	Lattice constant: $a$	Air-hole radius: $r$
Triangular	1.56	300 nm	Varied

### 3-2-2 電子線描画法による構造作製

光学シミュレーションの設計に基づき、電子線描画法によるポリマー製 PhC ナノ共振器を作製した(Figure 3-2)。まず、使用する Si 基板の洗浄を行った。用いる基板をピラニア溶液(濃硫酸:30%過酸化水素 = 1:1)で 150°C、30 min 洗浄し、溶液を超純水に置換した後、エアブローアにより基板表面の液滴を除去した。次に、アセトンによる超音波洗浄を行い、超純水、2-プロパノールで溶液を置換した後、N<sub>2</sub> ブローアで乾燥させた。基板洗浄に使用した各試薬は和光純薬工業株式会社(Osaka, Japan)より購入したものを使用した。洗浄した基板にポジ型電子線レジストである ZEP-520A(ZEON Corp., Tokyo, Japan)を、スピンドーター(SPINCOATER 1H-D7, MIKASA corp., Tokyo, Japan)を用いて塗布した(3000 rpm、1 min)。この後、電子線描画装置(ELS-7500, Elionix, Tokyo, Japan)を用いて基板への電子線描画を行った。最後に、*o*-キシレン(和光純薬工業株式会社, Osaka, Japan)を用いて現像を行い、Si 基板上に 2D-PhC ナノ共振器を作製した。作製に使用した電子線描画条件は、加速電圧 50 kV、電流量 100 pA、露光時間 0.7-0.9  $\mu$ s であった。作製したサンプル構造(ホール半径、格子定数)は電界放出型電子顕微鏡(Field-emission scanning electron microscopy: FE-SEM; SU-8000, Hitachi High-Technologies corp.; Tokyo, Japan)を用いて評価した。

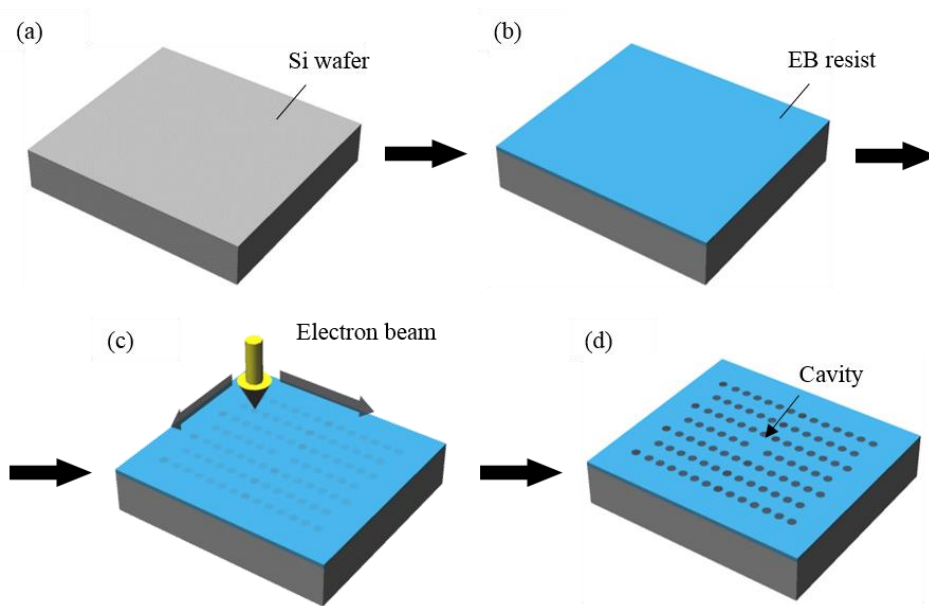


Figure 3-2. 電子線描画法によるポリマー製 2D-PhC ナノ共振器作製プロセス概略図。

(a) Si 基板をピラニア溶液、アセトン、超純水、2-プロパノールの順で洗浄する。(b) 電子線レジストをスピコートにより塗布する(3000 rpm、1 min)。(c) 電子線描画を行う。(d) *o*-キシレンを用いて現像を行う。

### 3-2-3 光学特性評価

作製した 2D-PhC ナノ共振器の構造端面からレーザー光(650 nm, 5 mW; Edmund Optics Inc., Barrington, USA)を照射して、共振器からの垂直方向への出射光強度をデジタルマイクروسコープ(VHX-900, Keyence, Tokyo, Japan)により観察し、基礎光学特性評価を行った。使用した光学系概略図は Figure 3-3 に示した。出射光強度の解析には画像解析ソフトウェア(Image J)を用いた。

次に、作製した 2D-PhC ナノ共振器の光学特性およびセンサー性能を評価するため、作製したサンプルに対して交互積層法(Layer-by-layer 法: LbL 法)を適用した。LbL 法はカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの静電相互作用を利用したポリマー多層薄膜形成する手法である(Figure 3-5)。<sup>17-19</sup> 電荷を有する基板(例: 正電荷)をアニオン性ポリマー溶液に浸漬すると、ポリマーは基板表面に吸着し、表面電荷は負になる。次にこ



の基板をカチオン性ポリマー溶液に浸漬すると、ポリマーは基板表面に吸着し、再度表面電荷が反転する。この操作の繰り返しにより、基板表面にポリマー多層薄膜が形成される。これを 2D-PhC ナノ共振器上で行うと、共振器周囲のホール半径及び屈折率が変化し、PBG 波長帯の変化に基づく共振器からの出射光強度変化が期待される。本研究では、LbL 法でよく用いられるイオン性ポリマー対として、カチオン性のポリアリルアミン塩酸塩(poly (allylamine hydrochloride): PAH, MW  $\approx$  50000; Sigma-Aldrich, St. Louis, USA)、及びアニオン性のポリスチレンスルホン酸ナトリウム(poly (sodium 4-styrene sulfonate): PSS, MW  $\approx$  70000; Sigma-Aldrich, St. Louis, USA)を用いた。<sup>17</sup> それぞれのイオン性ポリマーは 0.5 M の NaCl 水溶液を用いて 3 mg/mL に調整した。多層薄膜形成のため、まず調整した PAH 水溶液をサンプル表面に導入後、5 min 静置し、超純水により洗浄を行ってカチオン性ポリマー層を形成した。サンプル表面の液滴をエアブローで除去した後、PSS 水溶液をサンプル表面に導入して同様の操作を行い、サンプル表面にアニオン性ポリマー層を形成した。この操作を繰り返して、サンプル表面にポリマー多層薄膜を形成し、積層ステップ毎に共振器からの出射光強度を測定した。

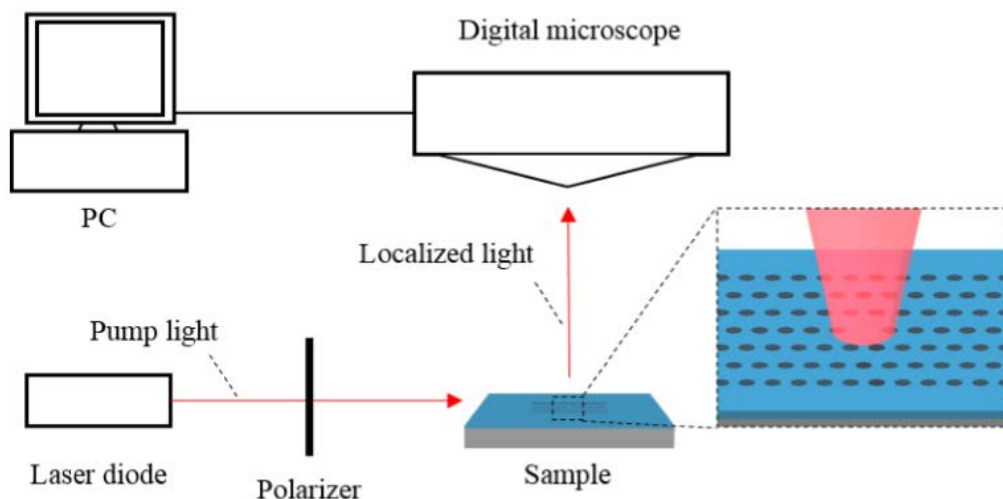


Figure 3-4. 使用した光学系概略図。作製したサンプル端面からレーザー光を照射し、ナノ共振器からの出射光をデジタルマイクロスコープで観察し、画像取得を行った。

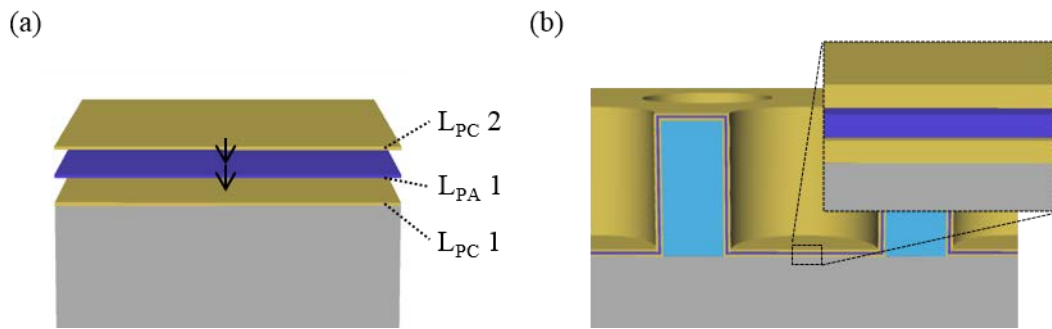


Figure 3-5. (a) LbL 法による多層薄膜形成の概念図。静電相互作用により、カチオン性ポリマー層( $L_{PC}$ )とアニオン性ポリマー層( $L_{PA}$ )が交互に堆積される。(b) 2D-PhC の周期構造に LbL 法を適用した際の概念図。2D-PhC のホール構造に沿ってイオン性ポリマー薄膜が形成される。

### 3-3 実験結果

#### 3-3-1 ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の設計

設計した 2D-PhC の各半径での光反射率(650 nm)を Figure 3-6 に示した。ここで、黒実線は $\Gamma$ -X 方向、黒点線は $\Gamma$ -J 方向に光を照射した際の反射率を示している。計算の結果、 $\Gamma$ -X 方向では  $r < 103$  nm の条件で高い反射率が達成され、 $\Gamma$ -J 方向では  $r > 89$  nm の条件で高い反射率が実現された。このことから、Table 3-1 の設計パラメータで 650 nm に PBG 波長帯を有する 2D-PhC のホール半径は 89-103 nm であると結論付けた。650 nm の光を照射した際の 2D-PhC ナノ共振器( $r = 89$  nm)近傍の電界分布を Figure 3-7 (a)に示した。この結果から、共振器内部への明瞭な光閉じ込めが確認された。一方共振器構造の無い 2D-PhC では、構造内部への光の侵入が抑制され、光閉じ込めは確認されなかった。このことから、設計された 2D-PhC ナノ共振器による可視光閉じ込めが光学シミュレーションにより実証された。

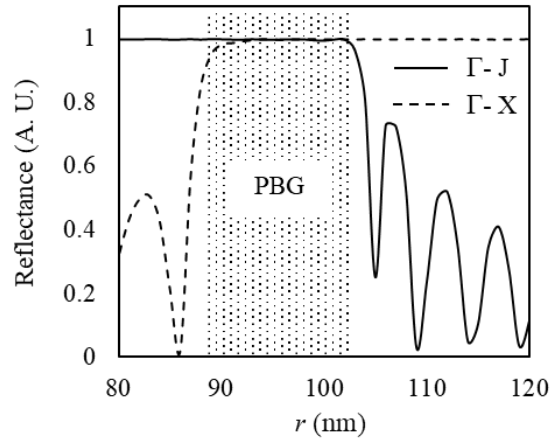


Figure 3-6. 波長 650 nm の光反射率のホール半径依存性。黒実線、及び黒点線はそれぞれ  $\Gamma$ -X 方向、黒点線は  $\Gamma$ -J 方向に光を照射した際の反射率を示している。

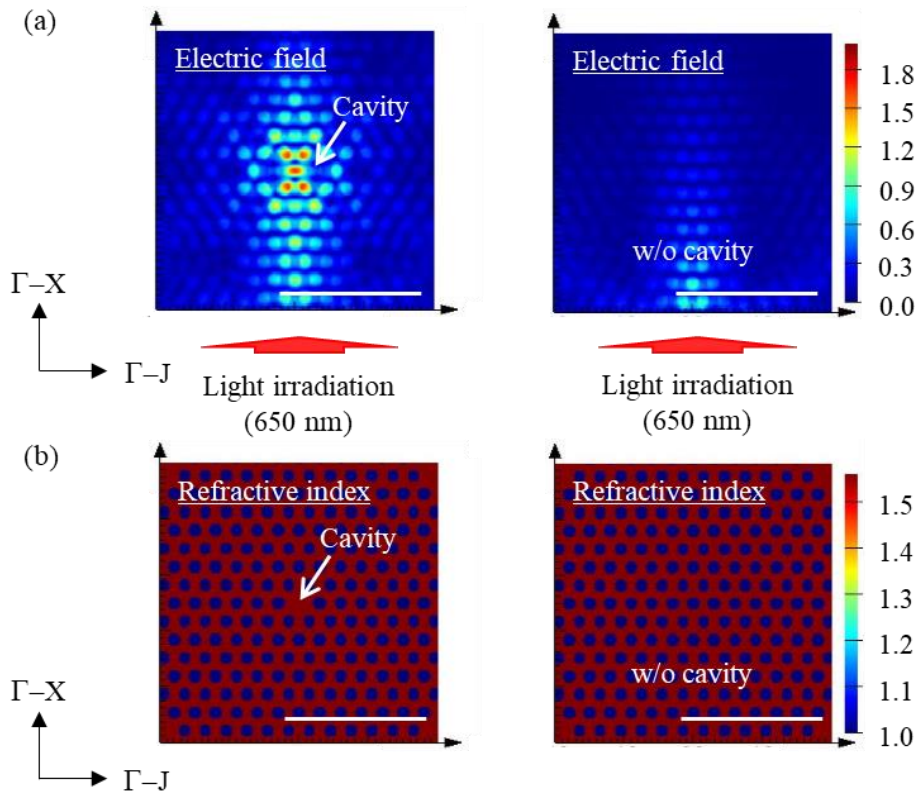


Figure 3-7. 光学シミュレーションにより解析した(a) 電界分布及び(b) 屈折率分布。左図は共振器構造を導入した 2D-PhC を、右図は共振器構造未導入の 2D-PhC を示しており、全てのスケールバーは  $1 \mu\text{m}$  である。

### 3-3-2 ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の作製と光学特性評価

電子線描画法により Si 基板上に作製した 2D-PhC ナノ共振器の FE-SEM 画像を Figure 3-8 (a)に示した。作製したサンプルの格子定数は 300 nm、ホール半径は 96.8 nm であり、許容半径範囲内(89-103 nm)での 2D-PhC ナノ共振器の作製に成功した。また、作製したサンプルにレーザー光を照射した際、共振器からの強い出射光の確認に成功した(Figure 3-8 (b))。この出射光強度を画像解析により算出した結果、バックグラウンド(共振器構造の無い領域)と比較しておよそ 8 倍程度強いことが明らかとなった。この出射光は 2D-PhC ナノ共振器の光閉じ込めに由来すると考え、次に LbL 法による光学特性評価を行った。

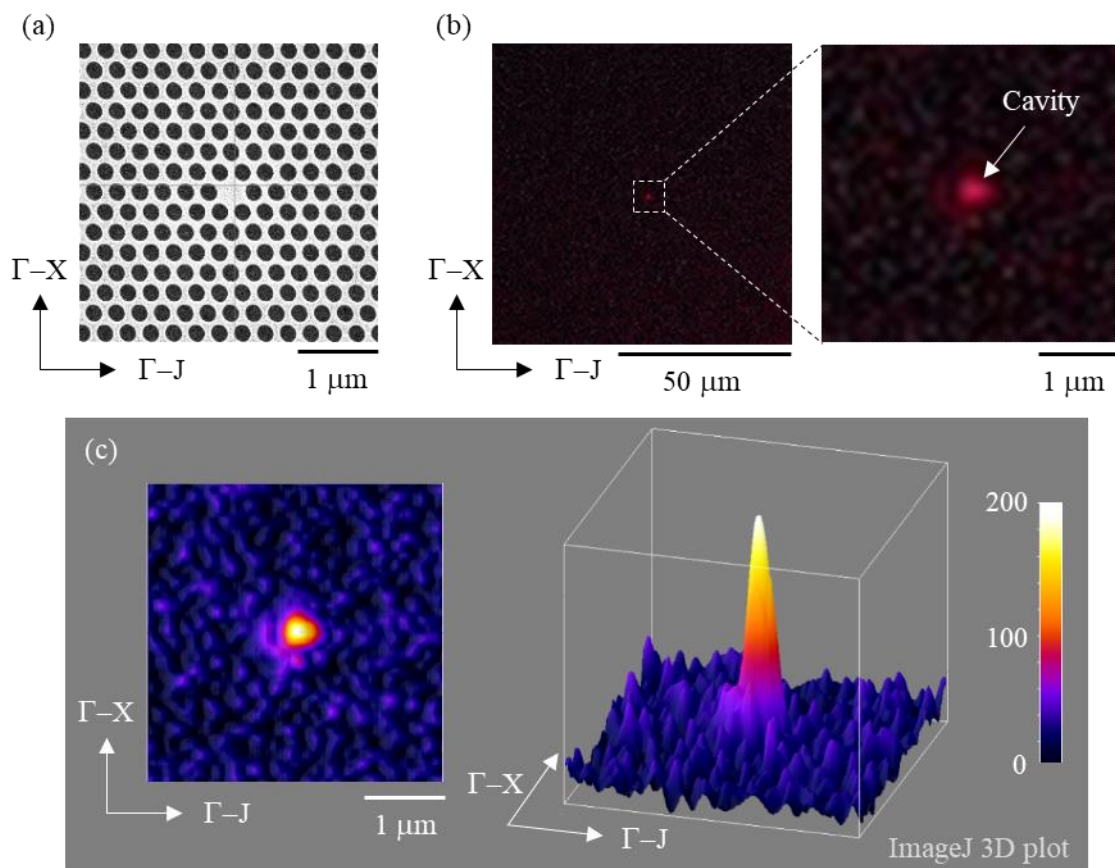


Figure 3-8. (a) 作製した 2D-PhC ナノ共振器の FE-SEM 画像。(b) レーザー光(650 nm)照射時の暗視野観察画像。(c) Image J による解析像及び 3D プロット像。(b)の観察画像を RGB 分解し、R 成分を抽出し、強度解析を行った。

### 3-3-3 LbL 法による共振器性能及びセンサー性能基礎評価

LbL 法によりホール半径及び屈折率を変化させた際の出射光強度を Figure 3-9 (a)に示した。出射光強度はアニオン性ポリマー1層目(L<sub>PA</sub>1)からカチオン性ポリマー2層目(L<sub>PC</sub>2)にかけて大きく減少し、その後およそ一定の値を取ることが確認された。LbL 法による半径変化量確認のため、異なるサンプルを用いてイオン性ポリマー積層前、及び12層積層後のFE-SEM観察を行った(Figure 3-9 (b), (c))。FE-SEM観察の結果、積層前半径は100 nmであり、積層後半径は82 nmであることが確認された。このことから、イオン性ポリマー対1層(カチオン性ポリマー1層とアニオン性ポリマー1層)あたりの半径変化量はおよそ3 nmであることが明らかとなった。この値は文献値ともおよそ合致するものであった。<sup>20</sup> Figure 3-9 (a)には、この結果から推定される各積層ステップでのホール半径も付記してあり、出射光強度変化は推定  $r = 90$  nm 付近で生じることが分かった。この結果は、光学シミュレーションで予想されたPBGの存在する半径領域(89-103 nm)とよく合致することから、共振器からの出射光はPBGに由来するものと考えられる。また、その強度は3 nm以下の単層膜吸着にも応答を示すことから、表面構造変化及び屈折率変化を原理とする高感度センサーへの応用が期待される。

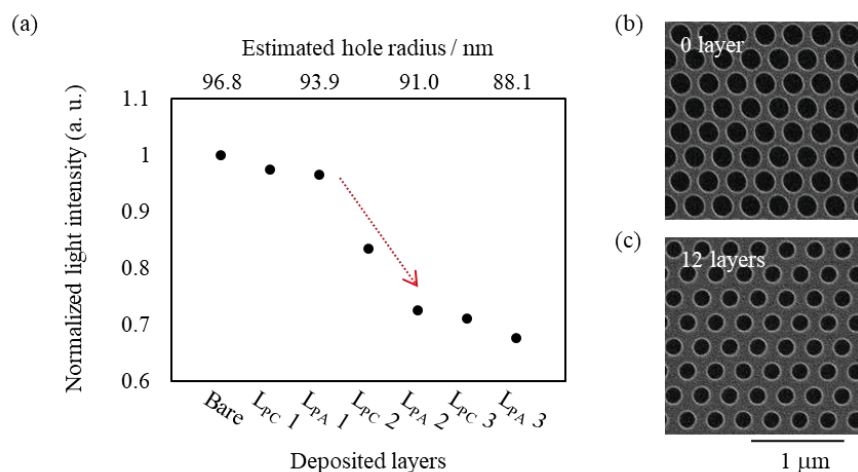


Figure 3-9. (a) LbL 法を適用した際のポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の光学応答。(b) イオン性ポリマー積層前 2D-PhC の FE-SEM 画像。(c) イオン性ポリマー12層積層後 2D-PhC の FE-SEM 画像。イオン性ポリマー積層による半径の減少が確認された。

### 3-4 考察

#### 3-4-1 ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器による可視光閉じ込め

Figure 3-10 には、共振器中心部電場強度のホール半径依存性を示した(照射光波長 650 nm)。Figure 3-10 では、光共振に由来する明瞭なピークが観察された。この結果から、光共振に由来する電場強度の増強は、PBG を形成する半径領域(89-103 nm)のうちごくわずかな領域(90 nm 付近)でのみ実現されることが示唆された。一方、Figure 3-9 (a)ではそのようなピークが観察されなかった。このことから、Figure 3-8 で観察された共振器からの出射光は PBG による光反射及び光散乱に強く影響を受けたものであり、目的とした光共振の寄与は少ないと考えられる。今回の実験で有効な光共振が得られなかった原因として、基材ポリマーと基板(Si)との屈折率差が予想される。通常 2D-PhC スラブ内部への光閉じ込めには、スラブ-媒質界面での光の全反射が重要となる(第 2 章)。今回のサンプルでは、基板に基材より高屈折率な Si を用いたため、基材-基板界面での全反射が達成出来なかったことが予想される。この課題は後の第 4 章で解決を試みた。

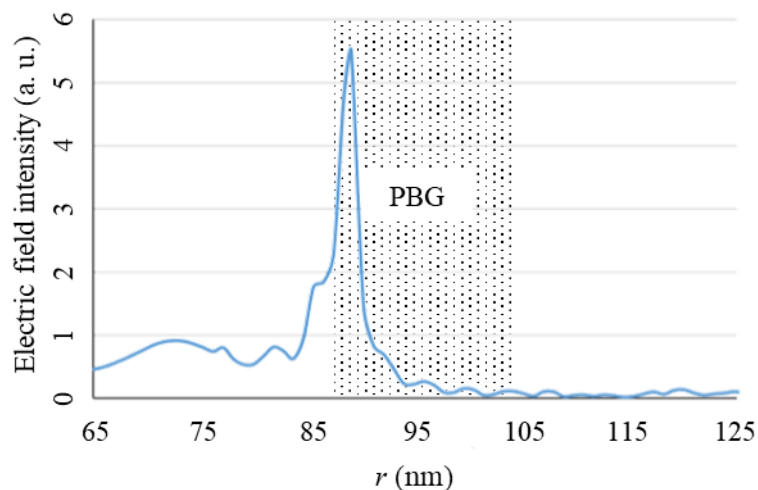


Figure 3-10. 共振器内電場強度の半径依存性(光学シミュレーション解析)。

### 3-4-2 センサー性能

前項の議論から、Figure 3-9 の結果はイオン性ポリマーの吸着に伴う PBG 変化に依存し、これを利用した光学センシングの可能性を示唆していることが明らかとなった。ここで、PBG はホール半径変化に加えて表面屈折率変化にも依存する(半径と屈折率の積に依存する)ため、通常この 2 つを切り分けて議論することは難しい。ただし、本研究で用いた PAH 及び PSS の屈折率は 1.59、1.53 程度と、2D-PhC 基材屈折率(1.56)に近い値である。そのため、本研究では屈折率の影響はほぼ無視できると考えられる。実際に、それぞれの屈折率を加味して PBG 波長域の半径依存性を解析したところ、Figure 3-6 とほぼ同じ傾向を示すことが明らかとなった(Figure 3-11)。解析では各イオン性ポリマー層の厚みを 1.5 nm と想定した。この結果から、Figure 3-9 で確認された出射光強度変化はホール半径変化に伴う PBG 波長域の変化によるものであると結論付けた。PBG 波長域の下限の実測値(94 nm)と解析値(89 nm)は若干異なるが、これは FE-SEM 観察の空間解像度(数 nm)に由来する測定誤差や、基材及びイオン性ポリマー屈折率の実測と解析値の誤差が原因であると考えられる。

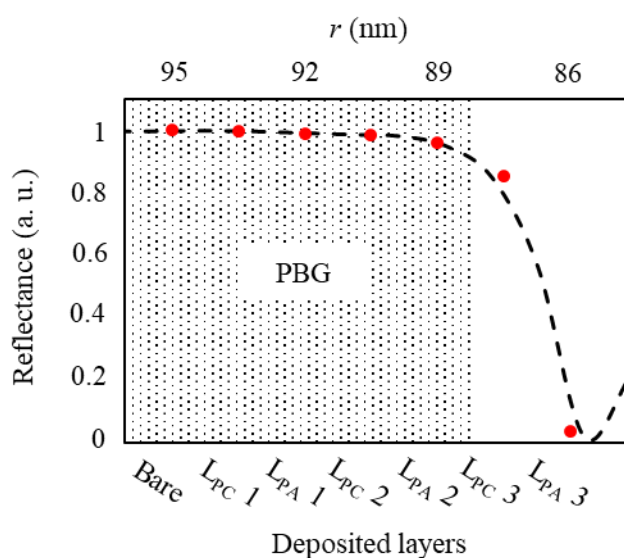


Figure 3-11. LbL 法を適用した際の PBG 波長域の積層数依存性。赤点は各積層ステップにおける光反射率、黒点線は Figure 3-6 で示した  $\Gamma$ -X 方向の光反射率を表している。

本研究では、2D-PhC ナノ共振器に吸着した化学種の屈折率が基材とほぼ同程度であったため、PBG 波長域を変化させる主な要因はホール半径変化であった。しかし、既に論じたように、実際に PBG 波長域を決定するのは光学的距離(半径変化量と屈折率の積)である。そのため、イオン性ポリマー対の平均屈折率を 1.56 と想定すると、本デバイスは光学的距離換算でおよそ 4.7 nm の化学種の吸着を容易に検出できると考えられる。

### 3-5 結言

本章では、可視光領域(650 nm)に PBG を有するポリマー製 2D-PhC ナノ共振器の設計及び、その設計に基づいた電子線描画法による構造作製に成功した。作製したサンプルの光学特性評価の結果、PBG に由来する光出射が確認された。また、LbL 法を用いてセンサー性能基礎評価を行ったところ、PBG 波長域の変化によるイオン性ポリマーの単層膜レベルでの検出可能性が示唆された。我々の研究グループではこれまで、欠陥構造の無いポリマー製 2D-PhC と抗体やイオノフォア等の機能性分子を組み合わせる様々な被験物質の測定を実現してきた。<sup>5,11,21</sup> そのため、ポリマー製 2D-PhC ナノ共振器とこれらの機能性分子を組み合わせる更なる高感度・高選択的センサーデバイスの開発が期待される。

一方で、基材であるポリマー材料の屈折率が低いため、現在のデバイス設計では有効な光共振の実現が困難であることも明らかとなった。これらの知見を元に、次章では NIL 技術を用いたプリンテッド 2D-PhC ナノ共振器の実現について言及する。

### 参考文献

- (1) Cong, H.; Cao, W. Colloidal Crystallization Induced by Capillary Force. *Langmuir* **2003**, *19* (20), 8177–8181.
- (2) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. Nanoimprint Lithography. *J. Vac. Sci. Technol.*



- B* **1996**, *14* (6), 4129–4133.
- (3) Jung, G. Y.; Ganapathiappan, S.; Ohlberg, D. A. A.; Olynick, D. L.; Chen, Y.; Tong, W. M.; Williams, R. S. Fabrication of a 34 x 34 Crossbar Structure at 50 Nm Half-Pitch by UV-Based Nanoimprint Lithography. *Nano Lett.* **2004**, *4* (7), 1225–1229.
  - (4) Fudouzi, H.; Xia, Y. Colloidal Crystals with Tunable Colors and Their Use as Photonic Papers. *Langmuir* **2003**, *19* (23), 9653–9660.
  - (5) Endo, T.; Ozawa, S.; Okuda, N.; Yanagida, Y.; Tanaka, S.; Hatsuzawa, T. Reflectometric Detection of Influenza Virus in Human Saliva Using Nanoimprint Lithography-Based Flexible Two-Dimensional Photonic Crystal Biosensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *148* (1), 269–276.
  - (6) Chao, C. Y.; Fung, W.; Guo, L. J. Polymer Microring Resonators for Biochemical Sensing Applications. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2006**, *12* (1), 134–142.
  - (7) Wei, C.; Liu, S. Y.; Zou, C. L.; Liu, Y.; Yao, J.; Zhao, Y. S. Controlled Self-Assembly of Organic Composite Microdisks for Efficient Output Coupling of Whispering-Gallery-Mode Lasers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (1), 62–65.
  - (8) Ye, B.; Rong, F.; Gu, H.; Xie, Z.; Cheng, Y.; Zhao, Y.; Gu, Z. Bioinspired Angle-Independent Photonic Crystal Colorimetric Sensing. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (46), 5331–5333.
  - (9) Ye, B.; Ding, H.; Cheng, Y.; Gu, H.; Zhao, Y.; Xie, Z.; Gu, Z. Photonic Crystal Microcapsules for Label-Free Multiplex Detection. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (20), 3270–3274.
  - (10) Cai, Z.; Kwak, D. H.; Punihaole, D.; Hong, Z.; Velankar, S. S.; Liu, X.; Asher, S. A. A Photonic Crystal Protein Hydrogel Sensor for *Candida Albicans*. *Angew. Chem.* **2015**, *54* (44), 13036–13040.
  - (11) Aki, S.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H. Plasticized Poly(Vinyl Chloride)-Based

- Photonic Crystal for Ion Sensing. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (24), 11986–11991.
- (12) Wan, L.; Chandralalim, H.; Chen, C.; Chen, Q.; Mei, T.; Oki, Y.; Nishimura, N.; Guo, L. J.; Fan, X. On-Chip, High-Sensitivity Temperature Sensors Based on Dye-Doped Solid-State Polymer Microring Lasers. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (6), 061109.
- (13) Lee, K.; Asher, S. A. Photonic Crystal Chemical Sensors: PH and Ionic Strength. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (39), 9534–9537.
- (14) Ben-Moshe, M.; Alexeev, V. L.; Asher, S. A. Fast Responsive Crystalline Colloidal Array Photonic Crystal Glucose Sensors. *Anal. Chem.* **2006**, *78* (14), 5149–5157.
- (15) Sugiyama, H.; Sawada, T.; Yano, H.; Kanai, T. Linear Thermosensitivity of Gel-Immobilized Tunable Colloidal Photonic Crystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (38), 6103–6106.
- (16) Endo, T.; Sato, M.; Kajita, H.; Okuda, N.; Tanaka, S.; Hisamoto, H. Printed Two-Dimensional Photonic Crystals for Single-Step Label-Free Biosensing of Insulin under Wet Conditions. *Lab Chip* **2012**, *12* (11), 1995–1999.
- (17) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*. **1997**, *277* (5330), 1232–1237.
- (18) Ray, K.; Badugu, R.; Lakowicz, J. R. Polyelectrolyte Layer-by-Layer Assembly to Control the Distance between Fluorophores and Plasmonic Nanostructures. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (24), 5902–5909.
- (19) Guo, Y.; Geng, W.; Sun, J. Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolyte-Polyelectrolyte Complexes for Multilayer Film Fabrication. *Langmuir* **2009**, *25* (2), 1004–1010.
- (20) Gleb, B., S.; Edwin, D.; Heinz, L.; Eberhard, K.; Monika, K.; Axel, B.; Helmuth, M. Layer-by-Layer Self Assembly of Polyelectrolytes on Colloidal Particles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *137* (1–3), 253–266.

- (21) Hashimoto, W.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H. Development of Novel Protease Assay Device Using a Nanoimprinted Two-Dimensional Photonic Crystal. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (11), 1728–1730.

## 第4章 金属基板を用いた可視光用プリントド 2D-PhC

### ナノ共振器-導波路システムの開発

#### 4-1 緒言

前章で述べたように、ポリマー材料を用いて 2D-PhC ナノ共振器を実現するには、ポリマー材料自体の屈折率( $n$ )を考慮する必要がある。一般的なポリマー材料の屈折率は、1.5-1.6 程度と半導体材料と比較して極めて小さい(Si 屈折率  $n \sim 3.5$ )。よって、媒質のみならず基板との屈折率差を担保できず、基材(ポリマー)-基板間の光反射率低下により、2D-PhC スラブ内への有効な光閉じ込めの実現が困難であった。この物性上の根本的課題を解決するため、これまでいくつかの方法が試みられてきた。例えば、2D-PhC スラブで中空(エアブリッジ)構造を作製して基板の影響を排除する方法<sup>1</sup>や、高屈折率ポリマー( $n = 1.95$ )を基材として利用する方法<sup>2</sup>はこの課題を解決するうえで有効な手段である。しかしながら、一般的なポリマー材料の物性( $n = 1.5-1.6$ )で、溶液系でのセンシングに耐えうる機械的強度を有する 2D-PhC ナノ共振器の実現は依然として困難である。なぜなら、自立させたポリマー薄膜(厚み  $t < 1 \mu\text{m}$ )では溶液乾燥過程で容易に破れやたわみが生じるため、これが 2D-PhC ナノ共振器の光学特性(PBG や共振モード)に影響を与えるためである。<sup>3-5</sup>

そこで本章では、可視光領域で高い反射率を有する金属層を蒸着したガラス基板の、2D-PhC ナノ共振器基板としての利用を着想した(Figure 4-1)。金属層の高い光反射率を利用すれば基材から基板への光漏れを抑制でき、ガラス基板を用いれば溶液系でのセンシングのための十分な機械的強度を有する 2D-PhC ナノ共振器の実現が期待される。本研究では H1 共振器-導波路結合システム(ナノ共振器システム)を用い、金属層導入の有効性を光学シミュレーション及び実測により検証した。このシステムは第2章で用いたナノ共振器構造を最も簡易にしたものであり、コンセプト実証に有効だと考えられる。

実験に用いるナノ共振器システムは、Si 製マスターモールドから NIL 技術により作製した。

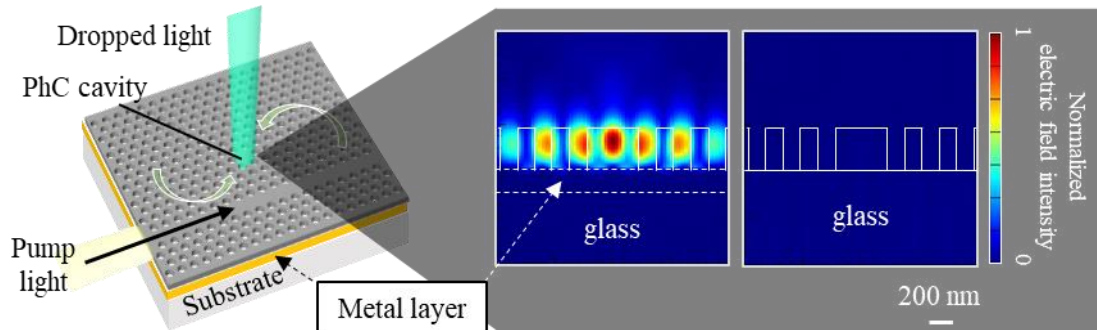


Figure 4-1. ナノ共振器システム概略図。導波路端面より光を照射し、ナノ共振器からの出射光を解析する。右図は金属層の有無での共振波長における電界分布(断面図)。金属層がある場合、光はナノ共振器内部に留まり(左図)、金属層がない場合、光は速やかに散逸する。

## 4-2 実験手法

### 4-2-1 ナノ共振器システムの設計

本研究で用いる 2D-PhC の基本構造は、第 3 章と同様のホールアレイ構造(格子定数 300 nm)である。ナノ共振器は周期構造のうち 1 つのホールを充填して作製し(H1 共振器)、導波路は並列する直線状のホールを充填して作製した。H1 共振器と導波路間の距離は、共振モードと導波モードの効果的なカップリング効率を得られる  $5\sqrt{3}a$  ( $\sim 2.6 \mu\text{m}$ ) とした。

### 4-2-2 NIL 用マスターモールドの作製

Si 製 NIL 用マスターモールドを電子線描画とドライエッチングプロセスにより作製した(Figure 4-2)。まず、ネガ型電子線レジスト(NEB-22, Sumitomo Chemical Advanced Technologies, Phoenix, USA)を Si 基板上にスピコートし(3000 rpm, 1 min)、レジスト膜

を形成した(厚み 300 nm)。この後、電子線描画(50 kV, 100 pA, 1.0  $\mu$ s/dot; ELS-7500, Elionix, Tokyo, Japan)及び現像を行い、レジストマスクを作製した。次に深掘りエッチング装置(Etching gas: C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, SF<sub>6</sub>; MUC-21 ASE<sup>®</sup>-Pegasus, SPP Technologies Co., Ltd., Tokyo, Japan)を用いてドライエッチングを行い、350 nm の高さを有する Si 製ピラーアレイモールドを作製した。

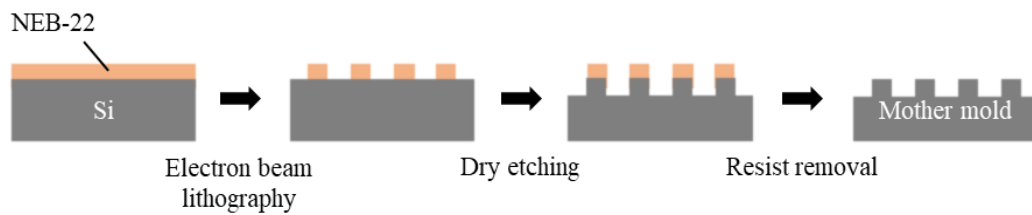


Figure 4-2. Si 製マスターモールド作製プロセス。電子線描画及びドライエッチングプロセスにより Si 基板を加工して作製する。

#### 4-2-3 NIL によるプリントドナノ共振器システムの作製

本研究では、ナノ共振器システム用の基板として、波長 600 nm で 95%以上の高い光反射率を有し、水溶液中で安定な金薄膜蒸着したガラス基板を用いた。金薄膜の成膜には抵抗加熱型真空蒸着装置(SVC-700TM, Sanyu Electron Co., Ltd., Tokyo, Japan)を使用した。金の膜厚は光学シミュレーションにより最適化した 200 nm とし(Figure 4-3)、水晶振動子マイクロバランス法で計測しながら成膜を行った。

作製した基板の上にナノ共振器システムを作製するために、本研究では Figure 4-4 に示す 3 ステップの NIL プロセスを用いた。複数の構造転写プロセスを経るため、一つのマスターモールドから少なくとも 100 個程度の構造が作製でき、作製スループットの向上が見込める。第 1 ステップでは、Si 製ピラーアレイモールドから UV 硬化樹脂(NOA 81, Norland Products Inc., cranbury, USA)への構造転写を行い、二次モールドを作製した。このステップは、マスターモールドへの負荷・汚損・破損を抑え、目標とするプリントドナノ共振器システムのスループット向上に寄与している。まずモールドをフッ素系

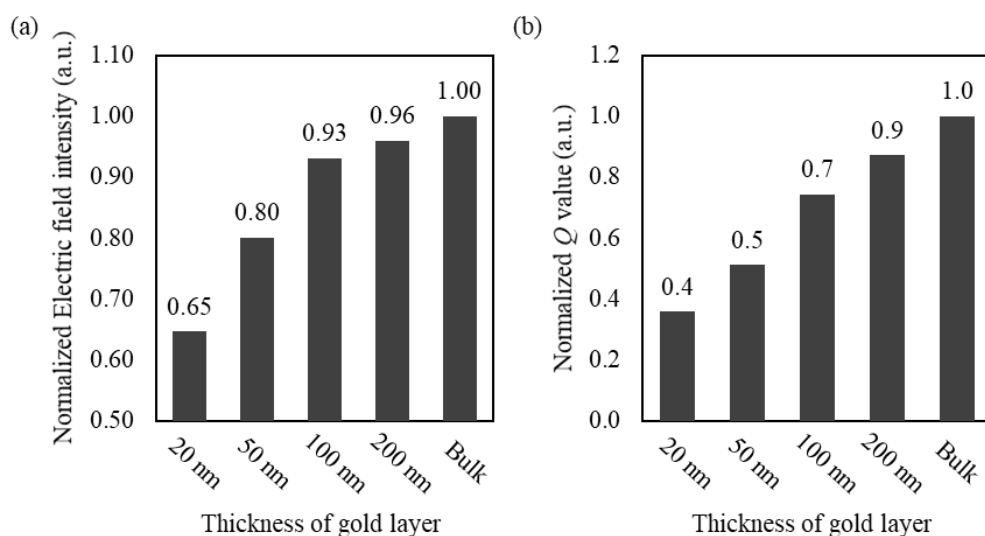


Figure 4-3. 光学シミュレーションによる金膜厚の影響評価。(a) 共振器中心部における電界強度。膜厚 200 nm 以上で、バルクの金と比較して 95%以上の電界強度が得られる。(b) 計算  $Q$  値。膜厚 200 nm 以上で、バルクの金と比較して 90%以上の計算  $Q$  値が達成される。

シラン化剤(OPTOOL™ DSX, Daikin industries Ltd., Osaka, Japan)に浸漬後、高温多湿下 (80°C, 1h)で反応させ、モールド表面の離型処理を行った。次に約 10  $\mu$ L の UV 硬化樹脂をモールド表面に滴下し、ポリエチレンテレフタレート(Polyethylene terephthalate: PET) フィルム(厚み 100  $\mu$ m)を密着させた。UV 露光による樹脂硬化後、機械的離型を行い、PET フィルム上に二次モールド(UV 硬化樹脂製ホールアレイ)を作製した。第二ステップでは、二次モールドから水溶性ポリマーへの構造転写を行い、犠牲モールドを作製した。初めに水溶性ポリマー溶液として、5 wt%及び 15 wt%のポリビニルアルコール (poly(vinyl alcohol): PVA; 和光純薬工業株式会社, Osaka, Japan)水溶液を調整した。まず二次モールド上に 5 wt%PVA 水溶液を滴下し、減圧脱気によりホールアレイ内に溶液を充填した。この後スピコート(1000 rpm, 1 min)により PVA 薄膜を形成し、この上に高濃度の PVA 水溶液(15 wt%)を滴下、スピコート(1000 rpm, 1 min)を行って 50  $\mu$ m 厚程

度の PVA 薄膜を形成した。製膜した PVA を 70 °C で乾燥させたのち、機械的離型を行い、水溶性の犠牲モールド(PVA 製ピラーアレイ)を作製した。最後のステップでは、犠牲モールドから最終的な樹脂材料への構造転写を行い、プリントドナノ共振器システムを作製した。本研究では、最終的な樹脂材料として一般的なポリマー物性( $n = 1.6$ )を有し、フォトリソグラフィ分野で広く利用されている光硬化樹脂(SU-8 2000.5, MicroChem Corp., Westborough, USA)を使用した。まず犠牲モールド上に SU-8 2000.5 をスピンコートし(6000 rpm, 1 min)、90°C、1 min でプリベークを行った。次に SU-8 側を金薄膜蒸着ガラス基板に密着させ、残膜除去のため 90°C で圧延を行った。その後 UV 照射、ポストベークを行い(90°C, 1 min)、SU-8 を硬化させた。最後に犠牲モールドを水に溶解させ、金薄膜蒸着ガラス基板上にナノ共振器システムを作製した。犠牲モールドの利用で、最終的な樹脂薄膜への離型時応力を緩和し、基板からの剥離や欠損の少ない構造転写ができる。作製したナノ共振器システムは導波路に対して垂直方向に破断し、導波路端面から光を導入した。構造評価はデジタルマイクロスコープ(VHX-900, Keyence, Tokyo, Japan)、及び FE-SEM(JSM-7610F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)観察で行った。



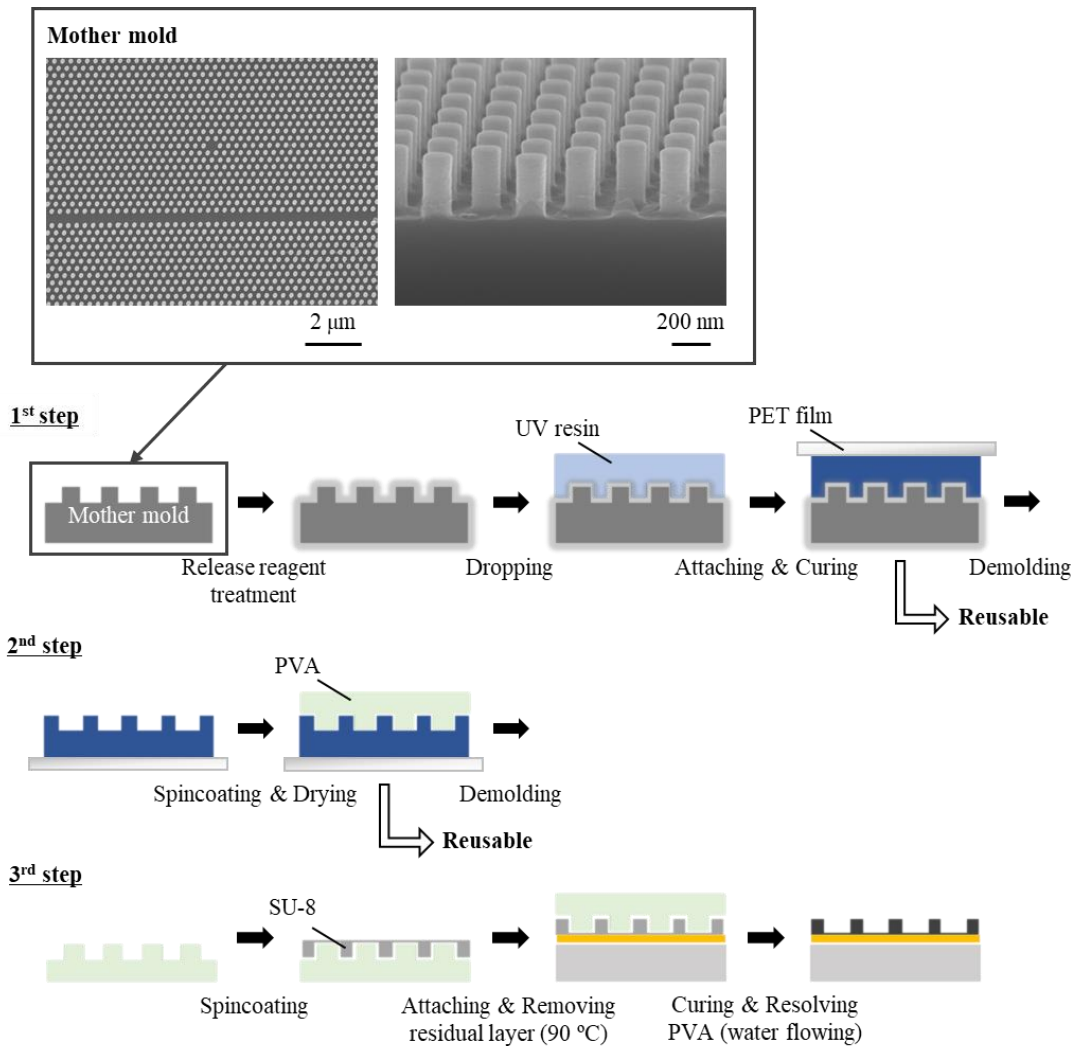


Figure 4-4. NIL プロセス概略図。第 1 ステップで光硬化樹脂製二次モールド、第 2 ステップで水溶性の犠牲モールド、第 3 ステップで目的のナノ共振器システムを作製する。

#### 4-2-4 光学シミュレーションによる光学特性解析

光学シミュレーション(FDTD Solutions, Lumerical Inc., Vancouver, Canada)を用い、作製したナノ共振器構造に可視光を導入した際の光学特性解析を行った。光学シミュレーション用モデルは作製したナノ共振器構造の実測値に基づいて構築し、基材屈折率は 1.6 とした。また、メッシュ解像度は格子定数の 1/20 に設定し、ナノ共振器内部に設置した点光源(550-700 nm, TE 偏光)から電磁波を発生させた際のナノ共振器中央部における光

強度スペクトルを解析した。また、共振波長におけるナノ共振器近傍での電界分布解析も行った。

#### 4-2-5 作製したナノ共振器システムの光学特性評価

TE 偏光に変調された白色光(450-800 nm)を導波路端面より導入し、その際の 2D-PhC スラブ垂直方向に出射された伝搬光及び共振光を CCD カメラ(HITACHI KP-D20AU, Edmond Optics Ltd., Barrington, USA)、及び分光器(CCS175, Thorlabs, Inc., Newton, USA)を用いて測定し、作製したナノ共振器システムの光学特性評価を行った。使用した光学系概略図は Figure 4-5 に示した。

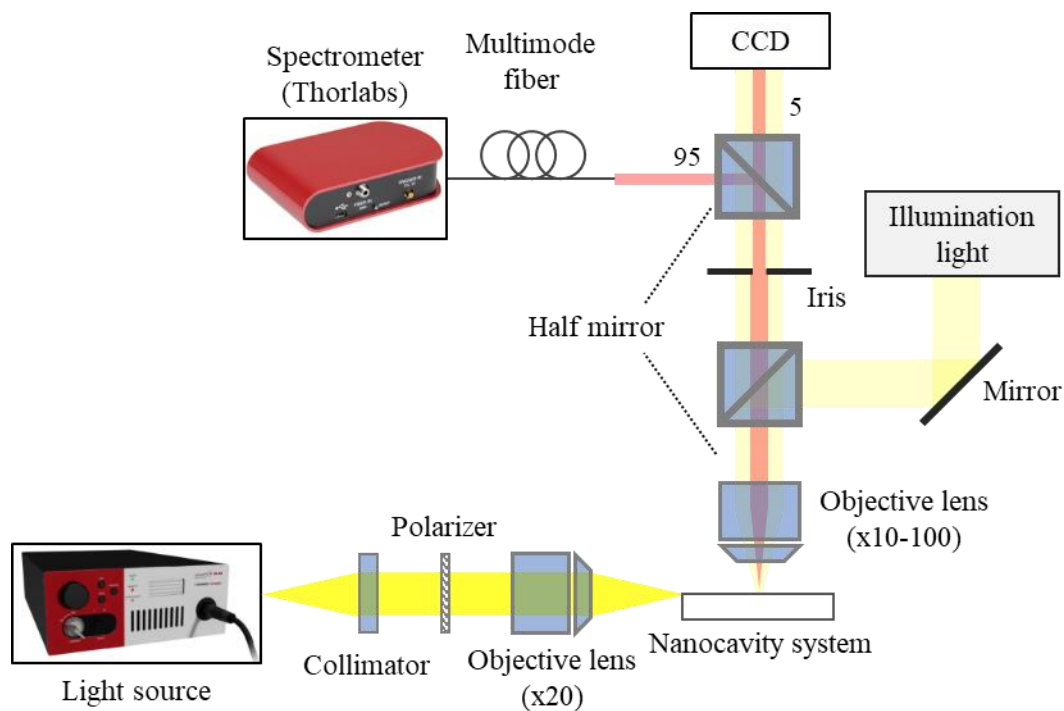


Figure 4-5. 使用した光学系概略図。導波路端面から白色光を照射し、導波路伝搬光、及びナノ共振器からの出射光を CCD カメラと分光器により検出する。

### 4-3 実験結果

#### 4-3-1 ナノ共振器システムの作製

使用した Si 製マスターモールドの構造は Figure 4-3 に示した。FE-SEM 観察の結果、マスターモールドの格子定数  $a = 300 \text{ nm}$ 、ピラー半径  $r = 80 \text{ nm}$ 、ピラー高さ  $d = 350 \text{ nm}$  であった。これを用いて作製したナノ共振器システムの観察画像を Figure 4-6 に示した。Figure 4-6(b)-(c)には表面及び断面の FE-SEM 観察画像を示しており、作製された構造の格子定数  $a = 300 \text{ nm}$ 、ホール半径  $r = 77 \text{ nm}$ 、ホール深さ  $d = 340 \text{ nm}$  が確認された。ホール半径やホール深さの減少はポリマーの硬化収縮によるものだと考えられる。以上の結果から、Figure 4-4 の NIL プロセスによるプリントドナノ共振器システムの構造作製に成功した。また、犠牲モールド溶解過程で構造変化が観察されないことから、作製したプリントドナノ共振器システムは水溶液系での測定にも十分耐えうる機械的強度を有することが確認された。

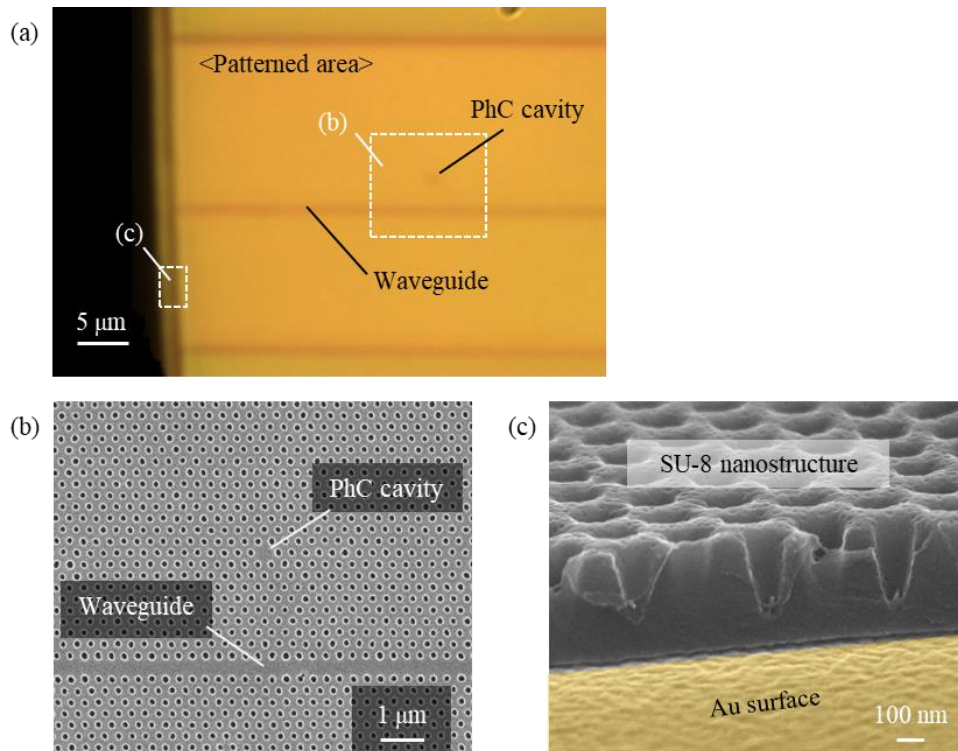


Figure 4-6. 作製したナノ共振器システム観察画像。(a) デジタルマイクロスコープ観察画像。(b) 表面の FE-SEM 観察画像。(c) 断面の FE-SEM 観察画像。

このプロセスを用いると、マスターモールド上への複数のナノ共振器構造作製で、複数のナノ共振器を高スループットに作製できる。Figure 4-7 (a)には Figure 4-3 で示したマスターモールド上に作製した異なるナノ共振器構造(H2、H6、H10 共振器)を示した。また Figure 4-7 (b)にはこのモールドから作製したプリントド 2D-PhC ナノ共振器の FE-SEM 観察画像示した。

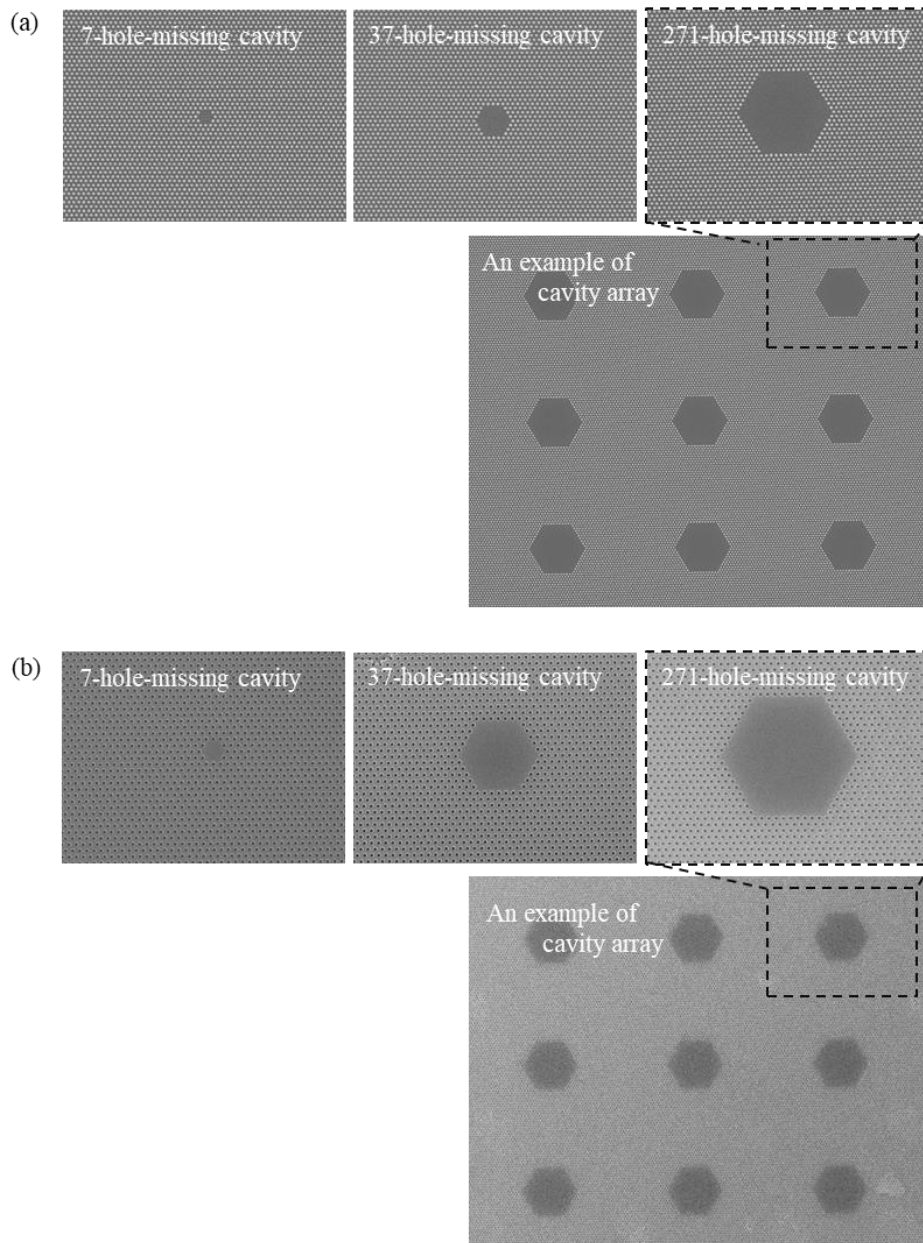


Figure 4-7. (a) 同一のマスターモールド上に作製した H2 型、H6 型、H10 型共振器構造。

(b) (a)のモールド構造より作製したプリントド 2D-PhC ナノ共振器。

#### 4-3-2 光学シミュレーションによる光学特性解析

金薄膜の有無によるナノ共振器内部の光強度スペクトル、及び共振波長での電界分布を Figure 4-8 に示した。金薄膜の無い場合、共振ピークが観察されなかったのに対し、金薄膜を用いた場合には特異な共振ピークが観察された(Figure 4-8 (a))。共振スペクトルの中心波長を $\lambda_0$ 、半値全幅を $\Delta\lambda$ としたとき、 $Q = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda}$ より求められるおおよその計算  $Q$  値は 217 であった。また、Figure 4-8 (b)ではナノ共振器内部への電場局在が確認された。これらの結果は、高い反射率を有する金薄膜を利用した基板側への光漏れ抑制で、効率的な光共振が実現されることを示唆している。

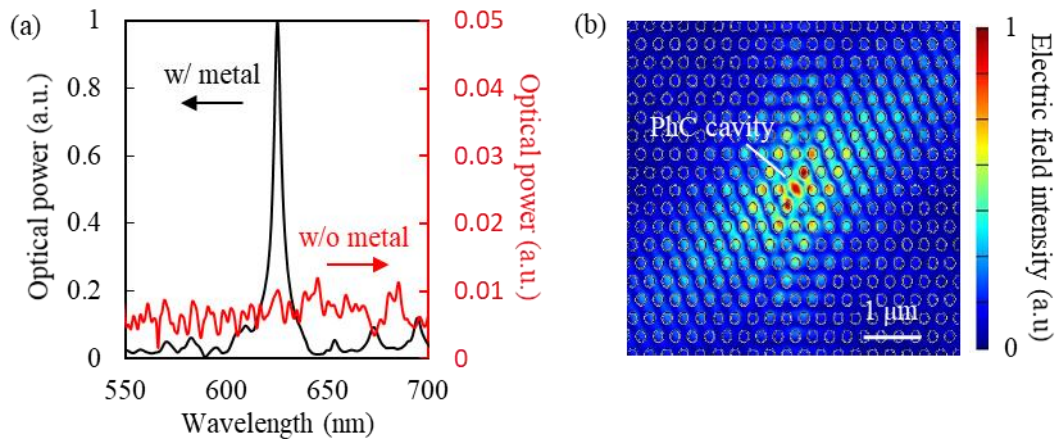


Figure 4-8. (a) 金薄膜有無でのナノ共振器内部光強度スペクトル。黒実線は金薄膜を有する場合を、赤実線は金薄膜の無い場合をそれぞれ示している。(b) 共振波長における電場強度分布。

#### 4-3-3 作製したナノ共振器システムの光学特性評価

導波路端面から白色光を導入すると、導波路に沿った光の伝搬が確認された(Figure 4-9 (a))。この明線は導波路付近のホール半径のばらつきに由来する散乱光だと予想される。また、高倍率レンズを用いてナノ共振器付近を詳細に観察した結果、ナノ共振器からの出射光と考えられる明点を確認された(Figure 4-9 (b))。これらをそれぞれ分光器で

測定すると、導波路からの散乱光は 590-600 nm にバンド様のスペクトルを示し、ナノ共振器からの出射光はこの波長域で鋭いピークを示した。このバンド様スペクトルは PBG を利用した導波モードに相当し、その波長域での鋭いピークはナノ共振器の共振ピークであると考えられる。共振ピークの底部がブロードになったのは、ナノ共振器-導波路間距離は 2.6  $\mu\text{m}$  程度と狭く、導波路からの散乱光も同時に検出されたためだと考えられる。共振ピークのローレンツ関数フィッティングを行った結果、半値全幅はおよそ 3 nm、実験 Q 値は 200 となり、計算結果と近い値となった。タンパク質<sup>6</sup>やウィルス<sup>7</sup>等の被験物質測定時のピークシフト量は sub-nm~数 nm オーダーである。一方、分光器の光強度分解能を 1%としたとき、半値全幅 3 nm のピークは 170 pm の分解能で判別可能である(Table 4-1)。そのため、得られた半値全幅はピークシフトの検出には十分な値だと考えられる。これらの実験結果から、金薄膜の利用による有効な光共振が達成され、本研究のコンセプトが実証された。

**Table 4-1.** ローレンツ関数を想定した際の半値全幅と波長分解能

半値全幅 (nm)	50	20	10	6	3	0.5
波長分解能 (nm)	~2.5	~1.0	~0.50	~0.30	~0.17	~0.025

\*強度差 1%を判別可能な波長差を波長分解能として定義した。

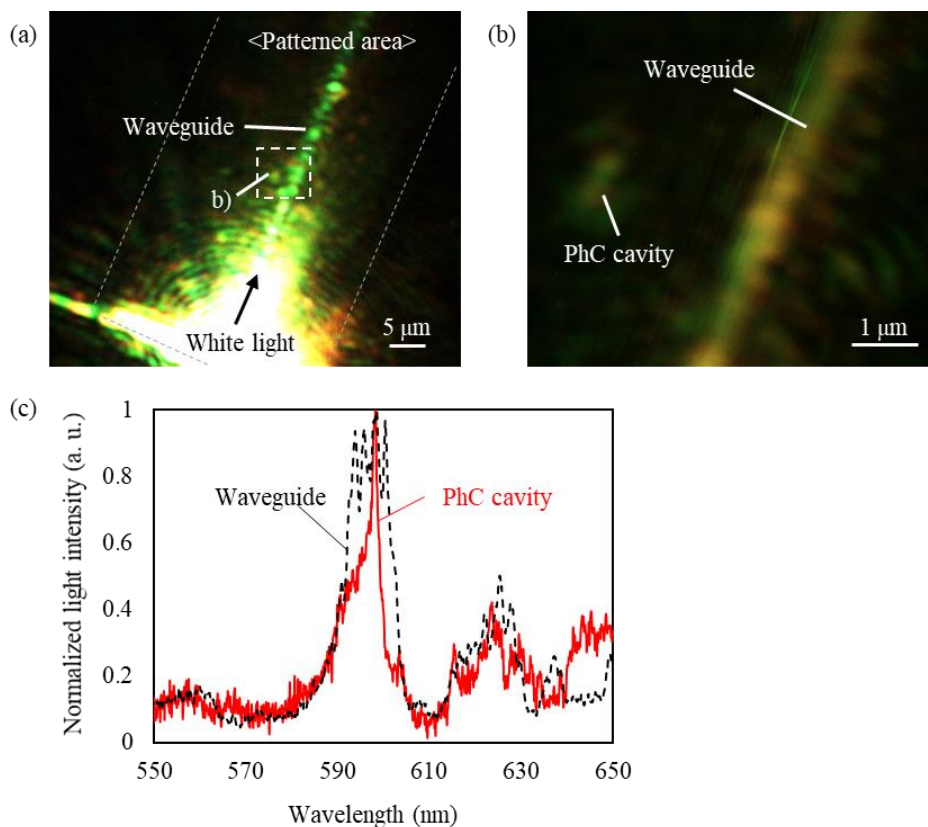


Figure 4-9. (a) 10倍対物レンズ、及び(b) 100倍対物レンズ使用時の暗視野観察画像。観察領域は(a)図の点線領域。(c) ナノ共振器からの出射光(赤実線)と導波路からの散乱光スペクトル(黒点線)。

#### 4-4 考察

##### 4-4-1 プリンテッド 2D-PhC ナノ共振器による光シグナル増強率

金薄膜を利用したナノ共振器システムが、ピークシフトを利用したセンシングに十分利用可能であることは前述した。我々のグループで電子線描画により作製した同様のナノ共振器システムについて、前章で利用した LbL 法を適用した際の明瞭なピークシフトからセンサー性能の基礎特性を確認済みである。<sup>8</sup> しかしながら、蛍光等の光シグナル増幅器として利用するためには、今回の実験で得られた  $Q$  値は不十分だと考えられる。光共振器により得られる光シグナル増幅率(Purcell factor:  $F_c$ )の最大値は次の式で与えられ<sup>1</sup>、 $Q$  値が高いほど増幅率も高い値となる。

$$F_c = \frac{3}{4\pi} \frac{Q}{V_{\text{mode}}} \left( \frac{\lambda_0}{n} \right)^3 \quad (4-1)$$

ここで  $V_{\text{mode}}$  は共振器のモード体積である。中空構造を利用したポリマー製 L3 共振器では  $Q = 2300$ 、 $F_c = 104$  が達成されており<sup>1</sup>、材料内部に添加した蛍光色素の発蛍光増強が達成されている。しかし本研究では、光学シミュレーション解析の結果  $V_{\text{mode}}$  はおよそ  $1.1(\lambda_{\text{cav}}/n)^3$  であり、 $F_c$  は 15 程度と、既報論文より一桁小さい増強率となることが分かった。高  $Q$  値の実現に光漏れ抑制のための共振器構造最適化(第 2 章)が有効であることは、プリントド 2D-PhC ナノ共振器についても同様である。これに加えて本系では、金属層の光吸収に由来する  $Q(Q_{\text{abs}})$  値を考慮する必要がある。系全体の  $Q(Q_{\text{total}})$  値は  $Q_{\text{abs}}$  値と金属による吸収が無い場合の理想的な  $Q(Q_{\text{ideal}})$  値によって次のように表される。

$$\frac{1}{Q_{\text{total}}} = \frac{1}{Q_{\text{ideal}}} + \frac{1}{Q_{\text{abs}}} \quad (4-2)$$

本研究において、 $Q_{\text{ideal}}$  値は中空構造の  $Q$  値に相当する。光学シミュレーションの結果、 $Q_{\text{ideal}}$  値はおよそ 960 程度であり、金薄膜の(4-2)式から  $Q_{\text{abs}}$  値はおよそ 280 となった。この事実は、金薄膜を利用した場合、 $Q_{\text{abs}}$  値が  $Q_{\text{total}}$  を決定する主要因になることを意味している。そのため本系では、既報の  $Q$  値向上手法<sup>9-13</sup>に加えて、 $Q_{\text{abs}}$  値向上が重要だということが明らかとなった。

#### 4-4-2 金属薄膜の反射率と $Q_{\text{abs}}$ 値

$Q_{\text{abs}}$  値の向上には、2D-PhC 基材と金属薄膜界面での光反射率の向上が必要であることが予想される。そこで様々な金属材料を用いた際の  $Q_{\text{total}}$  値と、ポリマー( $n = 1.6$ )金属薄膜界面での光反射率の関係を光学シミュレーションにより算出した(Figure 4-10)。ただし、反射率の算出は波長 600 nm を用いて行った。この結果、光反射率と  $Q_{\text{total}}$  値の間に明瞭な相関が確認され、Ag 薄膜を使用した際に最大  $Q_{\text{total}}$  値 408 が実現できることを確認した。また、この結果から求められる  $Q_{\text{abs}}$  値を Table 4-2 にまとめた。Table 4-2 か



ら、金属の種類変更のみによって  $Q_{\text{abs}}$  値が最大 710 まで向上することが分かった。以上のことから、 $Q$  値向上のために基板の光反射率が非常に重要であり、共振器構造の最適化により更なる  $Q$  値向上が見込めることが分かった。ただし、Ag や Al 等は空気中や水中で容易に酸化されて反射率が低下することが予想される。そのためこれらを基板として使用するためには、反射率低下を防止する更なる工夫が必要となる。

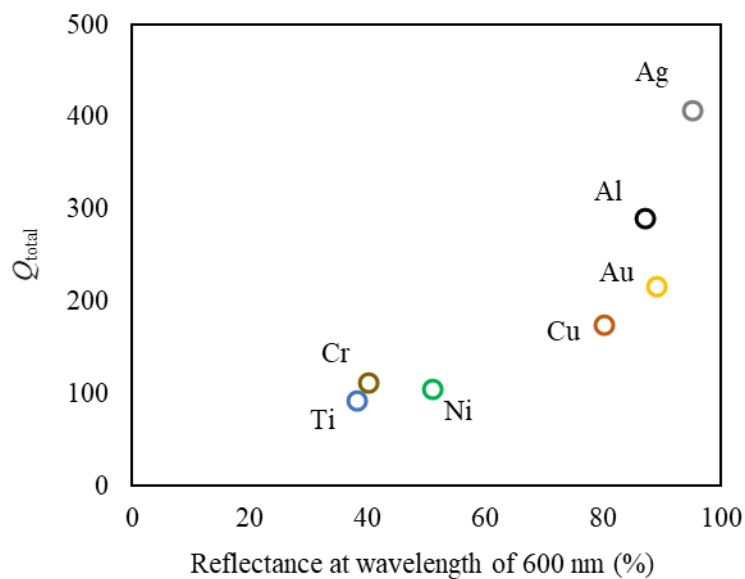


Figure 4-10. 異なる金属薄膜を用いた際の  $Q_{\text{total}}$  値と 600 nm における光反射率。光反射率の増加に伴う  $Q_{\text{total}}$  値の向上が確認される。

Table 4-2. 各金属薄膜利用時の  $Q_{\text{total}}$  値、反射率、 $Q_{\text{abs}}$  値

Substrate	$Q_{\text{total}}$	Reflectance (%)	$Q_{\text{abs}}$
Air	959	-	-
Au	217	89	280
Ag	408	95	710
Cu	175	80	214
Al	291	87	418
Ni	106	51	102
Ti	93	38	128
Cr	113	40	119

#### 4-5 結言

本研究では、金属薄膜の利用で、プリントド 2D-PhC ナノ共振器で有効な可視光共振(600 nm 付近)の実現に成功した。共振スペクトルの半値全幅は 3 nm 程度であり、共振ピークのシフトを利用したバイオケミカルセンシングに十分応用可能な値となった。作製したナノ共振器システムの機械的強度も水溶液系測定に十分耐え得ることから、同デバイスの光学センサー応用が期待される。更に、デバイス作製に用いた犠牲モールド法を用いれば、様々な機能性薄膜を作製できる。<sup>14-16</sup> そのため、本デバイスには官能基導入や色素添加、刺激応答性等の機能を容易に付加できると期待される。これらの材料的な優位性は、2D-PhC ナノ共振器を用いたシンプルなセンシングプラットフォーム構築に重要な要素であると考えられる。

#### 参考文献

- (1) Gan, X.; Clevenson, H.; Tsai, C. C.; Li, L.; Englund, D. Nanophotonic Filters and Integrated Networks in Flexible 2D Polymer Photonic Crystals. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2145.
- (2) Pina-Hernandez, C.; Koshelev, A.; Dhuey, S.; Sassolini, S.; Sainato, M.; Cabrini, S.; Munechika, K. Nanoimprinted High-Refractive Index Active Photonic Nanostructures Based on Quantum Dots for Visible Light. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 17645.
- (3) No, Y.-S.; Choi, J.-H.; Kim, K.-H.; Park, H.-G. Characteristics of Strain-Sensitive Photonic Crystal Cavities in a Flexible Substrate. *Opt. Express* **2016**, *24* (23), 26119–26128.
- (4) Zhou, J.; Zhou, T.; Li, J.; He, K.; Qui, Z.; Qui, B.; Zhang, Z. Proposal and Numerical Study of a Flexible Visible Photonic Crystal Defect Cavity for Nanoscale Strain Sensors. *Opt. Express* **2017**, *25* (20), 23645–23653.
- (5) Yamashita, D.; Takahashi, Y.; Asano, T.; Noda, S. Raman Shift and Strain Effect in High-

- Q* Photonic Crystal Silicon Nanocavity. *Opt. Express* **2015**, *23* (4), 3951–3959.
- (6) Pal, S.; Guillermain, E.; Sriram, R.; Miller, B. L.; Fauchet, P. M. Photonic Crystal Nanocavity-Coupled Waveguides for Error-Corrected Optical Biosensing. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26* (10), 4024–4031.
- (7) Pal, S.; Yadav, A. R.; Lifson, M. A.; Baker, J. E.; Fauchet, P. M.; Millar, B. L. Selective Virus Detection in Complex Sample Matrices with Photonic Crystal Optical Cavities. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *44* (1), 229–234.
- (8) Sun, J.; Maeno, K.; Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Design and Fabrication of a Visible-Light-Compatible Polymer-Based Photonic Crystal Resonator and Waveguide for Sensing Applications. *Micromachines* **2018**, *9* (8), 410–418.
- (9) Akahane, Y.; Asano, T.; Song, B. S.; Noda, S. High-*Q* Photonic Nanocavity in a Two-Dimensional Photonic Crystal. *Nature* **2003**, *425* (6961), 944–947.
- (10) Song, B. S.; Asano, T.; Noda, S. Heterostructures in Two-Dimensional Photonic-Crystal Slabs and Their Application to Nanocavities. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2007**, *40* (9), 2629–2634.
- (11) Kuramochi, E.; Notomi, M.; Mitsugi, S.; Shinya, A.; Tanabe, T.; Watanabe, T. Ultrahigh-*Q* Photonic Crystal Nanocavities Realized by the Local Width Modulation of a Line Defect. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (4), 041112.
- (12) Nakamura, T.; Takahashi, Y.; Tanaka, Y.; Asano, T.; Noda, S. Improvement in the Quality Factors for Photonic Crystal Nanocavities via Visualization of the Leaky Components. *Opt. Express* **2016**, *24* (9), 9541–9549.
- (13) Maeno, K.; Takahashi, Y.; Nakamura, T.; Asano, T.; Noda, S. Analysis of High-*Q* Photonic Crystal L3 Nanocavities Designed by Visualization of the Leaky Components. *Opt. Express* **2017**, *25* (1), 367–376.

- (14) Aki, S.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H. Plasticized Poly(Vinyl Chloride)-Based Photonic Crystal for Ion Sensing. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (24), 11986–11991.
- (15) Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Origin of the Optical Response of a Dye-Doped Plasticized Poly(Vinyl Chloride)-Based Photonic Crystal Ion Sensor. *Anal. Sci.* **2017**, *33* (11), 1247–1251.
- (16) Mizuta, T.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Endo, T.; Hisamoto, H. Regioselective Immobilization of a PVC Membrane Composed of an Ionic Liquid-Based Dye on Convex-Shaped PDMS Surface for Multiplexed Microanalytical Devices. *Anal. Sci.* **2018**, *34* (5), 517–519.

## 第5章 フォトニック/プラズモニックナノデバイス作製のための モールド構造制御技術の開発

### 5-1 緒言

NIL を含む、モールドを利用したナノ構造作製技術(Template-assisted nanofabrication: TANF)は、デバイス作製のための強力なツールの一つである。TANF では、モールド構造に任意の材料を積層、あるいは充填するだけで簡便かつ安価に精密なナノ構造を作製できる。作製されるナノ構造はモールドの構造を正確に反映するため、TANF には精密なモールド構造作製が不可欠である。モールド構造作製技術としてこれまで、第4章でも用いた電子線描画及びドライエッチングや、アルミナ陽極酸化、<sup>1</sup> ナノ粒子の自己組織化<sup>2</sup>等いくつかの手法が利用されてきた。しかしながらこれらの技術は、モールド構造制御のために複雑な条件最適化を必要とする。例えば、電子線描画には電子線レジストの厚みや描画時の露光時間、現像時間の最適化が必要であり、自己組織化法ではナノ粒子のサイズ、分散性、濃度、乾燥条件等の最適化が必要となる。そのため、モールド構造制御は依然煩雑である。

一方で、第3章で利用した LbL 法はポリマー多層膜形成技術として非常に有用である。<sup>3</sup> 第3章でも論じたように、LbL 法を用いれば数 nm 程度の精度でポリマー薄膜の厚みを制御できる。<sup>4</sup> そのためこの技術は、ナノ粒子サイズや基板-材料間隔の制御<sup>5,6</sup>等のナノ構造制御法としても活用されている。

そこで本章では、この技術を利用したモールド構造制御を試みた(Figure 5-1)。この手法はモールド作製後に適用されるため、モールド作製プロセスに依存しない、数 nm の精度でのモールド構造制御が期待される。これはすなわち、同一のモールド構造から複数の異なる材料、光学特性のナノ構造が作製できることをも意味している。

本研究では、これまで我々が様々なフォトニック/プラズモニックデバイス作製に使

用してきた市販のナノ構造体<sup>7-10</sup> (二次元ピラーアレイ)をオリジナルモールドとして用い、この上にイオン性ポリマー薄膜を形成して、モールド構造制御能の評価を行った。また、構造制御したモールドを用いて 3 通りの TANF を試みた。一つは NIL による PMMA (poly (methyl methacrylate))製ナノ構造の作製であり、その結果について議論した。残りの 2 つは液相析出法で作製した酸化チタン製ナノ構造、<sup>9</sup> 及び真空蒸着法で作製した金製ナノ構造<sup>10</sup>であり、それぞれの構造と光学特性評価を行った。

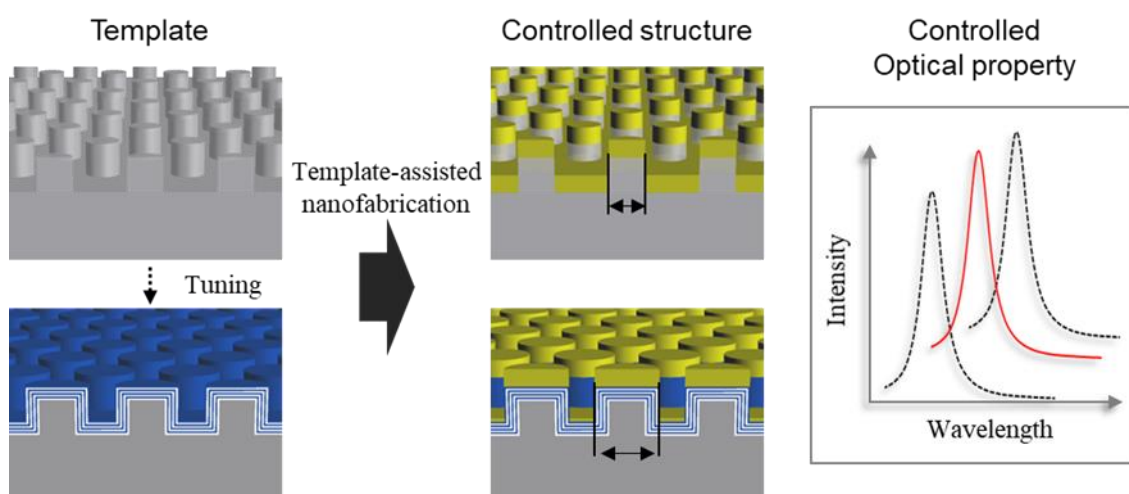


Figure 5-1. LbL 法によるモールド構造制御概念図。モールド表面にイオン性ポリマー薄膜を形成し、数 nm の精度でモールド構造制御を行う。これにより、TANF で得られる光学デバイスの構造、及び光学特性制御が可能になる。

## 5-2 実験手法

### 5-2-1 LbL 法によるモールド構造制御

LbL 法によるイオン性ポリマー積層手法については第 3 章で述べた方法と同様である。<sup>4,6</sup> まず、3 mg/mL の PAH 水溶液と PSS 水溶液を 0.5 M の NaCl 水溶液を用いて調製した。本研究で使用する COP (Cyclo orefin polymer)製オリジナルモールド(三角配置ナノピラーアレイ、格子定数  $a=460$  nm、半径  $r=115$  nm)は SCIVAX Corp.(Kanagawa, Japan)より購入した。オリジナルモールド表面はプラズマクリーナー(CUTE-MP (MP/R), Femto

Science, Gyeonggi-Do, Korea)を用いて親水化処理を行い(100 W, air 20 sccm, 0.5 Torr, 1 min)、この上に PAH、PSS 薄膜を交互に積層させた。本研究では、イオン性ポリマー対を  $N=0, 10, 15, 20, 25$  層まで積層させ、それぞれのモールド構造を FE-SEM (JSM-7610F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)、及び AFM (5000II, Hitachi High-Technologies Corp., Tokyo, Japan)を用いて評価した。

### 5-2-2 NIL による PMMA 製ナノ構造作製

モールドへの PMMA 溶液充填、離型操作で PMMA 製ナノ構造(ナノホールアレイ)を作製した。PMMA は光レジストのベース材料としてよく用いられるため、NIL の良いモデル材料となる。まず、PMMA(和光純薬工業株式会社, Osaka, Japan)のアセトン溶液(10w%)を調製し、モールド上にスピコートした。この過程で溶媒が蒸発し、PMMA の固体膜がモールド上に作製された。これをモールドから機械的に剥離し、PMMA 製ナノ構造を作製した。作製したナノ構造の評価には FE-SEM を用いた。また PMMA の比較対象として、第 4 章でも用いた PVA への構造転写も同様のプロセスで行った。

### 5-2-3 NIL 性能評価用蛍光標識 PAH の合成

構造制御を行ったモールドを利用した NIL の性能評価を行うため、ローダミン B を標識した PAH を合成した。ナスフラスコに PAH(843 mg)と Rhodamine B isothiocyanate (RITC) (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA)(15.5 mg)をモル比 1:2 で 500 mL のメタノール中に溶解させ、オーバーナイトで攪拌、反応させた。<sup>11</sup> ただし、PAH の溶解性向上のため、1 M の NaOH 水溶液を用いて溶液 pH を 10 以上に調整した。反応後 1 M の HCl 水溶液を用いて 溶液 pH を 8 以下に調整し、ローダミン B が標識された PAH(RITC-PAH)を沈殿させた。沈殿物は、回収後メタノール洗浄を行い、未反応の RITC を除去した。合成した RITC-PAH は 0.5 M の NaCl 水溶液を用いて 3 mg/mL に濃度調整し、NIL 性能評価

に使用した。合成した RITC-PAH が LbL 法に利用できることは、これを用いてモールド上にイオン性ポリマー対を積層させた際の蛍光強度が積層膜厚に依存して線形に増加することから確認した(Figure 5-2)。

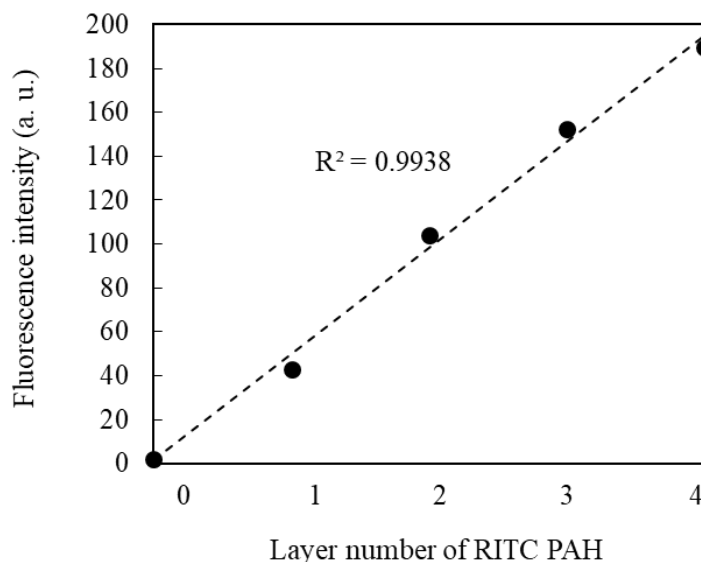


Figure 5-2. RITC-PAH を用いてイオン性ポリマー対を積層させた際のモールド蛍光強度の積層数依存性。

#### 5-2-4 液相析出による酸化チタン製ナノ構造作製

我々のグループではこれまで、COP モールド上に酸化チタンを充填して酸化チタン製 2D-PhC 共振器を作製し、 $\Gamma$ バンド端に由来する鋭い共振ピークが得られることを確認している。<sup>9,12</sup> この共振ピーク波長は酸化チタン製ナノ構造の形状に強く依存することから、モールド構造制御で共振波長が制御できる。液相析出法による透明な酸化チタン薄膜作製技術は古くから知られている。<sup>10</sup> この本研究でも同様の方法を用いて、モールド上に酸化チタン薄膜を形成し、2D-PhC 共振器として機能する酸化チタン製ナノ構造作製を試みた。まず、モールド表面を UV オゾンクリーナー(UV253E, Filgen Inc., Aichi, Japan)で活性化させた(3.7 mW/cm<sup>2</sup>, 1 min)。このモールドを、6 N の HCl 水溶液を用いて pH = 3 に調整した 0.15 M の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> と 0.45 M の ほう酸 (和光純薬工業株式会社, Osaka,



Japan)を含む析出用水溶液に 90 min、40 °C の条件で浸漬し、モールド上に酸化チタン薄膜を形成した。酸化チタン析出後は表面を超純水で洗浄、風乾した後、FE-SEM での構造評価を行った。

#### 5-2-5 真空蒸着による金製ナノ構造作製

今回使用したモールドと同様の構造を用いて金を堆積させた金製ナノ構造体は、局在表面プラズモン共鳴(Localized surface plasmon resonance: LSPR)に由来する光吸収を示すことが確認されている。<sup>10</sup> この光吸収波長は金製ナノ構造の形状に依存して変化するため、モールド構造制御により光吸収波長を制御できる。本研究では先行研究<sup>10</sup>と同じく、真空蒸着でモールド上に金薄膜を堆積させて金製ナノ構造を作製した。作製には抵抗加熱式真空蒸着装置(SVC-700TM, Sanyu Electron Co., Ltd., Tokyo, Japan)を用い、金の膜厚が 50 nm となるように QCM を用いて膜厚を計測しながら蒸着を行った。作製した金製ナノ構造は FE-SEM により構造評価を行った。

#### 5-2-6 反射光測定による光学特性評価

作製した酸化チタン製ナノ構造と金製ナノ構造の光学特性評価には、UV/vis 分光器、タングステンハロゲンランプ、光ファイバーバンドルから構成される簡易光学系を使用した(Figure 5-3)。<sup>7,10</sup> この光学系では、光ファイバーバンドルを介して作製したナノ構造に白色光が照射され、反射光を分光器により測定する。酸化チタン製ナノ構造の光学特性評価には規格化反射光強度( $R_{\text{normal}}$ )を用いた。 $R_{\text{normal}}$  は反射光強度  $R$  を用いて次式のように表される。ここで、 $R_{\text{dark}}$  はダークノイズ強度であり、 $R_{\text{ref}}$  は標準白色版を用いて測定したリファレンス強度である。

$$R_{\text{normal}}=(R - R_{\text{dark}})/(R_{\text{ref}} - R_{\text{dark}}) \quad (5-1)$$

金製ナノ構造の光学特性評価には次式で表される消光率(Extinction ratio)を用いた。ここ

で  $R_{\text{flat}}$  は金製の平板をリファレンスとして用いた際の反射率を表している。

$$(\text{Extinction ratio}) = 1 - (R - R_{\text{dark}})/(R_{\text{flat}} - R_{\text{dark}}) \quad (5-2)$$

また、作製した金製ナノ構造を光学顕微鏡(BX53 Upright Microscope, Olympus corp., Tokyo, Japan)で観察し、その明視野画像も取得した。画像取得には可視光用 CCD カメラ(HITACHI KP-D20AU, Edmond Optics Japan, Ltd., Tokyo, Japan)を用いた。

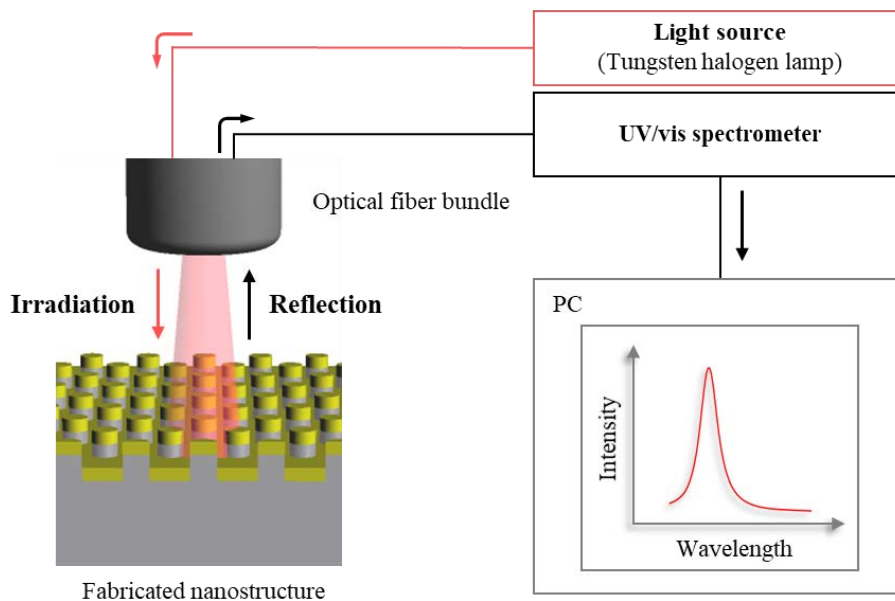


Figure 5-3. 反射スペクトル測定用簡易光学系。ファイバーバンドルを介して作製したナノ構造に白色光を照射し、その反射光を分光器により検出する。

#### 5-2-7 光学シミュレーションによる光学特性解析

実測に加え、光学シミュレーション(FDTD solutions, Lumerical Inc., Vancouver, Canada)を用いた光学特性評価も行った。光学シミュレーションモデルは構造評価の結果に基づいて構築した(Figure 5-4)。ここで COP 及びイオン性ポリマー対の屈折率を共に 1.53 と仮定した。計算に用いたメッシュサイズは、酸化チタン製ナノ構造で格子定数の 1/80、金製ナノ構造では格子定数の 1/160 とした。光源には波長 400-800 nm の平面波を用い、ナノ構造平面に対して垂直に照射した。この時の反射率、及びそれぞれの共振波長での断面電界分布を解析した。

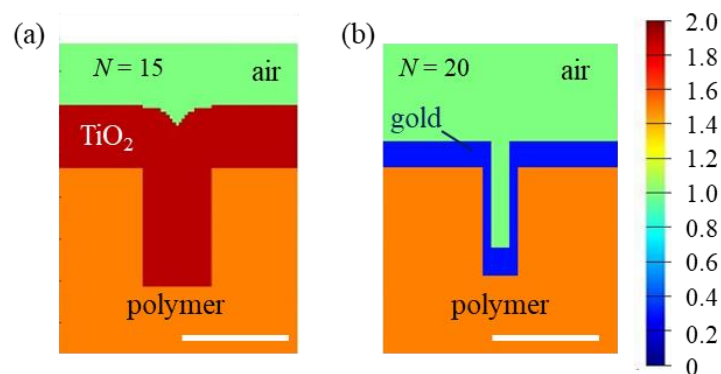


Figure 5-4. 計算モデルの屈折率分布断面図。(a) イオン性ポリマー対の積層数  $N=15$  層を想定した際の酸化チタン製ナノ構造。ナノピラーエッジ部分の酸化チタン層に曲率半径  $90\text{ nm}$  を設定した。(b) イオン性ポリマー対の積層数  $N=20$  層を想定した際の金製ナノ構造。ナノピラー側壁に  $15\text{ nm}$  の金薄膜を有する構造に設定した。スケールバーは  $200\text{ nm}$  である

### 5-3 実験結果

#### 5-3-1 LbL 法によるモールド構造制御

COP モールドに対してイオン性ポリマー対を  $N = 0\sim 25$  層積層すると、積層数の増加に伴いナノピラー半径が増加する様子が観察された(Figure 5-5 (a))。さらに  $N = 25$  層ではナノピラーがほとんど接触することも明らかとなった。これらの FE-SEM 観察画像を解析して得られたナノピラー半径  $r$  を Figure 5-6 (a)にまとめた。この結果から、半径  $r$  と積層数  $N$  は  $N = 0\sim 20$  層の範囲で線形な相関を示すことが明らかとなり、LbL 法を用いたモールド構造制御に成功したことを確認した。この時の構造精度は  $3.3\text{ nm/bilayer}$  であり、 $N=20$  層の時のナノピラー半径から、制御可能なナノピラー間隔の最小値は  $50\text{ nm}$  以下であることが明らかとなった。また、Figure 5-6 (b)に  $N = 0\sim 25$  層におけるナノピラー高さの実測値を示した。ナノピラー高さの測定は、ナノピラー同士が接触していない領域(Figure 5-7)で行った。Figure 5-6 (b)より、ピラー高さは  $N$  に依存せず一定の値 ( $\sim 170 \pm 3\text{ nm}$ )となることが明らかとなった。これらの結果から、本モールド構造制御技

術を用いれば、高さ方向の構造を保ったまま平面方向のナノ構造を制御できることが明らかとなった。

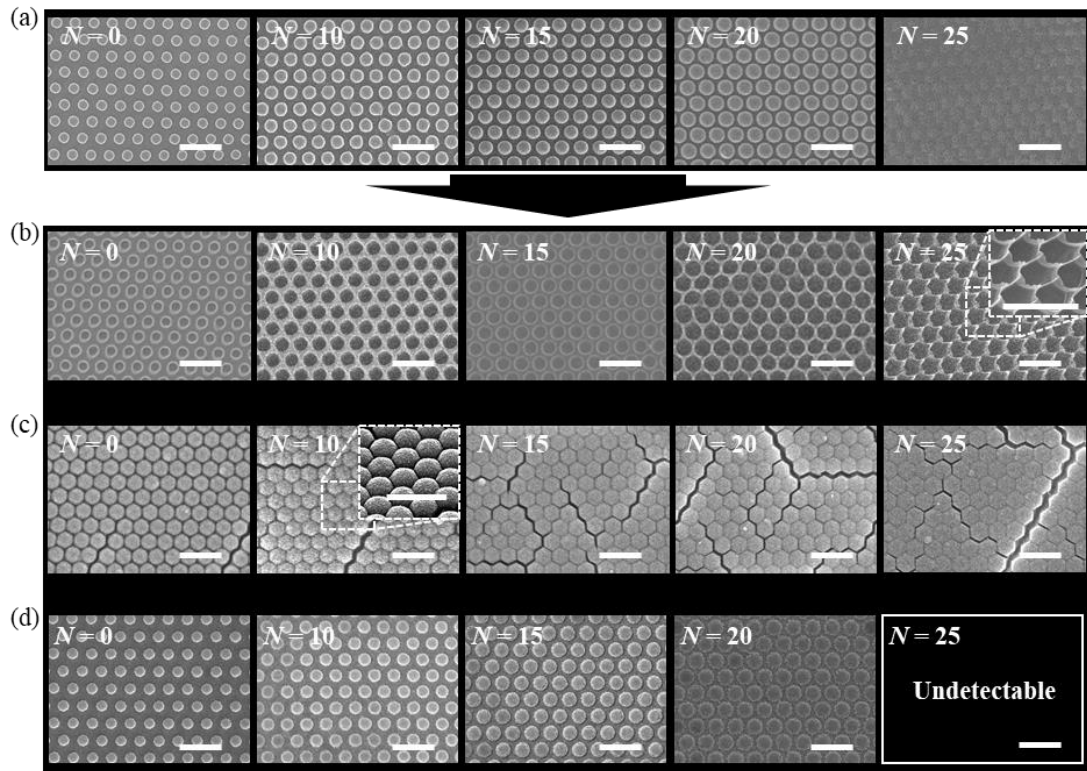


Figure 5-5. ナノ構造の FE-SEM 観察画像。  $N$  はイオン性ポリマー対の積層数を表している。(a) LbL 法による構造制御を行ったモールド構造。  $N$  増加に伴うナノピラー半径増大が観察される。(b) 構造制御を行ったモールドから NIL 法で作製した PMMA 製ナノ構造。(c) 液相析出法で作製した酸化チタン製ナノ構造。(d) 真空蒸着で作製した金製ナノ構造体。全てのスケールバーは  $1 \mu\text{m}$  である。

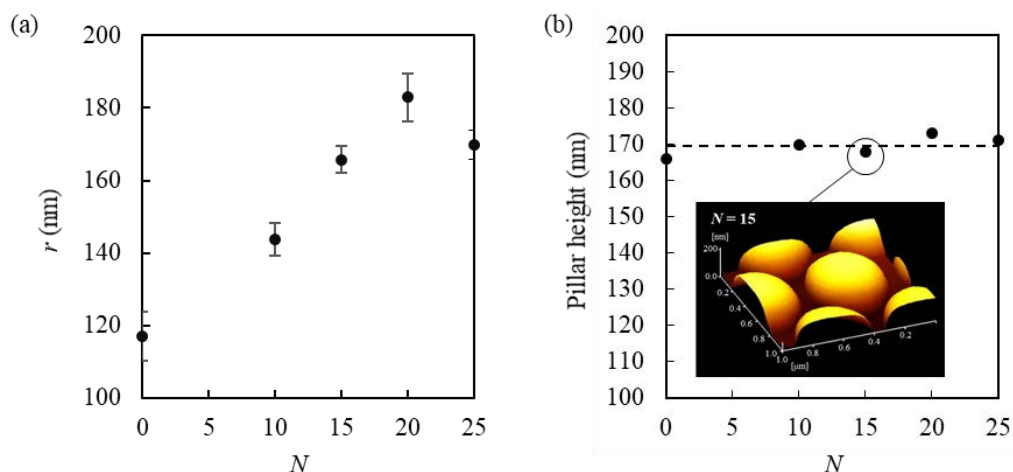


Figure 5-6. 各積層数でのモールドの構造解析結果。(a) ナノピラー半径  $r$ 。黒破線は  $N=0\sim 20$  層での  $r$  増加の近似直線を示している。(b) ナノピラー高さ、及び  $N=15$  層での AFM 観察画像。黒破線はナノピラーのお平均高さ(169.6 nm)を示している。

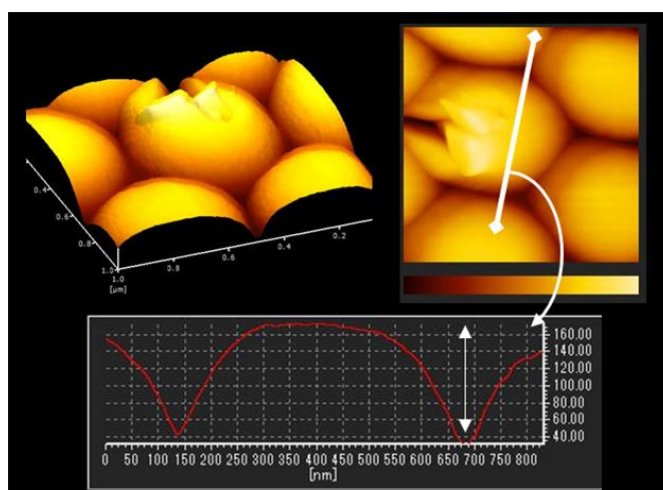


Figure 5-7.  $N=25$  層での AFM 観察画像、及びナノピラー高さの断面プロファイル。ナノピラー高さは、ナノピラー同士が接触していない領域(断面プロファイル白両矢印部分)を解析して算出した。

### 5-3-2 NIL による PMMA 製ナノ構造作製

構造制御を行ったモールドから NIL により作製された PMMA 製ナノ構造の FE-SEM 観察画像を Figure 5-5 (b)に示した。FE-SEM 観察画像から、作製された構造はモールド

構造を反映したナノホールアレイとなり、積層数の増加に伴うホール半径の増加が確認された。また、 $N = 25$  層での PMMA 製ナノホールはふちの尖った構造となった。これはナノピラー同士が接触した際に形成されるナノギャップをよく反映している。FE-SEM 観察画像から得られたナノホール半径を Figure 5-8 にまとめた。モールド構造と同様、半径  $r$  と積層数  $N$  は線形な相関を示し、構造精度 3.7 nm/bilayer で精密に制御された PMMA 製ナノ構造が作製できることが明らかとなった。モールド構造との半径差は各積層数でおよそ一定(7.5%程度)であるため、モールドと比較した際の構造精度の差は、NIL プロセスでの溶媒揮発に伴う PMMA の収縮に起因すると考えられる。

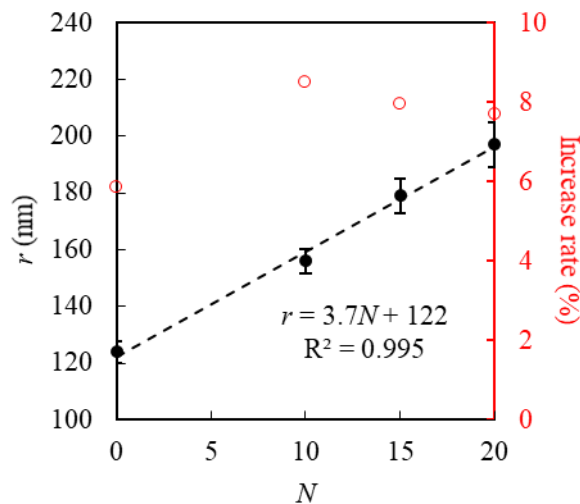


Figure 5-8. PMMA ナノホール半径  $r$ (黒丸)とその増加率(赤丸)の積層数  $N$  依存性。

### 5-3-3 液相析出による酸化チタン製ナノ構造の作製と光学特性評価

構造制御を行ったモールドを用いて液相析出により作製した酸化チタン製ナノ構造の FE-SEM 観察画像を Figure 5-5 (c)に示した。 $N = 0$  層では、ナノピラー半径がモールドと比較して 90 nm 程度増加していた。このことから、酸化チタン層の厚みは 90 nm と推定される。また、構造を斜めから観察すると( $N = 10$  層)、ナノピラー形状は半球状になっていることが明らかとなった。これは酸化チタン層がモールド表面から均一な厚みで製膜されているためだと考えられる。また、 $N = 10$  層でナノピラー同士がほぼ接触し

ており、 $N=15$  層以降はナノピラーの間隙が酸化チタンによりほとんど充填された構造となることが明らかとなった。ナノピラーの間に見られる酸化チタン層のクラックは、作製した酸化チタン製ナノ構造の乾燥過程及び FE-SEM 観察過程で生じる酸化チタン薄膜の内部緩和によるものだと考えられる。<sup>13</sup> このクラックは微視的には酸化チタン製ナノ構造の光学特性に影響を及ぼすことが予想される。しかしながら本研究で行った反射スペクトル測定は、およそ 30 mm 四方(ナノピラー数約  $1.8 \times 10^8$  個)の広い領域を測定するため、その影響は小さくなる。各積層数での酸化チタン製ナノ構造の反射スペクトルを Figure 5-9 (a)に示した。このスペクトルには 600-650 nm に二つの共振ピークが存在し、積層数の増加に伴って短波長シフトすることが確認された。Figure 5-9 (b)には実測で得られた二つの共振波長の積層数依存性を示した。この結果から、本モールド構造制御手法で 2D-PhC 共振器の共振波長を 1 nm/bilayer を切る波長分解能で制御できることが示唆された。

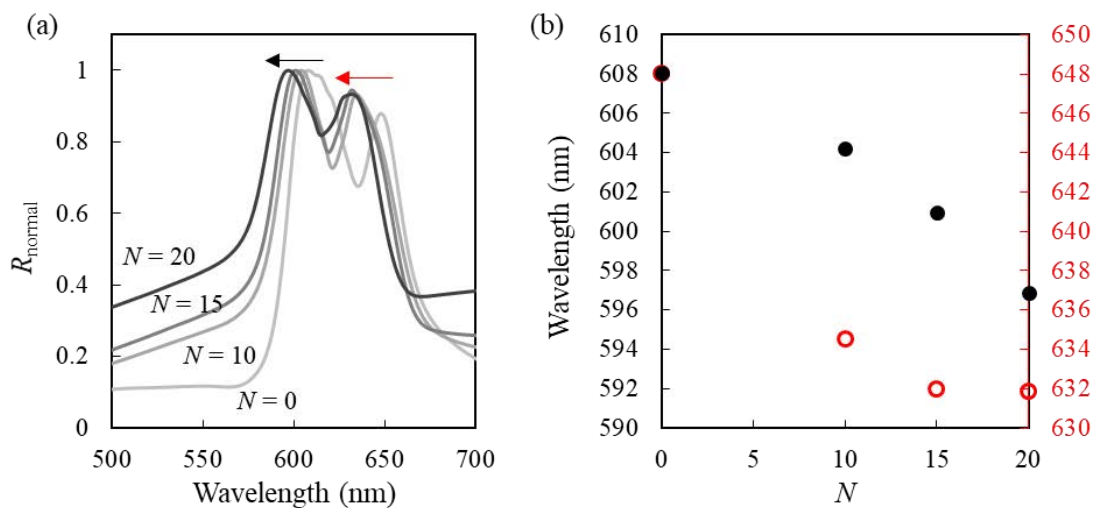


Figure 5-9 (a) 作製した酸化チタン製ナノ構造の反射スペクトル。(b) 二つの共振波長の積層数依存性。

#### 5-3-4 真空蒸着による金製ナノ構造の作製と光学特性評価

構造制御を行ったモールドを用いて作製した金製ナノ構造の FE-SEM 観察画像を

Figure 5-5 (d)に示した。FE-SEM 観察画像から、積層数増加に伴い、大きなナノピラー半径を有する金製ナノ構造体が作製されることが明らかとなった。各積層数での金製ナノピラー半径を解析した結果、その増加量は積層数と相関がなく、モールド構造と比較して 15 nm 程度大きくなることが分かった。これは、ナノピラー側壁へ金が少量堆積するためだと考えられる。Figure 5-10 (a)には作製した金製ナノ構造による消光スペクトルを示した。消光スペクトルには LSPR に由来する明瞭なピークが観察され、このピーク波長は積層数の増加に伴って短波長シフトすることが確認された。また、各積層数での金製ナノ構造体を明視野観察したところ、消光ピーク変化に基づく明瞭な色差が確認された(Figure 5-10 (b))。これらの結果から、本モールド構造制御法で LSPR に由来する消光波長を 5 nm/bilayer 程度の波長分解能で制御できることが示唆された。

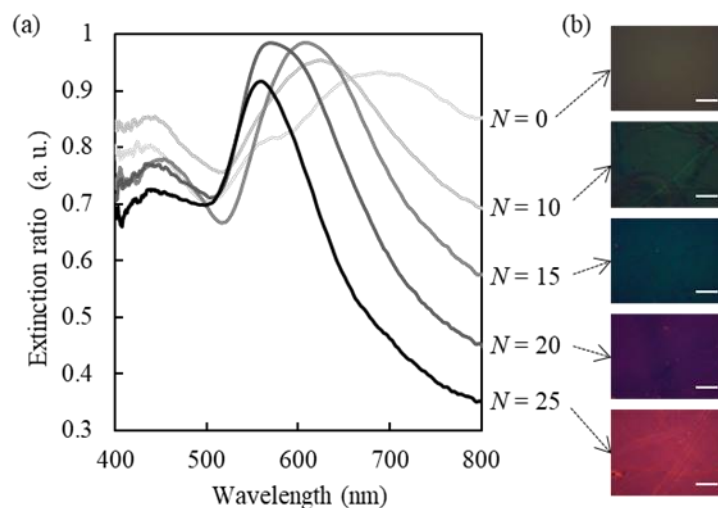


Figure 5-10. (a)作製した金製ナノ構造の消光スペクトル。(b) 各積層数での金製ナノ構造の明視野観察画像。全てのスケールバーは 200  $\mu\text{m}$  である。

## 5-4 考察

### 5-4-1 構造制御したモールドを用いた際の NIL 性能

本手法で構造制御したモールドを用いた際の NIL 性能を詳細に議論するため、モールド最外層( $N = 15$  層)に RITC-PAH を用いて NIL を行い、NIL 前後のモールド、及び



PMMA 製ナノ構造の蛍光画像を取得して、画像解析により蛍光強度を算出した(Figure 5-11)。この結果、NIL 後にもモールド側で強い蛍光が観察され、最外層の大部分がモールド側に残ることが明らかとなった。そのため、LbL 法により構造制御を行ったモールドは PMMA を用い NIL に十分適用可能であると結論付けた。

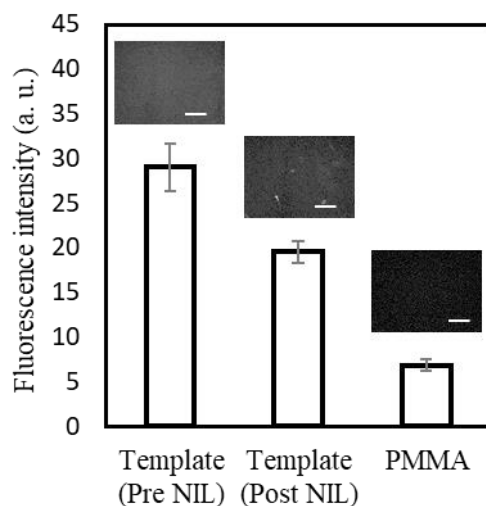


Figure 5-11. RITC-PAH を最外層に用いた際の NIL 前(Pre NIL)、NIL 後(Post NIL)のモールド、及び作製された PMMA 製ナノ構造の蛍光観察画像及び蛍光強度。全てのスケールバーは 200  $\mu\text{m}$  であり、蛍光観察画像は明度を 40%増加させたものを表示した。

一方、親水性ポリマーである PVA を用いた際には、モールド上のイオン性ポリマー対層が剥離することが確認された(Figure 5-12)。これはイオン性ポリマー対と PVA 間の親水性相互作用によるものだと考えられ、PVA のように親水性の高いポリマーを用いて NIL を行う際には適切な表面処理をモールドに施す必要がある。この課題は、PAH への RITC 導入<sup>11</sup>と同様の手法で、最外層の PAH にフッ化アルキル鎖等の、表面自由エネルギーを抑える官能基導入で改善できると期待される。

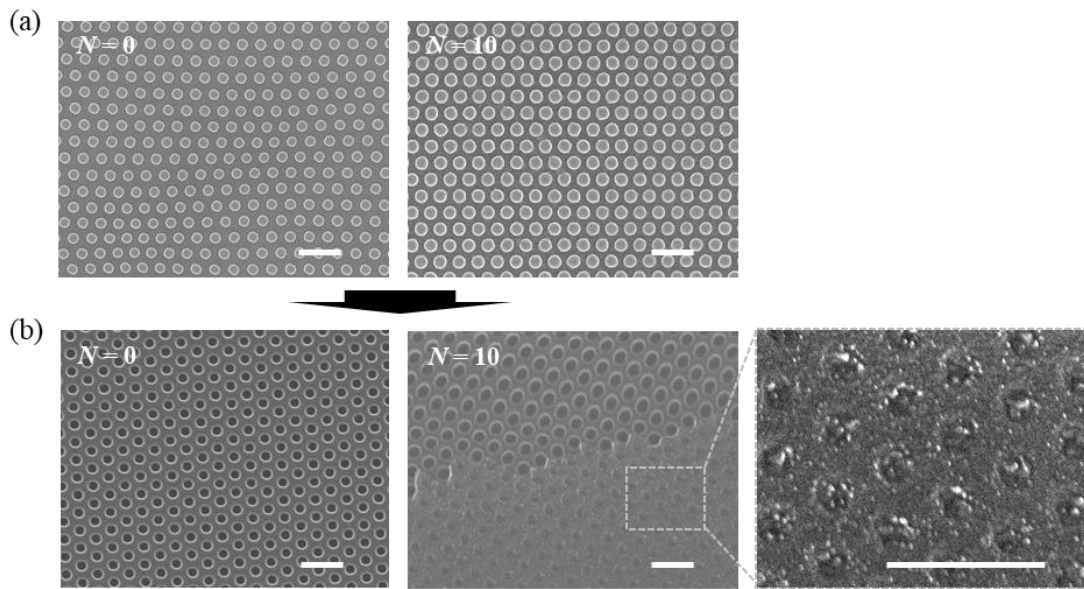


Figure 5-12. (a)  $N=0, 10$  層でのモールド構造。(b) NIL により作製した PVA 製ナノ構造。

#### 5-4-2 酸化チタン製ナノ構造の光学特性

酸化チタン製ナノ構造の二つの共振ピークについて積層数増加に伴う共振波長シフトに着目すると、短波長側では緩やかに、長波長側では急激にピークシフトが起こることが確認される。これは、二つの共振ピークが異なる共振モードに帰属されるためだと考えられる。この二つの共振ピークは、光学シミュレーションでも同様に観察される (Figure 5-13 (a))。ここで、それぞれの共振波長での酸化チタン製ナノ構造内部の電界分布を解析すると、短波長側の共振ピークはナノピラー側壁付近に、長波長側の共振ピークはナノピラー及び酸化チタン層内部に電界が集中する共振モードであることが確認された (Figure 5-13 (b))。ここで積層数が増加した際に、ナノピラー側壁付近の構造並びに屈折率は大きく変化しないと考えられる。一方、Figure 5-5 (c) の FE-SEM 観察画像から、酸化チタン層内部の構造及び屈折率は、ナノピラー間隙が十分に充填されていない  $N=0$  層から間隙がおおよそ充填される  $N=10$  層で急激に変化し、 $N=10\sim 20$  層ではほとんど変化しないことが分かる。このような積層数増加に伴う構造及び屈折率変化によっ

て、二つの共振ピークが異なる波長シフト挙動を示したと考えた。

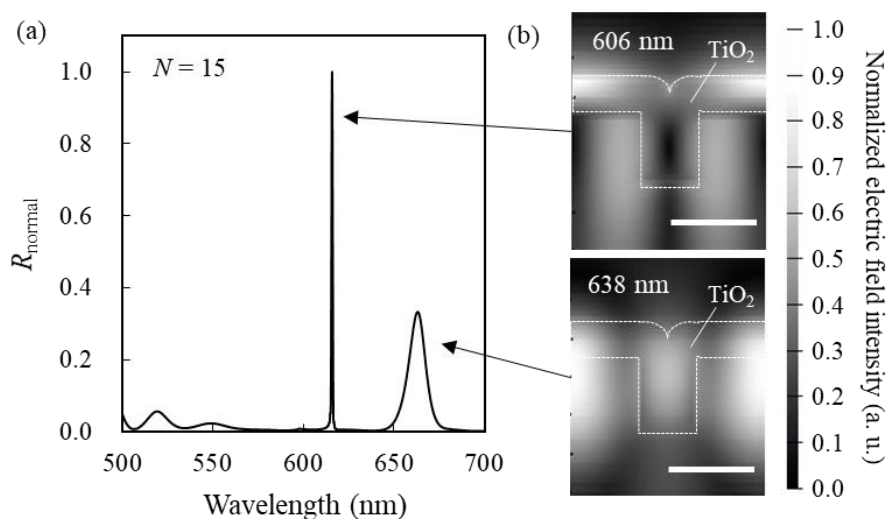


Figure 5-13. (a) 光学シミュレーション解析で得られた酸化チタン製ナノ構造の反射スペクトル( $N = 15$  層)。 (b) それぞれの共振波長での断面電界分布。スケールバーは 200 nm である。

#### 5-4-3 金製ナノ構造の光学特性

積層数増加に伴う消光スペクトル変化を詳細に議論するため、消光スペクトル及び消光ピークでの断面電界分布を光学シミュレーションで解析した(Figure 5-12)。この結果から、 $N=0$  層での 700 nm 付近の消光ピーク波長では、ナノピラーの角に電界が集中することが分かる。実測でこの消光ピークが非常にブロードになるのは、電界が集中するナノピラーの角が、実際には丸みを帯びているためだと考えられる(Figure 5-6 (b))。一方、 $N=20$  層では、700 nm 付近の消光ピークが弱くなり、600 nm 付近に新しい消光ピークが確認された。また、この消光ピーク波長では近接したナノピラー間隙に電界が集中することが確認された。これらの結果から、この消光ピークは金のナノギャップで生じる LSPR モード(ギャップモード)に帰属されると結論付けた。ギャップモードは通常よりも強い電界となる LSPR モードとして知られており、表面増強ラマン散乱(Surface-

enhanced raman spectroscopies: SERS)<sup>14</sup>や プラズモンレーザー、<sup>15</sup> 光ピンセット<sup>16</sup>など LSPR を利用した様々な研究領域で利用されている。今回の実験で用いたモールド構造は、エッジモードで強い電場を誘起するための構造設計を行っていないため、電場強度の解析値は 10 V/m 程度であった。しかしながら、本モールド構造制御技術を利用すれば、通常の LSPR モードに加えて、ギャップモードも容易に制御できることが明らかとなり、本法のナノ構造/光学特性制御への有用性が実証された。

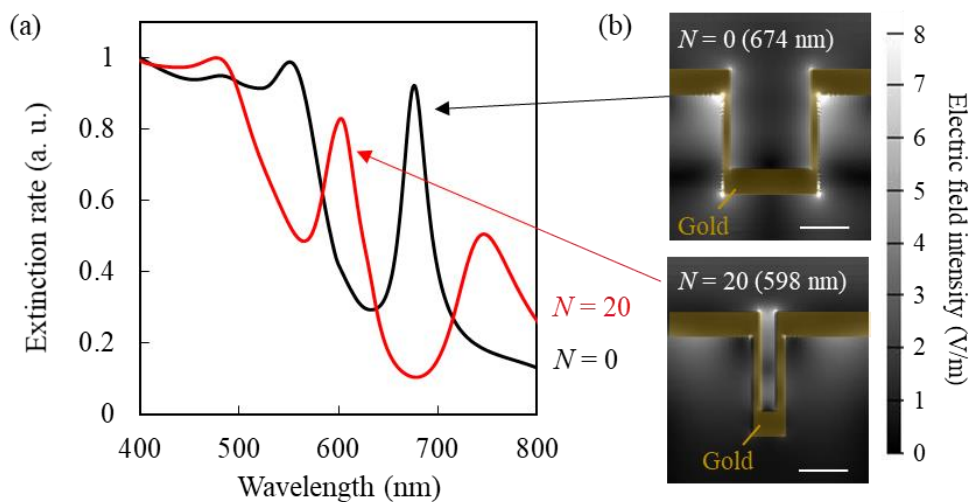


Figure 5-12. (a)消光スペクトルの光学シミュレーション解析結果。黒実線は  $N=0$  層、赤実線は  $N=20$  層を想定して計算を行った。(b)  $N=0, 20$  層での消光ピークの断面電界分布。すべてのスケールバーは 100 nm である。

## 5-5 結言

本章では、LbL 法に基づくモールド構造制御手法について検討を行った。本手法を用いれば、およそ 3 nm/bilayer の精度でモールド構造(ナノピラー半径)を制御できることが示され、このモールドは様々な TANF に利用できることも証明された。加えて本手法は、2D-PhC 共振器の共振波長や金属ナノ構造の LSPR モード等のナノ構造に由来する光学特性の精密な制御にも利用できることが明らかとなった。これらの結果から、ナノ構造体の物性制御に対し、本手法がシンプルかつ強力なツールであることが証明された。

## 参考文献

- (1) Mijangos, C.; Hernández, R.; Martín, J. A Review on the Progress of Polymer Nanostructures with Modulated Morphologies and Properties, Using Nanoporous AAO Templates. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *54–55*, 148–182.
- (2) Ye, X.; Qi, L. Two-Dimensionally Patterned Nanostructures Based on Monolayer Colloidal Crystals: Controllable Fabrication, Assembly, and Applications. *Nano Today* **2011**, *6* (6), 608–631.
- (3) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*. **1997**, *277* (5330), 1232–1237.
- (4) Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F. In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2000**, *16* (3), 1249–1255.
- (5) Jung, J. M.; Yoo, H. W.; Stellacci, F.; Jung, H. T. Two-Photon Excited Fluorescence Enhancement for Ultrasensitive DNA Detection on Large-Area Gold Nanopatterns. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (23), 2542–2546.
- (6) Ray, K.; Badugu, R.; Lakowicz, J. R. Polyelectrolyte Layer-by-Layer Assembly to Control the Distance between Fluorophores and Plasmonic Nanostructures. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (24), 5902–5909.
- (7) Endo, T.; Ozawa, S.; Okuda, N.; Yanagida, Y.; Tanaka, S.; Hatsuzawa, T. Reflectometric Detection of Influenza Virus in Human Saliva Using Nanoimprint Lithography-Based Flexible Two-Dimensional Photonic Crystal Biosensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *148* (1), 269–276.
- (8) Aki, S.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H. Plasticized Poly(Vinyl Chloride)-Based Photonic Crystal for Ion Sensing. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (24), 11986–11991.

- (9) Aono, K.; Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Development of Optical Biosensor Based on Photonic Crystal Made of TiO<sub>2</sub> Using Liquid Phase Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (8), 08RE01.
- (10) Nishiguchi, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Fabrication of Gold-Deposited Plasmonic Crystal Based on Nanoimprint Lithography for Label-Free Biosensing Application. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (8), 08RE02.
- (11) Okamoto, Y.; Kitagawa, F.; Otsuka, K. Online Concentration and Affinity Separation of Biomolecules Using Multifunctional Particles in Capillary Electrophoresis under Magnetic Field. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (8), 3041–3047.
- (12) Aki, S.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Development of a Polymer/TiO<sub>2</sub> Hybrid Two-Dimensional Photonic Crystal for Highly Sensitive Fluorescence-Based Ion Sensing Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *269* (15), 257–263.
- (13) Deki, S.; Aoi, Y.; Hiroi, O.; Kajinami, A. Titanium (IV) Oxide Thin Films Prepared from Aqueous Solution. *Chem. Lett.* 1996, *25* (6) 433–434.
- (14) Ding, S. Y.; Yi, J.; Li, J. F.; Ren, B.; Wu, D. Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z. Q. Nanostructure-Based Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy for Surface Analysis of Materials. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (6), 16021.
- (15) Oulton, R. F. Surface Plasmon Lasers: Sources of Nanoscopic Light. *Mater. Today* **2012**, *15* (1–2), 26–34.
- (16) Juan, M. L.; Righini, M.; Quidant, R. Plasmon Nano-Optical Tweezers. *Nat. Photonics* **2011**, *5* (6), 349–356.

## 第 6 章 酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いたマラカイトグリーン

### 検出・分解用デバイスの開発

#### 6-1 緒言

マラカイトグリーン(Malachite green: MG)は紙や綿等の染色に使用する工業用染料や、魚類飼育用の殺菌剤として利用される化合物である。<sup>1</sup> ただし、MG の代謝産物であるロコマラカイトグリーンには発がん性の恐れがあることから、<sup>2-4</sup> 食用魚への MG 使用は世界的に規制されている。日本でも MG 濃度基準値は 2 ppb(約 5.5 nM)以下とされており、工業用排水等から排出される MG の検出/分解技術が必要とされる。一般に、良好な光触媒活性を示す材料としてアナターゼ型酸化チタンが知られており、この種の酸化チタン材料を用いた MG の高効率な分解例が多数報告されている。<sup>5,6</sup> しかしながらこれらの手法では、MG 濃度測定に UV/vis 分光光度計や質量分析器等の大型な装置を必要とするため、MG の検出やその分解過程のモニタリングには依然煩雑な操作を必要とする。

この課題に対して本章では、第 5 章で扱った酸化チタン製ナノ構造を、光学センシングと光触媒の二つの機能を有する光学デバイスとして利用することを着想した(Figure 6-1)。本デバイスが特定波長(600-650 nm)で光共振器として機能することは前章で述べたとおりであり、この波長域での強い光-物質相互作用の誘起が期待される。MG はこの波長域で光吸収を示すことから、同デバイスを用いれば MG の光吸収を増幅でき、吸光度変化に基づく高感度な MG 検出の達成が期待される。また、同デバイス表面にはアナターゼ型酸化チタン層が形成されており、<sup>7</sup> UV 照射による MG の分解が見込める。そこで本章では、同デバイスを用いた MG の検出及び分解能力評価を行った。

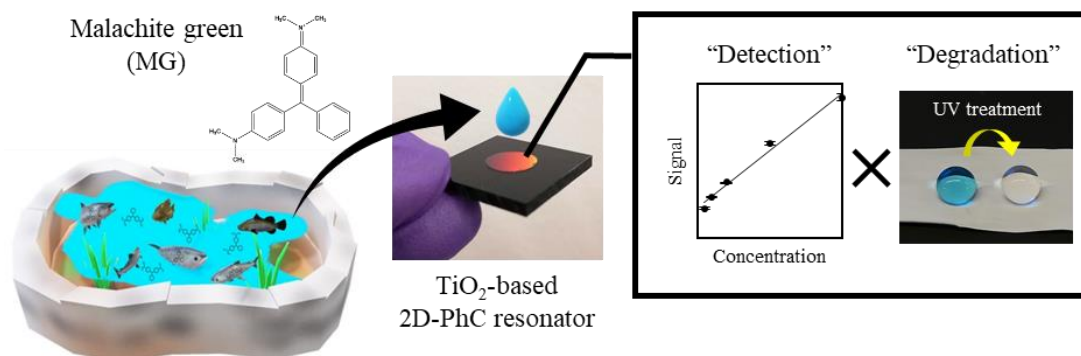


Figure 6-1. 本研究のコンセプト図。酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いて、MG の検出及び分解の同時達成を目指す。

## 6-2 実験手法

### 6-2-1 酸化チタン製 2D-PhC 共振器の作製

酸化チタン製 2D-PhC 共振器の作製には、第 5 章で使用した COP モールド(三角配置 ナノピラーアレイ( $a = 300 \text{ nm}$ ,  $r = 115 \text{ nm}$ ), SCIVAX Corp., Kanagawa, Japan)、及び液相析出法を利用した。<sup>8,9</sup> まず COP モールド表面を酸素プラズマクリーナー(CUTE-MP (MP/R), Femto Science, Korea)で活性化させた(100 W, air 20 sccm, 0.5 Torr, 1 min)。このモールドを、6 N の HCl 水溶液を用いて pH を 3 に調整した 0.15 M の  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  と 0.45 M のホウ酸 (和光純薬工業株式会社, Osaka, Japan)を含む析出用水溶液に浸漬(90 min, 40 °C)して酸化チタン薄膜を形成した。酸化チタン製 2D-PhC 共振器の共振波長は酸化チタン膜厚に依存して変化するため、測定対象である MG の吸収ピーク波長(620 nm)に合致するように酸化チタンの析出時間を調整した。析出後、表面を超純水で洗浄、風乾した。

### 6-2-2 光学シミュレーションによる光学特性解析

作製した酸化チタン製 2D-PhC 共振器の光学特性を光学シミュレーション(FDTD solutions, Lumerical Inc., Vancouver, Canada)を用いて解析した。光学シミュレーションモ



デルの屈折率分布を Figure 6-2 に示す。計算に用いたメッシュサイズは格子定数の 1/80 であり、モデル構造に平面波(波長 500-700 nm)を照射した際のスペクトル、及びそれぞれの共振波長での断面電界分布を計算した。ただし、COP の屈折率は 1.53、媒質の屈折率は水を想定して 1.33 に設定した。

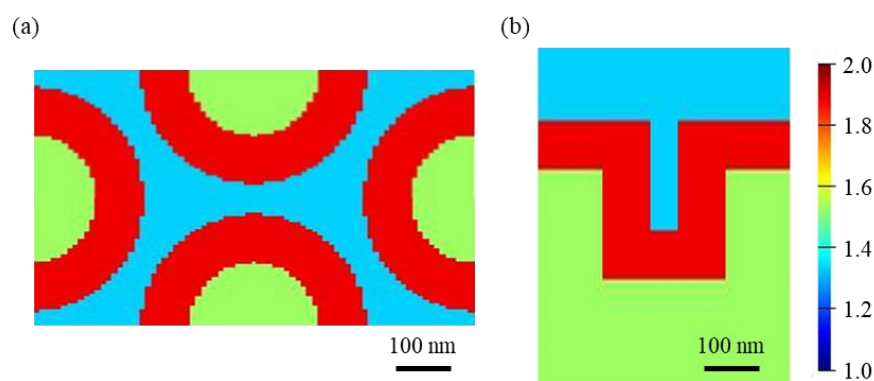


Figure 6-2. 光学シミュレーションモデルの屈折率分布。(a) 2D-PhC 平面の屈折率分布。(b) 断面屈折率分布。

### 6-2-3 酸化チタン製 2DE-PhC 共振器を用いた MG の検出

本研究では、酸化チタン製 2D-PhC 共振器の共振波長での MG の光吸収増強を利用して MG 検出を行う。ここで、MG の光吸収量は酸化チタン製 2D-PhC 共振器からの反射スペクトルに現れる共振ピーク強度の減少量から測定できると期待される。

水溶液中で酸化チタン製 2D-PhC 共振器からの反射スペクトルを測定するため、Figure 6-3 (a) に示す測定用サンプルチップを作製した。サンプルチップは酸化チタン製 2D-PhC 共振器を固定した黒色 PVC 板(厚み 2 mm)、PDMS (poly(dimethylpolysiloxane)) ウェル(厚み 1 mm, ウェル径 10 mm)、PP (polypropylene) フィルム(厚み 30  $\mu\text{m}$ ) から構成される。このウェルサイズ体積はおよそ 70  $\mu\text{L}$  である。サンプルチップのウェル内に蒸留水で調整した 0-10  $\mu\text{M}$  の MG (Bio Basic Inc., Markham, Canada) 水溶液を導入し、Figure 6-3 (b) に示した第 5 章と同様の光学系<sup>10,11</sup> を使用して反射スペクトルを測定した。反射スペクトルの評価には、(6-1)式から求められる規格化反射光強度( $R_{\text{normal}}$ )を用いた。 $R_{\text{normal}}$  はサン

プルからの反射光強度  $R$  を用いて次式のように表される。ここで、 $R_{\text{dark}}$  はダークノイズ強度であり、 $R_{\text{ref}}$  は標準白色板を用いて測定した強度である。

$$R_{\text{normal}} = (R - R_{\text{dark}}) / (R_{\text{ref}} - R_{\text{dark}}) \quad (6-1)$$

また、MG の光吸収に伴う規格化反射強度の変化量  $\Delta R$  を(6-2)式で定義した。ここで、 $R_{\text{normal}, C}$  はある MG 濃度  $C$  (M) での規格化反射強度を、 $R_{\text{normal}, C_0}$  は MG 濃度 0 M での規格化反射強度をそれぞれ表している。

$$\Delta R = R_{\text{normal}, C} / R_{\text{normal}, C_0} \quad (6-2)$$

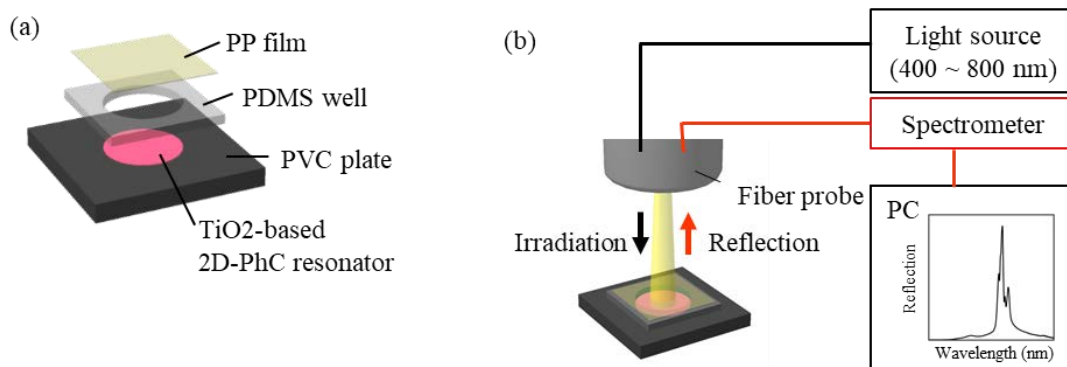


Figure 6-3. (a) 測定用サンプルチップ。酸化チタン製 2D-PhC 共振器、黒色 PVC 板、PDMS ウェル、PP フィルムから構成される。(b) 反射スペクトル測定用光学系。

#### 6-2-4 酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた MG の分解

サンプルチップのウェル内に 10  $\mu\text{M}$  の MG 水溶液を導入し、市販のハンディ UV ランプ(UVGL-15, フナコシ株式会社, Tokyo, Japan)を用いた UV 照射の後(254 nm, 4W, 0~40 min)、反射光スペクトルを測定した。これにより算出される  $\Delta R$  の値から MG の分解過程をモニタリングできると期待される。また対照実験として、作製した酸化チタン製 2D-PhC 共振器の上下を反転して用い、表面に酸化チタンが無い場合の MG 分解過程も評価した。

## 6-3 実験結果

### 6-3-1 酸化チタン製 2D-PhC 共振器の光学特性

黒色 PVC 板に固定した酸化チタン製 2D-PhC 共振器の外観写真と FE-SEM 観察画像を Figure 6-4 (a)に示す。FE-SEM 観察画像から、酸化チタン薄膜を有するナノピラーの半径はおよそ 205 nm であることが分かった。COP モールドの半径は 115 nm であるため、酸化チタン薄膜の厚みは 90 nm と推定される。サンプルチップのウェル内に蒸留水を導入した際の反射スペクトルには、633 nm と 651 nm に明瞭なピークが観察された (Figure 6-4 (b))。これらのピークは、MG の吸収ピーク (Figure 6-4 (b) 赤破線) におよそ合致した。

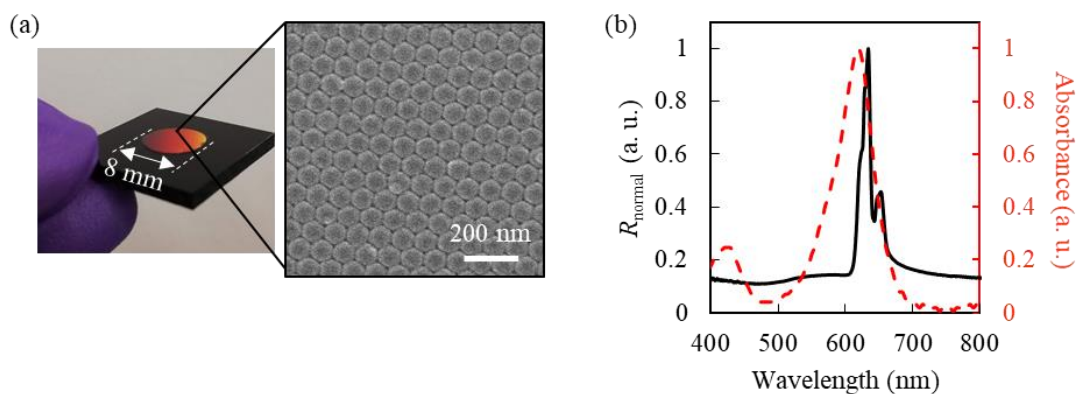


Figure 6-4. (a) 作製した酸化チタン製 2D-PhC 共振器の外観写真と FE-SEM 観察画像。  
(b) 酸化チタン製 2D-PhC 共振器の反射光スペクトル(黒実線)、及び MG の光吸収スペクトル(赤破線)。

光学シミュレーション解析で得られた反射スペクトルにも、633 nm と 649 nm に明瞭なピークが観察された (Figure 6-5 (a))。それぞれのピーク波長での断面電界分布 (Figure 6-5 (b), (c)) から、これらのピークはナノピラー内部、及び酸化チタン薄膜層にそれぞれ電界が閉じ込められる、異なる二つの共振モードに帰属できることが明らかとなった。MG の検出には、より MG の光吸収ピークに近い短波長側の反射光ピークを用いた。

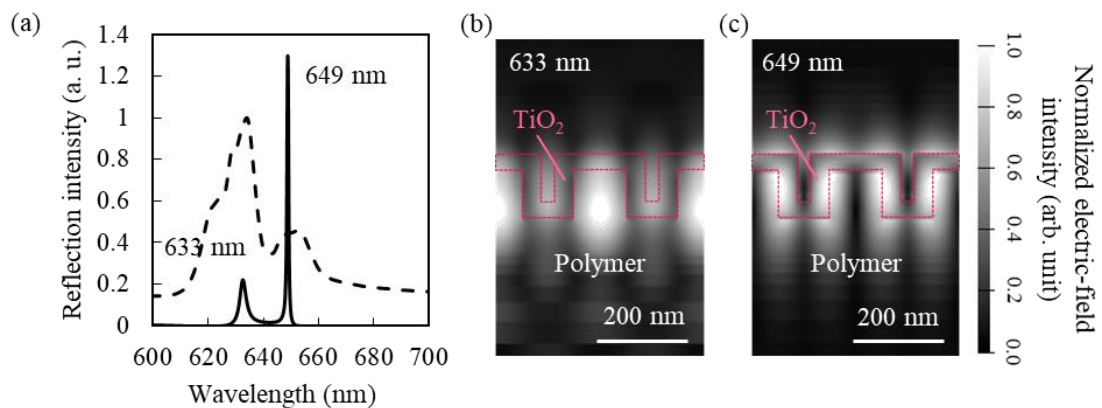


Figure 6-5. (a) 酸化チタン製 2D-PhC 共振器の反射スペクトル。黒実線は光学シミュレーション解析結果、黒破線は実測結果を示している。(b), (c) 各ピーク波長での断面電界分布。

### 6-3-2 酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた MG の検出

作製したサンプルチップのウェル内に異なる濃度の MG 水溶液を導入した際の反射スペクトルを Figure 6-6 (a)に示した。この結果から、MG 濃度の増加に伴う反射ピーク強度減少が確認された。また、10  $\mu\text{M}$  の MG 水溶液導入時の  $\Delta R$  値を酸化チタン薄膜の有無で比較すると、酸化チタン薄膜を有する場合に、7.7 倍高い  $\Delta R$  値を示すことが分かった(Figure 6-6 (b))。この結果は作製した酸化チタン製 2D-PhC 共振器による MG の光吸収増強を実証するものだと考えられる。種々 MG 濃度で得られた  $\Delta R$  値から MG の検量曲線を作製した(Figure 6-6 (c))。この結果から、 $\Delta R$  値が MG 濃度に対して良い相関を示すことが明らかとなった。また、その相関は Langmuir 曲線で近似される低濃度領域 (0~100 nM)と、直線で近似される高濃度領域(100 nM~10  $\mu\text{M}$ )で異なることが分かり、低濃度領域の近似曲線から、MG の検出下限はおよそ 1.3 nM であることが明らかとなった。この値は MG 規制値より十分小さいため、本デバイスを用いた実試料での MG 検出が期待される。

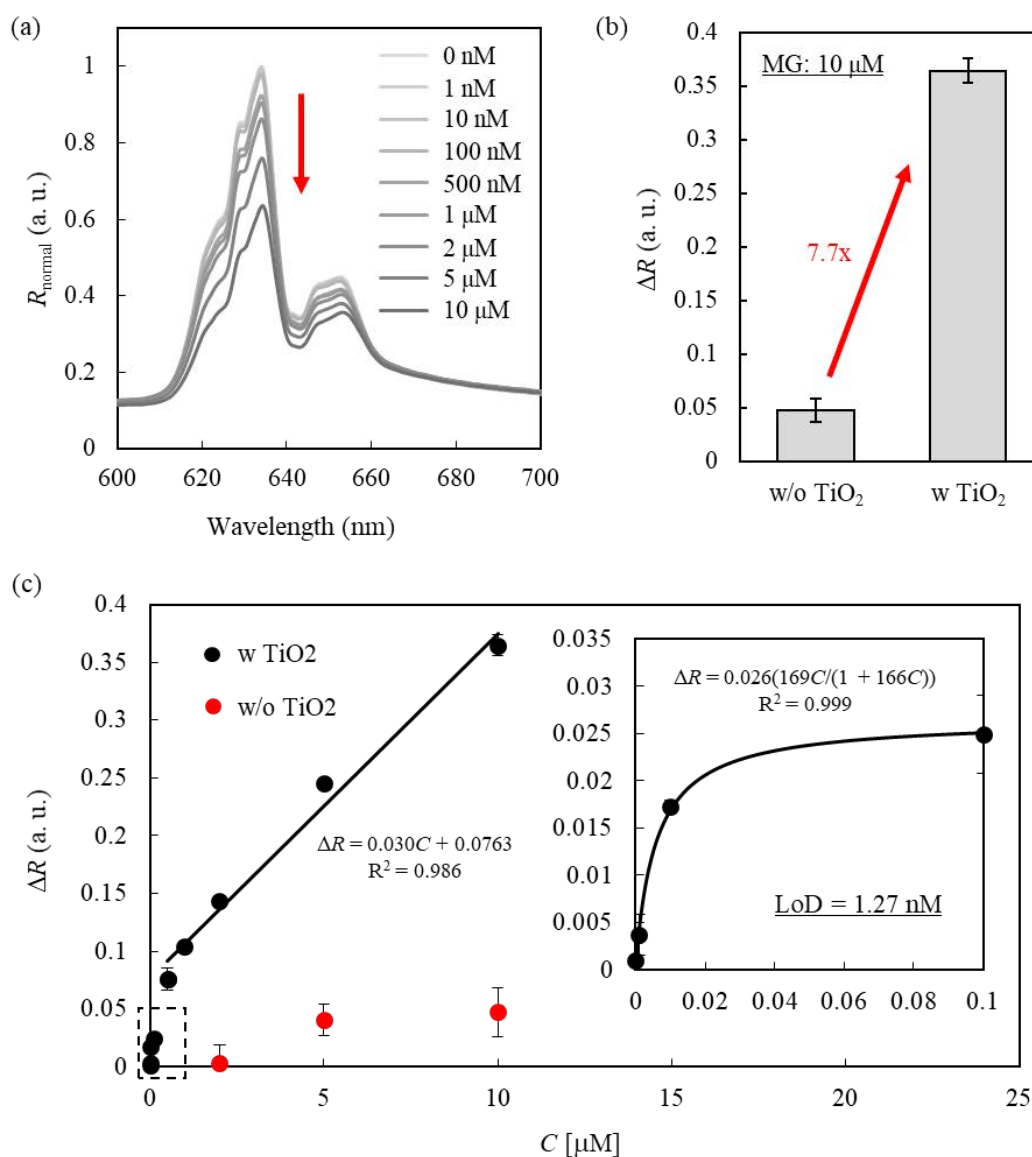


Figure 6-6. (a) 反射スペクトルの MG 濃度依存性。(b) 10  $\mu\text{M}$  の MG 水溶液導入時の酸化チタン薄膜の有無での  $\Delta R$  値。(c) MG 検量曲線。

そこで次に、異なる三つの試料溶液で添加回収試験を行った。この実験では MG と異なる光吸収ピークを有するコンゴレッド(Congo red: CR)水溶液(50 nM)、水道水、河川水の三種類の試料に 10 nM、及び 100 nM の MG を添加した際の  $\Delta R$  値を求め、蒸留水で調整した際の  $\Delta R$  値からそれぞれの回収率(Recovery value)を算出した(Table 6-1)。この結果、どの試料でも回収率は 90~115%の範囲に収まることが確認され、本デバイスの実試料測

定への有用性が示された。

Table 6-1. 添加回収試験結果

	Reference	CR solution (50 nM)	Tap water	River water
$\Delta R$ (MG 10 nM)	0.00452	0.00442	0.00521	0.00471.
Recovery (%)	-	98	115	104
$\Delta R$ (MG 100 nM)	0.0220	0.0244	0.0228	0.0203
Recovery (%)	-	111	104	92

### 6-3-3 酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた MG の分解

Figure 6-7 (a)に UV 照射後の反射光スペクトル測定結果を示した。この結果から、UV 照射時間の増加に伴って、反射光ピーク強度が増加し、リファレンス強度(MG 濃度 0 nM での反射光ピーク強度)に近づくことが明らかとなった。また Figure 6-7 (b)には、各 UV 照射による試料水溶液の色彩変化を示した。この結果から、酸化チタン薄膜がある場合にのみ、UV 照射時間増加に伴う試料溶液の明瞭な色彩変化(青色から透明)が生じることを確認した。これらの結果から、作製した酸化チタン製 2D-PhC 共振器が光触媒として機能し、MG の分解が促進されたと考えた。これについて詳細に議論するため、UV 照射後の $\Delta R$  値と検量曲線から得られる試料中 MG の残存率( $100 \times C/C_0$ )を算出した (Figure 6-7 (c))。この結果から、酸化チタン薄膜のある場合、UV 照射時間増加に伴って MG 濃度が急速に低下し、40 min 後には 5%以下となることが確認された。酸化チタンの光触媒反応は疑一時反応((6-3)式)で近似でき、反応速度定数  $k(\text{min}^{-1})$ から触媒活性を評価できることが報告されている。<sup>5,12</sup>

$$\ln(C / C_0) = kt \quad (6-3)$$

ここで  $t$  は UV 照射時間(min)を表している。Figure 6-7 (d)には(6-3)式を用いて算出した

$\ln(C/C_0)$ の $t$ 依存性を示した。このグラフの傾きから、酸化チタン薄膜のある場合、反応速度定数は4倍程度向上されることが明らかとなった。これらの結果から、本デバイスが光触媒機能を利用してMGを分解できることが実証された。

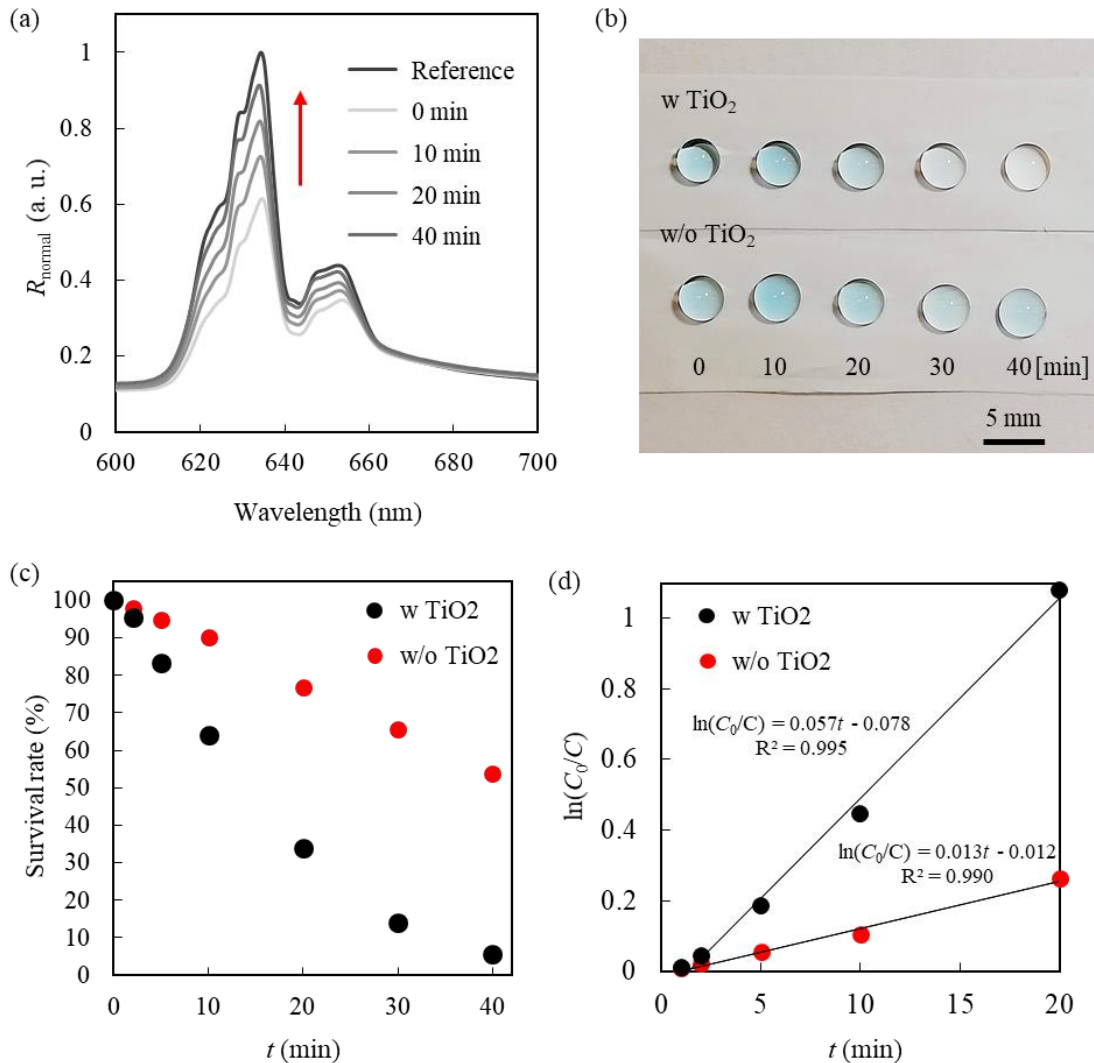


Figure 6-7. (a) UV 照射後の反射光スペクトル。蒸留水(MG 濃度 0 nM)導入時の反射光スペクトルをリファレンスとした。(b) UV 照射による試料水溶液の色彩変化観察画像。酸化チタン薄膜のある場合(上)、と酸化チタン薄膜の無い場合(下)。(c) UV 照射後の MG 残存率。黒点は酸化チタン薄膜のある場合を、赤点は酸化チタン薄膜の無い場合をそれぞれ示している。(d)  $\ln(C_0/C)$ と $t$ の相関。黒点は酸化チタン薄膜のある場合を、赤点は酸化チタン薄膜の無い場合をそれぞれ示している。

## 6-4 考察

### 6-4-1 MG の検量曲線

MG 濃度と $\Delta R$  値は、低濃度領域と高濃度領域で異なる相関を示した。これは、MG 濃度増加に伴う反射光ピークの減少が異なる二つのメカニズムで生じているためだと考えられる。そのメカニズムとは①共振器表面への MG の吸着と、②溶液中の MG 濃度の増加である。測定対象の MG は中性の水溶液中でカチオンとして存在するため、中性溶液中で負の電荷を有する酸化チタン表面へ容易に吸着する。そのため、MG 濃度が低く、②の寄与が小さい低濃度領域では、主に①の寄与で $\Delta R$  値が変化すると考えられる。これにより、低濃度領域では Langmuir の吸着式に依存した応答を示したと考えられる。一方、高濃度領域では酸化チタン表面の吸着サイトが満たされ、①の寄与は小さくなる。この結果、高濃度領域では②のみに依存した線形な応答が得られたと考えられる。

### 6-4-2 光触媒機能へのナノ構造の影響

本研究では、MG の分解過程をモニタリングする際、酸化チタン製 2D-PhC 共振器の上下を反転させて対照実験測定を行った。しかしこの場合、背面の酸化チタン製 2D-PhC 共振器が MG の分解に影響を及ぼす可能性も考えられる。そこで、酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いず、PVC 板のみでも MG の UV 照射による分解を試み、試料水溶液の光吸収スペクトルを比較した(Figure 6-8)。その結果、上下を反転させた酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた時と酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いなかった時の光吸収スペクトルはほぼ一致した。一方この二つの光吸収スペクトルと比較して、酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いた時、吸収ピークの大きな減少が確認された。以上の結果から、MG の分解には水溶液と接触する上面の構造のみが重要であり、背面の構造は影響を及ぼさないことが明らかとなった。



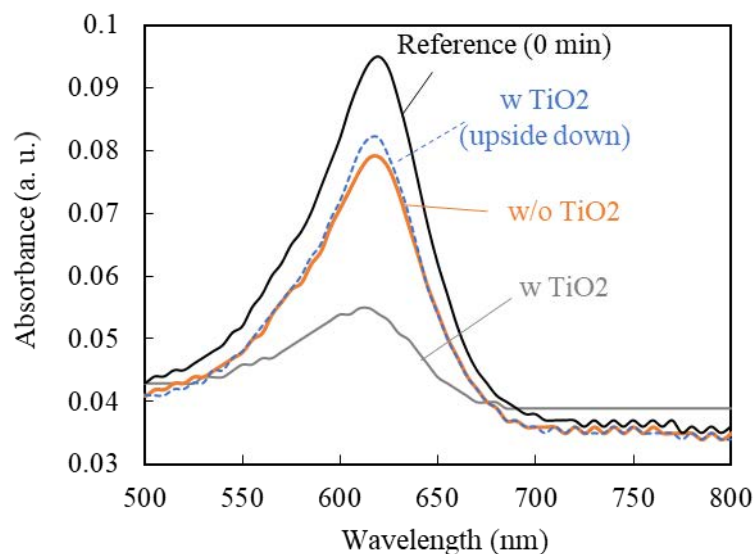


Figure 6-8. 酸化チタン製 2D-PhC 共振器の上面(グレー実線)、背面(青破線)を用いた場合、及び酸化チタン製 2D-PhC 共振器を用いない場合(オレンジ実線)の UV 照射 20 min 後の試料水溶液の光吸収スペクトル。リファレンスとして光照射前(0 min)の光吸収スペクトルを表示した(黒実線)。

## 6-5 結言

本章では、第 5 章で用いた酸化チタン製 2D-PhC 共振器による MG の検出及び光触媒機能を利用した分解を試みた。実験の結果、検量範囲は数 nM-10  $\mu$ M であり、検出下限 1.3 nM を達成した。この値は環境規制値を十分に下回るものであり、同デバイスを用いて MG を検出できることが明らかとなった。また MG の分解反応を同デバイスでモニタリングした結果、リファレンスと比較して 3 倍以上の分解反応速度の促進が確認された。このことから、本デバイスが有害有機分子の検出及び分解に利用できることが実証され、光学センシングと光触媒機能を同時に達成するというプリントド 2D-PhC 共振器の新たな応用展開を達成した。

## 参考文献

- (1) Culp, S.J.; Beland, F.A. Malachite Green: A Toxicological Review. *J. Am. Coll. Toxicol.* **1996**, *15*, 219–238.
- (2) Bergwerff, A. A.; Scherpenisse, P. Determination of Residues of Malachite Green in Aquatic Animals. *J. Chromatogr. B* **2003**, *788* (2), 351–359.
- (3) Alderman, D.J.; Clifton-Hadley, R. S. Malachite Green: A Pharmacokinetic Study in Rainbow Trout, *Oncorhynchus Mykiss* (Walbaum). *J. Fish Dis.* **1993**, *16* (4), 1993.
- (4) Culp, S. J.; Beland, F. A.; Heflich, R. H.; Benson, R. W.; Blankenship, L. R.; Webb, P. J.; Mellick, P. W.; Trotter, R. W.; Shelton, S. D.; Greenlees, K. J.; Manjanatha, M. G. Mutagenicity and Carcinogenicity in Relation to DNA Adduct Formation in Rats Fed Leucomalachite Green. *Mutat. Res.* **2002**, *506–507*, 55–63.
- (5) Asiltürk, M.; Sayilkan, F.; Arpaç, E. Effect of Fe<sup>3+</sup> ion Doping to TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye under UV and Vis-Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2009**, *203* (1), 64–71.
- (6) Chen, C. C.; Lu, C. S.; Chung, Y. C.; Jan, J. L. UV Light Induced Photodegradation of Malachite Green on TiO<sub>2</sub>nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141* (3), 520–528.
- (7) Deki, S.; Aoi, Y.; Hiroi, O.; Kajinami, A. Titanium (IV) Oxide Thin Films Prepared from Aqueous Solution. *Chem. Lett.* **1996**, *25* (6), 433–434.
- (8) Aono, K.; Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Development of Optical Biosensor Based on Photonic Crystal Made of TiO<sub>2</sub> Using Liquid Phase Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (8), 08RE01.
- (9) Aki, S.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Development of a Polymer/TiO<sub>2</sub> hybrid Two-Dimensional Photonic Crystal for Highly Sensitive Fluorescence-Based Ion Sensing Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *269* (15), 257–263.

- (10) Endo, T.; Ozawa, S.; Okuda, N.; Yanagida, Y.; Tanaka, S.; Hatsuzawa, T. Reflectometric Detection of Influenza Virus in Human Saliva Using Nanoimprint Lithography-Based Flexible Two-Dimensional Photonic Crystal Biosensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *148* (1), 269–276.
- (11) Nishiguchi, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Fabrication of Gold-Deposited Plasmonic Crystal Based on Nanoimprint Lithography for Label-Free Biosensing Application. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (8), 08RE02.
- (12) Sayilkan, F.; Asiltürk, M.; Tatar, P.; Kiraz, N.; Şener, Ş.; Arpaç, E.; Sayilkan, H. Photocatalytic Performance of Sn-Doped TiO<sub>2</sub> Nanostructured Thin Films for Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye under UV and VIS-Lights. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43* (1), 127–134.

## 第7章 総括

本研究では、光学設計及び作製プロセスの観点からプリントド2D-PhC共振器の性能改善に基づくセンサー性能向上を目指し、この素子の新たな応用展開を提案した。以下にその結果をまとめる。

第2章では、プリントド2D-PhC共振器の設計・作製に向けて基礎的な知見を得るため、2D-PhC共振器研究領域で最も成功を収めているSi製2D-PhCナノ共振器を用い、その共振器性能向上のための手法について述べた。共振器性能指数 $Q$  (Quality) 値の向上のための基本戦略は光漏れの抑制である。本章では、近年報告された光漏れ成分の可視化と共振器構造の補正による $Q$ 値の向上手法に基づく段階的な $Q$ 値向上について、2D-PhCナノ共振器の基本構造の一つであるL3共振器を用い、実験的な検証を目指した。基本となるL3共振器には合計8サイクルの可視化-補正を行い、各サイクルにおける共振器構造を作製して、それぞれの $Q$ 値を実験的に評価した。その結果、6000から210万までの段階的な $Q$ 値向上が確認され、同手法の有用性の実証に成功した。一方サイクルが進むことにより、構造作製精度の $Q$ 値への影響が顕著になることも明らかとなった。そのため、同手法を用いて安定的に実現できるL3共振器の $Q$ 値は100万程度であると結論付けた。

第3章では、プリントド2D-PhCナノ共振器実現のための基礎検討となる、ポリマー製2D-PhCナノ共振器の設計、及び作製について述べた。2D-PhCナノ共振器実現にはポリマー物性でのPBG実現が不可欠であるが、Siなどに比べ低屈折率なポリマー材料では媒質との屈折率差の担保が困難で、PBGの実現が難しい。本章では、ポリマー材料を用いてPBG特性を実現するための2D-PhC構造設計を行い、これを電子線描画で作製して、PBG特性を有するポリマー製2D-PhCの実現を目指した。実験の結果、格子定数300 nm、半径97 nmのホールアレイ構造により、赤色レーザーの波長(650 nm)

に対応した PBG 形成を確認した。また、数 nm の薄膜を段階的に堆積させる技術である交互堆積法 (Layer-by-Layer: LbL 法) で構造を変化させた際の光学応答測定から、作製したポリマー製 2D-PhC による光学センシングの可能性も示唆された。

第 4 章では、NIL 技術を用いて作製したプリントド 2D-PhC ナノ共振器について述べた。第 3 章ではポリマー材料を用いた PBG の実現には成功したが、光共振器としての光学応答を得るには至らなかった。これは第 2 章で述べた光漏れ、特に 2D-PhC 基材から担持基板への光漏れに原因があると予想された。そこで本章では、2D-PhC 基材と担持基板間に反射率の高い金属層を形成してこの光漏れを低減し、有効な光共振を得ることを着想した。これを実証するため、金薄膜を蒸着したガラス基板上に NIL 技術で 2D-PhC ナノ共振器を作製し、その光学特性評価を行った。光学特性評価の結果、波長 600 nm、半値全幅 3 nm の光共振に由来する光学応答が得られ、光学シミュレーションの結果ともよく一致した。この結果から、同手法によるプリントド 2D-PhC ナノ共振器実現に成功したと結論付けた。

第 5 章では、プリントド 2D-PhC の構造制御技術について述べた。第 4 章までに得られた知見から、2D-PhC ナノ共振器の光学特性には構造制御は非常に重要である。NIL 技術を用いたプリントド 2D-PhC は、同一構造の簡便・安価な量産を得意とする一方、その制御にはモールド形状 (ピラー半径等) を変更する必要がある、従来通り半導体プロセスでの精密な条件検討が不可欠となる。そこで本章では、半導体プロセスに依存しない、簡便なモールド構造 (ホール半径) 制御方法を提案した。その実現には、第 3 章で用いた LbL 法を利用してモールド表面に数 nm オーダーのポリマー薄膜を積層させ、その膜厚制御によるモールド構造制御を目指した。コンセプト実証には、市販のナノピラー構造 (ピラー半径 115 nm) をモールドとして用い、LbL 法によるピラー半径制御能の評価を行った。その結果、およそ 4 nm 程度の空間分解能でのピラー構造制御が達成された。ピラー半径を制御したモールドからの NIL 技術による構造転写も検討した結

果、光学レジスト剤に汎用される PMMA への構造転写が可能であることも確認され、プリントド 2D-PhC の構造制御に有効な手法であることが明らかとなった。またこの手法は、NIL 以外のナノ構造作製法へも適用でき、制御したモールドへの酸化チタンの堆積で作製される酸化チタン製 2D-PhC の共振波長や、金属の堆積で作製される金属ナノ構造体の局在表面プラズモン共鳴波長等の光学特性制御にも有用であることが示された。

第 6 章では、プリントド 2D-PhC を用いた光学センサーの新たな応用展開について述べた。酸化チタンの光触媒能は有害な有機分子の分解に有用であることが知られているが、その分解反応のモニタリングには UV/vis 分光光度計や質量分析法等の大型な装置を用いることが一般的である。そこで本章では、第 5 章で用いた酸化チタン堆積技術で作製される高屈折材料製 2D-PhC を、光学センシングと光触媒の 2 つの機能を有する光学デバイスとして提案した。センシング対象物質としては、工業用染料や殺菌剤として利用され、有害物質に指定されているマラカイトグリーンを用い、その検出と光触媒作用による分解能力を検証した結果、同物質の検量範囲数 nM-10  $\mu$ M、検出下限 1.3 nM を達成した。この値は環境規制値を十分に下回るものである。またマラカイトグリーンの分解反応を同デバイスでモニタリングした結果、UV 照射のみと比較して、酸化チタン及び 2D-PhC 構造による 3 倍以上の分解反応速度の促進が確認された。このことから、本デバイスが有害有機分子の検出及び分解に利用できることが示唆された。

これらの成果は、簡便・安価な作製を利点とするプリントド 2D-PhC に高い光共振性能を付与し、同デバイスを用いた更なる高感度・高機能光学センサーの開発に資するものである。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々から多大なるご教授、ご指導を賜りました。ここに謝辞を述べさせていただきます。

まず、日頃からご指導賜りました大阪府立大学大学院 工学研究科 久本秀明 教授に深く感謝を申し上げます。久本先生には、本論文執筆のみならず、研究室配属から6年間の研究発表の方法や論文の書き方等の研究者としての技術を熱心にご指導頂きました。

また本論文をまとめるにあたって、ご多忙の中副査をお引き受けくださり、ご教示賜りました大阪府立大学大学院 工学研究科 原田敦史 教授、平井義彦 教授に心より深く御礼申し上げます。

大阪府立大学大学院 工学研究科 遠藤達郎 准教授、末吉健志 准教授には日頃から研究に関する多くのご指導を頂き、各人の発想に基づいて自由に研究できる環境を与えて頂きました。また、本論文の第2章、第6章では大阪府立大学大学院 工学研究科 高橋和准教授、University of Toronto Scarborough Campus、 Department of Physical & Environmental SciencesのKagan Kerman准教授に多大なるご指導頂きました。この場を借りて深く感謝の意を表します。

本研究で使用したドライエッチングプロセスについては、大阪大学ナノテクノロジー設備拠点の柏倉美紀様、大阪産業技術研究所の佐藤和郎様、香川大学大学院 工学研究科の寺尾京平准教授等、多方面からご協力を頂き、心から御礼申し上げます。

研究室においては、多くの良き先輩、後輩に恵まれ、充実した6年間を過ごすことができました。特に、学部4年生から博士後期課程2年までの5年間共に研究を進め、数えきれないほどのディスカッションをして頂いた安藝翔馬氏、6年間の研究生活を常に並走してくれた白井亮洋氏に心より厚く御礼申し上げます。また、研究室生活の多く場面

でご支援頂きました秘書の佐藤浩子様、萩原歩様、研究員の神川楓様、船野俊一様に深く感謝致します。

本研究を執り行うにあたり、大阪府立大学の博士課程リーディング大学院プログラム(システム発想型物質科学リーダー養成プログラム)には多くのご支援を頂きました。ここに、心より厚く御礼申し上げます。

そして最後に、博士後期課程への進学を快く承諾し、いつも応援してくれた両親に心から感謝致します。



## 研究業績

### 研究論文

#### 1. 筆頭論文

- (1) Maeno, K.; Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Polymer-based Photonic Crystal Cavity Sensor for Optical Detection in the Visible Wavelength Region. *Anal. Sci.* **2016**, *32* (1), 117-120.
- (2) Maeno, K.; Takahashi, Y.; Nakamura, T.; Asano, T.; Noda, S. Analysis of high-Q photonic crystal L3 nanocavities designed by visualization of the leaky components. *Opt. Express* **2017**, *25* (1), 367-376.
- (3) Maeno, K.; Aki, S.; Shiomi, T.; Terao, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Polymeric Photonic Crystal Nanocavity and Waveguide System Utilizing Metal Layer for Visible Light Resonance. *Sci. Rep.* **2018** (Submitted).

#### 2. 共著論文

- (1) Aki, S.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Development of a polymer/TiO<sub>2</sub> hybrid two-dimensional photonic crystal for highly sensitive fluorescence-based ion sensing applications. *Sens. Actuators B.* **2018**, *269* (15), 257-263.
- (2) Mizuta, T.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Endo, T.; Hisamoto, H. Regioselective immobilization of a PVC membrane composed of an ionic liquid-based dye on convex-shaped PDMS surface for multiplexed microanalytical devices. *Anal. Sci.* **2018**, *34* (5), 517-519.
- (3) Sun, J.; Maeno, K.; Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T.; Design and Fabrication of a Visible-Light-Compatible, Polymer-Based Photonic Crystal Resonator and Waveguide for Sensing Applications. *Micromachines.* **2018**, *9* (8), 410-418.

## 国際学会発表

### 1. 筆頭発表

- (1) Maeno, K.; Aki, S.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H. Polymer Based Photonic Crystal Cavity for Highly Sensitive Optical Detection, *The 18th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2014)*, October 26-30, 2014, USA.
- (2) Maeno, K.; Aki, S.; Endo, T.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Design and Fabrication of Visible Light-Compatible Photonic Crystal Cavity. *7th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM 2015)*, June 8-10, 2015, Japan.
- (3) Maeno, K.; Sun, J.; Aki, S.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T.; Polymer-metal Hybrid Photonic Crystal Nanocavity for Optical Sensing Application in Visible Region. *The 16th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2016)*, July 10-13, 2016, Korea.
- (4) Maeno, K.; Aki, S.; Satoh, K.; Murakami, S.; Sando, Y.; Kanaoka, Y.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Imprinted Photonic Crystal Nanocavity for  $\mu$ -Spectrometer. *The 21st International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2017)*, October 22-26, 2017, USA.
- (5) Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Endo, T.; Hisamoto, H. Imprinted Photonic Crystal Nanocavity Composed of Inversely Tapered Air Holes for Highly Sensitive Optical Sensor. *17th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2018)*, July 15-19, 2018, Austria.

### 2. 共著発表

- (1) Sun, J.; Maeno, K.; Aki, S.; Hisamoto, H.; Sueyoshi, K.; Endo, T. Fabrication of Polymer-based Photonic Crystal Waveguide with Nano-Cavities for Sensing Application. *The International Congress on Analytical Sciences 2017 (ICAS 2017)*, May 5-8, 2017, China.

- (2) Aki, S.; Maeno, K.; Satoh, K.; Murakami, S.; Sando, Y.; Kanaoka, Y.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T.; Development of photonic crystal sensor with defect structure towards highly sensitive evaluation of cell membrane transport. *The International Congress on Analytical Sciences 2017 (ICAS 2017)*, May 5-8, 2017, China.
- (3) Mizuta, T.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Endo, T.; Hisamoto, H. Position-Selective Immobilization of Very Thin Polymer Liquid Membranes on "Convex-Shaped" PDMS Substrate. *The 10th International Symposium on Microchemistry and Microsystems (ISMM 2018)*, June 19-21, 2018, Korea.
- (4) Kawasaki, D.; Yamada, H.; Maeno, K.; Sueyoshi, K.; Hisamoto, H.; Endo, T. Fabrication and Evaluation of TiN-Ag Nano Cone Array toward Localized Surface Plasmon Resonance-Based Optical Sensor Applications. *31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018)*, November 13-16, 2018, Japan.

## 国内学会発表

### 1. 筆頭発表

- (1) 前野権一、安藝翔馬、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「ポリマー製欠陥導入型フォトニック結晶の作製」、化学とマイクロ・ナノシステム学会第28回研究会、2013年12月5日-6日（兵庫県姫路市）
- (2) 前野権一、安藝翔馬、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「ポリマー製欠陥導入2次元フォトニック結晶共振器の作製と屈折率応答評価」、第74回分析化学討論会、2014年5月24日-25日（福島県郡山市）
- (3) 前野権一、安藝翔馬、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「ポリマー製フォトニック結晶共振器の作製・評価」、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月11日-14日（神奈川県平塚市）

- (4) 前野権一、安藝翔馬、孫佳儀、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「ポリマー製フォトニック結晶ナノ共振器の金属基板上への作製と光学センサー応用」、第76回分析化学討論会、2016年5月28日-29日（岐阜県岐阜市）
- (5) 前野権一、孫佳儀、安藝翔馬、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「ポリマー製フォトニック結晶ナノ共振器を用いた高感度バイオセンシングデバイスの開発」、日本バイオマテリアル学会シンポジウム、2016 2016年11月21日-22日（福岡県福岡市）
- (6) 前野権一、安藝翔馬、佐藤和郎、村上修一、山東悠介、金岡祐介、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「ポリマー製フォトニック結晶共振器」、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月5日-8日（福岡県福岡市）
- (7) 前野権一、安藝翔馬、佐藤和郎、村上修一、山東悠介、金岡祐介、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「単一細胞分析を指向したナノインプリント製フォトニック結晶ナノ共振器」、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年10月31日-11月2日（広島県広島市）
- (8) 前野権一、安藝翔馬、寺尾京平、塩見太朗、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「色素分子ドーピングポリマー製フォトニック結晶ナノ共振器の開発」第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日-20日（東京都新宿区）

## 2. 共著発表

- (1) 安藝翔馬、前野権一、久本秀明、末吉健志、遠藤達郎、「TiO<sub>2</sub>/ポリマーハイブリッド型2次元フォトニック結晶を用いた面発光蛍光増強デバイスの開発」、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月11日-14日（神奈川県平塚市）
- (2) 安藝翔馬、前野権一、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「ナノインプリント製TiO<sub>2</sub>スラブ型フォトニック結晶センサーの開発と基礎特性評価」、第76回分析化学討論会、2016年5月28日-29日（岐阜県岐阜市）

- (3) 安藝翔馬、前野権一、久本秀明、末吉健志、遠藤達郎、「ポリマー/TiO<sub>2</sub> ハイブリッド型フォトニック結晶スラブを用いた蛍光イオンセンシング」、第77回応用物理学会秋季学術講演会、2016年9月13日-16日（新潟県新潟市）
- (4) 山田大空、西口輝一、前野権一、安藝翔馬、久本秀明、末吉健志、遠藤達郎、「可視光を用いた高感度センシングを指向したプラズモニック結晶構造の検討」、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14日-17日（神奈川県横浜市）
- (5) 安藝翔馬、前野権一、佐藤和郎、村上修一、山東悠介、金岡祐介、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「脂質二重膜チャンバーを有するTiO<sub>2</sub>製フォトニック結晶の作製と光学特性評価」、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月5日-8日（福岡県福岡市）
- (6) 山田大空、前野権一、安藝翔馬、久本秀明、末吉健志、遠藤達郎、「可視光での高感度センシングを指向した積層構造を有するプラズモニック結晶構造の検討と光学特性評価」、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月5日-8日（福岡県福岡市）
- (7) 遠藤達郎、西口輝一、山田大空、前野権一、安藝翔馬、末吉健志、久本秀明、「Au/Ag 交互積層による局在表面プラズモン共鳴光学特性のチューニング」、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年10月31日-11月2日（広島県広島市）
- (8) 安藝翔馬、前野権一、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「TiO<sub>2</sub>/ポリマーハイブリッド型フォトニック結晶スラブを用いた高感度蛍光イオンセンサの開発」、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年10月31日-11月2日（広島県広島市）
- (9) 山田大空、安藝翔馬、前野権一、久本秀明、末吉健志、遠藤達郎、「可視光領域における高感度バイオセンサー応用を指向したプラズモニック結晶の構造検討及び

光学特性評価」、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年10月31日-11月2日（広島県広島市）

(10) 町野泰基、孫佳儀、前野権一、安藝翔馬、佐藤和郎、村上修一、山東悠介、金岡祐介、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「室温硬化ガラスを基材としたフォトニック結晶導波路の設計と作製」、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2017年10月31日-11月2日（広島県広島市）

(11) 藤井洋輔、前野権一、宮崎麻衣子、安藝翔馬、遠藤達郎、「広帯域に対応可能な光検出器を指向したTiO<sub>2</sub>製光アンテナ構造の設計・作製」、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日-20日（東京都新宿区）

(12) 志水友哉、安藝翔馬、前野権一、寺尾京平、塩見太朗、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「2波長の共振モードによる蛍光増強を指向したハニカム格子フォトニック結晶の設計」、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日-20日（東京都新宿区）

(13) 川崎大輝、山田大空、西辻凌輔、前野権一、安藝翔馬、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「プラズモニックナノコーンアレイの作製と高感度遺伝子診断デバイスへの応用」、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17-20日（東京都新宿区）

(14) 山田大空、川崎大輝、前野権一、安藝翔馬、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「低濃度試料測定を指向した鎖状交差プラズモニック結晶構造」、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日-20日（東京都新宿区）

(15) 川崎大輝、山田大空、前野権一、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「非標識バイオセンサ応用を指向した金ナノコーンアレイの作製とセンサ感度評価」、日本分析化学会第67年会、2018年9月12日-14日（宮城県仙台市）

(16) 井上千種、川崎大輝、山田大空、前野権一、末吉健志、久本秀明、遠藤達郎、「非標識バイオセンサを指向した先端開口型金ナノ構造の作製と光学特性評価」、日本

分析化学会第67年会、2018年9月12日-14日（宮城県仙台市）