

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03546

研究課題名(和文) NEMS可変プラズモニックデバイスによる多機能光集積デバイスの創製

研究課題名(英文) Multifunctional plasmomechanical devices using NEMS technology

研究代表者

山口 堅三 (Yamaguchi, Kenzo)

香川大学・工学部・助教

研究者番号：00501826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、NEMS可変プラズモニックデバイスによる多機能光集積デバイスの創製を目的に、(1)基盤技術を向上する単結晶金属の成膜法を確立し、デバイス展開への実施例の取得および(2)MEMS加工プロセスの導入に成功、(3)可変型SERSセンサや(4)可変型ナノレンズ、(5)ファイバー体化システムをそれぞれ開発した。ここで、基盤技術とは、先の成果に基づき、微小機械電気機械システム(以下、NEMS)である静電アクチュエータと、金属格子における表面プラズモン(以下、SP)を組み合わせ、電気信号でSPの共鳴波長を可変することである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we present that nano-electro mechanical systems (NEMS) technology is able to develop novel multifunctional plasmomechanical devices. We firstly show that conventional micro-EMS (MEMS) technique can be adopted for plasmonic structure that consist of metallic slits modulated by an actuator, and then tuned surface plasmon resonance and optical phase with a voltage. The proposed plasmomechanical devices can be realized surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensor, nano-lens, and combined a fiber system. Finally, we develop a low-loss single-crystalline silver film by the potential applications of epitaxial growth and film-transfer techniques.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：メカニカルプラズモニクス 表面プラズモン 微小電気機械システム (NEMS/MEMS) 単結晶金属薄膜
表面増強ラマン散乱 金属薄膜レンズ 光ファイバ ステッキング

1. 研究開始当初の背景

金属に光を入射すると、金属内の電子と光の相互作用により、金属表面に光増強場（表面プラズモン（Surface Plasmon 以下、SP））が発生する。SPは、光の回折限界以下の領域に光エネルギーを閉じ込めることから、局所的に大きな電場増強効果を示す。これにより、光通信システムを始めとするセンサの高感度化や光デバイスの CMOS 回路と同サイズ程度への小型化のための要素技術として注目されている。このような SP は、主にナノサイズの金属微粒子や金属微細構造において顕著に現れ、金属の材料やサイズ、形状、周囲の屈折率に依存した共鳴波長をもつ。このため、粒子や構造の条件、その環境を制御した SP の静的光学特性の研究が多く報告されている。一方で、その特性を外部変調で実現すれば、SP の動的制御からさらに小型で高精度な光学素子や技術を生み出せる。そこで、研究代表者は、本研究に逸早く着手し、2012年採択の科学研究費（以下、科研費）・若手研究 (A) 『金属サブ波長格子を用いた NEMS 可変プラズモニクデバイスの開発』（研究課題番号：24681033）の成果より、電気信号で構造を機械的に駆動し、本研究の基盤技術となる SP の動的制御（メカニカルプラズモンデバイス）を可能にした¹。しかしながら、これらはメカニカルプラズモンデバイスの原理・現象の解明に留まっており、そこから実現可能な技術体系までの構築には至っていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、NEMS 可変プラズモニクデバイスによる多機能光集積デバイスの創製である。これまでに、微小機械電気機械システム（Nano Electro Mechanical Systems 以下、NEMS）のアクチュエータで金属サブ波長格子を構成し、SP 共鳴波長を電気信号で可変可能なアクティブプラズモンデバイスを開発した。また、2012年採択の科研費・挑戦的萌芽研究『Wood の異常回折を取り入れたプラズモニクナノ光変調器の開発』（研究課題番号：24656237）の成果より、構造由来な Wood アノマリ共鳴の可変化を観測した。さらに、2015年採択の科研費・挑戦的萌芽研究『ギャップ型プラズモン導波路の可変制御技術の開発とモニタリングセンサへの応用』（研究課題番号：15K13977）の成果より、同様な構造を SP 導波路に適用することで、共鳴と伝搬長の可変を実現した。このような中、本研究は、微細構造や光学特性の改善を図り、新規機能を有する構造を網羅的に検討することで、情報通信およびセンサネットワーク社会のためのキーテクノロジーとなる技術体系の構築を目指した。

3. 研究の方法

技術体系を構築するには、(1) 基盤技術の向上とその実施例の取得が必要不可欠であ

る。ここでは、金属薄膜の成膜プロセスとその膜質を検討した。また、将来のメカニカルプラズモンデバイスを具現化する上で、作製と加工から成る一連の生産工程を実現しなければならない。このため、MEMS プロセスの導入から工程の見直しまでの検討が欠かせない。そこで、1からの(2) MEMS 加工プロセスの導入検討を実施した。

新たな応用技術として、基盤技術を駆使した(3) 可変型 SERS センサの開発や(4) 可変型ナノレンズの開発を実施した。前者では、基盤技術¹である構造の動的制御より、構造に依存した SP 共鳴波長や電場増強度を示すことから、これに分子が吸着することで表面増強ラマン散乱（Surface-enhanced Raman Scattering 以下、SERS）のセンシング能も大きく影響すると考え、可変型 SERS センサを提案した。一方の後者においては、金属ナノ構造からの透過光の位相制御が明らかにされる中、異なる位相差を与える複数のナノスリットによる極薄の平面レンズが提案され²、その後、可視光領域で実験的に実証された³。これらの先行研究は、入射光を集光する機能しか持ち合わせておらず、これに基盤技術¹を組み入れることで、電圧制御に伴う集光点が操作可能な極薄平面レンズ（可変型ナノレンズ）を提案した。

最後に、技術体系を構築するには、提案したデバイスと既存システムとの統合を計らなければならない。ここでは、通信やセンシングで主要な光ファイバを用い、こうしたデバイスをファイバ端面上に形成した(5) ファイバ一体化システムを開発した。これを実現することにより、ファイバを介し、プラズモンデバイスへ光入射するための光学アライメントが不要となり、別の光ファイバおよびデバイスへの接続が容易となる。

4. 研究成果

(1) 基盤技術の向上と実施例の取得

スパッタや抵抗加熱型真空蒸着により成膜した金属薄膜は、多結晶を形成し、表面粗さや格子欠陥、結晶粒界などから金属誘電率の虚部が大きくなる。微小光学分野の発展には、光損失が少なく、加工精度に富む単結晶金属の利用が切望されている。しかし、大面積かつ基板制約を受けない成膜法の報告がない。本項では、結晶基板上へ異なる材質の単結晶膜を成長させる『ヘテロエピタキシャル成長』に注目し、塩(001)の単結晶基板を採用することで、大面積で基板選択が自由な単結晶金属薄膜の形成法を確立した（図1参照、*Sci. Rep.* **7**, 42859 (2017)・IF5.525、2017年2月20日ニュースリリース、OPTRONICS の online 誌等に掲載）。図1より、塩の溶解性と転写技術を組み合わせることが高く評価され、集束イオンビーム（Focused Ion Beam 以下、FIB）による微細加工の精度向上も確認した。現在、成膜した単結晶銀膜が優れた光学性能を示し、デバイスへの展開にも有用で

あることを明らかにした (*ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 8333 (2018)・IF7.504)。本手法は、非晶質な石英基板の銀薄膜の成膜メカニズムの検討 (*Appl. Phys. A* **121**, 1359, (2015)・IF1.455) やその柱状単結晶粒内にナノピラーの作製と光損失の低減 (*Appl. Phys. Lett.* **108**, 043102 (2016)・IF3.411) から分かるように、これまでの地道な研究から発案、成果に至った。これは、論文価値の指標である IF からも伺える。現在は、材料の検討として、金属を銀から金へと変更し、同プロセスによる単結晶金膜の成膜を試している。

当初は、代表者のみの研究テーマであったが、現在、研究分担者である藤井准教授（鳥羽商船高専）を始め、和歌山県工業技術センターや情報通信研究機構との共同研究へと発展している。この主な成果は、論文 4 報、国際会議 5 件、国内会議 5 件、受賞 2 件を取めた。

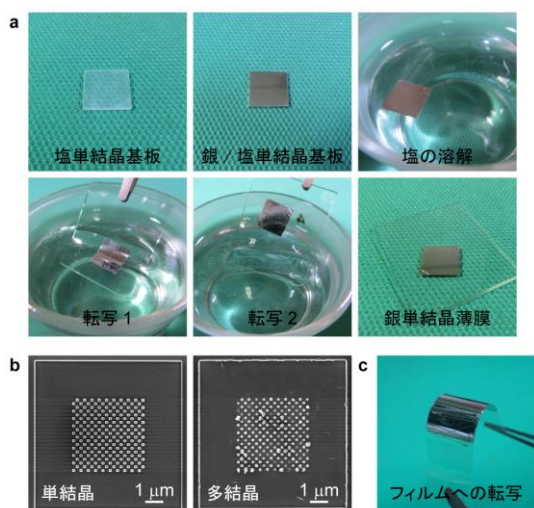


図 1 単結晶銀薄膜の成膜と転写、構造作製。

(2) MEMS 加工プロセスの導入検討

(1) の単結晶金属薄膜の導入により、FIB による微細加工精度に飛躍的な向上が見られたものの、メカニカルプラズモンデバイスへの適用には至っていない。一方で、これまでに確立されているリソグラフィやリフトオフ法を用いた MEMS 技術は、大面積における高集積化と微細化を実現している。そこで、一般的な MEMS 加工プロセスによる可変プラズモンニックデバイスの作製を検討した。

これまでに、(i) CVD による窒化膜成膜、(ii) スパッタによる Cr および Au 膜成膜、(iii) EB リソグラフィ、(iv) Au および Cr エッチング、(v) フォトリソグラフィの各工程を行った後、(x) RIE (反応性イオンエッチング: Reactive Ion Etching) による窒化膜除去、支持部からセンサ部のリリースのための 3 種類のシリコンエッチング法を検討した。

まず、誘導結合型反応性イオンエッチング (Inductive Coupled Plasma-RIE: 以下、ICP-RIE) による Bosch プロセスでのシリコンエッチング (方法 I) を検討した。しかし、

センサ部がリリースできず、固定端部にアンダーカットが生じた。そこで、結晶異方性ドライエッチングを採用し、固定端部をリリース後の ICP-RIE での貫通 (方法 II) を検討した。現在、センサ部のリリースに成功している。一方、これらの方法においても、微細パターン部のエッチングが進まず、シリコン基板を未貫通になることも分かった。このため、方法 II の ICP-RIE によるシリコンエッチングが進まなくなった場合、同操作を裏面から行い、貫通させる手法 (方法 III) も検討した。また、窒化膜の代替として、シリコン酸化膜や Cr を除いた Au 直接成膜も検討した。

以上のことから、サブマイクロサイズの MEMS 可変プラズモンニックデバイスの加工に成功した (図 2 参照。1 μm ライン&スペース: 以下、L&S)。また、電圧印加によるデバイスの駆動も確認した。これにより、提案方法は、従来法と比べ、一般的な RIE 装置のみでデバイスサイズの大面積化とリリース構造を実現し、その加工法の有用性を示した。今後は、測定対象に合わせた駆動やプロセスを区別したデバイスを検討する必要がある。一方で、400 nm の L&S 以下の微細加工が困難であった。このため、加工精度向上のための結晶異方性プラズマエッチングのメカニズムを検討し、より制御性の高い加工技術としての展開も進めなければならない。

これは、研究分担者である鈴木准教授（群馬大学）と共同で実施し、主な研究成果として、論文 1 報、国内会議 1 件を取め、現在、論文投稿を準備している。

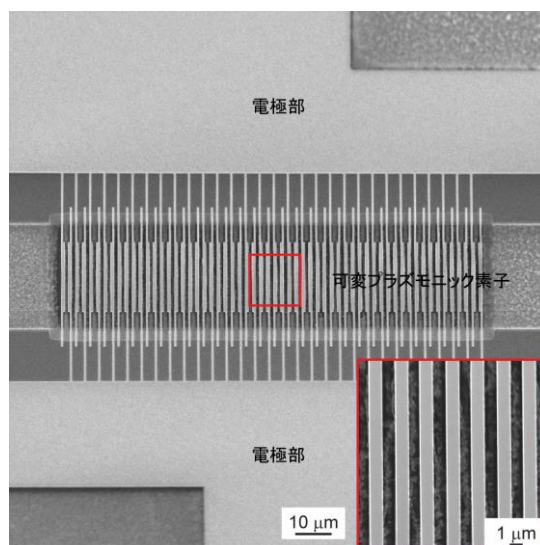


図 2 MEMS 可変プラズモンニックデバイスの SEM 像。

(3) 可変型 SERS センサの開発

金属粒子や構造間隔を制御すると、局所的な光電場増強 (ホットスポット) を形成できる。この増強を利用した吸着分子のラマン散乱信号増幅 (SERS) はよく知られており、これを NEMS 可変プラズモンニックデバイスで実現することで、マルチな SERS センサシステムとして、電場増強 SERS 信号をリアルタ

イム観察から、その発生メカニズムを解明する。

ビフェニル-4-チオール分子による本測定に成功し、現在、論文投稿の準備を進めている（未発表のため、詳細を省略する）。

一方で、粒子オンミラー（nano particle on mirror 以下、NPOM）系において、銀ナノワイヤを用いたNPOM構造で局所的なマルチホットスポットの観測に成功した。この主な成果は、国際会議1件、国内会議2件を収め、現在、論文投稿中である。

(4) 可変型ナノレンズの開発

可変型ナノレンズの原理図とSEM像を図3に示す。可変型ナノレンズは、5つのスリット（4つの金属ナノワイヤによる静電アクチュエータ）で構成し、SPを介したスリットからの透過光の位相による金属薄膜レンズに

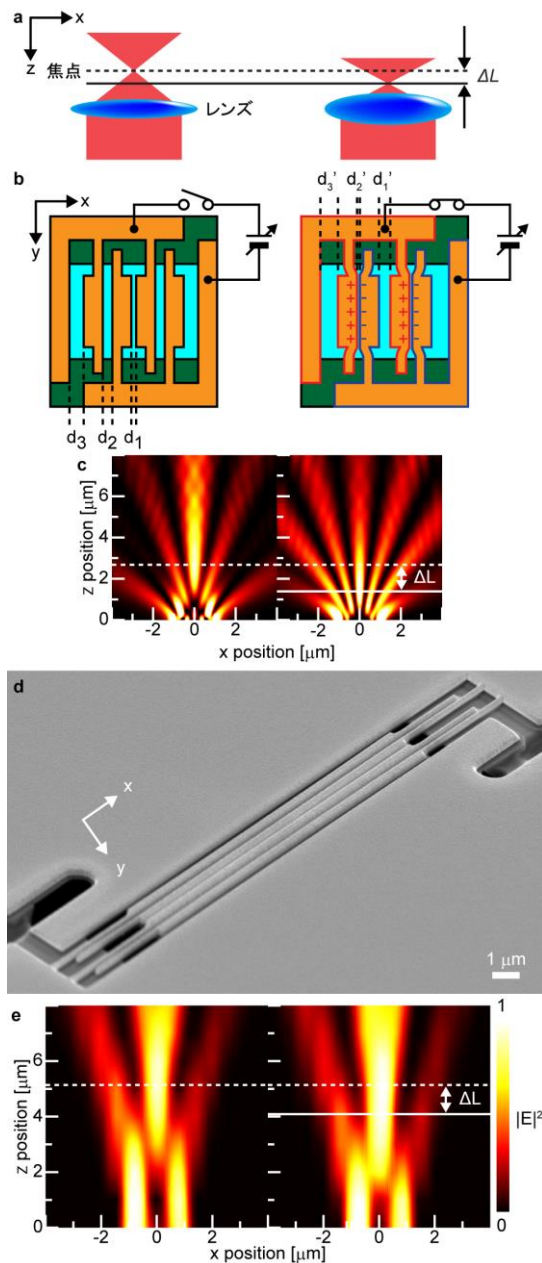


図3 可変型ナノレンズの原理とSEM像、電圧依存集光特性。

基盤技術¹を適用することで、電圧制御による集光位置の可変化を実現した（*Appl. Phys. Lett.* **108**, 111903 (2016)・IF3.411）。図より、可変型ナノレンズは中心対称な構造で、スリットの中心から外側へ向けて $d_1 < d_2 < d_3$ （初期値）の関係をとることで回折光の干渉効果を得る。また、アクチュエータ機構により、 $d_1' = d_1 + 2d_x$, $d_2' = d_2 - 2d_x$, $d_3' = d_3 - d_x$ の関係を経て、干渉による集光位置を変化させる。ここで、 d_x は d の変位量を表す。

数値計算による回折光プロファイルである図3cより、スリット幅の変化に伴い（電圧印加に相当）、回折光による集光位置の可変を観測した。そこで、作製した可変型ナノレンズ（図3d参照）に5Vの電圧を印加したとき、回折光による集光位置が1 μmシフトした（図3e参照）。これは、計算とも定性的な一致を示しており、電圧制御による可変型金属薄膜レンズの開発に成功したと言える。現在は、同一構造で同時に偏向制御も可能なデバイスの開発を試みている。今後は、光集積回路や光ピンセットなどの微小領域での光の伝播方向の制御に用いられることが期待される。

これは、連携研究者である石井研究員（物質・材料研究機構）と共同で実施した。この主な成果は、論文2報、国際会議1件、国内会議3件を収めた。

(5) ファイバー体化システムの開発

可視・近赤外光領域で大きな透過率変化が生じる構造設計として、4つのスリットが光ファイバのコア上にある構造を有限差分時間領域法で設計した。設計構造のスリット幅が初期値より200 nm変化したとき、40%の透過率変化を示した。

次に、設計値と同様な構造を光ファイバ端面上へNEMS可変プラズモニックデバイスを作製した。本加工プロセスは、FIBおよび緩衝フッ酸溶液（Buffered Hydrofluoric Acid以下、BHF）によるエッチングにより、ファイバコア上に金スリットを中空に形成した（図4参照）。図4の顕微鏡像で示すファイバー体化システムでは、電圧印加に伴い、透過光が変化した。この変化は、計算結果と定性的かつ定量的な一致を示した。

これは、研究分担者である山本助教（九州大学）と共同で実施した。この主な成果は、国際会議1件、国内会議1件を収め、現在、論文投稿を準備している。

これまでに取り上げた静電アクチュエータは、ある一定以上の電圧を印加すると、可動電極が対向電極に引き込まれるPull-in特性を示した。変位が初期ギャップの1/3以上になると、静電引力がバネの復元力よりも大きくなり、本現象が現れる（スティッキングまたは固着）。そこで、電圧以外の外部変調、ここでは化学的表面保護とその熱制御を付加することで固着回避の可能性を見出した。

さらに研究を進める中、スティッキングを

用いることで、ナノスケールの連続的な空間制御を実現した（スティッキングデバイス）。中空に形成した金属格子対（幅およびスリット間隔と長さがそれぞれ 400 nm と 50 μm ）を固着することにより、スリット幅が素子の外側から中心に向かい、その間隔が狭くなり、最小で 15 nm の連続的な空間制御を実現した。このことから、スリット幅に依存した SP 共鳴波長および電場増強度を連続的に変化させることに成功した。つまり、空間の超精密制御を達成したことから、分子や液体・ガスの流路センサ、ギャップ型からテーパ型プラズモン導波路としての多機能光素子への応用が期待される（未発表のため、詳細を省略する）。また、本研究は、2017 年科研費・国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）『メカニカルプラズモンデバイスを活用したナノ空間プラットフォームの構築』（研究課題番号：16KK0150）の採択を受け、現在、英国ケンブリッジ大学にてナノスケールの連続的な空間制御に取り組んでいる。

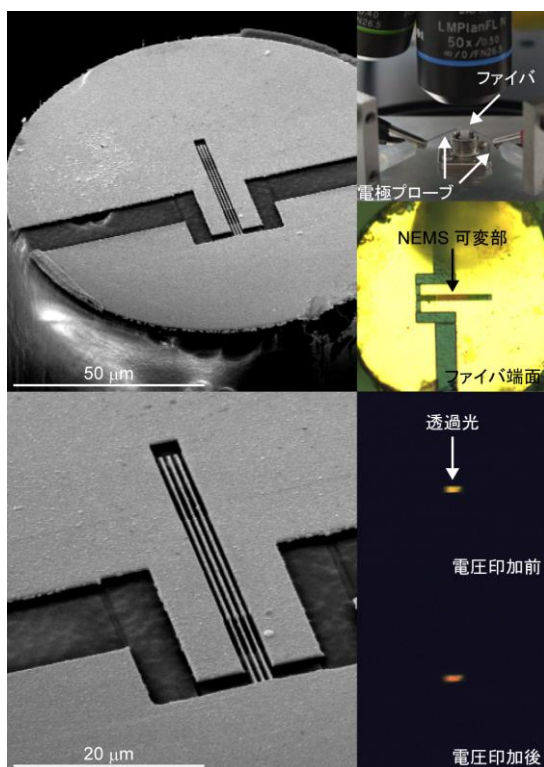


図 4 ファイバー一体化システムの SEM 像と電圧依存透過光特性.

<引用文献>

- 1 K. Yamaguchi, M. Fujii, T. Okamoto, M. Haraguchi, Electrically driven plasmon chip: Active plasmon filter, *Appl. Phys. Express*, **7** 巻、2014、012201 (4 頁)
- 2 H. Shi, C. Wang, C. Du, X. Luo, X. Dong, H. Gao, Beam manipulating by metallic nano-slits with variant widths, *Opt. Express*, **13** 巻、2005、6815–6820
- 3 L. Verslegers, P. B. Catrysse, Z. Yu, J. S. White, E. S. Barnard, M. L. Brongersma,

S. Fan, Planar lenses based on nanoscale slit arrays in a metallic film, *Nano Lett.*, **9** 巻、2009、235–238

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 23 件)

- ① 山口堅三、藤井正光、石井智、鈴木孝明、岡本敏弘、原口雅宣、NEMS 技術を利用した可変プラズモンデバイスの開発、*電気学会論文誌 E*、査読有、**135** 巻 11 号、2015、439–444
DOI: 10.1541/ieejsmas.135.439
- ② Kenzo Yamaguchi、Masamitsu Fujii、Electrically controlled infrared optical transmission and reflection through metallic grating using NEMS technology, *Applied Physics A*、査読有、**121** 巻、2015、1353–1357
DOI: 10.1007/s00339-015-9422-7
- ③ Kenzo Yamaguchi、Hiroki Yamanaka、Tomoya Ohtsu、Satoshi Ishii、Electrically driven plasmon chip: Active plasmon lenses in visible, *Applied Physics Letters*、査読有、**108** 巻、2016、111903 (4 頁)
DOI: 10.1063/1.4944537
- ④ Tomohiro Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzaki, Kenzo Yamaguchi, Fabrication of silver thin film for single-crystalline nanopillar: effects of thickness and grain size, *Applied Physics A*、査読有、**121** 巻、2015、1359–1363
DOI: 10.1007/s00339-015-9497-1
- ⑤ Tomohiro Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzaki, Kenzo Yamaguchi, Advanced fabrication of single-crystalline silver nanopillar on SiO₂ substrate, *Applied Physics Letters*、査読有、**108** 巻、2016、043102 (5 頁)
DOI: 10.1063/1.4940439
- ⑥ Tomohiro Mori, Takeshi Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzaki, Kenzo Yamaguchi, Fabrication of single-crystalline plasmonic nanostructures on transparent and flexible amorphous substrates, *Scientific Reports*、査読有、**7** 巻、2017、42859 (7 頁)
DOI: 10.1038/srep42859
- ⑦ Tomohiro Mori, Takeshi Mori, Masamitsu Fujii, Yukihiro Tominari, Akira Otomo, Kenzo Yamaguchi, Optical Properties of Low-Loss Ag Films and Nanostructures on Transparent Substrates, *ACS Applied Materials & Interfaces*、査読有、**10** 巻、2018、8333–8340
DOI: 10.1021/acsami.7b18367

- ⑧ Nobuyuki Takeyasu、Kenzo Yamaguchi、Ryusuke Kagawa、Takashi Kaneta、Felix Benz、Masamitsu Fujii、Jeremy J. Baumberg、Blocking Hot Electron Emission by SiO₂ Coating Plasmonic Nanostructures、*The Journal of Physical Chemistry C*、査読有、121 巻、2017、18795–18799
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02345

[学会発表] (計 59 件)

- ① 香川大地、鏡原照正、下川房男、高尾英邦、寺尾京平、山口堅三、鈴木孝明、結晶異方性プラズマエッチング法による SP 共鳴波長変調アクチュエータの作製、*電気学会第 32 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム*、2015 年 10 月、30am2-PS-026
- ② Kenzo Yamaguchi、Masamitsu Fujii、Active plasmon and Wood's anomaly sensor for carbon dioxide gas、*META '15, the 6th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics*、August 2015、229-230
- ③ Kenzo Yamaguchi、Tatsuki Nakamoto、Masayuki. Ideue、Daiki Misawa、Masamitsu Fujii、Jeremy J. Baumberg、*SPP8, The 8th International Conference on Surface Plasmon Photonics*、May 2017、p.286
- ④ Kenzo Yamaguchi、Multiple hotspots from Ag nanowire on mirror、*META'17, the 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics*、July 2017、P24

[図書] (計 4 件)

- ① 山口堅三、日本工業出版、NEMS 技術を利用したメカニカルプラズモニクスの前線、*光アライアンス*、29 巻 4 号、2018、11–15

[産業財産権]

- 出願状況 (計 3 件)
○取得状況 (計 1 件)

名称：プラズモンチップ

発明者：山口堅三、藤井正光

権利者：香川大学、国立高等専門学校機構

種類：特許

番号：特許第 6094961 号

取得年月日：2017 年 2 月 24 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

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

プレスリリース

<https://research-er.jp/articles/view/55534>

research map

<https://researchmap.jp/read0155534/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 堅三 (YAMAGUCHI, Kenzo)

香川大学・創造工学部・助教

研究者番号：00501826

(2) 研究分担者

藤井 正光 (FUJII, Masamitsu)

鳥羽商船高等専門学校・電子機械工学科・准教授

研究者番号：00413790

(3) 研究分担者

鈴木 孝明 (SUZUKI, Takaaki)

群馬大学・理工学部・准教授

研究者番号：10378797

(4) 研究分担者

山本 和広 (YAMAMOTO, Kazuhiro)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：40455449

(5) 連携研究者

石井 智 (ISHII, Satoshi)

物質・材料研究機構・主任研究員

研究者番号：80704725

(6) 研究協力者

Jeremy J. Baumberg (JEREMY, J. Baumberg)

ケンブリッジ大学・キャベンディッシュ研究所・教授