

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301  
研究種目：基盤研究(B)  
研究期間：2012～2014  
課題番号：24350104  
研究課題名(和文)半導体エレクトロニクスとプラズモニクスの融合による次世代情報伝達回路の創製

研究課題名(英文)Development of next-generation integrated circuits based on electronics and plasmonics

研究代表者  
藤田 晃司(FUJITA, Koji)  
京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50314240  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、貴金属代替材料として導電性酸化物や窒化物に焦点を当て、酸化インジウム(ITO)および窒化チタン(TiN)のプラズモニクス特性を評価した。高品質のエピタキシャル薄膜を作製した結果、これらが近赤外や可視域において低損失のプラズモニック材料となることがわかった。また、TiN薄膜にナノ加工を施して周期ナノドットアレイを作製した結果、表面プラズモンが光回折と相互作用する様子が観察された。この結果は非貴金属のナノ構造を利用して光-プラズモン変換が可能であることを示しており、蛍光増強、表面増強ラマン散乱、太陽電池等への応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have fabricated high-quality, epitaxial thin films of TiN by using a pulsed-laser-deposition method to evaluate their plasmonic properties. The TiN epitaxial thin films, deposited on single crystalline magnesium oxide and sapphire substrates by a pulsed laser deposition, are metallic and show reasonably small optical loss in the visible and near infrared regions. By taking advantage of its compatibility with nanofabrication technique, we have also processed the thin films with nanoimprint lithography and reactive ion etching to make periodic arrays of TiN nanoparticles. The arrays support collective plasmonic modes, where the localized surface plasmons in nanoparticles are coupled through diffraction. The collective mode is associated with the intense field spatially extended in the plane of the array, so that it is advantageous for many optical applications including fluorescence enhancement, surface-enhanced Raman scattering, and solar cells.

研究分野：無機材料化学

キーワード：表面プラズモン 非貴金属材料

### 1. 研究開始当初の背景

この半世紀の間、シリコン (Si) を基盤とした半導体エレクトロニクスはコンパクトかつ高速なデバイスに向かって絶え間ない進歩を続けてきた。現在の集積回路では、Si 系相補型金属酸化膜半導体 (Si-CMOS) デバイスが基本素子であり、回路の線幅は 25nm まで微細化されている。しかしながら、細線をこれ以上細くすると電子の波としての性質が顕れ、正確な演算が妨げられるため、Si-CMOS の集積度が過去と同じ方法で増加し続けることは困難である。持続可能社会の実現のため、半導体デバイスの微細加工に伴う物理的な限界を克服するアプローチが求められている。

現在の Si-CMOS 技術を生かしつつ更なる高性能を実現する手段の一つとして、より速く信号を伝えられる光回路の組み込みが提案されているが、光回路のナノサイズ化は光の回折限界により困難であり、Si-CMOS デバイスと「サイズ不整合」が生じる。すなわち、光を光のまま利用する限り、光の高速性と Si-CMOS の微細性は両立できない。これを解決するため、電子と光を結び付ける技術として表面プラズモンポラリトン (以後、Surface Plasmon Polariton の頭文字から SPP と略す) が注目されている。

### 2. 研究の目的

SPP は金属/誘電体の界面に局在する電磁モードであるため、ナノメートル領域への閉じ込めが可能となる。すなわち、光を SPP に変換すると、Si-CMOS と「サイズ整合」し、高速性と微細性を兼ね備えた次世代集積回路の創製が可能となる。これまで、金属層としては金や銀などの貴金属が用いられてきたが、貴金属には吸収損失が大きいという欠点がある。本研究では、貴金属代替材料として、導電性酸化物や導電性窒化物に焦点を当て、(1) 高品質薄膜のプラズモニック特性の評価、(2) ナノ構造作製による光-プラズモン変換特性を調べた。窒化チタン (TiN) 薄膜で得られた成果を以下に述べる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高品質薄膜の作製

パルスレーザー堆積 (PLD) 法により、MgO (100) と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 単結晶基板に TiN 薄膜を成長させた。高密度 TiN セラミックスをターゲットとして用いて、窒素分圧と基板温度を調整して、薄膜成長条件を最適化した。得られた薄膜に対して、面内および面外 X 線回折 (XRD) 測定により結晶性を評価するとともに、原子間力顕微鏡 (AFM) 像による表面形態を観察した。また、分光エリプソメトリーにより誘電率を求めた。

#### (2) ナノ構造作製

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 単結晶基板上的 TiN 薄膜上にスピコートによりレジストを塗布し、直径 150 nm のピラーが周期 400 nm で正方格子状

に並んだ Si モールドを用いてナノインプリントした。その後、Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar ガスによる反応性イオンエッチングにより TiN 周期ナノドットアレイを作製し、アッシングにより残りのレジストを除去した。得られた試料に対して、光の透過率の入射角度依存性を測定するとともに、有限要素法 (COMSOL) によるシミュレーションと比較した。

### 4. 研究成果

(1) TiN (岩塩型構造、格子定数 0.424Å) は、化学量論組成のとき臨界温度が 5.5 K の超伝導体であり、10<sup>-22</sup>cm<sup>-3</sup> オーダーのキャリア濃度を有する。TiN の光学材料としての応用でこれまで目立った例はないが、切削工具の被覆材 (コーティング材) やシリコン半導体集積回路のバリア層 (拡散防止層) ならびに電界効果トランジスタのゲート電極に用いられており、応用範囲は広い。これは、TiN が高融点、高硬度で、耐食性に優れており、低抵抗であるという特徴による。最近では、半導体テクノロジーと相性がよいことや、エッチングにより微細加工しやすいことから、金の代替プラズモニクス材料としても注目されている。

これまで TiN の光学的性質の研究報告のほとんどはスパッタで作製した薄膜に対してであったが、本研究では、PLD 法を用いて単結晶薄膜を作製し、そのプラズモニック特性を評価した。MgO 単結晶基板 (TiN との格子不整合 < 0.7%) を用いて TiN 薄膜の成膜条件を最適化した結果、窒素分圧 1 Pa、基板温度 780 °C の条件において、面外および面内方向で配向成長したエピタキシャル薄膜が得られた (図 1)。薄膜は原子レベルで平坦な表

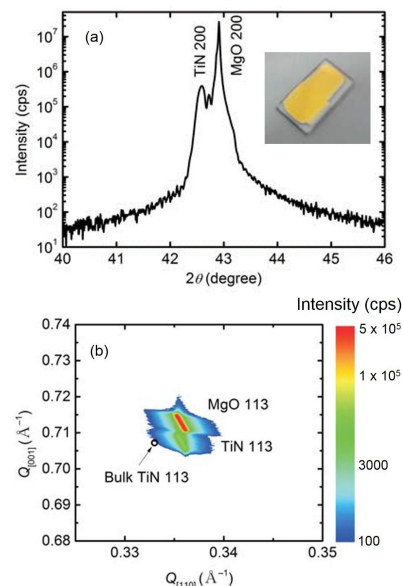


図 1: (a) MgO (100) 基板上的 TiN 薄膜の面外 XRD パターン。挿入図: 試料の概観。(b) 113 反射に対する逆格子マッピング。

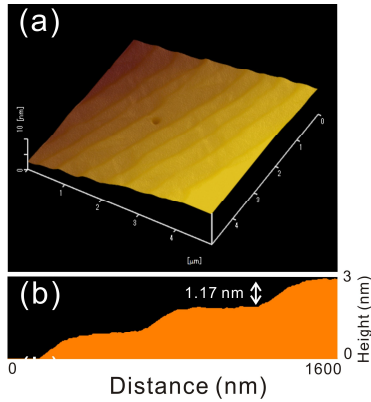


図 2: MgO(100) 基板上的 TiN 薄膜の AFM 像 (a)と断面の高さ変化 (b) .

面を有しており (図 2), 単結晶である. 抵抗率の温度依存性を測定したところ,  $T_c = 2.4\text{K}$  で超伝導転移を示した. 転移温度から見積もったカチオンとアニオンの比は  $\text{TiN}_{0.97}$  であり, 化学量論組成に近い.

分光エリプソメトリーにより評価した誘電率の実部と虚部の波長依存性を図 3 に示す. 誘電率の値は, Drude と 2 つの Lorentz 式を組み合わせたモデルを用いて算出した. 比較のため図 3 にはスパッタ法で作製した薄膜 (スパッタ薄膜) の誘電率のデータも示している. PLD によって作製した薄膜 (PLD 薄膜) の誘電率の実部は 400 nm より長波長側で負の値をとり, スパッタ法で作製した薄膜より短波長から金属としての振る舞いを示す. また, PLD 薄膜の誘電率の実部は, 長波長側で負に大きな値を示す. これは, キャリア濃度が高く金属としての遮蔽効果が大きいことを示唆している. 一方で, 誘電率の虚部の挙動はスパッタ薄膜の結果と類似しているが, 400

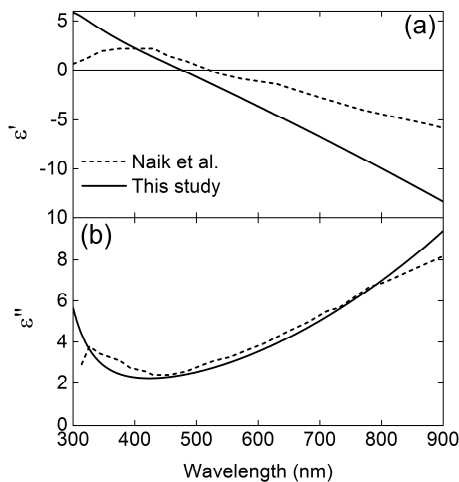


図 3: TiN 薄膜の誘電率の実部(a)と虚部 (b) . 点線はスパッタ薄膜に対する文献値 .

nm 付近のバンド間遷移による吸収の寄与が両者で若干異なり, PLD 薄膜の方が吸収損失は小さい. 単結晶の PLD 薄膜において TiN 固有の物性に近い結果が得られていると考えられる.

PLD 薄膜とスパッタ薄膜の SPP 伝搬の  $Q$  ファクター [ $Q = (\epsilon')^2 / \epsilon''$ ] を比べると, 前者の方が高い. これは, PLD 薄膜が, 可視光域において低損失で長距離の SPP 伝搬を実現するのに適していることを示している.

(2) ナノインプリントおよび反応性イオンエッチングにより作製した TiN 周期ナノドットアレイを作製した. その走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 4 に示す. Si マスターモールドの構造が反映されており, 周期 400 nm, 直径 180 nm の周期ナノドットアレイ構造が見られる.

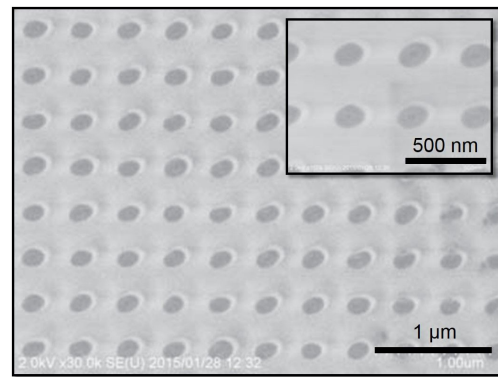


図 4:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上的 TiN 周期ナノドットアレイの SEM 像 .

$p$  偏光の光を様々な角度で入射したとき, 透過率がどのように変化するかを図 5a に示す. 入射角度依存性において, 波長 1050 nm 付近の透過率の減少は個々のナノドット表面での SPP 励起に起因する. また, 図中に破線で示したのはアレイの周期性に起因するレイリー異常による回折線であり, SPP の分散が回折の影響で変化していることがわかる. 同様の手法で作製したドット直径の大きい (直径 260 nm) アレイでは, 透過率のディップが長波長側にシフトしブロードになった. これは TiN のサイズが増大することにより表面プラズモンの共鳴波長が長波長シフトしたためである. これらの挙動はシミュレーションにより再現された (図 5b). 入射光の波長が 1000 nm で, 入射角度が  $46^\circ$  のとき, 電場は, ナノドット表面だけでなくナノドット間にも染み出している (図 5c). この結果は, 表面プラズモンと光回折が相互作用していることを示しており, 今後, これを利用した蛍光増強, 表面増強ラマン散乱, 太陽電池等への応用展開が期待される.

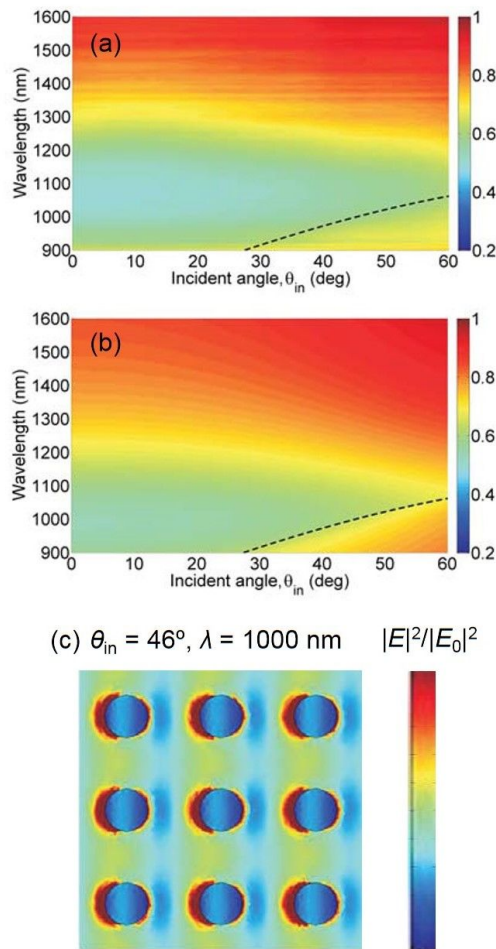


図5: (a)  $p$  偏光の透過率の入射角度依存性. (b) 有限要素法によるシミュレーション. 結果 (c) ナノドットアレイの電場強度分布.

## 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 11件)

M. Nishijima, T. Ootani, Y. Kamimura, T. Sueki, S. Esaki, S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka, K. Ohira, Y. Koyama, and I. Tanaka, "Accelerated Discovery of Cathode Materials with Prolonged Cycle Life for Lithium-ion Battery", *Nat. Commun.* **5**, 4553-(1-7) (2014). 査読有

DOI: 10.1038/ncomms5553

藤田晃司, 村井俊介, 「貴金属を補完するプラズモニクス材料 - ナノフォトニクス材料としての導電性セラミックス - 」, *セラミックス* **49**, 508-514 (2014). 査読有  
[https://member.ceramic.or.jp/journal/vol\\_no/49/06/49\\_06.html](https://member.ceramic.or.jp/journal/vol_no/49/06/49_06.html)

S. Murai, M. Aratani, K. Fujita, and K. Tanaka, "Enhanced Faraday Effect in Porous Iron Oxide Thin Films Coupled to Localized

Surface Plasmon Resonances", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **62**, 18-26 (2014). 査読有

DOI: 10.2497/jjspm.62.18

X. Meng, U. Guler, A. V. Kildishev, K. Fujita, K. Tanaka and V. M. Shalaev, "Unidirectional Spaser in Symmetry-Broken Plasmonic Core-Shell Nanocavity", *Sci. Rep.* **3**, 1241-(1-5) (2013). 査読有

10.1038/srep01241

Y. Moriguchi, X. Meng, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, "Synthesis of Gold-Silica Core-Shell Nanoparticles with Tunable Shell Thickness", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **60**, 49-54 (2013). 査読有

DOI: 10.2497/jjspm.60.49

S. Murai, T. Matoba, C. T. Nelson, T. Komine, K. Fujita, X. Pan, and K. Tanaka, "Anisotropic Growth of Zinc Oxide Pillars on Silver Nanoparticles By Oblique Angle Deposition", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 710-713 (2013). 査読有

DOI:10.2109/jcersj2.121.710

X. Meng, K. Fujita, Y. Moriguchi, Y. Zong, and K. Tanaka, "Metal-Dielectric Core-Shell Nanoparticles: Advanced Plasmonic Architectures Towards Multiple Control of Random Lasers", *Adv. Opt. Mater.* **1**, 573-580 (2013). 査読有

DOI:10.1002/adom.201300153

X. Meng, A. V. Kildishev, K. Fujita, K. Tanaka, and V. M. Shalaev, "Wavelength-Tunable Spasing in the Visible", *Nano Lett.* **13**, 4106-4112 (2013). 査読有

DOI:10.1021/nl4015827

A. Kawashima, T. Nakanishi, T. Shibayama, S. Watanabe, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, K. Fushimi, and Y. Hasegawa, "Enhanced Magneto-Optical Properties of Semiconductor EuS Nanocrystals Assisted by Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles", *Chem. Eur. J.* **19**, 14438-14445 (2013). 査読有

DOI:10.1002/chem.201302259

S. Murai, Y. Tokuda, K. Fujita, and K. Tanaka, "Tuning the Wavelength of Amplified Spontaneous Emission Coupled to Localized Surface Plasmon", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 031117-(1-3) (2012). 査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4736408>

R. Yasuhara, S. Murai, K. Fujita, and K. Tanaka, "Atomically Smooth and Single Crystalline Indium Tin Oxide Thin Film with Low Optical Loss", *Phys. Stat. Solid. C* **9**, 2533-2536 (2012). 査読有

DOI:10.1002/pssc.201200303

〔学会発表〕(計 21件)

K. Fujita, “Plasmonic Nanolaser by Core-Shell Structures”, Optics & Photonics Japan 2014 (2014/11/6, Tsukuba University, Tokyo campus). Invited  
藤田晃司, 「プラズモニックレーザー応用に向けた金属ナノ構造の設計と合成」, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム (2014/9/10, 鹿児島大学郡元キャンパス) 招待講演  
村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久, 「金属ナノ粒子との組み合わせによる蛍光体の発光スペクトルと発光方向制御」, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム (2014/9/10, 鹿児島大学郡元キャンパス).  
S. Murai, K. Yamanaka, K. Fujita, K. Tanaka, “Spectral and Spatial Tailoring of the Photoluminescence Coupled to Plasmonic-Photonic Hybrid Mode”, Sixth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2014) (2014/7/28 Leeds University, UK).  
R. Kamakura, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, “Plasmonic Characterization of Epitaxial Thin Films of Indium Tin Oxide in the Near-Infrared Region”, Sixth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2014) (2014/7/29, Leeds University, UK).  
大道 陽平, 安原 隆一郎, 村井 俊介, 藤田 晃司, 田中 勝久, 「単結晶窒化チタン薄膜の表面プラズモンポラリトン特性」, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会 (2014/6/4, 早稲田大学国際会議場).  
鎌倉涼介, 藤田晃司, 村井俊介, 田中勝久, 「近赤外領域における ITO 薄膜のプラズモニック特性の評価」, 日本セラミックス協会 2014 年年会 (2014/3/18, 慶応大学日吉キャンパス).  
山中康輔, 村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久, 「導波路と局在表面プラズモンの複合モード励起による  $Ce^{3+}$  ドープ  $Y_3Al_5O_{12}$  薄膜の発光制御」, 日本セラミックス協会 2014 年年会 (2014/3/19, 慶応大学日吉キャンパス).  
村井俊介, J. Gomez Rivas, 藤田晃司, 田中勝久, 「ナノインプリント法によるナノアンテナの作製と蛍光材料の発光挙動制御」, 第 57 回日本学術会議材料工学連合講演会 (2013/11/25, 京都テルサ).  
村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久, J. Gomez Rivas, 「ナノアンテナによる蛍光材料の発光強度増強と発光指向性の付与」, 第 349 回蛍光体同学会講演会 (2013/8/2, 化学会館ホール, 東京都).  
S. Murai, K. Fujita, R. Yasuhara, Y. Daido, and K. Tanaka, “Transparent Conductive Oxide Thin Films as Plasmonic Materials in

the Infrared Region”, The 2013 JSAP-MRS Joint Symposia (2013/8/17, Doshisha University, Kyotanabe campus).

S. Murai, K. Fujita, R. Yasuhara, and K. Tanaka, “High-Quality Conductive Oxide Thin Films as Alternative Plasmonic Materials to Noble Metals”, 6th International conference on Surface Plasmon Photonics (SPP6) (2013/5/13, Ottawa).

安原隆一郎, 藤田晃司, 村井俊介, 田中勝久, 「導電性窒化物単結晶薄膜の作製とプラズモニック特性の評価」, 日本セラミックス協会 2013 年年会(2013/3/18, 東京工業大学大岡山キャンパス).

藤田晃司, 「プラズモニックレーザー応用に向けた金属ナノ構造の設計と合成」, プラズモニクス研究会 (2013/1/25, 神戸大学自然科学総合研究棟). 招待講演

村井俊介, M.A. Verschuuren, G. Lozano, G. Pirruccio, S. R. K. Roderiguez, J. Gomez Rivas, 藤田晃司, 田中勝久, 「プラズモニックアレイとの結合による YAG:Ce 薄膜の発光制御」, 第 53 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2012/10/26, 北海道大学 学生交流会館).

安原隆一郎, 藤田晃司, 村井俊介, 田中勝久, 「プラズモニクス応用に向けた導電性金属酸化物薄膜の合成」, 日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム (2012/9/21, 名古屋大学東山キャンパス).

K. Fujita, “Plasmonically Controlled Lasing Oscillation with Metallic-Dielectric Core-Shell Nanoparticles”, 4th International Conference Smart Materials, Structures and Systems (CIMTEC 2012) (2012/6/13, Montecatini Terme, Italy). Invited

藤田晃司, 「誘電体および金属ナノ構造制御による光局在場の創製」, 日本ゾルゲル学会第 9 回セミナー (2012/6/1, 日本大学理工学部駿河台校舎).

Y. Moriguchi, X. Meng, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, “Synthesis of Au@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles and Their Application to Random Lasers”, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronics, and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12) (2012/6/04, 奈良県新公会堂).

R. Yasuhara, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, “Design of Plasmonic Waveguides with Conductive Metal Oxide Thin Film”, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronics, and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12) (2012/6/04, 奈良県新公会堂).

21 X. Meng, A. Kildishev, K. Fujita, K. Tanaka, and V. M. Shalaev, “Broadband Plasmon Lasers at Visible Wavelengths”, 2012 MRS Spring Meeting, Moscone West Convention Center (2012/4/10, San Francisco) .

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp/>

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

藤田 晃司 (FUJITA, Koji)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：50314240

### (2)研究分担者

村井 俊介 (MURAI, Shunsuke)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号：20378805