

称号及び氏名 博士（工学） 前野 権一

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論文名 「プリンテッ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」

論文審査委員 主査 久本 秀明

副査 原田 敦史

副査 平井 義彦

論文要旨

近年、ナノ領域での光制御技術として二次元フォトニック結晶（Two-dimensional photonic crystal: 2D-PhC）が注目されている。2D-PhC は、光の波長程度の微細な誘電体周期構造に起因したブラッグ反射による光群速度制御及び進行方向制御を可能とする光学素子であり、これを利用した 2D-PhC ナノ共振器による光-物質相互作用の増強、光子寿命伸長、狭帯域スペクトルの創成等の特異な光学特性が実現されている。更にこれらの光学特性が 2D-PhC の材料物性及びその周囲の屈折率変化に対して鋭敏な応答を示すことから、これを用いた高感度なバイオケミカルセンサーも開発されている。本研究では、特にナノインプリントリソグラフィ（Nanoimprint lithography: NI）技術で作製されるプリンテッド 2D-PhC に注目して研究を進めてきた。プリンテッド 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、タンパク質や DNA、金属イオン等様々なセンサーへの応用が進められてきた。一方で、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、プリンテッド 2D-PhC 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。

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テッド 2D-PhC の共振器性能改善に基づくセンサー機能向上と新しい応用展開の提案を目指した。

第 1 章は緒言であり、2D-PhC ナノ共振器やプリンテッド 2D-PhC 開発の歴史に触れながら、本研究の背景、目的、その概要について述べた。

第 2 章では、プリンテッド 2D-PhC 設計・作製に向けて基礎的な知見を得るため、2D-PhC 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、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。

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。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、プリンテッド 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 ナノ共振器実現の基礎となる光学特性としてフォトリックバンドギャップ (Photonic band gap: PBG) がある。これはブラッグ反射に基づき、光を完全反射する波長 (エネルギー) 帯域のことであり、そ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。しかし、プリンテッド 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。

そこで本章では、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、作製、及び光学特性評価を行った。その結果、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 が形成できることを確認した。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、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。

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担持基板への光漏れを低減し、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、金薄膜を有するガラス基板上に 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。NIL のモールドには半導体プロセスで作製した Si 製ナノ構造を利用した。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た。この結果は光学シミュレーションの結果とよく一致しており、プリンテッド 2D-PhC ナノ共振器の実現に成功したと結論付けた。

第 5 章では、プリンテッド 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、特にナノスケールでのホール半径制御が重要であることが明らかとなっている。NIL 技術を用いたプリンテッド 2D-PhC は、同一の構造を簡便・安価に量産することを得意とする一方、そのホール半径制御にはモールド形状 (ピラー半径) を変更する必要があるため、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 法を利用した。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。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ポリメチルメタクリレートへの構造転写が可能であることも確認され、プリンテッド 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高屈折材料製 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する。本デバイスは630 nmに共振波長を有し、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照射で発生するヒドロキシラジカルを利用した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、その検出と分解能を検証した。実験の結果、マラカイトグリーンは検量範囲数 nM-10 μMでの検出が達成され、検出下限は1.3 nMであった。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倍程度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。

第7章では、本研究により得られた知見を総括した。

審査結果の要旨

本論文では、二次元フォトニック結晶 (2D-PhC) の周期構造に欠陥を加えて光共振器とし、高感度化学センサーに応用展開する研究を行った。ここでは透明なポリマー材料を用いたナノインプリントソグラーフィー (NIL) 製 2D-PhC の利用で、従来困難だった多様な材料選択、安価な光学系の利用・デバイス量産の問題解決を目指しており、以下の成果を得ている。

(1) プリンテッド 2D-PhC 設計・作製に向けた基礎的知見を得るため、Si 製 2D-PhC ナノ共振器を用い、その共振器性能指数 Q 値向上のための手法を検討した。光漏れ成分の可視化と共振器構造の補正を実験的に評価した結果、段階的な Q 値向上が確認され、同手法の有用性実証に成功した。

(2) Si 等 비해低屈折率のポリマー材料でフォトニックバンドギャップ (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。その結果、赤色レーザー波長 (650 nm) 対応の PBG 形成を確認した。また、交互堆積法 (LbL 法) によるポリマー修飾での光学応答測定から、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。

(3) NIL で作製したポリマー製 2D-PhC ナノ共振器基材から担持基板への光漏れ抑制のため、2D-PhC 基材-担持基板間への金薄膜形成を検討した。その結果、光共振由来の光学応答が得られ、プリンテッド 2D-PhC ナノ共振器を実現した。

(4) 半導体プロセスに依存しない、簡便なモールド構造制御方法を提案した。モールド表面に数 nm オーダーのポリマー薄膜を LbL 法で積層させ、その膜厚制御によるモールド構造制御・NIL による構造転写を検討し、本手法の有用性を明らかにした。

(5) プリンテッド 2D-PhC センサーの新たな応用展開として、酸化チタン製 2D-PhC の光学センシング・光触媒機能デバイスとしての利用を提案した。有害物質検出と分解能力検証の結果、環境規制値を十分下回る検出下限、分解反応速度促進が確認され、本デバイスの有用性が示唆された。

以上の諸成果は、2D-PhC センサー高感度化の鍵となる重要な知見を与えるとともに、将来の簡便安価な分析デバイス開発にも有益な情報を提供したものであり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。