

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600019

研究課題名(和文)チタン窒化物による可視光域のプラズモニックデバイス創製

研究課題名(英文)Fabrication of titanium nitride plasmonic device corresponding to visible light

研究代表者

松尾 保孝 (MATSUO, YASUTAKA)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：90374652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は窒化物、特にチタン窒化物のナノ構造を電子線リソグラフィーを利用した微細加工技術によって作製し、新しい可視光域のプラズモニックデバイスの創製を行うことであった。  
成果として、イオンビーム(Arイオン)を照射するスパッタ装置において、窒素ガス雰囲気中でチタン成膜を行うことにより、窒素含有のチタン薄膜の作製が可能となった。また、電子ビームリソグラフィーによりナノパターンを形成したところに成膜を行うことでチタン窒化物のナノ構造が作製できることを確認した。また、このチタン窒化物上で有機分子のラマン散乱測定が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, I tried to fabricate a nanostructure of titanium nitride by using electron beam lithography system. And new devices which had plasmon resonance corresponding to visible light were fabricated.  
As a result, titanium thin film including nitrogen was formed by a reactive sputtering system. And nanostructure of titanium nitride (diameter 100nm) was formed by lift off method of electron beam lithography. In addition, I measured raman spectra of Rhodamine molecules on titanium nitride film by micro raman spectroscopy. In that case, I showed that raman signal was enhanced by roughness of titanium nitride film surface.

研究分野：光物性

キーワード：プラズモン

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造に光を照射することで生じるプラズモン共鳴(自由電子の集団電子振動)は近接するナノ構造間での電場増強効果や光アンテナ効果、メタマテリアルへの展開といった物理化学的な基礎的現象面、バイオセンシングや太陽電池といったデバイス応用面への興味から数多くの研究がなされている。可視光に反応した表面プラズモンと材料の安定性や加工性の良さ等の利点から金や銀といった貴金属がよく用いられる。一方、それ以外の材料に関してはアルミニウムやITO(スズドープ酸化インジウム)、酸化タンゲステンの研究がなされているが、可視光領域にプラズモン特性を示さない。

最近、金に代わる可視光域にプラズモンを有する新しい材料の探索が行われており、ジルコニア窒化物( $ZrN$ )や窒化チタン( $TiN$ )薄膜の光学特性が金に類似することからプラズモンデバイスへ応用できるとの報告がなされた(Opt. Mater. Express 1, 1090-1099 (2011))。以前よりTiNは光沢が金に近いことから金メッキの代替、半導体デバイスのバリア層として実用的に用いられてきた。しかし、TiNを含めた化合物材料と微細加工技術を組み合わせた局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に関する研究はほとんどない。これは均質な材料作製とLSPRを有するサイズのナノ構造を作製する技術の両方を実現することが困難なためである。申請者はこれまで金属ナノ粒子集合体作製とそのプラズモン特性、最新の電子描画装置(加速電圧125kVの装置によるシングルナノメートル加工)を用いたデバイス作製の研究を進めており、上記の問題点を解決した可視光領域の新しいプラズニックデバイス創製が可能であると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的はチタン窒化物のナノ構造を微細加工技術によって作製し、新しい可視光域のプラズミックデバイスを創製することにある。これまで可視光域のプラズモンに関する研究は金や銀といった貴金属で行われてきたが負の誘電率によるロスなどの問題点も生じていた。そこで可視光域にプラズモンを有すると考えられるTiNナノ構造の作製方法の確立と、TiN結晶構造やナノ構造と局在表面プラズモン特性の相関、TiNナノ構造によるプラズモン電場増強効果などの光機能を明らかにし、新しい可視光域のプラズミックデバイス創製を目指す。

### 3. 研究の方法

電子線描画装置による微細パターン形成とイオンビームスパッタ装置を用いて窒化チタン( $TiN$ )ナノ構造を作製し、光照射によって生じるプラズモン特性について検討する。条件(窒素とアルゴンの混合比率、成膜基板材料、基板温度など)を調整してTiN

を作製する。また、プリジンやローダミンを用いた表面増強ラマン散乱光の検出を行うことで電場増強効果についての検討を行う。これによりTiNの局在表面プラズモンの特徴や有用性についての知見を得る。

<イオンビームスパッタ装置によるTiN薄膜・ナノ構造の作製と構造評価>

イオンビーム(Arイオン)を照射することでターゲット材料をスパッタリングし、基板表面に薄膜を作製することが可能なイオンビームスパッタ装置を用いてTiN薄膜作製を行う。ターゲット材としてTiを用い、真空チャンバー内にはイオンビームを発生させるためのArガス、薄膜に窒素(N)をドープするための窒素ガスを導入する。ArとNの混合比率やArイオンを生成するプラズマ出力を調整し、Tiターゲットをスパッタして窒素と反応させることにより基板上にTiN成膜を行う。

次に成膜した基板上に解像度の高い電子線描画用ネガレジストを塗布し、電子線描画装置により100nm程度のパターンを1mm四方に描画する。現像の結果、TiN薄膜上に円形パターンのシリカ保護膜が形成されており、ドライエッチング装置により保護膜が存在しない部分のTiNを除去することによってTiNナノ構造を作製する。

<TiNナノ構造の光学特性評価>

TiNナノ構造を作製し、ラマン散乱スペクトルの測定によって、LSPRや増強効果についての検証を行う。

### 4. 研究成果

<TiN薄膜およびナノ構造の作製>

先に記載したイオンビームスパッタによる反応性スパッタ法によってガラス上に成膜を行った。チタンターゲットの色に比べ、少し赤みを持つ金色に近い発色の薄膜が形成されていることがわかった。(図1) X線光電子分光装置(XPS)を用いて分析したところ、Ti由来のピークの他に、OおよびNが検出された。このことから、反応性スパッタによりTiにNが取り込まれた材料が成膜されていることを示した。しかしながら、Tiのピークはブロードで有り、複数の結合状態が存在していることを示していた。また、深

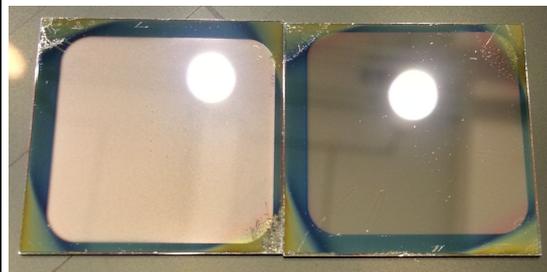


図1 窒素雰囲気下で基板上に成膜したチタン薄膜

さ方向にXPS分析を行ったがOのピークを完全に除去することはできなかった。このことからOは表層の酸化膜としてではなく、薄膜中にも存在していることがわかった。成膜チャンパー内は高真空ではないことや、様々な酸化物薄膜の作製などにも用いられている。そのため、チャンパーからのアウトガスに含まれる酸素が取り込まれた可能性が非常に大きい。結果として、1:1のTiN薄膜ではなく、TiとOとNのアモルファス状態の窒素含有チタン薄膜が成膜されたことが示された。成膜時の条件としてArとNの混合比を変化させたが、XPSの結果からは大きくNの取り込み量に変化が見られなかったことから、Ar:N=8:2で成膜することとした。

次に、微細パターン形成については、当初はネガレジストとエッチングによる加工を検討していたが、条件抽出とパターン形成の安定性を考慮してポジレジストを用いたパターン形成とリフトオフ法による作製を行うこととした。この結果、100nm程度の円形形状にTiにNが取り込まれた材料が成膜できることを示した。

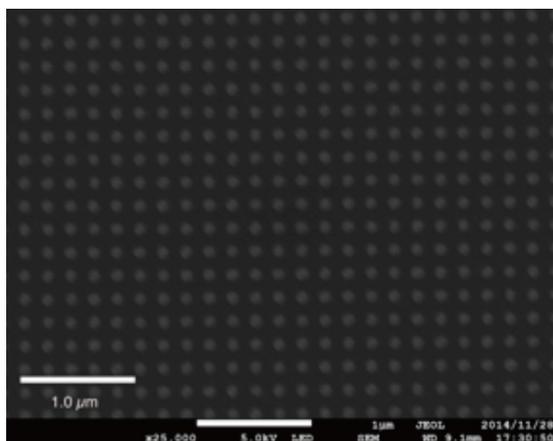


図2 窒素含有チタンによるナノ構造

#### < 光学特性評価 >

作製した窒素含有チタン薄膜を用いて、ラマン散乱光分析が行えるかを検証した。表面増光ラマン散乱光分析を行うために用いるローダミン色素と塩(NaCl)の混合溶液を用意し、構造を作製した基板上に滴果して、ラマン散乱(励起波長532nmあるいは780nm)測定を行った。ローダミンは蛍光分子であり、一般的にはラマン散乱スペクトルのピークを検出することは難しいが、電場増強による効果がある場合には特徴的な分子振動に由来するピークが検出可能である。

結果として、窒素含有チタンの微細構造部分からは検出されなかったものの、薄膜上からはローダミンのラマン散乱シグナルが検出された。これは薄膜上にも微小な凹凸が存在しており、その部分に電場が集中した結果としてラマン散乱光増強が起こったものだ

と考えている。一方、今回作製した微細構造のサイズや微細構造間のギャップなどは十分な電場増強効果が誘起できないサイズであったと考えられ、より微細化を進める必要があると考えられる。

以上の結果から、窒素含有チタン薄膜ならびにその微細構造の作製方法について検討を行い、酸素含有が残るもののチタン薄膜内へ窒素を導入することに成功した。また、窒素含有チタンが可視光域で電場増強効果を示す可能性を示すことができた。

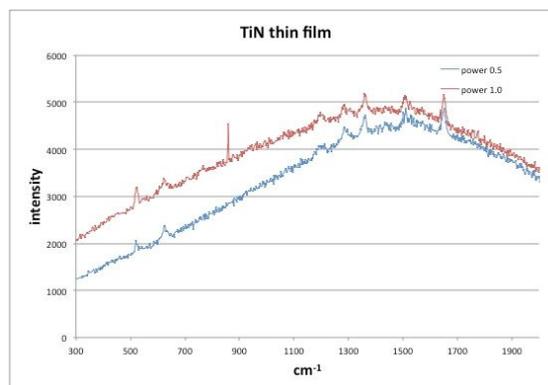


図3 窒素含有チタン薄膜上でのローダミンラマンスペクトル

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4件)

- (1) Kuzuya, A.; Kaino, M; Matsumoto, K; Uehara, T; Matsuo, Y; Mitomo, H; Niikura, K; Ijiro, K; Ohya, Y, "Encapsulation of a gold nanoparticle in a DNA origami container", *Polymer Journal*, 47, 177-182 (2015), DOI:10.1038/pj.2014.128 (査読有り)
- (2) Yoshida, Y; Oosawa, K; Wajima, J; Watanabe, S; Matsuo, Y; Kato, T, "Nanosecond pulsed laser induced self-organized nano-dots patterns on GaSb surface", *Applied surface science*, 307, 24-27 (2014), DOI:10.1016/j.apsusc.2014.03.093 (査読有り)
- (3) H. Kumano, H. Nakajima, H. Iijima, S. Odashima, Y. Matsuo, K. Ijiro, I. Suemune, "Enhanced Photon Extraction from a Quantum Dot Induced by a Silver Microcolumnar Photon Reflector", *Applied Physics Express*, 6, 3900-3907 (2013), DOI:10.1021/am400590m (査読有り)

- ( 4 ) Sun,Q; Ueno, K; Yu, H; Kubo, A; Matsuo, Y; Misawa, H, “Direct Imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy”, Light - Science & Applications, 2, e118 (2013), DOI:10.1038/lssa.2013.74 ( 査読有り )

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
なし。

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

松尾 保孝 (MATSUO, Yasutaka)  
北海道大学・電子科学研究所・准教授  
研究者番号 : 90374652