

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13266

研究課題名(和文)ギャッププラズモンによる光の回折限界を超える超微細パターニング技術の開発

研究課題名(英文) Super-resolution nano-patterning beyond diffraction limit realized by gap-mode plasmons

研究代表者

久保 若奈 (Kubo, Wakana)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・特任准教授

研究者番号：10455339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：光の回折限界を超えるナノパターニングを、ギャッププラズモンによって実現することを目標とした。ギャッププラズモンを誘起する構造として、金メタ3原子構造を利用した。電子線描画法の描画条件を最適化したところ、ギャップ幅28 nmの金メタ3原子構造配列の作製に成功した。またその光学特性を評価したところ、プラズモン誘起透明化現象と類似する光学特性が観察された。しかし、紫外線硬化樹脂を硬化させる実験では、ナノパターニングの形成は確認できなかった。より強い増強場を形成する構造や照射光強度などについて更なる最適化が必要であることを確認した。実現するにあたって必要な知見も得られており、今後も引き続き検討する。

研究成果の概要(英文)：This research aims to realize photo-patterning beyond diffraction limit by gap-mode plasmons. The structure consists of gold meta-atom arrays were fabricated by electron beam lithography. Consequently, the gold meta-atom arrays with a gap width of 28 nm were successfully fabricated in a large area through its drawing parameter optimizations. The sample exhibited a specific optical characteristics related to the plasmon-induced transparency, indicating the gap-mode plasmon might be excited in the gap configuration. We conducted the curing experiments to cure the ultraviolet curable resin by casting the resin on the gold meta-atoms, however, we have not observed any nano-patterns on the structure. Further optimizations in plasmonic structures and light intensity are required to realize our purposes. On the other hands, we have gotten several knowledges concerning these investigations, and we will carry out this topic continuously.

研究分野：機能性光材料

キーワード：プラズモン 金属ナノ構造体 ナノギャップ 微細加工 パターニング プラズモン誘起相転移

### 1. 研究開始当初の背景

現在、一般に利用する電子機器に組み込まれているメモリや CPU などの電子部品はほぼ全て、光リソグラフィー技術によって作られている。より高い計算能力をもった電子部品を作るためには、配線やチップのさらなる細線化が必須であり、より高い解像度のパターンニングを、より早く、高い精度で、しかも安価に作製する代替の技術の開発は急務であり、仮に開発されれば、より高性能な電子機器の開発が実現すると期待できる。

光リソグラフィー法で得られるパターンの解像度は、光の回折限界のため、照射される光の波長の 2 分の 1 程度と言われている。深紫外光 (178 nm) の光を用いても得られるパターンの線幅は 90 nm 程度である。そこで 100 nm より小さいパターンを得るためには、波長が極めて短い電子線を利用した電子線リソグラフィー法が利用されるが、電子線リソグラフィー装置では電子銃から放出される一本の電子線を少しずつスキャンして描画するため、1 mm 角の描画ですら、数時間を要する。つまり、電子線リソグラフィー法はスループットが極めて低く、量産化を必要とする加工には利用できない。

一方で、100 nm サイズ下回る微小なナノ構造体は、可視光で駆動するプラズモニック・メタマテリアルにおいて不可欠な要素であり、今後ますます精度の高い作製技術の開発が期待されると思われる。

### 2. 研究の目的

そこで本研究は、光の回折限界を超えた超微細パターン加工技術を、金属ナノギャップ構造と光照射によって短時間かつ大面積で実現することを目的とした。具体的には、**可視または近赤外光を照射して、金属ナノ構造体のギャッププラズモン効果によって、光の回折限界を超えた、線幅 10 nm レベルの超微細パターンを、数センチ四方の大面積かつ高速でパターンニングすること**、を目指した。

どのような機構に基づき、パターンニングされるのかについて述べる。まず、図 1 に示す金属ギャップ構造に可視～近赤外光を照射すると、金属ナノ構造体が示すプラズモン共鳴によって、ギャップの間には非常に強く増

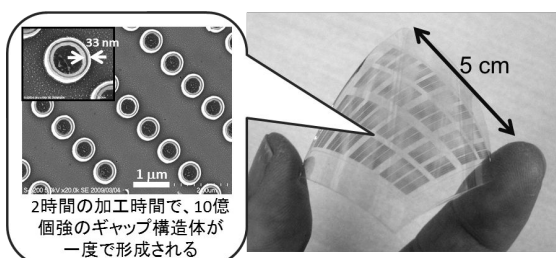


図1 ナノギャップ二重リング構造のSEM像とサンプルフィルム写真

強された電場 (ギャッププラズモン) が生じる。その際、ギャップ内には照射された光よりもはるかに増強された光 (電場) が形成される。これはつまり、**照射光エネルギーをギャップ間に閉じ込めていることに等しい**。そこで、金属ギャップ構造をレジスト膜と向かい合わせ、光を照射する。通常、レジスト樹脂は、紫外線でなければ感光しない。しかし、ギャップ構造内には極めて強い強度の電場 (光) が閉じ込められているので、その光と接触したレジスト部分は、二光子励起機構などを経て、感光されると期待した。

仮に、ギャップ構造によるパターンニングが実現すると、波長数百～1 μm の光を照射しているにもかかわらず、線幅 10 nm 程度のパターンを描画できると推測される。照射波長の 100 分の 1 以上の解像度が得られる計算になり、従来、**光の回折限界に制限されてきた微細加工技術の常識を根本から覆し、回折限界を超えた解像度が実現できる**ことになる。

### 3. 研究の方法

可視光照射下における紫外硬化樹脂の硬化プロセスとして、プラズモン増強場が誘起する多重励起プロセスによる樹脂硬化の可能性を考えた。そこで、

- (1) 金属ナノギャップ構造の作製
- (2) 金属ナノギャップ構造の光学的評価
- (3) 金属ナノギャップ構造による樹脂の硬化実験

の3項目について検討を進めることにした。

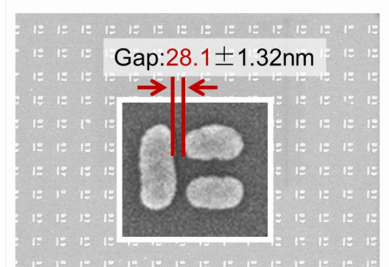
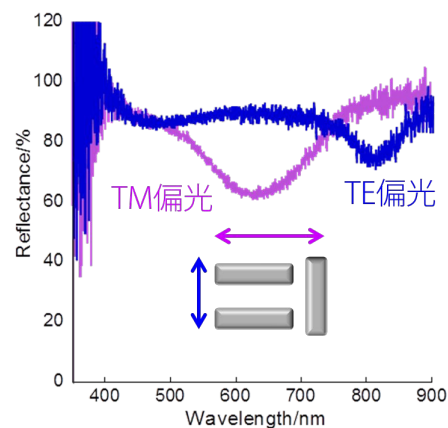


図2 金メタ 3 原子構造の反射特性と作製した構造の電子顕微鏡図。

#### 4. 研究成果

(1) 金属ナノギャップ構造の作製では、メタ3原子構造の作製を試みた(図2)。当初の予定では、金属二重ナノピラー構造の作製と利用を想定していたが、研究期間途中で使用装置が変更して同様の構造の作製が困難になったため、金属メタ3原子構造に変更することにした。

金属メタ3原子構造はプラズモン誘起透明化現象を示す構造として、X. Zhangらの研究グループにより報告されている(S. Zhang, et al., Phys. Rev. Lett., 101, 047401 (2008))。作製では電子線描画装置の操作方法の習得が必要であったため、当初の予定よりも構造の作製に時間を要したが、描画条件および真空蒸着時の最適化により、図2に示す、メタ3原子構造(ドルメン構造)の作製に成功した。図2は電子線描画法によって作製したメタ3原子構造の電子顕微鏡写真を示す。描画の最適化を実施した後、ギャップ幅28 nmの微小な構造の2ミリ角に及ぶ大面積作製に成功した。

構造の作製後は光学特性を評価した。構造の作製ではシリコンを基板として用いたことから、反射光を測定し、その構造の光学評価を行った。その結果、本研究がターゲットとする可視光域において、入射光の偏光方向に応じて異なるピークが出現することを確認した。関連論文(S. Maier, et al., Nano Lett., 9, 1663 (2009))を参照し、確認した共鳴ピークはプラズモン透明化現象に由来するピークと推測した。これにより、当初計画していた、(1)構造の作製および(2)作製した構造の光学特性の評価は達成したと言える。

仮に観察された光学特性がプラズモン誘起透明化現象を発現していると仮定すると、メタ原子構造のギャップ間には強度の高い増強場が形成されていると推測できる。

そこで紫外硬化性樹脂の溶液をメタ3原子構造に滴下して、波長400 nmよりも長波長の可視光を照射した。照射はまず、疑似太陽光を利用し、波長400 nm以下の光をカットした状態で数時間に渡り照射をし続け、紫外硬化樹脂を洗い流してから電子顕微鏡で観察を行ったが、メタ原子構造のギャップ間に紫外硬化樹脂が硬化されている様子は確認できなかった。樹脂の種類、樹脂の濃度、キャスト量、光照射時間、照射光偏光、過剰樹脂の除去方法など、さまざまなパラメータを試行したが、明確に紫外線硬化樹脂が硬化している、と断言できる様子は確認できなかった。

当初予定していた、光の回折限界を超えるパターンニングの結果が得られなかった可能性として、樹脂を硬化しうる十分な強度の増

強場が形成されていない可能性が考えられた。そこでまず、作製したメタ3原子構造に増強場が形成されているのか、その強度はどの程度なのか、について検証をした。この検証を実施すれば、照射光強度の不足や、より最適な構造について知見が得られると考えたためである。

通常、そのような検証では電磁界シミュレーション技術を用いるが、研究を実施している時点ではその技術を持っておらず、さらに技術を習得するには相応の時間が掛かることが予想された。この時点ですでに3年間の研究期間のうち1年半近くを費やしていることもあり、他の系を用いて実験的に検証できないか、検討を行った。そこで同時期に、他の研究テーマを遂行するなかで独自に発見した、プラズモン誘起相転移現象に着目をした。プラズモン誘起相転移現象とは、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴時に生じる、プラズモン局所熱によって、熱相転移材料である二酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )の相転移が、通常の相転移温度よりもみかけ上低温で進行する現象である。プラズモン誘起相転移現象を確認できるということは、すなわち、そのプラズモニック構造では増強場が形成され、その一部が局所熱になっていることを示す。さらに、相転移の進行度合いを $\text{VO}_2$ の電気抵抗率から算出できれば、発生した局所熱量について、強いては増強場の強さについて推察できるのでと考えた。仮に、メタ3原子構造によってプラズモン誘起相転移現象が確認されれば、メタ3原子構造のギャップ間には増強場が形成されていることが判明し、場合によってはその場の強さについても言及できるのではないかと考えられた。

そこで、メタ3原子構造の作製する基板をシリコンから $\text{VO}_2$ に変更して構造の作製を試みた。しかし、構造の作製は容易にはできなかった。実は研究期間2年目で所属機関が変更となり、それに合わせて利用する電子線描画装置も変更となった。新たに利用することとなった電子線描画装置は、従来使用していた装置とは操作方法や条件、さらに使用環境も大きく異なり、これまで最適化した電子描画条件を全く利用できなくなったため、メタ3原子構造の作製が困難になったことが考えられた。加えて、電子顕微鏡観察から求めた $\text{VO}_2$ 表面のラフネスが、数nm~10数nm程度であり、そのような比較的大きい基板のラフネスが、ナノギャップを持つメタ3原子構造の作製をより困難にしていると結論した。

そこで、プラズモン誘起相転移現象から、プラズモニック構造上で生成している増強場の評価だけでも行えないか確認するために、まずは作製が容易なギャップを持たない

シンプルな構造の作製を試みた。偏光依存性をもつ構造が検証には利用しやすいと考え、ナノロッド構造の作製を行った。結果的にはVO<sub>2</sub>上に銀ナノロッドアレイを作製することに成功した。そのサンプルにプラズモン励起光となる波長の可視光を照射し、VO<sub>2</sub>の抵抗率を測定して、VO<sub>2</sub>の相転移現象を調査した。その結果、銀ナノロッドのプラズモンが励起される波長でのみ、VO<sub>2</sub>の抵抗率が明らかに低下し、プラズモン共鳴下において、銀ナノロッドが局所熱を発生し、それがVO<sub>2</sub>の相転移をアシストしたと結論した。ここで得られた知見より、作製したプラズモニック構造が発現する増強場強度が、VO<sub>2</sub>の電気抵抗率変化と相関を持つことを確認し、現在さらなる実験と考察を進めている。

本研究プロジェクトを総括すると、当初予定していた、ナノギャップ構造の作製およびその光学特性の評価については計画通り実施できた。特に構造の作製においては新たに電子線描画装置の描画方法を学習し、その知見と技術に関連研究に反映させて、論文発表を行うに至った。(雑誌論文 および )しかし、光の回折限界を超えるナノパターンングにおいては、当初予定していた樹脂の硬化を確認するに至らず、研究期間中に当初の計画を最後まで遂行することはできなかった。しかしながら、当初目標を達成するのに必要な知見が得られているため、今後も引き続き検討を進める予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)(全て査読有り)

W. Kubo, "Effect of Au nanoparticles on PCPDTBT:PC<sub>71</sub>BM device performance with fair comparisons", *Physica Status Solidi A*, 214, 1700110-n/a, 2017. DOI 10.1002/pssa.201700110

W. Kubo, Y. Yokota, and T. Tanaka, "Au nanodot lattices with well-controlled in size and density for thin organic solar cells", *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 9, 348-352, 2015. DOI 10.1002/pssr.201510116

[学会発表](計10件)

久保 若奈, "プラズモン誘起相転移現象", DV-X 研究協会運営委員会, 東京, 2017.12.2 (招待講演)

久保 若奈, "薄膜の積層による金二重ナノピラー配列の作製とその光学特性", 第

4回サンプリングモアレ法による構造物の計測技術に関する研究会, 東京, 2017.10.14 (招待講演)

W. Kubo, "Electrical Switching Triggered by Plasmonic Nanoheater", OSA-JSAP Joint Symposium, Fukuoka, Japan, 2017.9.5(招待講演)

久保若奈, "金属ナノ構造体の形と配置が決定する光機能性", 日本写真学会光機能性材料セミナー銀ナノ構造が拓く光機能性材料フロンティア, 東京, 2017.8.30(招待講演)

久保 若奈, "プラズモニクスと熱", 電気学会光・電子ビーム応用技術調査専門委員会第1回研究会, 東京, 2017.7.24(招待講演)

久保 若奈, "プラズモンによる物性操作", ナノ学会部会研究会, 新潟, 2016.12.27(招待講演)

久保 若奈, "プラズモニック・メタマテリアルによる物性操作", メタマテリアル第187委員会, 東京, 2016.6.10(招待講演)

W. Kubo, "Manipulation of VO<sub>2</sub> Phase Transition Temperature by Plasmon Resonance of Au Nanorods" *Energy Material Nanotechnology Metamaterials*, Dubrovnik, Croatia, 2016.5.10(招待講演)

W. Kubo, "Light Management by Plasmonic Metamaterials for Organic Solar Cells" *Energy Materials Nanotechnology 2015 fall meeting*, Las Vegas, USA, 2015.11.17(招待講演)

W. Kubo, "Fabrication of Metamaterials and its Application toward Energy Devices" ICCES'15, International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences, Reno, USA, 2015.7.22(招待講演)

[図書](計1件)

久保 若奈, "ナノコーティングリソグラフィ法" *日本写真学会誌*, 80, 55(pp 289-291), 2017

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 熱電変換素子、光検出器、画像素子及び光熱電変換素子  
発明者: 久保若奈、近藤柁樹  
権利者: 東京農工大学

種類：特許  
番号：特願 2018-037531  
出願年月日：2018 年 3 月 2 日  
国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://web.tuat.ac.jp/~kubolab/publication.htm>

#### 6．研究組織

##### (1)研究代表者

久保 若奈（KUBO, Wakana）  
東京農工大学・大学院工学研究院・特任准教授  
研究者番号：10455339

##### (4)研究協力者

近藤 柁樹（KONDO, Masaki）  
竹谷 浩伸（TAKEYA, Hironobu）