

氏名	村井 俊介
所属機関	京都大学
研究題目	貴金属に替わるプラズモニクス材料の開発

1. 研究の目的

特定の材料（金や銀などの貴金属）に制約され、限られた物質の選択肢の中で展開されている現状のプラズモニクスを、新たな材料へと解放することで、より広範なステージへと導くことが研究全体の目標である。

金属と誘電体の界面に特定の波長と波数を持つ光が入射すると、表面プラズモンと呼ばれる金属表面の自由電子の集団振動が励起される。表面プラズモンは界面においてナノメートル領域に強く閉じ込められ、界面に沿って金属表面を伝搬する。表面プラズモンの閉じ込めや伝搬特性を利用した応用分野は通信、情報処理、照明、エネルギー、医療など多岐にわたる。

現在、電磁波の波長に応じて種々のプラズモニクス材料が開発されているが、可視光の波長領域では金や銀などの貴金属が利用されている。それらの問題点として3つ挙げられる：

- ① 可視から赤外領域でエネルギー損失（光吸収）が大きい。
- ② 貴金属であるため高価である。
- ③ 耐熱性・加工性が悪いため、Si や酸化物材料と組み合わせる際の柔軟性に欠ける。

これらがプラズモニクス材料の応用拡大に対する大きな壁となっている。

本研究では、上記①、②、③の課題を解決するために金や銀の代わりに導電性化合物を用いる。特に導電性窒化物を用いれば、貴金属に比べ安価かつ地表に豊富に存在する元素からなる材料で可視域のプラズモン励起が可能となる。導電性窒化物の大きな特徴がその高い耐熱性および加工性にある。この特徴を活かし、導電性窒化物（窒化チタン）のプラズモニクス材料としての特性を明らかにするとともに、ナノ加工により、その特性をチューニングすることを目標とする。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

研究内容として以下の2つのサブテーマを掲げ、研究を行った。

a. 3次元プラズモニク結晶を作製し、蛍光材料と組み合わせることで小型で高輝度な超小型発光素子を作製する。

b. Si 半導体集積回路内にプラズモニク回路を導入し、超高速情報処理回路の開発に繋げる。

(a) は、半導体製造プロセスと相性が良く、選択的ドライエッチングによるナノ加工が可能で窒化チタンを使って光の波長程度の周期微構造（プラズモニク結晶）を作製する。積層化によって3次元の構造を構築することを最終的な目標として、実験を行った。

【実験】パルスレーザー堆積法により、*c* 面サファイア基板上に窒化チタン薄膜を作製した。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、分光エリプソメトリーにより誘電率を求めた。

窒化チタン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後、Cl₂/BCl₃/Ar ガスによる反応性イオンエッチングにより窒化チタン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し、その結果をシミュレーションと比較した。

また、ナノ粒子アレイと組み合わせる蛍光体として、ミスト CVD 法を用いて黄色蛍光体である Ce³⁺ドープイットリウムアルミニウムガーネット (YAG:Ce³⁺) 薄膜を作製した。

【結果】XRD 測定の結果から、*c* 面サファイア基板上に作製した窒化チタン薄膜は、面外方向では <111> 配向成長し、面内にも配向したエピタキシャル薄膜であることが明らかとなった。作製したエピタキシャル薄膜の誘電率から得られる吸収損失は、高い結晶性を反映して、過去に報告された最高品質の薄膜に迫る値となった (図 1)。

図 2 に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窒化チタン周期ナノドットアレイの走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。Si マスターモールドの構造が反映され、周期

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

400 nm、直径 180 nm の周期ナノドットアレイ構造であることが視認された。

図 3 に p 偏光の透過率の入射角度依存性を示す。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局在型表面プラズモン励起に起因する。また図中の破線はアレイの周期性に起因する回折線である。局在型表面プラズモンの分散が回折の影響で変化していることが示唆された。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。これは窒化チタンのサイズが増大することで局在型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定性的に再現された。

YAG:Ce³⁺の作製において、作製した薄膜の面外 XRD パターンは YAG に帰属される回折ピークのみを示し、薄膜は単相の YAG:Ce³⁺から成ることが示された。また、SEM 観察より、得られた薄膜の表面が均質であること、RBS 測定の結果から Y と Ce の総和に対する Ce の原子数比は 2.5 % であることが明らかとなった。また、典型的な膜厚は 2.5 μm 程度であった。

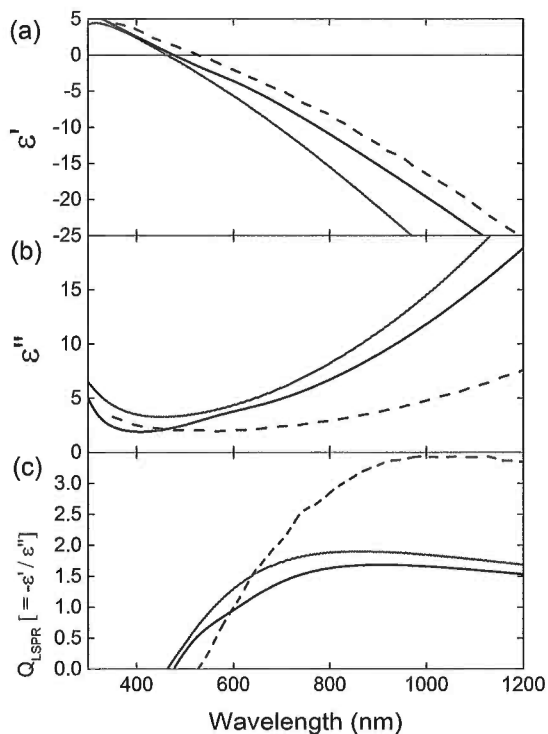


図 1 作製した薄膜の誘電率の実部 (a) と虚部 (b) および伝播型表面プラズモンと局在表面プラズモンの性能指数 (c)。黒線と灰色線はそれぞれ MgO とサファイア基板上に作製した薄膜に対応し、点線は報告のある最高品質の窒化チタン薄膜の値。

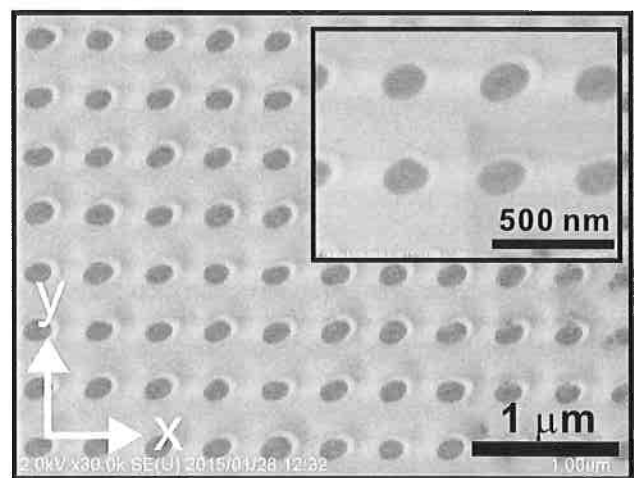


図 2 窒化チタンナノ粒子アレイの電子顕微鏡像

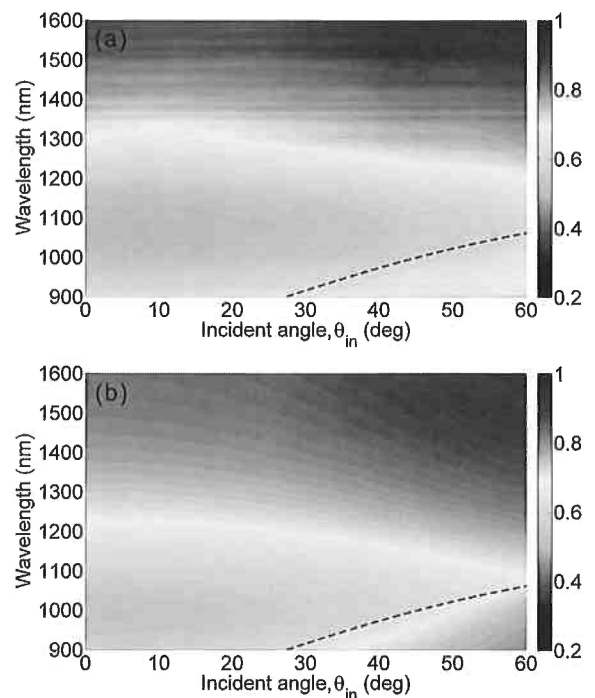


図 3 窒化チタンナノ粒子アレイの透過率 (a) とシミュレーション (b)

(b)のサブテーマは、電子の波であるプラズモンによる情報通信を最終目標とする。波を使うことで、電子の移動を伴う従来の電子回路に比べ高速で低消費電力な情報伝達が可能になる。その最初の段階として、発光体からのエネルギー移動による窒化チタン表面への表面プラズモン励起を試みた。

【実験】パルスレーザー堆積法により、c面サファイア単結晶基板の上に窒化チタン薄膜を作製した。面内および面外 X 線回折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) により表面形状を観察した。また、分光エリプソメトリーにより誘電率を求めた。表面プラズモンと結合した発光を観察するために、窒化チタン薄膜上にプラズマ CVD によりシリカ層を堆積した後、ローダミン 6G 分子を含むポリビニルアルコール層をスピコートすることで、4 層構造を作製した。試料の基板側にマッチングオイルを介してプリズムを光学的に接合し、全反射減衰 (ATR) 法により反射率の入射角度依存性を測定した。また、高分子層側から青色レーザーを照射して色素を励起し、発光の出射角度依存性をプリズムを介して検出した。

の作製を試みた。

【結果と考察】X 線回折測定の結果から、c 面サファイア基板上に作製した窒化チタン薄膜は面外方向では $\langle 111 \rangle$ 配向成長し、面内にも配向した単結晶であることが確認された。作製した窒化チタン薄膜の誘電率は、その高い結晶性を反映して、過去に報告された多結晶薄膜に比べ吸収損失が低いことが分かった。図 4 に s 偏光の反射率で規格化した p 偏光の反射率を示す。表面プラズモンは p 偏光でのみ励起可能であるので、入射角度 40° より高角度に見られる反射率の減少は表面プラズモンの励起に起因する。図 5 に発光の p 偏光成分の検出角度依存性を示す。反射率測定でディップが見られた波長と角度を中心に発光が観察された。また、発光は s 偏光成分を含まず、この発光が色素からのエネルギー移動により励起された表面プラズモンがプリズムを介して伝搬光に変換されたものであることが示唆された。

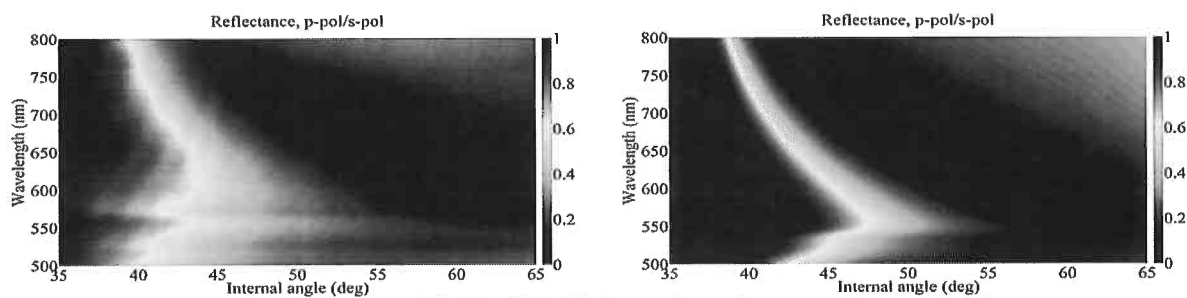


図 4 窒素チタン薄膜の反射率 (左) とシミュレーション (右)

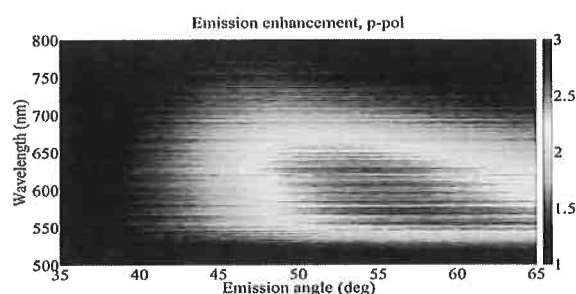


図 5 窒化チタン薄膜に励起された表面プラズモン由来の発光

3. 研究の結論、今後の課題

金や銀に頼らないプラズモニクスの展開を目的とし、窒化チタンのプラズモニクス材料としての特性を評価した。また、窒化チタンを用いて2つのサブテーマに沿った研究を行い、いくつかの重要な知見を得た。

最初にパルスレーザー堆積法による高品質薄膜の合成及びプラズモン特性の評価を行うことで導電性窒化物のプラズモニクス材料としての特性を調べた。エリプソメトリーにより誘電率を測定したところ、**世界最高レベルの品質を有することがわかった**。反射率測定においても窒化チタン薄膜に表面プラズモンポラリトンの励起を観察した。

- a. 3次元プラズモニック結晶の作製に関して、作製した高品質窒化チタン薄膜にナノインプリントと反応性イオンエッチングを組み合わせたプロセスによりナノ粒子周期アレイを作製した。得られたアレイは、その周期性に起因する光回折とナノ粒子に励起される局在表面プラズモンの同時励起によって、**協同プラズモニックモードを観察できた**。窒化チタンを用いた**協同プラズモニックモードの観察は世界初である**。
- b. プラズモニック回路の作製に関して、色素(ローダミン6G)を薄膜表面に塗布し、色素を励起することで色素からのエネルギー移動により表面プラズモンの励起に成功した。これは、プラズモン回路の実現に向けた最初の一步である。

今後の課題

プラズモン回路の実現に向けては、今後電氣的に発光体を励起し、電気信号を表面プラズモン信号に変換することが次のステップである。ナノ粒子アレイは、今後プロセスを繰り返すことで、3次元プラズモニック結晶を作製することが次の課題である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

金属ナノ粒子アレイを使うと、協同プラズモニックモードを発生させることができる。このモードは、これまで研究が進んできた、個々の金属ナノ粒子に発生する局在表面プラズモンを上回る増強効果をもたらす。本研究は、窒化チタンのナノ粒子アレイにおける協同プラズモニックモードの発生を世界で初めて観測した。これは、非貴金属のプラズモニクス発展に非常に重要な仕事である。今後この窒化チタンナノ粒子アレイを積層することによる3次元化、および発光材料に組み合わせることによる高輝度光源の開発に取り組んでいきたい。

4. 2. 学術的価値

現在のプラズモニクス材料は貴金属に制限されており、それがプラズモニクス分野の発展を阻んでいる。本研究により材料科学の立場から導電性窒化物のプラズモニクス材料としての有用性を明らかにできた。これは貴金属に制限されない新たな研究分野の開拓に結びつく。

特に、窒化チタンの耐熱性の高さを考えると、繰り返しの熱処理にも耐えられることから、現在は作製が困難な3次元プラズモニック結晶の作製が可能となり、多くの機能発現や新原理に基づくレーザー発振など、新しい物理現象の発見を導くことも期待される。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

学術論文

1. S. Murai, K. Fujita, Y. Daido, R. Yasuhara, R. Kamakura and K. Tanaka, "Plasmonic arrays of titanium nitride nanoparticles fabricated from epitaxial thin films", *Opt. Express*, in press(査読有)
2. S. Murai, T. Sato, S. Yao, R. Kamakura, K. Fujita and K. Tanaka, "Fabrication of Cerium-doped Yttrium Aluminum Garnet Thin Films by Mist CVD Method", *J. Luminescence*, in press(査読有)

国際学会

3. S. Murai, R. Kamakura, K. Fujita, and K. Tanaka, "Plasmonic Array of Nanoparticles Fabricated from Epitaxial Thin Films of Titanium Nitride" (2015年12月1日発表予定@MRS Fall Meeting、ボストン)
4. R. Kamakura, S. Murai, Y. Daido, F. Koji, K. Tanaka, "Fabrication and optical characterization of plasmonic array of titanium nitride nanoparticles" (2015年10月20日発表予定@環太平洋国際化学会議 PACIFICHEM 2015、Hawaii Convention Center)

国内学会

5. ○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年6月4日@早稲田大学国際会議場)
6. ○大道陽平, 安原隆一郎, 村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久「高品質な窒化チタン薄膜の作製と表面プラズモンポラリトン材料への応用」第58回日本学術会議材料工学連合講演会 (2014年10月27日@京都テルサ)
7. ○鎌倉涼介 村井俊介 大道陽平 藤田晃司 田中勝久「窒化チタン薄膜の微細加工によるプラズモニックナノドットアレイの作製」第76回応用物理学会秋季学術講演会 (2015年9月13日@名古屋国際会議場)
8. ○鎌倉涼介 村井俊介 大道陽平 藤田晃司 田中勝久「窒化チタンプラズモニックナノ粒子アレイの作製と光学特性の評価」日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム (2015年9月17日@富山大学)