

伝搬光・近接場光 変換素子の開発

東京大学大学院 工学系研究科

電子工学専攻

野村 航

指導教員 大津元一

第 1 章	序論.....	5
1.1	研究背景.....	5
1.2	研究目的.....	6
1.3	本論文の構成.....	7
第 2 章	表面プラズモンポラリトンを用いた伝搬光・近接場光変換素子.....	8
2.1	概要.....	8
2.2	原理・周辺技術.....	9
2.2.1	近接場光.....	9
2.2.2	表面プラズモンポラリトン.....	10
2.2.3	局在表面プラズモン.....	12
2.2.4	近接場光学顕微鏡.....	13
2.2.5	プラズモン集光器.....	15
2.2.6	ナノドットカップラー.....	16
2.3	変換素子の試作.....	17
2.3.1	プラズモン集光器の設計.....	17
2.3.2	設計.....	18
2.3.3	作製.....	20
2.3.4	プラズモン集光器の評価.....	22
2.3.5	プラズモン集光器考察.....	22
2.3.6	ナノドットカップラーの評価.....	26
2.3.7	まとめ・考察.....	28
2.4	共鳴光散乱とナノドットカップラー.....	29
2.4.1	作製.....	29
2.4.2	金属微粒子の測定.....	30
2.4.3	ナノドットカップラーの測定.....	31
2.4.4	まとめ・考察.....	34
2.5	波長依存性.....	36
2.5.1	作製.....	36
2.5.2	金属微粒子の測定.....	38
2.5.3	ナノドットカップラーの測定.....	38
2.5.4	まとめ・考察.....	39
2.6	まとめ・展望.....	40
第 3 章	半導体ナノドットカップラー.....	42
3.1	概要.....	42
3.1.1	半導体ナノドットカップラーとは.....	42

3.1.2	動作原理.....	42
3.1.3	材料.....	43
3.1.4	ナノフォトニックデバイス	44
3.1.5	半導体ナノドットカップラー.....	46
3.2	半導体ナノドットカップラーの作製手法	47
3.2.1	SK 成長による量子ドットの作製.....	47
3.2.2	化学合成による量子ドット	49
3.2.3	ナノロッド中の量子井戸.....	49
3.2.4	作製手法の比較	49
3.3	CdSe / ZnS コアシェル量子ドット	50
3.4	同一寸法の量子ドットによるエネルギー移動の確認	51
3.4.1	試料作製.....	51
3.4.2	NOM 測定	52
3.4.3	まとめ・考察.....	55
3.5	CdSe/ZnS コアシェル量子ドットの配列.....	55
3.5.1	概要	55
3.5.2	量子ドットの配列実験	57
3.5.3	実験準備.....	59
3.6	時間発展の観測によるエネルギー移動の確認.....	60
3.6.1	概要	60
3.6.2	分光測定.....	61
3.6.3	時間発展の測定	62
3.6.4	非共鳴組み合わせ.....	64
3.6.5	考察.....	65
3.7	まとめ・展望.....	66
第 4 章	結論	68
4.1	結論	68
4.2	今後の展望	68
補遺 A	結晶の選択成長による半導体ナノドットカップラーの作製	70
A.1	選択成長とドットの成長.....	70
A.2	ナノドットカップラーの設計	71
A.3	作製.....	73
A.4	まとめ・展望	75
補遺 B	単分子膜パターンの制御	76
B.1	概要.....	76

B.2	LB 法によるライン&スペースの形成条件	76
B.3	フォトリソグラフィの併用	78
B.4	まとめ・展望	80
補遺 C	近接場光ナノインプリント	81
C.1	概要	81
C.2	近接場光ナノインプリント	81
C.3	パルスレーザー近接場光ナノインプリント	83
C.4	まとめ・展望	84
補遺 D	近接場光による金属微粒子列の自己組織的一括作製法	87
D.1	概要	87
D.2	実験	89
D.3	考察	90
D.4	まとめ・展望	91
	参考文献	93
	本研究に関する発表など	94
	謝辞	98

第1章 序論

1.1 研究背景

現代の情報処理技術は高速化の道を進んできた。Si系半導体による電子演算装置は「ムーアの法則」に従い高速化を続け、現在すでに65nmプロセスのCPUが民生用に販売され、使用されている。しかし、この微小化・高集積化に伴い配線の電気抵抗や寄生容量による損失が増大していき、最近のCPUでは発熱が大きな問題となっている。

これに対して、光を用いたデバイスは遠方まで低損失で信号を送らせることが出来るという特性から、1980年代から国内基幹線や大陸横断などの長距離通信用に光ファイバ通信に用いられてきた。Fig.1-1にMITの情報通信センター及び財団法人光産業技術振興協会から発表された情報通信のロードマップを総合した、情報技術のロードマップを示す[1,2]。現在、光通信はWAN(Wide Area Network)の範囲で広範囲に使われており、近年の日本では一般家庭まで光ファイバで配線するFTTH(Fiber To The Home)が普及してきており、既に一般的であるといつて良い。主にUPTケーブルによって行われているLAN配線に関しても、光LANのサービスも登場している。この電気→光への置き換わりは、より微小領域でも起こっていくものと予想されているが、2015年ごろに予想されるチップ間の配線、チップ内での配線は光の回折限界等の問題から単純に既存のデバイスを微小化させるだけでは実現不能である。

この問題を解決するための手段の1つとして、回折限界を持たない近接場光を利用する光情報処理デバイスが有用であると考えられている。本研究室では、このようなデバイスとして半導体量子ドットを用い、近接場光特有の共鳴エネルギー移動の効果を利用して論理動作をするナノフォトニックデバイス及びそれを集積化した、ナノフォトニック集積回路(Fig.1-2)を提案し、開発を行っている。[3]

このナノフォトニック集積回路は、量子ドットの励起子結合エネルギーの共鳴準位間を、近接場光を介することで起こる励起子エネルギー移動により動作する[4,5]。その動作原理は詳しくは3.1.2小節に述べるが、原理的に動作に必要なエネルギー損失はほぼ皆無と言ってよい。このことから、ナノフォトニック集積回路は単位素子サイズまでの高集積化が可能であるため、先ほど述べた電気から光への置き換わりの究極形と言える、光CPUを実現可能であると期待される。

また、光通信の高速化に対しても、情報容量の増大により光交換機の微細化、高集積化が求められている。先ほど示したロードマップによると、2015年の社会的要求に対応するためには1つの機能素子が100nm以下の寸法の光交換機が必要となるという。このような既存の光デバイスの回折限界以下への微細化にも効果を発揮するデバイスであり、これを開発することは非常に意義の高い仕事である。

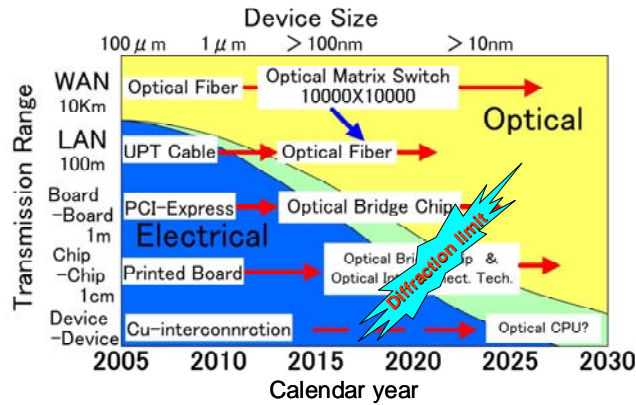


Fig.1-1 通信技術ロードマップ

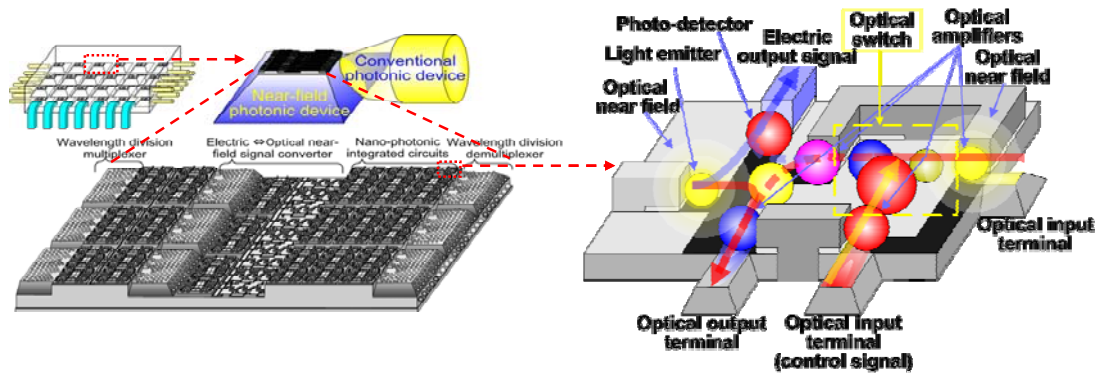


Fig.1-2 ナノフォトニック集積回路概略図

このナノフォトニックデバイスをシステムに組み込み動作させるためには、通常の伝搬光で伝送されてきた信号を近接場光領域へと導入する必要がある。本研究では、そのような機能を持つナノフォトニックデバイスへの入力端子を「伝搬光・近接場光変換素子」と呼び、これを開発することを目的とする。

1.2 研究目的

研究目的は先に述べたとおり入力端子となる伝搬光を近接場光に変換する素子の開発である。

この変換素子に要求される性能としては、以下の3点が挙げられる。

1. 伝搬光と近接場光領域を分離すること
2. ナノフォトニックデバイス同士を高集積化しつつ、分離すること
3. 量子ドットを励起するだけのエネルギーを伝送すること

このうち、1に関しては、通常の伝搬光を途中で止め、近接場光領域での光エネルギーの伝送が必要になることがわかる。また、回折限界による光の広がりを考えると、その伝送路の長さは波長オーダー以上必要である。続いて、2より具体的に光伝送路の幅の制限は集積度に依存する。最後に、3のためその光伝送路の損失は可能な限り小さく、また伝搬光との結合性も良い必要がある。

具体的な目標値を、前節で述べた1素子100nm四方以下へのナノフォトニックデバイスの集積化に定めた。これを達成するためには、2の項から具体的に100nm以下の幅で、波長程度、約1 μ m以上の光エネルギー伝送を果たすナノ寸法の光伝送路と、それを伝搬光に接続する機構が必要であることがわかる。

1.3 本論文の構成

本論文は題を「伝搬光・近接場光の変換素子の開発」と冠し、全4章から構成される。

第1章は本章であり、研究の背景と目的、論文の構成を示す。

第2章では、表面プラズモンポラリトンを用いた変換素子の開発について述べる。

第3章では、2章とは異なり、半導体量子ドットの近接場光エネルギーカップリングを利用したナノドットカップラー、即ち半導体型の伝搬光・近接場光変換素子の開発について述べる。

第4章は結論として以上の成果をまとめる。

また補遺として、本論文の成果に直接関わらなかったものの、伝搬光・近接場光変換素子の開発を目的として進められた研究について述べる。

第3章で扱わなかった材料の半導体ナノドットカップラーである、SKモードによる成長を用いたGaAs中のInAsの作製に関して補遺Aで述べる。また、補遺Bにおいて第3章で半導体量子ドットの配列に用いる自己組織単分子膜パターンの制御に関する内容を記す。補遺Cでは近接場光を用いたナノインプリントについて記述し、補遺Dでは近接場光を用いた金属微粒子列の自己組織的一括作製技術について述べる。

第2章 表面プラズモンポラリトンを用いた伝搬光・近接場光変換素子

2.1 概要

本章では、表面プラズモンポラリトン(Surface Plasmon Polariton : SPP)を利用した伝搬光・近接場光変換素子の開発について述べる。SPP は金属表面を伝搬する、光と金属中の自由電子の振動(Plasmon)との連成波(Polariton)であり、金属の厚み方向へナノ寸法に局在する性質があるため、ナノ寸法の光導波路としての応用が近年盛んに行われている[6]。しかし、SPP は面内方向へは回折限界により制限が残るため、ナノフォトニックデバイスに結合する部分には、金属微粒子に励起される局在表面プラズモン(Localized Surface Plasmon : LSP)を利用する必要がある。これは、3次元的に閉じ込められた表面プラズモンであり、金属微粒子に発生する近接場光ということもできる。

以上のように、SPP と LSP を用いた変換素子として、Fig.2-1 に示すようなものを提案する。これは、大きくプラズモン集光器とナノドットカップラーからなる変換素子である。まず、伝搬光は金属面に入射され、全反射減衰(Attenuated Total Reflection : ATR)法により SPP が励起される。二次元的に伝搬する SPP は、金属面上に備えられた突起群であるプ

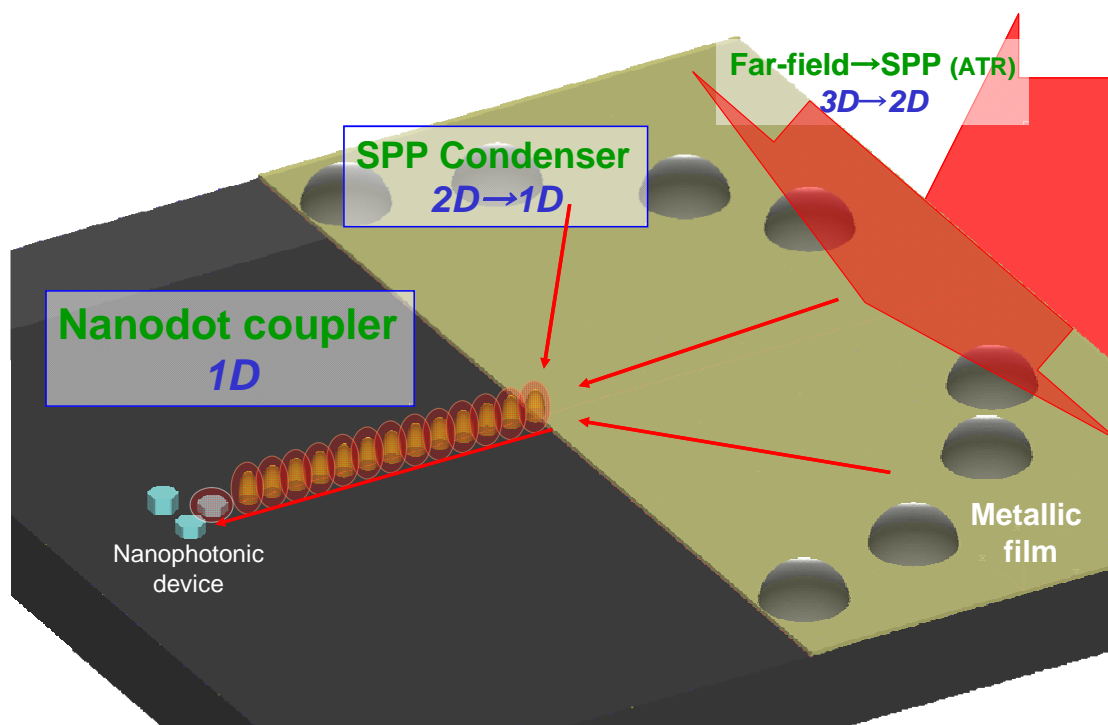


Fig.2-1 プラズモン型伝搬光・近接場光変換素子概略図

ラズモン集光器により 1 点に集中される。集光器の焦点から、金属微粒子の列であるナノドットカップラーが伸びており、起点の微粒子に LSP が励起され、微粒子間の LSP が励起されることでカップリングしながら光エネルギーを伝送する。

この変換素子で重要となる要素はデバイスと直接接することになるナノドットカップラーである。ナノフォトニックデバイスの高集積化のため、ナノ寸法の幅での長い伝搬長が必要となる。プラズモン集光器は、SPP をナノドットカップラーに効率よく結合するために備えられる。

2.2 原理・周辺技術

2.2.1 近接場光

光は波動性を持ち、一部を物に遮られても回折が起こって陰にも光は広がっていく。この回折の性質ゆえに、レンズで光を絞ってもスポットの小ささには限界がある。これを回折限界といい、限界の寸法は波長を λ 、レンズの開口数を NA とすると、その寸法は λ/NA である。開口数は普通 1 以下なので、レンズによるスポットの絞りでは波長オーダー、即ち数 100nm 程度の領域までしか光エネルギーを集中することは出来ない。

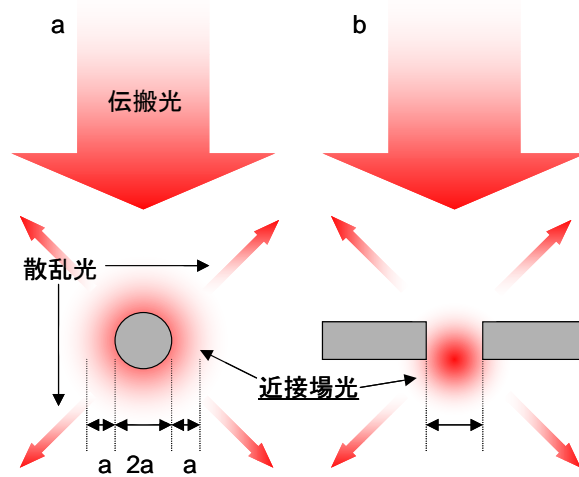


Fig.2-2 近接場光の発生

これに対して物質近傍に局在する近接場光は、回折限界を持たないという性質を持つ。近接場光は、nm オーダーの微小な物質に光が入射した時に発生する分極振動が作る光の場である。電気力線と描き表すことも可能であるが、イメージとしては Fig.2-2 a のように物質を包み込むような光の膜として捉えることが出来、図中に記したようにその影響範囲は物質の半径程度である。このような光の場は、強弱の差はあるものの、その物体が金属・誘電体・半導体のいずれかに問わず発生し、影響範囲は物質の寸法によってのみ決定される。

この近接場光を利用することで回折限界以下の光デバイスが実現可能であるのみならず、近接場光特有の急峻な強度勾配のもたらす特有の物理現象が存在する。序論で触れたナノフォトニックデバイス、本論文第 3 章で述べる半導体ナノドットカップラーの動作原理となる半導体量子ドットの共鳴準位間のエネルギー移動も近接場光特有の準位の励起過程を利用している(詳細は 3.1.2 小節)。

また、この近接場光を検出するためには、その影響範囲内に別の物質をもって来る必要がある。近接場光が発している物質の分極振動を感じて、近接場光の影響範囲内に入った

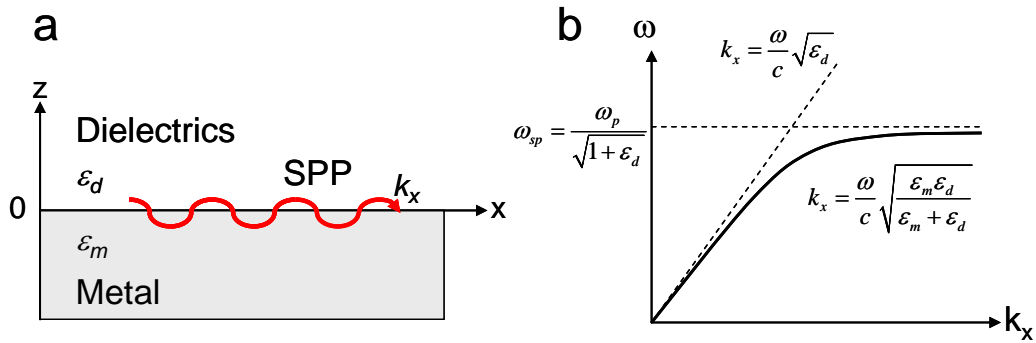


Fig.2-3 a SPP 略図 b SPP の分散関係

物質にも分極振動が起こる，つまり近接場光がカップリングし物質間を移る．このようにして，近接場光領域での光の伝送が実現可能であり，それが 2.2.6 に示すナノドットカップラーである．

また近接場光は，Fig.2-2 b に示すような微小なスリットに光を照射した場合でも発生する．さらに言うと，物体の尖ったエッジがあり，光が照射されればその周辺にも誘起される．[4,5]

2.2.2 表面プラズモンポラリトン

SPP は，前述の通り金属中の自由電子の振動であるプラズモンと誘電体中を進行する光がカップリングした連成波(=ポラリトン)であり，金属と誘電体の界面を進行する粗密波である．Fig.2-3 a のように， $z=0$ にある金属(比誘電率 ϵ_m)と誘電体(同 ϵ_d)の界面に SPP が x 方向に進行するものと考えると，この SPP は以下のような波数 k_x を持っている．

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (2-1)$$

SPP は境界面への閉じ込めとそれによる電場の増強が特徴的であるが，閉じ込めが起こるためには $\epsilon_d + \epsilon_m < 0$ である必要があり，これが SPP が存在するための条件となる．金属の誘電率はプラズマ周波数 ω_p を用いて $\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ で表されるため，SPP の存在する周波数条件は以下のように記述される．

$$\omega < \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_d} \quad (2-2)$$

3 式をグラフに示すと，SPP の分散関係は Fig.2-3 b のようになり，誘電体中の光の分散と前述の $\omega = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_d}$ に漸近するグラフとなることが見て取れる．

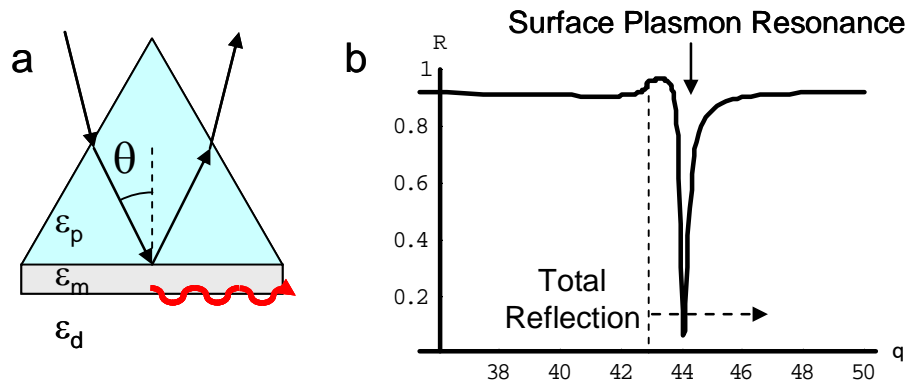


Fig.2-4 a ATR 法による SPP の励起(Cretschman 配置)

b ATR 配置の反射率 R の角度依存性

SPP の閉じ込めの強さと電場増強は、 ϵ_m の虚部が小さくなるほど大きくなる性質がある。可視光領域のほぼ全域に関して $\text{Im}(\epsilon_m)$ が小さく、SPP 利用に最も適した金属は Ag である。Au も小さな $\text{Im}(\epsilon_m)$ を持つが、SPP の限界周波数である ω_{sp} が $\lambda=550\text{nm}$ 付近に存在するため、利用できる帯域は黄~赤外光に限られている。

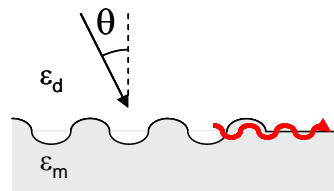


Fig.2-5 グレーティング結合法

・ SPP の励起

前述の通り、SPP は電子振動の疎密波=縦波であり、また局在するモードであるため、金属に光を照射しただけでは励起することはできない。これは、Fig.2-3 b のグラフで SPP の分散関係が誘電体中の光のそれ($k_x = \omega\sqrt{\epsilon_d}/c$)と交わらないことから読み取れる。

SPP を励起するためには、何かしらの方法で波数 k_x を上げる工夫をしなければならない。また、前述の通り SPP は x 方向に進行する疎密波であるため、以下に紹介するいずれの手法においても、入射光は x 方向の電場の振動成分を持つ p 偏光である必要がある。

代表的な SPP の励起方法は、1968 年に Otto[7]と Cretschman[8]らにより提案された、ATR 法である。これには Fig.2-4 a に示すようにプリズム(比誘電率 ϵ_p , $\epsilon_p > \epsilon_d$)から光を入射し、全反射によって発生するエバネッセント波が SPP を励起するものである。SPP の励起の有無は、反射光の強度を観察することで確認できる。Fig.2-4 b に示すように、ATR 法による SPP の励起が起こった時は、入射する光が SPP に変換されるため全反射角領域であるにもかかわらず、反射率が急激に落ち込む。この図からわかるように、この現象を表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance : SPR)と呼ぶ。

ATR 法は簡単で高効率な SPP の励起方法であるが、プリズムが必要となるため、SPP のデバイス利用等を考えた場合に微小化の妨げになる等の問題が生じる。これを解決する

方法として、グレーティングによる SPP の励起法がある。これは、金属表面上に周期的な凹凸であるグレーティングを作っておくことで、入射光の波数の x 成分とグレーティングの周期による波数 k_g の正数倍とを足したものが SPP の波数に一致した際に、入射光と SPP が結合(coupling)し SPP が励起されるものである。(Fig.2-5)

この方法は周期構造を作ることが出来れば簡単に SPP を励起できるが、SPP へのエネルギー変換効率は ATR 法に及ばず、また基板表面からの入射光の照射は、測定の際の妨げになることが多い。

2.2.3 局在表面プラズモン

SPP は言わば金属面上への 1 次元的な閉じ込めが行われた光波であるが、この閉じ込めを 3 次元的にする、つまり金属の微小球のプラズモンを光により励起したものが LSP である。

この LSP は閉じ込めが強いために電場の増強が SPP の場合よりも強く、広がりも小さいために非線形光学効果の応用やナノ寸法の光デバイスへの応用などが期待され、近年数多くの研究がなされている。また、微粒子の大きさによる共鳴周波数の変化や、近接した 2 つの球がカップリングすることによる電場の増強効果・共鳴周波数のシフトなど自体が興味深い研究対象となっている。

微粒子寸法への共鳴周波数とは、ある寸法の微粒子に対して LSP を発生させる時、特定の周波数での励起が行われると、非常に強い LSP が励起される効果である。この寸法と周波数は Mie 散乱の式により解析的に計算できる。

ここでは参考文献[9]の近似式を用いて計算した。散乱光の強度を決める分極率 α は、真球の場合、次の式で表される。

$$\alpha = V \frac{1 - \frac{1}{10}(\varepsilon + \varepsilon_m)x^2}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m}\right) - \frac{1}{30}(\varepsilon + 10\varepsilon_m)x^2 - i\frac{4\pi^2\varepsilon_m^{3/2}}{3}\frac{V}{\lambda_0^3}} \quad (2-3)$$

ここで V は微粒子の体積、 ε_m は周囲の誘電率、 ε は金属の誘電率、 x はサイズパラメータであり、球の半径を a として、 $x = 2\pi a / \lambda_0$ で表される。この式を計算すると、大まかに微粒子のサイズが大きくなれば共鳴周波数が長波長側にシフトするという傾向がある取れる。

また、球でなく回転楕円体(いわゆる楕円球)に対しては、次の近似式が適用できる。

$$\alpha = \frac{V}{\left(L + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon - \varepsilon_m}\right) + (-0.4865L - 1.046L^2 + 0.8481L^3)\varepsilon_m x^2 - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_m^{3/2} V}{3 \lambda_0^3}} \quad (2-4)$$

ここで L は微粒子の形状で決まる反電場係数であり, oblate な回転楕円体(パンケーキ型)では長軸半径を a , 短軸半径を b と置くと次のように求められる.

$$L = \frac{g(e)}{2e^2} \left(\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} g(e) \right) - \frac{g^2(e)}{2} \quad (2-5)$$

$$g(e) = \left(\frac{1-e^2}{e^2} \right), \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}$$

この場合, 形状によって共鳴波長のシフトがあることが分かる. 傾向として, 真球から遠ざかるほど長波長で共鳴する.

また, (2-4)の近似式は, 反電場係数 L が求められれば任意の形状の微粒子に対して適用可能である.

2.2.4 近接場光学顕微鏡

プローブ(探針)を用いて, 近接場光を発生・観察する装置を近接場光学顕微鏡(Near-field Optical Microscope : NOM)と呼ぶ. これは走査型プローブ顕微鏡の一種であり, 近接場光を扱う上で最も基本的な道具である.

Fig.2-6 に示すように光ファイバをフッ酸溶液に漬けエッチングする(a)と, クラッドとコアの組成の違いによりエッチングレートにも差が生まれる(b). 溶液の濃度を調整し, コアのエッチングレートが遅い溶液に漬けるとコアのみがが突出し, 先鋭化される(c). この先鋭化したファイバによる探針を, ファイバプローブと呼ぶ. このファイバの逆の端から光を入れれば, この先端に近接場光が誘起される.

化学エッチング法により先鋭化したファイバプローブの SEM 像を Fig.2-7b, c に示す. この写真では先端の曲率半径は 10nm 程度であり, 化学エッチング法ではこのようなファイバプローブが再現性よく作製できる.

先鋭化しただけのファイバプローブでは, 先端に発生する近接場光の他に伝搬光が出てしまう. そこで NOM を用いる場合は通常, 図 2-7 に示すように突出したコア部分を金属で覆い, 伝搬光線成分を遮断して使用する. これは集光モードにおいても伝搬光を遮断し, プローブ先端が拾い上げる近接場光成分のみを取り出すことも出来る. 金属のコーティングは図 2-8a のように薄く(10~20nm)コーティングする形と, 2-8b のように厚くコーティングして後その先端を切り取って開口を開ける形がある. 照射モードで使用する際, 薄くコーティングした場合はの近接場光の発生範囲は先端の曲率によって決まり, 開口型の場

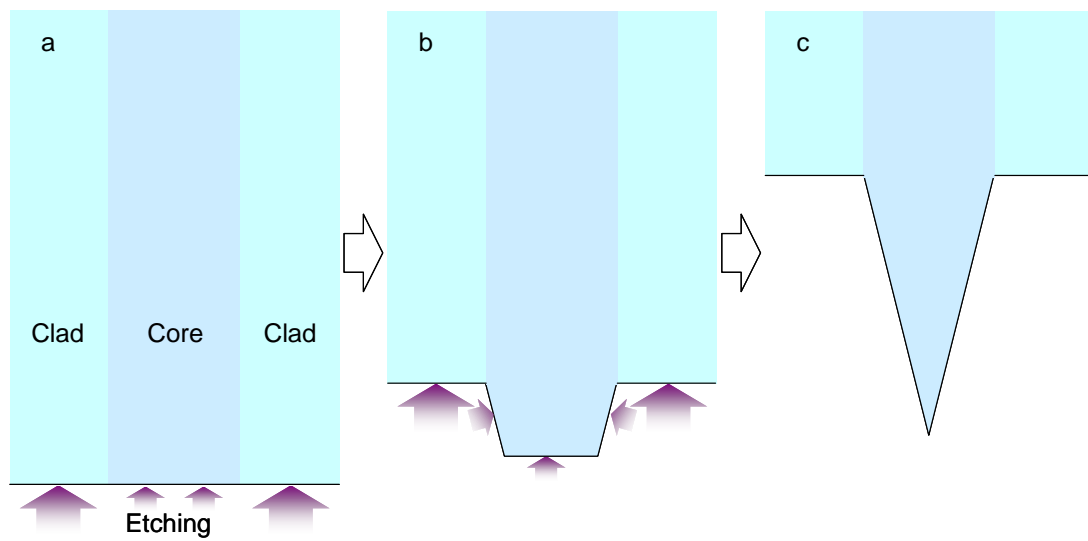


Fig.2-6 : 光ファイバの化学エッチングプロセス

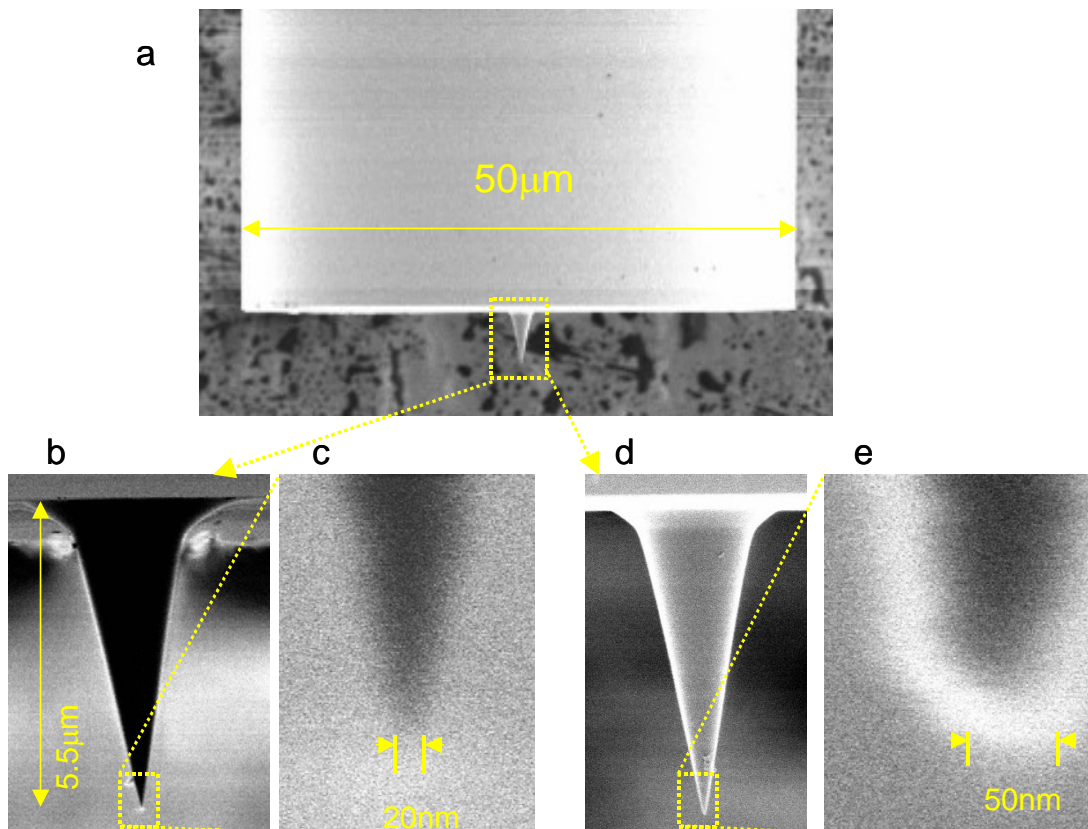


Fig.2-7 ファイバプローブ SEM 像

b,c ノンコートプローブ d,e 薄い Au コートプローブ拡大図

合は近接場光の発生範囲は開口の大きさによって決まる．図 2-7a, d, e は薄く金属をコートしたファイバプローブである．b,c のコーティングしないのプローブと比べると，先端が多少鈍っている．

NOM には，ファイバに光を導入しプローブ先端に近接場光を誘起する照明

(Illumination)モードと、先鋭化部分で微小領域の光を拾い上げる集光(Collection)モード、その両方を行う照明・集光(Illumination collection)モードが存在する。近接場光を用いたナノ加工を行う場合や単一量子ドットを光励起する場合などは照明モードを用いる。微小領域の光の分布の測定や近接場分光測定等の際は集光モードを用い、照明・集光モードでは光励起と分光測定が同時に行う場合などを用いる。

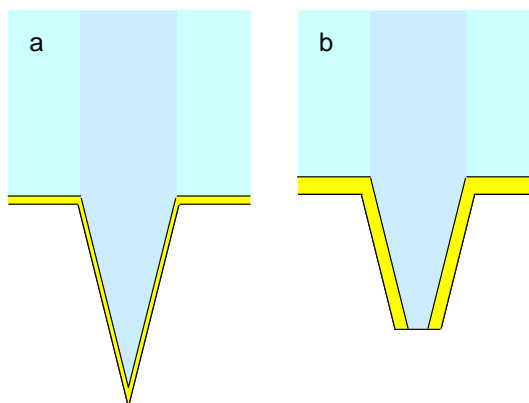


Fig.2-8 金属コートプローブ断面図
a 薄いコート b 開口型

ファイバプローブを水晶振動子に取り

付け、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)のダイナミックモードと同じ要領で測定試料との位置を制御することで、試料の AFM 測定も同時に行うことが出来る。

2.2.5 プラズモン集光器

SPP は金属表面の突起などに散乱される。散乱された SPP は干渉するので、その突起(これを散乱体と呼ぶ)を規則的に配置することで、SPP の明点を作ることが出来る。これを利用して SPP を一点に集中する、いわばレンズとして機能するプラズモン集光器を実現することが可能である。

配置としては、参考文献[10]で提案されている半円状に配置するものや、ブラッグ反射を利用するものなどが提案されているが、本研究では垂直に入射する半円状の配置を採用した。

散乱体の配置は、上の原理から以下のような条件で設計をした。

- 波源からの距離を一定にするため、集光点を中心とする円周上
- 位相を合わせるために、SPP 波面に沿って 1 直線上に、進行方向に波長間隔

式で書くならば、SPP の波数を k 、集光器の半径を r 、集光点から見て SPP 進行方向と散乱体とのなす角を q とすると、

$$kr - kr \cos \theta = 2\pi n + C \quad (2-6)$$

となる。ここで n は整数、 C は任意の定数であり、 $C=2\pi m$ (m は整数)の時はちょうど SPP 源と集光点の間に散乱体があることとなる。式(2-6)の条件を図に描くと、Fig.2-9 のようになる。この図で、紙面上方より SPP が進行し、SPP の波長周期で引かれた点線と集光点を

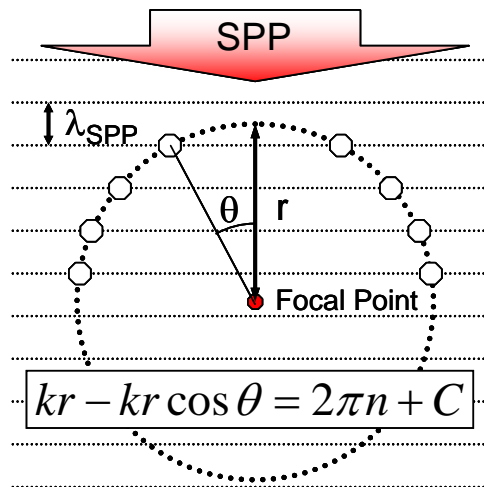


Fig.2-9 プラズモン集光器の散乱体配置

中心にする円の交点に，白い丸で描く散乱体を配置すれば良い事が分かる．

2.2.6 ナノドットカップラー

ナノドットカップラーは前述の通り，金属微粒子の列である．近接場光や LSP は，励起された物質近傍に局在し離れた物に影響を及ぼすことは無いが，局在領域に物が入り込むとそれにカップリングしエネルギー移動を起こす．

これによりナノ寸法の光導波路を実現するものがナノドットカップラーであり，基本的な構造としては，同サイズの金属微粒子を，等間隔に，直線状に並べる形である．ナノ寸法の光導波路としては，金属細線に SPP を 1 次元的に導く構造が提案・研究されているが，ナノドットカップラーは以下の点でそれに対して優位である．

- ・ 伝搬損失が少ない [11]
- ・ 伝送特性は電場の振動方向に依存せず，曲げ損失が小さい [12]

つまり，金属ワイヤーを伝わり抵抗損が発生する細線導波路に対して，微粒子間の近接場光(LSP)のカップリング

この優位性はシミュレーションでも確かめることが出来る．有限差分時間領域法(Finite Difference Time Domain Method : FDTD 法)を用いて，同じ幅を持つ金属細線の SPP 導波路と比較した．

尚，本論文では，FDTD 計算ソフトとして © 富士通株式会社 Poynting for Optics を使用した．

計算モデルは Fig.2-10 a,c に示すように，金属として銀を用い，直径 50nm の微粒子を中心間距離 70nm で連ねたナノドットカップラーと，直径 50nm のワイヤーである金属細線

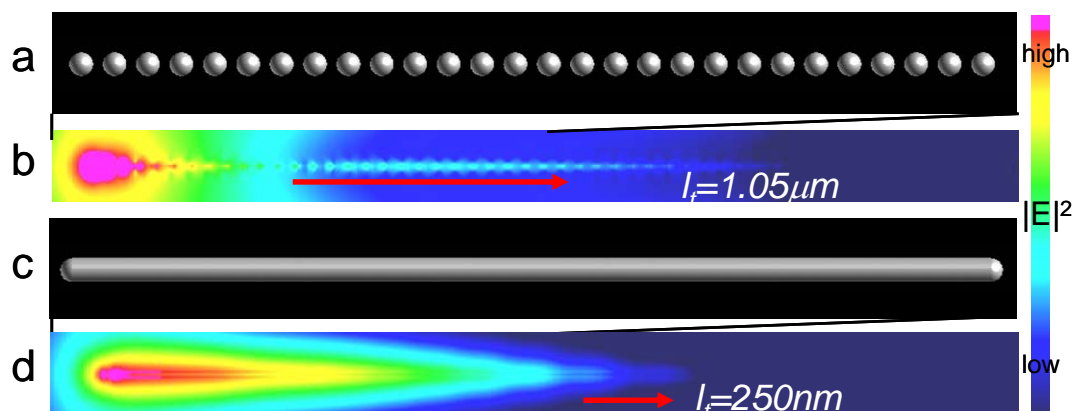


Fig.2-10 ナノドットカップラーvs プラズモン導波路

導波路とした. これに対して波長 $\lambda=488\text{nm}$ の光を一端に導入した際の光エネルギー(電力強度)を b,d に示す. 励起光に対する結合効率が悪いいためかナノドットカップラーが最初落ち込むが, 中盤以降降水色で表示される強度の伝送距離を比較すると, 明らかにナノドットカップラーの損失が小さいことが伺える.

電力強度が $1/e$ まで減衰する距離を伝搬超 l_t として計算結果から見積もると, ナノドットカップラーは $l_t=1.05\mu\text{m}$ と, 細線導波路($l_t=250\text{nm}$)4 倍のエネルギー伝送効率を持つことが分かる.

このような特性を持つことから, 回折限界以下, 100nm 近傍の幅での光伝送に有望なデバイスであると考えられる. また, 入射光との結合特性が良くないことも低損失であることの裏返しであるとも言える. この入力の問題は, プラズモン集光器による SPP の集中によって改善できるものと考えている.

2.3 変換素子の試作

Fig.2-1 の変換素子が実際に機能することを確認するために, 試作品の作製を行い, その評価をする実験を行なった.

2.3.1 プラズモン集光器の設計

試作品の設計であるが, 材料としては金属に Au を, 適応対象の光に波長 785nm の赤外光を選んだ. 条件選択の理由としては, まず SPP を高効率に励起するために適した金属が, Ag と Au であることが挙げられる. この 2 者を比較した場合, 薄膜及びナノ微粒子として利用する際に保存性が良い Au を選択するのが妥当である. また, Au で SPP を励起するのに適した波長は $550\text{nm}\sim 1100\text{nm}$ であり, 光源として LD を利用でき, 可視域で扱いやすい $\lambda=785\text{nm}$ を選んだ.

試作品の作製手順としては, まずプラズモン集光器のみを作製し, シミュレーションと実験により高効率にエネルギー集中が可能になるよう, 形状の最適化を行なう. 続いて,

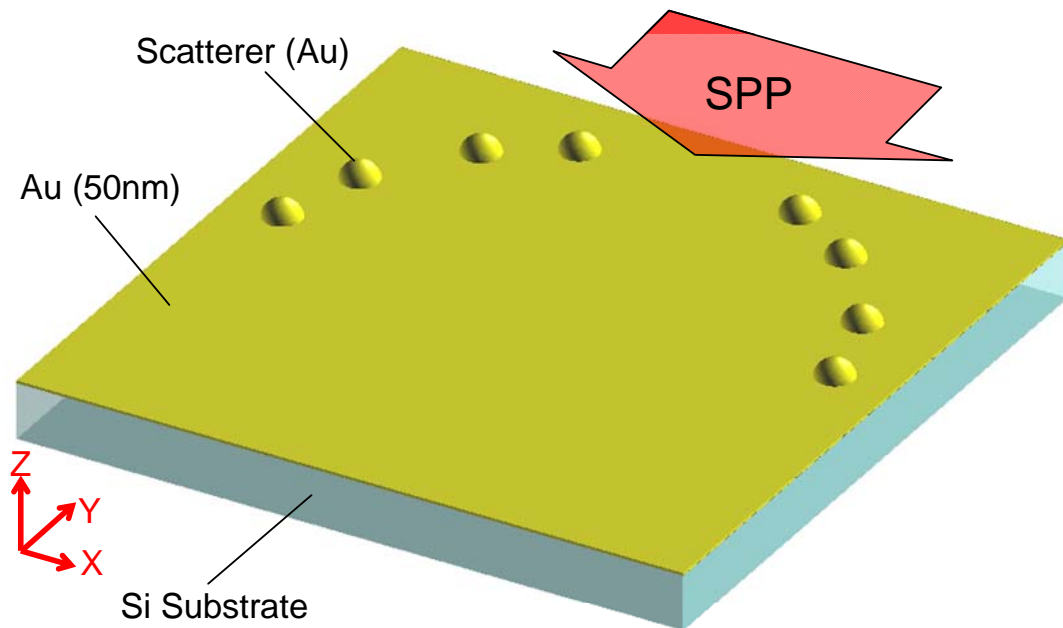


Fig.2-11 プラズモン集光器 FDTD 計算モデル

最適化して集光器の焦点にナノドットカップラーを作製し，細線の導波路と比較を行なう．

2.3.2 設計

表面プラズモンの波数 k は，式(2.1)に示したとおりである． $\lambda_0=785\text{nm}$ における金の屈折率は， $\epsilon_m = n_{\text{Au}}^2 = (0.177 - 4.96i)^2$ であり [13]，境界の誘電体は空気であるので $\epsilon_d = 1$ であるので，計算をするとこの場合の SPP の波長は， $\lambda_{\text{SPP}}=769\text{nm}$ となる．

集光器の直径を決定すれば，この波長を Y 方向の間隔として散乱体の位置が決まる．集光器全体の直径は，伝搬光の照射範囲分あれば良いと考えられる．本実験ではこれを $10\mu\text{m}$ とした．また，2.2.5 で議論したように，先頭の散乱体が集光点の正面にある場合(式 2-6 で $C=0$)，直接進行する SPP が阻まれ，逆効果になることが想定されるため， $C=\pi$ となる配置を採用した．以上の条件で，散乱体の大きさを変化させて，集光点でのピーク強度とスポット径を比較した．

計算モデルの概要を Fig.2-11 に示す．計算範囲は $12 \times 12 \times 2\mu\text{m}^3$ であり，図に示すように厚さ(Z 軸方向)50nm の Au 膜が XY 平面の全範囲に広がっている．図の下側(Z 軸-側)は Si 基板であり，こちら側の上端から光を入射し，Y 軸+方向から-方向へ進行する SPP を励起する．Z 軸+側は真空(空気)であり，この空気と Au 膜の界面に SPP は存在する．そのため，計算結果は最も Au 膜に近い空気の XY 平面の電力強度 $|E|^2$ を表示した．散乱体は，Au 薄膜上の Au の半球として配置し，直径を 300nm, 500nm, 700nm, 900nm として変化させて計算した．

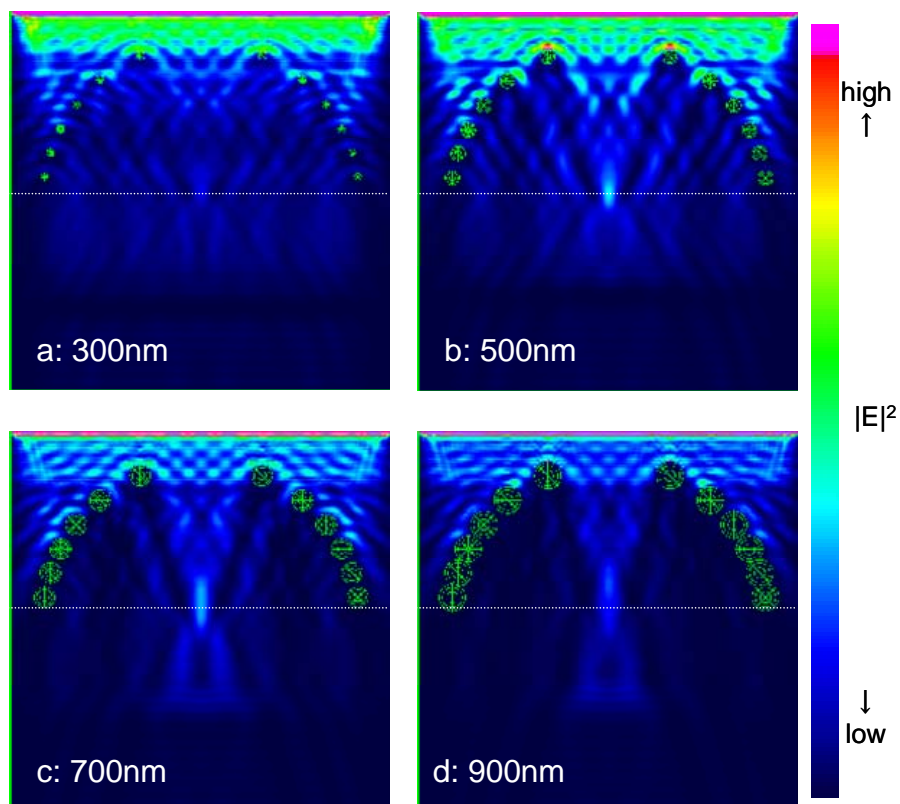


Fig.2-12 FDTD 計算結果

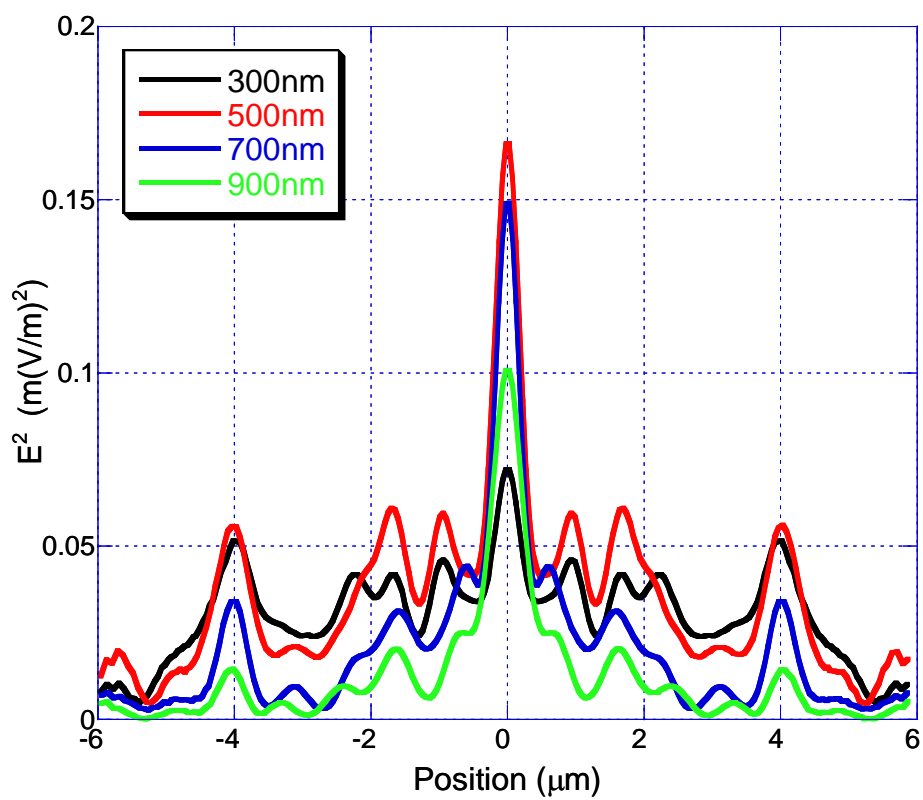


Fig 2-13 Fig.2-12 点線部断面プロファイル

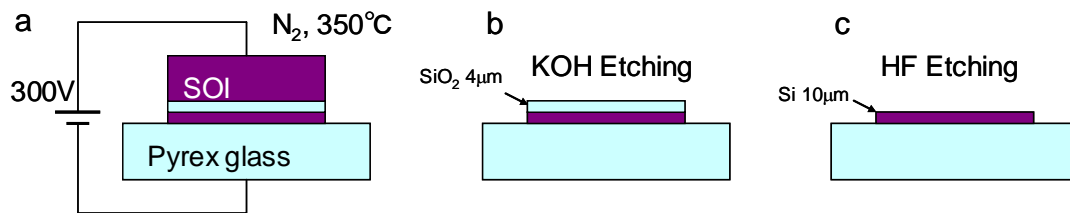


図 2-14 基板準備

計算結果をそれぞれ図 2-12 の a, b, c, d に示す. 図中の緑色の円形は散乱体を示している. 設計どおり円の中心に電力の集中が見られるが, 散乱体が小さすぎる場合は散乱があまり起こらず, 大きすぎる場合は SPP が散乱体に妨げられるせいか集光は小さく見える. 図中白点線のように, 集光点を通る X 軸方向の断面プロファイルを Fig.2-13 に示す. 散乱体直径が 500nm のときにピーク強度は最大となる. スポット径は何れも半値全幅で 350nm であった.

以上の結果から, この散乱体による回折光の干渉を用いたプラズモン集光器では, 散乱体の直径を 500nm とすることが最適であることが分かった. 次節以降の実験では, この 500nm の散乱体で, 集光器を作製し測定を行った.

2.3.3 作製

プラズモン集光器を形成するには, Au 膜に突起を作製する必要がある. そのため, 収束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)によるカーボンの堆積を用いることとした. FIB は任意の位置にサブミクロン程度の加工堆積・除去が可能である. これにより基板上にカーボン微粒子を堆積し, その上から Au をスパッタリングすることで, 均一な膜上に精度良く配置された突起群を得る. しかし, FIB を利用するためには基板に導通がなければならない. 基板の得やすさや平坦性考慮すると, Si 基板が有望であるが, $\lambda=785\text{nm}$ の光を吸収してしまうため, 裏面からレーザー光を導入して SPP を励起するのが困難である. そのため, SOI 基板と陽極接合法による Si と Pyrex ガラスの接合を用いて, 厚さ 10 μm の Si 膜をもつガラス基板を作製し, 用いることとした. $\lambda=785\text{nm}$ の赤外光に対する Si の屈折率は $n_{\text{Si}}=3.704-0.007i$ なので, 10 μm の厚みではビームは強度が半減して透過する. 陽極接合の手法は以下の通りである. [14](Fig.2-14 a)

1. SOI 基板(525 μm , 4 μm , 10 μm), Pyrex ガラス基板(400 μm)を洗浄する
2. SOI 基板の活性層をガラス面に接触させ, 電極で挟み込む
3. 窒素雰囲気下で 350 $^{\circ}\text{C}$ に加熱する
4. SOI 側を+極に, SiO₂ 側を-極にとり, 300V の電圧を 10 分間かける

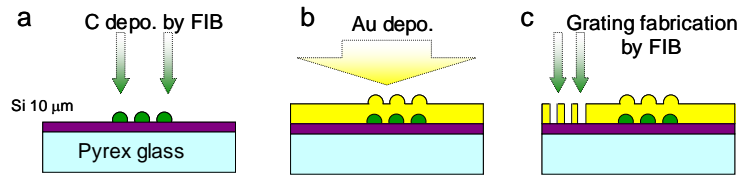


Fig.2-15 プラズモン集光器作製手法概略図

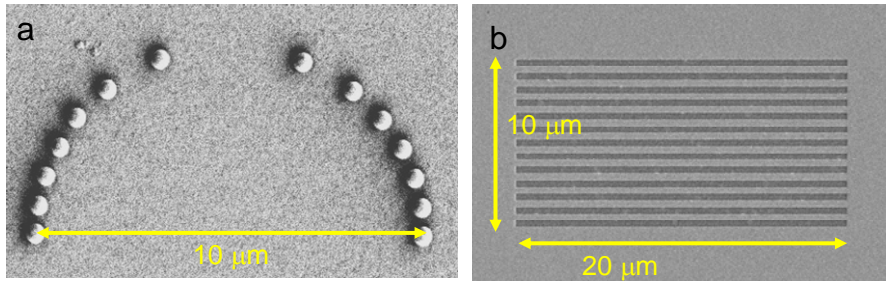


Fig.2-16 試料 SEM 像 a プラズモン集光器 b グレーティング

以上の作業により、活性層と SiO_2 面は分子的に結合する。その後、 KOH 水溶液により SOI の支持基板を除去(34 重量パーセント濃度・ 80°C ・7 時間)し(Fig.2-14 b), 希釈した HF 水溶液で中間酸化膜を除去することで, ガラス基板上に $10\mu\text{m}$ 厚の Si 基板を得た. (Fig.2-14 c)

次に、FIB を用いたプラズモン集光器の作製方法について詳細を述べる。

1. 散乱体の位置に FIB で幅 700nm 高さ 500nm のカーボン微粒子を堆積する (Fig.2-15 a)
2. スパッタリングにより, Au を 120nm 厚で堆積する。カーボン堆積部が盛り上がり, 散乱体が形成される (b)
3. プラズモン集光器から垂直に $50\mu\text{m}$ 離れた位置に, FIB で Au 膜を削りグレーティング (横幅 $20\mu\text{m}$, 769nm ピッチ 13 本)を作製する (c)

作製したプラズモン集光器およびグレーティングの SEM 像を Fig.2-16 に示す。散乱体は幅 500nm 高さ約 300nm であり, ほぼ FDTD でシミュレーションを行なったモデルどおりの構造が作製された。グレーティングは入射光の垂直入射により SPP を励起するものであり, ピッチは λ_{SPP} に等しい。また, 作製する位置は集光器から $50\mu\text{m}$ 離れた箇所とした。これは, グレーティングに直接入射するレーザー光とプラズモン集光器部分を十分分離するためである。

作製したサンプルを, Fig.2-17 のような測定系で NOM 測定を行なった。SPP の励起はグレーティングへの垂直入射で行い, 集光器部分をファイバプローブで測定した。ファイバプローブは Au を 20nm の厚さでコーティングした, 非開口型のものである。SPP をプ

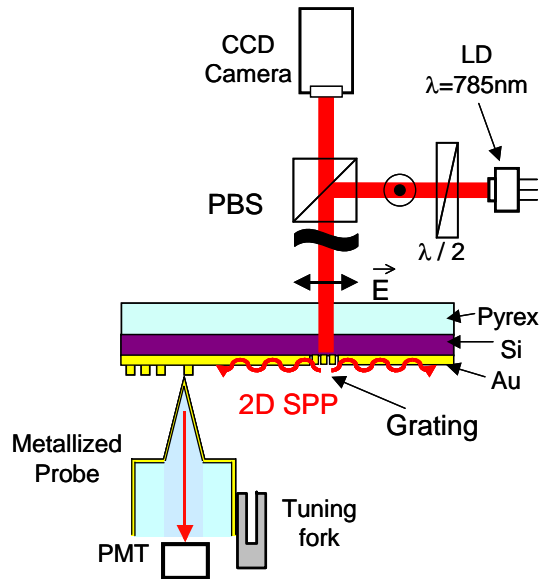


Fig.2-17 プラズモン集光器測定系

ローブが走査することで光として検出され、ファイバ中を伝搬し光電子増倍管(Photo Multiplier Tube : PMT)へと導かれる。SPP の強度の分布を観察することで、プラズモン集光器の集光特性を見積もった。

2.3.4 プラズモン集光器の評価

NOM による観察結果を Fig.2-18 a,b に示す。a はシアフォース制御による形状像であり、b はその位置に対応する SPP の強度分布である。a の明るいところが高い位置を示しており、b の明るいところは光の強い場所を示している。SPP が図の上方から進行し、散乱体により回折され集光点に向かって集中している様子が確認された。b の白い点線に示すような集光点を通る直線での断面曲線を取り、Fig.2-18 c の赤い実線で示す。断面曲線からも SPP の集中が明らかに示されており、集光のスポット径は半値全幅で 400nm となった。

Fig.2-18 c の黒い実線で示したのは、Fig.2-13 の散乱体直径 500nm の FDTD 計算結果を、グラフに表示されている幅 6 μm 領域での平均値で規格化したものである。見ての通り実験結果と非常に良い一致を示した。

2.3.5 プラズモン集光器考察

以上の結果から、作製したプラズモン集光器が事前の設計どおり機能することが確かめられた。FIB とスパッタリングを用いる作製手法により、プラズモン集光器は十分精度良く作製できる。またこのことから、FDTD 計算が SPP の振る舞いをよく表現でき、プラズモン集光器の設計に有効であることがわかった。

しかし集光点以外に目を配ると、FDTD 計算以上に式(2-6)における $n > 2$ の散乱体が SPP を殆ど防ぎ、反射してしまっている様子が分かる。これは、散乱体の形状が FDTD で用いた半球状よりも円筒型に近いいため、SPP を散乱する効果が大きかったものと考えられる。

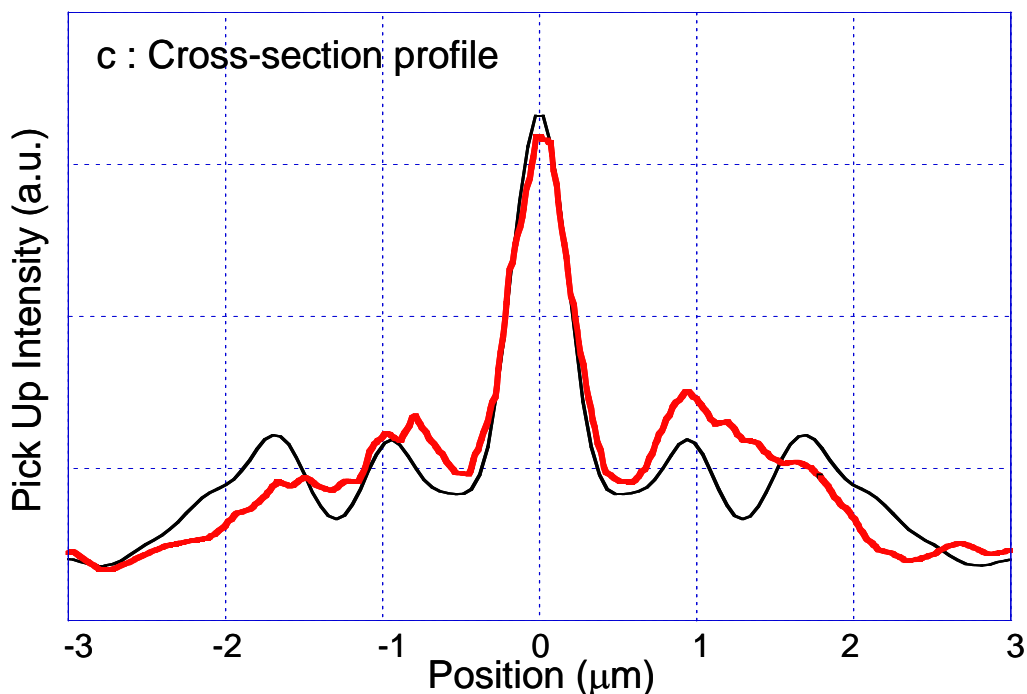
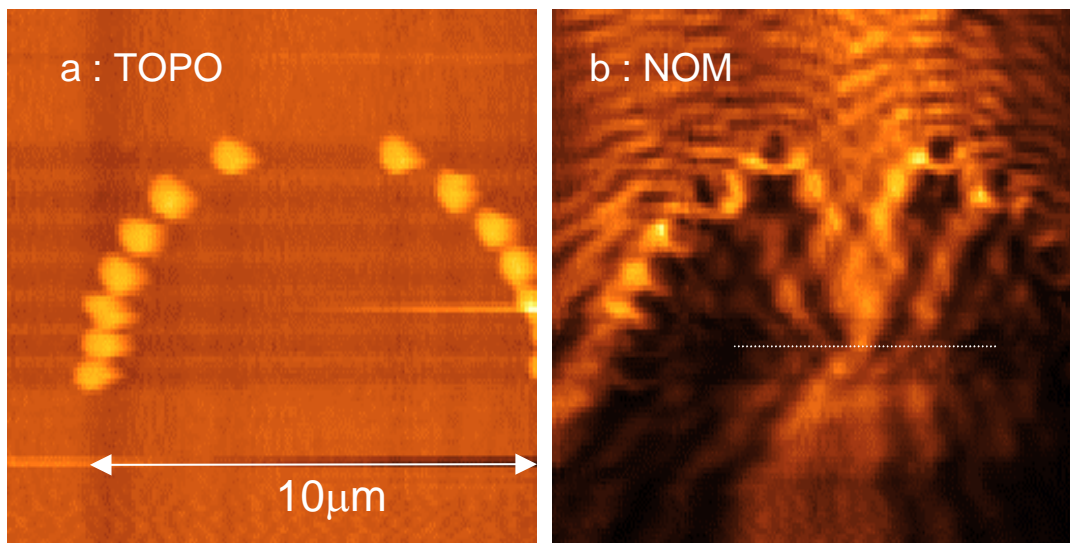


Fig2-18 プラズモン集光器 NOM 測定結果 a 形状像 b 近接場光分布像
c b 点線部断面プロファイル(赤実線)及び、FDTD 計算結果(黒実線)

このことから、横方向の散乱体を間引いたプラズモン集光器を設計した。具体的に、過密になる箇所を 1 つ飛ばしで設計し、 $n=0,1,3,5$ の 8 つの散乱体で構成した。Fig.2-19 に FDTD 計算結果を示す。Fig.2-12 と同じく a,b,c,d は散乱体の直径を 300-900nm まで振った計算結果であり、それぞれの断面プロファイルを図.2-20 に示す。大きい散乱体でのピーク強度が向上し、最大値を取る散乱体の直径は 700nm となった。スポット径は半値全幅で 400nm であったが、ピーク強度は Fig.2-13 の 500nm 場合よりも 1.4 倍程度高くなり、またサイドローブがさらに小さくなっていったため、以降の実験ではこちらの散乱体個数を減らした集光器を用いた。

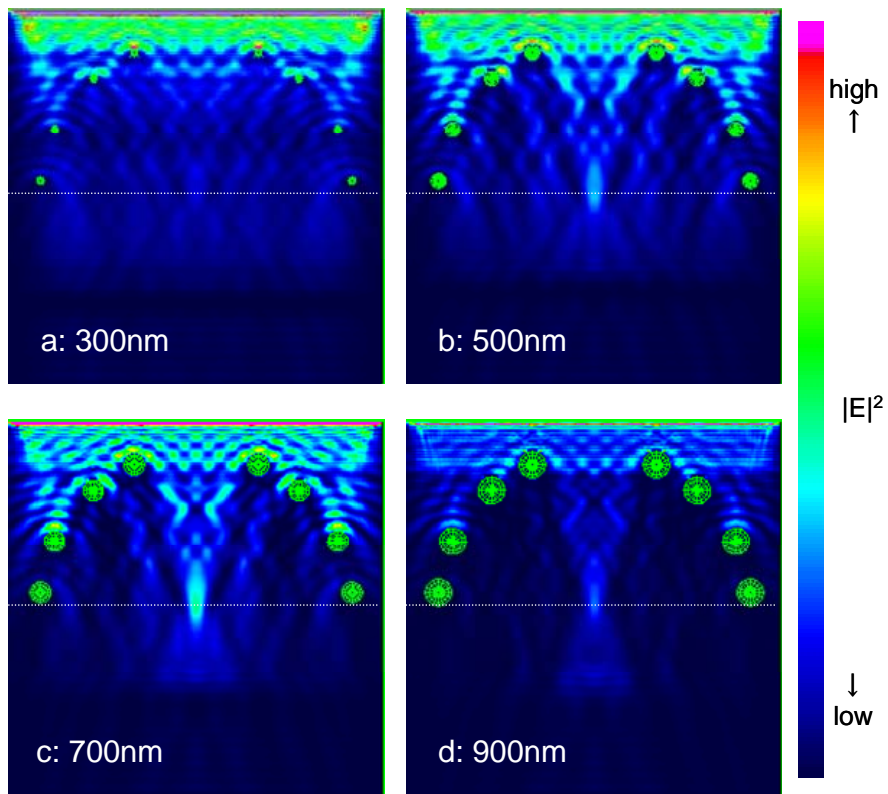


Fig.2-19 散乱体を間引いたプラズモン集光器の FDTD 計算結果

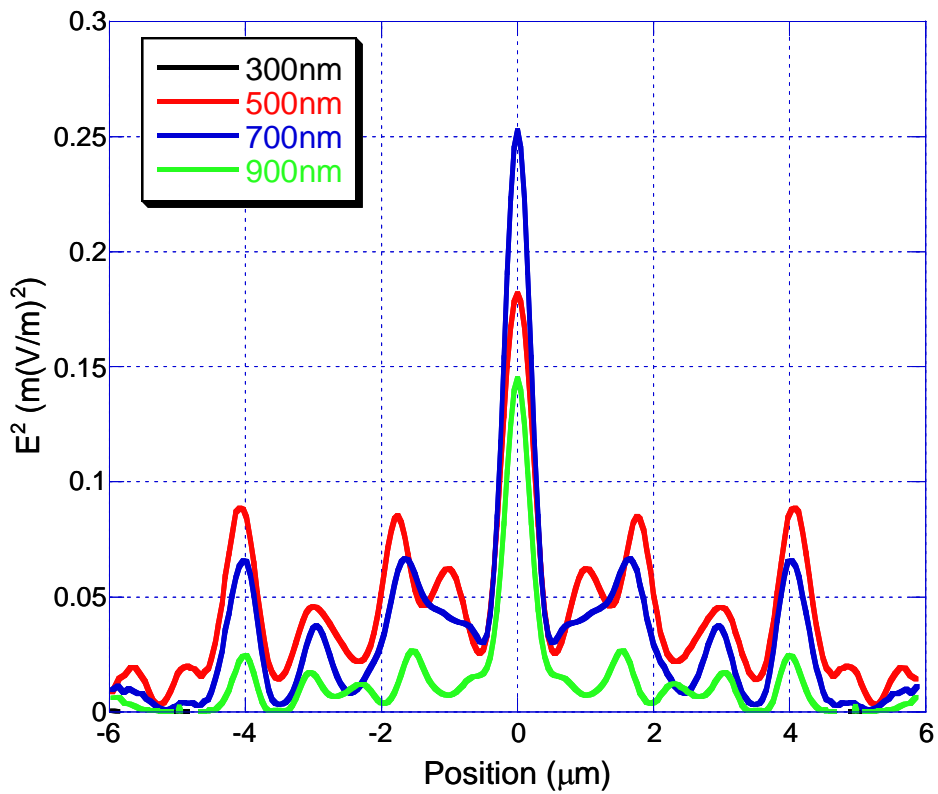


Fig.2-20 Fig.2-19 の白い点線部での断面プロファイル

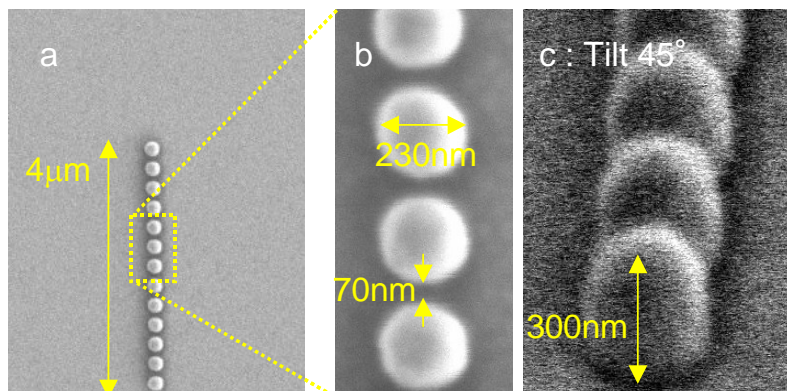


Fig.2-21 Au 膜上の Au ナノドットカップラー

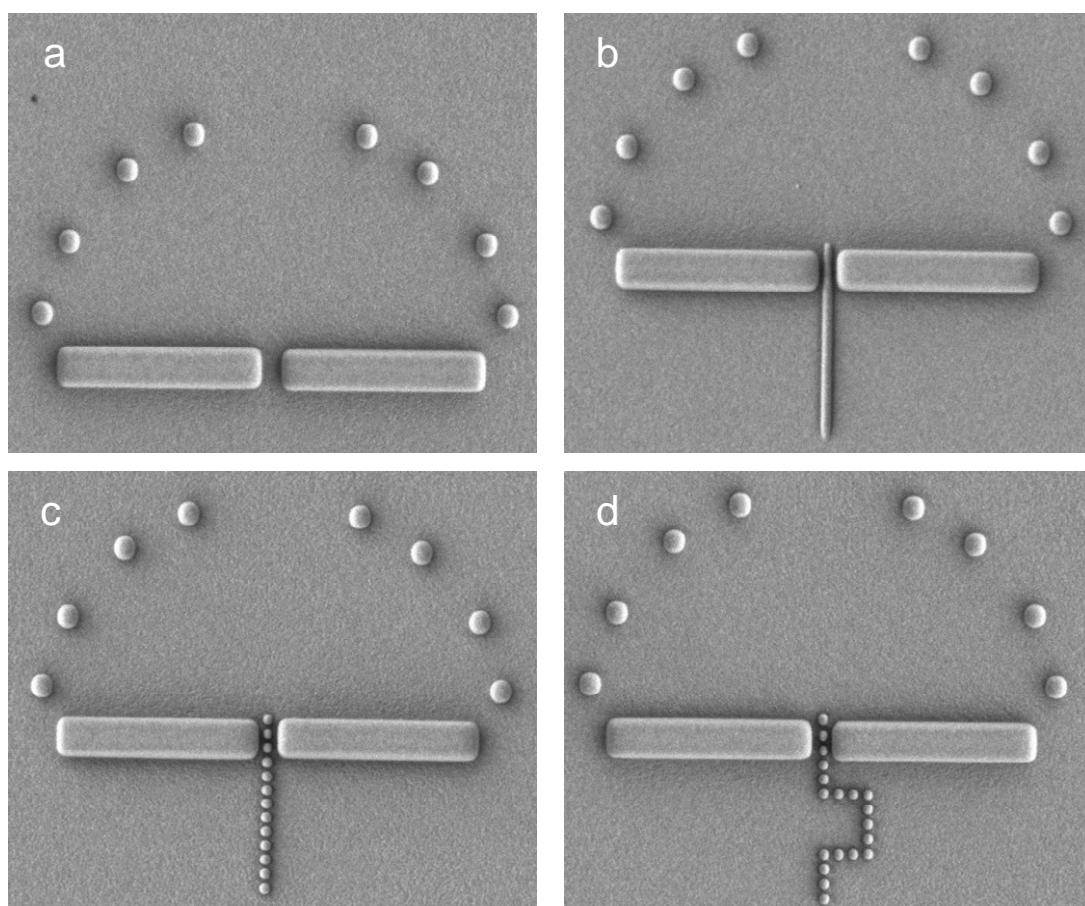


Fig.2-22 プラズモン型変換素子試料 SEM 像

- a 防波堤検証用集光器 b 金属細線導波路
 c ナノドットカップラー d 折れ曲がり型ナノドットカップラー

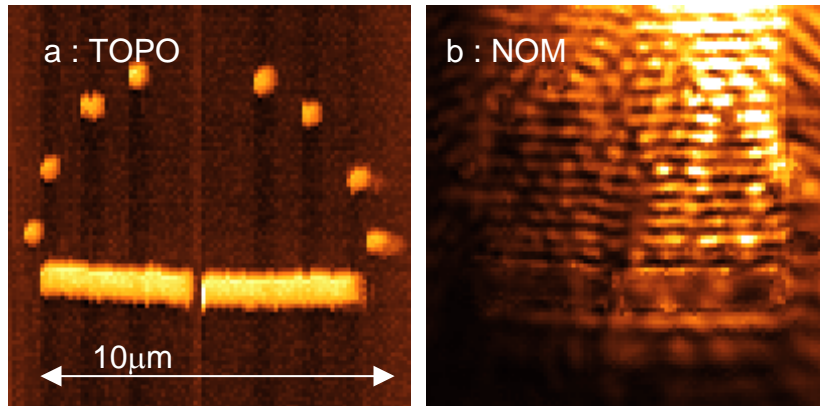


Fig.2-23 防波堤付プラズモン集光器の NOM 測定結果

2.3.6 ナノドットカップラーの評価

続いて、プラズモン集光器の散乱体と同様の作製プロセスで金属突起の列を作製し、Au 膜上ナノドットカップラーを作製した。Fig.2-21 にその SEM 像を示す。突起の直径は約 230nm で、高さを 300nm とアスペクト比を高くした。これは、実際に提案するナノドットカップラーが金属微粒子の列であるのに対して、この突起列は金属膜と接続しているため、通常の膜を伝わる SPP が背の低い突起を感じずに素通りしてしまう危険性を考慮してのことである。集光器の実験で十分 SPP の散乱体として動作した、高さ 300nm の突起を今回も利用した。

測定方法は、この突起の列を集光器の集光点を始点にして作製し、伝搬の様子を確認することにした。しかし Fig.2-18 b を見ても分かるように、この集光器は集光点の後ろ側にも回折した光が進んでいる。これではナノドットカップラーを測定しても、集光点の光を伝搬しているのか回り込む SPP が光伝送路の途中に当たっているのか区別出来ないと考えられる。そこで、この集光点以外への回折光を防ぐ防波堤を設けることにした。

本実験のために作製した試料を Fig.2-22 a, b, c, d に示す。a は集光器に防波堤を追加した。b はその防波堤の隙間から幅 230nm の直線状の突起を伸ばしたもので、c はナノドットカップラーを作製したものであり、d はナノドットカップラーを途中で折れ曲げたものである。集光器の幅は全て 10μm、b,c の光伝送路部分の長さは 4μm である。

これらの試料を、プラズモン集光器と同様の実験系で NOM 測定した。まず、防波堤のみ作製したの試料の測定結果を Fig.2-23 に示す。防波堤に垂直で反射する SPP が強いのか集光があまり確認できないが、集光点よりも後ろの部分は防波堤に対して垂直に進行してきた SPP が微弱に確認できるだけで、回折して斜め進行してきた SPP は見られない。この防波堤で期待通り導波路の横から入る SPP を遮断できるものと判断した。

次に、ナノドットカップラーの試料と細線導波路の試料を測定し、その比較をした。Fig.2-24 a にナノドットカップラーの、b に金属細線導波路の近接場光分布像を示す。表示しているのは、Fig.2-22 b, c 中の点線で囲った領域での近接場光分布像あり、図は左に 90°

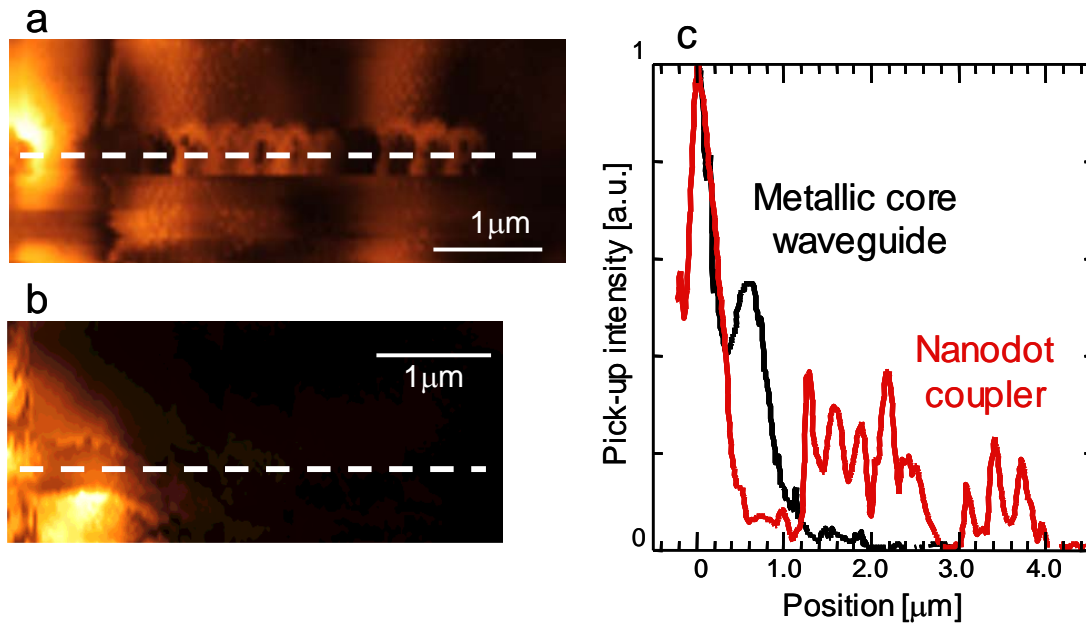


Fig.2-24 ナノドットカップラー(a)及び金属細線導波路(b)NOM 観察結果
c 破線部断面プロファイル

傾けてある(図の左側から SPP が進行してきている). a を見ると, ナノドットカップラーの各微粒子の周囲が明るくなり, エネルギー移動が起こっているように見える. 各伝送路の伝送効率を見積もるため, a, b の破線に沿って取った断面プロファイルを c に示す. 縦軸は集光点での強度で規格化した. 双方ともに導波路へ進入する段で大きな損失があるが, $1\mu\text{m}$ 以降先ではナノドットカップラーが効率よくエネルギーを伝送している様子が分かる. フィッティング曲線から伝搬長 l_t を推測すると, ナノドットカップラーは $l_t=4.0\mu\text{m}$ であるのに対し終端部分では $l_t=1.2\mu\text{m}$ となり, 実験的にナノドットカップラーが 3 倍強の光エネルギー伝送効率を持つことを示した.

最後に, 折れ曲がり型ナノドットカップラーの測定結果を Fig.2-25 に示す. 同様に, Fig.2-22 d 中の点線で囲った領域の光分布を示している. Fig.2-24 a のナノドットカップラーと同様に微粒子の周囲が明るく観測され, 曲がりくねった先にまで LSP が到達している様子が分かる. 破線のようにナノドットカップラーに沿って断面プロファイルを取り, 繋いだグラフを Fig.2-25 c に示す. A-D で示した曲がりの箇所での損失が見られず, 曲がった先でも変わらないエネルギー移動を示しているように見えた.

これは, Fig.2-26 a に示すように LSP のカップリングが電場の振動方向に抛らず起こることを意味している. 光が波動として伝達する一般的な導波路と違い, 微粒子内の LSP(分極)を介してエネルギー伝送を行なっていることで, 初めて現れる特性といえる. また, Fig.2-26 b は Fig.2-25 b を光強度の強い位置を高く, 立体的に示したもので, Fig.2-26 a に対応した像である. また, Fig.2-26 c に Fig.2-24 c で示した直線的なナノドットカップラーの断面プロファイルと Fig.2-25 c で示した折れ曲がり型ナノドットカップラーの断面プロ

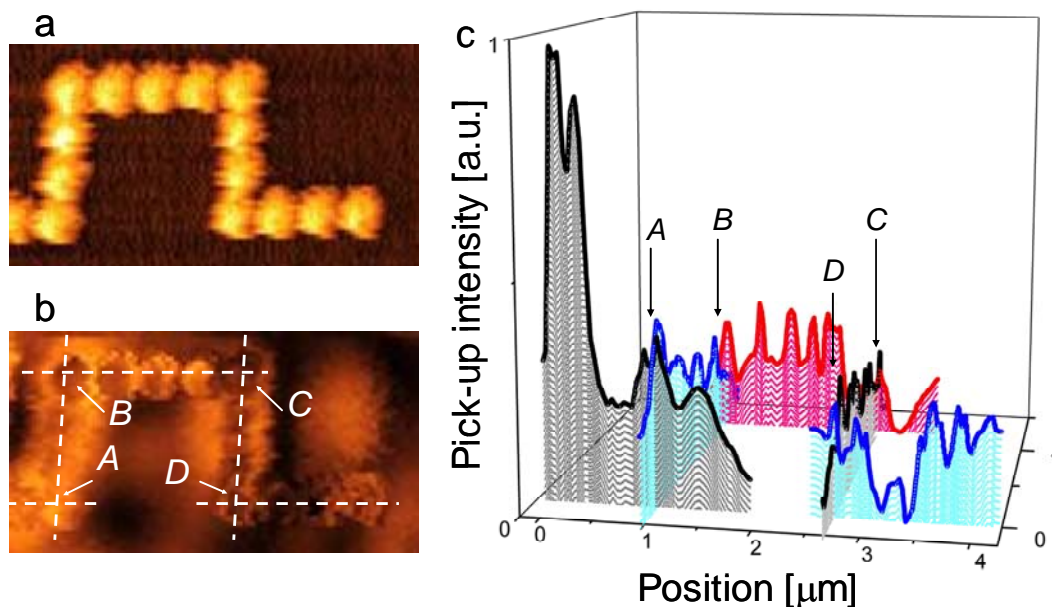


Fig.2-25 折れ曲がりナノドットカップラー-NOM 測定結果
 a 形状像 b 近接場光分布像 c bの破線に沿った断面プロファイル

ロファイルを直線的に繋げたグラフを合わせて示す。これまで見てきたように曲がり部分での損失がないこと、電場の振動方向に抛らないエネルギー移動を示すことから、直線的な配列と比べても遜色のないエネルギー移動を示していることがわかった。

2.3.7 まとめ・考察

以上、本節の結果をまとめる。プラズモン集光器の試作において、 $\lambda=785\text{nm}$ の光に対してAu膜上に直径 $10\mu\text{m}$ の集光器を作製し、幅 400nm の幅への集光に成功した。これは設計段階でのFDTD計算の結果と非常に良い一致を示しており、FIBによるプラズモン集光器の作製手法が非常に精度良く行なわれたことに加え、FDTD計算がプラズモン集光器の設計に有用であることも同時に示している。

ナノドットカップラーを備えた試作変換素子の性能に関しては、幅 230nm の微小突起を連ねたナノドットカップラーで伝送距離 $4\mu\text{m}$ と同じ幅の細線導波路の3倍以上高効率な伝送を示すことがわかり、また光エネルギーの幅も 250nm とほぼ微粒子の幅と同等であることが分かった。この構造により、金属ナノドットカップラーの試作が完成し、プラズモン集光器とナノドットカップラーが期待に機能し、伝搬光・近接場光の変換を果たすだろうことが見積もれた。

更にナノドットカップラー折り曲げた構造においても遜色ない光エネルギーの伝送を確認できた。これにより、予言されていた低曲げ損失の性能を実証することができた。

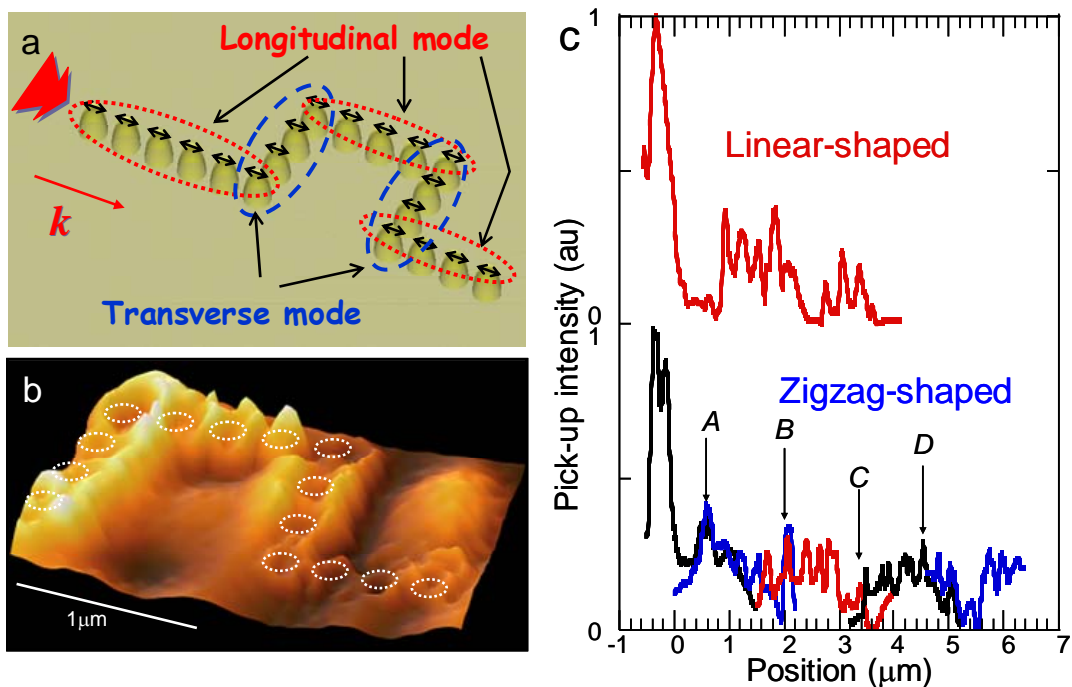


Fig.2-26 a 折れ曲がり型ナノドットカップラーのエネルギー移動模式図
 b Fig.2-25 b 立体表示 c 直線状と折れ曲がり型の量ナノドットカップラーの比較

2.4 共鳴光散乱とナノドットカップラー

2.3 節では集光器と、金属微粒子列の代用として金属微突起列の測定を行い第 4 章では一括的な金属微粒子の作製方法を試みたが、実際に金属微粒子の光散乱や微粒子列のエネルギー伝送の様子は測定出来ていない。第 4 章の試料では金属膜の上にあることから、実際に作製できた位置を特定出来ないことから測定に不向きであるので、本章では 3.5.2 小節での作製方法を元に NOM 測定の出来る試料を作製し、その測定を行った。

2.4.1 作製

実験は 2.3 節と同じく、 $\lambda=785\text{nm}$ のレーザー光と Au を用いたナノドットカップラーで行なった。共鳴光散乱の効果を正確に測定するため、Au 微粒子は前節と作製方法を変え、Au 膜と分離できるよう工夫した。作製法を以下と Fig.2-27 に示す。

- SiO_2 膜に Au を 50nm 厚でスパッタリングする (Fig.2-27 a)
- FIB により、カーボン微粒子を堆積する (b)
- FIB で堆積したカーボンと Au 膜を削り、カーボン堆積部直下に Au 微粒子を残す (c)

この方式であると基板に誘電体を用いることが可能であるため、後の実験のため ATR 法

による SPP の励起が可能である SiO_2 基板と 50nm 厚の Au 膜を採用した.

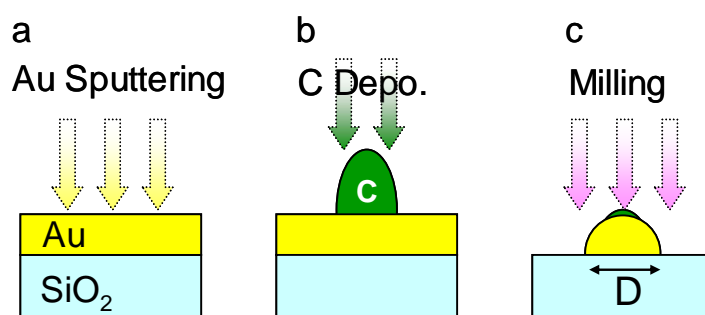


Fig.2-27 Au 微粒子作製手順

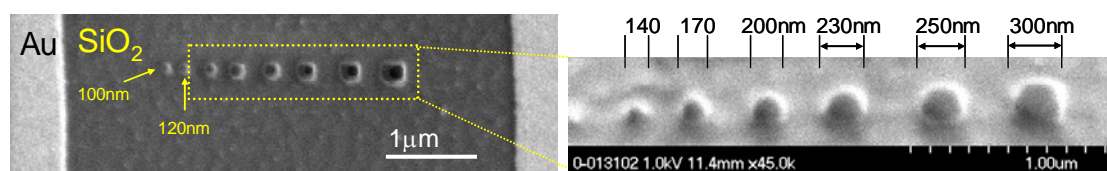


Fig.2-28 SiO_2 上の Au 微粒子群

作製した Au 微粒子の SEM 像を Fig.2-28 に示す. 微粒子はほぼ円筒~半球状であり, 高さは 50nm である. 直径は 100nm から 300nm までの 8 つ作製した. 各微粒子は互いに直径分以上離してあり, それぞれの発する近接場光がカップリングしないよう配慮した. これにより大きさの違う独立した微粒子を測定し, 実際のサイズ共鳴効果を測定する.

各微粒子の配置は, 入射光の条件を同一にするためレーザー光の入射方向に対し垂直になるように直線状に配置してある.

2.4.2 金属微粒子の測定

ATR 法での SPP を励起するための NOM 測定系を Fig.2-29 に示す. 第 3 章の測定系のレーザー光の入射方法を斜めにし, NOM 周りは変わり無い. 試料のガラス基板の上にはイマージョンオイル($n=1.5$)が塗られ, その上の 60° の正三角柱のプリズムと密着する.

今回の微粒子の測定では, SPP を励起し金属膜の端からの漏れ光を Au 微粒子に当てて各微粒子からの散乱光強度を測定した.

測定結果を Fig.2-30 a,b に示す. a が形状像で b が近接場光分布像であるが, Au 膜から漏れた光の干渉縞と考えられる明るい線の上にちょうど微粒子群があり, 各微粒子の位置で明るく散乱光が観測された. b の矢印を結ぶ直線でこの微粒子からの散乱光強度の断面プロファイルを取った(Fig.2-30 c). このグラフから, 直径 200nm まではサイズが大きくなるにつれ散乱光強度も高くなり, 直径 230nm の微粒子で大きく下がるような傾向が見られる.

この微粒子は前述のとおり高さが 50nm で均一になっているため、短軸直径が 50nm の

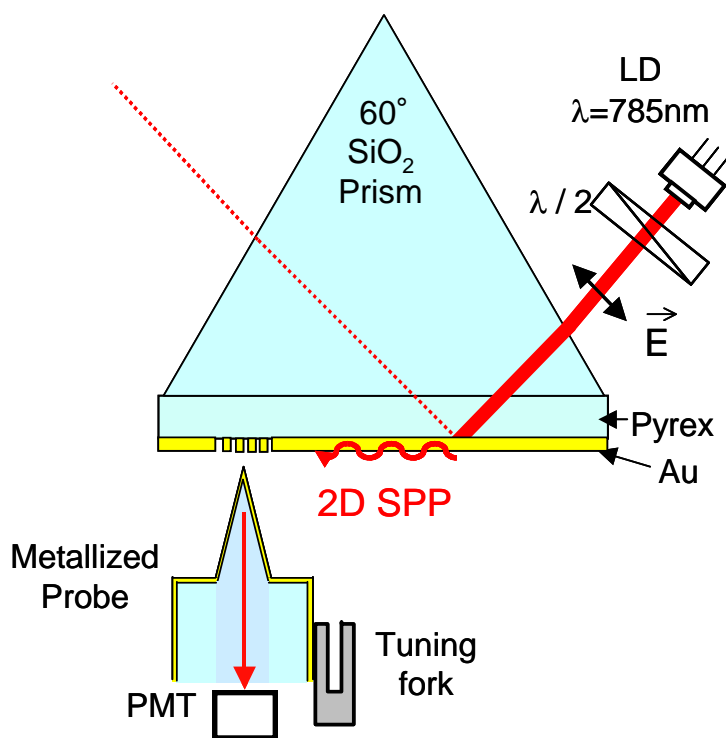


Fig.2-29 ATR 法 NOM 測定系実験系

Oblate な回転楕円体と近似することで 2.2.3 の計算と比較することができる. 式(2-4)(2-5) の Mie 散乱の近似式に Au の誘電率と $\lambda=785\text{nm}$, $2b=50\text{nm}$ の条件を代入し, 長軸直径 $2a$ に対する分極率 α を計算した. 検出した光強度と比較するため, α を 2 乗し微粒子の体積で割ると, Fig.2-31 の実線で示すようなグラフが得られる. 計算値では $2a=190\text{nm}$ の部分でピークを持つ, つまり共鳴サイズとなる事が分かる.

同じグラフに, 実験結果の各微粒子からの検出散乱光強度からバックグラウンドの光強度を差し引いた値を赤い点で示す. 実験結果は $2a=200\text{nm}$ の微粒子で一番強い散乱強度が見られ, 計算と良い一致を示している.

この実験により金属のサイズ共鳴効果を NOM で確認することができ, 高さ 50nm の Au 微粒子では, 直径 200nm のサイズで波長 785nm の光に共鳴することが分かった.

2.4.3 ナノドットカップラーの測定

前小節の実験を踏まえて, ナノドットカップラーによるエネルギー伝送を利用するにあたって金属のサイズ共鳴効果がどのように働くかを調べるべく, Au 微粒子列の測定を行った.

測定試料は前小節と同様の作製方法を用い, Fig.2-32 のような試料を作製した. 微粒子のサイズは, 左側から直径 150nm, 200nm, 250nm, 300nm である. 微粒子同士の間隔

は中心間距離 $S=2.4a$ とし、列の先頭と終端を金薄膜との境に置き、全てのナノドットカッ

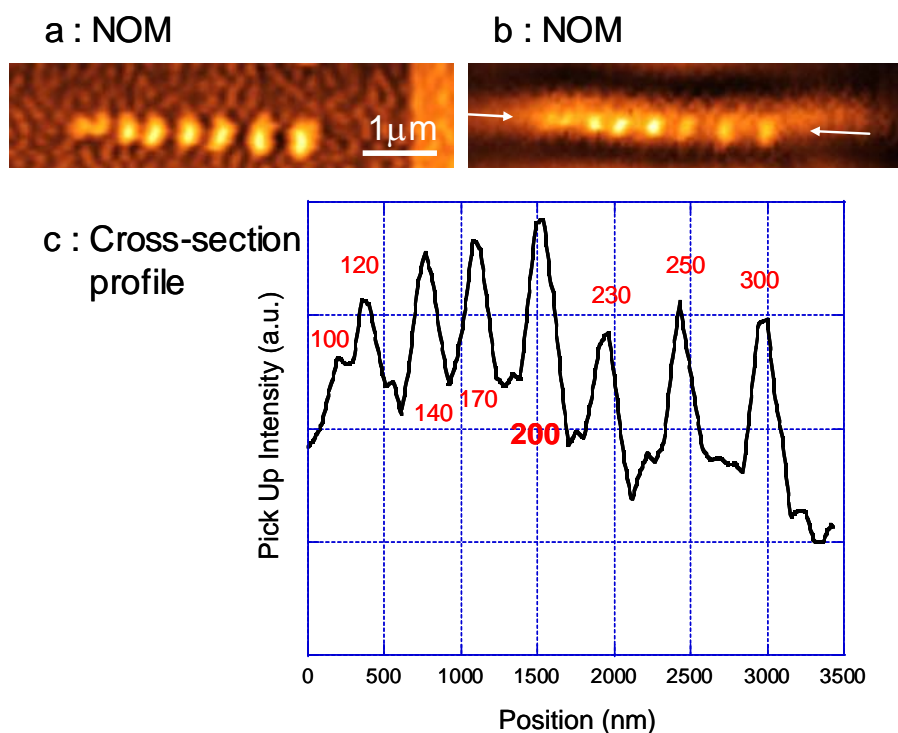


Fig.2-30 Au 微粒子 NOM 測定結果

a 形状像 b 近接場光分布像 c b の矢印で挟まれた箇所での断面プロファイル

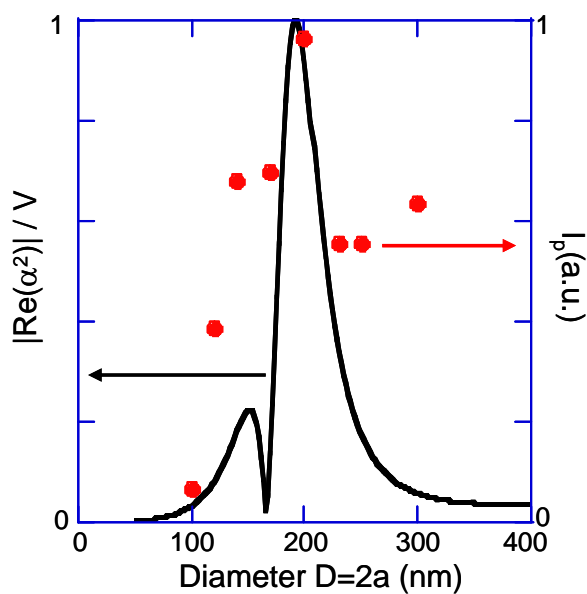


Fig.2-31 Au, 短軸直径 50nm, $\lambda=785\text{nm}$

散乱光強度の長軸直径依存性

プレーを同じ条件で測定できるようにした。因みに SiO_2 上の Au 微粒子は独立しているた

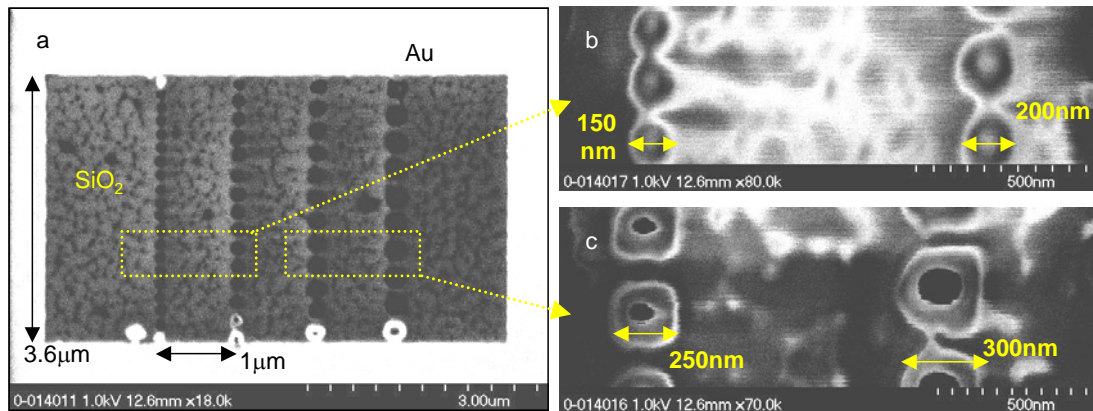


Fig.2-32 Au ナノドットカップラー

め、SEM 観察時にチャージアップしてしまい、暗く表示される。Fig.2-32 の SEM 像はその状態でも観察できるようにコントラストを高く表示してあるため、外側の Au 膜が真っ白に見えている。c の拡大図で微粒子の中心が黒くなっているのは、恐らく多少残留してしまったカーボンの影響かと考えられる。

この試料に ATR 法で SPP を励起し、端から微粒子列に入射して金属をコートしない裸のプローブで NOM 測定をした。測定結果を Fig.2-33 に示す。SPP は紙面上方から下方に向かって進行している。b を見ると、明らかに直径 200nm の微粒子の列の終端が明るくなっており、矢印で挟まれる終端での断面プロファイルを取ると、独立する微粒子の場合に似た分布が得られた。共鳴サイズにおいてナノドットカップラーの光エネルギー伝送効率がよりいっそう高くなることが分かった。

2.4.4 まとめ・考察

FIB により削りだす手法を用い、SiO₂ 基板上に Au 微粒子を作製した。独立する Au 微粒子の NOM 測定で、Au 微粒子の共鳴光散乱の効果を直接測定し、高さ 50nm 直径 200nm の Au 微粒子が $\lambda=785\text{nm}$ の光に共鳴することを確認した。この共鳴寸法の微粒子を連ねたナノドットカップラーにおいて他の寸法のものよりも高効率なエネルギー伝送が確認できたことから、ナノドットカップラーは共鳴寸法においてより伝送効率の高い光伝送路として機能することが確かめられた。

これは、既に Fig.2-33 の結果が示しているように、伝送路として幅が十分広ければ損失が減じるという従来の光・電気の伝送路とは異なる傾向を持っている。共鳴光散乱は微粒子の寸法だけでなく形状(アスペクト比)によっても変化するので、作製手法によっては高さ方向のパラメータを振ることで伝送したい波長にあわせたナノドットカップラーを形成できる可能性も持っている。

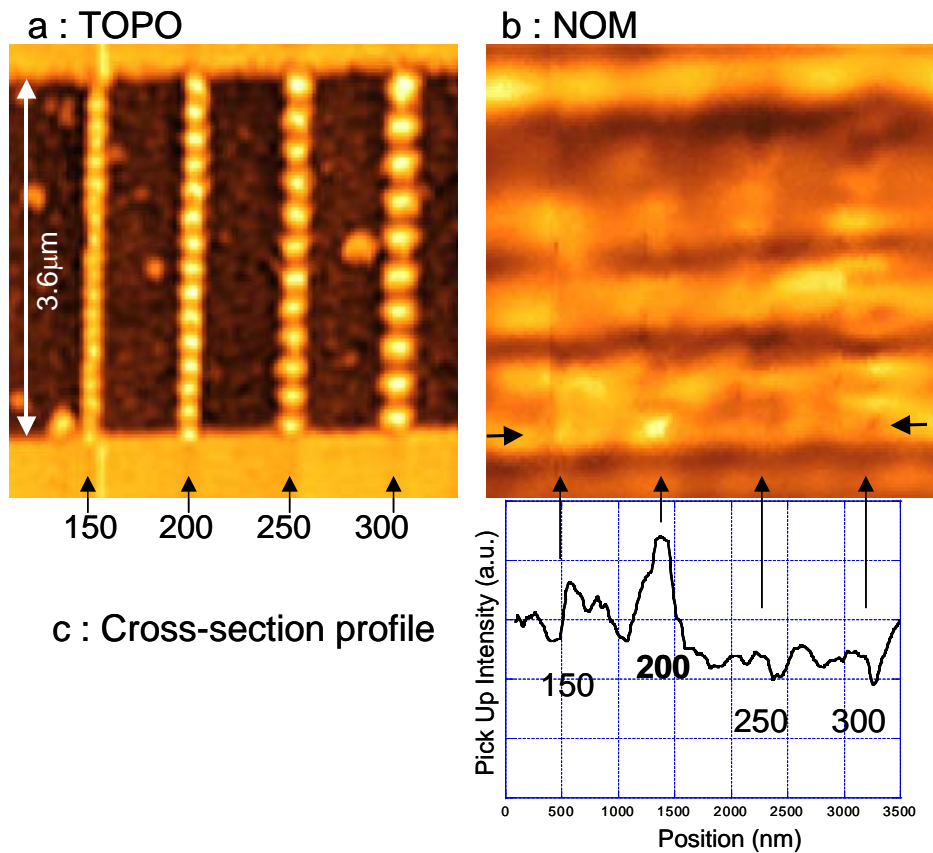


Fig. 2-33 Au ナノドットカップラー-NOM 測定結果 (ノンコートプローブ)

a 形状像 b 近接場光分布像 c b 矢印で取った断面プロファイル

この結果から容易に予想できることであるが、入射する波長を変えることで共鳴寸法が変わるので、ナノドットカップラーを固定して考えると、波長選択性の機能を持つといえそうである。これに関しては、次節で実験的に検証する。

また、Fig.2-33 b のナノドットカップラーの見え方は Fig.2-24 b,25 b と違って興味深い。この差が現れたのは、基板の違いによる漏れ光の影響もあるが、それ以上にコーティングの差が大きく現れているものと考えられる。前節での実験では、先端に薄い金属コートをしたファイバプローブを用いており、Au 微粒子同士の LSP がカップリングしている場を乱して信号を拾い上げていたものと考えられるが、Fig.2-33 b においてはコーティングを施さない裸のプローブを使っていた。これにより伝搬光も全て拾い上げてしまうため得られる S/N 比は下がってしまうが、プラズモン共鳴の効果を妨げないために行った。このようなプローブであると、ナノドットカップラーの近傍にあった場合でも LSP 同士のカップリングの方が Au 微粒子とプローブの SiO₂ 先端との分極振動の移動よりも遥かに強いため、伝送中の LSP はプローブではほとんど観測されず、末端部分で Au 膜に接続し電場が乱されながらも通常の SPP に変換されたその地点でのみピークが得られたものと考えられる。また、基板裏面からの漏れ光もナノドットカップラーを素通りしてプローブに届

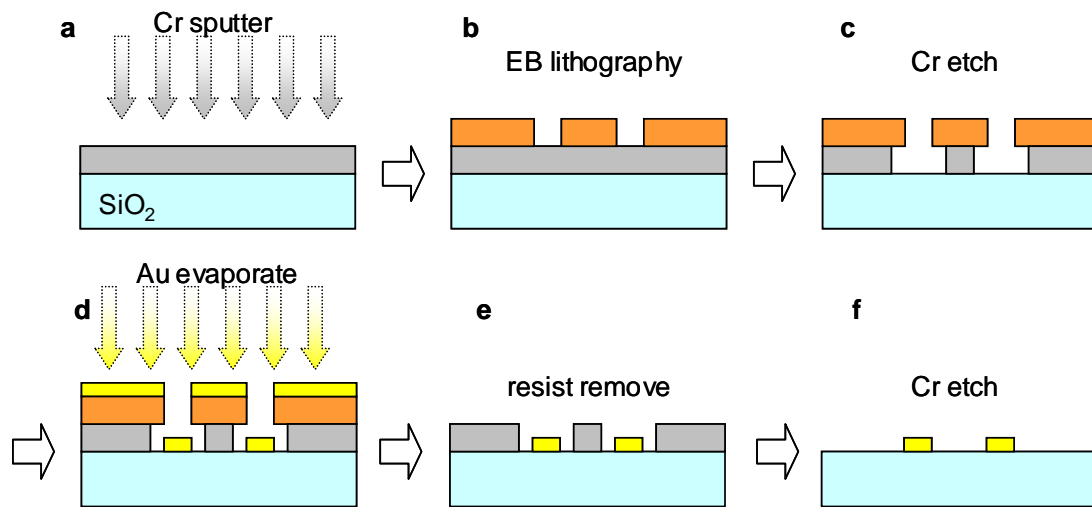


Fig.2-34 リフトオフ法による Au 微粒子の作製

いているように見える．これはコーティングを施さなかった故の空間分解能の悪さに加え，ナノドットカップラー自体が「外に光エネルギーを逃しにくい」＝「外の光エネルギーの影響を受けにくい」特性を持っているために，伝搬光の反射や吸収があまり起こっていないためとも考えられる．

2.5 波長依存性

前節の実験では，一定の波長を他種のナノドットカップラーに導入し，伝送効率の違いを確かめたが，共鳴周波数はサイズによって変わることから，あるナノドットカップラーに違う波長の SPP を導入することで波長選択性が現れるだろうことは想像に難くない．これを実際に確かめる実験を行った．また，前実験では終端が金属膜に接続されており，正確に伝送効率が判定できないという欠点があった．そのため，今回はより加工精度が高く加工範囲の広い電子ビーム(EB)を利用した．

2.5.1 作製

Au 微粒子およびナノドットカップラーの作製は，リフトオフ法により行った．作製手順は以下と Fig.2-34 の通りである．

1. SiO₂ 基板に Cr を 50nm 厚でスパッタリングする (Fig. 2-34 a)
2. EB レジスト ZEP-520A を 50nm 厚にスピンコートする
3. EB 描画を行い，現像する (b)
4. Cr のエッチング液に 30 秒ほど浸ける (c)
5. Au を 30nm 厚に真空蒸着する (d)

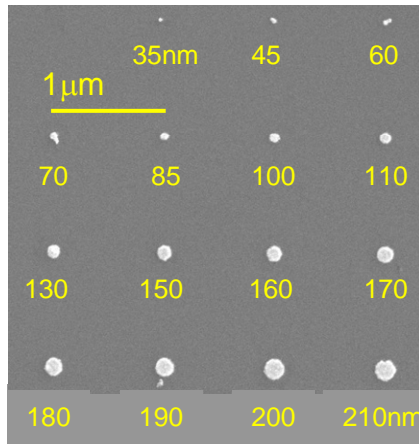


Fig.2-35 単独 Au 微粒子

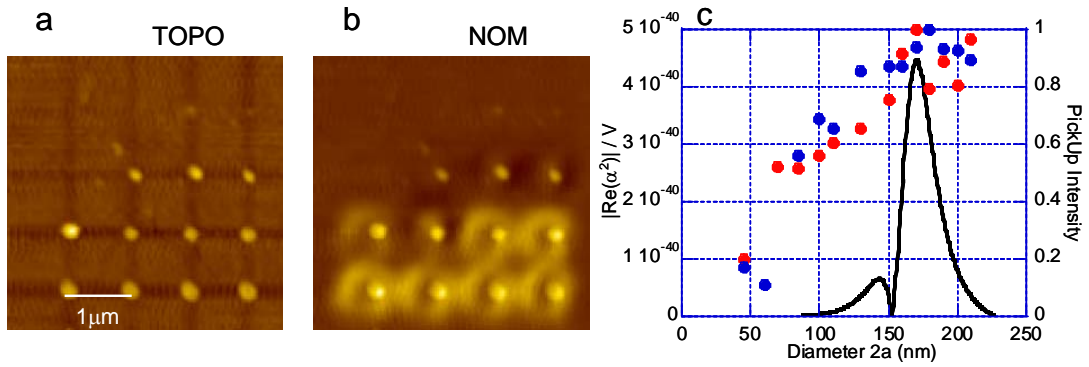


Fig.2-36 $\lambda=785\text{nm}$ 近接場光学顕微鏡測定結果 a 形状像 b 近接場光分布像
c 散乱光強度及び計算で得られた散乱断面積

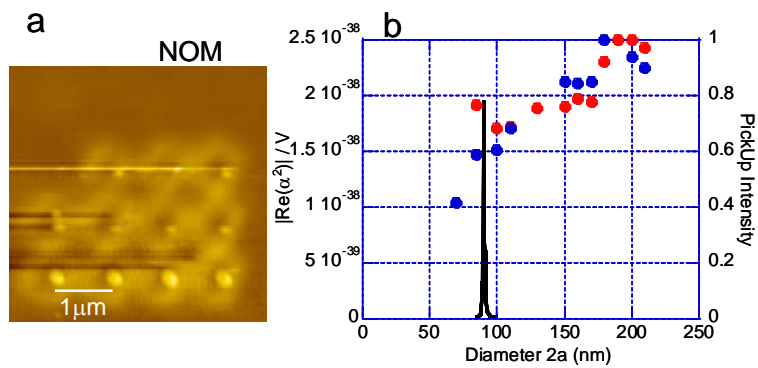


Fig.2-37 $\lambda=785\text{nm}$ 近接場光学顕微鏡測定結果 a 近接場光分布像
b 散乱光強度及び計算で得られた散乱断面積

6. EBレジストを剥離後, Crのエッチング グ液に浸ける (e,f)

ここで、Cr 膜は本来必要ではないが、基板が誘電体の SiO_2 であるため導通をとり、電子ビームによるチャージアップが起こらないよう配慮したことと、Fig.2-34 d に示すようなオーバーハングを作り、Au 堆積時に側壁に付着するなどの理由で微粒子が欠損するまたは高さが変動するということを防ぐためである。また、Au 膜の堆積に真空蒸着を用いているのは、垂直性がスパッタよりも高いためであり、これもリフトオフの精度を高める目的である。Au 膜厚を前回の 50nm から 30nm に変更した理由は、LSP の効果が顕著に現れると考えられる、より小さい微粒子での共鳴を目指したためである。

2.5.2 金属微粒子の測定

前節と同様に、まず使用する波長での共鳴光散乱を測定するため、単独のドットの測定を行った。上記の手順で作製した試料の SEM 像を Fig.2-35 に示す。ドットの直径はそれぞれ図中に示すとおり、35~210nm であり、隣の影響が無いようにドット同士を $1\mu\text{m}$ 離れた。

2.4.1 節の実験と違い横並びに全てのドットが並んでおらず、SPP の漏れ光で励起すると位置による入射光の不均一さが問題に成ると考えられたため、散乱光強度の測定には照射・集光モードの NOM を用いた。ファイバプローブは開口型(開口径 50nm)のものを用いた。 $\lambda=785, 633\text{nm}$ で測定を行った結果を Fig.2-36 a,b, Fig.2-37 a のに示す。Fig.2-36 a はプローブの制御により得られた表面形状像、b は光の分布像である。同じ試料を測っているため、Fig.2-37 は形状像を省き a に光の分布のみを載せた。作製プロセスで小さいドットは欠落することが多いため、直径 70nm 以下のドットでは殆どデータが取れなかった姿が見えなかった。また、 $\lambda=633\text{nm}$ では Au の SPP の閉じ込め効果が $\lambda=785\text{nm}$ よりも弱いため、若干コントラストが落ちる様子が分かる。

測定結果をグラフに示し、同時に式(2-4)での計算結果を併記した図を Fig.2-36, 37 c に示す。785, 633nm とともに右肩上がりのグラフとなっているが、これは照射・集光モードを用いているため、直径の大きい微粒子に照射した入射光が直接反射して来ているものと考えられる。直径に応じて増加する成分を無視すると、どちらも 1 点でピークを示す箇所があり、その直径を計算結果と見比べると非常に良い一致を示す。実験結果より、高さ 30nm の Au 微粒子は、直径 170nm で $\lambda=785\text{nm}$ が共鳴周波数であり、直径 90nm で $\lambda=633\text{nm}$ と共鳴関係にあることが確かめられた。

2.5.3 ナノドットカップラーの測定

続いて、EB とリフトオフにより Au ナノドットカップラーを作製し、伝送特性を比較する実験を行った。Fig.2-38 に作製したナノドットカップラーの SEM 像を示す。Au 微粒子の直径は $2a=70, 90, 130, 170\text{nm}$ であり、各微粒子間の中心間距離 $s=2.5a$ となっている。ナノドットカップラーごとの距離は $1.5\mu\text{m}$ で、長さは $50\mu\text{m}$ と期待される伝送距離に対して十分長く取った。図中上部の Au 膜に ATR 法で SPP を励起し、金属膜から $5\mu\text{m}$ 程度離

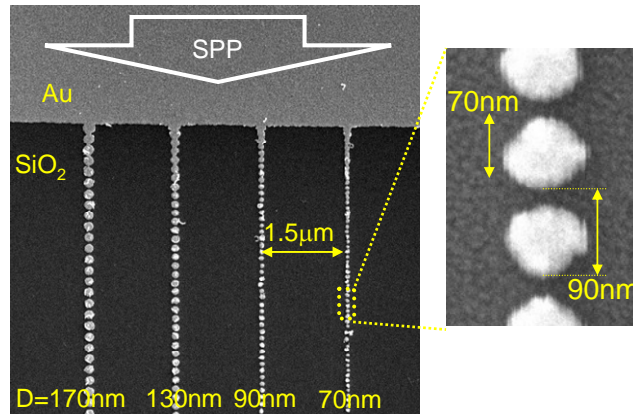


Fig.2-38 Au ナノドットカップラー群 SEM 像

れた位置で集光モードの NOM による測定を行った。

$\lambda=785\text{nm}$ での測定結果を Fig.2-39 に示す. a は形状像, b が光の分布を示している. ファイバプローブで検出できる光強度は弱く, バックグラウンドの漏れ光と比べてうっすらと光っているように見えるだけであった. c にナノドットカップラーの真上の位置に沿って取った光強度の断面プロファイルから, バックグラウンドを差し引いたグラフを示す. 遠方において, $2a=170$ の微粒子を連ねたナノドットカップラーが高い光強度を示していることから, やはり共鳴寸法の微粒子でナノドットカップラーの高効率化が裏付けられたと言える.

続いて, $\lambda=633\text{nm}$ での測定結果を Fig.2-40 に示す. 同様に, a は形状像, b は光の分布, c はナノドットカップラーに沿って取った断面プロファイルである. こちらのサンプルでは 70nm の微粒子列が破損していたため, 測定対象に入っていない. 単独の微粒子の測定と同様にコントラストが付きにくい, Fig.2-40 c を見ると, 785nm の測定で高効率な伝送を示した $2a=170$ のナノドットカップラーは光強度がさほど高くなく, $2a=90$ のナノドットカップラーが遠方で高い光強度を示すことがわかった.

2.5.4 まとめ・考察

以上の結果から, 前節での考察の通り作製したナノドットカップラーが波長選択性の機能を持つということも $\lambda=785\text{nm}$ と $\lambda=633\text{nm}$ の光を導入した際の双方において実験的に示された.

また, Au 微粒子高さ $50\text{nm}\rightarrow 30\text{nm}$ と変えることで前節と同じ $\lambda=785\text{nm}$ の光に対して, 幅 $200\text{nm}\rightarrow 170\text{nm}$ と共鳴の寸法を 30nm 小さくすることが出来た.

本節の実験においては, 伝送効率を定量的に評価することも視野に入れ, ナノドットカップラーの終点が十分遠い長距離のナノドットカップラーを作製したが, 光エネルギーを伝送中のナノドットカップラーの LSP は殆ど計測されず, 伝搬長を測定することは出来なかった. ナノドットカップラーの伝送特性を評価するためには, 伝送路の先に負荷を設置し, そこでの光の場を観察して評価するのが妥当であると考えられる. その負荷として最

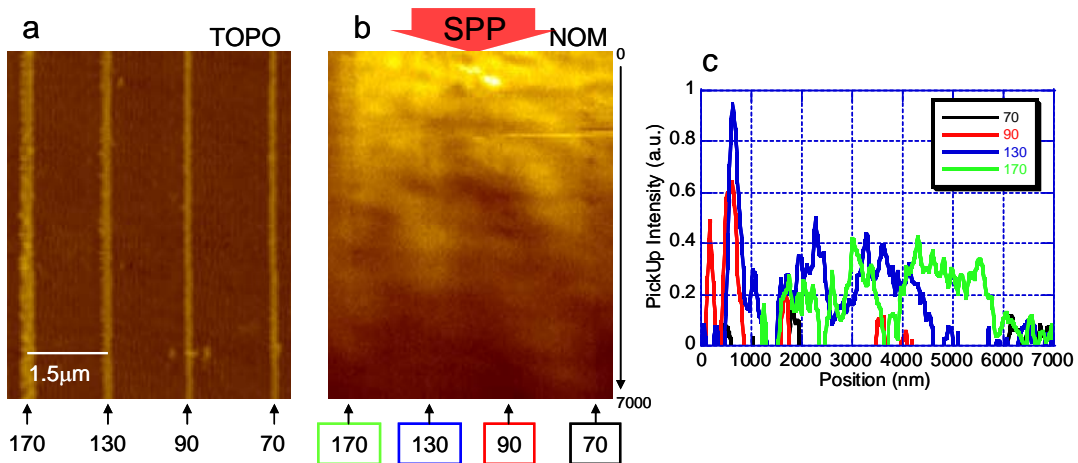


Fig.2-39 $\lambda=785\text{nm}$ ナノドットカップラーNOM 測定結果

a 形状像 b 近接場光分布像 c bの微粒子列上の断面プロファイル

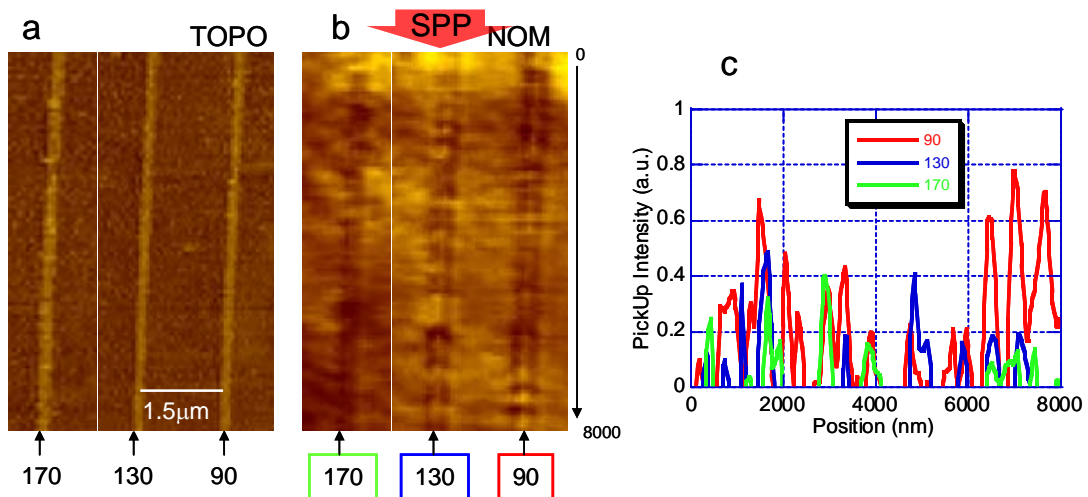


Fig.2-40 $\lambda=633\text{nm}$ ナノドットカップラーNOM 測定結果

a 形状像 b 近接場光分布像 c bの微粒子列上の断面プロファイル

適なのは、やはりナノフォトニックデバイス を構成する半導体量子ドットであろうと考えられる。

2.6 まとめ・展望

以上、繰り返しになるが本章の実験結果をまとめる。

- プラズモン集光器により $\lambda=785\text{nm}$ のSPPを400nm幅へ集中した
- 幅230nmのナノドットカップラーが伝搬長 $l_c=4\mu\text{m}$ の伝送特性を示し、金属細線の

$l_t=1.2\text{nm}$ の 3 倍以上の伝送特性であった

- 90° 折り曲げたナノドットカップラーを評価することで、曲げ損失が無いことと光エネルギー伝送特性が電場の振動方向に依存しないことを確かめた
- 共鳴寸法を持つ高さ 50nm 幅 200nm の Au 微粒子を連ねたナノドットカップラーにおいてもっとも効率の高い光伝送を確認した
- 同じ効果により、半導体ナノドットカップラーが波長選択性の機能を持つことを実証した

また本章の実験により、SPP と LSP を利用するプラズモン型伝搬光・近接場光変換素子の試作品が作製され、動作が評価されたことからこの変換素子を完成させることが出来たといえる。

しかし、試作に用いた幅 230nm の Au 微粒子からなるナノドットカップラーは 1.2 節で述べた幅 100nm 以下という目標を満たしておらず、2.5.3 小節で測定した $\lambda=633\text{nm}$ に対する幅 90nm のナノドットカップラーは伝送特性を評価することが出来なかった。真にこの変換素子目標値の達成を確認するには、やはり 2.5.4 小節で述べたとおり半導体量子ドットやナノフォトニックデバイスを負荷として接続し、その発光/動作を確認するべきである。

またプラズモン集光器に関して、Fig.2-18 b を見ると、散乱体による SPP 反射が大きく散乱体の光源側に強い定在波が立っていることが分かる。計算どおりの集光が行われているものの、散乱体が SPP を反射する分の損失が少なからず存在している。この問題から、逆に散乱体により反射された SPP を集光するような集光器を設計すれば、より高い集光効率が実現できるのではないかと考えられる。そのような集光器に関しても FDTD 計算で設計は可能であろうと考えられるので、今後のプラズモン集光器の研究では集光器の基本的な設計を見直すところから始めるべきである。

最後に、この変換素子の有効性を見積もるため、ナノフォトニックデバイスとの結合を想定した試算を行ったので、これを以下に示す。

現在、当研究室で開発が進められている ZnO の量子井戸を用いたナノフォトニックデバイスのために、プラズモン型の伝搬光・近接場光変換素子を設計する。まず必要な励起波長は、約 $\lambda_0=360\text{nm}$ である。金属には Ag が妥当であり、その際の屈折率は $\epsilon_m = (0.200 - 1.67i)^2$ であり、 $\epsilon_m + \epsilon_d = -1.75 - 0.668i < 0$ となり、SPP の励起は十分可能である。ナノドットカップラーに用いる Ag 微粒子の形状を真球とすると、共鳴寸法は直径 60nm となる。この条件で FDTD 計算からナノドットカップラーの伝搬長を求めると、 $l_t=780\text{nm}$ となり波長の倍程度の伝搬長が見込まれた。この結果からプラズモン型の伝搬光・近接場光変換素子により、ナノフォトニックデバイスの入力端子が実現可能であると考えられる。

第3章 半導体ナノドットカップラー

3.1 概要

3.1.1 半導体ナノドットカップラーとは

前章で扱ったプラズモン型伝搬光・近接場光変換素子は，伝搬光から直接近接場領域への光の集中と伝送が可能であるものの，幾つかの問題点を抱えている．

- ・ 金属を利用することで，損失が存在する
- ・ 最適効率のナノドットカップラーを設計すると，デバイスの動作波長によって伝送路幅が決められてしまい，それによってデバイスの大きな幅になってしまう可能性がある
- ・ プラズモン増強の高い材料が無い波長帯では伝送効率が低下する

半導体ナノドットカップラーは，共鳴エネルギー準位を持つ寸法の半導体量子ドットを等間隔に直線的に連ねたものであり，形状としては金属のナノドットカップラーとほぼ同等であるが，ナノフォトニックデバイスと同様の原理で動作するため，本質的に全く異なるものである．その動作原理に関しては，半導体量子ドット間の近接場光エネルギー移動の原理を述べた後，代表的なナノフォトニックデバイスの説明を行い，その後3.1.5において述べる．

3.1.2 動作原理

半導体ナノドットカップラー及びナノフォトニックデバイスの動作原理である，励起子束縛エネルギーの近接場光を介した移動についてその原理を述べる．

まず，Fig.3-1にあるように量子ドットの励起子の束縛準位を考える．量子ドット(QD)の大きさにより準位は異なり，図中では上下を励起し閉じ込め準位の高さとしている．今，QD1が励起され励起子が生まれると，それは即ちドット内に分極が生まれることになり，QD1の周辺に近接場光が誘起される．その影響範囲内に同一サイズのQD2が存在する時，近接場光の影響によりQD2に分極が誘起され，即ち励起子が生まれあかかもQD1からQD2へ励起子エネルギーが移動したかのように見える．これが近接場光エネルギー移動であり，これは言い換えると励起子が励起子ポラリトンとし

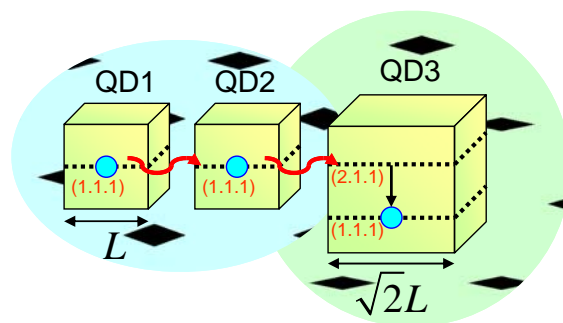


Fig.3-1 量子ドット間の近接場光相互作用による励起子エネルギー移動

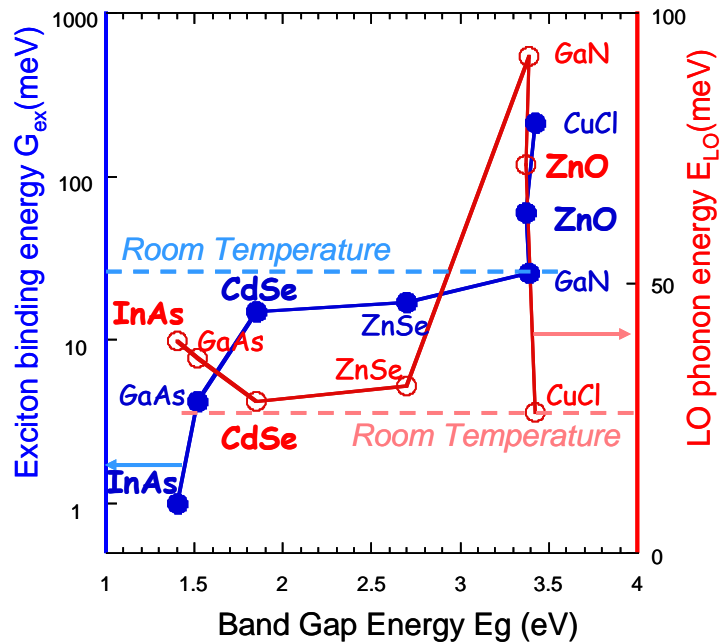


Fig.3-2 量子ドット材料候補のエネルギー

て量子ドット間をトンネリングしたとも言える。勿論，QD2 に移った励起子は再び QD1 への移動をおこす。

更に，QD2 の隣に寸法比が $\sqrt{2}$ 倍の QD3 が存在したとする。ドットサイズが違うため励起子の規定エネルギー準位が異なり，その準位間のエネルギー移動は出来ないが，量子数が 2 となる励起子の第 2 準位(2,1,1)は QD2 の第 1 準位(1,1,1)と同じレベルとなり，同様のエネルギー移動を起こすことが出来る。QD2 から QD3 の(2,1,1)へ移った励起子は，QD3 において直ちに(1,1,1)へと緩和する。これにより，QD3 から QD2 への移動は起こらない。以上が近接場光エネルギー移動の基本である。一般に励起子の発光寿命は量子ドット間のエネルギー移動時間よりも長く，エネルギー移動時間はドット内の励起サブレベル間の緩和時間よりも長くなる。

3.1.3 材料

この原理でデバイスを動作させるためには励起子閉じ込め準位の量子化が起これば良いが，実際に実用的なデバイスとするためには室温で動作させることが最低条件であると考えられる。そのため，

- ・ 励起子が生成されるために励起子結合エネルギーが，
- ・ 閉じ込め準位の分離のために LO フォノンエネルギーが，

それぞれ室温(約 26meV)以上であることが望まれる。1 つ目の条件は即ち室温での発光条件であるから，主に発光素子として使われる材料から選ぶ必要がある。

Fig.3-2 に候補として挙げられる代表的な半導体材料の励起子結合エネルギーと LO フォノンエネルギーの分離を示す。これらはいずれもバルクの状態で室温程度やそれ以上の分

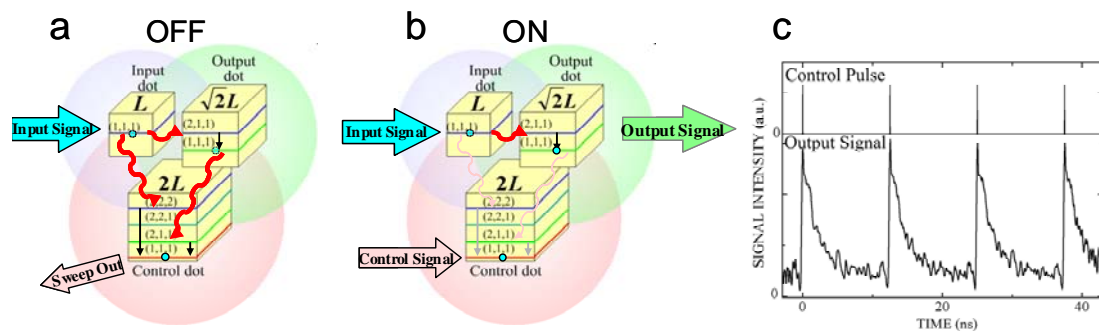


Fig.3-3 ナノフォトニック AND ゲートの動作原理
a OFF 状態概略図 b ON 状態概略図 c 動作確認実験結果

離を持っており、量子サイズ効果によりこの分離は更に広がる。

バルクの状態でも ZnO, CdSe, GaN 等は有望な材料であることが分かる。InAs はエキシトンの結合エネルギーが室温に満たないが、量子サイズ効果と GaAs バリアへの閉じ込めにより使用できるものと考えられる。しかし、既にナノフォトニックデバイスの動作が確認されている CuCl は LO フォノンエネルギーが足りないために室温では動作させることが出来ず、また化学的にも不安定であるためにナノフォトニック集積回路およびナノドットカップラーの材料としては不適當である。

3.1.4 ナノフォトニックデバイス

以上の現象を利用した、ナノフォトニックデバイスの動作について述べる。序論で述べたとおり、ナノフォトニックデバイスは上記原理を利用して論理演算を可能にするものであり、ナノサイズで全光動作する論理回路であるため、超低消費電力の CPU の実現の可能性や、光交換機の回折限界以下への微小化などの応用が考えられている。

以下にデバイスの例を 3 つ挙げ、その動作を説明する。

・AND ゲート (ナノフォトニックスイッチ)

一辺の長さの寸法が $L:\sqrt{2}L:2L$ である、3 つの量子ドットを近接して配置する。寸法 L のドットを入力 A、 $2L$ のドットを入力 B として、 $\sqrt{2}L$ のドットが出力 C の端子とする。今、入力が片方みの場合を考えると、まず B のみに信号(励起できるだけのエネルギーを持った光)が入った場合は、当然 C のドットへの励起子の移動は起こり得ず出力は 0 である。A のドットのみに入力が来た場合(Fig.3-3a)は、B,C ともに移動が起こりえるが、C に移動した際もさらにそこから B への移動が起こり易いため、C からの発光は押さえられ出力は 0 である。しかし、A,B 双方に入力があった場合(Fig.3-3b)は、B の励起子の規定準位は入力信号光によって埋められ、A,C からの移動は起こりにくくなる。このため、C からの発

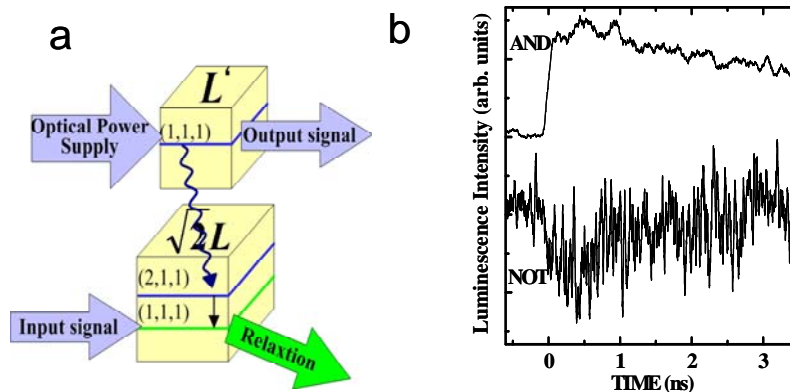


Fig.3-4 ナノフォトニック NOT ゲートの動作原理

a 入力 1 状態概略図 b 動作確認実験結果

光強度が高くなり、出力を 1 として判別することが出来る。これにより、A,B の AND ゲートが出来上がる。

これは、見方を変えて A に常に連続的に入力があるものと考え、B にパルス入力を与えることで C からの出力を制御できるデバイスと見ると、ナノフォトニックスイッチと呼ぶことも可能である。このスイッチ動作は既に CuCl の量子ドット群により実験的に確認されている。[15]

・NOT ゲート

寸法が L' と $\sqrt{2}L$ である、 $L' < L$ と共鳴から少しずれた 1 対の量子ドットを考える。今、 L のドットに入力が入っているが、 $\sqrt{2}L$ は共鳴準位からずれているためにエネルギー移動は起こらず、通常の L のドットからの発光が起こる(Fig.3-4a)。しかし $\sqrt{2}L$ のドットに入力を与え、第 1 準位に励起子が存在させることで第 2 準位をわずかに上げることが出来る。すると、 $(2,1,1)$ を L との共鳴状態に押し上げることが出来る。これにより、 L の励起子が $\sqrt{2}L$ のドットに移動して緩和が起こる過程が発生し、 L の発光強度が下がる(Fig.3-4 b)。

これは出力に適切な閾値を設定することで、 $\sqrt{2}L$ への入力の逆の信号が L から出力される、NOT ゲートとして動作する。この動作も AND ゲートと同様に CuCl のドット対によって実験的に確認されており[16]、以上によりナノフォトニックデバイスによる論理演算の完備系が構築可能であることを示している。

・ナノフォトニックファウンテン

Fig.3-5 のように寸法 $2L$ の量子ドットの周囲を、共鳴準位を持つ寸法 $\sqrt{2}L$ のドットで取り囲み、更にそれを L のドットで囲み……と幾重にも重ねた構造がナノフォトニックファウンテンである。外周のドットが励起されると、その励起エネルギーは中心に移動して行き、最終的に中心のドットに励起エネルギーが集められ、あたかもファウンテン(噴水)のように強い発光を示す。これは、いわばナノフォトニック集積回路内の集光器として作用す

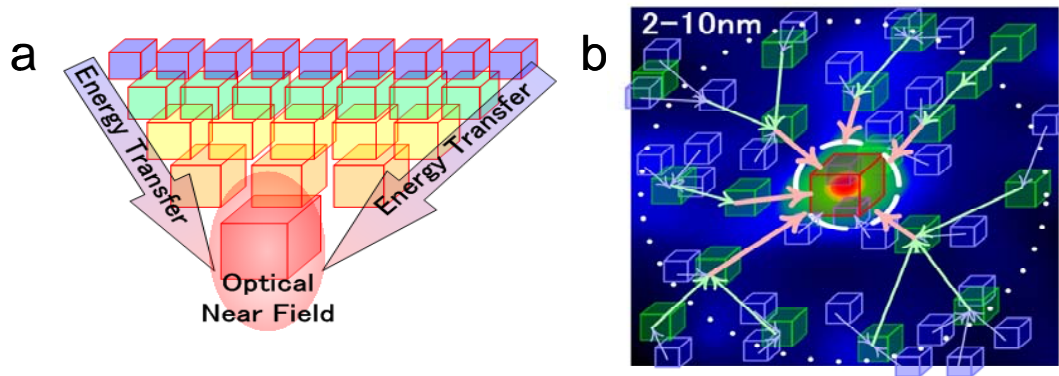


Fig.3-5 ナノフォトニックファウンテン

a 模式図 b 動作確認実験

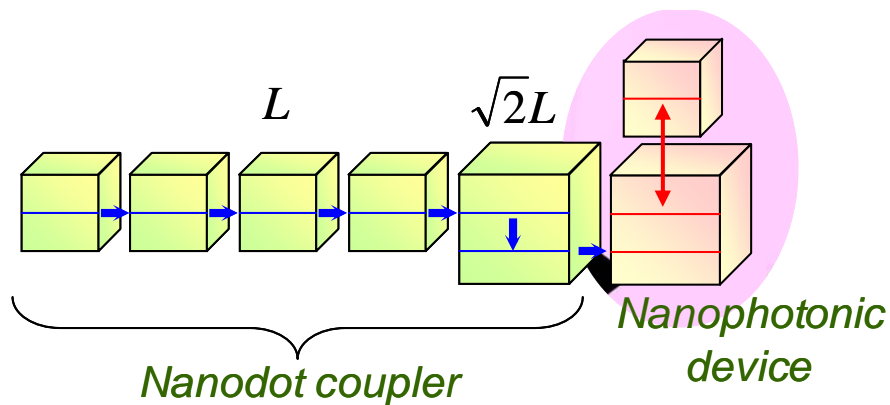


Fig.3-6 半導体ナノドットカップラー概略図

ることが期待される。このデバイスも文献[17]内で既に動作が確認がされている。

3.1.5 半導体ナノドットカップラー

半導体ナノドットカップラーは、前述したように半導体量子ドットの列であり、直線的に延びるナノフォトニックデバイスであるとも考えられる。基本構造は Fig.3-6 のような寸法 L のドットを直線状に並べ、 $\sqrt{2}L$ のドットをその片端に備えたものを 1 単位とする。 $\sqrt{2}L$ のドットが出力端子となり、逆側の端(に限る必要は無いが)に入力信号が入ると、励起子のエネルギー移動は量子ドットを伝わっていき、ナノドットカップラー全体に存在する可能性を持つ。これは、量子ドットの列全体に近接場光が発生している状態と言うこともできる。

しかし、ここで $\sqrt{2}L$ のドットが一端にあることで、そのドットに移った励起子エネルギーは緩和が起こり逆側に戻ることはない。これにより、一方向的なエネルギーの流れが発生する。

この原理により、光エネルギーを伝送するものが半導体ナノドットカップラーである。金属のナノドットカップラーと比較した場合、以下のようなアドバンテージが挙げられる。

- $\sqrt{2L}$ ドット内での緩和のため、後段に接続されたナノフォトニックデバイスの状態が前段に影響することを防ぐことが可能である。
- 原理的にエネルギーの損失が $\sqrt{2L}$ のドット内での緩和しかないため、非常に低損失である
- ナノフォトニックデバイスと同様の原理で動作するため、デバイスとの結合性が良い

これらの原理から、半導体ナノドットカップラーは単なるナノフォトニック集積回路の入力端子として働くだけでなく、ナノフォトニックデバイス間の配線にも適用可能な光伝送路であると考えられる。

本章では、この半導体ナノドットカップラーを核とした伝搬光・近接場光変換素子の開発について述べる。半導体ナノドットカップラーはナノフォトニックデバイスとの結合性が良いが、伝搬光領域と結合するような広範囲の構造を持たない。そのため、3.1.4 小節で述べたナノフォトニックファウンテンや、第 2 章で述べたプラズモン型の伝搬光・近接場光変換素子などと併用することで、伝搬光とナノフォトニックデバイスの双方に結合性の良い変換素子となると考えられる。

金属の変換素子は前章で、ナノフォトニックファウンテンは[17]において動作確認がされているため、本章では半導体ナノドットカップラーの作製を行い、動作の確認を行うことを目的とした。作製のためには寸法 L の半導体量子ドットの近接した 1 次元的な配列と、終端での $\sqrt{2L}$ のドットの配置を行う必要がある。また動作の確認は、 L のドット同士のエネルギー移動の確認と、 L のドットから $\sqrt{2L}$ のドットへのエネルギー移動を何らかの方法で確認することで達成されることが考えられる。

3.2 半導体ナノドットカップラーの作製手法

このようなナノドットカップラーではあるが、その構造的に作製方法と材料を選ばねばならない。材料の選定の第一条件は 3.1.2 小節に書いたとおりのエネルギー移動を起こす材料ということになるが、ナノドットカップラーとして扱うためには更に並べられることが必要である。そのため、作製方法も考慮に入れた材料選定が必要となる。本小節では、3 種類の半導体材料の選定を行い、それについて記す。

3.2.1 SK 成長による量子ドットの作製

半導体結晶を成長させる手法として、有機金属化学気相成長(MetalOrganic Vapor Phase

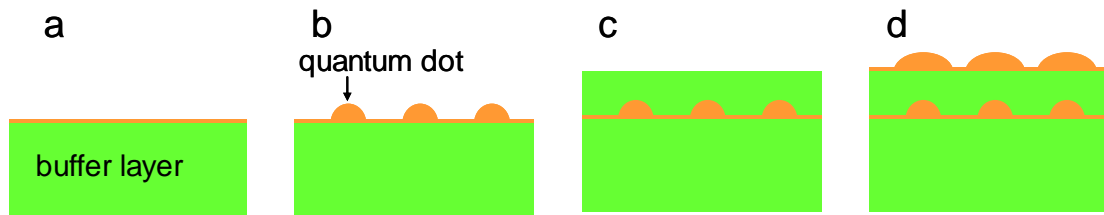


Fig.3-7 SKモードによる量子ドットの形成

Epitaxy : MOVPE)法や分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)がある.

このようなエピタキシャル成長の最中に原料供給を切り替え, 途中から別種の結晶を成長させようとする, 予め成長してあった基板結晶と格子間隔が異なるとき, 結晶に歪みが生じる. そのまま成長を続けると, ある一定の原子層数以上で2次元的な層成長(Fig.3-7 a)に代わって, 歪みエネルギーを緩和するように3次元的な成長(同 b)が始まり, 自己組織的に島状に微粒子が形成される. これが Stranski-Krastanov (SK)モードによる量子ドットの形成である. 現在, もっとも一般的な量子ドット作製技術であり, 多種の量子ドットデバイスがこの方式による作製を用いて研究されている. [18]

この手法において基板温度, 原料供給量, チャンバー内圧力等の堆積条件を制御することにより, 基板全面に寸法が均一な量子ドットを作製することが可能である. また, ドットの成長後に基板結晶と同じ材料を均一な膜として再度成長させられ, ドットをバッファ層に埋めることが可能である(同 c). その後さらにドットの成長を行うと, 下層のドットが存在することにより生じる格子の歪みを感じて, 下層のドットの真上に新たな量子ドットが形成されるという特徴がある(同 d). このことから, 層間の方向への配列が可能である.

この手法の利点としては, まず一般的な量子ドット作製手法であるため, 面内の量子ドットの均一性や密度などを制御する研究が盛んに行われていることが挙げられる. ナノドットカップラーとして機能させるためには, 同一寸法の量子ドットが近接して在らねばならず, 量子ドットを高密度に配置するのは必須であるからである. また, 前述の通り複数の量子ドット層を作製すると, 下層のドットによる歪みを感じて上層のドットが形成されることから, 層間の量子ドットによるナノドットカップラーの作製も可能であると考えられる. また, 層ごとに量子ドットの寸法を制御できることから, 上層にナノドットカップラーの終端である共鳴準位を持ったドットを配置することや, 層間の寸法の違いを利用してナノフォトニックデバイスを作ることも出来る. ナノフォトニックデバイスと同一のプロセスで, 同一の基板内にナノドットカップラーを作りつけることが出来ることは, 接続の面で非常に有利である. また, 一般的な量子ドット合成の手法であるため, 混合結晶など幅広い多種の材料に適用可能であることも大きな利点である.

デメリットとしては, 層内に量子ドットの1次元的な配列を形成させるためには, 予め基板にマスクを施して選択成長をさせることや, 量子ドットが成長した基板をエッチングにより削ることなどの処理が必要になることが挙げられる. エッチングによる量子ドット

の部分的な切り出しは、量子ドットへのダメージが起り変質してしまうことから、微小領域での1次元的な配列を作製するには不向きである。

選択成長による半導体ナノドットカップラーに関しては、補遺 A で触れる。

3.2.2 化学合成による量子ドット

溶液中に半導体の微結晶を合成する技術は、今日ナノ寸法のを非常に精度良く、量子サイズ効果を現す寸法のドットを作製することが可能となっている。このような量子ドットは市販されているものも数多くあり、寸法を制御することで吸収・発光の波長帯を柔軟に変更することが可能であるから、蛍光指標等として使われる。また、溶液中に形成された量子ドットをバリア層で包み込み、ドットの保護をするとともに吸収・発光効率を高めるコアシェル構造もこの方式で作製することが出来る。この特性はナノドットカップラーの形成に関して言うと、「近接して等間隔に配置する」ことが、シェル部分を接触するように凝集させるだけで実現できるという大きな利点にもなる。

このような量子ドットであるが、ナノドットカップラーを作製することを考えると、溶液中に並んだドットを基板上に、1次元的に配列させる必要が出てくる。同寸法のドットの1次元配列が成ったとしても、次に共鳴寸法の量子ドットをどのようにポイントで配置するかということが問題になる。

3.2.3 ナノロッド中の量子井戸

3.1.2 で述べた量子ドットの共鳴エネルギー準位間の近接場光エネルギー移動は、励起子の閉じ込めエネルギー準位が分離していれば可能であるため、量子井戸構造においても起こすことが可能であり、従って量子井戸によるナノフォトニックデバイス、ナノドットカップラー(ナノウェルカップラー)も実現可能である。しかし、一般に2次元的な構造を持つ量子井戸ではナノ寸法のデバイスを実現することは出来ない。しかし近年、一定の条件かで半導体結晶を成長させることで、直径 10-50nm 程度のロッド状に結晶を成長させる研究が報告されている。[19]

これにより、ロッドの成長と量子井戸を組み合わせて数 10nm 寸法のナノフォトニックデバイス/ナノウェルカップラーを作製することが可能である。井戸幅及びバリア層幅は成長時間によって1分子層単位で制御可能であるため、井戸幅や間隔の制御性は非常に高い。

しかし、ロッド内にナノウェルカップラーおよびナノフォトニックデバイスを作製することは出来るものの、デバイス応用を考えた際に必要と考えられる、ロッド外への配線に工夫が必要であると考えられる。ロッドの側面から横方向にロッドを成長させるなどの例が報告されているため、これを利用するなどの手法が期待される。

3.2.4 作製手法の比較

以上の各作製手法を Table.3-1 にまとめる。それぞれ長所短所があり、どの方式が有望で

Table 3-1 半導体ナノドットカップラー作製法比較

	作製法	寸法制御	間隔制御	位置制御	材料の幅	バリア層	デバイス結合性
1	SKモード	△	△	○	◎	○	◎
2	化学合成	○	○	×	△	○	△
3	ナノロッド	○	○	△	○	○	○

あるかは現時点では明言できない。ただし、位置制御性やデバイスとの結合性の良さの観点から、将来ナノフォトニックデバイスが実用化され、量産する際に有望と考えられるのが1のSKモードの量子ドットである。ナノドットカップラーの開発及び動作確認に至るまでが比較的簡便なのが、2,3の方法であろうと考えられる。3のナノロッドの成長に関しては、本研究室で未だ成長のノウハウが確立されていないので、1,2の手法に関して並行して研究を進めた。

論文本編においては、一定の成果を出すことの出来た2の化学合成の量子ドットを用いる手法を以降に記す。1のSKモードの手法に関しては、進捗状況を補遺Aに記すこととした。

3.3 CdSe / ZnS コアシェル量子ドット

前述の通り、化学合成により精度良く作製された量子ドットは、現在市販品として購入可能である。今回、ナノドットカップラー作製実験のための材料として、市販のCdSe量子ドットを選択した。CdSeは3.1.3の室温動作条件を満たした材料であること、バンドギャップ1.846eV(発光波長 $\lambda=671\text{nm}$)で、量子ドットが可視域での発光を示すことから、動作の検証実験などがやり易いことが特徴として挙げられる。本論文においては、Evident Technologies社製の”CdSe / ZnS core shell Evi-Dot” [20]を購入し使用した。これは、CdSe量子ドットをバリア層として機能するZnSの膜で包まれたコアシェル構造をとっている。ZnSのシェル部分は励起効率の増大のほか、CdSe量子ドットを保護する役割もある。これに加え、ナノドットカップラーとして活用する際はそれぞれのドットを近接して配置し、なおかつ結合の強さが一定になるよう等間隔ことが望ましいという要求があり、それを実現するためにもコアシェル構造が非常に有用である。間隔を整えて配置せず、直線状に凝集させるだけで等間隔の配置が実現できる。

以降の実験で使用するCdSe量子ドットの寸法と発光波長をTable.3-2のようにした。ここでドット径が $\phi=2.8, 3.2, 4.1\text{nm}$ の各ドットを便宜上「小」、「中」、「大」と名付ける。小と大は寸法比が $1:\sqrt{2}$ になっており、計算上も共鳴順位を持つことが分かっている組み合わせである[21]。中は比較のため共鳴する準位を持たないドットを用意した。

Table.3-2 CdSe/ZnS 量子ドット直径及び発光波長

	直径 ϕ (nm)	発光波長 λ (nm)
小	2.8	540
中	3.2	570
大	4.1	600

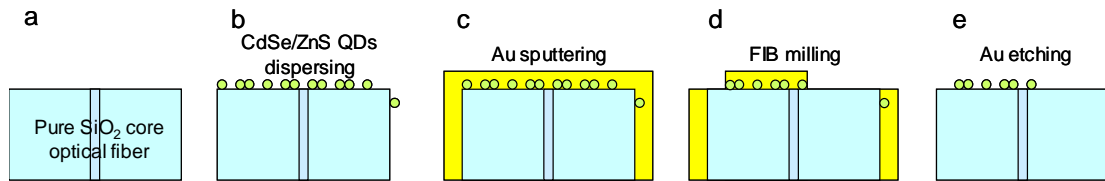


Fig.3-8 CdSe/ZnS 量子ドットの直径及び発光波長

3.4 同一寸法の量子ドットによるエネルギー移動の確認

これらのドットを用いて配列によるナノドットカップラーの作製及び動作確認実験を行う前に、単一の量子ドットを用いてエネルギー移動の有無を確認し、室温での動作に適した材料であることを実証する実験を行った。方法としては、単一種類の量子ドットを分布させ、室温で部分的に励起光を導入して発光と励起光の分布の違いを比較することで、エネルギー移動の有無を確かめる。

以下に具体的な実験手順を示す。

3.4.1 試料作製

まず、試料準備の手順を以下と Fig.3-8 に示す。

1. 紫外線を透過する純粋石英コアを切断する (Fig.3-8 a)
2. 切断面を小のドットの溶液に付け、ドットを付着させる (b)
3. スパッタリングにより、Au 膜を 50nm 程度堆積する (c)
4. FIB を用いて、コア周辺のドットを Au 膜ごと部分的に除去する (d)
5. KI 溶液を用いて Au 膜を除去する (e)

ここでは、光ファイバを量子ドット測定のための基板として使用しており、直径 5 μ m のコア部分に部分的に励起光を導入できる。Au 膜は、FIB による加工の際にチャージアップを防止することに加え、パターニングする予定の箇所以外に観察のための微弱なイオンビームが照射され、ドットが破損または変質してしまうことを防ぐ目的で堆積した。

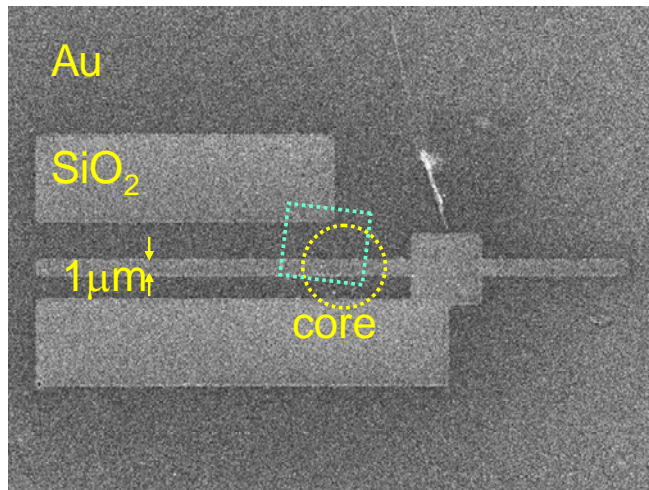


Fig.3-9 量子ドットパターニング

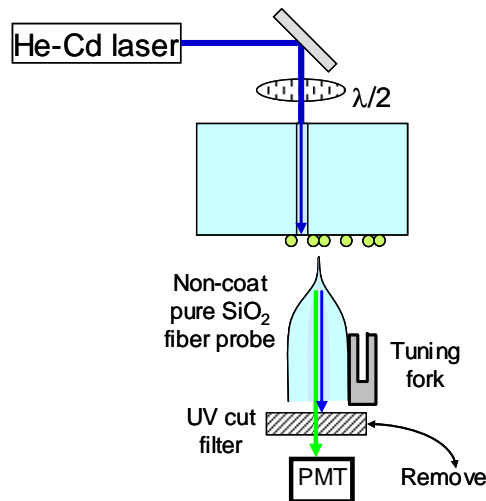


Fig.3-10 量子ドットエネルギー移動確認実験測定系

FIBにより施したパターン SEM像を Fig.3-9 に示す。この像は、ドットを電子線にさらすこと防ぐため、Auの膜が残っている状態で撮影している(工程4直後)。つまり、Au部分に CdSe/ZnS 量子ドットが多数含まれている。丸い点線で示したコア部分を中心に、ドットを解した光の広がりが見えることを期待して左上(幅 $2\mu\text{m}$)、左下(幅 $1\mu\text{m}$)、右上(幅 $5\mu\text{m}$)の3つの幅の異なるルートを形成するように、ドットを部分的に除去した。FIBによる加工では幅 100nm 程度の溝を掘ることや残すことが可能であるが、発光の明確な分離のためとイオンビームの照射によるドットへの影響があることを考え、残すドット群の幅は $1\mu\text{m}$ 以上とした。

3.4.2 NOM 測定

このようにして作製したサンプルを、近接場光学顕微鏡により観察した。測定系の概略

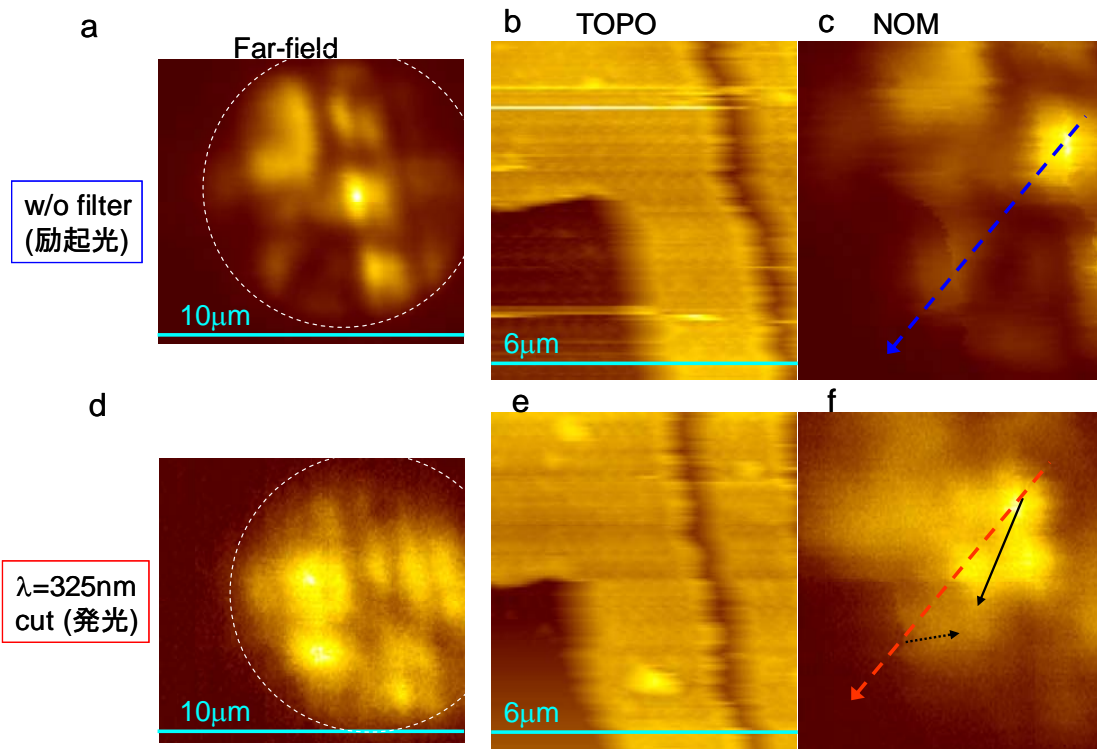


Fig.3-11 量子ドット間エネルギー移動 NOM 測定結果 (偏光 0°)

図を Fig.3-10 に示す. 量子ドットを塗布したファイバの逆端から $\lambda=325\text{nm}$ のレーザー光を照射する. ここで, CdSe の発光準位 540nm に比べ遥かに短波長の光を光源として使っている理由は, シェルである ZnS を励起する $\lambda=350\text{nm}$ 以下短波長の光を導入することで励起効率を上げる意図がある. このコア付近をファイバプローブで測定し, 集光モードで拾い上げた光を PMT に接続する. このとき, PMT の直前 $\lambda>340\text{nm}$ のローパスフィルタを入れることでドットからの発光の分布を, フィルタを除くことで十分強い励起レーザー光の分布を測定する. それぞれ, プローブの制御による形状像から位置関係を照合することで, 励起光と発光の分布を比較する. また, 励起光をファイバに導入する前段階に $\lambda/2$ 板を置き, 偏光を回転させられる状態にした. 本実験では近接場光エネルギー移動の偏光依存性を調査する目的は無く, 光ファイバも偏波保持特性を持たないが, 入射偏光に応じて端面から放射する励起光の分布を変化させられるので, 励起光分布を変えて発光の広がりを確認することができる.

偏光板が 0° を指す状態を偏光 0° とし, この状態での実験結果を示す. まず, ファイバプローブを $20\mu\text{m}$ の距離まで近づけたときの励起光の分布を Fig.3-11 a に示す. コアの中心と思われる範囲に強いスポットがあることが分かるが, 直径 $5\mu\text{m}$ の範囲内でも励起光にも分布が見られる. 同じ位置で発光を観察した像が Fig.3-11 d である. a に似て, やはりコア内での分布が見え, コア外部ではあまり変化が見られなかった. Far-field での測定で変化が見られた励起光の中心から右下の領域に, ファイバプローブを近づけシアフォース領

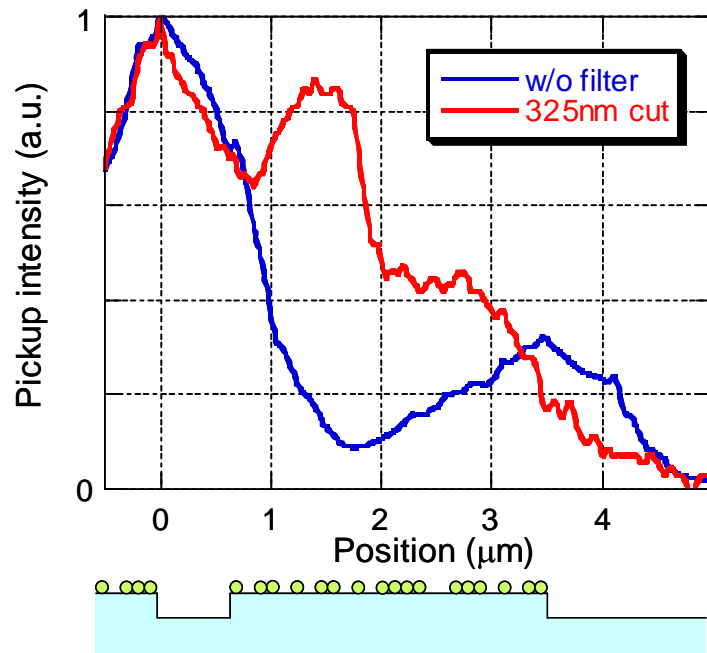


Fig.3-12 断面プロファイル（偏光 0° ）

域に達した(=接触している)状態で再度測定を行なった。励起光，発光測定時の形状像をそれぞれ b,e に、それに対応する近接場光の分布を c,f に示す。b,e を見比べると分かる通り、ほぼ同じ箇所(Fig.3-9 の水色の破線の長方形)を測定していることが分かる。形状像 b,e の暗い箇所が低い箇所、即ち FIB によって削られた箇所であるため、そこには CdSe 量子ドットは存在しない。c と f を見比べると、ドットのある箇所で f は明るくなっている様子が分かる。このことから、コアの中心部分から黒矢印で描いた方向へエネルギー移動が起きているものと考えられる。

この差を確かめるため、Fig.3-11 c,f においての破線に沿って取った断面プロファイルを Fig.3-12 に示す。励起光強度のもっとも高い箇所を横軸原点とし、その位置での光強度で規格化して表示してある。赤い実線が発光の分布であり、青い実線が励起光である。また、b から同様に取った断面プロファイルの高低から分かるドットの有無の情報をグラフ下に模式図で描いた。グラフを比較すると、ドットがほとんど無いところでは励起光と発光の像はほぼ同じ分布であるが、ドットの箇所で顕著に差が現れている。断面プロファイルから見ると、Position $0\mu\text{m}$ の箇所の励起光が + 方向に $1.5\mu\text{m}$ 程度広がり、逆に $3.5\mu\text{m}$ 付近のものは - 方向に $1\mu\text{m}$ 程度広がっている様子が分かった。

次に、偏光 90° の状態で同じ測定を行なった結果を、Fig.3-13 に示す。Fig.3-18 同様、a,b,c が励起光、d,e,f が発光の測定結果であり、a,d が 20mm 離れた位置での光の分布、b,e が形状像、c,f が近接場光分布である。a を見ると分かる通り、励起光の分布が変わっているが c,f を見比べると偏光 0° の時と同様励起光の中心から下方向への発光の広がりが起きているように見えた。

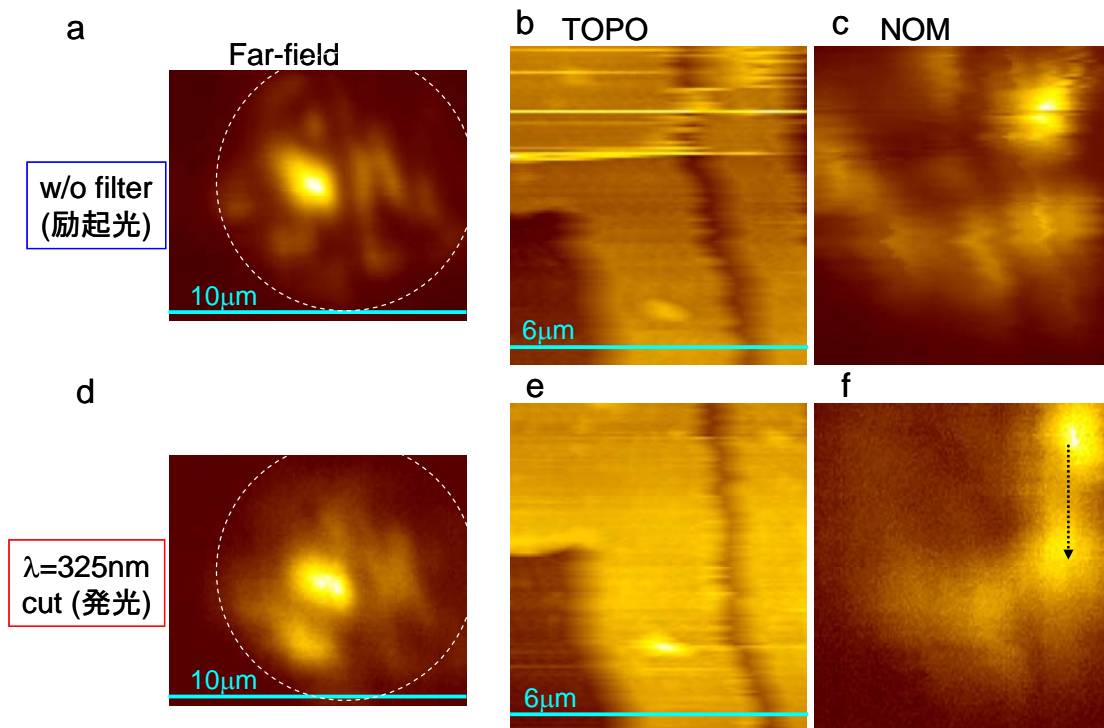


Fig.3-13 量子ドット間エネルギー移動 NOM 測定結果 (偏光 90°)

3.4.3 まとめ・考察

本実験により、CdSe/ZnS コアシェル量子ドットを用いて室温での近接場光エネルギー移動が可能である、即ち室温動作のための材料として適当であることが実証された。また、実験で確認できたエネルギー移動距離は $1\mu\text{m}$ 程度となったが、用いた試料は基板(ファイバ端面)上に大量に堆積されたものであり、線幅も $1\mu\text{m}$ 程度あることから、量子ドットを 1 列に並べた理想的なナノドットカップラーとは伝送特性が異なる。エネルギー移動の方向が定まらずに、理想的な場合よりも短くなっている可能性もあるが、ドット数が多いため光エネルギー量を十分以上に稼げており、長くなっているということも考えられる。いずれにせよ、面内に広く分散しているため、半導体ナノドットカップラーとしての動作やエネルギー移動などを議論できる状態とは言えないと判断した。

3.5 CdSe/ZnS コアシェル量子ドットの配列

3.5.1 概要

化学合成した量子ドットを 1 列に配列するためには、予め基板に加工を施し何らかのエネルギーでドットを選択的に堆積させる必要がある。そのために利用できるエネルギーとしては、形状による表面エネルギーや材料の濡れ性による選択性、光エネルギーや電気エ

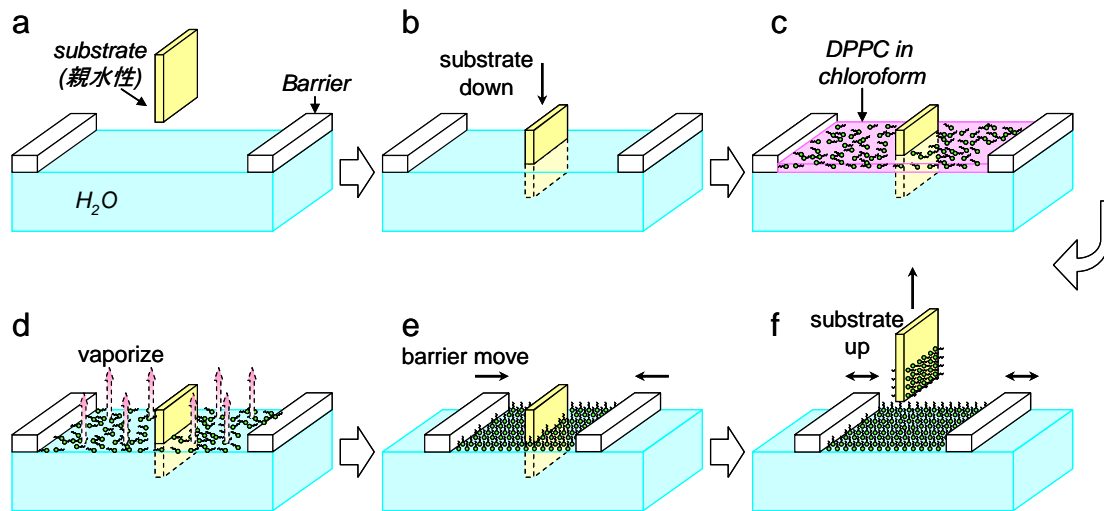


Fig.3-14 LB法の手順

エネルギーによる誘導などが挙げられる。ナノドットカップラーとして機能させるには、3.4節の実験からも分かるとおりに必ずしも1列である必要は無く、他の配線と接触しないことが重要であると言える。そのため、選択性の非常に強い制御法が求められ、その要求に適う手法としてLangmir-Blogget(LB)法による単分子膜のパターンを用いた。

LB法は、単分子膜を基板上に修飾する手法である。手順をFig.3-14と以下に示す。

1. 親水性の基板を垂直に水に沈める (Fig.3-14 b)
2. 親水基と疎水基からなる修飾分子を揮発性の溶媒に溶き、水面に浮かべる (c)
3. 溶媒が揮発し、水面に修飾分子のみが残る (d)
4. 水面のバリアを寄せ、修飾分子を圧縮する。圧縮された分子は親水基を下にして立ち、水面に単分子膜(L膜)が形成される (e)
5. 基板を引き上げることで、表面張力によって基板に付いた水面に沿って単分子膜が基板上に移り、基板が単分子膜で覆われる (f)

この手順によって基板の水につけた箇所全体を単分子膜で修飾することができる。基板を修飾した膜をLB膜と呼ぶ。このとき表面は疎水基で覆われるので修飾部分は疎水性となる。また、Fig.3-14eの後に再び基板を沈めることで疎水基と疎水基が付き親水基が表面に出る2分子膜となり、再び引き上げることで親水基同士が付きまた疎水基が表面となる3分子膜ができる。このように分子膜を積層することが可能であるが、引き上げた後に基板表面に現れる膜は常に疎水基である。

このLB膜を作製する際に、手順3段階で水面の単分子領域を十分に圧縮せず、均一な膜ができる直前の段階で引き上げると、基板上に修飾の有無によるライン&スペースが形成される[22]。Fig.3-15はマイカ基板と修飾分子DPPC(L- α -ホスファチジルコリン・

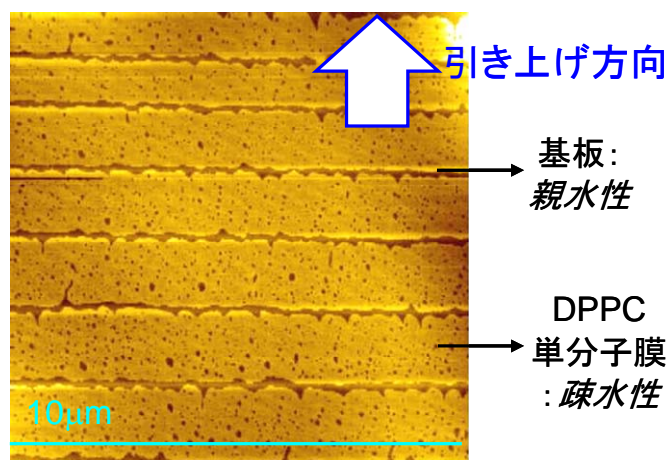


Fig.3-15 DPPC 膜による自己組織的ライン&スペース

C₄₀H₈₀NO₈P)を用いて LB 法により作られたライン&スペースの原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)像である。明るく見える箇所が高い，分子に修飾されている箇所であり，基板がむき出しになっている 50~200nm 程度の幅のスペースが，約 1μm 間隔で並んでいる。基板を引き上げる方向は図で垂直真上方向であり，このパターンはそれに直交するように形作られる。これは，分子の密度が足りないために全面に均一な膜ができずに居るが，分子の親水基と親水基，疎水基と疎水基同士がくっ付き合うために完全に修飾/非修飾が不均一な状態にもならず，1μm 程度の修飾膜が続き，分子が不足して 100nm 前後途切れた後に再び修飾膜が形成されるというプロセスになっているものと考えられる。

この手法では，自己組織的に基板全面に 100nm オーダーの親水性のスペース部をパターンニングが可能であるが，同時にライン&スペース以外のパターンを作製することが難しく，また任意の場所への加工が難しいという難点が考えられる。この問題を解決し加工性の向上を図る研究を行なったが，それについては補遺 B で述べる。

3.5.2 量子ドットの配列実験

このようにして作製したマイカ基板上の DPPC 膜によるライン&スペースに，CdSe/ZnS 量子ドットを分散させ，配列した。市販の状態の CdSe/ZnS 量子ドットはトルエン溶媒に溶けており，表面修飾をしている DPPC 分子を溶かしてしまう。このため，溶媒を DPPC を侵さない 1-フェニルオクタンに置換してからドットの分散を行なった[23]。置換の作業は以下の通りである。

- ・ メタノールに CdSe/ZnS 量子ドットのトルエン溶液を滴下する
- ・ メタノール及びトルエンを蒸発させる
- ・ 乾燥した後に 1-フェニルオクタンを注ぎ，溶液を得る

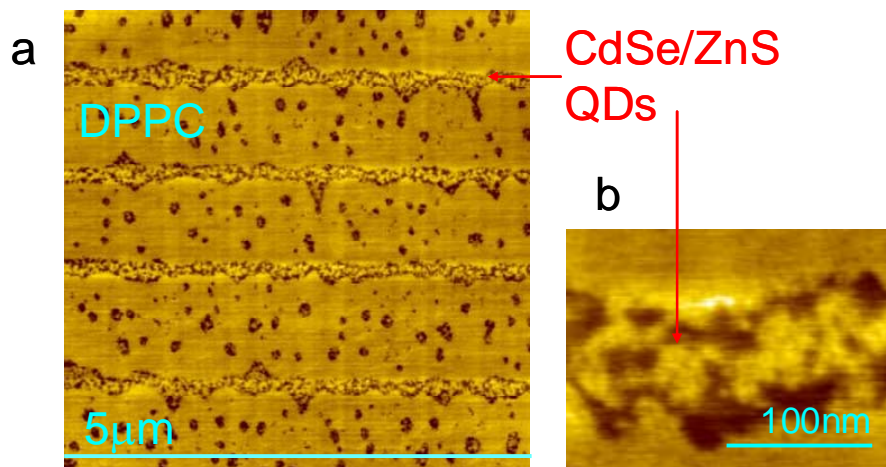


Fig.3-16 DPPC ライン&スペースに滴下した CdSe/ZnS 量子ドット (1mg/mL・5min)

作製した溶液の量子ドット濃度は、1.0mg/mLとした。

この溶液を用いて、DPPCのライン&スペース基板に量子ドットを分散させる。手順は以下の通りである。

- ・ 基板のライン&スペース形成部分に溶液を滴下する
- ・ 5分間放置し、溶液をキムワイプ等で吸い取る
- ・ さらに窒素ブローで液滴を完全に除去する

このとき、滴下量が多く DPPC の修飾されていない領域にまで液滴が広がってしまうと、マイカ基板の親水性の高さから液滴が全てそちらに流れてしまうため、滴下する量を加減する必要がある。DPPCのライン&スペースパターンは一度に20mm四方の基板の7割程度の面積を覆うことが出来るので、安定してドットで満たすことの出来る面積は基板の半分程度である。

この手順で小のドットを滴下した後の基板のAFM像を Fig.3-16 a,b に示す。Fig.3-15と比較すると分かるように、マイカの基板がむき出しになっているスペース部分に粒状の形状が見られる一方、DPPC膜上には全く堆積していないことが分かる。拡大図bを見ると粒の大きさは幅約10nm、高さは1nm程度になっており、ドット寸法直径2.8nmとずれがあることが分かる。これは、1-フェニルオクタンが不揮発性であるためドット周辺にまだ付着しており、正確な像が得られなかったのではないかと考えている。

より高濃度な分散を目指し、2.0mg/mLを10分間滴下することを試みた。結果のAFM像を Fig.3-17 に示す。こちらはドット堆積量が多すぎたためか、堆積物がライン&スペースからはみ出しDPPC膜の上にも堆積している。断面プロファイルを取ると低い箇所でも幅、高さともに20nm程度と非常に高いアスペクト比になっていることから、疎水性の基板の上に凝集したことがうかがえる。コアシェル構造によって各量子ドットが分離してい

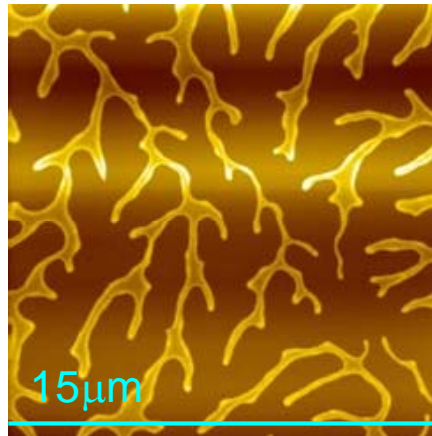


Fig.3-17 DPPC ライン&スペースに滴下した CdSe/ZnS 量子ドット (2mg/mL・10min)

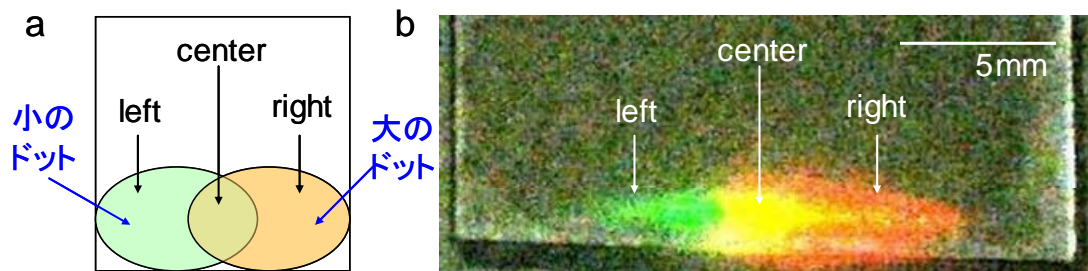


Fig.3-18 a ドットの塗り分け概要

b $\lambda=266\text{nm}$ レーザー光照射時の基板の発光像

ることを考えるとこの堆積量でも問題ないように思えるが、ライン&スペースから離れた箇所にもドットがあり 1 次元的な配列にならないため、検証の実験には用いなかった。

3.5.3 実験準備

次小節のエネルギー移動確認実験のため、Fig.3-16 の試料基板に更に大($\lambda=600\text{nm}$)のドットを滴下した(1.0mg/mL, 5分)。ただし、Fig.3-18 a に示すように、2 種類のドットが片方存在する箇所、双方のドットが混在する箇所が現れるよう、液滴の範囲に配慮した。

Fig.3-18b は、両ドットを滴下した基板に波長 $\lambda=266\text{nm}$ のパルスレーザーを、焦点を絞らずに照射した際の基板表面の写真である。横に広がったスポット部分で室温でもはっきりと発光の様子が確認でき、期待通りのドットの塗り分けができていることが確認できた。

また、次小節の実験結果のためドット分布状態の違うそれぞれの領域に left, center, right の名前を Fig.3-18 のようにつけた。即ち、以下のような分類である。

left	……	小($\lambda=540\text{nm}$)の量子ドットのみが存在する領域
center	……	小($\lambda=540\text{nm}$)と大($\lambda=600\text{nm}$)の量子ドットが混在する領域

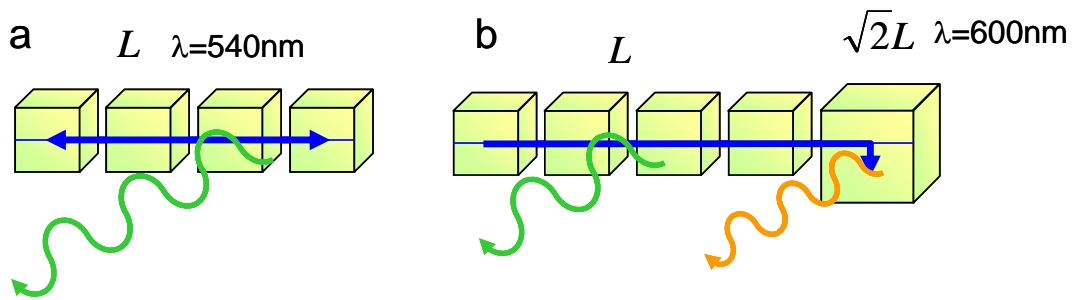


Fig.3-19 ナノドットカップラー動作確認実験概要

a 同一サイズ(小)ドットのみ b 共鳴寸法(大)がある場合

right …… 大($\lambda=600\text{nm}$)の量子ドットのみが存在する領域

3.6 時間発展の観測によるエネルギー移動の確認

3.6.1 概要

Fig.3-25 の試料を用いて、発光の時間発展によるエネルギー移動の確認実験を行なった。実験の原理は以下の通りである。Fig.3-19 a,b に示すように、同一寸法の量子ドット(小)が列を成している場合と、その列に共鳴準位を持つ量子ドット(大)が接続している場合を考える。小のドットが励起されると、近接場光エネルギー移動が起こる。a ではドット間のエネルギー移動による章動が起こり、励起子はドット間を移動し発光までの時間が長くなるものと考えられる。それに対して b では、小のドットの励起子が移動し、大のドットに移ると直ちに緩和するため、小のドットからの発光は短くなると考えられる。このことから、パルス光による励起で発光の時間発展を観察し寿命を測ることで、共鳴準位を持つ量子ドットへのエネルギー移動と緩和を確認することができ、ひいてはナノドットカップラーとして動作することを証明することに繋がる。

実験は、顕微分光装置を用いて行なった。測定系の概念図を Fig.3-20 に示す。顕微分光装置は正面の CCD による観察のほか、2つの横方向への分岐があり、これを利用することで $1\mu\text{m}$ 単位の範囲を励起/検出することが可能である。しかし、管体内部が可視光用の光学系であるため $\lambda < 400\text{nm}$ の短波の光を通すとレンズ等が光ってしまい測定の妨げになってしまう。励起効率の増大のためモードロック Ti:Sapphire レーザー(パルス幅 2ps, 間隔 80MHz)の 3 次高調波 $\lambda=306\text{nm}$ を励起光として用いたため、励起光は顕微分光装置の光学系を通さず基板の斜め方向から広範囲に照射した。また、高感度な光検出器である Micro Channel Plate (MPC)の信号と、励起光レーザーのタイミングを Time-to-Amplitude Converter と Wave Height Analyzer を通し、PC によって処理することで検出信号の時間発展を取ることができる。MPC の手前に励起光をカットする Low Pass Filter と量子ドットの発光波長に合わせた BPF を入れ、小のドットと大のドットからの発光を見分ける。

このような系を用いて、以下の手順で実験を進めた。

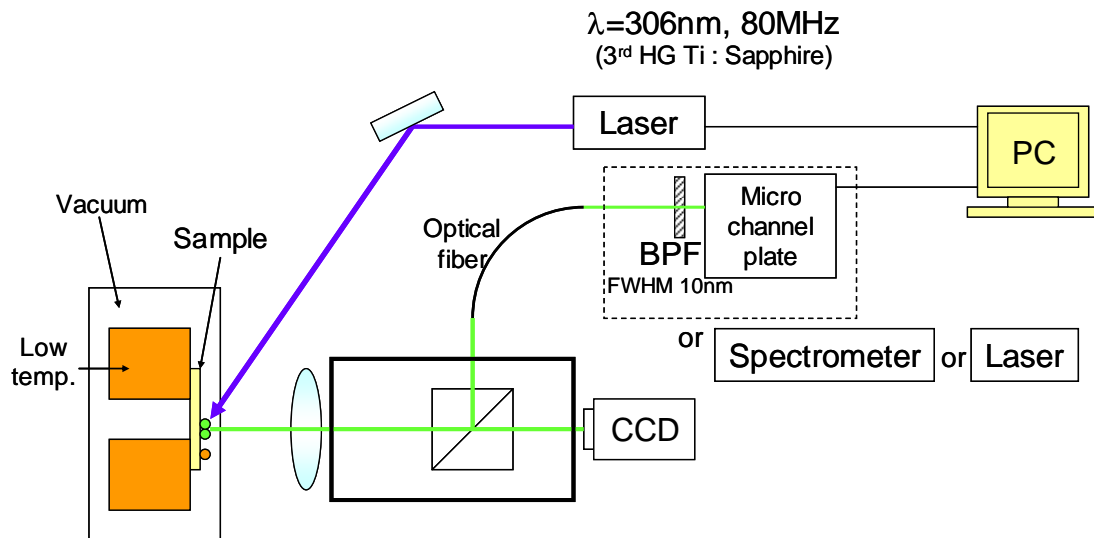


Fig.3-20 顕微分光実験測定系

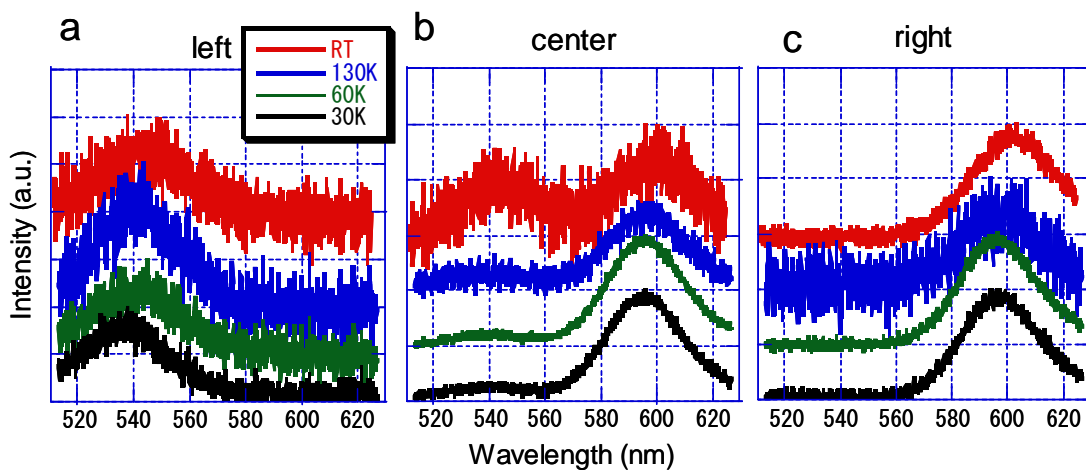


Fig.3-21 分光測定結果 a left (小のドットのみ)
b center (小・大混在) c right (大のドットのみ)

- ・ 励起光を CCD の観察可能位置に移動する
- ・ ファイバから可視のレーザー光を導入し、励起光位置とファイバの光軸を合わせる
- ・ ファイバの先を分光器に接続し、量子ドットからの発光スペクトルを確認する
- ・ ファイバの先を MCP に接続し、時間発展を計測する

3.6.2 分光測定

まず、前述の通り補助のレーザー光を用いて励起光のスポット位置と検出位置を合わせ、その後に分光測定を行った結果を、Fig.3-18 の図で名付けた領域ごとに分けて、各温度の

スペクトルを比較した。

Fig.3-21 に室温(RT), 130K, 60K, 30K の各温度の分光測定の結果を示す。グラフは測定温度ごとに最大値で規格化し, 0 レベルを上下にずらして表示してある。a は left の, b は center の, c は right の結果を示している。a,c で各ドットからの発光がはっきりと観測され, b の室温での測定ではその両方の発光が観測できる。しかし, b では低温にするに従って側 540nm 付近の発光が下がっていく様子が確認できる。これは, 低温化することにより励起子の発光寿命が長くなり, その結果エネルギー移動が起こり易くなり小のドットからの発光が減り大のドットの発光が増えたのではないかと推測される。

またこれらのスペクトルを見ると, ピークは半値全幅で 30nm ほど広がっており, 中心波長のシフトは小のドットで 543→538nm, 大のドットで 600→596nm となっている。このことから, 時間分解の測定において各ドットからの発光を切り出す BPF として, 小のドットに 540nm・半値全幅 10nm のフィルタを, 大のドットに 600nm・半値全幅 10nm のフィルタを用いることで全ての温度域で測定可能であることが分かった。

3.6.3 時間発展の測定

続いて, MPC を用いて発光時間発展の測定を行なった。ここで, 量子ドットの励起子からの発光寿命を考える。文献[24]によると CdSe/ZnS コアシェル量子ドットの励起子発光寿命は, 大きなドットの寸法が大きくなるにつれて短く, また高温になるにつれ長くなる傾向にある。直径 2.1nm のドットでは, 4K で 100ns と非常に長い発光寿命を持ち, 60K において約 10ns である。これは, 励起光の繰り返し周波数 80MHz の逆数である 12.5ns^{-1} に近い値である。本実験で使用するドットは $\phi=2.8\text{nm}$ および 4.1nm であるのでこれよりも寿命が短くなることが予想されるが, Fig.3-19 に示したようにドット間のエネルギー移動による章動があると, 励起子寿命よりも遅い減衰になることが考えられる。そのため, 励起子寿命が十分観測可能と考えられ, 前小節の分光測定においても室温と優位な差が確認できた 60K で時間発展を測定することとした。

計測した発光強度の時間経過を, 励起時の強度で規格化したグラフを Fig.3-22 a に示す。励起直後, 発光がピークとなる時刻を $t=0\text{ns}$ と置いている。ここで, 各グラフの凡例は「領域 BPF」をそれぞれ意味している。即ち, left 540 は left 即ち小のドットのみがある箇所では $\lambda=540\text{nm}$ を透過する BPF を用いた発光測定, つまり小のドットからの発光(=Fig.3-19 a) を見ていることになる。以下, center 540 は混在領域での小のドットの発光(=Fig.3-19 b) を, center 600 は混在領域での大のドットの発光を観察している。

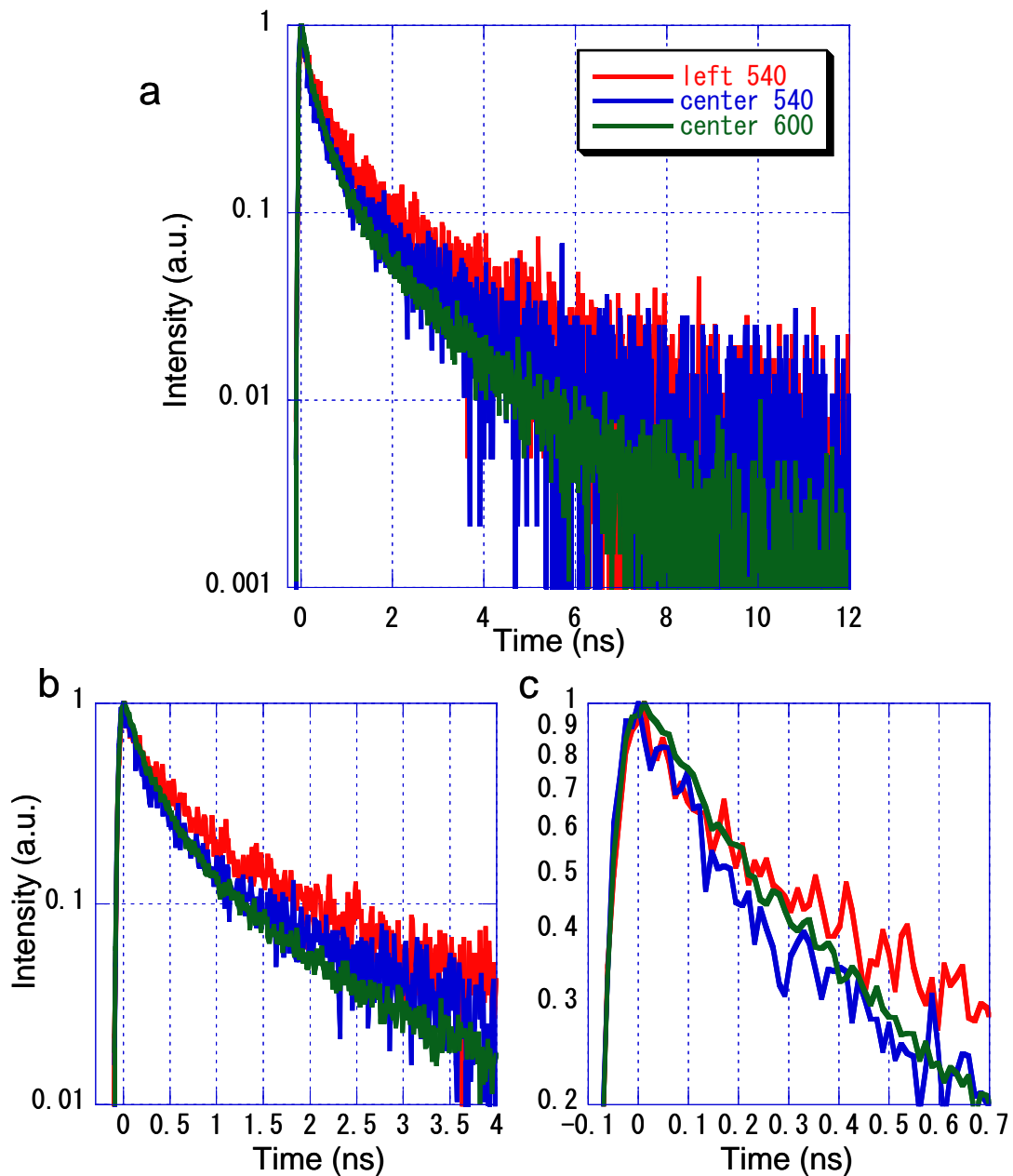


Fig.3-22 a 時間発展結果 b,c は a の拡大図

各グラフを比較すると分かるとおり、大勢において left 540 と center 540 が同じ曲線となり、center 600 だけが早く緩和する傾向にある。これはドットサイズが大きいほど励起子寿命が短くなることから考えると妥当な結果である。次に、 $0 < t < 4 \text{ ns}$ くらいの範囲を拡大してみると Fig.3-22 b のようになっている。この領域では、center 540 が left 540 よりも低くなっており、むしろ center 600 と重なっているように見える。これはまさしく小のドットの励起子が大のドットへ移動し、540nm の発光寿命が短くなっている様子を示していると考えられる。近接場光エネルギー移動は発光寿命に比べて十分早いいため、エネルギー

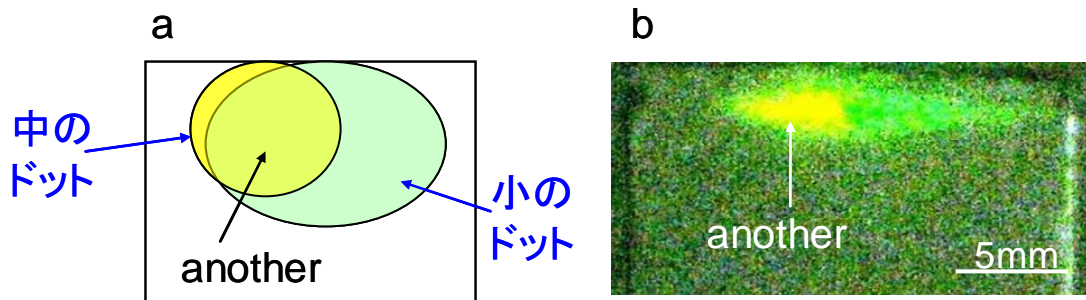


Fig.3-23 a ドットの塗り分け概要

b $\lambda=266\text{nm}$ レーザー光照射時の基板の発光像

一移動による寿命の短縮は 4ns 程度で収まり、残りは大のドットに接しておらずエネルギー移動に影響しない領域のドットからの発光を見ているものと考えられる。さらに、Fig.3-22 c に示す $t<0.7\text{ns}$ の時刻での発光を見ると、全般的に 540nm の発光よりも下回る center 600 の発光が、0.3ns 程度まで 540 よりも高くなっていることが分かる。これは、励起光を全体に照射しているため、 $t=0$ で 540 のドットと 600 のドットがともに励起状態にあることから、発光して減衰した 600 の励起子を 540 からの移動で補っているような効果が現れるために、center 600 のみ高くなっているのだと考えられる。

以上の結果をから、left 540 と center 540 の比較によってまさに Fig.3-19 のような変化が起こっているのだと考えられる。この実験結果から、共鳴準位を持つ異なるサイズの量子ドット間での近接場光エネルギー移動起こるということを実証できた。

3.6.4 非共鳴組み合わせ

続いて、共鳴状態に無い組み合わせの量子ドットを用いて、同じ実験を行った場合の結果を示す。使用したドットは小のドットと中($\lambda=570\text{nm}$)のドットである。小、大のペアと同様に DPPC ライン&スペース基板に 2 種類のドットを滴下した。その分布の概要を Fig.3-23 a に、室温で $\lambda=266\text{nm}$ のレーザー光を照射した場合の写真を b に示す。Fig.3-18 と同様に、混在の領域ができていることが分かる。小のドットがある箇所は前実験の left で代用できるので、小と中のドットが混在する箇所を another と名づけ分光測定及び発光の時間発展の計測を行なった。another の箇所での分光測定の結果を Fig.3-24 に示す。中のドットの量が多すぎたためか Fig.3-21 b と違い、570nm 近辺の発光しか見られなかった。

続いて、発光の時間発展を測定した。Fig.3-25 に結果を示す。left 540 と another 540 が全く同じ減衰を見せており、Fig.3-19 で説明するようなエネルギーの移動に起因する発光寿命の変化は確認できなかった。また、分光測定では見られなかったが another の領域にも小のドットが存在し、 $\lambda=540\text{nm}$ の発光がしっかり起こっていることがこのことから分かった。another 540 と another 570 を比較してもエネルギー移動と思われるようなカーブを描いておらず、この組み合わせでのエネルギー移動は起こっていないものと考えられる。

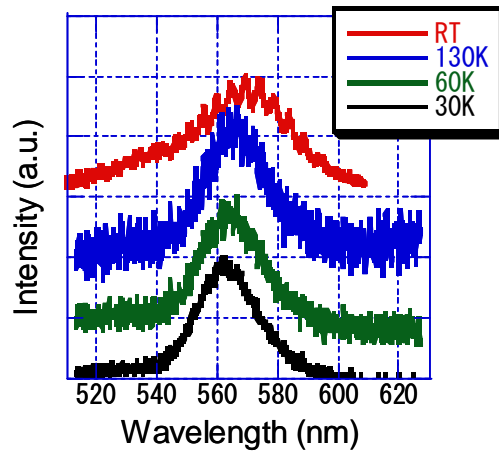


Fig.3-24 非共鳴量子ドット対(another) 分光測定結果

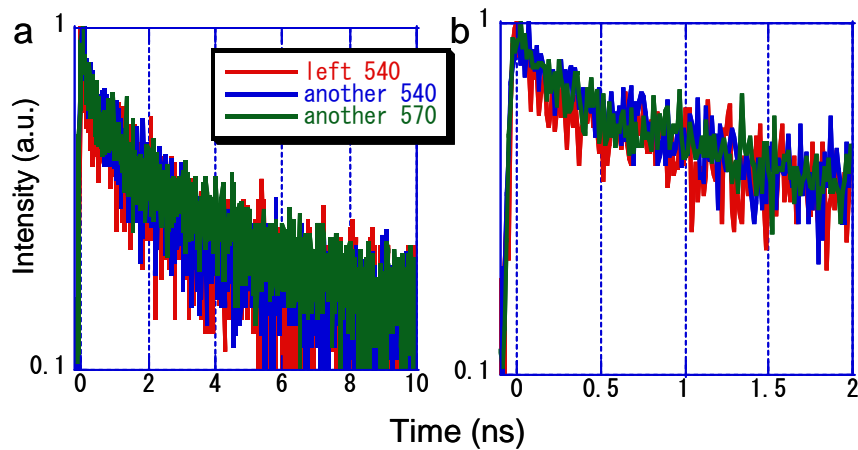


Fig.3-25 非共鳴量子ドット対 時間発展 b a の拡大図

この結果からも、Fig.3-19 で見られたグラフの差異が共鳴準位間のエネルギー移動に起因するものであり、共鳴しない組み合わせのドットが近接範囲に在った場合でも発光寿命に変化は起こらないということが確かめられた。

3.6.5 考察

Fig.3-22 のグラフにおいて、同一寸法の量子ドットのみが存在する left 540 のデータからドットの発光寿命を計ることが出来そうである。しかし、グラフを見て分かる通り片対数のグラフで曲線を描いており、単純な exponential で減衰していつていない。これは、マイカ基板や測定系のレンズなどの発光成分があることも考えられるが、量子ドット間のエネルギー移動の影響もあるものと考えられる。顕微分光装置での測定領域は幅が $3\mu\text{m}$ 程度あるので、ライン&スペースも 3~4 本程度測定領域に入ってきてしまう。そのため、特性の違う量子ドット列を 3 本まとめて測定することになり、それらの差で複雑な減衰が起こ

ったのかも知れない。このような問題を解決するためには、集光モードの NOM による検出が適しているものと考えられるが、今回の実験に関しては発光強度が十分得られなかったため論文には掲載しなかった。

また、上記の問題にも関係することであるが、center 540 において実験結果の項で述べたとおり、エネルギー移動に起因すると思われる減衰が終わった後も、left 540 と同等の元帥を示す発光が続いていることから、大のドットに接続していない領域があることが想定される。Fig.3-16 b を見ると、スペース部分に多少ドットが存在しない隙間がある。観察した範囲内では十分ドットが繋がっているように見えたが、途切れている箇所があることも予想できる。より精度の高い実験のため、Fig.3-17 のようにライン&スペースからはみ出さない程度の高密度なドットの配列が必要であるかもしれない。

3.7 まとめ・展望

CdSe/ZnS のコアシェル量子ドットを用いた実験で、以下の結果を得た。

- ・ 同一サイズの微粒子における室温でのエネルギー移動の確認
- ・ DPPC 単分子膜によるライン&スペースへの直線的な配列
- ・ 分光測定・発光の時間発展から共鳴準位へのエネルギー移動の確認
- ・ 共鳴しない準位のドット同士ではエネルギー移動が起こらないことを確認

以上の結果より、半導体ナノドットカップラーの作製方法の確立と動作確認が達成されたといえる。このことから、半導体型の伝搬光・近接場光変換素子も作製が可能であると考えられる。

今後の課題としては、単一寸法で作製した量子ドット列にどのように共鳴寸法のドットを選択的に近づけるかの手法を考えなければならない。具体的な案としては、DPC ライン&スペース基板に量子ドットばら撒いた基板を、小と大の各 1 枚ずつ用意する。これを、Fig.3-26 a のようにドット列(=ライン)方向が直交するような角度で 2 枚の表面を貼り合わせると、Fig.3-26 b のような形となる。これにより、ライン中の小のドット列に $1\mu\text{m}$ 間隔で大のドットが接続している状態になる。マイカの基板は厚み方向にへき開させることが出来、十分薄い状態では柔軟であるため、貼りあわせることで密着性を確保することは可能である。また、貼りあわせる際の角度を変えることで小のドット列の長さを変化させることが出来る。このようなサンプルで、エネルギー移動の様子を確認することで、ナノドットカップラーの同一寸法ドット部分の伝送距離の限界や、共鳴ドットするへのエネルギー移動の効率など、定量的な評価や新たな知見が得られるものと期待される。

また、本実験では市販の量子ドットを用いて半導体ナノドットカップラーの開発を行ったが、当研究室で合成の研究を行っている ZnO 量子ドットを同様に LB 膜に配列してナノ

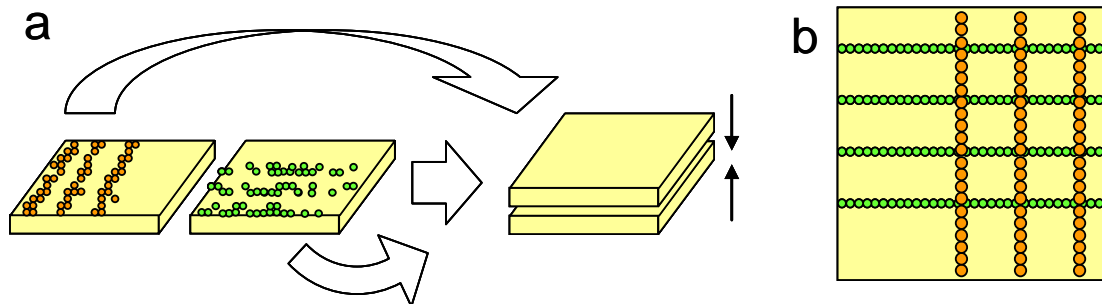


Fig.3-26 時間発展測定用試料の 時間発展 b a の拡大図

ドットカップラーを形成させたい。ZnO は、ドット以外にも 3.2.3 で述べたナノロッド中の ZnO/ZnMgO 量子井戸によるナノフォトニックデバイスの作製の研究が行われているため、ドットからロッド内の量子井戸へのエネルギー移動及び、ロッド内のナノフォトニックデバイスの駆動を行える可能性がある。

第4章 結論

4.1 結論

本研究の目的はナノフォトニック集積回路の入力端子となる、伝搬光・近接場光変換素子の開発である。この変換素子を、金属膜及び金属微粒子で構成されるプラズモン型の変換素子と、半導体ナノドットカップラーに分けて開発を行った。

プラズモン型の変換素子では、Auを用いて赤外用の $\lambda=785\text{nm}$ の変換素子を試作し、 $10\mu\text{m}$ 幅のSPPを半値全幅 400nm に集中させるプラズモン集光器、集光したSPPを幅 250nm で $4\mu\text{m}$ 伝送するナノドットカップラーを作製し、その有効性を実証した。更に、Au微粒子の共鳴光散乱効果を考慮に入れることで、希望する周波数帯での高効率化や波長選択の機能も有することを実験的に確かめた。

半導体ナノドットカップラーに関しては、化学合成により得られたCdSe/ZnSを配列して作製する手法を提案した。単分子膜への自己組織的パターンへの分散により直線的な配列を実現し、実験において室温で同一寸法の量子ドットからの発光が広がりを見せることからエネルギー移動の確認を行い、共鳴準位を持つドットへのエネルギー移動は低温下で発光の時間発展を取ることで確かめた。これらの結果から、半導体ナノドットカップラーの作製方法を提案しその動作を確認した。

以上の成果により本研究の目的であるナノフォトニックデバイスの入力端子となる伝搬光・近接場光変換素子の開発は達成された。

また、本論分の成果に直接関係しないものの、内容の関連する研究成果を補遺A~Dに示した。AはSKモードによる量子ドット成長を利用したInAsナノドットカップラーの開発の進捗状況である。未だドットの形成と評価に至っていないが、次節で述べるとおり今後のナノフォトニック集積回路の開発で最も重要な部位を占める箇所であり、注力したい。Bは半導体ナノドットカップラー作製時の単分子膜パターンの制御に関する研究内容であり、フォトリソグラフィ等の能動的なパターンニングと組み合わせることへの可能性を示した。Cは汎用の加工技術であるインプリントに近接場光を導入した近接場ナノ光インプリントであり、モールド以上のピッチの形状を転写可能であることを示した。Dは近接場光による金属微粒子列の自己組織的形成手法であり、レーザー光を基板に照射しながらスパッタリングを行なうだけで金属微粒子列が形成される。その条件を調査した。

4.2 今後の展望

今後の伝搬光・近接場光変換素子の開発方針について述べる。ナノフォトニック集積回路の完成を目指し、常にナノフォトニックデバイスとの接続を考えながら作製を行っている

く。その具体的な手法としては、補遺 A に示す SK モードを用いた量子ドットによる半導体ナノドットカップラーの作製が挙げられる。GaAs 中の InAs 量子ドットにおいて、3.2.1 小節でも述べたとおり層ごとの InAs 量子ドットの寸法を共鳴エネルギー準位を持つ寸法比にすることでナノフォトニックデバイスが、選択成長を用いることで面内同一寸法のドット列を介してナノドットカップラーがそれぞれ作製され、接続されることが期待される。

将来の光通信・情報処理分野の発展を切り拓いて行くだらうナノフォトニック集積回路は、ナノフォトニックデバイスと伝搬光・近接場光変換素子の双方が在って初めて動作する。変換素子の開発の過程で、金属細線→金属微粒子列→半導体量子ドット列とより優れた伝送路を模索していったどり着いたものが、ナノフォトニックデバイスと同じ動作をする半導体ナノドットカップラーであることを考えると、もはやデバイスを個別に作製・評価し開発するのではなく、ナノフォトニック集積回路の完成を目指して統合していく段階に進んだのだと実感できる。

ナノフォトニクスが照らす未来は、もうすぐである。

補遺 A 結晶の選択成長による半導体ナノドットカップラーの作製

前述の通り、半導体結晶を成長させる際に SK モードで成長する量子ドットは本章では、情報通信研究機構(NICT)の赤羽博士, 山本博士の協力の下 MBE 装置による GaAs 基板及び InAs 量子ドットの成長をお願いし、ナノドットカップラーの作製を目指した。

A.1 選択成長とドットの成長

半導体のエピタキシャル成長は、面内均一に行われていくが、SiO₂ などにより部分的にマスクされている場合、斜め方向の結晶面が現れる。今、Fig.A-1 a のように GaAs(001)面に対して[110]方向に SiO₂ マスクと GaAs 面との境界がある状態で GaAs を成長させると、SiO₂ マスク部には GaAs が成長せずその境界面で GaAs の(1-11)面が表面に出ることとなる(Fig.A-1b)。図のように両側にマスクがあると、GaAs のウェッジ(くさび型)が形成されることとなる。

ここで、InAs 量子ドットを成長させることを考える。SK モードの成長原理にあるように、InAs(001)の格子定数は 6.058 Å、GaAs(001)の格子定数は 5.654 Å と 7.1%程度の誤差しかないことから InAs 結晶の成長が起こり、歪みによってドットが形成される。そのため、マスクとの境界面で(1-11)面が出ると、格子定数が大きくずれてしまうため、結晶の成長が起こり得ず、InAs の付着自体が起こりにくくなる。そのため、(1-11)斜面を InAs 原料が移動し、表面エネルギーの高いウェッジの頂点や、天面に出ている(001)面に InAs が付着する(Fig.A-1 c)

Fig.A-2 a に NICT の赤羽氏、山本氏による GaAs 基板への GaAs ウェッジ及び InSb 量子ドットの AFM 像を示す。GaAs 基板への SiO₂ マスクをホールアレイ状に加工し、成長を行った試料である。ウェッジの頂点にのみ InSb 量子ドットが形成されている様子が分かり、さらにウェッジの端の部分に大き目のドットが形成されている様子が分かる。これは、ウェッジの角の方が表面エネルギーがより高いことに加え、通常ウェッジの(-111)(1-11)の 2 面に付着する InSb 分子がマイグレーションして量子ドットとなるのに対して、端では(111)も加えた 3 面からの原料が集まるため、サイズの大きいドットが形成されたものと考えられる。(Fig.A-2 b)

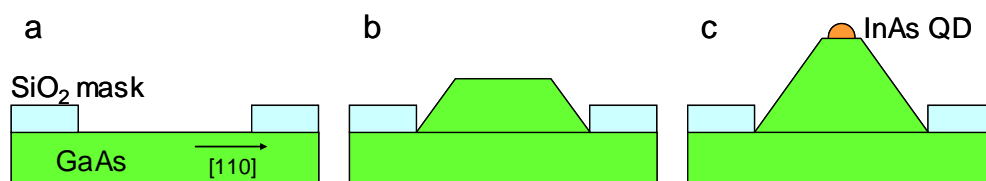


Fig.A-1 選択領域における半導体のエピタキシャル成長

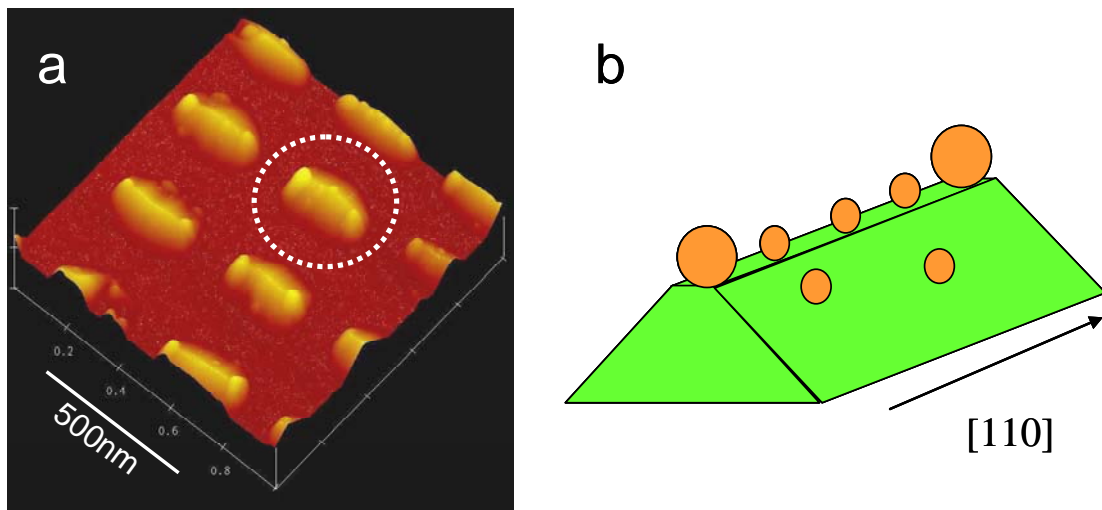


Fig.A-2 a 選択成長により得られた GaAs ウェッジ及び InGaSb 量子ドット AFM 像
b ウェッジ上のドットの位置模式図

A.2 ナノドットカップラーの設計

このような SK モードによる量子ドットでの半導体ナノドットカップラーの作製方法としては、以下の通りである。

1. GaAs 基板の上に 30nm 厚の SiO₂ 膜を CVD 法により作製する
2. 電子線レジスト ZEP520A を 100nm 厚にスピコートする (Fig.A-3 a)
3. 配線状に EB 描画を行い、現像する (b)
4. ICP(Induced Coupled Plasma)装置によりドライエッチングで SiO₂ 膜を薄くする (c)
5. 緩衝フッ酸溶液(BHF)に短時間浸し、残留 SiO₂ 膜を除去する (d)
6. EB レジストを剥離液により除去する (e)
7. GaAs バッファ層を成長させる (f)
8. InAs 量子ドットをウェッジの上に成長させる (g)
9. キャップとして GaAs を短時間成長させる

2-6 を野村が担当し、1,7-9 を NiCT の山本氏に依頼した。ここで、工程 4 でドライエッチングにより SiO₂ を完全に除去せず、5 でのウェットエッチングを使用しているのは、後工程に控える GaAs 成長の妨げとならないよう、基板の平滑性を保つためである。また、Fig.A-2 a に例として示した InSb ドットは工程 8 の段階(で SiO₂ 膜を除去した)の SEM 像であるが、実際にデバイスとして動作させることを考えると量子ドットの保護と発光効率

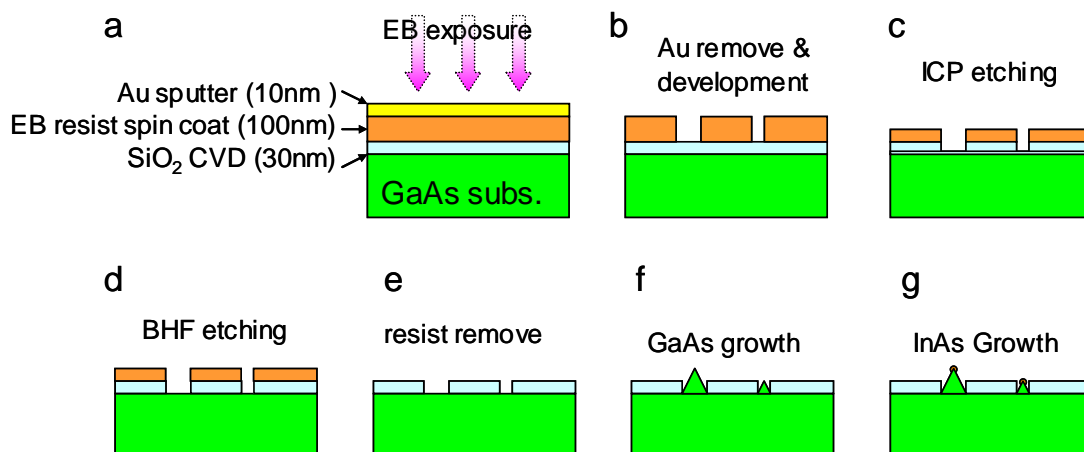


Fig.A-3 InAs / GaAs ナノドットカップラー作製手順

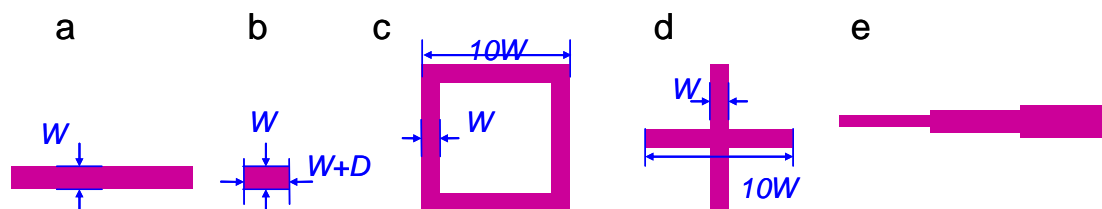


Fig.A-4 パターニング形状

の増大のため、InAs 量子ドットは GaAs 層でキャップされるべきである。そのため、完全なウェッジ構造ではなく、量子ドットが 1 次元的に配列でき、後から GaAs でキャップできる程度の、20~50nm 程度の幅を持った四角錐台のバッファ層が成長できることが望ましい。

ナノドットカップラーを作製し、動作を検証する実験のために設計したパターンは以下と Fig.A-4 に示す通りである。

- ・ ラインパターン (Fig.A-4 a)
- ・ ドットパターン (b)
- ・ 十字, 枠型 (c,d)
- ・ 段階的に幅の広がるライン (e)

いずれのパターンも、[110]方向に平行に描画する。図 W は線幅であり、各パターンで $20 < W < 650 \text{nm}$ と変えながら、複数個作製した。これにより、いずれかの試料で前述の 20~50nm 程度の幅を持った四角錐台のバッファ層が形成されるものと期待した。a のパターンは直線的に十分長く (80 μm) ウェッジを形成させる意図があり、峰上の量子ドットの寸法の制御性を観察する。b は長方形であり、D は W とは独立に $20 < D < 650 \text{nm}$ で変化させ

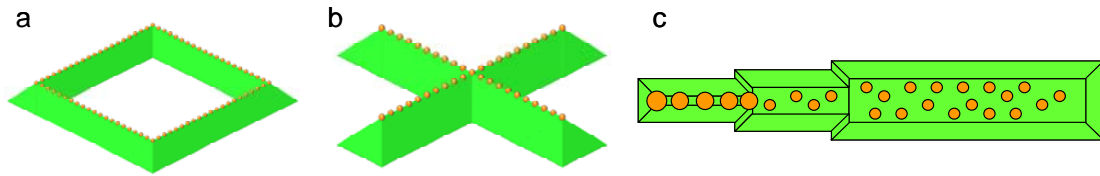


Fig.A-5 期待する成長形状 a 枠型 b 十字型 c 段階型

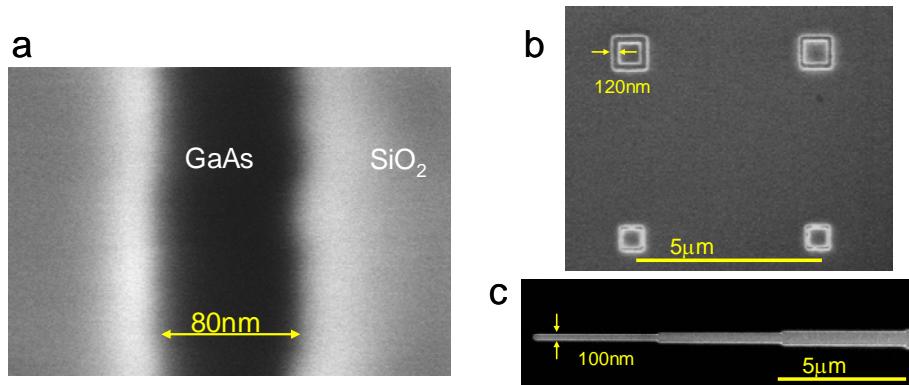


Fig.A-6 パターニング後の基板 a 幅 20nm ライン b 枠型 c 段階型

た. c, d は量子ドットを作製させた後に Fig.A-5 a,b のようにナノドットカップラーの曲げや分岐が作製可能かどうかを検証するために設けた. また, 段階的に幅を増すライン (Fig.A-4 e) においてドットの成長をすることで, 2 面からの原料の供給がある狭い幅の箇所寸法の違うドットが形成される (Fig.A-5 c) かどうかの検証を行なう.

いずれのパターンも, 結晶方位の依存性の有無を調べるため, 長手方向が [110] 方向と [1-10] 方向となるよう, 同一基板上に 2 種類用意した.

A.3 作製

上記工程 6 までを終えた GaAs-SiO₂ 基板の SEM 像を Fig.A-6 に示す. a は幅 40nm のラインパターンであるが, ウェットエッチングによって幅が 40nm 広がってしまった. 安定して細いパターンが描けたものは幅 100nm 程度になってしまったが, b の枠型や c の段階的ラインに見られるように, 形状自体は設計どおりに作製できていることが分かる. ドット形成前のバッファ層として GaAs を 100nm 以上成長させる必要があることを考慮すると, この広がった幅のパターンでも問題はないと考えられる. 20-650nm 幅で設計を行なったパターンで, 80-700nm 程度の幅のものが得られた.

その後, まず手始めとして NiCT に工程 g,h を施していただいた試料を観察した. GaAs バッファ層は平坦な膜に換算して 300nm 分, InAs ドットは 2.4monolayer 分成長されている.

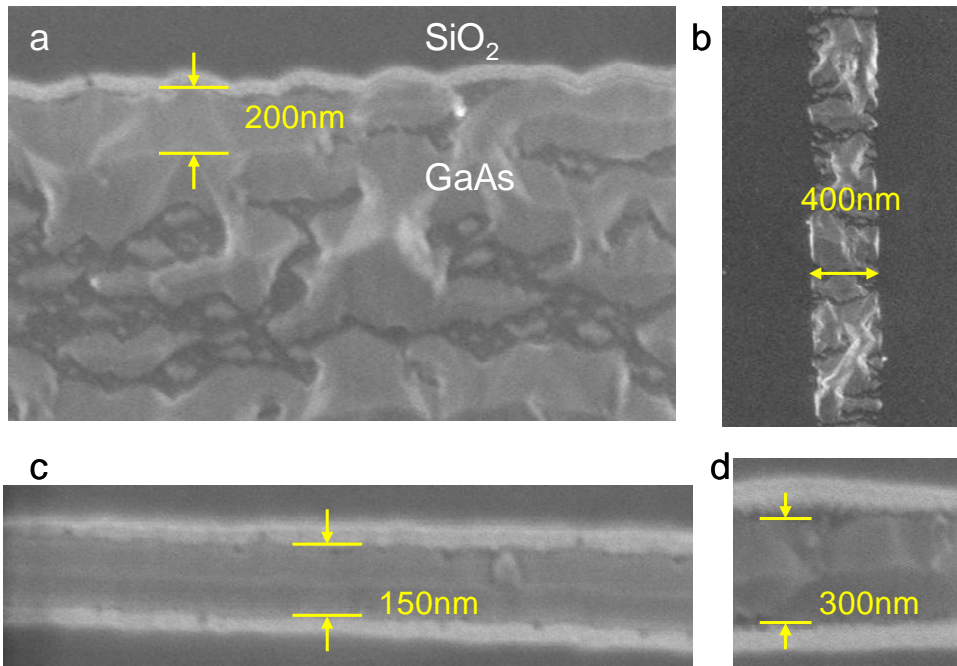


Fig.A-7 パターニング後の基板 a 幅 20nm ライン b 枠型 c 段階型

SEM による観察結果を Fig.A-7 に示す. a は SiO_2 マスクを広く除去した箇所であるが, 期待される均一なバッファ層の台になっておらず, 尾根が不規則に並んでしまっている. 尾根は $[110]$ 方向に伸びており, バッファ層の成長に異方性が見られる. マスクに近いところのみ幅 400nm のウェッジが比較的精度良く形成されていることから, ウェッジ形成の原理が A.1 節で述べた通りであることを裏付けている. b に $[1-10]$ 方向で幅 400nm のラインを示すが, a と同じく幅 50~100nm 程度の GaAs の不均一な $[110]$ 方向のウェッジが連続している様子が分かった. より細い 150nm 幅のラインの様子を c に示す. ライン中に, 綺麗なウェッジが一本, 数 $10\mu\text{m}$ 単位で伸びていることがわかった. また, a の SEM 像で観察できた最大のウェッジよりも細い幅のラインに内にウェッジの太さが制限されていることが分かる. d は c よりも太く幅 300nm のラインであるが, 同じように 1 本のウェッジが伸びており, ライン幅に対してバッファ層の堆積量が多すぎる場合にはラインが 1 本のウェッジで埋められるということが確認できた. しかし, いずれのウェッジの上にも InAs 量子ドットらしきものは確認できなかった.

続いて, AFM により測定を行った. ライン幅 120nm の枠型のパターンの AFM 像を Fig.A-8 a に示す. SEM で確認したとおり, $[110]$ 方向のライン内のみ綺麗なウェッジが成長している様子が分かる. a の赤点線で示す, $(1-10)$ 面で取った断面プロファイルを b に, 青破線で示す (110) 面で取った断面を c に示す. それぞれ傾斜角が異なり, SiO_2 膜の厚み 30nm を考慮して傾斜角を求めると 55.6° 及び 26.6° となり, (111) 面及び $(1-12)$ 面が現れていることが確認できた. また, AFM 像からも量子ドットの存在を確認できなかった.

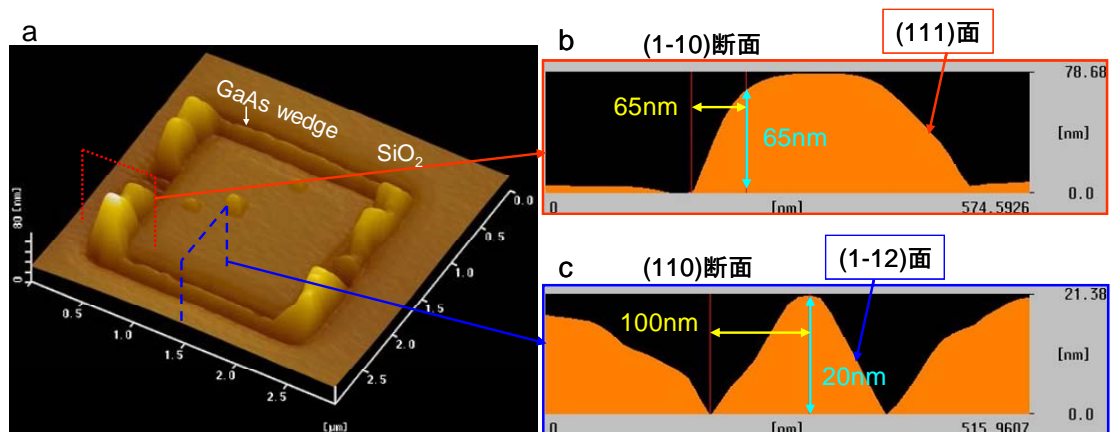


Fig.3-14 a 枠型パターンニング後 GaAs 基板 AFM 像

b a 赤点線での断面プロファイル c a 青破線での断面プロファイル

A.4 まとめ・展望

GaAs バッファ層中の InAs 量子ドットによる半導体ナノドットカップラーの開発を目指して、選択成長のためのマスクの加工を行った。ナノドットカップラーの動作確認に相当と考えられるパターン、及び将来の配線等に有用であると考えられるパターンを複数描画したが、バッファ層の成長状態が悪く、直線的な InAs 量子ドットの列は得られなかった。

GaAs は閃亜鉛構造の結晶構造を持つので、[110]と[1-10]には回転対称性があるはずであるが、本サンプルでは基板全体に[110]方向のウェッジだけが形成された。完全に隔離されたマスク除去領域でも一様に[110]方向のみの成長となったので、作製プロセスに何か方向の依存性を持たせるような原因があったものと考えられる。

応用上は Fig.A-5 a,b に示したように曲げや分岐を行ないたいので、この結果では良い何とは言えない問題があると考えられる。また、マスクにより制限された GaAs バッファ層成長の段階で結晶が乱れ、現時点では量子ドットの作製に至っていない。今後、先ずドットの成長条件を詰めるとともにドットが作製され次第光学的に特性の評価を行い、その後近接場光学顕微鏡によって動作の確認を行なう。

また、第 4 章で述べたとおり、本手法によって半導体ナノドットカップラーとナノフォトニックデバイスの結合を行い、ナノフォトニックで集積回路の雛形とする予定である。

補遺 B 単分子膜パターンの制御

B.1 概要

ここでは、3.5 節で述べた LB 法により自己組織的に形成される単分子膜のライン&スペースパターンの制御に関して述べる。3.5 節で示したように、LB 法による DPPC 就職膜のライン&スペースは微細なパターンを広範囲に一括して作製できるが、その反面構造の寸法や位置の制御がほとんどなされないという特徴がある。

本章では、このような自己組織的な加工の大規模な超微細パターンニングと、制御性の良い加工方法を組み合わせ、互いの長所を併せ持った加工を施すことを目的とする。

B.2 LB 法によるライン&スペースの形成条件

3.5 節で示したとおり、DPPC 分子を用いて基板上に単分子膜を修飾する LB 法を行う際に、製膜条件を一定にすることで自己組織的にライン&スペースが形成される。まず、この条件についてここで詳しく触れる。

LB 法の実験条件は、主に π -A カーブという曲線で説明される。Fig.B-1 にその一例を示す。実験の温度条件は 22°C である。これは、LB 膜装置の水面にかかる表面圧(π)とバリアにより圧縮された単分子の 1 分子が占める平均面積(A)との関係である。実験は、分子が圧縮され高密度になっていくので、横軸 A が下がっていく方向(Fig.B-1 a 中で右方向)に進行する。分子密度が高くなると、表面圧は高くなっていくが、その高まり方が大まかに Fig.B-1 右に示した b-e の 4 つの領域に分けることができる。

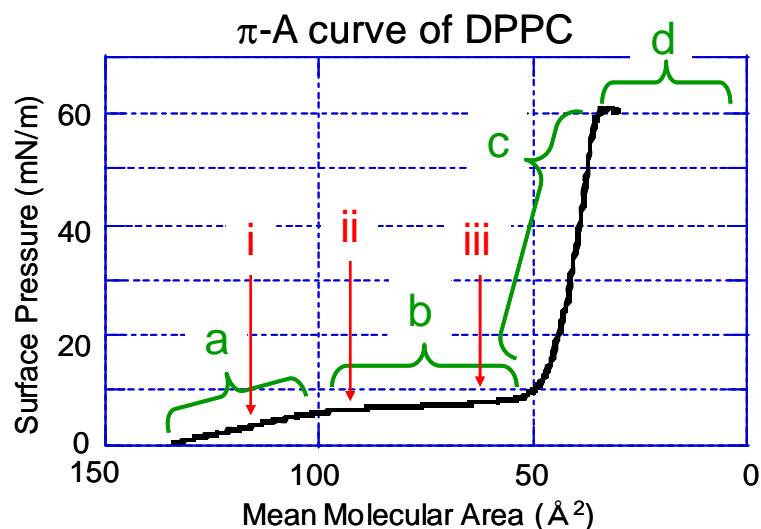


Fig.B-1 DPPC 製膜時 π -A カーブ

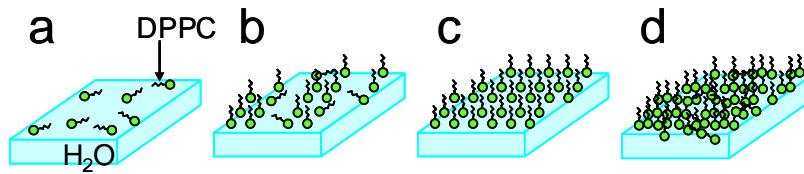


Fig.B-2 LB法製膜時のDPPC分子の模式図
a-dはそれぞれFig.A-1の表面圧の状態に対応する

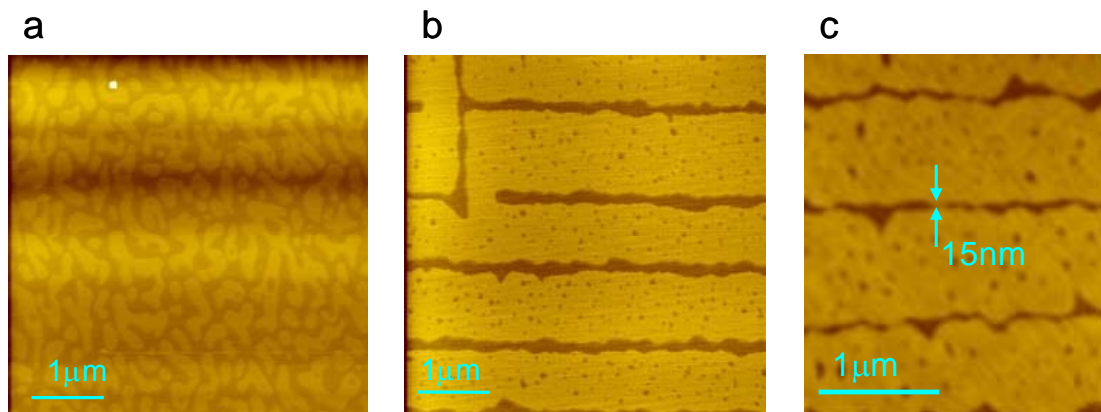


Fig.B-3 DPPC膜パターンAFM像
a-cはそれぞれFig.A-1のi-iiiの条件で製膜

まず、aの領域では最初に単分子が液面にばら撒かれ、横倒しになっている状態であり、領域が狭まるにつれ分子密度が上がるので単調増加の関係にある。次に、bの領域ではAの減少に対して π が殆ど上がらない。これは、ある程度分子の密度が上がったためDPPC分子が横倒しになって折れず、水面に垂直に立っていているものと考えられる。 π の増加として表れない分子の圧縮は、水面を覆う均一な単一膜へとの変化として反映される。cの領域ではDPPC分子は全て水面上に立っており、aの領域よりも単調増加の割合が高い。dの領域まで行くと、圧縮のし過ぎで水面の単分子膜が崩れてしまう。

Fig.B-2にそれぞれの状況の模式図を示す。この図と上記の説明から分かるとおり、通常のLB法により均一な単分子膜が作られるのはcの状態である。aの状態では分子密度が足りずに殆ど基板表面は修飾されないため、ライン&スペースが形成されるのはbの状態であることがわかる。通常のLB膜を製膜する際は表面圧の値を一定にすれば良いが、ライン&スペースを形成する際には、bの状態での分子密度が出来上がるパターンに影響することが考えられる。

このことを踏まえて、曲線中の有意と思われる点を選びつつLB膜による製膜実験を行った。基板はマイカのへき開面であり、水温は22°C、引き上げ速度は1mm/secとした。

Fig.B-1中のiの分子密度で製膜を行った場合のAFM像をFig.B-3aに、iiで製膜した場合のAFM像をFig.B-3bに、iiiで製膜したAFM像をFig.B-3cに示す。iでは前述の通り

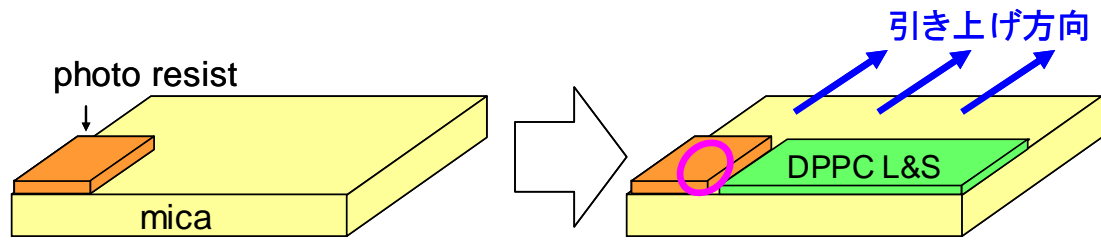


Fig.A-B フォトレジストを塗った基板への製膜

DPPC 分子が足りずまだらの状態となっているが、ii では通常のライン&スペースの他に垂直方向にもパターンが伸びている様子が分かる。これは、パターンが形成されない Fig.A-3a の状態とライン&スペースが形成される Fig.3-15 の状態との中間の状態であることを考えると、完全なライン&スペースを形成するためには僅かに原料の DPPC が足りず、不規則に DPPC 膜が途切れたものと考えられる。iii は均一な膜が作製される直前の状態であり、ライン&スペースの幅が著しく狭くなっている。もっとも狭い箇所が 15nm となっており、分子面積を制御することでスペース幅が制御可能であることが分かった。

ii の条件において、製膜条件を細かに制御することでライン&スペース以外のパターンを形成させることに成功した。これを、予め基板に加工を施すなどして、縦方向のスペースを誘発させることが出来れば、配線の折り曲げや分岐が可能になるものと期待される。また、iii の結果から非常に狭い幅のスペースを作製したが、この状態でもスペースの間隔(=修飾部分の幅)が Fig.3-15 の場合と比較してもそれほど変化していないことが分かる。この修飾部分は分子同士の結合から形成されているので、引き上げ速度や水温を変化させることで制御可能なのではないかと予想される。

B.3 フォトリソグラフィの併用

B.1 でも述べたとおり一般にこのような自己組織的なパターンニング手法の利点は、微細なパターンが広範囲に一括して形成されるということである。その反面、任意の箇所に確実にパターンを施したり、周期性を持たない任意のパターンニングをしたりなどの制御が難しいという特徴を持っている。逆に、制御性の高いフォトリソグラフィや論文本章でたびたび行った FIB や EB のようなビーム描画装置を用いた加工では、任意の構造を所望の位置に作製可能であるが、往々にして加工精度に反比例するように一括加工の可能な範囲が狭くなってしまいう傾向にある。

そこで、このような自己組織的な加工の大規模な超微細パターンニングと、制御性の良い加工方法を組み合わせ、互いの長所を併せ持った加工を施すことを試みた。

例として、フォトレジストを Fig.B-4 に示すように基板の一部に塗布したマイカ基板に対して DPPC ライン&スペースを作製した例を示す。作製後、フォトレジストと基板の境界

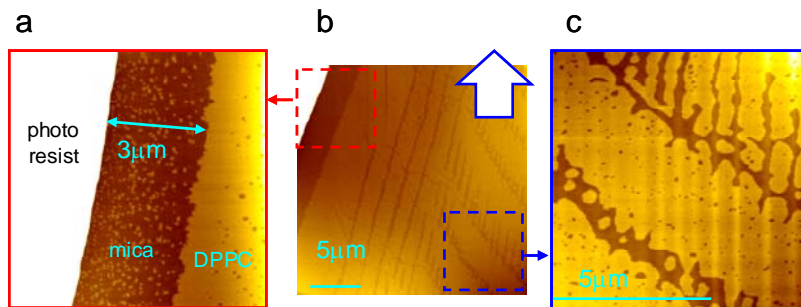


Fig.B-5 フォトレジスト+DPPC 基板 AFM 像
a,cはそれぞれ b の赤, 青破線部拡大図

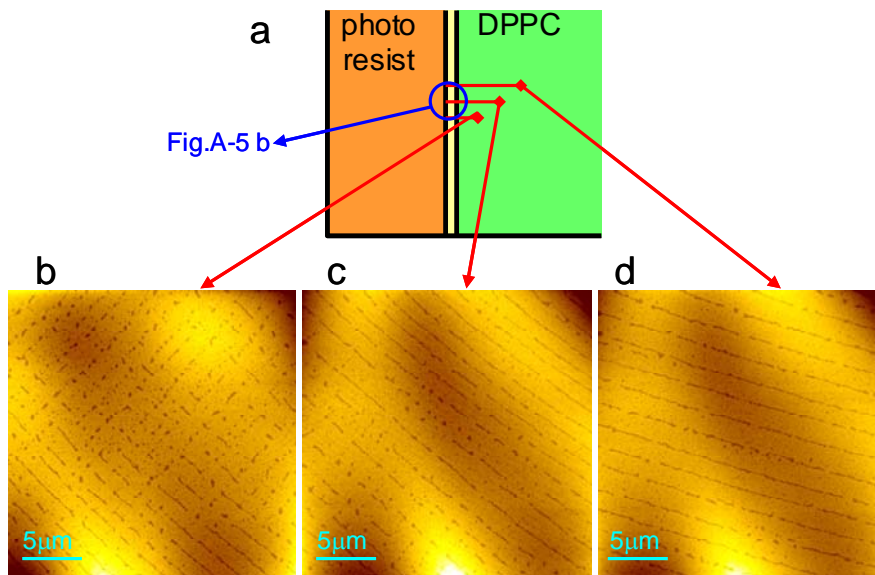


Fig.B-5 フォトレジスト+DPPC 基板 AFM 像

面付近を AFM で観察したところ、Fig.B-5 b のような結果を得た。b 中の矢印は基板の引き上げ方向であり、a,c それぞれ b の赤、青破線部拡大図である。白く潰れているところは高さ $1\mu\text{m}$ 以上のフォトレジスト部分であり、a を見るとわかる通り、フォトレジストの近辺の $3\mu\text{m}$ 程度の幅に DPPC 膜が修飾されていない。また、b の中央部分を見ると、通常引き上げ方向に垂直に伸びるはずのライン&スペースがフォトレジストと平行に伸びていることが分かる。さらに b の右側、レジスト部分から $20\mu\text{m}$ ほど離れた箇所では、縦方向のラインが曲がり斜めになっている箇所を発見した。この変化を追うべく、測定箇所を移動しながら AFM 観察を行った。Fig.B-6a に概略を示す。Fig.B-5 で測定した箇所を基点に、約 $50\mu\text{m}$ ずつレジストから離れていきながら AFM により観察した像を、それぞれ Fig.B-6 b,c,d に示す。b ではライン&スペースほぼ 45° に伸びているライン&スペースが、c, d と離れるにしたがって通常の横方向のライン&スペースに戻っていく様子が分かる。

これを Fig.A-6 のように考察する。DPPC のライン&スペースパターンは基板を引き上げ

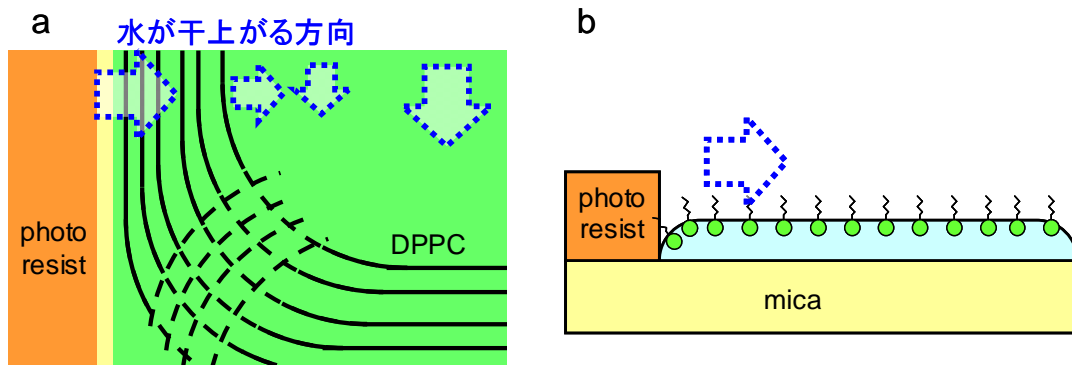


Fig.B-6 フォトレジスト+DPPC 製膜模式図
 a 基板上面より眺めた図 b a 横方向での断面図

る方向に垂直に形成されるが、撥水性のフォトレジストがあった場合、断面から見た製膜時の水面の様子は Fig.B-6a のようになっていると考えられる。通常、引き上げる方向に水が引いていき、それに垂直にライン&スペースが形成されるが、この状態で引き上げを行うとフォトレジストに弾かれて引きあがる成分があるために、レジスト近傍ではレジストに垂直なラインが描かれたものと考えられる。レジストから離れる程にその効果が弱くなり、通常のライン&スペースに近づいたものと考えられる。

この実験から、マイカ基板にフォトリソグラフィを施すことにより DPPC の修飾パターンが制御可能であると期待される。また、上記の考察から、水の粘度、つまり水温を変えることで曲率を制御することも可能ではないかと予想される。また、今回塗布したレジストは筆で塗布したため、膜厚が最大で 100 μm 以上になっていると考えられる。粘度の低い EB レジストをスピコートすると、50nm 程度の厚みに出来るため、そのような薄膜をマスクにした場合のレジスト近傍の非修飾領域の広さや曲がりの影響範囲も変化してくると考えられる。

B.4 まとめ・展望

以上の結果から LB 法による自己組織的配列は、製膜条件によってパターン幅や形状が制御可能であること、またフォトレジストの利用によりライン&スペースの方向や位置を制御することが可能であることが分かった。

この応用法としては、10mm 程度のパターンをフォトリソグラフィによって描画した基板に DPPC ライン&スペースを作製することで、15nm 幅のスペースを作製すること等が期待される。

補遺 C 近接場光ナノインプリント

C.1 概要

本章では、近接場光を用いたナノ光インプリント技術の開発について述べる。

インプリントは、Fig.C-1に示すように光、または熱によって硬化するレジストに対してモールドと呼ばれる型を押し付け、硬化させてモールドを分離することでパターンを得る技術である。フォトリソグラフィと異なり、形状を決めるのがモールドの加工精度であり回折限界による加工精度の限界を持たないため、半導体プロセスのロードマップ上でも将来のハーフピッチ 32nm~16nm の加工の際のキーテクノロジーとして挙げられる技術である。[25]

Fig.C-2は、本研究室においてフォトリソグラフィに用いるマスクアライナ装置を用いてインプリント用紫外線効果レジスト PAK-01(東洋合成工業)にインプリントを行ったパターンのSEM像である。70nmピッチのライン&スペースが精度よく広範囲に形成されている様子が分かる。

本論文で述べたようなナノドットカップラーやナノフォトニックデバイス等の微細なデバイスを量産することを考えると、このようなナノ加工技術が重要であることは言うまでもない。さらに、この光インプリントに近接場光技術を導入することで、さらに新たな加工が見出せる可能性がある。本章では、この近接場光を用いたナノ光インプリント技術の開発について述べる。

C.2 近接場光ナノインプリント

Fig.C-1で示したような石英モールドにAlを20nm蒸着すると、Fig.C-3 aのような形状になる。このようなモールドにパターンに対して光を照射すると、エッジ部に近接場光が誘起される。FDTDシミュレーションの結果をFig.C-3 bに示す。a,bの赤い破線は同じ箇所を示しており、その線での断面プロファイルを取ったグラフがcである。パターンに対し

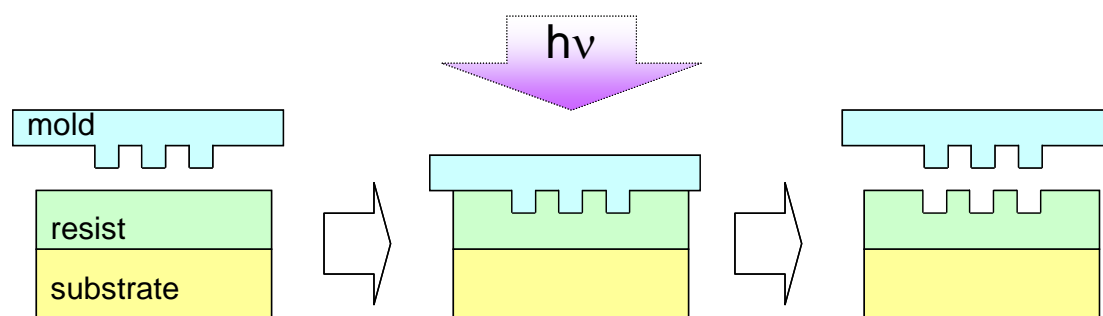


Fig.C-1 光インプリント模式図

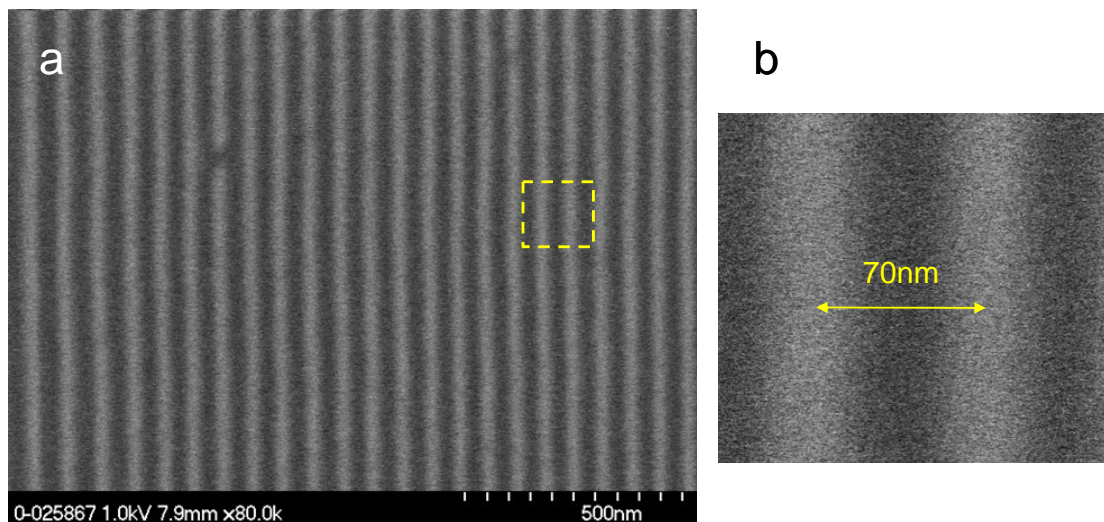


Fig.C-2 光インプリント結果 SEM 像 bはa破線部の拡大図

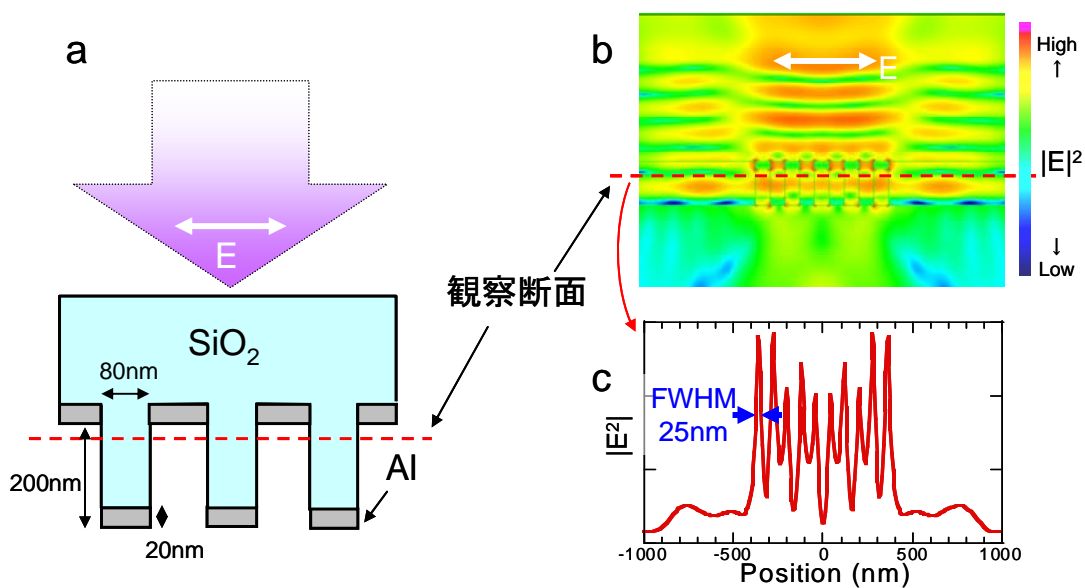


Fig.C-3 a Al コーティングを施した石英モールド
b 同 FDTD 計算結果 c b 赤破線部での断面プロファイル

て垂直な偏光を照射した際に、エッジ部分に 半値全幅 25nm 程度の強い近接場光が誘起されることが分かる。

このようなモールドと通常石英モールドを用いてインプリントを行い、その結果を比較した。モールドは幅 80nm~3 μ m、高さ 200nm のライン&スペースを持つ石英モールド NIM-80L(NTT-AT 社製)であり、ライン幅 200nm のパターンを観察した。レジストは PAK-01 を使い、光源は水銀ランプであり、露光時間を 30 秒とした。また、モールドの磨耗を防ぐため、硬化樹脂を塗る基板には柔らかいポリカーボネイトを用いた。

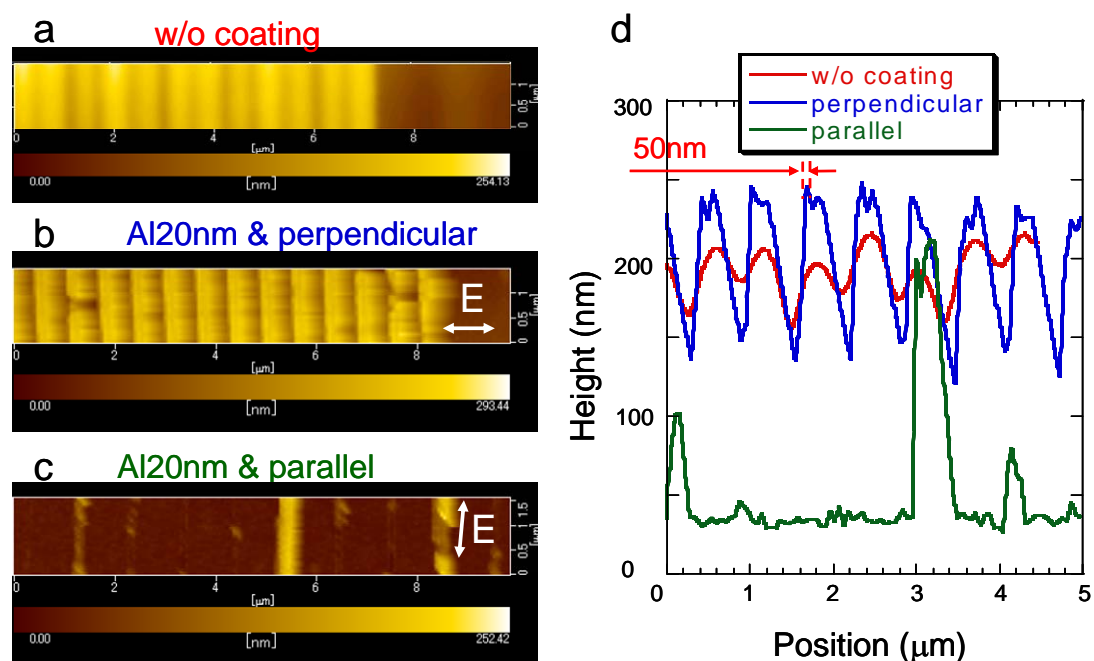


Fig.C-4 光インプリント結果 a 石英モールド b Al コーティング+垂直偏光
c Al コーティング+平行偏光 d a,b,c の断面プロファイル

パターンの転写を行った PAK-01 表面の AFM 像を Fig.C-4 に示す. a,b,c はそれぞれコーティングなし, Al20nm+垂直偏光, Al20nm+平行偏光である. d にはそれぞれの破線部分で取った断面プロファイルを示す. a を見ると露光時間が短かったために, 通常のインプリントでのパターンも固まりきらず, パターンが不鮮明に転写されている. b の垂直な偏光を見ると, Fig.C-3 b で示した強い近接場光のあるエッジ部分で硬化した樹脂にも突起が出来ており, パターンである 200nm のライン&スペースよりも細かい形状が形成された. また, c の平行偏光では近接場光があまり誘起されず, Al 膜に遮光された影響で全体的に硬化があまり起こらずにパターンが殆ど転写されないということが分かった.

垂直偏光でこのような突起が現れたのは, Fig.C-3 c に示すように Al 膜に遮光された凸部中央では硬化に十分な光が入らず, 光エネルギー強度の高い近接場光部分で特に強く硬化が起こったため, 中央部のみが沈んで盛り上がって見えているものと考えられる. これによってモールドのパターンである幅 200nm 以下の形状が転写されたが, 断面プロファイルを見ると高さが 100nm 程度とモールドよりも低くなったことが分かった.

C.3 パルスレーザー近接場光ナノインプリント

近接場光ナノインプリントに付随するアスペクト比低下の問題を解決するため, 高エネルギーの光による樹脂の隆起[26]による高アスペクト比化を目指した.

実験内容としては, Fig.C-5 に示すとおり通常の水銀灯による紫外線露光の後に $\lambda=355\text{nm}$ パルスレーザーを照射する. レーザー以外の実験条件は前節と同様である.

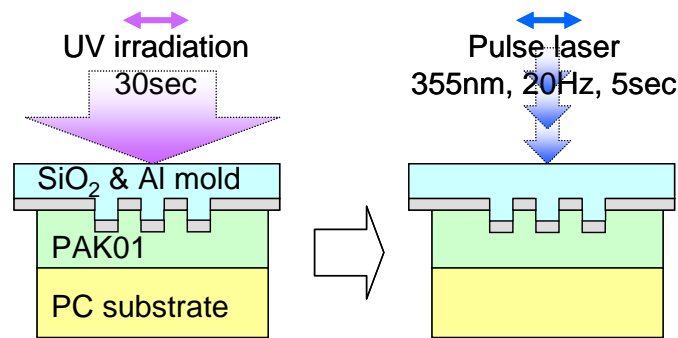


Fig.C-5 パルスレーザー近接場光インプリント実験手順

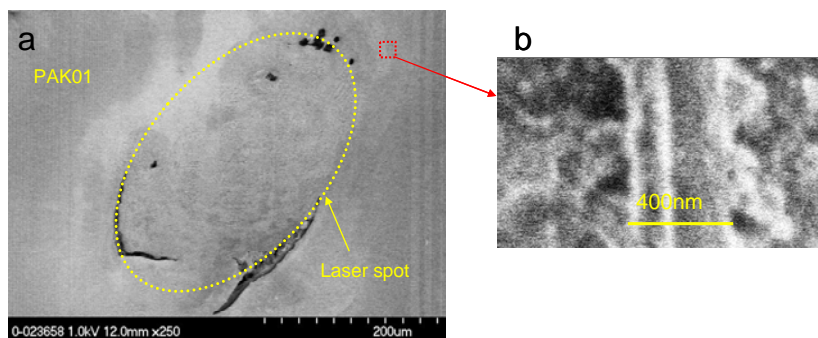


Fig.C-6 パルスレーザー近接場光インプリント結果 SEM 像

b は a の赤点線部付近の拡大図

実験の結果、レーザースポットにおいてレジストにアブレーションが起こり、その破損部から $50\mu\text{m}$ 程度離れた、アブレーションが起こる閾値以下のパワーの箇所において、転写されたパターンの上により細かいラインが形成されている様子が確認できた(Fig.C-6 a)。

AFM により観察した表面形状の断面図を Fig.C-6 b に示す。比較のため、同じ 300nm 幅のパターンで通常のインプリントを行ったものを破線で重ねて示す。この図から、レーザー光の照射により形成されたラインの高さはモールドの深さ以上であり、その幅は 200nm であることが分かった。しかし、片方のエッジが盛り上がった反面、もう片方は崩れて広がっている様子が確認できた。

これは、光エネルギーの不均一さが原因で、より近接場光強度の強い右側のエッジでスポット内部と同様にアブレーションが起こったと考えられる。このことを踏まえて、光の照射方向の調整やレーザーパワーの最適化を行った結果、Fig.C-7 に示すように 300nm 幅のラインのパターンで両側のエッジ部分が盛り上がり、ラインを 2 重化することに成功した。

C.4 まとめ・展望

Al コーティングを施した石英モールドを用いて、近接場光ナノインプリントによりモールドパターン 200nm を下回る 50nm 幅の盛り上がりを作製することに成功した。さらに低アスペクト比の問題を解決するためパルスレーザーを使用することで、モールド以上の高

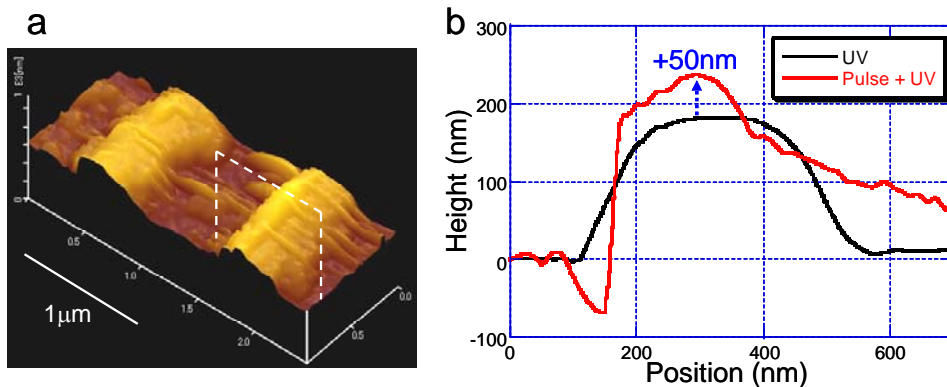


Fig.C-7 a Fig.B-6b 部 AFM 像

b a 破線部及び通常のインプリントを行った際の断面プロファイルの比較

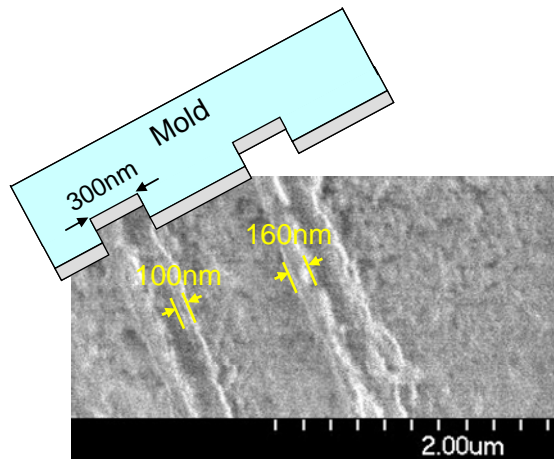


Fig.C-8 パルスレーザー近接場光インプリント 最適化後 SEM 像

さのパターンを形成し、かつ 300nm 幅モールドの箇所に 100nm 幅のラインを形成することに成功した。

今回、モールドよりも高く狭い幅でのパターンニングが成されたが、最小幅が 100nm と大きいことと、レーザー光の影響でコーティングの Al が剥がれ、基板が汚れてしまったという問題点があった。線幅に関しては、シミュレーション計算結果では近接場光の半値全幅は 25nm であるので、露光時間の短縮等で微細化が図れると考えられる。コーティングに関しては、紫外光と熱に耐性の高い材料を選ぶことや、レーザーパワーを金属膜に影響の出ない程度に抑えるなどして対処したい。

近接場光ナノインプリントの特徴は、既存の石英モールドに金属コーティングを施すだけで、形成されるパターンをモールド幅以下にすることが出来るという簡便さにある。この技術により将来、モールドから倍ピッチのパターンを作製し、それをモールドにして再び転写して……というモールドの微細化手法を実現する可能性も秘めている。

補遺 D 近接場光による金属微粒子列の自己組織的一括作製法

D.1 概要

本章は、近接場光を用いた金属微粒子列の自己組織的作製手法について述べる。プラズモン型ナノドットカップラーの条件としては、

1. 微粒子の寸法は直径 50~200nm 程度で、均一であること
2. 一直線上に並ぶこと
3. 間隔は微粒子の半径以下(25~100nm)で、均一であること
4. 長さは波長以上(1 μ m 程度)

の4つが挙げられる。条件の上3つから、微粒子1つ1つを作製し列を形成する方法ではサイズ・位置がずれてしまい作製に失敗する可能性が高いと考えられる。このリスクは、列全体を一括して作製する方法であれば低減できる。

以上の理由から、金属のサイズ共鳴効果と光による堆積物の脱離効果を利用した金属微粒子列の一括作製方法を提案した。サイズ共鳴効果については2.2.3で述べた通りである。

堆積物の脱離は、スパッタリングやCVDなどの手法により金属が堆積する際に光を導入すると、強い光の場によって堆積してくる物体が弾かれ、堆積が妨げられる効果である[27]。金属の膜を堆積する際、堆積の初期には小さな粒子として基板に付着し、その粒子を核として金属が付着していく。堆積開始時から基板に対してレーザー光を照射し続けると、核から成長した粒子による散乱光が発生する。微粒子が成長していき、ある程度の大きさになるとサイズ共鳴効果が起こり、その散乱光強度が強くなる。すると、光による脱離が起こりやすくなる。

このようなメカニズムが作用した場合、同じ大きさの微粒子がいくつも形成されることとなる。また、1つの核が形成されると、それから発せられる近接場光の影響により近辺に別の核は形成されにくいので、微粒子同士は接触せず、ある程度の間隔を保つことになる。この効果により、条件の1である同じサイズの微粒子を作製できると期待される。

これに加え、直線状に並べる工夫をすることで金属微粒子列の作製が期待できる。そこで、基板に直線的な溝を設けることとした。このような基板に光を照射することで、直線的に近接場光が誘起され強い光の場ができる。

Fig.D-1に、ガラス基板に幅100nmの溝が掘ってある基板に光を照射した場合のFDTD計算結果を示す。aは計算モデル、bが溝に対して垂直な方向の偏光を入射した場合であり、cが溝に平行な偏光の場合である。垂直な偏光を入射すると溝の側面に強い近接場光が現れ

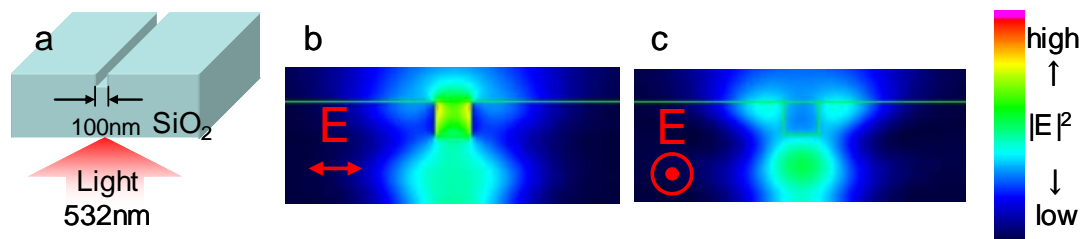


図 D-1 基板の溝での近接場光 FDTD 計算

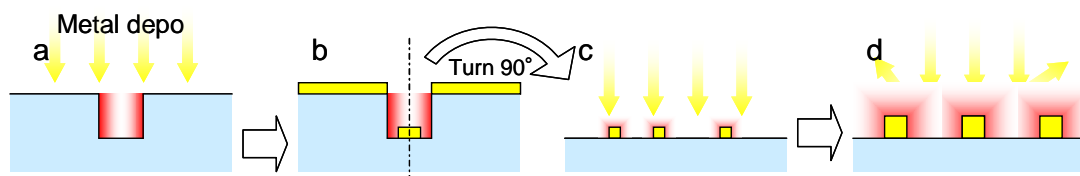


図 D-2 金属微粒子列作製原理

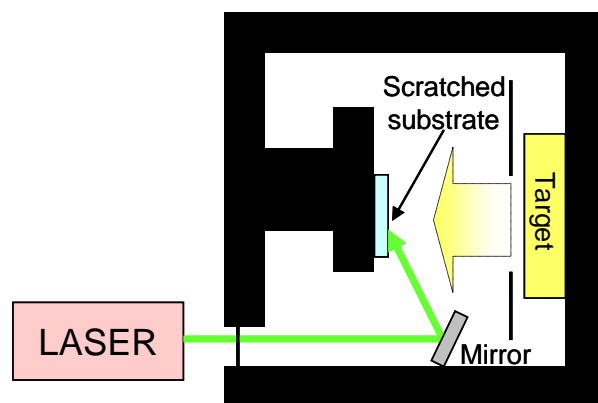


Fig.D-3 レーザー照射スパッタリング実験系

ることが分かる．このような基板を用いれば，溝部分は脱離効果が現れやすくなり，溝に沿って金属微粒子が形成できると期待できる．

以上のまとめとして，Fig.D-2 に金属微粒子列の作製方法を示す．

- 溝のある基板にレーザー光を入射し，近接場光を誘起しつつ金属を堆積する
- 堆積の初期，溝の側面の近接場光による脱離で溝内部は中央に核が形成される
- 堆積により核が成長し，共鳴サイズが近づくと微粒子の近接場光が強くなる
- 微粒子からの強い近接場光による脱離効果で堆積物が弾かれ，微粒子の成長が遅くなりサイズが均一になる

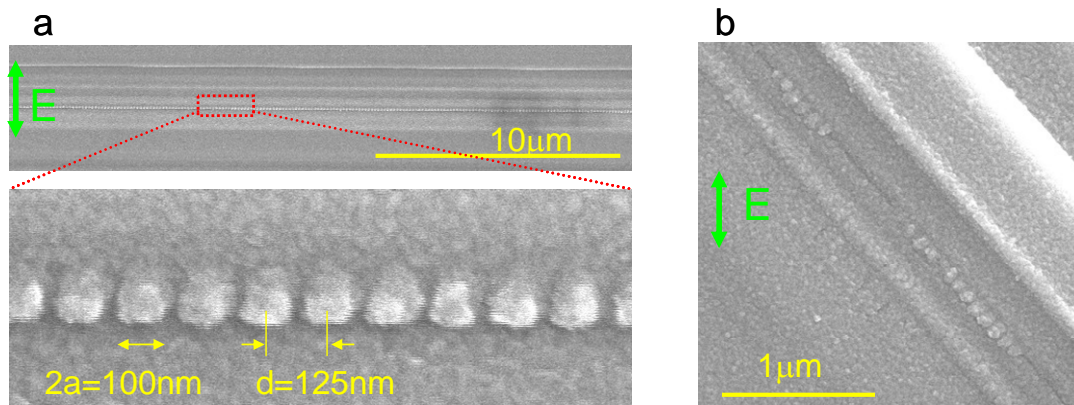


Fig.D-4 Al 堆積時 $\lambda=532\text{nm}$ 照射 結果 SEM 像
溝に対して, a 垂直偏光 b 45° 偏光

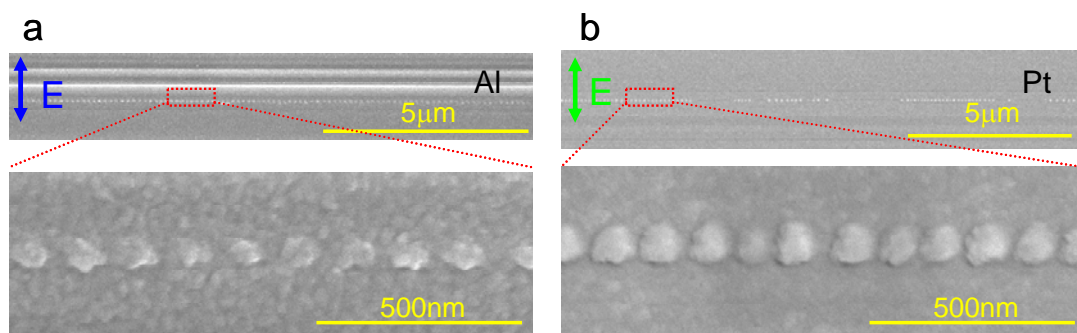


Fig.D-5 a Al 堆積時 $\lambda=473\text{nm}$ 照射 b Pt 堆積時 $\lambda=532\text{nm}$ 照射

D.2 実験

実験用の基板として, SiO_2 の基板をダイヤモンドカッターで傷つけることにより, ランダムな 100nm 程度の幅の溝を持つ基盤を作製した. この基板に対して基板表面斜め方向からレーザー光を照射しながら金属をスパッタリングすることで, 形状がランダムな複数の溝に近接場光が励起され, 適当な条件の箇所では微粒子列の形成が起こることを期待した. 実験系の概略図を Fig.D-3 に示す.

金属微粒子列が形成された例として, Al 堆積時に $\lambda=532\text{nm}$ の YAG レーザーの二次高調波を照射した場合の SEM 像を Fig.D-4 に示す. スパッタリング時間は 5 分間であり, 膜厚にして 50nm の Al が堆積されている. 堆積された Al 膜上に, 溝に沿って直径 100nm 程度の Al 微粒子が直線状に連なっている様子が分かる. この微粒子列は長さ $300\mu\text{m}$ という広範囲に渡って形成されていた. このサンプルにおいて, 斜め方向からの入射をすると Fig.D-4 b のようになった. 微粒子形成の確率が低く列は $1\mu\text{m}$ 程度と短い, 形成された微粒子は 75nm と垂直の場合よりも小さかった.

続いて, 励起光を変えて $\lambda=473\text{nm}$ を照射した場合の結果を Fig.D-5 a に, 堆積する金属

Table.D-1 レーザー照射スパッタ実験まとめ
 2a:微粒子直径, d:微粒子中心間距離, σ :標準偏差

金属・波長(nm)	2a	σ	2a/ σ	d	σ	d/ σ
Al 532	99.6	5.84	0.059	127.5	5.15	0.04
Al 532・45°	77.8	9.37	0.12	102.6	10.96	0.107
Al 473	84.2	16.54	0.196	132.9	20.5	0.154
Pt 532	88.9	8.06	0.091	122.9	10.53	0.086

(nm)

を Pt に変え, $\lambda=532\text{nm}$ を照射した結果を Fig.C-5 b に示す. それぞれ形成された微粒子列の微粒子の幅と間隔, そのばらつきなどが異なっている. それらの結果をまとめた表を Table.D-1 に示す. 表から, 入射する波長が短くなると微粒子のサイズが小さくなり, また同じ波長でも金属が異なることでもサイズが変化することが分かった. また, 微粒子のばらつきに関しては形成の確率の高さ=微粒子列の長さに関係しており, もっとも整った微粒子列が形成できたのは Fig.D-4 a に示す Al 堆積時に $\lambda=532\text{nm}$ を垂直偏光で照射した場合のものであった. 以降の実験では, このサンプルを観察対象にして行った.

D.3 考察

Fig.D-4 a の Al 微粒子列の形成箇所を AFM で測定した結果を Fig.D-6 a に示す. 測定後, 塩酸によって Al 膜を除去してから再び同じ箇所を AFM 測定した結果を Fig.D-6 b に示す. 周辺の形状から同じ箇所であると断定でき, 微粒子列形成箇所直下の SiO_2 表面には周期的な構造等は出来ていないことがわかる. a, b の赤い点線で示した面での断面プロファイルを取り, 周辺の形状から位置を合わせ, また Al 堆積膜厚 50nm を考慮して描いた微粒子列形成箇所の断面図を c に示す. 図より, 基板の突出部の上付近の, レーザー光照射方向に寄ったあたりに微粒子列が形成されたことが分かった.

この結果を元に, レーザー光照射時の近接場光強度分布を FDTD 法によるシミュレーション計算を行った. AFM により得られた断面形状より, Fig.C-8 a のように基板に高さ 10nm 幅 180nm の直線状の盛り上がりを持つ基板に対して, 入射角 30 度で $\lambda=532\text{nm}$ のレーザー光を照射するモデルで計算を行った.

計算結果を Fig.D-8 b に示す. a の堆積前の状態では 10nm の高さの SiO_2 の凹凸には近接場光がほとんど誘起されていないが, Fig.D-8 c のように Al 膜の堆積が始まり 20nm 程度の厚みになると, 2 本目のラインの左上側に強力な近接場光を確認することが出来た (Fig.D-8 d). 2 本目のラインの上はちょうど Al 微粒子列が形成された箇所であり, この近接場光が微粒子列の形成に関与しているものと考えられる. また, この近接場光は 1 本目

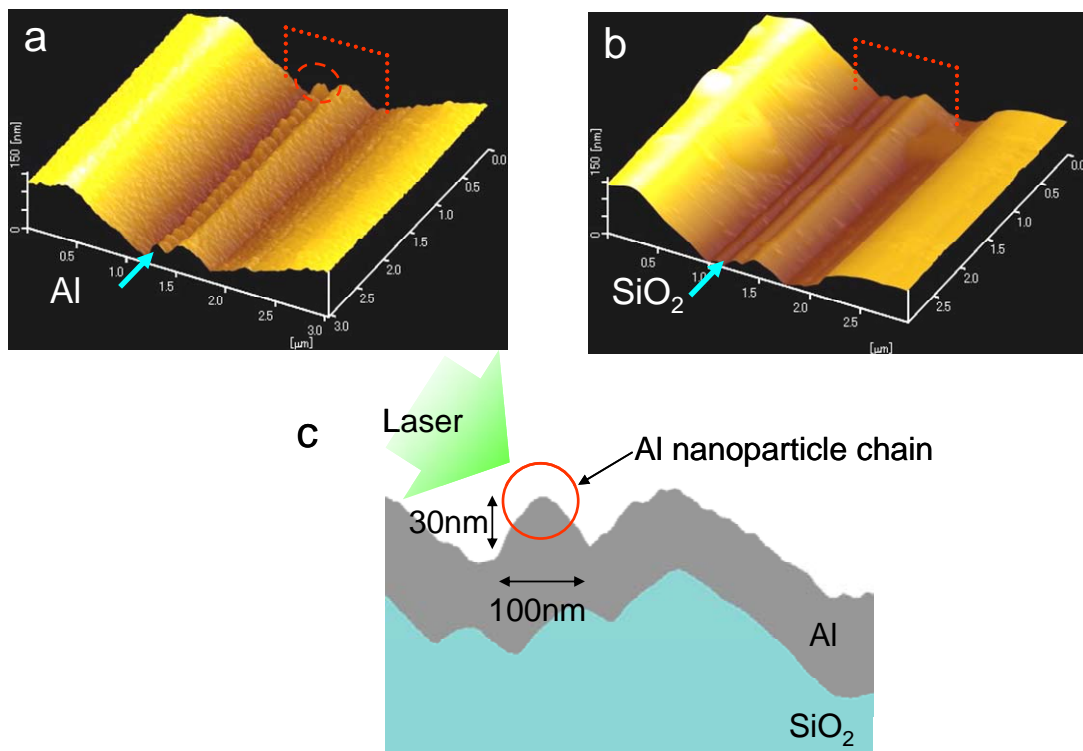


Fig.D-7 a Al 微粒子列 AFM 像 b 同地点での SiO₂ 基板 AFM 像
c a,b 赤点線での断面プロファイルの合成

では見られず 2 本目以降に関与してくることから、グレーティング構造の Al 膜に SPP が励起され、電場強度の増大を促進したものと考えられる。

以上のことから、強大な近接場光を誘起する基板構造を用いることで、より効率よく半導体微粒子の形成が為されると考えられる。1 例として、Fig.D-9 a のように予め幅 200nm の Al ワイヤーをおいた基板に、同様に斜め方向からレーザー光を照射した際の光の分布を C-9 b に示す。Al 膜の凹凸の際よりも急峻な近接場光が誘起されることが見込まれた。このような構造を用いることで微粒子列形成の確率を上げ、寸法制御性の良い微粒子を長距離に配列することが可能であると考えられる。また微粒子の周りに堆積する金属膜もより薄くすることが出来ると期待される。

また、Fig.D-2 の作製原理から考えると、1 つの微粒子が隣の微粒子の位置を決め、成長を促進する効果を持つことが分かる。このことから、直線的な近接場光の増強を起こす構造に加え、基点となる微粒子を予め置いておくことで、それが種となり金属微粒子列が伸びるような効果も期待できる。これが真であれば、微粒子列形成の確率を上げる事が出来るだけでなく、位置制御性の向上にも繋がると考えられる。

D.4 まとめ・展望

ダイヤモンドカッターで傷をつけた SiO₂ 基板に対してレーザー光を照射しながら Al,Pt をスパッタリングすることで、自己組織的に金属微粒子列を形成させることに成功した。

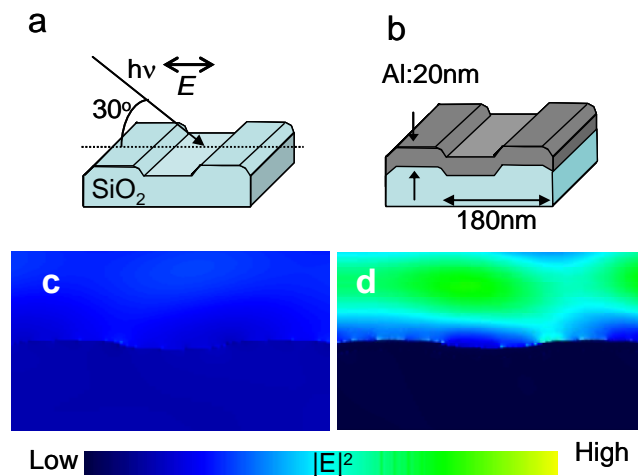


Fig.D-8 a, b FDTD 計算モデル模式図 c, d a, b のモデルでの FDTD 計算結果

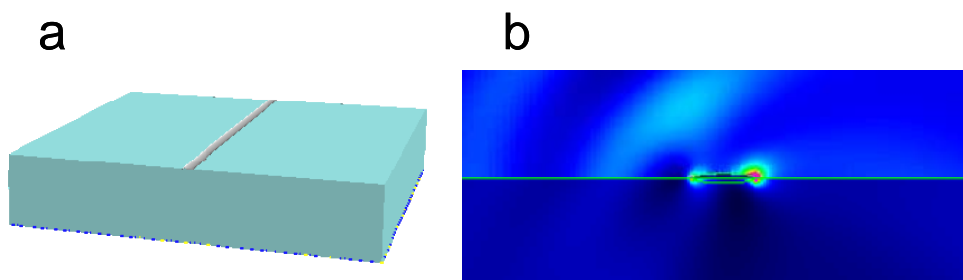


Fig.D-9 a 単独金属ワイヤーモデル b a のモデルでの FDTD 計算結果

条件により差はあるものの金属微粒子の寸法は幅 100nm, 高さ 30nm 程度であり, 間隔は 130nm 程度であった. AFM 観察と FDTD 計算の結果から, 光強度の高い箇所に形成されるということがわかったが, 確実な形成条件は分かっていない.

今回の実験ではレーザーを用いて配列を行ったが, 形成条件の最適化によりランプなどの光源でも微粒子列を形成させることが可能になれば, 大面積への金属微粒子列の一括した作製を可能であると期待される.

参考文献

- [1] MIT Microphotonics Center : Communications Technology Roadmap 2005
- [2] OITDA : Technology Roadmap for Optical Communications 2002
- [3] M. Ohtsu *et al.*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **8**, 839 (2002)
- [4] 大津元一・小林潔 共著 「近接場光の基礎 -ナノテクノロジーのための新光学-」 オーム社
- [5] 大津元一・小林潔 共著 「ナノフォトニクス」 オーム社
- [6] 福井萬寿夫・大津元一 共著 「光ナノテクノロジーの基礎」 オーム社
- [7] A. Otto, Z. phys., **216**, 398 (1968)
- [8] E. Kretschman and H. Raether, Z. Naturforsch, **239**, 2135 (1968)
- [9] H. Kuwata *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4625 (2003)
- [10] Igor I. Smolyaninov *et al.*, The American Phys. Soc. **56**, 1601 (1997)
- [11] M. Quinten *et al.*, Opt. Lett. **23**,1331(1998)
- [12] Mark L. Brongersma *et al.*, The American Phys. Soc. **62**, R16 356 (2000)
- [13] *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik, (Academic, New York, 1985).
- [14] T. R. Anthony, J. Appl. Phys. **58**, 1240 (1998)
- [15] T. Kawazoe *et al.*, Appl. Phys. Lett., **82**, 2957 (2003)
- [16] T. Kawazoe *et al.*, Appl. Phys. B, **84**, 243 (2006)
- [17] T. Kawazoe *et al.*, Appl. Phys. Lett., **86**, 103102 (2005)
- [18] 村田好正・尾関雅志・野崎眞次 共著 「自己組織化プロセス技術」 培風館
- [19] J.-H. Choy *et al.*, Adv. Mater. **15**, 526 (2003)
- [20] Evident technology 社 WebPage <http://www.evidenttech.com/>
- [21] C. Trallero-Giner *et al.*, Phys. Rev. B, **57**, 4664 (1998)
- [22] M. Gielche *et al.*, Nature, **403**, 173 (2000)
- [23] Nan Lu, *et al.*, Nano Lett., **4**, 885 (2004)
- [24] H. Rho *et al.*, Phys. Rev. B **57**,4664(1998)
- [25] Lithography Exposure Tool potential Solutions International Technology Roadmap for Semiconductors 2004 Update
- [26] Y. Lu, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4143, (2003)
- [27] T. Yatsui *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1716 (2003)

本研究に関する発表など

業績リスト

学術論文誌

筆頭著者として

1. W. Nomura, T. Yatsui, and M. Ohtsu, “Efficient optical near-field energy transfer along an Au nanodot coupler with size-dependent resonance”, Appl. Phys. B, Vol. 84, No. 1-2, pp. 257-259 (2006)
2. W. Nomura, M. Ohtsu, and T. Yatsui, “Nanodot coupler with a surface plasmon polariton condenser for optical far/near-field conversion”, Appl. Phys. Lett., Vol. 86, 181108 1-3 (2005)

共著者として

3. T. Yatsui, Y. Nakajima, W. Nomura, and M. Ohtsu, “High-resolution capability of optical near-field imprint lithography”, Appl. Phys. B, Vol. 84, No. 1-2, pp. 265-267 (2006)
4. T. Yatsui, W. Nomura, and M. Ohtsu, “Self-assembly of size- and position-controlled ultra-long nanodot chains using near-field optical desorption”, Nano Letters, Vol.5, No.12, pp. 2548 - 2551 (2005)
5. M. Naruse, T. Yatsui, W. Nomura, N. Hirose, and M. Ohtsu, “Hierarchy in optical near-fields and its application to memory retrieval”, Opt. Exp., Vol. 13, No. 23, pp. 9265-9271 (2005)
6. T. Yatsui, W. Nomura, and M. Ohtsu, “Size-, position-, and separation-controlled one-dimensional alignment of nanoparticles using an optical near field”, IEICE Trans. Electron., Vol. E-88C, No. 9, pp. 1798 – 1802 (2005)
7. T. Yatsui, S. Takubo, J. Lim, W. Nomura, M. Kouroggi, and M. Ohtsu, “Regulating the size and position of deposited Zn nanoparticles by optical near-field desorption using size-dependent resonance” Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No.9, pp. 1716-1718 (2003)
8. T. Yatsui, S. Takubo, J. Lim, W. Nomura, M. Kouroggi, and M. Ohtsu, “Regulating the size and position of deposited Zn nanoparticles by optical near-field desorption using size-dependent resonance”, Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, November 11, 2002 issue (2002)

国際学会

筆頭(登壇)

9. W. Nomura, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Near-field energy transfer of a nano-dot coupler with resonant light scattering of Au," The 5th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, Nov. 15-17, 2005, Niigata, Japan.
10. W. Nomura, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Efficient energy transfer of a nano-dot coupler with resonant light scattering of metallic nanoparticles," Optics & Photonics 2005, PLASMONICS: METALLIC NANOSTRUCTURES AND THEIR OPTICAL PROPERTIES III, Paper number 5927-11, July 31 - Aug. 3, 2005, San Diego, CA.

共著者として

11. T. Yatsui, W. Nomura, and M. Ohtsu, "Near-field fabrication of size- and position-controlled ultra-long nanodot chains," in Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies (Optical Society of America 2006), paper number QTuA7, May 22-26, Long Beach, USA
12. M. Ohtsu, W. Nomura, and T. Yatsui, "Development of optical far-/near-field conversion device," Proceeding of the International Symposium on Advanced Electronics for Future Generations -"Secure-Life Electronics"for Quality Life and Society-, paper number487-492, Oct 11- 12, 2005, Tokyo, JAPAN
13. T. Yatsui, W. Nomura, and M. Ohtsu, "Size- and position-controlled nano-scale fabrication for nanophotonic devices," Optics & Photonics 2005, PLASMONICS: METALLIC NANOSTRUCTURES AND THEIR OPTICAL PROPERTIES III, paper number 5927-27, July 31 - Aug. 3, 2005, San Diego, CA.
14. M. Naruse, T. Yatsui, W. Nomura, M. Ohtsu, "Hierarchical Optical Memory System Using Near- and Far-Field Accesses," International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage, paper number MA3, July 10-14, 2005, Honolulu, Hawaii.
15. T. Yatsui, W. Nomura, and M. Ohtsu "Size-, position-, and separation-controlled one-dimensional alignment of nanoparticles using an optical near field," Conference on Lasers and Electro-Optics, paper number CThL1, May 22-27, 2005, Baltimore, MD.

16. T. Yatsui, W. Nomura, and M. Ohtsu, "Plasmon polariton transfer along nano-dot coupler for optical far/near field conversion", 2004 International Conference on Optics & Photonics in Technology Frontier, paper number 12B3-4, July 12-15, 2004, Chiba, Japan.
17. T. Yatsui, W. Nomura, M. Kouroggi, and M. Ohtsu, "Plasmon polariton transfer along a nano-dot coupler for optical far/near field conversion," International Quantum Electronics Conference, paper number IFC3, May 17-21, 2004, San Francisco, CA
18. T. Yatsui, W. Nomura, M. Kouroggi, and M. Ohtsu, "Development of optical far/near field conversion devices," Proceedings of the 4th Asia-Pacific International Conference on Near-Field Optics, National Science Council, p.28, October 13-16, 2003, Taroko, Taiwan.
19. T. Yatsui, W. Nomura, M. Kouroggi, and M. Ohtsu, "Plasmon condenser for optical far/near-field conversion," Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics, paper number CWP3, June 2-6, 2003, Baltimore, MD.

国内学会

筆頭(登壇)

20. 野村 航, 八井 崇, 大津 元一 「伝搬光近接場光変換素子の開発」, 日本光学会情報フォトニクス研究グループ研究会「情報フォトニクスの拡がりーナノから光システムへ, 光システムからナノへ」, 2006年9月, 富士教育研修所 <招待講演>
21. 野村 航, 八井 崇, 大津 元一 「半導体量子ドットを用いたナノドットカップラーの開発」, 第67回秋季応用物理学会, 2006年8月, 立命館大学 <ポスター発表>
22. 野村 航, 八井 崇, 大津 元一 「レーザー光照射による金属ナノ微粒子列の自己組織的形成」, 第52回春季応用物理学会予稿集 3, 1167, 2005年3月, 埼玉大学
23. 野村 航, 八井 崇, 大津 元一 「金属ナノ微粒子列の光エネルギー伝送特性の測定」, 第65回秋季応用物理学会予稿集 3, 909, 2004年9月, 東北学院大額
24. 野村 航, 八井 崇, 大津 元一 「ナノドットカップラーによるプラズモンポラリトン伝送の観測」 ナノオプティクス研究グループ 第13回研究討論会予稿集, 10, 2004年7月, 北海道大学
25. 野村 航, 八井 崇, 興梠 元伸, 大津 元一 「Au ナノ微粒子からの散乱光強度のサイズ依存性測定」 第51回春季応物予稿集 3 (2004), 2004年3月, 東京工科大学
26. 野村 航, 八井 崇, 興梠 元伸, 大津 元一 「金属ナノ微粒子堆積の光制御」 第50回春季応物予稿集 3, 1110(2003), 2003年3月, 神奈川大学 <ポスター発表>
27. 野村 航, 八井 崇, 興梠 元伸, 大津 元一 「伝搬光・近接場光変換素子の開発」 第

63 回秋季応物予稿集 3, 893(2002) , 2002 年 9 月 新潟大学

共著, または不登壇

28. 野村 航, 八井 崇, 大津 元一 「近接場ナノ光インプリントⅡ」, 第 66 回秋季応用物理学会予稿集 2, 595, 2005 年 9 月 , 徳島大学
29. 八井 崇, 仲島祐樹, 野村 航, 大津元一, “近接場ナノ光インプリント”, 次世代リソグラフィワークショップ予稿集 (NGL2005), pp.139-141, 2005 年 7 月 7-8 日, 日本科学未来館
30. 八井 崇, 野村 航, 大津元一 「自己組織化手法によるナノ微粒子列の作製」 第 51 回春季応物 (2004) , 2004 年 3 月, 東京工科大学
31. 野村 航, 八井 崇, 興梠 元伸, 大津 元一 「伝搬光・近接場光変換素子の開発Ⅱ」 第 64 回秋季応物予稿集 3, 920(2003) , 2003 年 9 月, 福岡大学
32. 八井 崇, 林 定植, 野村 航, 川添 忠, 興梠元伸, 大津元一 「亜鉛ナノ微粒子成長の光制御」 第 63 回秋季応物予稿集 3, 895(2002) , 2002 年 9 月 新潟大学

解説記事

共著者として

33. T. Yatsui, W. Nomura, and M. Ohtsu, "Nanodot couplers provide efficient near-field energy transfer," SPIE Newsroom, November 2006, DOI: 10.1117/2.1200610.0427
34. 八井 崇, 野村 航, 大津元一, 「プラズモン・ポラリトンナノ光回路」, 光学, Vol.33, No.3, 2004 年 3 月 2 日, pp.174-176

以上

謝辞

まず始めに、研究室へ受け入れていただき、博士後期課程の3年間、研究活動に対して熱心にご指導いただき、またその他進路等の事案についても親身になってお世話して頂きました大津元一教授には、心から感謝申し上げます。

本学位請求論文の予備審査および本論文審査をして頂きました、保立和夫教授、中野義昭教授、山下真司助教授、杉山正和助教授、三田吉郎助教授には、深く感謝申し上げます。

独立行政法人情報通信研究機構(NICT)の赤羽浩一博士、山本直克博士には、共同研究という形でMBE装置を用いた半導体量子ドットの作製を行なっていただきまして、かかる内容は補遺Aに収録させて頂きました。感謝いたします。

研究を進める上で実験手順やアイデアなど数多くの御助力を頂きました科学技術振興機構SORSTナノフォトニクスチームの八井崇博士には感謝の念に堪えません。また、同川添忠博士には実験や理論面で大変お世話になりました。感謝いたします。同じく折出秋儀氏、遠竹智子さんには研究生生活の上でお世話になりました。感謝いたします。

ナノフォトニクスを核とした人材育成、産学連携等の総合的展開プロジェクト「ナノフォトニクス総合的展開」の成瀬誠特任助教授、西林一彦氏には研究内容に関するコメントや議論をいただき、真にありがとうございました。また同プロジェクトの内山佳親氏、野沢久美子氏、塚本里枝子氏には事務処理等でお世話になりました。ありがとうございました。

また、本研究室秘書の小島幸代氏に大学関連の事務全般をサポートしていただき、お世話になり続けました。深く感謝いたします。

東京大学 MEXT リーディングプロジェクト「近接場光リソグラフィの開発」のスタッフであります河野正武氏、千葉加奈子氏(退職)、加藤朱美氏、見矢木友里氏(退職)、西田雅子氏、伊藤久代氏には、事務や実験補助の面から大変お世話になりました。ありがとうございました。

本研究室でともに研究を行って来ました中山義宣氏(現リコー)、林定植氏(現LG電子)、山崎俊輔氏、小林一智氏(現キーエンス)、柳楽崇氏(現三菱電機)、北村心氏、米満広樹氏、中俣徹氏、仲島祐樹氏(現藤田博研)、丁亨洙氏、山本巧氏、田中俊輔氏、広瀬氏(現平川研)、金俊享氏、安井雅章氏らには有意義で楽しい研究生生活を送らせていただいたことに、大変感謝いたします。