

フォーカス 26 <第 1 1 回> : 成果事例クローズアップ (北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク)
テラヘルツ帯にプラズモン共鳴周波数を有する金ナノスリットリング構造の光学特性

ローム株式会社 大西大, 麦野遥一, 坂口拓生
 北海道大学電子科学研究所 上野貢生, 三澤弘明



ローム株式会社 (左から) 大西大 麦野遥一 坂口拓生



北海道大学電子科学研究所 (左から) 上野貢生 三澤弘明

1. 概要

近年、光と電波の境界領域にあるテラヘルツ波が、計測技術や超高速通信などの産業技術として注目されている。テラヘルツ波技術の開発においては、テラヘルツ波の発生と検出技術の開発が重要な課題だが、特に検出技術に関しては小型で簡便なデバイスの確立には至っていない。ローム株式会社では赤外波長域における光検出用の半導体を開発しており、今後人感センサーやセキュリティ分野における市場を拡大するために、現在遠赤外・テラヘルツ帯域の光検出器・カメラの開発を行っている。一方、北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワークでは、光を捕集してナノメートルの空間に閉じ込め、光と物質の相互作用の確率を飛躍的に増大させる

金属ナノ構造の加工支援を行っており、赤外波長域の光を検出する光センサーや太陽電池の開発を目的として研究を推進してきた。そのような背景から、ローム株式会社と北海道大学電子科学研究所では共同で高度微細加工技術によりプラズモン共鳴を示す金属ナノチェーン構造を作製し、テラヘルツ帯域において電磁波を検出する光アンテナの開発を行ってきた。本研究では、幅広い領域に共鳴周波数を有する金属ナノチェーン構造や金ナノスリットリング構造をアレイ状に配列することにより、高い空間分解能と分光機能を有するテラヘルツ受光素子に応用する事を目的とし、サファイアやシリコンなどの固体基板上に作製した金ナノチェーン構造、および金ナノスリットリング構造の光学特性について検討を行った。

2. はじめに

金属ナノ構造は、光と相互作用することにより可視から赤外の幅広い波長領域に局在表面プラズモン共鳴を示す [1][2][3]。北海道大学電子科学研究所の三澤研究グループでは、ガラスなどの固体基板上に半導体微細加工技術を駆使してナノメートルオーダーの加工分解能で金属ナ

*問い合わせ：
 北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク
 北海道大学
 〒 001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目
 北海道大学 創成科学研究棟内 ナノテク支援室 (03-305)
 電話：011-706-9340
 E-mail: hints@es.hokudai.ac.jp

ノ構造体の作製を行っており、その構造体が示すプラズモン分光特性や光電場増強効果の検討、光電変換デバイスや計測デバイスの創製を目的として研究を行っている [4][5][6][7]。局在表面プラズモンの共鳴波長が赤外波長域に有するためには、構造体を細長く作製する（ナノロッドの場合アスペクト比を大きくする）必要があるが、化学合成でロッド状構造物を限りなく細長く作製することは困難である [8]。一方、ロッド状構造物を化学結合により（例えば、ストレプトアビジン-ビオチン相互作用を利用）連結した構造体が報告されているが、これらの構造体は構造同士が互いに接していないために赤外領域にプラズモン共鳴を示さない [9]。また、一直線上に構造体を連結させることが出来ないといった欠点も有し、赤外波長域（中赤外や遠赤外）にプラズモン共鳴を有する構造体は現在のところ作製されていない。そこで、本研究では、北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワークが支援している固体基板上に高精度に金属ナノ構造体を作製する技術を利用して、半導体微細加工技術により赤外領域に共鳴波長を有する金属ナノ構造体（金ナノチェーン構造や金ナノスリットリング構造）を作製し、その特徴的な光学特性について検討を行った。

3. 金ナノ構造体の作製

局在表面プラズモンの光学的性質を示す数 10～数 100nm サイズの金属構造体を微細加工技術により作製する場合、半導体加工技術で一般的に用いられている紫外線露光による光（フォトリソグラフィ技術）により作製することは困難である。したがって、光の回折により決定されるサイズより遥かに小さいパターンを高解像度でレジスト材料に転写するためには、ド・ブroy波長が短い電子ビームによる露光が適していると言える。電子線ビームは、数 nm 程度にビームを絞り込むことが可能であり、低いパワーでのレジスト材料へのビーム照射により数 nm オーダーでの加工分解能を実現できる。電子線描画装置は通常の走査型電子顕微鏡に、ビームのオン・オフを行うブランピング装置、露光量（ドーズ量）を計測するための電流計および、描画パターンをブランピング装置や偏向器に送るパターン発生器とそれらを制御するコンピューターを組み込んだ装置である。電子線リソグラフィ用のレジストにあらかじめ CAD（コンピューター利用設計）ソフトウェアにより設計した描画パターンに沿って電子ビームを照射すると、照射した部分において化学的改質が誘起され、ポジ型電子線レジストでは照射部分が現像液に溶解するようになり、ネガ型電子線レジストでは照射部分が固化して現像液に溶解しないようになる。この方法を用いることにより、高い加工分解能での金属ナノ構造体の作製が可能になる。図 1 に、ポジ型の電子線レジストを用いた金属ナノ構造体製造プロセスの略図を示す。

サファイア、またはシリコン基板を洗浄後、基板上に電子線用ポジ型レジスト（日本ゼオン、ZEP-520a）を 1000rpm で 10 秒、4000rpm で 90 秒間スピコートすることにより成膜した。ポジ型レジスト溶液の濃度や回転数の最適化は、より高い加工分解能での構造体の作製に必要不可欠である。具体的に述べると、レジストの膜厚をより薄く設定すると、電子線描画および現像により得られるパターンの解像度は高くなる。一方、金属を成膜した後にリフトオフを行う際、レジストの膜厚が極めて薄いとパターンを形成することが困難になる。したがって、金属ナノ構造体作製技術のためのレジストの厚みは 150～200nm 程度が最適値となり、本項で示す構造体はすべて同じレジストの膜厚条件を用いて作製を行った結果である。レジストを成膜後、高い加速電圧を有する電子線描画装置（100kV、エリオニクス製、ELS-7700H）で合目的パターンの描画を行い、専用の現像液・リンス液により現像工程を行う。現像・リンス後、基板の上に金属薄膜をスパッタリングにより成膜し、最後に金属薄膜下部のレジスト層をレジストリムバー溶液により除去して金属ナノ構造体を得る [10][11]。構造体の金属の厚みの制御は、スパッタリング時間をコントロールすることにより行うことができる。一般に、ガラス基板上への金や銀の密着性は高くないことから、あらかじめ接着層としてクロムを 1～2nm 程度スパッタリングした後に金

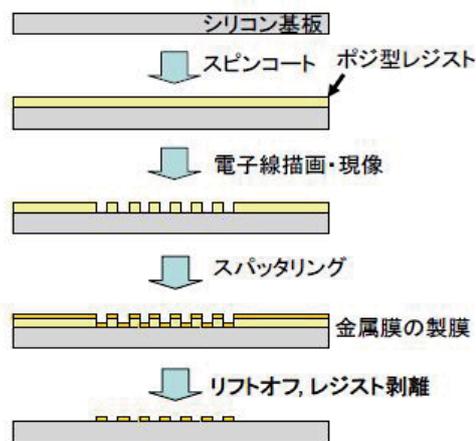


図 1 金属ナノ構造体製造プロセス略図

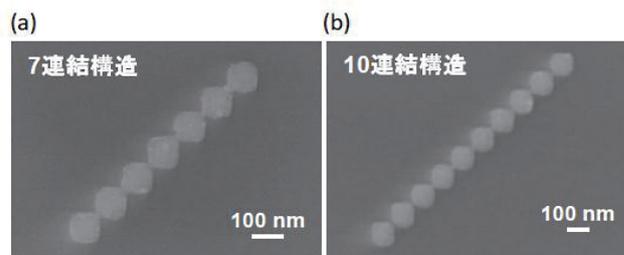


図 2 金ナノチェーン構造の電子顕微鏡写真

(a) 一つのナノブロック (100x100x40nm) 構造が 7 個連結した金ナノチェーン構造、(b) 10 個連結した金ナノチェーン構造

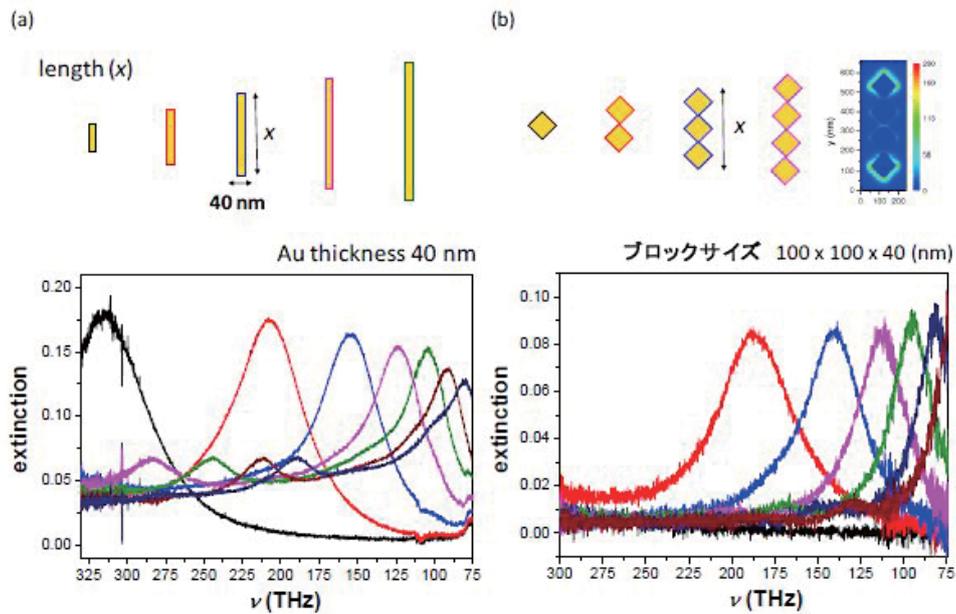


図3 (a) 金ナノブロック構造のプラズモン共鳴スペクトル, (b) 金ナノチェーン構造のプラズモン共鳴スペクトル (どちらの構造においても金の厚みは40nmと一定とした)

などをスパッタリングにより成膜すると密着性が向上し、機械的に強い金属ナノ構造の作製が可能となる。

図2に、作製した構造体の電子顕微鏡写真を示す。図2(a)は、一つのナノブロック(100x100x40nm)構造が7個連結した金ナノチェーン構造で、図2(b)は10個連結した構造である。どちらの構造体においても連結部分において、ナノメートルオーダーで接していることが確認された。これらの電子顕微鏡写真から、構造端がシャープではないことがわかる。これは、電子線露光における分解能の限界や現像時または現像後におけるレジストパターンの変形などが考えられる。

4. 金ナノチェーン構造の光学特性

図3に、様々な長さを持つ金ナノブロック構造および金ナノチェーン構造体のプラズモン共鳴スペクトルを示す。なお、金ナノブロックの幅は40nmと統一し、長さを141nmの整数倍として設計した。一方、金ナノチェーン構造の長さは、金ナノブロック構造の長さと同じくし、二つの金ナノブロックが接するボトルネック部分の幅は、10nmと設計した。どちらのグラフにおいても、ナノブロック構造の縦方向の長さが長くなるに従って(図3(a)参照)、およびナノブロック数が増えるに従って(図3(b)参照)プラズモン共鳴スペクトルは低エネルギー側にシフトしていることがわかる。なお、図3(a)の2.0eV付近に現れているプラズモン共鳴バンドは、ナノブロック構造の横方向のプラズモン共鳴に起因するものである。注目すべき点は、図3(a)で示す金ナノブロック構造のプラズモン共鳴スペクトルは、双極子だけではなく4重極子や多重極子などのマルチモードのプラズモン共鳴バ

ンドが計測されているのに対し、金ナノブロック構造では図3(b)に示すように、双極子共鳴のみしか観測されていないという点である。これは、金ナノブロック構造は、ボトルネック構造を有するため、ボトルネック部を通過する電子運動に基づくプラズモン共鳴バンドしか観測されないことを示している。つまり、この結果から金ナノチェーン構造の長軸方向由来のプラズモン共鳴バンドは、単一ピークのみを有しており、光アンテナとして極めて周波数選択性が高いことが明らかになった[12]。

図4に、シリコン基板上に作製した金ナノチェーン構造(正方形型, 100x100x30nm³, ボトルネック幅10nm)のプラズモン共鳴スペクトルを示す。シリコン基板は、サファイア基板に比べて屈折率が高いため、構造の大きさが同じでも低周波数シフトする。本実験では、透過スペクトルで実験結果を議論するため、中赤外および遠赤外領域で光学窓の広いシリコン基板を用いた。シ

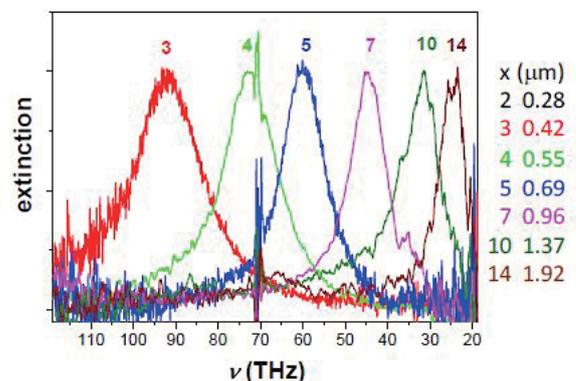


図4 シリコン基板上に作製した金ナノチェーン構造の透過スペクトル(xは、チェーンの長さ(図3参照))

リコン基板上に作製した金ナノチェーン構造においても、サファイア基板上に作製した構造と同様にプラズモン共鳴バンドは、ブロック数の増加に伴い、ピーク強度の増大（ピーク幅の減少）とピーク波長の低周波数シフトが観測された。前述のとおり、FT-IRの測定周波数範囲の問題から、16個連結した構造で最小周波数20THzまでにしか実験結果は至っていないが、共鳴ピーク波長はナノチェーン構造の長さに厳密に比例関係にあるために、36個連結した構造では10THz（半値幅2.3THz）、72個連結した構造では5THz（半値幅1.2THz）に共鳴周波数を有する構造になることが予想される。このことから、周波数選択性が高く、テラヘルツ帯域に共鳴周波数を有する構造設計を明らかにした。

5. 円周状に配列した金ナノチェーン構造の光学特性

直線状構造体は、チェーンに沿った偏光成分の光とは共鳴するが、それ以外の偏光成分の光とは共鳴しないため、光の捕集効率という点では低い。つまり、赤外・テラヘルツ域における波長選択性は高くても、アンテナとしての性能はあまり大きくないということになる。そこで、本研究では、ディスク型のナノチェーン構造を円周状に作製することにより、様々な方向の偏光成分を有する光と相互作用させ、光の捕集効率を向上させることを試みた。図5(a)に示すように、直径100nm厚さ30nmのディスクを9個連結した金ナノチェーン構造を

40°ごとに構造を傾けて設計し、最終的に円周状に構造が配置されるように作製を行った。図5(b)に、実際に円周状に作製した金ナノチェーン構造の電子顕微鏡写真を、図5(d)にその吸収スペクトルを示す。予想通り、円周状に作製した金ナノチェーン構造のエクステンクション値（ピークの高さ）は、直線状に作製した金ナノチェーン構造の値に比べて格段に高く、約70%の光と相互作用していることが明らかになった。つまり、IR領域のプラズモンアンテナとして極めて有用な設計であることが示された。なお、図5(c)にFDTD法によりシミュレーションした円周状金ナノチェーン構造の電場強度計算結果を示す。計算は、図面に対して横方向の偏光条件で行っているが、ドーナツ構造の外周部位において入射光電場の230倍ほどの電場増強が得られていることが計算結果から見積もられた。

また、共鳴周波数を低周波数側（テラヘルツ領域）に有する構造を作製するために、ナノチェーンの数を多く設計して図5と同様の円周状に配列した金ナノチェーン構造の作製を行い、光学特性について検討を行った（図6参照）。図6(a)(b)(c)の電子顕微鏡写真は、それぞれ18個、36個、60個円周状に配列した金ナノチェーン構造である。図6(d)に作製した金ナノチェーン構造のプラズモン共鳴スペクトルを示すが、予想されるとおり周の直径が大きくなるにしたがって、プラズモン共鳴ピークが長波長シフト（低周波数シフト）し、60個連結したナノチェーン構造では、19THzに共鳴ピークを有することが明らかになった。図6(d)のスペクトルは、構

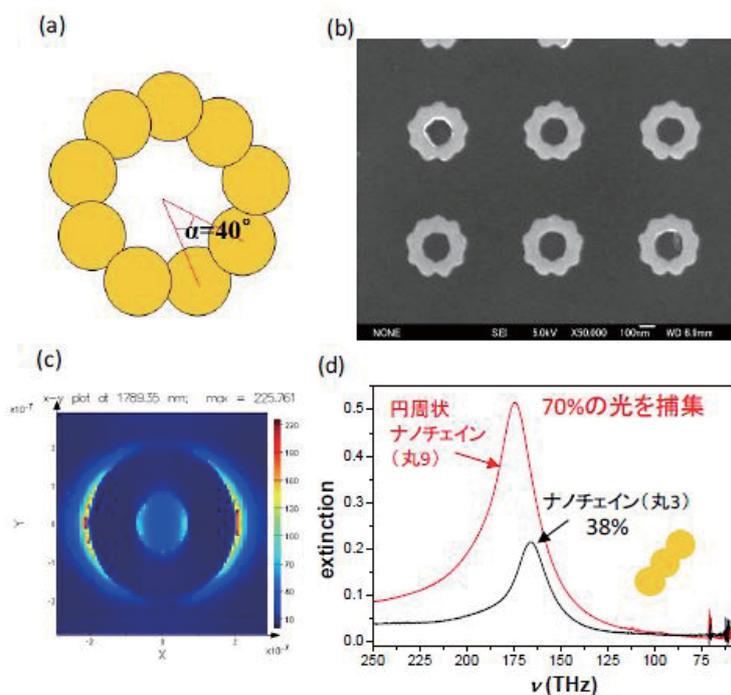


図5 円周状に作製した金ナノチェーン構造の略図 (a), 電子顕微鏡写真 (b), FDTD法による電場強度分布 (c) およびプラズモン共鳴スペクトル (d)

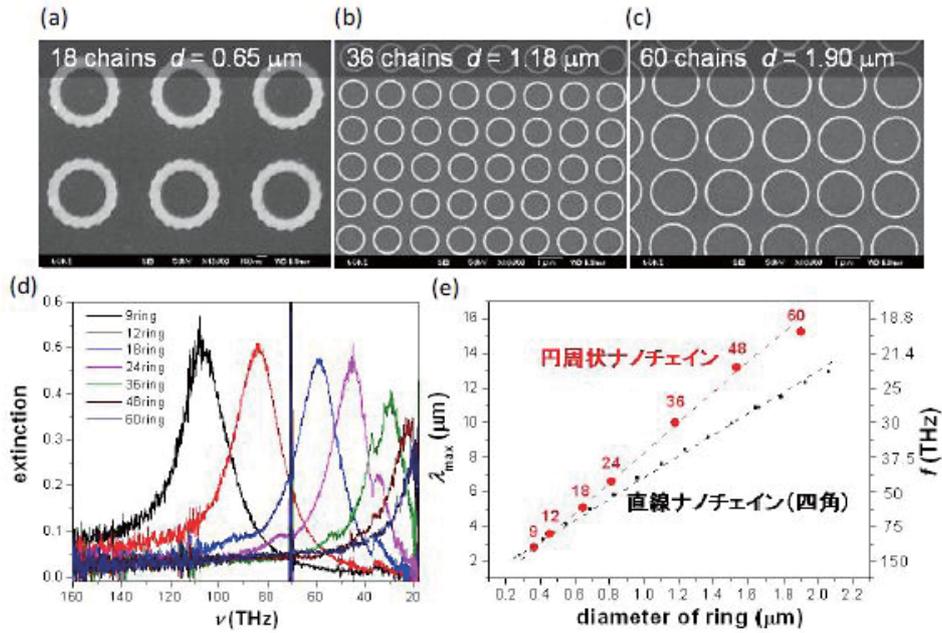


図6 円周上に配列した金ナノチェーン構造の電子顕微鏡写真；18個 (a)，36個 (b)，60個 (c)，プラズモン共鳴スペクトル (d)，および共鳴周波数とリング直径の関係 (e)

造を密に作製しすぎてしまったために、チェーン数が多い構造のスペクトルほどエクステンクション値が小さくなっているが、直線状に作製した金ナノチェーン構造に比べて数倍高いピークで、尚且つテラヘルツ領域に低周波数シフトした構造の作製に成功した。図6 (d) に、円周状、および直線状に作製した金ナノチェーン構造（シリコン基板）の共鳴周波数をリングの直径、あるいはチェーンの長さに対してプロットしたグラフを示す。どちらの構造も直径、あるいは長さに対してほぼ比例関係にあるが、円周状金ナノチェーン構造の方がその傾きは大きいことが分かる。これは、円周状に屈曲した構造のために、ナノチェーンの長さは事実上直線状構造に比べて長いためであると考えられる。したがって、円周状に作製した金ナノチェーン構造は、光捕集効率も高く、またコンパクトで簡便な設計で低周波数領域（テラヘルツ帯）に共鳴周波数を有する構造となることが明らかになった。

6. 金ナノスリットリング構造の光学特性

円周状に配列した金ナノチェーン構造（ディスク：9個）の2つのディスク間にギャップ（スリット）を形成させた金ナノスリット構造の光学特性について検討を行った。図7 (a) に金ナノスリットリング構造（左側）、および金ナノ円周構造（右側）の電子顕微鏡写真を示す。図7 (a) の一つのディスクの直径は100nm、厚さは30nmとし、スリットの幅は15nmと設計した。図7 (b) に、金ナノスリットリング構造（破線）及び、金ナノ円周構造（実線）のプラズモン共鳴スペクトルを示す（入射偏光方向：図7 (a) に対して横方向）。金ナノスリットリング構造

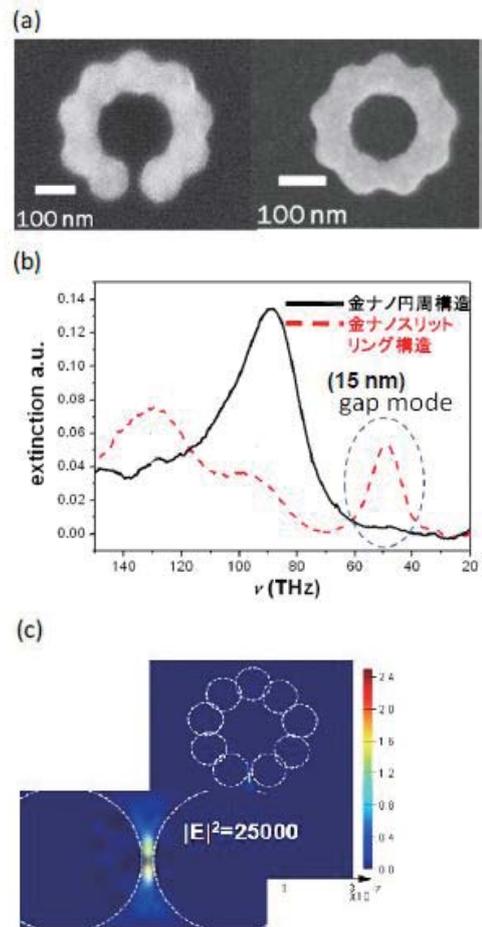


図7 (a) 金ナノスリットリング構造、および金ナノ円周構造の電子顕微鏡写真、(b) 金ナノスリットリング構造（破線）及び、金ナノ円周構造（実線）のプラズモン共鳴スペクトル、(c) FDTDシミュレーションによる金ナノスリットリング構造（スリット幅：15nm）の光電場強度分布

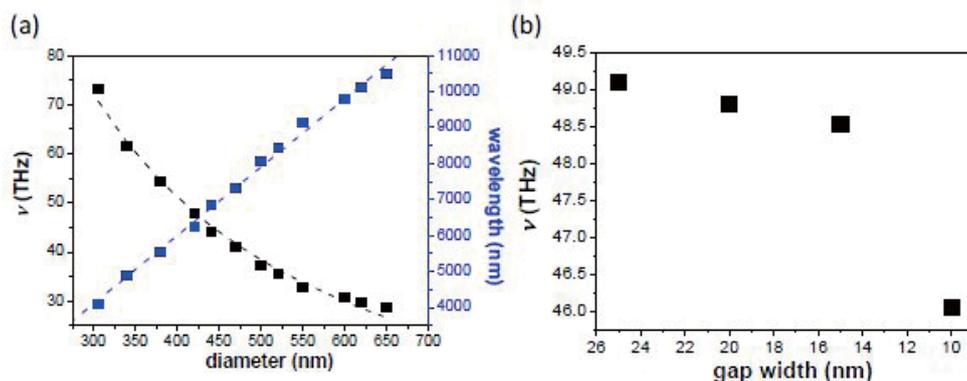


図8 (a) 金ナノスリットリング構造の直径サイズに対するプラズモン共鳴波長、および共鳴周波数をプロットしたグラフ、
(b) 金のナノスリットに由来する共鳴バンドの共鳴周波数のスリット幅（ギャップ幅）依存性

では、50THzと130THzに二つのプラズモン共鳴バンドが、金ナノ円周構造では88THzに一つのプラズモン共鳴バンドが計測された。これらの共鳴バンドの共鳴周波数において、時間領域差分法による光電場増強度分布のシミュレーションを行ったところ、88THzにおける金ナノ円周構造の共鳴バンドは図5(c)に示すようにリング直径に基づく双極子共鳴モードに由来しており、光電場増強は100倍程度であった。一方、金ナノスリットリング構造における50THzの周波数では、ナノギャップにおいて約6000倍の高い光電場増強が誘起されることがわかり、金のナノスリットに由来する共鳴バンドであることが明らかになった。さらに、ギャップ幅を5nmに設計した場合には、図7(c)に示すように25000倍の極めて高い光電場増強が見積もられ、テラヘルツ帯に高い光電場増強を有する金ナノ構造の設計指針が得られた。

図8(a)に金ナノスリットリング構造の直径サイズに対するプラズモン共鳴波長、および共鳴周波数をプロットしたグラフを示す。金のナノスリットに由来する共鳴バンドの共鳴周波数が金ナノスリットリング構造の直径に対して線形的に増大することが明らかになった。また、ディスクの個数を9個としてスリット幅を変化させたときの金のナノスリットに由来する共鳴バンドの共鳴周波数をスリット幅に対してプロットしたグラフを図8(b)に示す。本結果から、ギャップが10nm以下になったときに著しく共鳴周波数が低周波数側へシフトすることが明らかになった。これは、スリットを挟んだ左右の金ナノチェーン構造端の双極子同士が互いに電磁的な相互作用を誘起して、プラズモン共鳴スペクトルが長波長シフトしたことに由来するものと考えられる。これらの結果から、金ナノスリットリング構造のナノスリットに由来する共鳴バンドの共鳴周波数をリングの直径やスリット幅を制御することによって自在に制御することが可能であることやナノメートルの空間（スリット）にテラヘルツ帯域の電磁場を局在させることが可能であることを明らかにした。光の回折限界から、テラヘルツ帯や赤外領域における電磁波は波長程度の広がりを持つが、本研

究で示した金のナノスリットリング構造は、ナノメートルの空間にテラヘルツ電磁場を局在させることが可能であることを明らかにした初めての研究成果である。

7. おわりに

本項では、赤外・テラヘルツ帯域にプラズモン共鳴を有する金ナノチェーン構造と金ナノディスク構造を円周状に配列した金ナノスリットリング構造の光学特性について述べた。金ナノチェーン構造は、特有のボトルネックを多数含む形状をしているため、ボトルネック部を通過する電子運動に基づくプラズモン共鳴バンドしか観測されない。そのため、金ナノチェーン構造はテラヘルツ帯域や赤外域の電磁波を検出する光アンテナとして極めて周波数選択性が高いことが明らかになった。また、直線状チェーン構造体は、チェーンに沿った偏光成分の光とは共鳴するが、それ以外の偏光成分の光とは共鳴しないため、光の捕集効率という点では低い欠点を有する。しかし、本研究では、チェーン構造を円周状に配列することによって高い光捕集効率を有する光アンテナ構造が形成された。特に、金ナノ円周構造の2つの金ナノディスク間にスリットを形成した金ナノスリットリング構造では、赤外・テラヘルツ光をナノメートルの空間に局在化させることが可能であることを明らかにした。以上のことから、金ナノスリットリング構造は、テラヘルツ光を捕集し、波長よりも遥かに小さい空間に局在化させる機能を有する光アンテナとなることが明らかになった。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は、北海道大学電子科学研究所 三野雅弘氏、宮本博徹氏等の協力のもとに得られたものであり、ここに感謝の意を表す。本研究は、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業（ナノテクノロジーネットワーク）による委託業務として、国立大学法人北海道大学が実施した平成20年度「北海道イノ

バージョン創出ナノ加工・計測支援ネットワーク」によって得られた研究成果である。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成（領域番号 470）」No. 19049001 の助成を受け、推進されたものである。

参考文献

- [1] S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* 106, 3410 (2002).
- [2] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107, 668 (2003).
- [3] K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* 109, 13214 (2005).
- [4] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 14226 (2006).
- [5] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *Adv. Mater.* 20, 26 (2008).
- [6] K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6928 (2008).
- [7] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2031 (2010).
- [8] Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B* 101, 6661 (1997).
- [9] K. G. Thomas, *J. Phys. Chem. B* 108, 13066 (2004).
- [10] K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkazis, K. Sasaki, H. Misawa, *Opt. Lett.* 30, 2158 (2005).
- [11] K. Ueno, S. Juodkazis, M. Mino, V. Mizeikis, H. Misawa, *J. Phys. Chem. C* 111, 4180 (2007).
- [12] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, D. Ohnishi, K. Sasaki, H. Misawa, *Opt. Express* 15, 16527 (2007).

(北海道大学電子科学研究所 上野貢生)