

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310088

研究課題名（和文） ナノ絶縁膜に基づくプラズモン共鳴表面設計製造技術の確立と赤外トンネル発光への展開

研究課題名（英文） Design and manufacturing of plasmonic resonant surfaces based on nano-insulating films and their application to infrared tunneling emission

研究代表者

宮崎 英樹（MIYAZAKI HIDEKI）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：10262114

研究成果の概要（和文）：ナノサイズのプラズモン共振器を一面に敷き詰めることにより特定の偏光・特定の波長の光だけを完全に吸収するプラズモン共鳴表面を、エネルギーの流れに基づいて見通しよく設計する手法、および、工業的に成熟した技術に基づいて制御性良く製造する手法について検討した。また、この構造の重要な応用先として、熱放射に頼ることなく中赤外光を放射できるトンネル発光光源を考案した。試作した素子にてトンネル電流が流れることは確認したが、発光の観測には成功していない。

研究成果の概要（英文）：Plasmonic resonant surfaces that perfectly harvest light wave with a specific polarization and wavelength by the arrayed nanometric plasmonic resonators have been investigated. In particular, intuitive design procedures based on energy flow, and controlled manufacturing processes based on industrially matured deposition techniques of nanometric thin films have been considered. In addition, we have invented a novel optical source based on tunneling emission to generate mid-infrared radiation without using thermal emission. Tunneling current was observed in the fabricated plasmonic resonant surfaces, however, mid-infrared emission is not yet demonstrated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ構造作製、プラズモン共鳴、トンネル電流

1. 研究開始当初の背景

直径 100nm 程度の 2 個の Ag ナノ粒子が数 nm のギャップを介して近接したダイマー系は、長軸方向に偏光した特定の波長の入射光

に対して共鳴を示すプラズモン共振器として働き、ギャップに挟まれた分子からのラマン散乱光を通常の 10～15 桁も増強し、単一分子検出すら可能にする。現在のプラズモニ

クスにおける一つの重要課題は、このような増強効果を利用するために、ギャップを持ったプラズモン共振器をいかに設計し、工業的に製造するかである。電子線リソグラフィ等のナノ加工技術を用いてダイマーを模した構造を作製しようという試みが国内外で活発であるが、実用的な局在に不可欠な数 nm という微小ギャップを分解能 10nm 程度の現在のナノ加工技術でいかに実現するか、という肝心の問題は放置されて来た。我々はダイマーの共鳴の本質的理解とナノギャップの再現性の良い作製法の開発にこだわって研究を進め、これまでに、数 nm 厚の絶縁体層を金属で挟んだ金属/絶縁体/金属(MIM)導波路を、プラズモンの波長程度の長さ(数 10~数 100nm)に切り出すことにより、特定の偏光・特定の波長で共鳴する、独自のナノシート共振器構造に到達していた。さらに、同一の共振器が、ラマン散乱に限らず、蛍光、吸収、熱放射など、様々な光学過程を増強することを明らかにしてきた。また、エネルギーの流れの解析により、プラズモン共鳴により入射光を完全に吸収する表面を設計・製造しておけば、それが多様な増強効果に共通の基本素子となることを示していた。

2. 研究の目的

本研究の第1の目的は、狙った偏光・狙った波長の光だけを完全に吸収するプラズモン共鳴表面をエネルギーの流れに基づいて見通し良く設計する手法と、工業的に成熟した技術に基づいて制御性良く製造する手法を確立することである。既に明らかにしていた、孤立共振器がギャップ幅よりもはるかに広い領域から光を吸い集める描像を周期系に拡張し、絨毯爆撃的な計算に頼ることなく完全吸収表面を設計する手順を確立する。また、本研究では、連結共振器という製造の容易な新構造を採用する。これを高品質で高精度な膜厚のナノ絶縁膜を成膜できる ALD(原子層堆積)法と、異種材料からなる高精度な平面を創製できる CMP(化学機械研磨)法を利用して、制御性良く大面積に形成する方法を確立する。本研究の第2の目的は、そうやって設計・製造したプラズモン共鳴表面を応用して、トンネル発光により波長 3~10 μm の中赤外光を放射する新原理赤外光源を開発することである。連結共振器構造のもう一つの特徴は、ナノ絶縁膜を挟む両側の金属部分が絶縁されていることである。両者に電圧を印加すると、トンネル電流が表面プラズモンを励起し、直線偏光した発光が得られる。トンネル発光は 1970~80 年代に研究されたが、絶縁膜の信頼性の欠如により実用には至らなかった。最先端の高品質ナノ絶縁膜、最先端のプラズモン共振器の導入によりこの現象の再開拓に挑む。

3. 研究の方法

プラズモン共鳴表面の設計法の確立・その製造手法の確立・そのような表面を用いた赤外トンネル光源の開発の3つの課題に分けて取り組んだ。

(1) エネルギーの流れに基づいたプラズモン共鳴表面の設計法の確立

我々は既に、単一のナノ共振器が、その幾何学的サイズよりもはるかに広い範囲から光を吸い集めることを孤立系の計算に適した境界要素(BEM)法に基づいて示していた。本研究では、周期系の計算に適した厳密結合波解析(RCWA)法を用い、個々の共振器の吸い集め幅、配列間隔、完全吸収条件の関係を明らかにすることを目指した。さらに、精密な数値計算とは対極にある電気回路の描像により、光の吸い集めがどのように記述されるかを検討し、より普遍的な設計論の構築も試みた。

(2) プラズモン共鳴表面の制御性良い製造手法の確立

隣り合うナノ共振器を内部でコの字型に連結した連結共振器構造を、Siの矩形格子からスタートし、ALD法およびCMP法を利用して、制御性良く大面積に形成する方法を確立することを計画した。しかし、研究途上で、当初の計画ではCMP法の停止層となる構造の実現が困難なことがわかった。そこで後半では設計も再検討し、ALD法だけを用いる製造法の考案に注力し、最終的には製造容易で、UVナノインプリントリソグラフィの適用にも適した、簡潔な共振器構造にたどり着いた。

(3) プラズモン増強赤外トンネル光源の開発

最終実験として、顕微フーリエ変換赤外分光器(FTIR)観察下で、連結共振器構造のナノ絶縁膜を挟む両側の金属部分に電圧を印加し、特定のバイアス電圧値でプラズモン共鳴に起因する高効率のトンネル発光現象が起こることの検証を目指した。

4. 研究成果

(1) エネルギーの流れに基づいたプラズモン共鳴表面の設計法の確立

エネルギー流の計算に RCWA 法を導入し、個々の共振器の散乱断面積を極小化し、消衰断面積と周期を一致させたときに完全吸収が成立することを確認した。図1に共鳴時、非共鳴時の消衰ポインティングベクトルの流線を示す。平面波が共振器直前で向きを変えるのは奇異に思われるが、平面波を構成する多数の円筒波の内、双極子モードの第2ハンケル関数成分を共振器が抜き取るためと

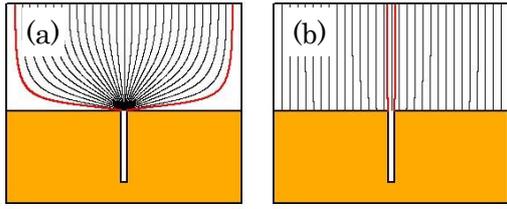


図1 (a)共鳴、(b)非共鳴ナノ共振器アレイにおける消衰ポインティングベクトルの流れ

考えれば説明できる。本研究開始前に孤立共振器のエネルギー流について発表していた我々の論文[IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 14, 1565 (2008)]がきっかけとなり、最近では欧米のグループでも同様の議論がされるようになった。フランスのグループからは、1周期中に共鳴波長の異なる共振器を配置すると、それぞれが互いに干渉することなく別々の波長の光を吸い集め、広帯域の完全吸収表面が実現できることも示された[Opt. Lett. 37, 1038 (2012)]。競争は激化しているが、我々の描像の妥当性が他のグループによっても検証されつつあるとも言える。

(2) プラズモン共鳴表面の制御性良い製造手法の確立

本研究における共振器構造の変遷を図2に示した。我々が最初に作製したのは、孤立した開放型共振器(図2(a))であった。これは長さをMIM導波路内の波長の1/2に調整したものであった。その後、これを表面に多数配列するために、奥をふさいだ1/4波長の閉鎖型共振器(図2(b))へと変形し、それを周期的に並べ、ラマン増強や赤外放射を実証していた(図2(c))。しかし、この構造は基板に垂直にアスペクト比の高い構造を実現せねばならず、作製の再現性に問題が生じていた。また、この構造は金属部分がすべて一体で、誘電体層に電流を注入することができないため、将来的に発光素子や検出器として展開することができなかった。そこで本研究では、第1にアスペクト比の高い構造に依存し

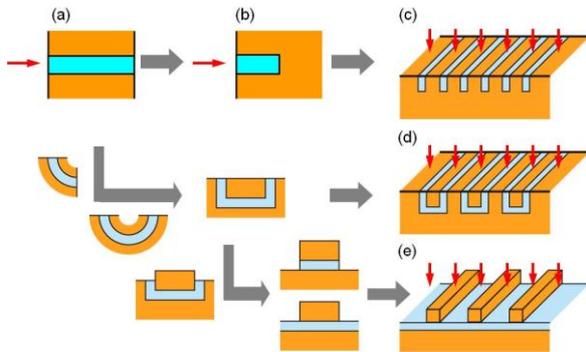


図2 共振器構造の変遷

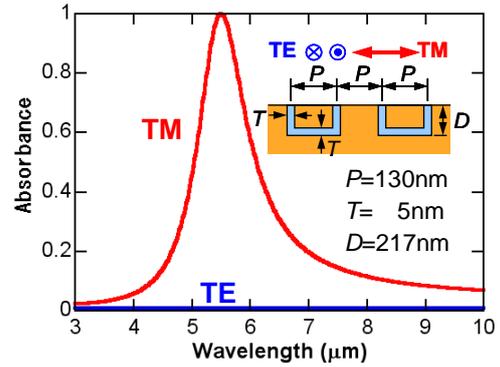


図3 完全吸収を示すコの字型共振器の例

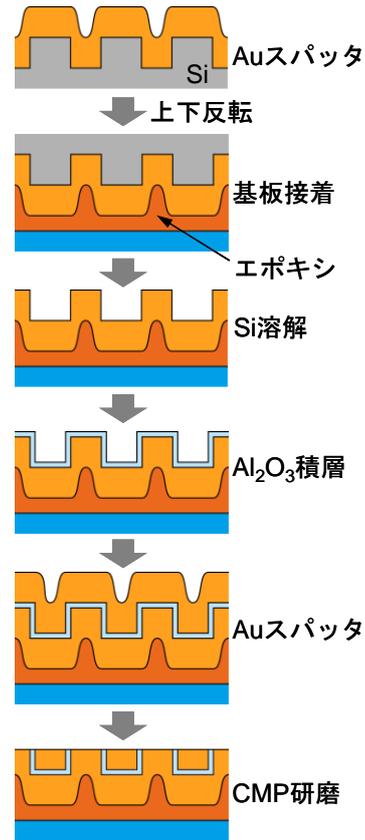


図4 コの字型共振器配列体の作製方法

ないこと、第2に将来の電流注入デバイスへの応用の観点から誘電体層に電流が流せる構造、という観点で改良を考えた。本研究開始時に考えていたのが、開放型共振器をコの字型に折り曲げ、両端面を基板表面に露出させたコの字型共振器(図2(c))であった。この折り曲げ部は正確に直角である必要はなく、例えば半円形断面でも構わない。

本研究ではまずそれが実際に完全吸収表面として機能することを数値計算により確認した(図3)。また、これをALD法、CMP法を用いて実現する方法を考案した(図4)。しかしながら、CMP法の経験のある米国のグ

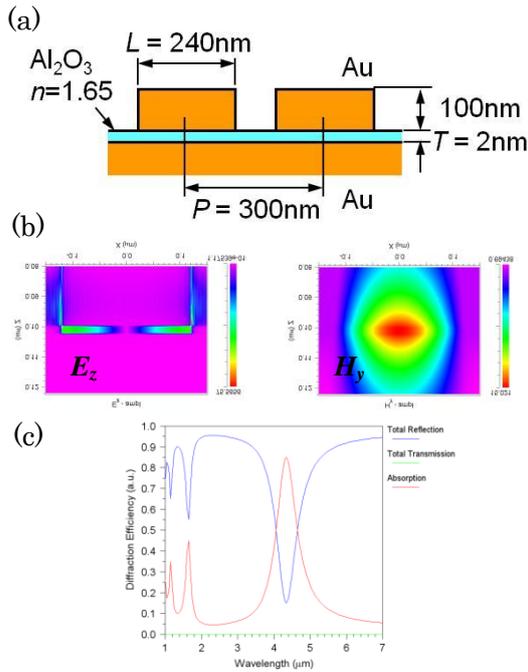


図5 金属ストライプ型共振器の(a)構造、(b)電磁場の主要成分、(c)共振特性

ループとのディスカッションを通じ、現在考えている作製プロセスでは、共振波長を制御するためにCMPで研磨をナノレベルで正確に停止することが抜本的に難しいことが明らかになった。

その後、さらに共振器形状を変形させつつ計算を進めたところ、実は入射端面は入射方向に向けられている必要はまったくなく、図2(e)に示す、金属ストライプが適切な幅、周期で配列されただけの単純な楕円形電極構造でも同様の共振が起こることが明らかになった。その設計例を図5に示す。同様の構造はこれまでに熱放射制御を目的として発表例があるが、回折が起こるよりもはるかに小さな周期で配列するために、MIM導波モードの波長を極端に短くするため、および、今後の応用のためにトンネル電流を流すために、誘電体層が10nmよりも薄いことが我々の構造の特徴である。この構造ならば、ALD法と、標準的なリフトオフ法だけで実現でき、しかもパターンが簡単であるためにナノインプリントリソグラフィの応用も容易である。

(3) プラズモン増強赤外トンネル光源の開発

最終実証実験として、実際にそのようなストライプ状MIM構造を作製し、トンネル光源として機能するかどうかを調べた。図6に試作した構造の光学顕微鏡写真を示す。左に100 μm角のAuストライプ配列部、右に200 μm角の電圧印加のための電極があり、両者は上側のアームで接続されている。基板もAu

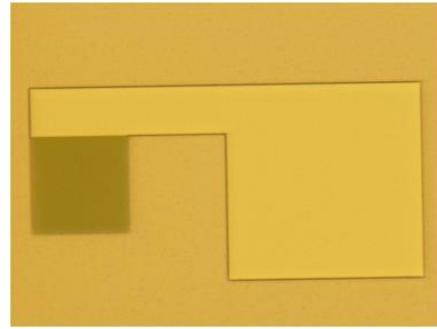


図6 トンネル発光検証用に作製した電圧印加可能なプラズモン共振表面

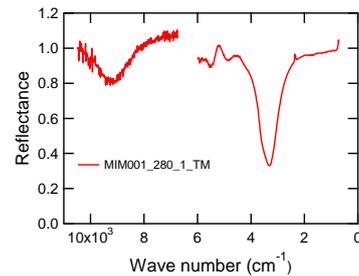


図7 試作したプラズモン共振表面の反射スペクトル（反射ディップが共振に相当）

で、上下Au電極間にはALD法にて作製した厚さ6nmのAl₂O₃絶縁膜が挟まれている。その共振特性を図7に示す。種々の作製誤差により完全吸収は実現できていないが、波長3.0 μm(3300cm⁻¹, 0.41eV)に鋭い共振が観測される。高波数領域に2次の共振も見える。顕微FTIR観察下で両電極に電圧を印加し、MCT検出器出力を印加電圧の変調によりロックイン検出し、特に共振的な発光が期待されるバイアス電圧0.41Vを中心にトンネル発光の観測を試みたが、現時点でその観測には成功していない。図8に示すように、非線形な

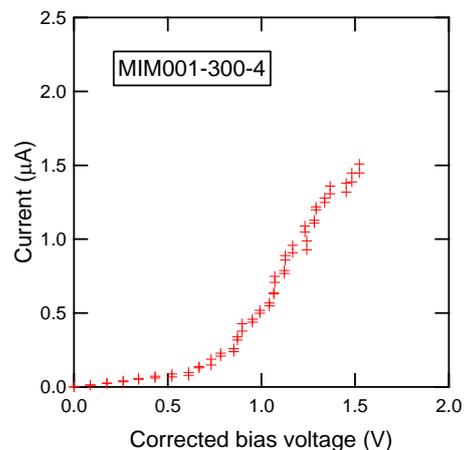


図8 試作したプラズモン共振表面の電圧・電流特性

電圧・電流特性は観測されており、トンネル電流が流れているのは確かである。現在、より簡潔なMIM構造で、過去に報告されたトンネル発光の再現実験を行うことから、地道な検証を続けている。トンネル発光の観測まで至らなかったのは残念であるが、本研究の3つ目の課題の中盤までは計画に沿った結果が得られたことから、全体的な計画としてはほぼ妥当であったと評価している。

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)

- ① 宮崎英樹、他、プラズモン共鳴を利用した赤外熱放射光源、表面科学、査読無、33巻、2012、229-234
- ② 岩長祐伸、宮崎英樹、杉本喜正、迫田和彰、光メタマテリアル、オプトロニクス、査読無、30巻、2011、59-62

[学会発表] (計16件)

- ① 崔峯碩、笠谷岳士、岩長祐伸、宮崎英樹、杉本喜正、迫田和彰、プラズモン共振器による光波メタマテリアルの開発、2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15日、早稲田大学(東京都)
- ② 宮崎英樹、微細構造物による光波の制御ー3次元フォトリソニック結晶からプラズモン共鳴赤外光源までー、静岡大学若手グローバル研究リーダー育成プログラムシンポジウム(招待講演)、2011年11月22日、静岡大学(浜松市)
- ③ J. T. Song, J. H. Park, J. C. Choi, H. T. Miyazaki, and S. H. Kong, Square-patterned TiN narrow-band infrared emitter, 24th International Microprocess and Nanotechnology Conference (MNC 2011)、2011年10月26日、京都全日空ホテル(京都市)
- ④ 宮崎英樹、光波メタマテリアル構成要素としてのプラズモンナノ共振器、日本磁気学会第180回研究会「メタマテリアルからみた光と磁気」(招待講演)、2011年10月21日、中央大学(東京都)
- ⑤ 宮崎英樹、MIMプラズモンナノ共振器の等価回路描像、2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月25日、神奈川工科大学(厚木市)
- ⑥ H. T. Miyazaki、Controlled thermal emission of infrared waves based on engineered metallic nanostructures (invited)、9th Metamaterials & Nanophotonics Symposium、2011年3月10日、理化学研究所(和光市)
- ⑦ H. T. Miyazaki、Plasmon Nanocavities:

Controlled Gaps as Optical Antennas (invited)、2010 MRS Fall Meeting, Symposium on Resonant Optical Antennas - Sensing and Shaping Materials、2010年12月1日、ハイネスコンベンションセンター(米国・ボストン)

- ⑧ 宮崎英樹、プラズモンナノ共振器から生まれる新しい光機能(招待講演)、レーザー学会東京支部第21回若手技術者のためのレーザー応用セミナー、2010年7月16日、慶應義塾大学(横浜市)
- ⑨ H. T. Miyazaki、Controlled thermal emission of infrared waves based on engineered metallic nanostructures (invited)、The 15th Optoelectronics and Communications Conference (OECC)、2010年7月7日、さっぽろコンベンションセンター(札幌市)
- ⑩ H. T. Miyazaki、Controlled thermal emission of infrared waves based on engineered metallic nanostructures、The International Conference on Nanophotonics 2010、2010年5月31日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑪ 江部裕基、宮崎英樹、神馬洋司、宮崎博司、コの字型ナノシートプラズモン共振器の電場増強特性の解析、2010年春季第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月17日、東海大学(平塚市)
- ⑫ 宮崎英樹、プラズモンナノ共振器で光を操る:電波のアンテナに学ぶ(招待講演)、第6回先端光量子科学アライアンスセミナー、2010年3月8日、東京工業大学(東京都)
- ⑬ 宮崎英樹、プラズモンナノ共振器から生まれる新しい光機能(招待講演)、第9回NIMSフォーラム、2010年2月17日、東京ビッグサイト(東京都)
- ⑭ 宮崎英樹、他、金ナノ構造におけるプラズモン共鳴を利用した赤外熱放射光源の開発(招待講演)、第4回マイクロシステム応用研究会、2010年1月14日、科学技術振興機構イノベーションプラザ東海(名古屋市)
- ⑮ 宮崎英樹、プラズモンナノ共振器による新しい光材料の創出ー(招待講演)、電気通信大学・東京農工大学「ナノ未来材料とコヒーレント光科学」第6回合同シンポジウム、2009年12月5日、東京農工大学(府中市)
- ⑯ 宮崎英樹、メタマテリアル構成要素としてのプラズモンナノ共振器(招待講演)、日本物理学会2009年秋季大会、2009年9月27日、熊本大学(熊本市)

[図書] (計1件)

- ① 宮崎英樹、他、エヌ・ティー・エス、プラズモンナノ共振器ー光・電子デバイス開発最前線(三澤弘明監修)、2011、171-179

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：電磁波共振器とその製造方法、および
それを用いた電磁波発生素子
発明者：宮崎英樹、宮崎博司、江部裕基
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：PCT/JP2011/054692
出願年月日：2011 年 3 月 2 日
国内外の別：外国

名称：電磁波共振器とその製造方法、および
それを用いた電磁波発生素子
発明者：宮崎英樹
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2010-045130
出願年月日：2010 年 3 月 2 日
国内外の別：国内

[その他]

① 一般エンジニア向けハンドブックにおいて
ナノ共振器を利用した赤外放射技術の世界的な
現状の取りまとめを担当
日本熱物性学会編、ナノ・マイクロスケール
熱物性ハンドブック、養賢堂 (2012 年 7 月出版
予定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 英樹 (MIYAZAKI HIDEKI)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端フ
ォトニクス材料ユニット・グループリーダ
ー
研究者番号：10262114

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

宮崎 博司 (MIYAZAKI HIROSHI)
東北大学・大学院工学研究科・応用物理学
専攻・准教授
研究者番号：00134007
岩長 祐伸 (IWANAGA MASANOBU)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端フ
ォトニクス材料ユニット・主任研究員
研究者番号：20361066
笠谷 岳士 (KASAYA TAKESHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・先端フ
ォトニクス材料ユニット・研究業務員
研究者番号：なし