

表面プラズモンを応用したナノ構造光学材料・デバイスの研究

武田 実*

【要 旨】

金属/誘電体界面に励起される表面プラズモン (SPP: Surface Plasmon Polariton) を応用した光学材料・デバイスとして、MIM (Metal/Insulator/Metal) 構造による可視波長域反射防止膜を検討した。実際には下層 Au 膜、中間層 ZnO 膜、上層 Au ナノ微粒子の構造を真空スパッタリング方式で簡易的に作成し、分光反射率特性等を測定評価した。Au 微粒子に励起される局在型表面プラズモンと Au 膜のカップリング効果と考えられる、広い波長範囲での反射抑制効果が確認された。

1 はじめに

金属と誘電体の界面に励起される表面プラズモンの基礎研究、及びその材料・デバイスへの応用研究を行うプラズモニクスが、ナノフォトニクスの重要研究分野として近年注目され、活発な研究活動が推進されている。金 (Au)、銀 (Ag) など金属表面に超精密微細加工等を用いて形成されたナノスケール構造により、入射した光 (電磁波) が金属中の電子密度波と結合して表面プラズモンが励起されるが、表面近傍のナノ領域に電磁場エネルギーを集中させ、極めて大きな光強度を局所的に得ることにより、非常にコンパクトなサイズ of 材料・デバイスにおいて優れた機能が実現出来る。入射する励起光波長の数分の一の厚みの表面近傍にこのような特殊な新機能を発現出来るので、メタサーフェイス (Metasurface) とも呼ばれる。

現在プラズモニクスの光学材料・デバイスへの応用研究を進めており、バイオケミカル・センサー、光波長選択デバイス、微小光学デバイスなどへの実用化を目指した研究開発を行っている¹⁾。

これらは主に金属表面に形成されたナノ構造を介して表面プラズモンを共鳴励起することで、

分光的な反射、透過特性、または光の偏光状態や位相などを自在に制御出来ることを有効利用し、従来に無い高機能の光学材料・デバイスを実現するものである。本研究では金属 (Metal) / 誘電体 or 絶縁体 (Insulator) / 金属 (Metal) の3層構造 (MIM 構造) を用いた光波長選択材料・デバイスとして、可視光波長域 (380~780 nm) において広帯域で高吸収率 (低反射) を示す反射防止用メタサーフェイスを作成、評価した。Au、Ag など貴金属薄膜は単体では可視光に対し高い反射率を示すが、MIM 構造においては、2つの金属膜の間に誘電体膜を挟み、また最上部の金属をナノ微粒子とすることで局在型表面プラズモン共鳴を励起し、誘電体層内部に電場を閉じ込め増強することで、高い吸収率 (低い反射率) を示す^{2, 3)}。このプラズモン共鳴波長は、ナノ粒子のサイズ、形状により変化するが、様々なサイズのナノ粒子を同じ基板表面に形成すれば、広い波長域に渡りプラズモン共鳴を励起させ、効果的に増強電場を閉じ込め、高い吸収率を実現出来る。

2 実験方法

2.1 試料作成

今回作成した MIM 構造メタサーフェイスの断面構造模式図を図 1 に示す。透明なガラス基板

* 京都工芸繊維大学 教授

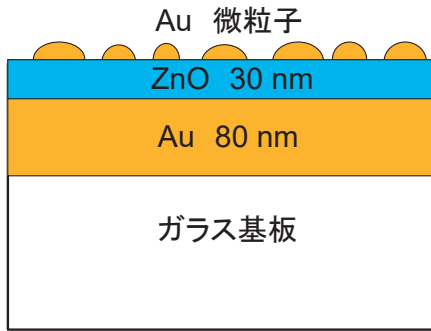


図1 MIMメタサーフェイス構造(断面)

(サイズ: 5.5 × 7.5 × 0.7 mm) に下から順に Au 層、ZnO (酸化亜鉛) 層をそれぞれ、膜厚 80 nm、30 nm で順次成膜、積層し、上層に Au の微粒子層を形成した構造としている。

先ず下層の Au 膜は DC スパッタリング方式で形成し、可視光が殆ど透過しない膜厚としている。中間層の誘電体膜 (ZnO) は、反応性 DC スパッタリング方式で形成した。ZnO の屈折率は、可視波長域で 1.9~2.0 であるが、MIM 構造において上層の Au 微粒子と下層の Au 層が、その中間の ZnO 層を介して、Au 微粒子の局在表面プラズモン共鳴がカップリングし、増強電磁場が生じるように十分薄い膜厚に設定した。上層の Au 微粒子層については、Au 膜の堆積速度 (デポレート) が約 7 nm/min. の DC スパッタリング条件において、数十秒間の短時間で成膜を行い、平面的に均一な厚みの膜を形成する前段階である、島状の Au 膜が複雑なモフォロジーを形成する状態の構造を用いた。

図2は以前行った検討において、Au 微粒子を高真空化 (10^{-3} Pa 以下) の Au 加熱蒸着とその後の基板加熱 (500 °C) によりガラス基板上に形成した場合の SEM 観察イメージである。(スケールバーの長さは 300 nm) 微粒子サイズのバラツキは有るが、このように簡単なプロセスで Au ナノ微粒子を作製することが出来る。今回は更に簡易的で短時間の DC スパッタリングのみで Au ナノ微粒子を形成した。

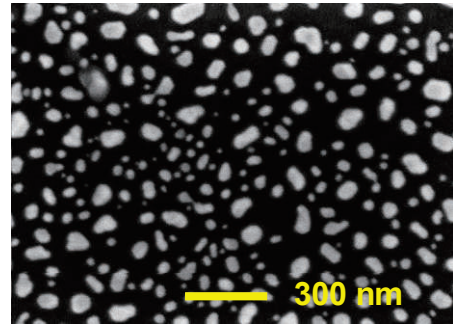


図2 Au ナノ微粒子のSEM観察イメージ

図3に実際に作成した試料における上層 Au 成膜のスパッタリング時間として、40 sec. 80 sec. で作成した条件の試料表面を Atomic Force Microscope (AFM; 原子間力顕微鏡) で観察したイメージを示す。測定範囲は縦横 150 nm であり、表面の高さ分布を色合いで示している。スパッタリング時間を 40 sec. とした試料 (a) では、粒子状のモフォロジーが観察され、その粒径 (白い部分) は相当なバラツキは有るが 10 nm 程度、高さは 3 nm 程度である。一方でスパッタリング時間を 80 sec. とした試料 (b) では、粒子状に明確に分離されず、隣接粒子が複雑に繋がったようなモフォロジーになっている。なお上述したようにデポレートが約 7 nm/min. とすると、各々の試料の Au のノミナルな Au 膜厚は約 5 nm、10 nm と見積られる。このように短時間の真空スパッタリングにより、Au のナノ微粒子構造を簡便に作成可能であり、適切な波長の光を入射させることにより、Au 微粒子の局在型表面プラズモンを励起することが可能である。

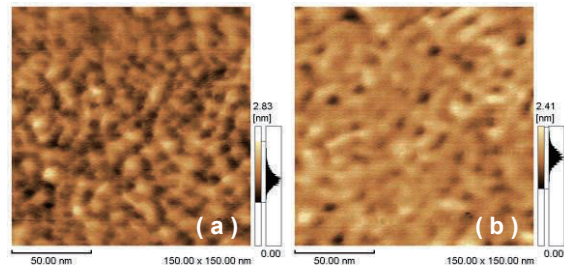


図3 Au ナノ微粒子層のAFM観察イメージ

2. 2 試料評価方法

作成された試料の分光反射（吸収）特性を評価するために、顕微紫外可視分光光度計を用いた。本装置は測定したい数 10 μm の微小部分を顕微鏡観察で選択、特定し、この微小範囲内の分光特性を紫外域（波長 180 nm）から赤外域（波長 2500 nm）までの広い波長の範囲で測定する機能を持つ。

3 結果及び考察

実際に作成された MIM 構造メタサーフェイスの試料を、顕微紫外可視分光光度計により測定した結果を図 4 に示す。図 1 に示した下層 Au 膜および中間層 ZnO 膜の上に形成する Au 微粒子層を、真空スパッタリング時間を変化させて分光反射率を測定したが、その時間を 30、40、60 sec. に設定した条件で、可視域を含む波長 350～850 nm の範囲での反射率を示している。

波長 400～550 nm の範囲では 3 つの全ての条件において 10 % 以下の十分低い反射率（高い吸収率）が得られ、スパッタリング時間による変化は小さい。一方でそれより長波長ではスパッタリング時間が長くなるほど、反射率が增加しているが、30 sec. のスパッタリング時間の条件では波

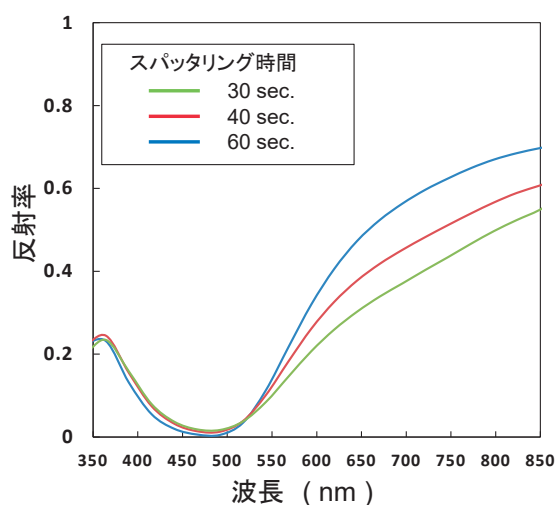


図 4 作成した試料の分光反射率

長 700 nm までの範囲で 40 % 以下の反射率となっている。図 1 の構造で下層 Au 膜（80 nm 膜厚）のみでの反射率は波長 550～700 nm で 85～95 %（長波長ほど高反射率）であり、これと比較すると中間層 ZnO と Au 微粒子層による反射抑制効果が現れているものと思われる。一方で 60 sec. のスパッタリング時間の条件では、長波長域で反射抑制効果が小さく、これは図 3 に示されるようにスパッタリング時間が長くなるほど、分離されていた微粒子が繋がり合う状態になり、Au 微粒子に生じる局在表面プラズモンの効果が低下するためと考えられる。

局在表面プラズモンの共鳴波長は、Au 微粒子の形状アスペクト比（高さ/幅）が小さくなるほど長波長側にシフトする傾向があるが、Au 微粒子のサイズ（幅）が図 2 から分かるように広い分布（バラツキ）を持つため、それに対応する広い波長域で局在表面プラズモンが励起されることで、広波長域で反射抑制効果が現れていることが推測される。

次に今回検討した MIM 構造における電場強度分布を電磁場解析用 Simulation (FDTD 方式；Finite-Difference Time-Domain method) で計算した結果を図 5 に示す。

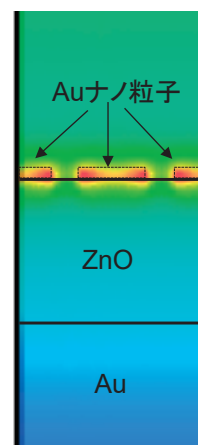


図 5 MIM 構造中の電場強度分布

Au ナノ微粒子側から波長 600 nm の平面波を照射した時の電場強度分布を色合いで示すが、局在表面プラズモン共鳴により、直方体で近似した Au 微粒子の端部に赤色で示される強い電場が生じ、それが ZnO 膜にも滲み込んでいることから、電場の閉じ込めが生じていることが示唆される。

4 まとめ

金属/誘電体/金属薄膜の MIM 構造メタサーフェイスによる可視波長域の反射防止膜を検討した。実際には下層 Au 膜、中間層 ZnO 膜、上層 Au ナノ微粒子の構造を真空スパッタリング方式で簡便に作成し、その表面状態、分光反射率特性を測定評価した。全体膜厚は 120 nm 程度とかなり薄膜であるが、上層 Au 微粒子に励起される局在型表面プラズモンと下層 Au 膜の表面プラズモンとのカップリング効果によると思われる、広い波長

範囲での反射防止効果が確認された。しかし波長 550 nm 以上の長波長域における反射抑制は未だ不十分であり、今後の検討課題である。MIM 構造の見直し、ナノ微粒子層の作成方式の改良などが必要になる。

謝辞 本報告における Au ナノ粒子の AFM 測定において京都府中小企業技術センター鴨井督氏のご協力を頂いた。

(参考文献)

- 1) M.Takeda et al., Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 09NC02 (2017)
- 2) Z.Liu et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 4962 (2015)
- 3) J.Hao et al., Appl. Phys. Lett. **96**, 251104(2010)