MEMS 技術を用いた表面プラズモンの異常透過制御技術の研究 (A study on control technique of surface-plasmon extraordinary transmission using MEMS technology)

2016年1月

博士 (工学)

本間 浩章

豊橋技術科学大学

MEMS 技術を用いた表面プラズモンの異常透過制御 技術の研究

表面プラズモン異常透過現象とは、金属微細周期構造(ナノグレーティング又はナノホ ール)に光が入射した際、構造に依存する表面プラズモンの励起波長のみが金属微細周期 構造を透過する現象である.この現象は波長選択性や電場増強効果を持ち、撮像素子、表 示素子、およびバイオ医療用センサなどに広く応用研究が行われている.しかし、光透過 特性は周期構造の設計段階で決定されてしまい可変することができず、受動素子としての 機能しか得ることができない課題があった.本論文では、金属微細構造の周期構造を制御 可能な静電 Micro-electro-mechanical system (MEMS) アクチュエータを一体化すること で、表面プラズモン異常透過の励起波長の連続可変制御技術を確立することを目的とする.

微細周期構造を制御する方法として平行平板型と櫛歯型の静電MEMSアクチュエータを 新規に提案した.平行平板アクチュエータを並べた構造をサブ波長格子と見立て,駆動電 圧 3.4 Vにより可視域の透過スペクトルの制御に成功した.さらに,平行平板型は可動部の 質量が小さいため1μs以下の応答速度を持つことが期待できる.しかし,サスペンション 部を設けた平行平板型ではバネ定数が小さく,可動格子の横変位は得られない.したがっ て,平行平板型による周期構造制御は,通信や表示装置に向けた低消費電力光スイッチン グ技術としての応用が期待できる.

表面プラズモン異常透過現象の励起波長制御には、周期構造製作後に構造変化を与える 必要がある.しかし、既に報告された素子の多くは周期構造が基板に固定されており、構 造を任意に変更することは難しい.よって、微細周期構造として中空のAlナノワイヤアレ イより構成される中空波長選択フィルタを提案する.リフトオフとプラズマフリーの XeF₂ エッチングの併用により、中空 Alナノワイヤアレイを周期構造を保持した状態での形成に 成功した.周期 450 nm から 600 nm を持つ中空 Alナノワイヤアレイにおいて、ワイヤ周 期 150 nm の拡張で励起波長が 159 nm 長波長側へシフトすることを確認した.また、Al ナノワイヤアレイの偏光依存性を確認し、無偏光の光により表面プラズモン励起波長の観 測が可能であることを示した。これらの結果より、MEMS アクチュエータによる周期拡張 により励起波長制御の可能性を示した.

表面プラズモン励起波長の連続可変制御技術として、Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面プラズモン可変フィルタを提案する. 周期 500 nm を持つ Al サブ波長格子を静電櫛歯アクチュエータにより均一に周期拡張する. 表面プラズモン可変フィルタに駆動電圧 60 V を印加し、可動電極の 710 nm の横変位が得られ、励起波長は 542 nm から 668 nm まで連続的にシフトした. この際、周期は 142 nm 拡張したと考えられる.

これらの値は理論値と一致しており, MEMS アクチュエータにより表面プラズモンの異常 透過光を制御することに成功したと言える.励起波長の連続可変制御の実現により,表面 プラズモンの異常透過現象を能動素子として応用することが可能となり,単一素子で複数 の波長を選択的に透過する可変プラズモニックカラーフィルタ等の実現が期待される.

A study on control technique of surface-plasmon

extraordinary transmission using MEMS technology

The excitation of surface plasmons (SPs) leads to an electric-field enhancement at the interface of the metallic periodic structures and dielectric materials and spatially provides functional selectivity of optical wavelengths. This optical phenomenon is called extraordinary optical transmission whose conditions depend on the periodic structure. The extraordinary optical transmission generated by excitation wavelengths is applicable to chemical and biomedical sensors by changing the surrounding dielectric constants. Additionally, the spatial transmission light is currently being intensively investigated for application to new color filters. On the other hand, the spatial control of the excitation wavelengths after the fabrication of the metallic periodic structure has been examined. This function enables the switching and variability of the transmitted light and electric-field intensities and allows for the miniaturization of optical devices. Additionally, spatial control eases the readjustment of the transmission spectrum. However, these are difficult after the fabrication of the metallic periodic structure because metallic subwavelength structures are fixed on bulk substrates. In this study, the control technique of the surface-plasmon-based extraordinary transmission using micro-electro-mechanical system (MEMS) technologies is realized.

An electrostatic parallel-plate actuator and a comb-drive actuator were newly proposed for changing the metallic period. Movable subwavelength gratings employing electrostatic parallel-plate actuators were successfully demonstrated to control transmission spectra in the visible region by applying a drive voltage of 3.4 V, which were expected to have a fast response in the order of submicron seconds. However, the tuning range was not sufficient to cover all of the visible regions, because the parallel-plate actuator exhibits a nonlinear pull-in behavior. A movable electrode is brought into contact with a counter electrode when the gap between the electrodes is smaller than about one-ninth of the initial gap. Therefore, parallel-plate actuators can provide the fast switching function for SP-based devices.

Freestanding aluminum (Al) nanowire arrays patterned through non-plasma dry etching and the lift-off technique were proposed for controlling excitation wavelengths after the fabrication of the metallic periodic structure, and the proposed fabrication process was demonstrated to keep the freestanding periodic structure. An array of Al nanowires was deployed over a through hole formed by sacrificial silicon etching. The period of the Al nanowire arrays is the dominant structural parameter in determining the excitation wavelength of SPs for a given material configuration. The Al nanowire arrays were designed with the same Al wire width under the assumption of operation using the MEMS actuator. The SP-based excitation wavelength was red-shifted 159 nm by increasing the period of the Al nanowire arrays from 450 nm to 600 nm. The 400-nm-pitch freestanding Al nanowire array excited the wavelength in an ultra violet. The polarization dependency of the freestanding Al nanowire array was observed, and the excitation wavelength of SPs was observed by the incident light of non-polarized light and TM plane wave. In addition, a miniaturization of the freestanding Al nanowire array was investigated for the low power operation by a MEMS comb-drive actuator, and obtained the excitation wavelength from the pixel size of 5 μ m square including 10 Al nanowires. Therefore, a possibility to realize a freestanding plasmonic color filter was shown, which is possible to apply to continuous control of the SP-based excited wavelength by integration with the MEMS actuator.

A new method for continuously controlling SP-based excitation wavelengths using a nanomechanically stretched metal subwavelength grating was newly proposed. The Al subwavelength grating with period of 500 nm was integrated with electrostatic comb-drive actuators to expand the metal subwavelength period, which allowed continuous control of the dependent excitation wavelength. The excitation wavelength then shifted from 542 to 668 nm by increasing the applied voltage from 0 to 60 V. In this case, movable electrodes were laterally shifted by approximately 710 nm, and a grating period of 640 nm was expected. The excitation wavelength was shifted in accordance with the square of the applied voltage, which was clearly influenced by the variations in the period of the Al subwavelength grating. Therefore, continuous control of SP-based excitation wavelengths was successfully demonstrated, and this new tuning method can provide the functions of readjustment and continuous tuning for SP-based devices. Proposed techniques can be applied to active elements such as a tunable color filter. By applying proposed techniques, the realization of the tunable plasmonic color filter that is possible to selectively transmit multicolor is expected. In addition, the proposed tuning method for SPs can use other materials such as gold and silver instead of Al. By using other materials, the tuning range of the excitation wavelength can be changed from the visible to near-infrared region. Thus, the proposed continuously controlling technology will have wide application for optical active elements at various wavelength bands.

目次

第1章 序論	1
1.1 表面プラズモン	2
1.2 表面プラズモンによる光の異常透過現象	3
1.3 表面プラズモンの異常透過現象を利用した光学素子	5
1.3.1 プラズモニックカラーフィルタ	5
1.3.2 増強ラマン分光測定	. 12
1.3.3 表面プラズモン共鳴励起増強蛍光分光	. 12
1.4 表面プラズモンの異常透過現象の課題	14
1.4.1 表面プラズモン異常透過現象における励起波長の制御	. 14
1.4.2 プラズモニックカラーフィルタへの励起波長可変機能実装の必要性	. 14
1.5 表面プラズモン異常透過の励起波長制御法の先行技術	15
1.5.1 誘電率制御	. 15
1.5.2 周期構造制御	. 19
1.6 MEMS 技術との一体化の必要性	23
1.7 本研究の目的	25
1.8 本論文の構成	. 28
第2章 NEMS 平行平板静電アクチュエータの微細周期格子制御	32
2.1 微細周期構造一体化平行平板静電アクチュエータ	33
2.2 中空サブ波長格子構造の製作	36
2.3 微細周期構造一体化平行平板静電アクチュエータの動作特性	. 37
2.4 本章のまとめ	41
第3章 中空金属微細周期構造による可視域フィルタ	43
3.1 中空 Al ナノワイヤアレイ	. 44
3.2 中空金属微細周期構造の製作	47
3.2.1 中空 Al ナノワイヤアレイの製作プロセス	. 47
3.2.2 中空微細周期構造のリリース	.51
3.2.3 中空 Al ナノワイヤアレイのワイヤ長	. 54
3.3 中空金属微細周期構造の光学特性	57
3.3.1 中空 Al ナノワイヤアレイの形状	. 57

3.3.2 中空金属微細周期構造の光学特性	60
3.3.3 中空金属微細周期構造の小型化	65
3.3.4 デューティサイクルによる透過スペクトルへの影響	67
3.3.5 中空 Al ナノワイヤアレイの偏光依存性	69
3.4 本章のまとめ	
第4章 表面プラズモン可変フィルタ	
4.1 表面プラズモン可変フィルタによる励起波長連続可変技術	
4.2 金属微細周期拡張静電櫛歯アクチュエータ	
4.3 中空金属微細周期構造表面の電界分布	80
4.4 表面プラズモン可変フィルタ製作	
4.4.1 表面プラズモン可変フィルタ製作	
4.4.2 サイズパターンによるドーズ量の打ち分け描画	
4.5 表面プラズモン可変フィルタの動作特性	
4.5.1 表面プラズモン可変フィルタの概観	90
4.5.2 静電櫛歯アクチュエータの電圧-変位特性	92
4.6 表面プラズモン可変フィルタの光学特性	
4.6.1 光学測定系	96
4.6.2 光学解析	97
4.6.3 表面プラズモン可変フィルタの駆動電圧に対する光学特性変化	
4.7 本章のまとめ	103
第5章 中空金属-誘電体-金属積層微細周期構造	104
5.1 カラーフィルタの分光特性	105
5.2 積層金属微細構造による表面プラズモン異常透過現象	106
5.3 ナノインプリント技術	109
5.4 中空 MIM ナノワイヤアレイ	110
5.5 中空 MIM ナノワイヤアレイ製作	112
5.6 中空 MIM ナノワイヤアレイの形状評価	115
5.7 中空 MIM ナノワイヤアレイの光学特性	120
5.8 本章のまとめ	121
第6章 結論	123
6.1 総括	123

6.2 今後の展望	. 126
謝辞	. 128
参考文献	. 130
発表文献	. 138
付録 A NEMS 平行平板静電アクチュエータ製作工程	. 142
付録 B 表面プラズモン可変フィルタ製作工程	. 147
付録 C エッチング条件	. 153

第1章 序論

金属微細周期構造より得られる表面プラズモン異常透過現象について述べ、励起波長と 周期構造の関係について理論式より求める.周期構造を任意に設計することで表面プラズ モン異常透過現象を光学素子として応用した例を報告する。特に、現在までのプラズモニ ックカラーフィルタの研究例を紹介し、既存のカラーフィルタの主流である有機カラーフ ィルタの欠点(薄膜化、マルチカラー実現のための製作工程の複雑化等)を改善する機能 を持つことを示す。次に、周期構造の製作後に周期を任意に制御することで、表示素子や 撮像素子、情報通信分野において表面プラズモンを能動素子として応用し、新たな価値の 創出につながる可能性を示す.これらを実現するため,報告された表面プラズモン励起波 長制御法について述べるが、既存の技術では励起波長のスイッチング機能しか得ることが できておらず、応用範囲は限られている.本論文では、金属微細周期構造の制御法として MEMS アクチュエータを新たに提案する. 周期構造を制御可能なアクチュエータとして熱 電アクチュエータと静電アクチュエータの特性を記述し、静電アクチュエータを利用する ことで数 100 kHz 程度の応答速度と低消費電力を実現する可能性を述べる. 静電 MEMS アクチュエータを用いることで、微小面積で周期構造を制御可能であり、集積回路との一 体化によりシステム化も容易である.そして、本論文では、MEMS アクチュエータによる 表面プラズモン異常透過現象の励起波長連続可変制御技術の確立を目的とすることを述べ, 最後に可視領域で波長可変可能な光学素子と提案する制御技術を比較し、実現した際の優 位性を述べる.

1.1 表面プラズモン

表面プラズモンとは、金属表面等に局在した光電界と結合した自由電子の集団振動を量 子化したものである[1]. 光が金属に入射すると、一般に電子の疎密波であるプラズモンは 縦波、光波は横波であるため両者は結合されず、金属中の自由電子が光波の電場により振 動し光を反射する[2]. このため金属は高い反射率を有する.ここで、金属表面(金属/誘 電体界面)では、表面プラズモンが伝搬する際、誘電体側に波の伝搬方向と垂直な方向の 電場成分が現れるため(横波成分)、表面プラズモンの伝搬に電磁波が付随することになる [3].このため、光波とプラズモンを結合することができる.しかし、自由空間中を伝搬す る光は分散関係(周波数ωと波数kの関係)において、常に同じ周波数では表面プラズモン の波数よりも小さくなるため表面プラズモンを励起することができない.角周波数が異な っていれば、両者の間の位相差は時間と共に変化し、強め合いと打ち消し合いを繰り返す ため、長期間で考えるとエネルギーのやり取りは生じないことになる[3].このため、表面 プラズモンを励起するためには、伝搬光と表面プラズモンの分散関係を一致させる必要が ある.ここで、 ϵ_1 、 ϵ_2 の誘電率を持つ2つの媒質境界での表面プラズモンの分散関係は、

$$k_{\chi} = \left(\frac{\omega}{c}\right) \left(\frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(1.1)

と表すことができる.また,真空中の伝搬光の分散関係は,

$$k = \frac{\omega}{c} \tag{1.2}$$

である.この直線はライトラインと呼ばれる.さらに,屈折率nを持つ媒質中の伝搬光の分 散関係は,

$$k = n\frac{\omega}{c} \tag{1.3}$$

と表すことができる.図 1.1(a)に真空中の光と表面プラズモンの分散関係を示す. 伝搬光の 金属/誘電体界面の接線成分の分散曲線は,表面プラズモンの分散曲線よりも常に左側に 位置するため交わることはない.式 1.3 より,屈折率1以上の媒質を用いることで,伝搬光 の分散曲線の傾きは小さくなるが,表面プラズモンの分散関係も右下にシフトすることに なる.

伝搬光と表面プラズモンの分散関係を一致させる方法として,回折格子を利用する方法 が報告されている[3].図 1.1(b)に金属回折格子を用いた表面プラズモン励起の光学配置図 を示す.ここで,回折光の波数の接線成分は回折格子の周期をAとおくと,

$$k_x = k_0 \sin \theta + mK \tag{1.4}$$



図 1.1 金属回折格子を用いた表面プラズモン励起の(a)分散関係と(b)光学配置

と表すことができる. k_0 は伝搬光の持つ波数, mは回折次数であり整数となる. Kは格子ベクトル, Aは回折格子の周期を表す.光が回折格子に入射すると分散曲線は格子ベクトル K = $2\pi/\Lambda$ の整数倍だけシフトするため回折された入射光(回折光)と表面プラズモンの分散曲線が交わる点が生まれる.このため,光の入射角0や格子周期Aにより表面プラズモンの分散関係と一致させることが可能となり,このとき位相がそろっている両者は結合しエネルギーの授受が行われる.表面プラズモンを利用した光学素子は屈折率変化に対して敏感に応答するためバイオセンサー等の幅広い用途に応用されている[1, 4].

1.2 表面プラズモンによる光の異常透過現象

数 100 nm の厚さを持つ金属薄膜に光が入射しても光は透過することが出来ないが,薄膜 に光の波長と同程度まで短い周期構造を持つナノホール,又はグレーティングが形成され ている場合,周期構造に依存した特定の光のみは周期構造のギャップを通過することが可 能となる.この際,金属薄膜上の微細周期構造表面では表面プラズモンが励起されており, この現象は表面プラズモンの異常透過現象と呼ばれている[5].図 1.2 に金属薄膜微細周期 構造に光を入射した際の異常透過現象の概念図を示す.金属薄膜表面の周期構造が回折格 子としての役割を持ち,回折光と表面プラズモンの波数が一致するところで結合する.波 数と波長には,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.5}$$

の関係があり、このときの波長の光が透過していることになる. 表面プラズモンの状態で

は伝搬光の回折限界よりも小さい領域に光を導くことが可能なため、伝搬光の波長よりも 短い格子間ギャップを表面プラズモンは通過することが可能である.また、1周期が形成さ れていることで異常透過現象を得ることができる.式(1.1)と式(1.4)で表される波数が一致 した際に表面プラズモンが金属回折格子表面に励起される.よって、伝搬光が垂直に回折 格子に入射した際の表面プラズモンの励起波長*λmax*は式(1.1)を式(1.4)に代入し、

$$\lambda_{max} = \frac{\Lambda}{m} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$$
(1.6)

と表すことができる. これより,表面プラズモンの励起波長λ_{max}は回折格子の周期に依存 することが分かる. 周期Λが変わることで,格子ベクトル *K*(=2π/Λ)が変化し,図1の回折 光の分散曲線のシフト量が入射角度を固定した条件においても変化することになる. これ により,回折光と表面プラズモンの分散曲線の交わる点も変わる. 従って,金属薄膜微細 周期構造の周期を任意に設計することで,任意の波長を透過する光学フィルタが作製可能 となる. さらに,金属格子表面には表面プラズモンにより電荷密度分布が形成されている ため,伝搬光と比較し数倍以上の電界が金属格子表面に形成されている. これを表面プラ ズモンの電場増強効果と呼び,ラマン散乱や蛍光などを増大させることで検出感度向上等 に用いられる[3].以上より,表面プラズモン異常透過現象は通信,バイオ・メディカルセ ンサ等への応用が期待されている. 次節で表面プラズモン異常透過現象の応用例について 詳細を述べる.



図 1.2 金属薄膜微細周期構造に光を入射した際の異常透過現象の概念図

1.3 表面プラズモンの異常透過現象を利用した光学素子

近年, MOS-FET のゲート長の微細化を追求した半導体微細加工技術の発展に伴い,可視 光の波長(400~700 nm)と同程度の周期を持つ微細周期構造の製作も可能となってきた[6]. よって,表面プラズモンを励起するための微細周期構造を可視光と同程度の周期で製作す ることで,可視光によって表面プラズモンを励起し,異常透過や電場増強効果を可視領域 の特定波長で得ることが技術的に可能となった.表面プラズモンの異常透過現象を利用し た空間光制御素子として,①プラズモニックカラーフィルタ,②増強ラマン分光測定,③ 表面プラズモン共鳴励起増強蛍光分光測定等が提案されている.本節では特にプラズモニ ックカラーフィルタの概要について述べる.

1.3.1 プラズモニックカラーフィルタ

近年,カラーフィルタは様々な用途へ応用されている.例として,カラー表示を実現す るため液晶素子の上に配置された表示装置,カラーイメージングを実現するためオンチッ プカラーフィルタとして Charge coupled device (CCD)や Complementary metal oxide semiconductor (CMOS)と一体化したデジタルカメラがある.また,バイオ,メディカルセ ンシングのための蛍光フィルタ等にも利用されている.現在,カラーフィルタとしては有 機のカラーレジストが主流であり[7,8],フォトリソグラフィ工程により,液晶素子や CCD, CMOS イメージセンサの1ピクセル上に赤 R,緑 G,青 B等の異なる透過スペクトル特性 を持つ各カラーレジストを塗り分けている (カラーレジスト法).図 1.3 にフォトダイオー ドと各カラーレジストを用いたカラーイメージセンサの概念図を示す[9].

今後, RGB よりもさらに多くの波長情報を必要とするマルチカラーイメージングの要求 があり[10-14],現在の有機カラーフィルタでは,透過波長帯域は添加している顔料で一義 的に決まるため,波長帯域を任意に変更することができない[15].また,カラーレジスト法 では,RGBの着色層を形成するため1色ずつフォトリソグラフィ工程を繰り返している[8]. 従って,マルチカラーを実現するためにはカラーの種類の数だけフォトリソグラフィ工程 が必要となり,製作工程が複雑化し,微細化のためにはアライメント精度も必要となる. 現在,あらゆる携帯端末にデジタルカメラが内蔵されており,そのイメージセンサのカラ ーフィルタには微細化と薄膜化の要求がある.しかし,有機カラーレジストは光吸収によ り特定の波長の光のみを透過するフィルタのため,光吸収にはカラーレジストの厚さが必 要となる.このため色再現性を向上させるためには厚みを増加させるが,それでは透過率 が減少する.従って,これらはトレードオフの関係にある[8].



図 1.3 フォトダイオードと各カラーレジストを用いたカラーイメージングデバイスの概 念断面図.実際には、光を集光するため各カラーフィルタ上にマイクロレンズを配置して いる.[9]

ここで、誘電体薄膜を積層することで、薄膜内での多重反射により特定の波長を反射させることが可能な誘電体多層膜を利用したフィルタも報告されている[16]. 誘電体膜では吸収が無いため 100 %に近い反射を実現することができる. 多層膜の膜構造を設計することで任意の透過スペクトル特性を設定することが可能であり、マルチイメージングへの応用が可能である. しかし、オンチップカラーフィルタとして液晶素子や CCD イメージセンサ上へ製作するためには、各ピクセルで異なる膜構造を形成する必要があるため製作工程が複雑化する欠点がある.

マルチイメージングに応用するための既存のカラーフィルタの課題を解決する方法とし て、表面プラズモンの異常透過現象を利用したプラズモニックカラーフィルタが提案され ている.ナノホールやグレーティングの金属微細周期構造をガラス基板上等に形成し、光 を入射することで、周期構造により決定する表面プラズモンの励起波長が透過する.それ ぞれの波長を励起する異なる周期構造をガラス基板上に形成することで、1度のフォトリソ グラフィ工程により可視光領域全てのマルチカラーを実現することが可能である.また、 100~200 nmの厚さの金属薄膜により異常透過現象は得ることができるため、有機カラー レジストを使用したカラーフィルタと比較し薄膜化の要求を満たすことができる.さらに オンチップカラーフィルタとして画素が並べられたイメージセンサ上へプラズモニックカ ラーフィルタを形成しても、薄膜のためカラークロストークが生じにくいと考えられてい る.これは、有機カラーレジストと比較し、プラズモニックカラーフィルタでは 1/10 倍以 上に薄膜でカラーフィルタが実現できるためである.これらの特徴より、次世代のカラー フィルタとしての応用研究が行われている.

1998年に T. W. Ebbesen らは, 200 nm の膜厚を持つ Ag フィルムにナノホールアレイを 形成した[5]. 光を垂直に入射すると特定の波長において強い透過光を得ることができるこ とを報告した. これが表面プラズモンの異常透過現象を初めて報告した論文である. さら に, 2001年には T. W. Ebbesen らは同様の Ag フィルムに形成した周期 750 nm のナノホ ールアレイからの異常透過現象を実験的, 理論的に考察した論文を報告している[17]. これ らの報告により金属薄膜上に微細周期構造を任意の周期で設計し形成することで新たな光 学フィルタとして応用する見通しが立てられた. T. W. Ebbesen らが Ag フィルムに製作し たナノホールからの表面プラズモン励起波長は、ナノホールの周期が可視光の波長と比較 し700 nm 以上と大きかったため800 nm 以上の近赤外に発現していた.このため、カラー フィルタへと応用することはできていなかったが、2007 年に H.-S. Lee らは、ガラス基板 上に周期342 nm と246 nm の各周期を持つ Al ナノホールを形成し、可視領域で異なる2 色のプラズモニックカラーフィルタを実現した[18]. 図 1.4 に提案された Al ナノホールア レイを形成したプラズモニックカラーフィルタの概念図と、2 つの周期での透過スペクトル の実測値を示す.周期により異なる励起波長が透過し、透過光の色として周期342 nm では 赤色、周期246 nm では黄色の波長を透過していることが分かる。この報告が表面プラズモ ンの異常透過現象の励起波長を可視光領域で発生させ、プラズモニックカラーフィルタへ と応用した初めての報告である.



図 1.4 (a)ガラス基板上に形成された Al ナノホールアレイを利用したプラズモニックカラ ーフィルタの概念図と(b)断面図, (c)周期 342 nm を持つプラズモニックカラーフィルタと (d)周期 246 nm を持つプラズモニックカラーフィルタの透過スペクトルの実測値. [18]

その後、様々なプラズモニックカラーフィルタが報告されており、さらに周期構造を増 やすことで RGB のプラズモニックカラーフィルタを形成することに成功した[19, 20]. 図 1.5 に異なる周期を持つAlナノホールアレイをガラス基板上に形成することで RGB プラズ モニックカラーフィルタを形成した D. Inoue らのプラズモニックカラーフィルタを示す [21]. また、2013 年には B. Zeng らはイエロー、マゼンタ、シアンの色を表示するプラズ モニックカラーフィルタを実現した[22]. 図 1.6 に減色混合型プラズモニックカラーフィル タの概念図と透過スペクトルを示す. ガラス基板上に 30 nm の Ag フィルムを蒸着し、そ の後、周期 230 nm、270 nm、350 nm のグレーティングを形成した. 図 1.6 (b)より、230 nm ではイエロー、270 nm ではマゼンタ、350 nm でシアンが表示されていることが分か る. これより、カラーイメージングの手法として加色混合法と減色混合法をプラズモニッ クカラーフィルタは実現可能であることを示した.



図 1.5 (a)ガラス基板上に製作された膜厚 150 nm の Al ナノホールアレイ, (b)異なる周期 を持つ Al ナノホールアレイからの透過スペクトル, Blue=周期 300 nm, ホールサイズ 150 nm, Green=周期 340 nm, ホールサイズ 170 nm, Red=周期 420 nm, ホールサイズ 210 nm. [21]



図 1.6 (a)減色混合型プラズモニックカラーフィルタの概念図と(b)透過スペクトルの実測 値,(c)ガラス基板上に製作された膜厚 30 nm の各周期構造を持つ Ag 格子の SEM 写真, 周期 230 nm がイエロー,周期 270 nm がマゼンタ,周期 350 nm がシアンを選択的に透過 している.[22]

近年, S. Yokogawa らは, プラズモニックカラーフィルタの1度のフォトリソグラフィ 工程でマルチカラーイメージングを実現する各周期構造の製作が可能な点、有機カラーレ ジストと比較し薄膜でカラーフィルタが実現するためカラークロストークが少ない点を重 視し,同一基板上に各周期構造を持つ Al ナノホールアレイを接近させ形成することで,カ ラークロストークによるピクセル同士の接近可能な距離を考察した[23,24].また、プラズ モニックカラーフィルタを最小 1.2 μm²のフィルタサイズまで形成し, フィルタサイズによ る透過スペクトルへの影響を調査した. 図 1.7 にマルチイメージングのためのプラズモニッ クカラーフィルタの透過光写真と透過光スペクトルのフィルタサイズ依存性, 異なる2つ のプラズモニックカラーフィルタの境界面でのカラークロストークの有無について示す. 膜厚 150 nm の Al フィルムに周期 220 nm から 500 nm のナノホールアレイを製作した。 さらに、10.0、5.0、2.4、1.2 μm²のフィルタサイズを製作し、それぞれの透過スペクトルを 比較した. これにより, フィルタサイズを 1.2 µm²まで縮小しても透過スペクトルに表面プ ラズモンの励起波長による透過ピークを得ることが可能であることが分かった.この結果 は、プラズモニックカラーフィルタは 1.2 µm²以下までのピクセルサイズを実現可能である ことを示唆している.また,異なる周期構造を持つプラズモニックカラーフィルタを接近 した領域に形成し、境界付近での透過スペクトルを実測した. 図 1.7(d)に示した黄色のライ ンの箇所それぞれで透過スペクトルを測定している. 黄色のラインの間隔は1 µm である. これより, プラズモニックカラーフィルタの境界から1µm の離れた箇所でもカラークロス トークが確認されないことが分かった.これより、カラークロストークの影響が発生する のは, プラズモニックカラーフィルタを1µm以下まで近づける設計となったときであるこ

とが分かった.しかし,この測定自体に誤差が大きいため,実際のカラークロストークの 発生する領域は 1 µm よりもさらに短いことが予想される.さらに,2014 年には R. Rajasekharan らにより 500×500 nm 以下のプラズモニックカラーフィルタが報告された [25].



図 1.7 (a)220 nm から 500 nm までの周期を持つ Al ナノホールアレイからの透過マルチ カラー, (b)フィルタサイズの縮小化に伴う透過スペクトルの変化, (b-1)フィルタサイ ズ:10.0 µm², (b-2)5.0 µm², (b-3)2.4 µm², (b-4)1.2 µm², (c)異なる周期の Al ナノホールア レイを持つプラズモニックカラーフィルタを接近させ配置した境界部の SEM 写真と(d)透 過光の写真, 黄色のバーは距離 1 µm を示している. (e) 異なる光学特性 (赤と青)を持つ プラズモニックカラーフィルタを接近し配置した際のカラークロストーク (黄色のバーで 測定した透過スペクトルを並べている.) [23]

また近年,実際にプラズモニックカラーフィルタを CMOS イメージセンサ上へ設置した 研究成果が Q. Chen らにより報告された[26, 27]. CMOS イメージセンサ上に Al を 150 nm 成膜し, Electron beam (EB)直接描画法とドライエッチングにより Al ナノホールアレイを CMOS イメージセンサ上に製作した.図 1.8 に CMOS イメージセンサのピクセル毎に異な る周期のナノホールを配置することでプラズモニックカラーフィルタと一体化した CMOS イメージセンサの Atomic Force Microscope (AFM)像を示す.また,各周期を持つプラズ モニックカラーフィルタにより分光され CMOS イメージセンサにより測定された光電流の 実測値を示す.青色のプラズモニックカラーフィルタは周期 290 nm,緑色は周期 350 nm, 赤色は 390 nm でそれぞれ形成した.白色光を入射し,それぞれのカラーフィルタが設置さ れた CMOS イメージセンサにおいて表面プラズモン励起波長のみの光電流を出力すること に成功し,RGB それぞれのカラーイメージングが可能であることを示した.さらに,この 報告によりプラズモニックカラーフィルタのマルチスペクトルイメージングへの応用の可 能性が示され,イメージセンサの微細化や製作コストの削減が期待できる.

以上より,1997年に表面プラズモンの異常透過現象が発見され,表面プラズモンによる 新しい光学フィルタの可能性が示されてから20年足らずの間に,プラズモニックカラーフ ィルタは主流のカラーレジストの欠点を改善し,それに置き換わる可能性を示した.また, CMOS イメージセンサとの一体化も果たし,今後のマルチスペクトルイメージングへの要 求として,微細化や製作コスト削減に十分に応えると期待される.



図 1.8 (a) CMOS イメージセンサ上にプラズモニックカラーフィルタを製作したカラーイ メージセンサの AFM 像, (b) 各周期を持つプラズモニックカラーフィルタにより分光され CMOS イメージセンサにより測定された光電流.比較のためガラス基板上に各周期のプラ ズモニックカラーフィルタを製作した際の透過スペクトルが示されている. [26]

1.3.2 増強ラマン分光測定

金属-誘電体界面に表面プラズモンが励起されている状態では、表面の電場が著しく増 強される.これは、金属薄膜表面の電子の集団振動により電荷密度分布が形成されている ためである.ここで、金属微細周期構造の表面に、ある分子が存在しているとき、入射光 による分子のラマン散乱は、表面プラズモンの強い電場により増強することが報告されて いる. A. G. Brolo らは, 金薄膜にナノホールアレイを形成し, Au ナノホールアレイの表面 にローダミン 6G(R6G)を吸着させ、Au ナノホールアレイの裏面より 632.8 nm のレーザー を照射すると、ラマン散乱の強度が増加することを報告した[28]. さらに、この効果は Au ナノホールアレイによって励起される表面プラズモンの励起波長と、レーザーの波長が近 い程顕著に表れることを報告した.これは表面プラズモンの異常透過現象により,Auナノ ホール表面では強い電場が発生しており、この強い電場が R6G のラマン散乱を増強してお り、プラズモン共鳴と分子の金属への化学吸着による電荷移動との両方が寄与していると 考えられている[29]. このため、表面プラズモンの励起波長から外れることで増強効果が減 少していることが読み取れる.この効果を表面増強ラマン散乱と呼び,液体ベンゼンを使 用した通常のラマン散乱分光と比較し、ラマン散乱の強度は105になることが試算されてい る[30]. 図 1.9 に増強ラマン分光測定の概念図と Au ナノホールにより得ることのできる励 起波長でのラマン分光の実測値を示す.

1.3.3 表面プラズモン共鳴励起増強蛍光分光

金属-誘電体界面に特定分子と結合する受容体分子を配置し,界面に表面プラズモンの 電場増強効果を与えると得られる蛍光強度が増加する.この効果を高感度蛍光検出に応用 したのが表面プラズモン共鳴励起増強蛍光分光法である.この技術をハイスループットの 癌マーカーチップや,一分子のイメージングへ応用する研究が行われている[31].図 1.10 に表面プラズモン共鳴励起蛍光分光を応用し,プラズモニックカラーシートと流路と一体 化したガン検査チップの概念図を示す.



図 1.9 (a)増強ラマン分光測定の概念図, 632.8 nm のレーザーをガラス基板上の R6G が表面に付着した Au ナノホールに照射する. そして, 透過スペクトルを分光器により測定する. (b)各周期を持つ Au ナノホールの表面プラズモン励起波長. (c)各周期を持つ Au ナノホールにより増強されたラマンシフトの実測値. [28]



図 1.10 マイクロ流路と一体化された増強蛍光分光測定チップの概念図,流路底面に各プ ラズモニックカラーシートが形成され,それぞれ蛍光を強める波長帯域が異なる設計が行 われており,白色光を流路下部より入射することで,同時に増強蛍光分光測定を行うこと が可能である. [31]

1.4 表面プラズモンの異常透過現象の課題

1.4.1 表面プラズモン異常透過現象における励起波長の制御

表面プラズモンの異常透過現象は波長選択性や電場,蛍光増強効果を与えることが可能 であり,バイオ,メディカルセンサ,表示装置のカラーフィルタ等への応用が想定され研 究が行われている.しかし,式(1.6)でも示したように,表面プラズモンの励起波長は主に 回折格子の周期構造,周囲・回折格子材料の誘電率により決まる.このため,設計段階で 表面プラズモン異常透過現象の励起波長は決定される.ここで,表面プラズモンの励起波 長を回折格子の製作後に制御する技術が確立され,励起波長を変化させることが可能とな れば,表面プラズモンの異常透過現象により得ることのできる波長選択性や電場,蛍光増 強効果が制御可能となる.これにより,表面プラズモンの異常透過現象を利用したデバイ スを能動素子として応用することが可能となる.特に,プラズモニックカラーフィルタに 励起波長の可変機能を実装することで,1ピクセルで全色を表示するフルカラー可変カラー フィルタや,500×500 nm²の微小エリアにおけるカラースペクトル測定などが実現する可 能性を持つ.

1.4.2 プラズモニックカラーフィルタへの励起波長可変機能実装の必要性

プラズモニックカラーフィルタの製作方法として, EB 直接描画法, Focus ion beam (FIB), ナノインプリント技術が提案されている. 電子線描画, 特にイオンビームでのパターン形 成技術は研究開発,材料評価の支援ツールと位置付けられ、半導体デバイスの研究開発, 材料科学等の学術分野の発展に大きく貢献してきた[32].しかし、これらは電子ビーム、イ オンビームを用いマスクレスで位置選択的な加工を行うため、製作工程でのハイスループ ットは望めない.一方,ナノインプリントによる微細構造パターンの転写法は,異なる周 期を持つ鋳型を製作することで、プラズモニックカラーフィルタを同一基板上にハイスル ープットで実現可能である.これらの技術を応用することで,フィルタ特性を RGB の 3 色 だけではなく,さらに多いマルチスペクトルカラーイメージングやハイパースペクトルカ ラーイメージングへの応用が期待されている. ハイパースペクトルイメージングは紫外-可 視・近赤外線を多数のバンド情報に分割した分光イメージング技術であり、糖度検査から森 林エリアマッピングなど様々な分野への応用が期待されている[33]. プラズモニックカラー フィルタは 500×500 nm²程度のフィルタサイズで構成することが可能であり, フィルタ同 士を 1 μm まで接近させてもカラークロストークは無いという実験結果が報告されている [23]. このため、複数の異なる周期を持つプラズモニックカラーフィルタを同一基板上に接 近させて配置することが可能である.しかし,マルチカラーイメージングでは可視光を3色 以上,ハイパースペクトルイメージングでは 64 色以上に分割する応用分野も存在している [34]. このため、プラズモニックカラーフィルタを 1×1 µm²で構成しても数 10 µm²から

数 100 μm²の画素面積が必ず必要となってしまう.ここで、プラズモニックカラーフィル タに透過光の可変機能が実装されていた場合、1 つのフィルタで複数色を選択的に透過させ ることが可能となり、マルチカラーイメージングやハイパースペクトルイメージングのた めの分光素子としての応用を考えた際、画素面積を小さくすることが可能になる.また、1 つのフィルタのみで考えると、現在までは 1×1 μm²以上の画素サイズを持つイメージセン サとカラーフィルタを 4 個以上並べ、それぞれで色情報を補間することでフルカラー情報 を得ていたが[35]、チューナブルプラズモニックカラーフィルタの実現で、全ての色情報を 1×1 μm²の領域以下で得ることが可能となる.これにより、バイオ、メディカルセンサに おいて新たな知見を得る可能性がある.また、プラズモニックフルカラー可変フィルタを 実現でき、今までに報告されていない、1 画素で全ての色を表示するフルカラーディスプレ イの構成部品の 1 つと成り得る.さらに、波長多重通信用の小型可変フィルタや、ラマン 散乱・蛍光の信号増強効果を変化させることが可能となる.

1.5 表面プラズモン異常透過の励起波長制御法の先行技術

近年,表面プラズモンの励起波長を周期構造の製作後に制御することで新たな応用分野 の確立を目指す研究が行われている.これにより,空間光制御(波長選択性や電場増強効 果)に可変機能を付加する.さらに,表面プラズモンの異常透過現象の特異な光学特性を 能動素子へと応用することが考えられている.制御においては,励起波長のスイッチング 制御ではなく,波長可変機能を与えることで幅広い応用へとつなげることが可能である.

本節では、表面プラズモンの異常透過現象における励起波長を制御する方法について、 既に提案されている手法を報告する.これらは主に、式(1.6)でも示したように周囲の環境 (誘電率)を変化させる方式と、回折格子の周期構造を変化させる方式の2つに大別する ことができる.

1.5.1 誘電率制御

式(1.6)の平方根内に示されているように、周期構造周囲の誘電率*εd*を変化させることで、 周期構造の製作後でも表面プラズモン励起波長を変化させることが可能である. N. Sun ら はAlのグレーティング上で Electrowetting display (EWD)による屈折率制御を提案してい る[36]. 図 1.11 に提案されているプラズモニックカラーフィルタと EWD を一体化させた 構造を示す. また、予備検討として、Al のグレーティング周囲を溶液により覆った際の励 起波長の変化も示す. RGB の各周期を持つ Al グレーティング上に水滴を配置し電圧印加 により水滴を動かす. 水滴がある箇所では可視光内で励起波長が得られず、RGB の透過光 を得ることができない. 水滴が取り除かれた箇所は表面プラズモンの励起波長によりカラ ーフィルタとして動作する. RGB プラズモニックカラーフィルタの各周期は R=650 nm、 G=520 nm, B=420 nm である. EWD によりプラズモニックカラーフィルタへの光スイッ チング機能を与えることを計画しているが,この構造は 2015 年に提案されており未だ実現 はしていない.その予備検討として,製作した Al グレーティングをキュベットに入れ,EWD の代わりとして溶液 (60%スクロース溶液:屈折率 1.44)を流し込み励起波長を測定した. 550 nm の表面プラズモンの励起波長において,溶液を導入していない状態では 6.31%の透 過率が得られていたが,溶液がキュベットに導入され,Al グレーティング周囲を満たした ことで,550 nm の波長では 0.049 %まで透過率を減少させることに成功している. この透 過率の差をカラーフィルタとして応用した場合,カラーフィルタの ON/OFF 時のコントラ スト比は 120:1 が実現することとなる.しかし,水滴による誘電率変化では光のスイッチ ング機能しか得ることができない.また,EWD の動作周波数は遅く応用範囲が限られてし まう.また水滴の蒸発や形状変化などを防ぐ必要がある.

周囲の誘電率を変化させる手法として機能分子を用いる方法も提案されている.この手 法はアクティブモリキュラープラズモニクスと呼ばれている[37]. S. Khatua らは、ナノロ ッドの周囲に液晶と ITO を成膜し、光を入射しながら液晶に電圧を印加することでナノロ ッド周囲の誘電率を変化させ、励起波長にスイッチング機能を付加することに成功した[38]. また, Y. B. Zheng らも Au ナノディスクに機能分子を付着させることで励起波長の ON/OFF 制御を実現した[39]. しかし、スイッチング機能では応用範囲が限られ、また、 この際のスイッチングタイムは10 msであり,通信や表示装置としての利用も困難である. さらに近年, D. Franklin らは, より高い複屈折性を有する液晶素子 (LCM1107: LC Matter Corp.)を利用することで励起波長の可変帯域を広げ、S. Khatua らと同様の方法で誘電率 を変化させることで励起波長を制御し、表示装置へと応用するチューナブルプラズモニッ クカラーフィルタを報告した[40]. 図 1.12 にアクティブモリキュラープラズモニクスによ り金属周期構造周囲の誘電率を変化させることで表面プラズモン異常透過の励起波長制御 を行うチューナブルプラズモニックカラーフィルタの概念図を示す.また、液晶に電圧を 印加した際の励起波長の理論値と実測値を示す.周期構造を覆う液晶 LCM1107 は電界印 加により屈折率を 1.55 から 1.97 まで変化させることが可能である. しかし, 励起波長の可 変帯域は 100 nm 以下しか得ることができていないことが分かる. これは式(1.6)でも示し たように、励起波長を決める理論式において屈折率の項は平方根の中に存在している.ま た,分子と分母の両方にあるため,誘電率の変化では広い可変帯域を得ることは困難であ このため、誘電率の変化ではなく、周期構造の制御により励起波長に可変効果を与 る. える方法も提案されている.



図 1.11 (a) 提案されたスイッチング機能を付加されたプラズモニックカラーフィルタの 概念図,水滴の無い箇所がプラズモニックカラーフィルタとして動作する. (b) Al グレー ティング周囲を溶液で覆い,溶液の有無で励起波長の変化を確認する予備実験の概念図. (c) 予備検討により得られた Al グレーティングの周囲が Air の際と溶液の際の励起波長の 透過率,溶液の有無によるカラーフィルタの透過光の色も示す. [36]



図 1.12 (a) 金属周期構造上部の屈折率を電圧印加により変化させることで表面プラズモン異常透過の励起波長制御を行うチューナブルプラズモニックカラーフィルタの概念図. (b)各周期構造(200~380 nm)に電圧を印加した際の透過光の色変化. (c)屈折率の変化に対する励起波長の変化の Finite-difference time-domain method (FDTD)による理論値と実測値. [40]

1.5.2 周期構造制御

表面プラズモンは周期構造に垂直の電場を持つ光に対して励起される. この原理を応用 し、入射する光の持つ電場に対して、2つの異なる大きさの金属周期構造を持つプラズモニ ックカラーフィルタが提案された[41]. T. Ellenbogen らは金属の十字構造をサブ波長の周 期で並べ入射する光の偏光軸を回転させた. 製作した金属の十字構造の縦と横の辺の長さ が異なるため、偏光軸を90度回転させることで光の電場の感じる周期が2つになる.図1.13 に2つの異なる辺の長さを持つ金属十字構造のプラズモニックカラーフィルタの概念図を 示す.また、1方向に偏光された白色光の偏向軸を0から90度に回転させた際の励起波長 の変化と色度図の変化を示す.図1.13 (b)より偏光軸を90度変化させることで表面プラズ モンの異常透過現象により透過するスペクトルが連続的に変化していることが分かる.ま た、図1.13 (c)に示された色度図より、偏向軸の角度変化により透過光の色が青から黄色へ 連続的に変化していることが分かる.また、入射光ではなくグレーティングを回転させる ことで励起波長を変化させるプラズモニックカラーフィルタもZ.-C.Ye らにより報告され ている[42].

しかし、これらの報告では、周期構造が形成されたチップや偏光素子の偏光角制御は手動である.このため、今後、チューナブルプラズモニックカラーフィルタのセンサ上や表示装置上へのオンチップ化を検討した際、可変機構を一体化する必要がある.



図 1.13 (a)2 つの異なる周期構造を持つ金属十字構造を利用したプラズモニックカラーフィルタの概念図. (b)2 つの異なる周期構造を持つ金属十字構造に入射する光の偏向角度を0から90度まで傾けた際の透過スペクトルの変化. (c)入射光の偏光角を0から90度まで 傾けた際の透過光の色度図[41].

表面プラズモンの励起波長の可変制御において,式(1.6)より周期構造に伸縮を与えるこ とで励起波長との比例関係を得ることができることが分かる.さらに,平方根内のパラメ ータと比較し大きい波長可変帯域を得ることが可能である.しかし,提案されているプラ ズモニックカラーフィルタはガラス基板に金属ナノホール又は金属グレーティングが固定 されているものがほとんどであり,製作後に周期構造を変えることは困難である。

この課題を解決する方法として金属周期構造を伸縮性を持つ基板上に形成し,基板ごと 金属周期構造に伸縮を与える方法が提案された.伸縮性を持つ基板としては PDMS が利用 されている. X. Zhang らは, PDMS 上へ Au グレーティングを形成し, PDMS 膜を伸ばす ことで励起波長を連続的にシフトさせることに成功した [43]. また, S. Olcum らは, 異な る 2 つの周期(A=周期 530 nm, B=周期 665 nm)を持つ厚さ 55 nm の Ag グレーティン グを PDMS 上に形成し,周期構造を1次元に伸ばしそれぞれの励起波長を制御した[44]。 図 1.14(a) に周期構造を伸縮させた際の励起波長の理論値と実測値を比較した.これより、 励起波長が周期構造と比例関係を持ち、周期構造の拡張に伴い長波長側へシフトしている ことが分かる.また、PDMS の伸縮動作前後で、励起波長のシフト量に変化は見られない ことを確認した. これは PDMS が表面プラズモン異常透過現象の励起波長制御において, 複数回以上の励起波長の連続的シフトを与える能力を持つことを示している。伸縮基板上 に形成された金属周期構造は増強ラマン分光測定への応用が期待されており、有効性を示 す結果がいくつか報告されている. S. Olcum らは PDMS 上に形成された PDMS 上の Ag グレーティングを伸ばし、励起波長を長波長側へとシフトさせ、ラマン分散の増強効果が 周期により変化することを報告した.図 1.14(b)に PDMS の伸縮率によるラマン分散の強度 変化の実測値を示す.周期を 20 nm 程度拡張することで,ラマン分散の強度が約 10 倍増 加した. さらに, H. Kang らは, Au のナノキャップを PDMS 上に三角周期に形成し, 1 方向へ引っ張ることで,表面プラズモン異常透過現象の励起波長の ON/OFF 制御と連続的 シフトを1つの周期構造で実現した[45]. 図 1.15 に PDMS 上に Au ナノキャップを形成し 表面形状を確認した AFM 像を示す. また, PDMS に伸縮動作を与えた際の表面プラズモ ンの励起波長の変化とラマン分散の変化を示す.このような,ラマン分散の増強効果を任 意に制御する技術を開発することで濃度の低い物質,混入されているか判断のつかない物 質の特定が可能になると考えられる.

以上のように、伸縮基板として PDMS を利用し、基板と共に周期構造を拡張することで 励起波長の可変制御が可能である.しかし、PDMS の伸縮動作は現在のところ手動で行わ れている.また、PDMS は 170%程度伸びることが知られているが[46]、1 mm 程度の膜厚 を持つ PDMS ではアクチュエータ等で伸縮動作を与えることは困難である.このため回路 との集積化が難しく、100 nm 程度の励起波長の可変帯域しか与えることが出来ていない. これらの課題解決には、薄膜伸縮基板上への金属微細周期構造の形成や、薄膜とアクチュ エータの一体化が必要であり、それらは未だに実現できていない.このため、伸縮基板を 用いずに金属微細周期構造の周期を連続的に制御する新規技術の開発が望まれている.



図 1.14 (a)PDMS 基板上に製作した Au グレーティングを基板ごと伸縮させた際の励起波 長シフトの理論値と実測値の比較, A=周期 530 nm, B=周期 665 nm, (b)PDMS 基板上に形 成された金属周期構造の PDMS 伸縮率によるラマン分散の強度変化の実測値. [44]



図 1.15 (a) PDMS 上に Au ナノキャップを形成した表面形状の AFM 像. 初期状態では Au ナノキャップは三角形の周期構造を持つが, PDMS を拡張することで 1 次元の周期構造 へと変化する. (b) PDMS に伸縮動作を与えた際の表面プラズモンの励起波長の変化と(c) ラマン分散の強度変化の実測値. [45]

1.6 MEMS 技術との一体化の必要性

微細な構造に変化を与える方法として Micro-electro-mechnical systems (MEMS)技術が 提案されている. MEMS 技術とは、半導体微細加工技術を利用してミクロンオーダーの三 次元構造を作り、それらをナノメートルの精度で駆動または構造制御する技術である. 各 種センサやアクチュエータシステムを初め、光通信用コンポーネント、無線通信用デバイ ス,バイオチップ、マイクロ化学システム等、様々な産業分野への応用が進められている[47]. また、半導体集積回路の製作技術を利用するためセンサ・アクチュエータと制御回路の一 体化が容易であり、システム化が可能である.

MEMS アクチュエータの駆動方式にはいくつかの種類があり、それぞれ利点と欠点を持つ.表 1.1 に微細周期構造を制御可能な MEMS アクチュエータとして熱電アクチュエータ と静電アクチュエータの駆動方式をまとめた.

熱電アクチュエータは、電流によるジュール熱が構造を膨張させることで、構造に変化 を与える駆動方式である.熱膨張係数の異なる薄膜を重ね加熱することで反りを与える手 法や、バネ状の構造を加熱することでバネの間隔を広げる手法が報告されている.X.M. Zhang らは、シリコンのサブ波長格子と熱電アクチュエータを一体化し、電流を流すこと でサブ波長格子の周期構造に拡張制御を与えることに成功した[48].これにより、金属微細 周期構造でも熱電アクチュエータにより周期構造を制御可能であると考えられる.しかし、 熱電アクチュエータは駆動の際、貫通電流を流す必要があり、静電アクチュエータと比較 し消費電力は大きくなると予想される.また、材料の熱膨張を利用しているため、冷却す るまでの時間が必要であり、高速動作が求められる通信や表示装置への応用は困難である.

静電アクチュエータは、2つの電極間に電圧を印加することで発生するクーロン力を利用 し、電極自体を動かすことで構造を変化させる駆動方式である.静電アクチュエータには 平行平板型と櫛歯型の2つの方式がある.静電櫛歯アクチュエータは電圧を印加する電極 を櫛状にし表面積を増加させることにより、平行平板アクチュエータより大きい静電引力 を得ることができ、MEMS アクチュエータとして比較的大きな変位量を得ることができる. 金森らはシリコンサブ波長格子の端にバネを取り付け、静電櫛歯アクチュエータにより一 方から引っ張ることで、バネを伸ばしシリコンサブ波長格子の周期構造を拡張させること に成功した[49, 50]. これらの構造を金属微細周期格子へ応用することで、アクチュエータ により任意に周期を連続的に拡張することが可能になると考えられる.しかし、静電櫛歯 アクチュエータの動作速度は数10kHz 程度までしか得ることができていない.アクチュエ ータの共振周波数 fを式(1.4)に示す. k はバネ定数, m は可動部の質量を表す.

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{1.7}$$

静電櫛歯アクチュエータでは、大きい静電引力を得るためには電極サイズを大きくしな

ければならない.そのため、低電圧駆動のために広い電極サイズを設けると質量 m が増加 し共振周波数は減少する.共振周波数は動作速度を表す指標であり、およそ等しい最大動 作速度を得ることができる.このため、動作速度と駆動電圧はトレードオフの関係にある と言える.金森らの静電櫛歯アクチュエータでも、100 nm の周期拡張で100 V 程度の駆動 電圧が必要であり、この際の動作速度は数 10 kHz 程度となる.

静電アクチュエータには平行平板型も報告されている.平行平板型は向かい合う平板同 士に電圧を印加し静電引力を発生させ平板同士を引き寄せることでアクチュエータを駆動 する.静電櫛歯アクチュエータと比較し,平行平板の距離が数100nmの場合,低電圧で駆 動することが可能である.しかし,平行平板静電アクチュエータではプルイン現象と呼ば れる電極同士の張り付く非線形特性がある. 平行平板静電アクチュエータは静電引力とバ ネの復元力が釣り合うところで静止する.しかし、平行平板静電アクチュエータの電極間 のギャップが初期ギャップの 2/3 以下となると, 復元力より静電引力が上回るため電極同士 が張り付く現象が発生する. これをプルイン現象と呼び, 稼動領域が初期ギャップの 1/3 以 内となるため,1/3 ルールとも呼ばれている.アレイ化した平行平板静電アクチュエータに よって格子を構成し、電圧を印加することで周期構造のギャップを制御した研究が高橋ら により行われた[51]. この構造での周期構造は回折格子であり, 平行平板静電アクチュエー タに見立てられた格子のギャップを制御することで回折角を変化させている。平行平板静 電アクチュエータの可動部はブリッジのみであるため質量が小さく、静電櫛歯アクチュエ ータと比較し高速動作が可能であり、電極間のギャップが周期構造のギャップとなるため 低電圧駆動が実現する. つまり、微細周期格子を構成する平行平板静電アクチュエータは トレードオフの関係にある動作電圧と動作速度を同時に向上するMEMSアクチュエータと 成り得る.しかし,金属微細周期格子を平行平板アクチュエータアレイで構成する場合に, 周期構造の制御を行うと電位差のある格子同士の距離が近づくように動くため、均一な周 期変化を得ることができない.また,静止状態から可動格子が変位し変位量が初期ギャッ プの1/3までの領域では連続制御が得られるが、1/3以上に変位することでプルイン状態の ON/OFF 制御となる. さらに,提案されている平行平板静電アクチュエータは数 µm の格 子幅を持つため,表面プラズモン異常透過現象の励起波長を制御するためには1μm以下の 周期で平行平板静電アクチュエータを製作する必要がある.

以上より,静電アクチュエータとして静電櫛歯型又は平行平板型アクチュエータと金属 微細周期格子を一体化することで,金属微細周期格子の周期を連続的に変化させることが 可能だと考えられる.

24

	熱電[48]	静電(櫛歯)[49]	静電(平行平板)[51]
駆動方式	Grating lines Actuator arrays 30 31 SE1	Comb actuator Electrode	
可動範囲	100 nm	1 μm	100 nm, ON/OFF
消費電力	電流が流れるため比較	貫通電流が流れないため	貫通電流が流れないた
	的大きい	低消費電力	め低消費電力
応答速度	数 kHz	数 10 kHz	数 100 kHz 以上

表 1.1 微細周期構造を制御可能な MEMS アクチュエータ

1.7 本研究の目的

表面プラズモン異常透過現象は波長選択性や電場増強効果を持ち,撮像素子,表示素子, およびバイオ医療応用などに広く応用研究が行われている.ここで,回折格子の周期構造 製作後に異常透過現象の励起波長を可変制御することで,これらのデバイスを能動素子と して応用することが可能となる.特に,プラズモニックカラーフィルタに波長可変機能を 実装することで,1ピクセルで全色を表示するフル可変カラーフィルタや,500×500 nm² の微小エリアにおけるカラースペクトル測定などを実現する可能性を持つ.また,撮像素 子だけではなく表示素子,通信素子への応用も期待できる.励起波長の制御のため,伸縮 基板と共に金属微細周期構造を動かす方法が提案されていた.しかし,この方法では基板 があるため制御回路と一体化したシステム化まで進めることが困難である.そのため, PDMS 等の伸縮基板を用いずに金属微細周期格子の周期を連続的に制御する新規技術の開 発が望まれており,静電 MEMS アクチュエータの平行平板型,櫛歯型はそれぞれ微細周期 格子を連続的に拡張する能力を持つと考えられる.静電アクチュエータでは電極として金 属を使用可能であり,一体化しても圧電アクチュエータのように他の材料と組み合わせる 必要が無い. これより,本研究の目的は,

- 金属微細周期格子を基板からリリースし、静電 MEMS アクチュエータと一体化することで、アクチュエータにより任意に周期構造を制御する技術を確立することである. また、
- ② MEMS アクチュエータによる表面プラズモン異常透過現象の励起波長の連続可変制御 技術を開発し、新たな空間光制御法とする.これは、表面プラズモンによる光学効果 と MEMS 技術を組み合わせ、能動素子として新たな応用分野へと展開していく研究で ある.

これらの達成後,応用の1つとして表面プラズモン異常透過光と MEMS アクチュエータ の一体化により可変プラズモニックカラーフィルタの検討を行う.

MEMS アクチュエータにより周期を制御した金属回折格子・誘電体界面の表面プラズモンと回折光の分散関係の変化の概念図を図 1.16 に示す.回折格子に伝搬光が垂直に入射する場合,回折光の分散曲線は縦軸に垂直になると考えられる.この際,周期Aの変化量AAにより回折光のシフト量が変化するため,表面プラズモンの分散曲線と回折光の分散曲線が交わる点もシフトすると予想でき,表面プラズモンを励起する回折光の波数(波長)が変化する.従って,MEMS アクチュエータによる周期構造制御により光学特性の連続的な変化が期待できる.

微細周期構造(グレーティング又はナノホールアレイ)とMEMS アクチュエータを一体 化することで構造より得られる光学特性を制御する研究は行われている[52]. その中でもシ リコンをアクチュエータおよび光学フィルタ材料として用いた例がいくつか報告されてい る. 導波モード共鳴現象を利用し、シリコンのサブ波長格子とMEMS アクチュエータを一 体化することで、可視領域での光減衰器[49]や赤外領域での波長可変フィルタ[50]、また、 回折格子と MEMS アクチュエータを一体化することで回折角を変化させる分光素子 [51, 53]が報告されている.しかし、これらの構造では透過又は反射光の波長の可変帯域を得る ことができておらず、光路制御や光のスイッチング制御(ON/OFF 制御)としての応用に 限られる.

本論文で提案する金属微細周期格子と MEMS アクチュエータの一体化により,学術的に は表面プラズモン異常透過現象を任意に制御する新しい技術となり,能動素子として新た な機能の発現に繋がることが期待される.図1.17 に可視領域で波長可変制御が可能な光学 素子をまとめた.これより,報告されている可変光学素子では,フィルタサイズが10 µm² 以下,連続的な波長の可変帯域が100 nm 以上を持つ素子は無い.それらの機能を持つ素子 を開発することで,イメージセンサや表示素子,通信素子との一体化が可能となる可変フ ィルタが実現する.



図1.16 MEMSアクチュエータにより金属格子の周期を制御した際の回折光の分散曲線変化の概念図.オレンジ色の箇所が周期の変化により回折光と表面プラズモンの分散曲線(位相)が一致する領域.



図 1.17 可視領域で波長可変制御可能な光学素子.

1.8 本論文の構成

本論文は全6章より成る.

<u> 第1章:序論</u>

金属微細周期構造より得られる表面プラズモン異常透過現象について述べ、励起波長と 周期構造の関係について理論式より求める。周期構造を任意に設計することで表面プラズ モン異常透過現象を光学素子として応用した例を報告する。特に、現在までのプラズモニ ックカラーフィルタの研究例を紹介し、既存のカラーフィルタの主流である有機カラーフ ィルタの欠点(薄膜化、マルチカラー実現のための製作工程の複雑化等)を改善する機能 を持つことを示す.次に、周期構造の製作後に周期を任意に制御することで、表示素子や 撮像素子,情報通信分野において表面プラズモンを能動素子として応用し、新たな価値の 創出につながる可能性を示す.これらを実現するため、報告された表面プラズモン励起波 長制御法について述べるが、既存の技術では励起波長のスイッチング機能しか得ることが できておらず、応用範囲は限られている、本論文では、金属微細周期構造の制御法として MEMS アクチュエータを新たに提案する. 周期構造を制御可能なアクチュエータとして熱 電アクチュエータと静電アクチュエータの特性を記述し、静電アクチュエータを利用する ことで数 100 kHz 程度の応答速度と低消費電力を実現する可能性を述べる. 静電 MEMS アクチュエータを用いることで、微小面積で周期構造を制御可能であり、集積回路との一 体化によりシステム化も容易である.そして、本論文では、MEMS アクチュエータによる 表面プラズモン異常透過現象の励起波長連続可変制御技術の確立を目的とすることを述べ. 最後に可視領域で波長可変可能な光学素子と提案する制御技術を比較し、実現した際の優 位性を述べる.

第2章: NEMS 平行平板静電アクチュエータの微細周期格子制御

本章では、静電 MEMS アクチュエータとして平行平板型を微細周期構造と一体化し、微 細周期格子の制御技術を確立することを目的とする.そして、平行平板アクチュエータに よる表面プラズモン励起波長の制御の可能性を示す.微細周期構造として中空の平行平板 静電アクチュエータを並べシリコンサブ波長格子状とした構造を提案する.提案する構造 の実現後にフィルタ部を金属材料に置き換えることで、シリコンの優れた機械特性と表面 プラズモンの光学特性の両立を図る.また、3本のブリッジを基本ユニットとする GVG 型 を新たに提案し、低電圧化とフィルタ面内での静電引力の均一化の検討を有限要素法によ り行う.次に、シリコンサブ波長格子と平行平板静電アクチュエータを一体化した構造の 製作方法を提案する.実際に平行平板静電アクチュエータに駆動電圧を印加することで得 られる可動格子の変位量は数 10 nm 程度のため、測長 SEM 内での測定は困難だと予想し た.このため、シリコンサブ波長格子に光を入射し、実測した透過スペクトルの変化と可
動格子が横変位した際の透過スペクトルの理論値を比較することで,可動格子の横変位量 を求める.これにより,提案する構造により微細周期構造を制御可能か確認する.また, 印加する駆動電圧に対する可動格子の横変位量の実験値と理論値の差異を考察し,表面プ ラズモン励起波長可変制御のために平行平板静電アクチュエータが有効か判断する.

第3章:金属微細周期構造の基板からのリリース法の検討

既存のプラズモニックカラーフィルタは金属微細周期構造が基板に固定されているため, 周期製作後に構造を変化させることは困難であった.本章では、可視領域の波長を励起可 能な程度の周期構造を持つ中空の Al ナノワイヤアレイを製作し,中空 Al ナノワイヤアレ イによる可視域プラズモニックフィルタを実現する.光学解析により、中空 Al ナノワイヤ アレイのワイヤ幅一定で周期のみを拡張した際,可視光に帯域を持つ中空 Al ナノワイヤア レイを設計する. さらに、サブ波長の周期を持つ中空 Al ナノワイヤアレイを基板貫通孔上 へ形成する製作プロセスを提案する.表面プラズモン異常透過現象は使用する帯域により 金属材料が異なるため,汎用性の高い製作法が求められる.また,Al ナノワイヤアレイの ワイヤ幅とギャップは数 100 nm であり, 中空構造を製作するための工程で隣り合うワイヤ 同士が張り付くスティクション現象が発生することが予想された。そのため、プラズマフ リーの基板貫通孔形成法や,中空微細周期格子を支える支持棒構造を検討する.次に,実 際に製作した中空 Al ナノワイヤアレイの周期に対する透過スペクトルを実測し,周期と励 起波長の関係を考察する.また、Al ナノワイヤの本数によって、アクチュエータへ要求さ れる最大変位量が決まるため、ワイヤ数による透過スペクトルへの影響を求める. さらに、 駆動の際にはデューティサイクル(ワイヤ幅/周期)が変化することになるため、デュー ティサイクルによる透過スペクトルへの影響を検討する.これらにより、中空の金属微細 周期構造である中空 Al ナノワイヤアレイが実現し, さらに MEMS アクチュエータとの一 体化により表面プラズモンの励起波長連続可変制御の実現可能性を示す.

<u> 第4章: 表面プラズモン可変フィルタ</u>

表面プラズモンを応用した素子の光透過特性は、周期構造の設計段階で決定されてしま うため可変することができず、受動素子としての機能しか得ることができない.ここで、 製作後でも金属微細周期構造を任意の周期に制御することで、表面プラズモン異常透過現 象に能動素子としての応用可能性を与えることができる.これにより、バイオ、メディカ ルセンサにおいて新たな知見を得る可能性がある.また、1 画素で複数の波長を選択的に透 過させる波長選択フィルタや、集積回路と一体化可能な波長多重通信用の小型可変フィル タと成り得る.本章では、金属微細周期構造として Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエ ータを一体化した表面プラズモン可変フィルタを実現し、表面プラズモン励起波長の連続 可変制御技術を確立することを目的とする. Al サブ波長格子の両端に静電櫛歯アクチュエ 電極と Al サブ波長格子は Al バネにより接続されており, 駆動電圧印加による可動電極の 横変位により Al バネが弾性変形し, Al サブ波長格子の周期を均一に拡張することが可能で ある. フィルタサイズ 5×5 μm², 初期周期 500 nm を持つ Al サブ波長格子を, 駆動電圧 100 V で周期 600 nm へ拡張することを想定し静電櫛歯アクチュエータの設計を行う. さら に,数 100 nm の Al サブ波長格子と数 μm の静電櫛歯アクチュエータを同時に製作するた め,描画サイズに伴い電子線のドーズ量を変更した打ち分け描画法を適用し表面プラズモ ン可変フィルタを製作する.実際に製作した表面プラズモン可変フィルタに駆動電圧 60 V を印加することで 710 nm の可動電極の横変位を観測した. これは, Al サブ波長格子の周 期を 500 nm から 640 nm まで拡張したことになる.また,励起波長を 542 nm から 668 nm まで連続的にシフトさせた. これらの値は理論値と一致しており,MEMS アクチュエータ による表面プラズモン励起波長の連続可変制御技術を確立することに成功したと言える. 以上により,表面プラズモンによる光学効果を能動素子へと応用する見通しが立ったと考 えられる.

第5章:中空金属-誘電体-金属積層微細周期構造

表面プラズモン異常透過現象を用いたプラズモニックカラーフィルタの透過特性は,透 過率 40%,半値幅 150 nm 程度と波長選択性が低く,表示素子や撮像素子のカラーフィル タへ応用することは困難であった.このため,波長選択性を向上させる金属・誘電体・金属微 細周期構造である MIM 構造を持つプラズモニックカラーフィルタが報告され,透過率 60%, 半値幅 100 nm の高い波長選択性を,有機カラーフィルタより 1 桁程度薄い 200 nm 程度の 厚さで実現した.しかし,報告されている MIM 構造は基板に固定されているため製作後に 透過特性に変化を与えることはできない.従って,MIM 構造を用いたとしても複数色をイ メージングまたは表示する表示素子,撮像素子に用いる際には解像度を犠牲にし,フィル タを並べる必要がある.

本章では、基板からリリースした中空 MIM ナノワイヤアレイを持つ中空可視域フィルタ を実現する.また、ハイアスペクトナノインプリント樹脂によるリフトオフ技術により、 製作において汎用性と高いスループットを持った MIM 構造製作技術を確立する.

基板貫通孔上に周期 500 nm から 1000 nm の中空の MIM ナノワイヤアレイを, 周期の 半分のワイヤ幅を持たせ設計した. ナノインプリントの鋳型はガラス基板を用い製作し, 深さ 800 nm の溝によりナノインプリント樹脂に 1:6 のアスペクト比 (ワイヤ幅: ワイヤ 高さ)を与えた. ここに, Al (50 nm) -SiO₂ (150 nm) -Al (50 nm)を順に成膜しリフ トオフすることで厚さ 250 nm の MIM 構造を形成した. その後, XeF₂ドライエッチング により周期構造を保持した状態での中空 MIM ナノワイヤアレイを製作した. SEM による 観測から中空 MIM ナノワイヤが薄膜 3 層の積層構造となっており,中空 MIM ナノワイヤ アレイの形成に成功したと言える. これらの結果より,ハイアスペクトナノインプリント 樹脂を用いたリフトオフ技術により高さ 200 nm 以上の中空 MIM ナノワイヤアレイの製作 技術の確立に成功したと言える.これにより光学素子の設計自由度が増したと考えられる. また,中空 MIM ナノワイヤアレイの透過スペクトルを実測した結果,透過ピークを 92% まで向上させることに成功した.以上より,表面プラズモン異常透過現象の波長選択性を 向上させる見込みが立ち,MEMS アクチュエータとの一体化により可視域の可変フィルタ への応用可能性を示した.

<u> 第6章: 結論</u>

研究成果から産業面,学術面での意義についてまとめ,今後の研究の展開について述べた.

第2章 NEMS 平行平板静電アクチュエータの微細周 期格子制御

本章では、静電 MEMS アクチュエータとして平行平板型を微細周期構造と一体化し、微 細周期格子の制御技術を確立することを目的とする.そして、平行平板アクチュエータに よる表面プラズモン励起波長の制御の可能性を示す. 微細周期構造として中空の平行平板 静電アクチュエータを並べシリコンサブ波長格子状とした構造を提案する. 提案する構造 の実現後にフィルタ部を金属材料に置き換えることで、シリコンの優れた機械特性と表面 プラズモンの光学特性の両立を図る.また、3本のブリッジを基本ユニットとする GVG 型 を新たに提案し、低電圧化とフィルタ面内での静電引力の均一化の検討を有限要素法によ り行う.次に、シリコンサブ波長格子と平行平板静電アクチュエータを一体化した構造の 製作方法を提案する. 実際に平行平板静電アクチュエータに駆動電圧を印加することで得 られる可動格子の変位量は数 10 nm 程度のため、測長 SEM 内での測定は困難だと予想し た. このため、シリコンサブ波長格子に光を入射し、実測した透過スペクトルの変化と可 動格子が横変位した際の透過スペクトルの理論値を比較することで、可動格子の横変位量 を求める.これにより、提案する構造により微細周期構造を制御可能か確認する.また、 印加する駆動電圧に対する可動格子の横変位量の実験値と理論値の差異を考察し、表面プ ラズモン励起波長可変制御のために平行平板静電アクチュエータが有効か判断する.

2.1 微細周期構造一体化平行平板静電アクチュエータ

これまでに研究されてきた周期構造を制御する平行平板静電アクチュエータは、周期が1 µm 以上の回折格子であり[51]、構造が大きいため、特に可視光領域では表面プラズモン異 常透過現象を制御することは困難である.このため、電極・ギャップを合わせたサイズが1 µm 以下のサブ波長格子を実現する必要がある.

図 2.1 に提案するサブ波長格子に見立てた平行平板静電アクチュエータの模式図を示す. 本章ではサブ波長格子と MEMS アクチュエータとの一体化構造の検討のため、 金属ではな く MEMS 製作プロセスの確立しているシリコンにより平行平板静電アクチュエータを作製 することとした、平行平板静電アクチュエータでは、電圧による可動電極の挙動は用いる 電極材料に依存しない.このためシリコンでアクチュエータを製作後,直ちに金属材料に 置き換えることが可能である. また, シリコンは金属と比較しヤング率等の機械特性が優 れており、金属特有の金属疲労による動作特性の変化も無い.このため、シリコンで構造 を実現し,その後,表面プラズモン異常透過に必要な箇所(フィルタ部)のみを金属で置 き換えることで,動作特性と光学特性を分離し設計することが可能になる.図2.1に示すよ うに、1 um 以下の周期を持つシリコンサブ波長格子は、その両端をアンカーにより基板に 支えられ中央部のみ中空構造となっている.アンカーはシリコン酸化膜により形成されて いる.シリコンサブ波長格子の両端は弾性変形するサスペンション部.中央が周期構造を 制御するフィルタ部で構成されている.それぞれの格子には電極が接続されており,駆動 電圧と GND 電位を印加することで, 静電引力を発生させ格子同士を引き合わせ周期構造に 変化を与える.この際.サスペンション部が弾性変形することで.フィルタ部が剛体とし て働き変形せず,周期構造を一定に保つ役割を持つ.

ここでは、2種類の平行平板静電アクチュエータ構造を提案する. 図 2.1(a)に示す駆動電 位と GND 電位を交互の格子に与える Ground-Voltage (GV) タイプと、図 2.2(b)に示す駆 動電位を与えた静止格子の両脇に GND 電位を与えた可動格子を配置し、3 つのブリッジが 基本ユニットとなる Ground-Voltage-Ground (GVG) タイプである. GV タイプは全ての格 子が可動格子として働き電圧印加により横に変位する. しかし、周囲からのクーロン力の 影響を受け、指示した方向以外からの静電引力も受けてしまう欠点を持つ. GVG タイプは GND 電位を与えた可動格子 2本の間に駆動電位を与える静止格子が配置され、静止格子か らの電気力線は全て両隣の可動格子へ向かう. このため、隣の組からの静電引力の影響を 受けず、GV タイプと比較し低電圧で周期構造の制御が可能になると考えられる. 図 2.2 に平行平板静電アクチュエータ駆動時のサブ波長格子の変形を有限要素法 (ANSYS) によ り求めた結果を示す. GV タイプでは、フィルタの端は周囲からの静電引力が小さいため、 可動格子が大きく動き、フィルタの中央部では周囲の静電引力により可動方向と逆向きの 静電引力も働くため変位量が小さい. このため、GV タイプではフィルタ面内で均一な周期 構造の変化を得ることはできないことが分かった. GVG タイプでは、隣のアクチュエータ ユニットからの静電引力の影響を受けないためフィルタ面内での均一な周期変化の実現が 期待される.図 2.3 に有限要素法により算出した GV タイプと GVG タイプの駆動電圧に対 する変位量を比較したグラフを示す.横軸は駆動電圧,縦軸は格子間ギャップを示してい る.格子の幅を 220 nm,格子間ギャップを 380 nm,格子の長さは 30 µm,そのうちサス ペンション部はそれぞれ長さ 10 µm,幅 170 nm と設計した.図 2.3 より,GV タイプと GVG タイプで駆動電圧に対する可動格子の変位量に差があることが分かる.これは前述し た通り,隣の組の静電引力により指示された方向と逆方向にも静電引力が働いており,静 電引力が打ち消し合っていることが原因である.同じサイズの格子でもGV タイプの格子 は動作限界であるプルインまで 15 V 必要だが,GVG タイプでは 5 V 以下で可動限界まで 動作させることが可能であることが分かった.

以上より, GVG タイプの平行平板静電アクチュエータは微細周期格子の低電圧駆動に有効な構造であることが分かる.また,共振周波数を有限要素法により算出すると,数100 kHz 程度の動作周波数が見込める.



図2.1 サブ波長格子に見立て並べた(a) GVタイプと(b) GVGタイプの平行平板静電アクチュエータの概念図と駆動時の格子周期の変化[54].



図2.2 有限要素法により算出された(a) GVタイプと(b) GVGタイプの平行平板静電アクチ ュエータ駆動時の変化のモデル[54].



図 2.3 有限要素法により算出された GV タイプと GVG タイプの平行平板静電アクチュエ ータの電圧-変位特性. 駆動電圧対する格子間ギャップの変化を示している. GV タイプ, GVG タイプ共に格子幅 220 nm,格子間ギャップ 380 nm,サスペンション長さ 10 µm, サスペンション部の幅 170 nm,フィルタ部長さ 10 µm で設計されており,シリコンの厚 さは 150 nm と設計した[54].

2.2 中空サブ波長格子構造の製作

2.1 節より、平行平板静電アクチュエータの基本ユニットを、静電ナノギャップと同一ス ペースで配置し、アレイ化することによりサブ波長格子を構成し、駆動電圧の印加でサブ 波長格子のギャップを制御可能であることを示した.特に GVG タイプの平行平板静電アク チュエータを用いることで駆動電圧と動作速度の両特性の向上が期待され、5 V 以下の低電 圧で、数 100 kHz 程度の高速動作が見込まれる.本節ではシリコンサブ波長格子と平行平 板静電アクチュエータの一体化製作プロセスを新たに提案する.図 2.4 に一体化プロセスの 製作プロセス断面図を示す.本製作には Top-Si 層 110 nm, BOX 層 1 µm,シリコン基板 675 µm の Silicon on Insulator (SOI) 基板を使用した.製作工程を下記に列挙する.

- (1). 裏面からの貫通孔形成時に、テーパー角度による貫通孔の広がりを抑制するため、シ リコン基板を 675 μm から 200 μm へとグラインディングにより薄くする. 次に、基板 貫通孔形成のためのエッチングマスクとして Plasmo-Chemical vapor deposition (CVD)法により 2 μm のシリコン酸化膜を裏面に成膜する. その後、Top-Si 層の表面に シリコンサブ波長格子状に EB レジスト(ZEP520A-7: 日本ゼオン)をスピンコートし、 EB 直接描画法によりサブ波長格子状に EB レジストのパターニングを行う.
- (2). EB レジストをエッチングマスクとして Inductivity coupled plasma-Reactive ion etching (ICP-RIE) (MUC21-RD: 住友精密工業) により Top-Si 層をサブ波長格子状 にエッチングする.この際,エッチングガスとして SF₆,側面を保護するパッシベーシ ョンガスとして C₄F₈ガスを使用した微細ボッシュプロセスを用いることで,Top-Si 層 を垂直な格子状にエッチングした.
- (3). EB レジストを硫酸過水 (SPM) により除去し, 裏面加工時の表面保護膜としてパリレン-N を 600 nm 成膜した. パリレン-N は高いカバレッジを持つ[55]ためサブ波長格子間のギャップを埋め戻すために使用した.
- (4). 次に Deep-RIE (ボッシュプロセスを使用した ICP-RIE の通称)装置を用い, 裏面よ り BOX 層に到達するまでシリコン基板の深堀エッチングを行う. この際も, 垂直性を 得るためボッシュプロセスを使用し基板貫通孔を形成した.
- (5). 基板貫通孔内部に入っている空気を,エタノールにサンプルを浸した状態での脱泡処 理により除去する.その後,エタノールと BHF を置換することでためシリコンサブ波 長格子下部の BOX 層をエッチングする.
- (6). 最後にシリコンサブ波長格子を保護しているパリレン-N を O₂ プラズマにより除去す ることでシリコンサブ波長格子をリリースする.



図 2.4 シリコンサブ波長格子と平行平板静電アクチュエータの一体化プロセス断面図

2.3 微細周期構造一体化平行平板静電アクチュエータの動作特性

図 2.5 に製作したシリコンサブ波長格子と一体化した平行平板静電アクチュエータの Scanning electron microscope (SEM)写真を示す.フィルタ部の格子幅は 340 nm,格子間 ギャップは 360 nm,サスペンション部の幅は 190 nm であった.基板貫通孔の大きさは直 径 50 µm であり、シリコンサブ波長格子が中空構造となっていることが分かる.また図 2.5(b)に示すサスペンション部とフィルタ部の境界の拡大図より、サスペンション部とフィ ルタ部で設計した通りの形状となっており、周期構造も格子同士が張り付くスティクショ ン無く維持していることが分かる.これより、シリコンサブ波長格子と平行平板静電アク チュエータの一体化構造の製作に成功したと考えられる.



図 2.5 (a) シリコンサブ波長格子と平行平板静電アクチュエータの一体化後の GVG タイ プの SEM 像と(b) サスペンション部とフィルタ部の境界の拡大図[56].

製作したシリコンサブ波長格子と一体化した平行平板静電アクチュエータの周期構造の 電圧-変位特性を測定し、表面プラズモン異常透過の励起波長可変制御に有効かの検討を行 う.しかし、製作したシリコンサブ波長格子はSEM像の撮影中でも電子のチャージアップ により周期構造に変化が見られた.このため、SEM内部での平行平板静電アクチュエータ の電圧-変位特性の直接観測ではなく、透過光変化を測定することで周期変化の測定を行う こととした.サブ波長格子には導波モード共鳴現象が働くことが知られており[57-59]、シ リコンサブ波長格子では可視光から近赤外の領域で周期構造の変化により反射・透過スペ クトルが変化することが報告されている[49, 50, 60].よって、駆動電圧に対する透過スペ クトルの変化の理論値と実測値を比較することで周期構造の変化について検討する.

製作したシリコンサブ波長格子の周期構造を測長 SEM により測定し, Rigorous coupled-wave analysis (RCWA) 法により,透過スペクトルの理論値を算出した. 図 2.6 に 2.2.1 節で示した製作されたシリコンサブ波長格子の形状パラメータを用い, GVG タイプ からの透過スペクトルの理論値を示す. 可動格子が 0 から 50 nm まで横変位したと仮定し た際の透過スペクトルの理論値を求めている. 入射光は TE 波とした. 図 2.6(a)より,波長 800 nm において可動格子の横変位により透過ピークが減少していることが分かる. 可動格子の 50 nm の横変位で透過ピークは 24%減少することが分かった. さらに,波長 800 nm 以外のスペクトルに周期構造の変化による大きい変化は見られないため,実測値との比較 として波長 800 nm 付近の透過ピークで判断することが可能だと考えられる.また、図 2.6(b) に TM 波でも同様の計算を行った際の透過スペクトルの理論値を示す. これより,可動格子の 50 nm の横変位では透過スペクトルに大きい変化は見られなかったため, 無偏光の光 を入射した際でも波長 800 nm のスペクトルの変化で,可動格子の横変位量を判断することができると考えられる.

ここで、本論文では、格子の溝に垂直な電界成分の波を TM 波、格子の溝に対して平行 な電界成分を持つ波を TE 波と定義する.



図 2.6 RCWA 法により算出されたシリコンサブ波長格子の透過スペクトルの理論値. (a)TE 波を入射した際に駆動電圧により可動格子が 0~50 nm まで横変位したと仮定した際の理論値,(b)TM 波を入射した際の可動格子の横変位と透過スペクトルの理論値[56].



図 2.7 (a) 透過光測定系, (b)駆動電圧を 0 V から 3.4 V まで増加させた際のシリコンサブ 波長格子の透過スペクトル変化の実測値[56].

図 2.7(a)に本測定に用いた光学測定系の概念図を示す. 顕微鏡(BX-51: オリンパス)の ハロゲンランプを光源として使用した.分光器(USB4000: オーシャンオプティクス)を 使用し,電圧印加時の透過スペクトルの変化を測定した.図 2.7(b)にシリコンサブ波長格子 に光を入射し,駆動電圧を0から3.4Vまで増加させた際の透過スペクトル変化の実測値を 示す.理論値と同じ透過スペクトルの形を示し,波長 800 nm に透過ピークを持つことから, 理論モデルと差異の無いシリコンサブ波長格子により透過スペクトルを測定していると考 えることができる.駆動電圧を0Vから3.2Vまで増加させることで,波長 800 nm の透過 ピークは連続的に17.1%減少した.これは理論値と同じ挙動を示しており,可動格子の横 変位による透過スペクトルの変化を観測していると考えられる.これらより,提案する平 行平板静電アクチュエータは,昇圧回路の必要の無い電源電圧 3.3V以下の低電圧で動作可 能であると言える.

しかし,格子間ギャップは 360 nm のため, プルインは可動格子が 120 nm 以上横変位し ないと発生しないにも関わらず,駆動電圧として 3.4 V を印加すると格子同士のスティクシ ョン現象が発生した.この際,可動格子は約 50 nm 横変位していると考えられるが,この 変位量では,質点系モデルの静電アクチュエータ解析ではプルイン現象は起きない.

理論値よりも少ない変位量で 1.6 章で前述したプルイン現象 (バネの復元力よりも静電引 力が上回り可動電極同士が張り付く現象) へと至った原因を考察した.シリコンサブ波長 格子と平行平板静電アクチュエータを一体化した構造では,サスペンション部の幅をフィ ルタ部と比べ細くすることで弾性変形させている.このため,アクチュエータの動作中, 厳密には電極間が平行平板とはなっていない.これがプルイン現象を小さい横変位で発生 させた要因の可能性がある.サスペンション部の幅は 190 nm,フィルタ部の幅は 340 nm である.平行平板静電アクチュエータでは,バネの復元力よりも静電引力が勝ったときに プルイン現象が発生する.バネの復元力F_kを式(2.1)に示す.

$$F_k = \frac{32Ebh^3}{l^3}x\tag{2.1}$$

サスペンション部の幅もフィルタ部と同じ 340 nm であった場合(見かけ上は平行平板となる), 6.5 V の駆動電圧を印加することでバネの復元力より静電引力が上回りプルイン現象 が発生する.有限要素法の解析より駆動電圧として 6.5 V を印加すると,初期ギャップ 360 nm が残り 240 nm となるところまで可動格子が動くことから,平行平板静電アクチュエー タの 1/3 ルール通りと言える.ここで,平行平板静電アクチュエータのサスペンション部の 幅もフィルタ部の幅も 190 nm で一定であった場合,1 V 以下でプルイン現象が発生する領 域までアクチュエータが横変位することが有限要素法により計算された.これより,提案 するシリコンサブ波長格子の構造では,1 V から 6.5 V まででプルイン現象が発生すること になり,1/3 ルールに則らないことが分かった.よって,提案した構造が稼動領域を狭めて いる原因であることが分かった. 図 2.7(b)より, サスペンション部とフィルタ部を持つサブ 波長格子では可動部の動作領域は初期ギャップの 1/9 から 1/12 程度まで減少することが予 想される.

2.4 本章のまとめ

提案する平行平板静電アクチュエータは GVG タイプのアクチュエータ構造を採用する ことで 3.3 V の低電圧で可動格子の動作限界までの横変位を得ることが可能である. 駆動電 圧 3.3 V は集積回路との一体化を考慮した際,昇圧回路が必ずしも必要ではないため, MEMS アクチュエータを動かすために複雑な回路構成を用意する必要が無い利点がある.

しかし、サスペンション部とフィルタ部で異なる格子幅を持つため、1/3 ルールよりも小 さい変位量(初期ギャップの1/9~1/12)でプルイン現象が発生してしまう欠点を持つ.製 作した初期ギャップ360 nmの平行平板静電アクチュエータでも40 nmしか可動格子は横 変位していないと考えられる.このため、提案する平行平板静電アクチュエータを表面プ ラズモン異常透過の励起波長を制御するアクチュエータとして採用した場合、低電圧で高 速動作が望めるがスイッチング機能しか得ることができないと考えられる.

近年,実際に全く同じ構造を金属で置き換えることで表面プラズモンの励起波長に変化 を与えようとした研究が山口らにより報告された[61].図 2.8 に提案された構造の概念図と SEM 像を示す.構造は FIB により製作されている.駆動電圧により 10 V 程度で周期構造 を本論文でも提案したように動かすことに成功しているが,光のスイッチング機能が支配 的であることが報告されている.

以上より,表面プラズモン異常透過現象の励起波長を可変制御するためには平行平板静 電アクチュエータでは局所的なスリット間隔制御による光のスイッチング機能しか得るこ とができず,応用範囲が絞られてしまうことが分かった.これは可動格子と静止格子を引 き合わせる駆動方式のため,変位量が小さいことが原因である.このため,MEMS アクチ ュエータでは比較的大変位の静電櫛歯アクチュエータと金属微細周期構造を一体化するこ とで,均一な金属周期構造の伸縮動作を与える新たな構造を提案する.これにより,表面 プラズモンの励起波長に連続可変制御を与える.



図 2.8 提案した平行平板静電アクチュエータを金属に置き換えたフィルタの概念図と SEM 写真[61].

第3章 中空金属微細周期構造による可視域フィル

タ

既存のプラズモニックカラーフィルタは金属微細周期構造が基板に固定されているため, 周期製作後に構造を変化させることは困難であった。本章では、可視領域の波長を励起可 能な程度の周期構造を持つ中空の Al ナノワイヤアレイを製作し,中空 Al ナノワイヤアレ イによる可視域プラズモニックフィルタを実現する.光学解析により,中空 Al ナノワイヤ アレイのワイヤ幅一定で周期のみを拡張した際,可視光に帯域を持つ中空 Al ナノワイヤア レイを設計する. さらに、サブ波長の周期を持つ中空 Al ナノワイヤアレイを基板貫通孔上 へ形成する製作プロセスを提案する.表面プラズモン異常透過現象は使用する帯域により 金属材料が異なるため、汎用性の高い製作法が求められる. また、Al ナノワイヤアレイの ワイヤ幅とギャップは数100 nm であり,中空構造を製作するための工程で隣り合うワイヤ 同士が張り付くスティクション現象が発生することが予想された.そのため、プラズマフ リーの基板貫通孔形成法や、中空微細周期格子を支える支持棒構造を検討する.次に、実 際に製作した中空 Al ナノワイヤアレイの周期に対する透過スペクトルを実測し、周期と励 起波長の関係を考察する.また、Al ナノワイヤの本数によって、アクチュエータへ要求さ れる最大変位量が決まるため、ワイヤ数による透過スペクトルへの影響を求める. さらに、 駆動の際にはデューティサイクル(ワイヤ幅/周期)が変化することになるため、デュー ティサイクルによる透過スペクトルへの影響を検討する.これらにより、中空の金属微細 周期構造である中空 Al ナノワイヤアレイが実現し、さらに MEMS アクチュエータとの一 体化により表面プラズモンの励起波長連続可変制御の実現可能性を示す.

3.1 中空 Al ナノワイヤアレイ

第1章で前述した表面プラズモン異常透過現象を利用した光学素子の多くは、ナノホー ルやグレーティングなどの金属微細周期構造が基板に固定されている. そのため, 周期構 造製作後に周期構造を変化させ表面プラズモン励起波長を制御することは困難である.こ の課題を解決するため、表面プラズモン異常透過現象を用いて可視領域波長以下の周期構 造を持つ中空の Al ナノワイヤアレイによる中空の表面プラズモンカラーフィルタを実現す る. Al はプラズマ周波数が高く紫外域でも励起波長を得ることが可能である[62]. 集積回 路技術にも幅広く応用されているため加工方法が既に確立されており、CMOS プロセスと の整合性が高い利点も持つ.しかし,酸化しやすい材料であるため,長時間空気に晒す応 用分野に対しては真空封止するなどの対策が必要である. MEMS アクチュエータにより均 一に周期を拡張することを想定し、アルミナノワイヤアレイのワイヤ幅を一定、周期のみ が異なる中空 Al ナノワイヤアレイを設計する. 図 3.1 に提案する異なる周期を持つ中空 Al ナノワイヤアレイの概念図を示す. 基板貫通孔上にそれぞれ周期の異なる Al ナノワイヤア レイを配置する. 基板下部より光を入射することで, 中空 Al ナノワイヤアレイでそれぞれ 異なる波長帯域の表面プラズモン励起波長を発現させる.このため,透過光は中空 Al ナノ ワイヤアレイの周期によりそれぞれ異なる色を表示する.式(1.6)より、中空 Al ナノワイヤ アレイの周期に比例し、励起波長は長波長側に発現すると期待できる.静電 MEMS アクチ ュエータである櫛歯アクチュエータは数 μm の可動範囲を持ち[63], ワイヤアレイ周期を均 ーに変化させることが可能である.よって,可視領域に波長可変帯域を得るよう Al ナノワ イヤアレイの光学設計を行い、中空の表面プラズモンカラーフィルタを実現する.



図 3.1 それぞれ異なる周期を持つ中空 Al ナノワイヤアレイの概念図,静電櫛歯アクチュ エータによる周期拡張を仮定しているため,ワイヤ幅は一定とし各周期を持つ Al ナノワイ ヤアレイを設計した.裏面より基板貫通孔を通し光を入射し,表面より励起波長を測定す る.

式(1.6)の表面プラズモン励起波長の理論式より, Al ナノワイヤの格子周期と励起波長の 関係を求める.金属の誘電率の周波数依存性は無損失ドルーデモデルである式(3.1)より[62],

$$\varepsilon_{(\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{3.1}$$

 ϵ_m を算出した. Al のプラズマ周波数 ω_p を 2.4×10¹⁶ Hz, 構造周囲の誘電率 ϵ_d を真空とした 場合, Al ナノワイヤアレイの格子周期と式(1.6)より求めた表面プラズモン異常透過の励起 波長との関係を図 3.2 に示す. 図 3.2 より式(1.6)の理論式の通りに周期に対して励起波長は 比例関係で増加する.また,励起波長は Al ナノワイヤアレイの周期とほぼ等しい波長を取 ることが分かった.これより,可視領域で励起波長を得るためには, Al ナノワイヤアレイ の周期を 450 nm から 600 nm と設計する必要があることが分かった. さらに Finite-Difference Time-domain Method (FDTD) シミュレーションにより、450 nm から 600 nm の各周期を持つ中空の Al ナノワイヤアレイからの透過スペクトルの理論値を求め る. 図 3.3 に Al ナノワイヤアレイの解析モデルの概念図と FDTD シミュレーションにより 算出した Al ナノワイヤアレイからの透過スペクトルの理論値を示す.FDTD シミュレーシ ョンにより, Al ナノワイヤアレイからの透過スペクトルの理論値を算出し, 中空 Al ナノワ イヤアレイの光学設計を行い,製作する寸法を決定する. FDTD シミュレータは Poynting for Optics(富士通)を使用した. Al の屈折率と消衰係数はドルーデモデルを用いて算出し た. 解析時のグリッドサイズは x=5 nm, y=5 nm, z=2 nm で設定した. Al ナノワイヤア レイのワイヤ幅を 250 nm 一定とし、厚さを 100 nm、周期を 450 nm、500 nm、550 nm、 600 nm の 4 種類設計し透過スペクトルの理論値を算出した.入射光は電界がナノワイヤア レイの溝に対して垂直な TM 波を裏面より垂直に入射した. 図 3.3(b)に示すように, 周期 450 nm の Al ナノワイヤアレイより得られる透過ピーク波長は 492 nm, 周期 600 nm の Al ナノワイヤアレイでは 633 nm の透過ピーク波長が得られた.式(1.6)より求めた理論値 と同様に周期の拡張に伴い長波長側へ励起波長はシフトした.また,各Alナノワイヤアレ イより得られる透過スペクトルは長波長側において、透過率が 40%以上と高いことが分か る. これは入射する光の波長が長くなることで、Al ナノワイヤの上面と底面の両面で表面 プラズモンを励起できなくなるため光のリークが増加したことが原因と考えられる.

以上より,設計した中空 Al ナノワイヤアレイ (周期 450,500,550,600 nm,幅 250 nm) により,可視領域で表面プラズモンを励起することが可能であり,MEMS アクチュエータ との一体化により可視領域に波長可変帯域を実現可能であることを示した.これにより, 製作する Al ナノワイヤアレイの設計値は,周期 450,500,550,600 nm,ワイヤ幅 250 nm, Al ナノワイヤの厚さを 100 nm と決定した.また,さらに短波長側(波長 450 nm 以下の 紫外領域)でも励起波長を発生させるため,周期 400 nm を持つ Al ナノワイヤアレイも設 計した.紫外領域でも励起波長の発現を確認できれば,応用範囲の拡大が期待できる.例 えば,黒色を表示することの可能な可変カラーフィルタや,Pulse width modulation (PWM) 変調により黒とそれ以外の色を表示することで,光の強度調整を付加させることが可能と なる.また,可視光通信へも信号の送受信デバイスとしての応用が期待される.



図 3.2 Al ナノワイヤアレイの周期と表面プラズモン異常透過の励起波長の関係,式(1.6) より求めた理論値.



図 3.3 (a) Al ナノワイヤアレイの解析モデルの概念図と(b) FDTD シミュレーションにより 算出した周期 450, 500, 550, 600 nm を持つ Al ナノワイヤアレイからの透過スペクトルの 理論値(Al ナノワイヤの幅は 250 nm 一定).

3.2 中空金属微細周期構造の製作

3.2.1 中空 Al ナノワイヤアレイの製作プロセス

図 3.4 に提案する中空 Al ナノワイヤアレイの製作プロセス断面図を示す.製作には膜厚 280 µm の 2 インチシリコン基板を使用した.製作途中より,EB 描画装置 (JBX-6300DA: 日本電子株式会社)のサンプルカセットホルダーのチップサイズの制約のため,2 cm 角チ ッププロセスへと移行する.2 インチシリコン基板から 2 cm 角チップへのダイシングはレ ーザーダイシング装置(ML200: SDE 浜松ホトニクス社)を使用した.下記に製作プロセスに ついて列挙し,留意される点は後節で述べる.

- (1). 膜厚 280 µm の 2 インチシリコン基板に RCA 洗浄を行う[64].
- (2). ウェット酸化法によりシリコン基板両面に膜厚 1 µm のシリコン酸化膜を形成する. 裏面シリコン酸化膜はシリコン基板のハーフエッチング時にエッチングマスクとしての 役割を持つ.
- (3). 裏面に保護レジスト (OFPR8600 52 cp: 東京応化)を塗布し,表面のシリコン酸化膜 を除去する.次に,EB 描画装置内の SEM により EB アライメント直接描画を行うた め、シリコン基板表面に図 3.5 に示すような EB アライメントマークを形成する.EB アライメントマークはシリコン基板表面に SF₆ ガスを用いた RIE により形成する.
- (4). 両面アライナー(MA6/BA6: ズースマイクロテック株式会社)を使用し,裏面に基板 貫通孔のレジストパターンを形成後,BHFを用い裏面のシリコン酸化膜をエッチング する. 基板貫通孔のサイズは 100×100 μm²とする.
- (5). 裏面のシリコン酸化膜をエッチングマスクとし, Deep-RIE によりシリコン基板の深堀 エッチングを行う.本工程での加工深さは250 μmのハーフエッチングとし、30 μmの シリコン薄膜層を残す.この膜は犠牲層として後のプロセスで利用する.この工程後, レーザーダイシング装置により2 cm 角チップに加工する.
- (6). 表面に EB レジスト (ZEP520A-7:日本ゼオン株式会社)をスピンコートする.回転数 2000 rpm で 270 nm のレジスト膜厚になる.EB アライメント直接描画法により, Al ナノワイヤアレイをリフトオフするための EB レジストインバースパターンを形成する.
- (7). EB 蒸着装置 (ED-1600: SANVAC) により純 Al (純度 99.999%) を 100 nm 蒸着する. SANVAC の EB 蒸着装置は,蒸着源とサンプルとの距離が約1m離れており,蒸着源から飛散する Al 分子は垂直に蒸着されるため,250 nm 以下の隙間を持つレジストパターンでも段切れを起こすことが可能である.また,本製作にエッチングではなくリフトオフ技術による微細構造の作製を試したのは,リフトオフプロセスは他の材料にも直ちに適用可能なためである.本製作では金属微細周期格子の材料として紫外光でも表面プラズモン励起可能な Al を使用するが,可視域では Ag,近赤外では Au が良く

利用される[62]. そのため、応用により材料を切り替える際、製作工程に RIE による ドライエッチングを利用していると[65],他の材料への影響や耐性を材料ごとに再検討 する必要がある.しかし、リフトオフでは蒸着又はスパッタが可能な材料であれば材 料の加工性を考慮する必要が無く、汎用性が高い利点を持っている.また、本工程を 応用することで、金属や誘電体の積層格子を形成することも容易となる.よって、提 案した本工程は微細周期構造形成において汎用性の高い製作方法であると言える.

- (8). EB レジストの剥離液(ZDMAC:日本ゼオン株式会社)と超音波洗浄装置(UT-205S:SHARP)を使用しAIのリフトオフを行い,AIナノワイヤアレイを基板上に形成する.図 3.6 にリフトオフ後のAIナノワイヤアレイを示す.400,450,500,550,600 nmの周期を持つAIナノワイヤアレイが形成されている.図 3.7 に FIB により周期 600 nmのAIナノワイヤアレイを削り,ワイヤ断面を観察した SEM 写真を示す.AIナノワイヤの断面が長方形に近い形をしており,EB レジストインバースパターンの250 nmの隙間にもAI が蒸着されていることが分かった.
- (9). 2 cm 角チップの裏にガラス基板を張り付け, XeF₂エッチング装置(el-β: XACTIX) によりシリコン層 30 μm を犠牲層としてエッチングし, Al ナノワイヤアレイを空中に 浮かせる. XeF₂ガスは, Al ナノワイヤアレイの格子間ギャップより浸入させる.本製 作工程では, Deep-RIE による異方性ドライエッチングと XeF₂ガスによる等方性ドラ イエッチングを併用した基板貫通孔形成法を新規に提案し採用している.3.3.2 節に新 規基板貫通孔形成法について詳細を述べる.
- (10). 最後に裏面に張り付けたガラスウェハを外す.



図 3.4 中空 Al ナノワイヤアレイの製作プロセス断面図



図 3.5 十字マークの 1 µm 以上の凹凸による EB アライメントマーク



図 3.6 リフトオフ工程後の 400, 450, 500, 550, 600 nm の各周期の Al ナノワイヤアレイ の SEM 写真と,周期 600 nm の Al ナノワイヤアレイの斜め SEM 写真



図 3.7 周期 600 nm の Al ナノワイヤアレイのワイヤ断面 SEM 写真

3.2.2 中空微細周期構造のリリース

本製作工程では、表面、裏面からの光を通すため基板貫通孔を形成する.金属微細周期 格子のスティクションの無いリリースのため、Deep-RIE による異方性ドライエッチングと XeF2 ガスによる等方性ドライエッチングを併用した基板貫通孔形成法を新規に提案してい る.

MEMS プロセスにおいて基板貫通法には、ウェットエッチングとドライエッチングを用いる方法が提案されている.

●基板貫通孔形成のためのウェットエッチング法

シリコン基板である単結晶シリコンのウェットエッチング法として、水酸化カリウム水 溶液(KOH)や水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などのアルカリ系溶液がある. 結晶方位によりエッチング速度が異なるため、結晶面に沿った V 字型の溝を形成すること が可能である. {100}のシリコン基板が厚い場合、{111}面のエッチングレートが早いため、 裏面より 55 度の角度で V 字にエッチングされる. このため、膜厚 280 µm のシリコン基板 を使用した場合、100 µm の開口面を形成するためには 196 µm 斜めに削れるため、約 5 倍の 492 µm 以上の裏面開口部を形成する必要がある. よって、結晶異方性ウェットエッチ ングを使用した場合、中空 Al ナノワイヤアレイを密に配置することは困難である.

●基板貫通孔形成のためのドライエッチング法

ドライエッチングによる基板貫通孔の形成はMEMSだけではなく集積回路でも利用され ている. その主な例はシリコン貫通ビア(Through-silicon via: TSV)の形成である. TSV は基板に貫通孔を形成しその内部で配線を繋ぐ高密度 3 次元実装技術である[66]. MEMS デバイスにおける基板貫通孔や Micro-Total analysis systems (μ-TAS)の流路,TSV の 形成には、シリコンのハイアスペクトエッチング技術が基盤となる。シリコンのハイアス ペクトエッチングには ICP-RIE にボッシュプロセスを用いた Deep-RIE が利用される.ボ ッシュプロセスはオクタフルオロブテン(C4F8)ガスと六フッ化硫黄(SF6)ガスを交互に 供給し, C4Fs ガスにより炭化フッ素系ポリマー(カーボンフロライド膜)をパッシベーシ ョン膜として側壁に形成,サイドエッチングから保護しながら,ICP-RIE により基板方向 へ加速された SF6 ガスによるラジカルでトレンチ底面のシリコンを選択的にエッチングす る方式である[66]. サイドエッチングから側面を保護しつつ, 底面のシリコンのみエッチン グするためハイアスペクトで高エッチングレート(数 μm/min)を実現する. 結晶異方性 のシリコンウェットエッチングと比較し,垂直にシリコン基板をエッチング可能なため, 中空 Al ナノワイヤアレイを密に配置することが可能である. 提案する中空 Al ナノワイヤ アレイを製作する場合,①基板貫通孔形成前に Al ナノワイヤアレイを基板表面に形成,② レジストにより Al ナノワイヤアレイに対する保護膜を形成, ③Deep-RIE により基板貫通 孔を形成, ④表面保護膜をエッチングし Al ナノワイヤアレイのリリース, といった基板貫 通孔形成(リリース法)工程も考えることができる.しかし,Deep-RIE はエッチングレートが早く,トレンチの幅が狭い場合はエッチングの終点判断が困難である.終点判断に失敗した場合,Deep-RIE による基板方向へのラジカルの加速により Al ナノワイヤアレイ表面が荒れることが考えられる.図 3.8 に Al 薄膜表面を ICP-RIE のプラズマに晒した後の表面を観察した SEM 写真を示す.表面の Al が荒れ,凹凸が発生していることが読み取れる. この現象は,ICP-RIE の基板方向へのバイアスを大きくしラジカルの加速による衝突エネルギーを増大させるとさらに顕著に見られる.また,基板貫通孔形成(リリース)時にプラズマドライエッチングを用いると,ナノワイヤアレイに帯電(チャージアップ)する電荷量の差からそれぞれのワイヤに静電引力が働き,図 3.9 に示すようなワイヤ同士が張り付くスティクション現象が発生し歩留まりの低下を招く.これらより,中空 Al ナノワイヤアレイの製作において Deep-RIE で基板貫通孔を形成することは困難であると言える.



図 3.8 Al 表面を ICP-RIE によるプラズマに晒した後の表面形状(エッチングガスは CHF₃ を使用)



図 3.9 シリコンナノワイヤアレイのドライエッチングによるリリース工程後の SEM 写真

●新規基板貫通孔の形成法(Al ナノワイヤアレイのリリース法)

本製作工程では、Al ナノワイヤアレイのリリース方法として Deep-RIE によるドライエ ッチングと XeF₂ガスによる等方性ドライエッチングを併用した基板貫通孔形成法を新たに 提案する. Deep-RIE による異方性ドライエッチングを用いてシリコン基板のハーフエッチ ングを行い、残ったシリコン犠牲層を XeF₂ガスによる等方性ドライエッチングを用いて表 面からエッチングする. これにより基板貫通孔を形成する.

XeF₂ ガスによる等方性ドライエッチングでは、シリコンと XeF₂ による化学反応のみで エッチングされる[67].反応式を式(3.2)に示す.

$$2X_eF_2 + Si \to 2X_e + SiF_4 \tag{3.2}$$

また、サンプルに水蒸気が付いていた場合、式(3.3)より、

2

$$X_e F_2 + 2H_2 O \rightarrow 4HF + 2X_e + O_2$$
 (3.3)

XeF₂が反応しフッ化水素水蒸気を形成する. XeF₂ガスによるエッチングはプラズマを使用 しないシリコンエッチングのため, Al ナノワイヤアレイが帯電することでのスティクショ ンは発生しない.しかし,等方性エッチングのため XeF₂エッチングのみで基板貫通孔を形 成するとデバイスの集積度が低下する.このため,提案する基板貫通孔形成法は,Deep-RIE を用いたハーフエッチングによりシリコン犠牲層を形成後に XeF₂ガスによる等方性エッチ ングを行う2段階の基板貫通孔形成プロセスである.図3.10に2段階の基板貫通孔形成プ ロセス後の中空 Al ナノワイヤアレイの SEM 写真を示す.図3.10(b)より,中空 Al ナノワ イヤアレイが形成され,周期が崩れていないことが読み取れる.また,下部のシリコン基 板が直径約300 μm までエッチングされているが,シリコン犠牲層の膜厚を薄くする,バリ ア層を形成することでエッチング範囲を縮小可能である.従って,Deep-RIE による基板貫 通孔の密な形成の利点を失わず,ナノワイヤ同士の張り付き現象であるスティクションの 発生しない基板貫通孔形成法の確立に成功したと言える.提案した基板貫通孔形成法はリ リースされる構造がシリコン以外であれば他のデバイス製作にも応用可能であり,特にチ ャージアップにより構造が破壊される微小構造体のリリース工程への応用が期待できる.



図 3.10 (a) 2 段階基板貫通孔形成法 (Deep-RIE と XeF₂ エッチング) によりリリースした 中空 Al ナノワイヤアレイの SEM 写真と(b) 中空 Al ナノワイヤアレイの拡大図.

3.2.3 中空 A1 ナノワイヤアレイのワイヤ長

微小な構造体において、面積に比例する表面張力や摩擦力といった表面力が、体積に比 例する慣性力や重力等の力よりも支配的になる.また、ナノオーダーとなると構造体が原 子や分子スケールに近づくため、原子・分子間の相互作用力を考慮することが重要となる [61]. 基板からリリースされた状態の Al ナノワイヤのような構造体にも相互作用力は働く と考えられる. 基板貫通孔形成時に Al ナノワイヤのバネの復元力より相互作用力等から受 ける力が勝っていた場合、Al ナノワイヤアレイにスティクションが生じ、周期構造が崩れ ることが考えられる.ここで、バネの復元力はバネの長さの 3 乗に反比例する.提案する 構造では、空中に浮いている箇所がバネとしての役割を持つため Al ナノワイヤアレイのワ イヤ長の長さを検討する必要がある.

安定的に基板よりリリースすることの可能な Al ナノワイヤアレイのワイヤ長を実際に製作することで予備検討を行う. Al ナノワイヤアレイのワイヤ長によるリリース時のスティクション状況を調査するため,図 3.11 に示すように膜厚 100 nm,ワイヤ幅 250 nm,周期 400,450,500,550,600 nm の各周期を持つAl ナノワイヤアレイを,ワイヤ長 10 μ m,30 μ m,50 μ m で設計し製作を行った. XeF₂エッチングによる基板貫通孔の形成後に各周期・各ワイヤ長を持つ中空 Al ナノワイヤアレイの SEM 観察を行った.図 3.12 にワイヤ長の異なる中空 Al ナノワイヤアレイの SEM 写真を示す.





図 3.12 周期 400, 450, 500, 550, 600 nm の中空Alナノワイヤアレイをワイヤ長 10, 30, 50 µm で製作した際のスティクション状況(膜厚 100 nm, ワイヤ幅 250 nm 一定).

図 3.12 より, ワイヤ長 50 µm の Al ナノワイヤアレイは製作した周期 400 nm から 600 nm の Al ナノワイヤアレイ全てでワイヤ同士のスティクションが確認された. 30 μm でも同様 の結果が得られた. しかし, ワイヤ長 30 µm では, 周期が 400 nm から 600 nm まで広が ることでスティクションするナノワイヤ数が減少していることが確認できる. ワイヤ長 10 μmでは周期400 nmから600 nmまでスティクションしているワイヤは確認されなかった. 周期 400 nm は EB 直接描画後の現像時に Al ナノワイヤアレイの端部で過現像となりレジ ストが倒れたため、設計通りの Al 形状となっていない箇所がある. しかし、周期 400 nm でもワイヤ形状の形成に成功した箇所ではスティクションが発生していないことが分かる. 以上より,提案する Al ナノワイヤアレイを空中に浮かせる際,ワイヤ長が 10 μm 以下であ れば周期構造を維持することが可能であることが分かった.これは、ワイヤが長くなるこ とでバネの復元力が低下し、ナノワイヤ間の相互作用力等による引力との均衡がワイヤ長 10 μm から 30 μm の間で崩れスティクション現象が発生したと考えられる. また, これら の結果は、意図的に 10 µm 毎に支持構造を与えることで、中空周期構造の周期を維持した 状態でのワイヤ長の長距離化の可能性を示している. さらに, 支持体は導体である必要は ないため, 空中配線を数 100 nm 程度のギャップを持ち並べる技術等にも用いることができ ると予想できる.

Al ナノワイヤアレイのワイヤ長が 10 µm 以下に設計する必要があることが分かったが, 10 µm 以下では測定が困難である.このため,フィルタ面積 100×100 µm²の領域に 10 µm 以下となるよう,周期 10 µm 毎に Al ナノワイヤアレイに直交する幅 1 µm の Al サポート バーの設置を提案する.図 3.13 に設計した中空 Al ナノワイヤアレイのレイアウトを示す. レイアウトは CADENCE DESIGN SYSTEMS 社の Custom IC Design Tools6.1 を用いて 作成した。フィルタエリアは 100×100 µm²とし,横断するように Al ナノワイヤアレイを 形成し, Al ナノワイヤアレイをサポートするバーを 10 µm 毎に直交する向きに設置して いる.Al サポートバーも Al ナノワイヤアレイを製作する工程で同時に形成する.



図 3.13 製作する 100 × 100 µm²の中空 Al ナノワイヤアレイのレイアウト

3.3 中空金属微細周期構造の光学特性

3.3.1 中空 Al ナノワイヤアレイの形状

図 3.14 に製作した 100 × 100 µm²の中空 Al ナノワイヤアレイの SEM 写真と, 周期 10 µm の Al サポートバーにより支えられた Al ナノワイヤアレイの拡大 SEM 写真をそれぞれ 示す. 提案した基板貫通孔形成プロセス工程後の Al ナノワイヤアレイの寸法を測長 SEM により測定した. 寸法データとして各周期の Al ナノワイヤアレイの周期とワイヤ幅の測定 結果を表 3.1 にまとめた.

周期 400 nm

周期 450 nm



周期 500 nm



周期 550 nm



周期 600 nm



図 3.14 製作した 400, 450, 500, 550, 600 nm の各周期を持つ 100 × 100 µm²の中空 Al ナノワイヤアレイの SEM 写真.

	Al ナノワイヤアレイの設計周期(ワイヤ幅=250 nm 一定)				
	400 nm	450 nm	500 nm	$550~\mathrm{nm}$	600 nm
周期の 実測値	380 nm	440 nm	500 nm	$540~{ m nm}$	610 nm
ワイヤ幅の 実測値	$250~\mathrm{nm}$	270 nm	270 nm	$250~\mathrm{nm}$	240 nm

表 3.1 中空 Al ナノワイヤアレイの周期とワイヤ幅の実測値



図 3.15 製作した周期 600 nm の Al ナノワイヤアレイの斜めから撮影した SEM 写真と(ワ イヤ周期 600 nm, ワイヤ幅 250 nm 一定)

表 3.1 より Al ナノワイヤアレイの各周期・ワイヤ幅の寸法が設計値と比較し±20 nm 以 内に収まっており,設計値通りに製作可能な製作プロセスを提案することに成功したと考 えられる.また,Al サポートバーを 10 µm 周期で配置したことで,周期 400 nm の Al ナ ノワイヤアレイにもスティクション現象は確認できなかった.10 µm 以下のワイヤ長を持 っ Al ナノワイヤアレイであれば安定的にリリースできることを示している.これらより, 新規基板貫通孔形成法を確立し,中空 Al ナノワイヤアレイの製作プロセスの開発に成功し たと言える.

図 3.15 に周期 600 nm の Al ナノワイヤアレイを斜めから観察した SEM 写真を示す.図 3.15 より XeF2エッチングにより削れている領域は 100 nm の薄膜 Al が浮いているメンブレン構造となっている.このため、残留応力による反りが懸念されていた.しかし図 3.15 より Al 薄膜や Al ナノワイヤアレイに反りは確認できないことが分かった.これは、EB 蒸着装置による Al 蒸着中,基板は冷却水により常に冷やされており、また、蒸着レートが 1.0 Åm/sec と遅いため、蒸着中の基板温度が常温から変化が無かったと考えられる.このため、熱応力が掛からず、反りの無いリリース工程を実現できたと考えられる.

3.3.2 中空金属微細周期構造の光学特性

製作した中空 Al ナノワイヤアレイの透過スペクトルを測定,中空 Al ナノワイヤアレイ の周期と表面プラズモン励起波長の関係を求める.図 3.16 に中空 Al ナノワイヤアレイの光 学測定系を示す.顕微鏡 (BX-51: OLYMPUS) を使用し,下部のハロゲンランプよりサン プルに光を垂直に入射する.測定に応じてワイヤーグリッド偏光子 (WGPF-40C: OptoSigma)をチップの下部に挿入する.中空 Al ナノワイヤアレイからの透過光を対物レ ンズにより集め,光ファイバを通し,分光器 (USB4000: オーシャンオプティクス)によ り透過スペクトルを測定する.

図 3.17 に、サンプルに裏面より白色光を入射した際の中空 Al ナノワイヤアレイからの透 過光の色を示す. チップ上で光って色の付いている箇所にそれぞれ異なる周期を持つ Al ナ ノワイヤアレイが形成されている. 周期の違いにより透過する色が異なっていることが読 み取れ、青や緑、赤色を確認することができる.



図 3.16 中空 Al ナノワイヤアレイの光学測定系



図 3.17 異なる周期を持つ中空 Al ナノワイヤアレイからの透過光の色

図 3.18 に 450, 500, 550, 600 nm の周期を持つ Al ナノワイヤアレイからの透過光の色を 示す.透過光の色は光学顕微鏡により撮影した.中空 Al ナノワイヤアレイに入射する光は ワイヤーグリッド偏光子を使用し、無偏光の光、ワイヤの溝に対して垂直方向の電界を持 つ TM 波,溝に対して水平方向の電界を持つ TE 波をそれぞれ入射した. 無偏光の光は偏 光子を使用せず、入射する光の電界方向は制御されていない. 図 3.18 より、無偏光の光、 TM 波を入射した際の透過光の色は周期 450 nm=青, 周期 500 nm=緑, 周期 550 nm=黄色, 周期 600 nm=赤色をそれぞれ示していることが分かる. FDTD より算出した理論値や,理 論式より得られた励起波長の帯域より予想できる Al ナノワイヤアレイと透過光の色の関係 と同様の結果を示していることから、表面プラズモン異常透過現象が発生し、周期拡張に 伴い励起波長が長波長側へと動いていることが考えられる. TM 波と比べ, 入射光が無偏光 の光の場合,白色が混ざっているように見えるが,これは無偏光の光には TM 波だけでは なく TE 波成分が含まれていることが要因と考えられる. 無偏光の光と TM 波は, 周期拡 張(450 nm~600 nm)に伴い,青から赤色までの透過光の色を表示している.しかし, TE 波には透過光の色に大きい変化は見られなかった.これは、電界の向きがワイヤの溝に 対して水平の TE 波では表面プラズモンによる励起波長が得られず, 励起波長のシフトも得 ることができないためだと考えられる. さらに, 図 3.19 に TM 波を周期 400 nm の中空 Al ナノワイヤアレイに入射した際の透過光の色を示す. 図 3.19 より,透過光が黒色を表示し ていることが読み取れる. これは表面プラズモン異常透過現象の励起波長が波長 400 nm と 紫外領域に近いためだと考えられる.よって、中空 Al ナノワイヤアレイの周期を 400 nm から 600 nm まで製作し, 表面プラズモン異常透過の励起波長の帯域を波長 400 nm 付近か ら 600 nm 付近まで周期に依存し発現させることに成功したと予想できる.

これらの結果より,提案する中空 Al ナノワイヤアレイはカラーフィルタとして応用でき る可能性を示したと言える. さらに,周期を 400 nm 又はそれ以下で製作することで RGB だけではなく,黒色を表示できる可能性を示した.また,アクチュエータとの一体化によ り透過光の色を黒から青,そして赤まで連続的に変化させることが可能になる.無偏光の 光と TM 波では同様の色を表示していることから,カラーフィルタとして応用する際,偏 光子等の他の光学素子を必要としないことが分かった.これはコスト削減や光学素子の薄 膜化につながると期待できる.

61



図 3.18 無偏光の光, TM 偏光, TE 偏光を入射した際の各周期を持つ中空 Al ナノワイヤ アレイからの透過光の色, Al ナノワイヤアレイ内の黒いバーは, Al サポートバーにより光 が透過していない箇所である.



図 3.19 TM 波を周期 400 nm の中空 Al ナノワイヤアレイに入射した際の透過光の色.

図 3.20(a)に製作した中空 Al ナノワイヤアレイからの透過スペクトルの実測値を示す.周 期 400, 450, 500, 550, 600 nm の中空 Al ナノワイヤアレイに TM 波を裏面より垂直に入射 し、各透過スペクトルを測定した.図 3.20(b)に周期に対する表面プラズモン異常透過の励 起波長の実測値と理論値を比較したグラフを示す. 図 3.21(a)より, 周期が 450 nm から 600 nm まで広がることで励起波長が長波長側へシフトしていることが読み取れる. 測長 SEM により実測された周期 440 nm から 610 nm まで拡張する間に励起波長は 444 nm から 603 nm まで増加しており、159 nm 長波長側へ励起波長が変化したことになる. 透過ピーク波 長の透過率は最大 56%であった。またサイドバンドとの透過率の差は約20%であった。こ れらの値は基板に固定された Al の表面プラズモンカラーフィルタと同程度であり、基板に 固定されていない中空のプラズモニックカラーフィルタへの応用可能性を示した.図 3.2(b) からも読み取れるように,中空 Al ナノワイヤアレイの周期変化に対する表面プラズモン異 常透過の励起波長シフトの挙動が理論値と実測値で一致していることが分かる.しかし, 理論値である FDTD と比較し、実験値は 30~50 nm 程度短波長側へ励起波長がずれて現れ ている. 周期微小開口列における異常透過現象では, モデルと実測値の励起波長が 15%程 度ずれることが報告されており,表面の凹凸が影響すると報告されている[68].15%程度の ずれが発生すると考えられると、本実験結果の差異も妥当な値であると言える.これより、 透過スペクトルに現れている透過ピークは表面プラズモンの異常透過に起因した励起波長 であると考えられる。また、FDTDにより求められた透過スペクトルの理論値と比較して、 周期を広げることで励起波長の透過率が増加していることが分かる.この要因として,光 をワイヤーグリッド偏光子により偏光し TM 波を生成しているが, 偏光が不完全であり TE 波成分も混ざり, 周期の拡張に伴う TE 波成分の増加により透過率が増加したと考えられる. 周期 400 nm の中空 Al ナノワイヤアレイは波長 450 nm から 700 nm まで平坦な透過スペ クトルが得られ,透過光でも図 3.19 でも示したように黒色を表示した.これは,励起波長 の発生する帯域が波長450 nm 以下のため,可視光内では励起波長が得られず,平坦な透過 スペクトルを示していると考えられる.

TM 波を入射した際の各周期を持つ中空 Al ナノワイヤアレイの色度を分光器により測定 した.図 3.21 に中空 Al ナノワイヤアレイからの透過光による色度を各周期ごとにプロット する.周期 450 nm では(x, y) = (0.267, 0.282),周期 500 nm は(x, y) = (0.300, 0.347),周 期 550 nm は(x, y) = (0.345, 0.364),周期 600 nm は(x, y) = (0.355, 0.342)であり,色度図 上でも周期の違いにより透過光の色が変化していることが分かる。色度図は中心が白色, 三角形の各点が青,緑,赤色を示している.製作した中空 Al ナノワイヤアレイより得られ る色は,周期拡張に伴い白色を中心に円を描くようにプロットされている.これは,アク チュエータと一体化した際,表面プラズモンの励起波長によりが青色から赤色までを表示 する可能性を示唆しており,その際は色度図が円を描くようにシフトすると予想できる.

以上より、中空 Al ナノワイヤアレイの周期により表面プラズモン異常透過の励起波長帯 域が変化していると考えられる.これより、静電櫛歯アクチュエータにより周期を拡張す ることで, 励起波長に波長 400 nm から 600 nm の可視領域で可変制御を与えることが可能 であることを示唆した.



図 3.20 (a)製作した周期 400, 450,500, 550, 600 nm を持つ中空 Al ナノワイヤアレイの透 過スペクトルの実測値,ワイヤーグリッド偏光子により TM 波を入射している.(b)中空 Al ナノワイヤアレイの周期と表面プラズモン励起波長のシフトの理論値と実測値の比較.



図 3.21 中空 Al ナノワイヤアレイの各周期より得られる透過光の色度図
3.3.3 中空金属微細周期構造の小型化

中空 Al ナノワイヤによる表面プラズモン異常透過現象を光学素子として応用する際,素 子の小型化は重要な要素となる.また,中空 Al ナノワイヤアレイと MEMS アクチュエー タを一体化した波長可変光学素子を構成する際,ナノワイヤの本数によりアクチュエータ へ要求される最大変位量が決まる.このため,最小フィルタ面積で製作することで低い電 圧での動作が可能となる.これらより,最小フィルタ面積を求めるため,中空 Al ナノワイ ヤアレイのフィルタサイズによる透過スペクトルへの影響を調査する.

周期 550 nm, ワイヤ幅 250 nm の中空 Al ナノワイヤアレイのフィルタサイズを 5×5, 10×10, 20×20, 30×30 um²を持つよう設計し、これらを同一基板上に並べ製作した.図 3.22(a)に製作した各フィルタサイズを持つ中空 Al ナノワイヤアレイを示す. Al ナノワイヤ アレイの周期 550 nm では,550 nm 付近の励起波長が得られるため透過光の色は黄色に見 える. 図 3.22(a)より,フィルタサイズ 30×30 μm²から 5×5 μm²までで,光学顕微鏡によ り観察した透過光の色に差異は見られなかった.図 3.22(b)に中空 Al ナノナノワイヤアレイ のフィルタサイズにより透過スペクトルへの影響を観測した結果を示す.フィルタサイズ 10×10, 20×20, 30×30 µm²の各透過スペクトルを測定し比較することで, フィルタサイ ズによる励起波長や透過スペクトルへの影響を求めた.フィルタサイズ5×5 um²は測定 エリアとフィルタサイズの範囲がほぼ一致しており、本測定では正しいスペクトル測定が 困難と判断した. 図 3.22(b)より,フィルタサイズ 10×10, 20×20, 30×30 µm² は透過ス ペクトルに差異が見られないことが分かった.表面プラズモン異常透過の励起波長にも影 響は見られなかった.これらの結果は,既に報告されている基板に固定された金属微細周 期構造でも同様の結果を示しており,中空のAlナノワイヤアレイを利用した光学素子でも, 10×10 µm²又は5×5 µm²のフィルタサイズまで小型化することが可能であることが分か った.また、このときの Al ナノワイヤの本数は 10~20 本以下となるため、MEMS アクチ ュエータに要求される最大変位量は 0.75~1.5 μm 程度と小さく,汎用の静電櫛歯アクチュ エータにより十分な駆動が可能と考えられる.そのため、さらなる光学素子の小型化と可 動機構を一体化した際の低電圧駆動化が可能だと考えられる.原理上,表面プラズモン異 常透過現象においては、金属微細周期構造の1,2周期からでも表面プラズモンは励起しそ の波長は透過する.1つのスリットから励起した表面プラズモンはその隣のスリットとの表 面プラズモンと干渉する. このため,周期の数によって励起する波長に変化はないと考え られる.



図 3.22 周期 550 nm, ワイヤ幅 250 nm の中空 Al ナノワイヤアレイのフィルタサイズを 5×5, 10×10, 20×20, 30×30 µm²とし製作した中空 Al ナノワイヤアレイの(a) 透過光 の色と(b) 透過スペクトルの実測値(フィルタサイズ 10×10, 20×20, 30×30 µm²のみ透 過スペクトルを測定).

3.3.4 デューティサイクルによる透過スペクトルへの影響

表面プラズモンを利用した光学素子において、金属微細周期構造を空中に浮かせること で周期構造を変化させ、光学特性を任意に制御可能になる.しかし、MEMS アクチュエー タによる周期拡張と同時にワイヤの幅や高さに変化を与えることは困難であり、中空 Al ナ ノワイヤアレイにおいてもデューティサイクル (ワイヤ幅/周期) が減少することになる. よって、本節では、中空 Al ナノワイヤアレイのデューティサイクルの変化による透過スペ クトルへの影響を考察し述べる.

フィルタサイズ 100×100 µm², 周期 550 nm 一定, ワイヤ幅のみを 200, 250, 300, 350 nm に設計した中空Alナノワイヤアレイを製作する.デューティサイクルはそれぞれ 0.36, 0.45, 0.55, 0.64 となる. 図 3.23 にデューティサイクルを変更した各中空 Al ナノワイヤ アレイにおける透過スペクトルの理論値を FDTD シミュレーションにより算出した結果を示す. デューティサイクルの減少により, 励起波長帯域では透過率が約 20%増加し短波長 側へ約 20 nm シフトした. また, 励起波長以外の波長でも透過率の増加が見られた.

実際に設計したデューティサイクルの異なる中空 Al ナノワイヤアレイを製作した.図 3.24(a)にデューティサイクルがそれぞれ異なるアルミナノワイヤアレイの SEM 写真を示 す.周期 550 nm で一定としワイヤ幅のみを 200 nm から 350 nm まで変更しているため, ワイヤ間のギャップが小さくなっていくように見えることが分かる.図 3.24(b)に製作した デューティサイクルの異なる中空 Al ナノワイヤアレイからの透過スペクトルの実測値を示 した.入射光は裏面より垂直に入射された TM 波である.図 3.24(b)よりデューティサイク ルの減少に伴い励起波長以外の透過率が約 20%増加した。さらに励起波長が短波長側へ 15 nm シフトし透過率も約 40%増加した。これらの結果は FDTD シミュレーションより計算 した理論値と傾向が一致しており,中空 Al ナノワイヤアレイに対するデューティサイクル の影響を観測することに成功したと考えられる.デューティサイクルが減少することで励 起波長以外の波長での透過率が増加した.これは,ワイヤ間のギャップを抜ける伝搬光が ギャップの拡張により増加していることが要因と考えられる.このため,デューティサイ クルの減少により,励起波長とその他の波長の透過率差は減少した.また,デューティサ イクルの変化による励起波長のシフトは,ワイヤ周期を変化させた際の励起波長シフトに 比べると充分に小さいことが分かった.

中空 Al ナノワイヤアレイをカラーフィルタなどの波長選択フィルタとして応用する際, 波長選択性の悪化は信号の混在を招く.このため,デューティサイクルの変化による透過 スペクトルへの影響を小さくするため,ワイヤ幅や高さを任意に制御する技術との一体化 やフィルタ構造の改善が今後必要だと考えられる.



図 3.23 FDTD シミュレーションにより求められた周期 550 nm 一定, ワイヤ幅のみを 200, 250, 300, 350 nm と設計した中空 Al ナノワイヤアレイの透過スペクトルの理論値(デュー ティサイクル: 0.36, 0.45, 0.55, 0.64).



図 3.24 (a) デューティサイクルの異なる中空 Al ナノワイヤアレイの SEM 写真(周期 550 nm 一定), (b) デューティサイクルの異なる中空 Al ナノワイヤアレイの透過スペクトルの 実測値.

3.3.5 中空 A1 ナノワイヤアレイの偏光依存性

ナノホールなどの金属微細周期構造を 2 次元に周期構造を持つため、偏光依存性を持た ないが、ナノワイヤなどの構造は偏光依存性を持つ. 基板から浮かせた Al ナノワイヤアレ イにおいても偏光依存性を持つと予想できる. ここで、中空 Al ナノワイヤアレイの無偏光 の光、TE 波、TM 波の光を入射した際の透過スペクトルを求める. 表面プラズモン励起波 長を観測するために偏光素子が必ずしも必要でない場合、光学系に組み込まれる素子が減 るためコスト削減と小面積化の利点が生まれる. よって本節では、製作した中空 Al ナノワ イヤアレイの透過光の偏光依存性を観察し考察を述べる. ここでは、アルミナノワイヤの 溝に対して垂直方向に電界の振幅を持つ光の波を TM 波、水平方向に電界の振幅を持つ光 を TE 波と定義している. 光の偏光にはワイヤーグリッド偏光子を使用した. 無偏光の光は 偏光子を使用せずに中空 Al ナノワイヤアレイに入射した光である.

回折格子が刻まれた構造に光を入射する際、電界の振幅の向きが格子の溝に対して垂直 方向でないと表面プラズモンは励起されない. このため, 1 次元の中空 Al ナノワイヤでは, TM 波では表面プラズモンが励起され異常透過現象が得られるが,TE 波では Al ナノワイ ヤが偏光素子として働くと予想することができる. 周期 450 nm, ワイヤ幅 250 nm, フィ ルタサイズ 100×100 µm²の中空 Al ナノワイヤアレイを製作することで偏光依存性を観測 する. 製作した中空 Al ナノワイヤアレイにワイヤーグリッド偏光子を用い, 無偏光, TM 波, TE 波に偏光した光をそれぞれ入射し, 透過スペクトルを測定した実測値を図 3.25 に 示す. 図 3.25 より, 無偏光の光と TM 波において透過ピークが得られ, TE 波では平坦に 近い透過スペクトルが得られた.これは,TM 波では表面プラズモンが励起され,無偏光の 光に含まれている TM 波成分でも表面プラズモンを励起し, 異常透過を発生させていると 考えられる. そのため, 中空 Al ナノワイヤアレイの持つ周期構造は変わらないことから, 無偏光と TM 波の光では励起波長の帯域が重なった. また, 表面プラズモン異常透過の励 起波長の理論値と等しい透過ピークが観測でき、これらは表面プラズモンに起因した励起 波長だと考えられる. TE 波では電界の振幅の向きが 90 度傾いているため表面プラズモン の異常透過現象が得られず、可視領域の光は透過せずに平坦に近いスペクトルを示してい る.しかし、いずれのスペクトルも20%の光がどの波長帯でも透過しており、これは伝搬 光のリークに起因していると考えられる.

これらの結果より,実現した中空 Al ナノワイヤアレイは偏光素子を挿入せずに任意の励 起波長帯域を設定することが可能であることが示された.このため,中空 Al ナノワイヤア レイを波長選択フィルタとしての応用を検討する際,偏光素子等の余分な光学素子を除去 することができ,コスト削減や小面積・薄膜化の光学素子の設計等の様々な利点を得られ ることが期待できる.また,励起波長を観測するためには偏光素子が必ずしも必要ではな いと言える.



図 3.25 製作した中空Alナノワイヤアレイの偏光依存性,周期 450 nm,ワイヤ幅 250 nm, フィルタサイズ 100×100 µm²の中空 Al ナノワイヤアレイを製作し,無偏光,ワイヤーグ リッド偏光子を使用し TM 波, TE 波を基板裏面より垂直に入射した際の透過スペクトル.

3.4 本章のまとめ

周期 450 nm から 600 nm までの中空 Al ナノワイヤアレイを製作することで,可視領域 に表面プラズモン異常透過の励起波長を発現させ、さらに周期拡張のみ(ワイヤ幅一定) で励起波長帯域を長波長側ヘシフトさせることが可能であることを示した.また、フィル タサイズを5×5μm²に縮小しても透過光の色や透過スペクトルに影響は見られなかったこ とから, 5×5 µm²まで縮小可能であることを示した. これは, Al ナノワイヤ 10 本分まで フィルタ面積を狭くすることが可能であることを示しており、MEMS アクチュエータの低 電圧駆動化が可能であることも示唆している.さらに,中空 Al ナノワイヤアレイの偏光依 存性を測定した結果, 無偏光の光, TM 偏光で表面プラズモンの励起波長による透過ピーク が観測され,TE 偏光の光では観測されなかった.これは,無偏光に含まれる TM 波成分が 表面プラズモンを励起し, 表面プラズモンの励起されない TE 波では異常透過が発生せずに 透過ピークが得られなかったことが要因だと考えられる.これより、無偏光の光でも表面 プラズモン異常透過の励起波長を得ることが可能であり,中空 Al ナノワイヤアレイを光学 フィルタとして応用する際にも偏光素子を必ずしも必要としないことが分かった.しかし, 実現した中空 Al ナノワイヤアレイに MEMS アクチュエータにより周期拡張を与えた場合, ワイヤ幅を変えることは困難なため、デューティサイクル(ワイヤ幅/周期)が減少する ことになる.デューティサイクルの減少により、ワイヤ間のギャップを抜ける伝搬光が増 加し,励起波長とその他の波長の透過率差は減少する.このため,中空 Al ナノワイヤアレ イを可変波長選択フィルタとして応用する際,波長選択性の悪化は信号の混在を招くこと になる、デューティサイクルの変化による透過スペクトルへの影響を小さくするためには、 ワイヤ幅を任意に制御する技術との一体化やフィルタ構造の改善が今後必要だと考えられ る.

以上より、中空の金属微細周期構造である中空 Al ナノワイヤアレイを製作し、中空可視 域フィルタを実現した. さらに MEMS アクチュエータとの一体化により表面プラズモンの 励起波長連続可変制御を達成する見込みがあることを示した.

ここで、中空 Al ナノワイヤアレイの透過ピークに対する高さ依存性を FDTD 法を用い算 出した. 図 3.26 に周期 600 nm の中空 Al ナノワイヤアレイのワイヤ高さを 100 nm から 200 nm まで変えた際の透過スペクトルの変化を示した.これより、周期 600 nm において、 透過ピークの最も高い透過率(93.5%)は高さ 150 nm で得られた。また、高さ 100 nm で は透過ピークの幅も小さいことが分かる. 透過率や半値幅の変化は、ワイヤ高さにより表 面プラズモンの干渉する距離が変化したことが要因だと予想している [69]. このため、中 空 Al ナノワイヤアレイの周期を拡張する場合、ピーク波長の透過率を高く、半値幅を小さ くするためには(波長選択性を向上させるためには)、表面プラズモンの励起波長に合わせ ワイヤ高さも変更する機構が今後必要になると考えられる. また、提案した中空 Al ナノワ イヤアレイのワイヤ高さは 100 nm 固定だが、周期を 500 nm から 600 nm に拡張した際、 高さも100 nmから150 nmへ拡張することで波長選択性を向上させることが可能になると 考えられる.



図 3.26 周期 600 nm の中空 Al ナノワイヤアレイのワイヤ高さを 100 nm から 200 nm ま で変化させた際の透過スペクトルの変化.

第4章 表面プラズモン可変フィルタ

表面プラズモンを応用した素子の光透過特性は、周期構造の設計段階で決定されてしま うため可変することができず、受動素子としての機能しか得ることができない、ここで、 製作後でも金属微細周期構造を任意の周期に制御することで、表面プラズモン異常透過現 象に能動素子としての応用可能性を与えることができる.これにより,バイオ,メディカ ルセンサにおいて新たな知見を得る可能性がある.また,1 画素で複数の波長を選択的に透 過させる波長選択フィルタや、集積回路と一体化可能な波長多重通信用の小型可変フィル タと成り得る.本章では,金属微細周期構造として Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエ ータを一体化した表面プラズモン可変フィルタを実現し、表面プラズモン励起波長の連続 可変制御技術を確立することを目的とする. Al サブ波長格子の両端に静電櫛歯アクチュエ ータを配置した表面プラズモン可変フィルタを提案する.静電櫛歯アクチュエータの可動 電極と Al サブ波長格子は Al バネにより接続されており、駆動電圧印加による可動電極の 横変位により Al バネが弾性変形し, Al サブ波長格子の周期を均一に拡張することが可能で ある.フィルタサイズ 5×5 μm²,初期周期 500 nm を持つ Al サブ波長格子を,駆動電圧 100 V で周期 600 nm へ拡張することを想定し静電櫛歯アクチュエータの設計を行う. さら に、数 100 nm の Al サブ波長格子と数 μm の静電櫛歯アクチュエータを同時に製作するた め、描画サイズに伴い電子線のドーズ量を変更した打ち分け描画法を適用し表面プラズモ ン可変フィルタを製作する.実際に製作した表面プラズモン可変フィルタに駆動電圧 60 V を印加することで 710 nm の可動電極の横変位を観測した. これは、Al サブ波長格子の周 期を 500 nm から 640 nm まで拡張したことになる. また, 励起波長を 542 nm から 668 nm まで連続的にシフトさせた.これらの値は理論値と一致しており、MEMS アクチュエータ による表面プラズモン励起波長の連続可変制御技術を確立することに成功したと言える. 以上により、表面プラズモンによる光学効果を能動素子へと応用する見通しが立ったと考 えられる.

73

4.1 表面プラズモン可変フィルタによる励起波長連続可変技術

図 4.1 に新規に提案する金属微細周期構造と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面 プラズモン可変フィルタの概念図を示す.金属微細周期構造としては中空の Al サブ波長格 子を使用し、可変フィルタ部として表面プラズモンを励起する. Al サブ波長格子の両隣に 静電櫛歯アクチュエータを配置し, Al サブ波長格子の両端をバネで支え, さらにバネの端 を静電櫛歯アクチュエータの可動電極に接続する. 駆動電圧の印加により静電櫛歯アクチ ュエータの可動電極が静止電極側へ静電引力により横変位すると、Al サブ波長格子に接続 されたバネが弾性変形し、Al サブ波長格子の周期が均一に拡張される. 静電櫛歯アクチュ エータの可動電極にはバネが2本並列で接続されており, GND 電位がバネを通し印加され る.静止電極には駆動電位が印加され、両電極間に静電引力を与える. さらに、表面プラ ズモン可変フィルタ下部には基板貫通孔が形成されており光を透過させる.静電櫛歯アク チュエータにより周期構造を均一に拡張させることで、表面プラズモン励起波長に連続可 変制御を与えることが可能となる. 第 2 章で検討した平行平板静電アクチュエータではア クチュエータ部とフィルタ部が一体となっていたが、提案する表面プラズモン可変フィル タでは、アクチュエータ部とフィルタ部が分離しているため、機械特性と光学特性をそれ ぞれ設計することが可能となる.静電櫛歯アクチュエータは数 μm 程度の横変位を与えるこ とが可能であり、Al サブ波長格子の周期を均一に数 100 nm 程度拡張する.



図 4.1 提案する Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化させた表面プラズモン 可変フィルタの概念図

4.2 金属微細周期拡張静電櫛歯アクチュエータ

中空 Al サブ波長格子と接続し、電圧制御により格子周期を伸縮制御する静電櫛歯アクチュエータの設計を行う. 図 4.2 に中空 Al サブ波長格子と一体化した静電櫛歯アクチュエータの概念図を示す. 周期拡張格子と静電櫛歯アクチュエータの一体化は既に報告されている. 金森らはシリコンサブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化し、周期を拡張することで導波モード共鳴を変化させ通信帯域 1.5 µm で約 10 nm の変調を行った[50]. M. Tormen らも同様の構造を製作し光の回折角を制御している [70]. しかし、可視光での連続的な可変制御を与えている MEMS アクチュエータとの一体化報告例は無く、提案する中空 Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面プラズモン可変フィルタによりそれらは達成する見込みがある.

第3章より, 中空 Al サブ波長格子の格子長さを 10 μm 以上とすると中空の格子同士が張 り付くスティクション現象が発生する恐れがあり、表面プラズモン可変フィルタのフィル タサイズは 5×5 μm²と決定した.また,本章では,MEMS アクチュエータを利用した表 面プラズモン異常透過の励起波長の連続可変制御技術を確立することが目的のため、初期 周期が 500 nm の Al サブ波長格子によりフィルタを形成し、波長 500 nm から 600 nm 付 近の約 100 nm を可変帯域として設計した.フィルタサイズを 5×5 µm² とした場合, Al サブ波長格子が持つナノワイヤは11本であり、片側の静電櫛歯アクチュエータにより500 nm の横変位を与えるで, 中空 Al サブ波長格子の周期を 500 nm から 600 nm に均一に拡 張することが可能である.よって,静電櫛歯アクチュエータに必要な可動範囲は 500 nm と し設計した. Al サブ波長格子の周期を拡張するためには、図 4.2(a)にも示すようなバネが 必要になる.バネは中空 Al サブ波長格子を支えるだけではなく,静電櫛歯アクチュエータ の可動電極が横変位した際,弾性変形しAl サブ波長格子の周期を均一に拡張する役割があ る. このため,バネ部分は Al ナノワイヤよりも約 1/2 倍小さい周期と幅で設計する必要が ある. MEMS アクチュエータにおいてバネにはシリコンが良く用いられる. しかし、本製 作では,Al サブ波長格子,静電櫛歯アクチュエータ,バネのそれぞれを別材料で製作する 場合,フォトリソグラフィ工程の合わせ精度として約 100 nm 以下が求められる. EB 描画 装置でも 100 nm 以下の合わせ精度の実現は困難なため,Al サブ波長格子と異なる材料で バネを製作することは現実的ではない. このため、本製作では Al サブ波長格子と同時に Al でバネを製作することとした.しかし、シリコンの結晶方向<100>のヤング率は 130 GPa[71], Al のヤング率は 71 GPa であり[72], Al の方が 2 倍程度柔らかいため応答速度 が低下する.さらに,金属で弾性変形を得るバネを製作すると繰り返し応力において金属 疲労が発生し,変形量の変化やき裂が発生する[73]. このため後々には,シリコンでバネを 製作することが求められる.



図 4.2 (a)提案する表面プラズモン可変フィルタの Al バネ部の概念図, (b)静電櫛歯アクチ ュエータ部の概念図

本研究では、MEMS アクチュエータによる表面プラズモン異常透過の励起波長可変制御 技術の確立が目的のため、回路との集積化は困難だが、静電櫛歯アクチュエータは 100 V 程度の駆動電圧まで許容することとした.下記に静電櫛歯アクチュエータの設計に必要な 式について述べ、提案する静電櫛歯アクチュエータの寸法を決定する.

図 4.2(b)に表面プラズモン可変フィルタの静電櫛歯アクチュエータ部の概念図を示す. 櫛 歯部分の静電容量は2つの容量で構成される. 櫛歯の長さを1, 櫛歯の先端と対向電極間の ギャップをs, 櫛歯の幅をw, 櫛歯の側壁間のギャップをg, 櫛歯部の高さをhとした際の 櫛歯の先端部の容量C_{tin}は,

$$C_{tip} = \varepsilon_0 \frac{w \cdot h}{s - x} \tag{4.1}$$

で表すことができる.一方,櫛歯側壁間の静電容量 C_{side} は,

$$C_{side} = \varepsilon_0 \frac{(l-s+x) \cdot h}{g}$$
(4.2)

で表すことができる. 櫛歯部の1周期分にはこれら2つの容量が入っているため、1周期分の静電容量 C_{unit} は、

$$C_{unit} = 2\varepsilon_0 \frac{w \cdot h}{s - x} + 2\varepsilon_0 \frac{(l - s + x) \cdot h}{g}$$
(4.3)

となる. 櫛歯電極全体の長さ Wとすると、櫛歯の本数 N本は、

$$N = \frac{W}{2(w+g)} \tag{4.4}$$

で表すことができる.よって、アクチュエータ全体の静電容量 Cは、

$$C = \varepsilon_0 \left\{ \frac{w \cdot h}{s - x} + \frac{(l - s + x) \cdot h}{g} \right\} \frac{W}{w + g}$$
(4.5)

となる.これより、静電引力 F_{comb} は、

$$F_{comb} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dx} V^2 = \varepsilon_0 \left\{ \frac{w \cdot h}{(s-x)^2} + \frac{h}{g} \right\} \frac{W}{w+g} V^2$$
(4.6)

で表すことができる[74].

静電櫛歯アクチュエータのサスペンション部は先端の回転を固定された片持ち梁と考えることができ、バネ定数 k, ヤング率 E, 梁の長さl_sとすると、

$$k = \frac{12EI_Z}{l_s^3} \tag{4.7}$$

の関係を持つ.ここで、Izを断面2次モーメントと呼び、

$$I_Z = \frac{tw_s^3}{12}$$
(4.8)

で表すことができる. tはサスペンションの厚み, w_s はサスペンションの幅を表す. バネの 復元力は,

$$F = kx \tag{4.9}$$

であり、バネの復元力と静電櫛歯アクチュエータの静電引力が釣り合う位置まで可動電極 は変位する.提案する静電櫛歯アクチュエータとAl サブ波長格子を一体化した表面プラズ モン可変フィルタは左右対称の構造をしているため、片側のみで理論計算を行うことがで きる.片側のみで考えるとサスペンション部は並列に 2 つ、それぞれのサブ波長格子を接 続するAl バネは 10 本直列となり、それらがさらに並列で 2 つ並んでいる.よって、サス ペンション部のバネ定数k_s、サブ波長格子同士を接続するAl バネ部をk_mとすると、全体の バネ定数k_{total}は、

$$k_{total} = 2k_s + \frac{2}{10}k_m \tag{4.10}$$

と表すことができる.よって,静電引力と復元力の関係より,静電櫛歯アクチュエータに 印加する駆動電圧と可動電極の変位量の関係は,

$$V^{2} = \frac{k_{total}}{\varepsilon_{0} \left\{ \frac{w \cdot h}{(s-x)^{2}} + \frac{h}{g} \right\} \frac{W}{w+g}} \cdot x$$
(4.11)

で表すことができる.

本製作では、Al サブ波長格子と同一のレイヤーで静電櫛歯アクチュエータも製作する. そのため、櫛歯部の高さは100 nm となり、100 V以上の駆動電圧となることが懸念された. そのため、Al サブ波長格子のフォトリソグラフィ工程で利用する EB 直接描画法を櫛歯部 のフォトリソグラフィ工程にも使用し、櫛歯のギャップを狭くすることで低電圧化を図る. 櫛歯間のギャップは EB 直接描画法で安定的にパターンを現像することが可能な 500 nm で 設計した. 櫛歯も長く細い構造では静電引力により変形し、電極同士が接触してしまうた め、櫛歯の幅は 500 nm、櫛歯の長さは 1.75 µm とした. 櫛歯電極全体の長さは 30 µm、サ スペンションの長さは 15 µm、サスペンションの幅は 400 nm と設計した. 提案する設計 値では、表面プラズモンを励起する Al サブ波長格子のフィルタ部に対してアクチュエータ エリアの占める割合は 1:20 となり、フィルタの集積化が困難である.しかし、静電櫛歯 アクチュエータの櫛歯部の厚みにより静電引力を増やすことで、サスペンションの長さや 櫛歯電極の幅を小さくし、フィルタの占有面積の増加させることが可能である. Al サブ波 長格子同士を接続する Al バネの幅は 100 nm、長さは 1 μm として設計する.これらの設 計値を式(4.11)に代入し、静電櫛歯アクチュエータの電圧・変位特性の理論値を算出した.図 4.3 に設計した静電櫛歯アクチュエータの電圧・変位特性の理論値を示す. Al サブ波長格子 の周期を 500 nm から 600 nm まで拡張させるためには、可動電極に 500 nm の横変位を与 える必要があり、駆動電圧 106 V で 500 nm 変位することになる.

アクチュエータの応答速度を決める共振周波数 fは,

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{total}}{m}}$$
(4.12)

で表すことができる. m は可動部の質量を表す. 共振周波数は有限要素法解析シミュレー タ ANSYS により計算した. 図 4.4 に ANSYS により作成した表面プラズモン可変フィルタ の構造モデルを示す. 静電櫛歯アクチュエータの可動電極に対向電極側に向かう静電引力 を定義し,可動電極に変位を与えた際の Al サブ波長格子の周期変化の様子を求めた. 構造 モデルの 1 次共振周波数は 440 kHz であり,2 次の共振周波数は 1 MHz と求められた. こ れより,440 kHz 以下までは指示通りの動作をするため,応答速度は 2.3 µs となることが 予想される. また,図 4.4(b),(c)に Al サブ波長格子の駆動時の変形形状の理論値を示す. 静電櫛歯アクチュエータの可動電極の横変位により,中空 Al サブ波長格子は中央の Al ナ ノワイヤから離れるように周期を均一に拡張することが示唆された.図 4.4(d)には弾性変形 している箇所とその大きさをカラーバーにより示している.図 4.4(d)より,Al バネのみが 弾性変形し,Al サブ波長格子は剛体として働いていることが分かる. これにより,静電櫛 歯アクチュエータによりフィルタ部である Al サブ波長格子の均一な周期の拡張が期待でき る.

以上の理論計算により,中空 Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータの一体化によっ て金属微細周期構造の周期を制御し,表面プラズモン異常透過の励起波長を制御する表面 プラズモン可変フィルタの実証可能性を示した.

78



図 4.3 静電櫛歯アクチュエータの電圧・変位特性の理論値



図 4.4 (a) ANSYS により求めた表面プラズモン可変フィルタの可動時の変形形状の理論 値, (b) 駆動時の Al サブ波長格子の変形形状, (c) 駆動時の Al サブ波長格子の変形形状の 上面図, (d) Al サブ波長格子の弾性変形量の理論値.

4.3 中空金属微細周期構造表面の電界分布

中空 Al サブ波長格子の周期拡張に伴い, Al 格子表面には表面プラズモンが励起し, 励起 波長に対応する光が選択的に透過する.その際, Al 格子表面では電界が部分的に増強され る.Q. Chen らは中空 Al サブ波長格子において表面プラズモン異常透過現象が発生した際 の Al 格子表面の電界分布を FDTD シミュレーションにより求めている[75].図 4.5 に透過 ピーク波長でのAl 格子表面の電界強度分布を FDTD シミュレーションにより計算した結果 を示し, Al 格子の角に電界が集中していることが読み取れる.これは表面プラズモンによ り格子の角部分に電荷密度の高い領域が形成され,電気力線が集中した結果だと考えるこ とができる.つまり角部分で正電荷と負電荷が集中し,横向きの電場が形成され,光が Al 格子のギャップを通過していると考えられる.また,このような電界集中は表面プラズモ ンのラマン散乱増強効果や蛍光増強効果の発現に利用されている.提案する中空 Al サブ波 長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面プラズモン可変フィルタは,電界分布 が増強される波長を構造製作後でも再調整することが可能な技術と言える.

図 4.5 に提案する表面プラズモン可変フィルタの Al サブ波長格子の周期を 500 nm から 600 nm まで拡張した際の、Al 格子表面の電界強度分布の理論値を示す. 電界の振幅方向が 格子の溝に対して垂直な TM 波の波長 530 nm, 575 nm, 615 nm の光を, 垂直に入射した 際のAlサブ波長格子表面近傍の電界強度分布をFDTDシミュレーションに算出した.また, 図 4.6(a)に解析した構造の模式図を示し,図 4.6(b)に設計値と等しい寸法の Al サブ波長格 子の Al ナノワイヤ2本の周囲の電界強度分布の理論値を示した.これにより,初期周期 500 nm から櫛歯アクチュエータにより周期が 600 nm まで拡張した際の表面近傍の電界強度分 布の変化を確認する. 図 4.6(b)に示すように,周期 500 nm では入射波長 530 nm で Al 格 子の角部分に電界強度の増加が見られる. 周期が 550 nm, 600 nm と拡張した際, Al 格子 の角部分で電界強度の増加が見られる波長は575 nm, 615 nm と長波長側へと変わってい った.これは式(1.6)でも示す通り、表面プラズモン異常透過の励起波長は周期に依存して おり、周期の拡張に伴い表面プラズモンが徐々に長波長側で励起されたためだと考えられ、 これにより電界が増強される波長も変化している. そして, Al 格子の角部分で電界増強が 得られる波長以外では,Al 格子表面での強い電界強度分布は確認することができない.こ れより,中空 Al サブ波長格子でも電界増強効果が得られるのは表面プラズモンが励起して いる波長のみであることが読み取れる.

以上より,表面プラズモン可変フィルタを利用することで,電界増強の波長を構造製作 後でも再調整することが可能であることが示した.アクチュエータに加える電圧の大きさ により,電界増強を得る波長を選択可能なため,ラマン散乱増強効果や蛍光増強効果を任 意の波長で得る技術になると期待できる.これにより,表面プラズモン可変フィルタが実 現する可視領域での励起波長の可変制御技術は,透過光の波長選択フィルタとしてだけで はなく,ラマン分光測定や蛍光測定において新しい機能を付加する能動素子となることが 期待できる.



図 4.5 (a) Al サブ波長格子の透過ピーク波長と (b) Al 中空サブ波長格子で表面プラズモン 異常透過が発生した際の Al サブ波長格子近傍の電界強度分布の理論値[75].



図 4.6 表面プラズモン可変フィルタの Al サブ波長格子の周期を 500,550,600 nm と拡張 した際の Al サブ波長格子近傍の電界強度分布の理論値, (a) FDTD シミュレーション時の Al サブ波長格子断面モデルの概念図, (b) 波長 530,575,615 nm の TM 波をそれぞれの周 期の中空 Al サブ波長格子に入射した際の中空 Al ナノワイヤ 2 本近傍の電界強度分布の理 論値.

4.4 表面プラズモン可変フィルタ製作

4.4.1 表面プラズモン可変フィルタ製作

中空 Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータの一体化のため新規に提案した製作プロ セス断面図を図 4.7 に示す.製作には 280 µm の厚さを持つシリコン基板を使用した.製作 工程を列挙し,留意される点は後節で述べる.



フィルタの製作プロセス断面図

- (a). 膜厚 280 μm のシリコン基板を使用する. 薄いシリコン基板を使用することで基板貫通 孔の形成を容易にする.
- (b).酸化前洗浄として RCA 洗浄を行い、ウェット酸化法により基板両面にシリコン酸化膜 膜を 1 µm 形成する.表面の酸化膜は各電極の絶縁を取るため、裏面の酸化膜は基板貫 通孔を形成するためのエッチングマスクとしての役割を持つ.その後、裏面をレジス ト OFPR8600 52 cp により保護し、表面の酸化膜のみを露出した状態で BHF により表 面のシリコン酸化膜を 1 µm から 300 nm まで薄くする.これは Al 配線(厚さ 100 nm) の段切れを防ぐ目的がある.また、BHF を用いてエッチングすることで、傾斜状の段 差が形成されるためさらに段切れが発生し難くなる.表面酸化膜の薄膜後、両面のレ ジストを除去する.
- (c). 裏面の酸化膜を保護するため、レジスト OFPR8600 を塗布しカバーする.次に、表面に EB アライメントマークのレジストパターンを形成し、BHF により EB アライメンマーク上のシリコン酸化膜を除去する.その後、シリコン基板を EB アライメントマークの形に1 µm 以上垂直にエッチングする. EB 直接描画時にマークを SEM で確認しアライメントを取りながら描画を行う必要がある.そのため、アライメントマークはSEM で確認しやすくする必要がある.特に本製作では、表面が絶縁体で覆われているため、EB アライメントマークがチャージアップし、アライメントを取ることがより困難になる.よって、SEM 観察時にマークにコントラストを付けるため、RIE (L・451D・L:ANELVA)による異方性エッチングによりシリコン基板の垂直エッチングを行う.EB アライメントマーク形成後、SPM により両面のレジストを除去する.
- (d). (c)と同じ工程を繰り替えし,表面プラズモン可変フィルタが形成されるアクティブ領域のシリコン酸化膜を除去する.アクティブ領域開口後,再び両面のレジストを除去する.
- (e). 表面の絶縁層となるシリコン酸化膜を保護するため、表面保護用にレジスト OFPR8600を塗布する. その後、両面アライナー(MA6/BA6: ズースマイクロテック 株式会社)を使用し裏面に基板開口部のフォトリソグラフィ工程を行い、BHFにより 裏面のシリコン酸化膜を除去する. 裏面開口部の基板貫通孔は 100×100 µm²とした. 次に、裏面のシリコン酸化膜をエッチングマスクとし、Deep-RIE によりシリコン基板 を 255 µm 垂直にハーフエッチングする. 本製作工程では、段差を顕微鏡で測定し終点 判断を行う. ハーフエッチング後、両面のレジストを SPM により除去する. この際、 シリコン基板はハーフエッチングされ、25 µm 厚のシリコンメンブレンが 100×100 µm²の大きさで形成されており壊れやすい状態となっている. SPM による有機物除去 では気泡が発生するため、その気泡の破裂等によりシリコンメンブレンが壊れる恐れ があった. このため、SPM は他の製作工程では硫酸 3: 過酸化水素水 1 の混合比によ り作製し 150 ℃に加熱した状態で行っていたが、本工程では、硫酸 4: 過酸化水素水 1 の混合比にすることで反応時の気泡の発生を抑制し、さらに過熱せず反応熱のみで有

機物の除去を行う.これによりハーフエッチングされたシリコンメンブレンの形状を 保ったまま両面のレジストを除去することに成功した.

- (f). 電子線レジスト ZEP520A-7 を表面に塗布する.表面が酸化膜のため,電子線によるチャージアップの発生が考えられる.チャージアップの影響により電子線が曲がり,設計通りのパターンが描画できないことが予想された.このため,炭素を含んだ溶液のエスペーサ(300Z:昭和電工株式会社)を電子線レジスト上に塗布した.EB 描画装置では、サンプル表面の導電を取るためプローブを取り付けられている.本工程ではエスペーサとプローブにより、電子線レジスト表面でのチャージアップを防いでいる. EB 直接描画後の現像により、リフトオフ用の電子線レジストインバースパターンを形成する.また、本工程での留意点に関しては後の節で解説する.
- (g). EB 蒸着装置(ED-1600: SANVAC)により純 Al (99.999%)を100 nm 蒸着する.その後,ZEP レジストの剥離液ZDMAC に入れることでリフトオフを行う.ZDMAC だけでは Al サブ波長格子を形成することができない.図 4.8 に Al サブ波長格子部のリフトオフ後の SEM と,さらに超音波洗浄装置(UT-205S: SHARP)を用い Power 50%,時間 1min の条件で振動させた後の SEM 写真を示した.使用した超音波洗浄装置は35 kHz を印加している.
- (h). リフトオフ技術により Al 配線を形成する. リフトオフ用レジスト (LOR30B: Micro Chem)を表面に塗布する. LOR30B によりレジストの段差は 10 μm 程度形成されており、十分に Al を段切れさせることが可能である. フォトリソグラフィ工程によりLOR30B のインバースレジストパターンを形成する. その後 EB 蒸着装置により純 Al を 500 nm 蒸着し、メチルピロリドン系溶剤剥離液(リムーバ PG: Micro Chem)によりLOR30B と共に余分な Al を除去することで Al 配線を形成する. 図 4.9 に Al 配線形成後のアクティブ領域周囲の SEM 写真を示す. 300 nm の酸化膜の段差の部分に Al 配線が形成されていることが分かる. その Al 配線が段切れせずにつながっており、電気的導通を取ることが可能であることが分かる.
- (i). 最後に犠牲層として残していたシリコンメンブレンを XeF₂ エッチング (el-β: XACTIX) によりエッチングすることで、プラズマのチャージアップによるスティクションが無く、Al サブ波長格子、静電櫛歯アクチュエータをリリースする.また、パッケージ (QFP-83: Sunhayato) にボール盤により直径 1 cm の穴を開け、そのパッケージに Al ボンディング装置 (7476D: WEST・BOND) により接続することでパッケージングを行う.超音波を利用したボンディング工程では、リリースされた Al サブ波長格子部と静電櫛歯アクチュエータ部を破壊する恐れがあるため、熱圧着によるボンディング法により Al 配線 (Al パッド) とパッケージを接続する.パッケージに接続後のサンプルの写真を図 4.10 に示す.光学顕微鏡による確認ではボンディング後に Al サブ波長格子や櫛歯部分にスティクションは確認できなかった.これより、ボンディング 後も中空構造が維持できていると考えられる.



図 4.8 (a) リフトオフ後の Al サブ波長格子の SEM, (b) 超音波洗浄 1 min 後の Al サブ波長格子の SEM



図 4.9 Al 配線形成後のアクティブ領域周辺の SEM 写真



図 4.10 (a) パッケージング後の表面プラズモン可変フィルタのチップ写真, (b) パッケー ジ裏面に開けた光を通すための穴

4.4.2 サイズパターンによるドーズ量の打ち分け描画

本製作では、Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータをリフトオフで同時に製作する. これは、Al サブ波長格子と Al バネのアライメント精度には 100 nm 以下が必要でありアラ イメントが困難なためである.このため、表 4.1 に示すそれぞれのサイズの構造を同時にフ ォトリソグラフィ工程により形成する必要がある.リフトオフレジストとしては電子線レ ジスト ZEP520A-7 を使用する.

図 4.11 に EB 直接描画法によりリフトオフレジストの形成後 Al を蒸着し, リフトオフを 行うことで Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを同時に形成した後の SEM 写真を 示す. 図 4.11(a), (b)より, Al サブ波長格子, サスペンション, 櫛歯の製作には成功してい るが, Al バネの Al が剥がれていることが分かる. さらに図 4.11(c), (d)では, サスペンシ ョン部のみが基板より剥がれ壊れている. これらは電子線レジストの過現像と現像不足に より発生する現象である. 過現像により残るべきレジストパターンが倒れその箇所に Al が 蒸着されないため Al バネが形成されていない. 壊れているのは可動電極と Al バネが接続 する箇所であり, 比較的現像液の流入が多い部分のため過現像になったと考えられる. そ のため現像時間を調整すると, 細く長いサスペンション部の中央が現像不足となりレジス トが残る. この残渣上に Al が蒸着されるためシリコン基板と Al の密着が取れず, リフト オフによりレジスト残渣が除去されると一緒にサスペンションが剥がれたと考えられる.

	最小寸法		最大寸法	
Alサブ波長格子	250 nm	格子	5 µm	格子長さ
Alバネ	100 nm	バネ幅	1 μm	バネ長さ
サスペンション	400 nm	サスペンション	15 μm	サスペンション
部		幅		長さ
櫛歯	500 nm	櫛の幅	1.75 μm	櫛の長さ

表 4.1 同時に製作するパターンのサイズ

過現像によるレジストパターンの崩壊



図 4.11 (a), (b)過現像によるレジストパターンの崩壊により Al バネが剥がれた箇所, (c), (d) 現像不足によるレジスト残渣によりリフトオフプロセスと共に Al が剥がれたサスペンショ ン部, (a), (b)は製作の簡単化のため構造の半分のみで製作している.

この課題を解決するため、現像時間の調整による解決を図ったが、最小寸法 100 nm と最 大寸法 15 μ m を同時に現像する時間は得られなかった.また、電子線により与えるドーズ 量を 40 μ C/cm²から 50 μ C/cm²まで調整したが、同様に過現像となりサイズの異なる EB レジストパターンを形成することはできなかった.

このため、サイズパターンによるドーズ量の部分的な打ち分け描画法を検討する.パタ ーンサイズによりドーズ量に差を持たせることで、それぞれの現像速度を変え異なるサイ ズのパターンでも同時に現像完了とする方式である。特に現像不足となっているサスペン ション部を同時に現像するため、サスペンション部への露光時のドーズ量を検討した.現 像時間を 2 min に固定し, EBのドーズ量のみを 40, 45, 50 μC/cm² と条件を振った. さら にサスペンション部の長さを 5, 10, 15 μm と仮定した隙間を並べ,同時に現像した際の現 像液の侵入長を確認した.サスペンション部と仮定したレイアウトパターンを図 4.12 に示 す. それぞれのサスペンションの幅は 250 nm 一定とした. 図 4.13 にドーズ量を 40, 45, 50 μC/cm²と振り,同じ時間で現像した際のサスペンションのレジストパターンを SEM によ り確認した.これらのSEM写真は斜め50°より撮影している.ドーズ量40 µC/cm²では, サスペンションの長さ5μm, 10μm, 15μm で現像不足となり, サスペンションが形成さ れるレジストパターンのギャップ内にレジスト残渣が確認できる. ドーズ量 45 μC/cm²で は, サスペンションの長さ 5 μm において現像が完了しシリコン面が露出しているが, サス ペンションの長さ 10, 15 μm では現像不足となり,レジスト残渣がサスペンション内部で 確認できる.しかし,ドーズ量 40 μC/cm² のサスペンションパターンと比較すると残渣の 量が減っていることから現像速度は増加したと考えることができる.また,5μm のサスペ ンションのみ現像が完了し、それより長く細いレジスト構造で現像不足となっているのは、 現像液の流入量の差が原因と考えられる. ドーズ量 50 µC/cm² では、サスペンションの長 さ5, 10, 15 µm においてレジストの残渣が確認されず,現像が完了しシリコン面が露出し ていることが分かる.これにより,後の Al 蒸着工程でシリコンと Al の密着性を得ること ができ,リフトオフ工程でも剥がれずにサスペンション部を安定的に形成することができ る.

以上より, サスペンション部のドーズ量は 50 µC/cm², Al サブ波長格子, 櫛歯, Al バネ 部は 40 µC/cm²のドーズ量で描画することで同時に現像を完了できる見込みが得られた. よって, ドーズ量の部分的な打ち分け EB 直接描画法を用い, リフトオフ用 EB レジストを パターニングすることとする.

静電 MEMS アクチュエータはサイズと発生する力にはトレードオフの関係がある.この ため、アクチュエータ部以外の構造(光 MEMS では回折格子やマイクロミラー等)と一体 化する際、サイズに大きい差が生まれる.このため、フォトリソグラフィ工程やエッチン グ工程でサイズにより現像時間やエッチングレートに差が生じ、これらは微細構造になる ほど顕著に現れる.このため、本研究で示したドーズ打ち分け描画法によりサブ波長の光 学素子と MEMS アクチュエータの一体化が可能になると言える.各コンポーネントの設計 自由度が増し,構造の最適化が図られることで,光学素子形成のため制限されていた MEMS アクチュエータの性能を発揮できる.



図 4.12 EB 直接描画ドーズ打ち分け露光検討用サスペンションレイアウト



図 4.13 サスペンション部のドーズ量を(a) 40 µC/cm², (b) 45µC/cm², (c) 50 µC/cm² と振り, 同じ時間(2 min)で現像した後のレジスト残渣の SEM 画像.

4.5 表面プラズモン可変フィルタの動作特性

4.5.1 表面プラズモン可変フィルタの概観

図 4.14 に製作した表面プラズモン可変フィルタの SEM 写真を示す. 中空 Al サブ波長格 子の両脇に静電櫛歯アクチュエータが配置されている.静電櫛歯アクチュエータの可動電 極にはサスペンションを通し GND 電位を与え, 静止電極には駆動電位を与える. 各電極は 表面酸化膜上に形成されているため絶縁が取られている.基板貫通孔が形成され,酸化膜 と電極が空中に浮いている.図 4.14(a)の基板貫通孔の内部に見えるネット状のものは, XeF2ガスでも状態が変わらず除去できなかったことから,犠牲層のシリコン残膜では無く, Deep-RIE を用いたエッチング時に形成されたカーボンフロライドのパッシベーション膜 と考えられる. パッシベーション膜は数 nm の薄膜であり光も透過するため, 影響が無い と考え残したまま光学特性を測定することとした. 図 4.14(b)に中空 Al サブ波長格子部を拡 大した SEM 写真を示す. Al バネ, 中空 Al サブ波長格子の形成に成功し, 空中に浮かせた 状態で Al バネや Al サブ波長格子に周期構造の乱れは見られなかった.図 4.14(c)に斜めよ り表面プラズモン可変フィルタを観察した SEM 写真を示す. 上に沿っているカンチレバー 状の箇所は、測定時に基板貫通孔から余分な光が透過してくることを防ぐために設けたシ ャッターである.しかし,これは酸化膜の上に薄膜の Al 層が形成されたカンチレバーの構 造をしており、犠牲層を除去した際に残留応力が開放され、上方向に反りかえったと考え られる.また,静電櫛歯アクチュエータの静止電極に形成された櫛歯が可動電極に対して 上に位置していることが読み取れる.これもカンチレバーと同様に,静止電極が絶縁層の 酸化膜と電極の Al が重なった構造をしているため、残留応力により上部に沿っていると考 えられる. 可動電極は厚さ 100 nm の薄膜 Al のみで形成されているため残留応力による反 りは確認できず水平を保っている。図 4.14(d)に斜めから中空 Al サブ波長格子部を観察した SEM 写真を示す. 図 4.14(d)より, Al サブ波長格子と Al バネは水平を保ったまま基板から リリースされており、周期構造を崩す程の反りは見られないことが分かる.

以上より,応力フリーの表面プラズモン可変フィルタの製作に成功したと言える.また, サイズパターンごとにドーズ量を打ち分ける EB 直接描画法により Al サブ波長格子, Al バ ネ,サスペンションの同時形成に成功した.さらに,MEMS アクチュエータと一体化した 状態でも金属サブ波長格子の安定的なリリースに成功し,スティクションが見られない中 空金属微細周期格子の製作プロセスの確立に成功した.測長 SEM により寸法の実測値を測 定したところ, Al サブ波長格子の幅は 250 nm,周期は 500 nm であり,設計値通りに製作 することに成功した.しかし,サスペンション幅 436 nm,櫛歯のギャップ 380 nm,櫛歯 の幅 620 nm はそれぞれ設計値とは広がった寸法となった.これは過現像が原因と考えられ る.よって,電圧・変位特性の理論値は実寸で修正を行う必要がある.図 4.15 にサスペンシ ョン幅 436 nm,櫛歯のギャップ 380 nm,櫛歯の幅 620 nm に実寸がずれた場合の静電櫛 歯アクチュエータの電圧・変位特性の理論値を,再計算した変位量と設計値を比較した結果 を示す.図4.15より,設計値より櫛歯間のギャップが減少したため同じ駆動電圧でも与える静電引力が増え,可動電極の横変位量は増加することが分かる.製作した表面プラズモン可変フィルタの持つ静電櫛歯アクチュエータでは,可動電極の500nmの横変位を得るために96Vが必要であることが分かった.



図 4.14 (a) 製作した表面プラズモン可変フィルタの SEM 写真, (b) 中空 Al サブ波長格子 部の拡大 SEM 写真, (b) 製作した表面プラズモン可変フィルタを斜めより観察した SEM 写真, (d) 中空 Al サブ波長格子部を斜めより観察した SEM 写真.



図 4.15 静電櫛歯アクチュエータの電圧-変位特性の設計値と実寸から計算された変位の比較(計算値)

4.5.2 静電櫛歯アクチュエータの電圧-変位特性

製作した表面プラズモン可変フィルタに直流安定化電源により駆動電圧として 0 V から 60 V まで印加した. 図 4.16 に駆動電圧を印加した際の表面プラズモン可変フィルタの光学 顕微鏡写真を示す.駆動電圧0Vでは,図4.16(a)に示すように可動電極につながったサス ペンションがカンチレバー部に水平となっていることが確認でき、可動電極の横変位はな いことが分かる.そして、この初期状態では、表面プラズモン可変フィルタの中央にある 中空 Al サブ波長格子により構成される可変フィルタからの反射光は赤色と見ることができ る. 駆動電圧として静電櫛歯アクチュエータに 60 V を印加すると, 図 4.16(b)に示すよう にそれぞれのサスペンションがカンチレバーに対して水平ではなくなり、可動電極の櫛歯 が静止電極の櫛歯に近づいていることがわかる.また、可動電極の櫛歯をフォーカスのず れが無く確認することができ,静電引力により可動電極の櫛歯と静止電極の櫛歯の高さが 揃った状態になっていると考えられる. さらに図 4.16(b)より, 中空 Al サブ波長格子の可変 フィルタ部が青色に近い反射光の色を示していることが分かる. Al サブ波長格子の可変フ ィルタ部は、駆動電圧 0 V の初期状態では周期は約 500 nm のため短波長側の光(青や緑 の光)が透過し、長波長側の光(黄や赤の光)が反射しているため赤色に近い色が見えて いたが、駆動電圧により周期が拡張され、長波長側の光が透過し、短波長側の光が反射さ れるようになったため青色に近い色が見えていると考えることができる.

図 4.17 に駆動電圧に対する可動電極の横変位量の実測値を測定し理論値と比較した結果 を示す.周期の拡張量の実測値は光学顕微鏡により駆動電圧 40 V 以上の静電櫛歯アクチュ

エータの可動電極の変位量を測定し、可動電極の変位量から周期の拡張量を求めた.周期 拡張の直接的な測定は、SEM 内でアクチュエータの動作特性を測定することで可能である と考えられる. しかし、基板からリリースした Al サブ波長格子では、SEM 中でのチャー ジアップにより Al ナノワイヤ同士が静電的に張り付くスティクション現象が発生する恐れ があり長時間の測定は何らかの対策なしでは困難と予想した.このため、本測定では光学 顕微鏡により撮像した CCD データを基に電圧・変位特性を実測したため、可動電極の変位 量が観測可能な 40 V 以上のプロット点のみとなっている. 今後はチャージアップ等を防ぐ 対策を取り、SEM 中でナノオーダーの変位量を測定していく必要がある.駆動電圧として 40 V, 50 V, 60 V を印加した際の変位量の実測値と、図 4.15 で実寸より計算された電圧-変位特性の理論値を図 4.17 にプロットした. 駆動電圧 40 V では横変位量は 284 nm, 50 V では 473 nm, 60 V では 710 nm の横変位が観測された.これより,それぞれの駆動電圧 を印加した際の周期は駆動電圧 40 V では 557 nm, 50 V では 595 nm, 60 V では 642 nm まで拡張されたことになる.図4.17より、実際に製作した静電櫛歯アクチュエータは、実 寸によりフィッティングをかけた電圧-変位測定と比較し 1/2 倍程度の低電圧で動作してい ることが分かる.この低電圧化の要因を調査するに当たり、表面プラズモン可変フィルタ の設計値と実測値の厚み方向の差異について検討した.ここで図 4.18 に示すように、Al バ ネの膜厚が Al サブ波長格子と比較し薄くなっていることが分かる. Al サブ波長格子の厚み は 100 nm のため,それ以下の膜厚を持っていると考えることができる. Al バネの膜厚が 薄くなった要因として、リフトオフ用電子線レジストのインバースパターンのギャップが Al バネ部分は 100 nm 程度しかなく, EB 蒸着により Al がギャップに入り難く Al の堆積 膜厚が少なくなったことが挙げられる.

Al バネが薄くなったことでの静電櫛歯アクチュエータの動作特性への影響を求めた. ANSYS により Al バネが 80 nm, 60 nm, 40 nm, 20 nm と薄くなった際の電圧-変位特性 の理論値と実測値を図 4.19 に重ね比較した. 図 4.19 より, Al バネが薄くなることで電圧 に対する可動電極の横変位量が徐々に増加することが分かる. これは Al バネが薄くなるこ とで断面 2 次モーメントが減少し, バネ定数が低下する (バネが柔らかくなった) ため, アクチュエータが動きやすくなったためだと考えられる. さらに, Al バネが 20 nm まで薄 くなったと仮定した際の電圧-変位特性の理論値と実測値が重なることが分かる.

以上より、中空 Al サブ波長格子と一体化した静電櫛歯アクチュエータの電圧に対する動 作範囲を観測し、60 V の駆動電圧で 710 nm 横変位が得られることを確認した. これは Al サブ波長格子の周期を 500 nm から 642 nm まで拡張することに相当する. 駆動電圧が設計 値と比較し 1/2 倍程度に低電圧化された主な要因は、Al バネの薄膜化によるバネ定数の低 下だと考えられる.



図 4.16 駆動電圧として(a) 0 V, (b) 60 V を印加した際の表面プラズモン可変フィルタの光 学顕微鏡写真,表面プラズモン可変フィルタ中央部の Al サブ波長格子部の反射光の色が(a) 駆動電圧 0 V の静止状態では赤色, (b) 駆動電圧 60 V では青色に近い色を示している.



図 4.17 中空 Al サブ波長格子と一体化した静電櫛歯アクチュエータの電圧・横変位特性の 実測値



図 4.18 シリコン犠牲層エッチング前に表面プラズモン可変フィルタの Al バネ部を斜めよ り撮影した SEM 写真



図 4.19 ANSYS により計算された Al バネを 80 nm から 20 nm まで薄くした際の中空 Al サブ波長格子と一体化した静電櫛歯アクチュエータの電圧-変位特性の理論値と実測値の比 較

4.6 表面プラズモン可変フィルタの光学特性

4.6.1 光学測定系

実際に製作した表面プラズモン可変フィルタの光学測定を行う. 第3 章と同様に透過ス ペクトルより表面プラズモン異常透過の励起波長を観測する.図 4.20 に使用した測定系の 模式図を示す.顕微鏡に備え付けられているハロゲンランプからの無偏光の光を裏面から 表面プラズモン可変フィルタへと垂直に入射し、上部より対物レンズにより集めた光を光 ファイバに入力する.光ファイバは分光器へ接続されており透過スペクトルを実測した. 表面プラズモン可変フィルタに駆動電圧を印加し、静電櫛歯アクチュエータを横変位させ ることで周期が拡張し、励起波長可変を可視領域で観測できると予想される.そのため、 直流安定化電源(E3612A:HEWLETT PACKARD)により,静電櫛歯アクチュエータの 可動電極に GND 電位, 静止電極に駆動電位を与えた. 直流安定化電源とアクチュエータの パッド間には 100 kΩの抵抗を挿入している. 静電櫛歯アクチュエータが駆動時にプルイン (電極同士が接触する現象) した場合, 可動電極と静止電極に電流が流れ, ジュール熱に よりアクチュエータ自体を破壊してしまう可能性がある.抵抗を挟むことでプルイン現象 が発生しても流れる電流が減少するため、アクチュエータの破損を防ぐことができる、本 測定では静電櫛歯アクチュエータへは直流電圧を印加しており、櫛歯同士が接触しなけれ ば電流も流れることは無いため電圧損失を考慮する必要はない.使用した対物レンズは超 焦点距離倍率 100 倍 (SLMPlan N: オリンパス), 光ファイバは直径 400 µm のもの (High-OH 2 METERS: オーシャンオプティクス)を使用した.

また,第3章より,中空 Al サブ波長格子では,無偏光の光と TM 波は同じ波長帯域で表 面プラズモン異常透過の励起波長を得ることが可能であることを示した.本実験の目的は MEMS アクチュエータにより表面プラズモン異常透過の励起波長の連続可変制御技術を確 立することである.このため,表面プラズモン可変フィルタに無偏光の光を入射し,静電 櫛歯アクチュエータの電圧制御による励起波長のシフトを観測する.



4.6.2 光学解析

製作した表面プラズモン可変フィルタに無偏光の光を入射し,静電櫛歯アクチュエータ による表面プラズモン異常透過の励起波長の連続可変制御を観測する.実験結果の信頼性 を確認するため,中空Alサブ波長格子に無偏光を入射した際の透過スペクトルの理論値を FDTD シミュレーションにより求める.入射する自然光はランダムな方向に振動している 無偏光状態にある[76].これを FDTD シミュレーション内で再現することを考えた際,無 偏光の光は TM 波と TE 波の成分を併せ持つ光であり,式(4.12)に示すように TM 波と TE 波の構造からの透過率の平均を,無偏光の光を入射し得られる透過率と定義することとし た.Al サブ波長格子の溝に対して垂直報告の電界の振幅を持つ光を TM 波,水平方向の電 界の振幅を持つ光を TE 波と定義している.図 4.21 に平均値による透過ピーク波長の理論 値の概念図を示す.第3章より,表面プラズモンの励起波長は無偏光の光と TM 波で帯域 が変わらないことが証明されており,TE 偏光,TM 偏光の入射光からの透過率を平均化し ても透過ピーク波長の位置がずれることはないと予想できる.しかし,実際の透過率との 差が出ることが予想されるが,本研究では,励起波長の連続可変制御を確認することが目 的のため,本測定での透過率の絶対値等は考慮しないこととした.

無偏光の光を入射した際に得られる透過率の計算値%



図 4.21 TE と TM に偏光した光の平均値による透過ピーク波長(理論値)の概念図

周期 500 nm, 550 nm, 600 nm, 650 nm を持つ中空 Al サブ波長格子に TM 波, TE 波 を入射した際の透過率を FDTD シミュレーションにより算出し, それらの値の平均を取る ことで,中空 Al サブ波長格子に無偏光の光を入射したと仮定した際の透過スペクトルの理 論値を求めた.図 4.22(a)に無偏光の光を入射したと仮定した際の透過スペクトルの理論値 を示す.縦軸の透過率は各周期により得られる励起波長の透過ピークにより規格化されて いる.図 4.22(a)より, 無偏光の光を入射した場合でも透過ピークが得られ, 周期拡張に伴 い長波長側へとシフトすることが分かる.図 4.22(b)より, 透過ピークのシフトは Al サブ波 長格子の周期拡張に比例している.よって,格子周期にほぼ等しい波長帯域で透過ピーク が得られていることから,これらの透過ピークは表面プラズモン異常透過の励起波長によ るものだと考えられる.

以上より,格子周期を 500 nm から 650 nm まで拡張することで励起波長が 145 nm 長波 長側へシフトすると期待できる.よって,実際の測定においても表面プラズモン可変フィ ルタに無偏光の光を入射し,静電櫛歯アクチュエータによる励起波長の連続可変制御を観 測する.



図 4.22 (a) FDTD シミュレーションにより算出した中空 Al サブ波長格子に無偏光の光を 入射したと仮定した際の透過スペクトルの理論値,(b)格子周期と表面プラズモン異常透過 の励起波長変調の関係(理論値)

4.6.3 表面プラズモン可変フィルタの駆動電圧に対する光学特性変化

製作した表面プラズモン可変フィルタへ印加する駆動電圧を0Vから60Vまで増加させ た際の透過スペクトルの変化を分光器により測定した. 図 4.23 に静電櫛歯アクチュエータ に駆動電圧を印加した際の表面プラズモン異常透過の励起波長可変の実測値を示す. 透過 率はそれぞれの駆動電圧を印加した際に得られる透過ピーク値で規格化している.図 4.22(a)には 0, 30, 50, 60 V の駆動電圧を印加した際の透過スペクトルをプロットした.駆 動電圧 0 V では変位は無く, 中空 Al サブ波長格子の初期周期 500 nm から励起波長 542 nm が観測された.この値は図 4.22(a)より,無偏光の光を入射したと仮定した際の初期周期の 励起波長の理論値とほぼ一致している. 駆動電圧を 0 V から 60 V まで増加させることで励 起波長は 542 nm から 668 nm まで連続的にシフトした.これは可視領域において 124 nm の励起波長の連続可変制御が得られたことになる. さらに, 駆動電圧を 60 V から 0 V に戻 すと、透過スペクトルは元に戻るようにシフトする動きが見られた. 図 4.23(b)に駆動電圧 に対する励起波長の連続可変制御の実測値として、静電櫛歯アクチュエータへの駆動電圧 に対する励起波長のシフト量を示す. 駆動電圧に対して 2 次曲線状に励起波長が長波長側 ヘシフトしたことが読み取れる. 中空 Al サブ波長格子の周期拡張は静電櫛歯アクチュエー タの横変位により与えられる.静電櫛歯アクチュエータは式(4.11)に示すように駆動電圧の 2 乗に比例し可動電極の変位を得るため, 表面プラズモン異常透過の励起波長は周期に比例 し変化すると考えられる.このため、静電櫛歯アクチュエータの横変位に対して、励起波 長は駆動電圧の2 乗に比例し連続的に長波長側へシフトすることが予想される.よって, 図 4.23(b)で得られたように、励起波長のシフトが駆動電圧に対して 2 次曲線状となったの は、中空 Al サブ波長格子が静電櫛歯アクチュエータにより周期拡張されたことを示してい る.図 4.23(c)に無偏光の光を入射したと仮定した際の格子周期に対する励起波長可変を理 論値とし実測値と比較した結果を示す. 駆動電圧 40, 50, 60 V を印加した際の可動電極の変 位量より格子周期を求め、それぞれの駆動電圧により得られた励起波長の実測値をプロッ トした. 図 4.23(c)より,理論値と実測値が誤差なく重なることを読み取ることができる.

以上より、中空 Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面プラズモン 可変フィルタにおいて、可視領域での表面プラズモン異常透過の励起波長を静電櫛歯アク チュエータの電圧制御により連続的に可変させる技術の確立に成功した.駆動電圧 60 V で 124 nm の励起波長がシフトし、得られた可変帯域は理論値とも一致している.しかし、図 4.22(a)の表面プラズモン励起波長の理論値と比較し、図 4.23(a)で実際に測定された励起波 長は透過ピークの半値幅が大きくブロードな透過スペクトルが観測された.また、励起波 長以外の波長の透過率が理論値と比較し大きいことが分かる.透過スペクトルがブロード になり、バックグラウンドの値が増加している要因に関しては、作製した Al 格子の断面形 状が理想的な長方形ではなく丸みを帯び、見かけ上のアスペクト比(格子高さ/格子間ギ ャップ)が減少しているためだと考えられる.金属微細周期構造のアスペクト比の減少に より透過スペクトルがブロードとなることが報告されている[5].また、図 4.18の斜めから の SEM 写真より、Al 格子は角が取れ丸みを帯びた形状をしていることが分かる.図 4.23(d) に FDTD シミュレーションにより、Al 格子の角が取れた際の透過スペクトルの理論値を示す.角が取れた格子では透過スペクトルがブロードになり、長波長側の透過率も増加することが分かる.よって、透過特性の解析との差異は Al 格子が丸みを帯びた形状となっていることが主な原因だと考えられる. Al 格子が丸みを帯びたのは、製作時にナノオーダーのリフトオフ用 EB レジスト間のギャップに Al が蒸着され難くかったことが要因だと考えられる.

表 4.2 に表面プラズモン可変フィルタにより観測された色度の変化を示した.また静電櫛 歯アクチュエータに印加する駆動電圧を 0 V から 60 V まで増加させた際の色度を図 4.24 にプロットした.図 4.24 より、色度図が駆動電圧の増加に伴い、時計回りに円を描くよう にシフトしていることが分かる.これは表面プラズモン可変フィルタからの透過光の色が 緑色から黄色、そして赤色へと変化したことを示している.また、駆動電圧の増加に伴い 色度のプロット点のシフト量が増加していることが分かる.これらの結果は、静電櫛歯ア クチュエータの電圧・変位特性が、透過光の色にも励起波長の連続可変制御と同様の変化を 与えていることを示していると考えられる.本製作では初期周期を 500 nm としたが、初期 周期を 400 nm で製作し、静電櫛歯アクチュエータにより格子周期の拡張を行うことで、色 度図は青から赤までの円周を描いていたと予想できる.よって、提案する表面プラズモン 可変フィルタにより、1つのフィルタで RGB の可視光全波長帯域を電圧制御により選択的 に透過させる機能の実現が期待できる.


図 4.23 (a) 表面プラズモン可変フィルタに印加する駆動電圧に対する励起波長の変化の 実測値, (b) 静電櫛歯アクチュエータへの駆動電圧に対する励起波長のシフト量, (c) 無偏 光の光を入射したと仮定した際に得られる格子周期・励起波長の理論値と実測値の比較, (d) 周期 500 nm, 格子幅 250 nm, 高さ 100 nm を持つ Al サブ波長格子と同様の寸法を持ち角 が取れている Al 格子との透過スペクトルの比較. 図中に FDTD 解析に用いた角の取れた格 子の模式図を示す.

駆動電圧(V)	色度図 x	色度図 y
0	0.3266	0.3758
10	0.3298	0.3774
20	0.3357	0.3802
30	0.3435	0.3828
40	0.3531	0.3826
45	0.3574	0.3802
50	0.3599	0.3765
55	0.3594	0.3721
60	0.3523	0.3671

表 4.2 駆動電圧に対する色度図の座標



図 4.24 表面プラズモン可変フィルタへ印加される駆動電圧に対する色度の変化

4.7 本章のまとめ

本章では、表面プラズモン異常透過現象による励起波長を構造製作後にも制御するため、 中空 Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面プラズモン可変フィルタ を新たに提案した.そして、表面プラズモン励起波長の連続可変制御技術を確立すること を目的とした.これにより表面プラズモンに能動素子としての応用可能性を与え、バイオ、 メディカルセンサにおいて新たな知見を得る可能性がある.また、1 画素で複数の波長を選 択的に透過させる波長選択フィルタや、集積回路と一体化可能な波長多重通信用の小型可 変フィルタへの応用が期待できる.

表面プラズモン可変フィルタは Al サブ波長格子の両端に静電櫛歯アクチュエータを配置 し、可動電極の横変位により Al バネと接続された周期構造が均一に拡張される. これによ り励起波長に電圧による連続可変制御を与える.フィルタサイズ 5×5 μm²,初期周期 500 nm を持つ Al サブ波長格子を, 駆動電圧 100 V で周期 600 nm に拡張する静電櫛歯アクチ ュエータを設計した.実際の表面プラズモン可変フィルタの製作では、数100 nmのAlサ ブ波長格子と数 μm の静電櫛歯アクチュエータを同時に製作する必要があり, 描画サイズに 伴い電子線のドーズ量を変更する打ち分け描画法を適用することで表面プラズモン可変フ ィルタを実現した.製作した表面プラズモン可変フィルタにおいて,駆動電圧 60 V の印加 により可動電極の 710 nm の横変位が得られ, Al サブ波長格子の周期を 500 nm から 642 nm まで拡張することに成功した. さらに, 励起波長の 542 nm から 668 nm への連続的な シフトを観測した. これらの実験結果は設計値と比較し 1/2 倍程度の駆動電圧で得られてお り、この要因として、静電櫛歯アクチュエータと Al サブ波長格子をつなぐ Al バネが設計 値よりも薄くなっていることが主な要因として考えられる. Al バネが薄くなったことでバ ネが柔らかくなり、低電圧化につながった.また、得られた励起波長の透過ピークにおい て,理論値よりも透過スペクトルが平坦となった.これは,製作した Al サブ波長格子の断 面が丸みを帯びた形状となったことが要因だと考えられる.

以上より,新たに提案した Al サブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面 プラズモン可変フィルタにより,表面プラズモン異常透過励起波長の連続可変制御技術を 確立した.特に可視領域で 120 nm 以上の可変帯域を実現した.これにより表面プラズモン による光学効果を能動素子へと応用する見通しが立ったと考えられる.提案する製作方法 は汎用性の高いリフトオフプロセスを用いているため他の金属への応用が可能であり,Al 以外にも Au や Ag でも表面プラズモンを励起可能だと考えられる.このため,提案する励 起波長連続可変制御技術は使用する金属を変更することで,近赤外等でも実現可能なため 表示装置や通信などの広範囲への応用が期待できる.

第5章 中空金属-誘電体-金属積層微細周期構造

表面プラズモン異常透過現象を用いたプラズモニックカラーフィルタの透過特性は,透 過率 40%,半値幅 150 nm 程度と波長選択性が低く,表示素子や撮像素子のカラーフィル タへ応用することは困難であった.このため,波長選択性を向上させる金属・誘電体・金属微 細周期構造である MIM 構造を持つプラズモニックカラーフィルタが報告され,透過率 60%, 半値幅 100 nm の高い波長選択性を,有機カラーフィルタより1桁程度薄い 200 nm 程度の 厚さで実現した.しかし,報告されている MIM 構造は基板に固定されているため製作後に 透過特性に変化を与えることはできない.従って,MIM 構造を用いたとしても複数色をイ メージングまたは表示する表示素子,撮像素子に用いる際には空間分解能を犠牲にし,フ ィルタをドットマトリックス化する必要がある.高い空間分解能を実現するためには単画 素で高い波長選択性を有する可変フィルタが求められる.

本章では、基板からリリースした中空 MIM ナノワイヤアレイを持つ中空可視域フィルタ を実現する.また、ハイアスペクトナノインプリント樹脂によるリフトオフ技術により、 製作において汎用性と高いスループットを持った MIM 構造製作技術を確立する.

基板貫通孔上に周期 500 nm から 1000 nm の中空の MIM ナノワイヤアレイを, 周期の 半分のワイヤ幅を持たせ設計した. ナノインプリントの鋳型はガラス基板を用い製作し, 深さ 800 nm の溝によりナノインプリント樹脂に 1:6 のアスペクト比 (ワイヤ幅:ワイヤ 高さ)を与えた. ここに, Al (50 nm) -SiO₂ (150 nm) -Al (50 nm) を順に成膜しリフ トオフすることで厚さ 250 nm の MIM 構造を形成した. その後, XeF₂ドライエッチング により周期構造を保持した状態での中空 MIM ナノワイヤアレイを製作した. SEM による 観測から中空 MIM ナノワイヤが薄膜 3 層の積層構造となっており,中空 MIM ナノワイヤ アレイの形成に成功したと言える. これらの結果より,ハイアスペクトナノインプリント 樹脂を用いたリフトオフ技術により高さ 200 nm 以上の中空 MIM ナノワイヤアレイの製作 技術の確立に成功したと言える. これにより光学素子の設計自由度が増したと考えられる. また,中空 MIM ナノワイヤアレイの透過スペクトルを実測した結果,透過ピークを 92% まで向上させることに成功した. 以上より,表面プラズモン異常透過現象の波長選択性を 向上させる見込みが立ち, MEMS アクチュエータとの一体化により可視域の可変フィルタ への応用可能性を示した.

5.1 カラーフィルタの分光特性

カラーフィルタとは可視域の光を透過又は反射する光学フィルタであり、様々な用途に 利用されている.液晶素子と共に携帯電話,カーナビゲーション、パーソナルコンピュー タへ応用される液晶ディスプレイ、デジタルカメラやビデオカメラ、防犯カメラなどの撮 像素子,励起光をカットするフィルタとしてバイオ・メディカルセンサにも組み込まれて いる. そのため, 応用によりカラーフィルタへ要求される分光透過率は異なる. 例として, European broadcasting union (EBU)規格のテレビ向けカラーフィルタの分光透過スペク トルの例を図 5.1(a)に示す[77]. テレビ用やモニター用では厳しい要求特性を達成しなけれ ばならず、ピークの透過率80%以上、ピークの半値幅100 nm 程度、透過波長以外の波長 での透過率は 10%以下が求められる. また, カラーフィルタの色特性の指標として色再現 性がある. カラーテレビの方式の1つである National television system committee (NTSC)三原色の色度図における三角形の面積を 100%として、これに対する面積比で色再 現性は評価される.図 5.1(b)に各種カラーフィルタの色再現性を示す[8].テレビ向けカラ ーフィルタの色再現性は 72%と高いが、タブレット型ディスプレイでは 40%程度の面積が 求められている.ただし、色再現性はバックライトにも影響を受けるため、カラーフィル タの透過スペクトルのみでは一概に評価することはできない[78].以上より,表示素子だけ でも応用先により求められる要求レベルは異なる.また、センサ等への応用でも同様のこ とが言える.

表面プラズモン異常透過現象を発現する金属微細周期構造によるプラズモニックカラー フィルタは表示素子,撮像素子,センサ等への応用研究が進められている.しかし,得ら れる透過スペクトルは比較的ブロードであり,透過ピーク波長の透過率も最大 40%程度の ため [21],テレビ用の要求事項まで達成することはできていない.4 章で報告した表面プ ラズモン可変フィルタにおいても透過スペクトルがブロードなため透過ピークが重なり, 信号のクロストークの発生が予想される.よって,測定されている特性では,フィルタと して利用することは困難である.このため,応用分野を広げるためにもプラズモニックカ ラーフィルタ,表面プラズモン可変フィルタには波長選択性の向上が求められている.本 論文では透過スペクトルのピーク透過率,半値幅をフィルタの分光特性を決定する波長選 択性と定義している.



図 5.1 (a) EBU 規格のテレビ向けカラーフィルタの分光透過スペクトル [77], (b) 各種カラーフィルタの色再現性 [8].

5.2 積層金属微細構造による表面プラズモン異常透過現象

表面プラズモン異常透過現象を応用したプラズモニックカラーフィルタの波長選択性を 向上される方法として, T. Xu らは Metal-Insulator-Metal(MIM)構造の金属微細周期構 造を持つプラズモニックカラーフィルタを提案している[79]. 図 5.2(a)に MIM 構造を持つ プラズモニックカラーフィルタの概念図を示す. MIM 構造とは, 金属薄膜により誘電体が 挟まれた構造であり, T. Xu らは Al(40 nm)-ZnSe(100 nm)-Al(40 nm)の MIM 構 造を形成した.ガラス基板上に MIM 構造を EB 蒸着装置により各層を堆積させ,FIB によ りサブ波長格子状に加工した. 裏面より光を入射させ MIM 構造の周期に依存した特定波長 の光のみ上部に通過させている. 図 5.2(b)に周期 360 nm, 格子幅 252 nm の MIM 構造の 分散関係を示す. 青色と赤色の曲線はそれぞれ MIM 構造のシンメトリックモードとアンチ シンメトリックモードを表している.また、横軸に垂直な赤、緑、青の各色の破線は、各 周期により得られる回折光の分散曲線を示しており、表面プラズモンの分散曲線との交点 で位相が一致しエネルギーの授受が行われる.青に染められた領域は可視領域を示してお り、それぞれの周期で3原色が透過することが読み取れる. 図 5.2(c)は MIM 構造の周期の 違いによる透過スペクトルの理論値を示している.青色のスペクトルは周期230nm,緑色 は 270 nm, 赤色は 360 nm であり, RGB のカラーを透過させることが可能である. また, 透過率は 50~60%程度と高く,半値幅は 100 nm 程度となることが期待できる.これより, 単層の金属微細周期構造と比較し透過率は 20%以上向上したが、テレビ用の透過スペクト

ルと比較し透過率は劣る.しかし、同等の半値幅を得ることができ、カラーフィルタとし て応用する場合、色の混在を防ぐことが可能だと考えられる.また、MIM 構造によるプラ ズモニックカラーフィルタは、一章で述べた有機カラーフィルタと比較し有利な点を持ち、 さらに図 5.2(c)に示すように、TE 波を入射した際の透過率をほぼゼロにする偏光依存性を 持つため、偏光素子を必要としないカラーフィルタを構成することが可能である.厚さに おいても図 5.1(a)の有機カラーフィルタ(厚さ 2 µm)と比較し1桁程度薄くなるため薄膜 化が期待できる.図 5.2(d)に裏面より波長 650 nm の TM 偏光の光を入射した際の MIM 構 造断面の電磁界分布の様子を示した.MIM 構造の周期は 360 nm であり、赤色の波長の光

(波長 650 nm)を透過する.赤色の矢印は電場,カラーバーは磁界の強度を示している. MIM 構造下層の Al 層は選択的に回折光を表面プラズモンに結合するために使用され,上 層の Al 層は,表面プラズモンを伝搬光に結合する役目を持つ.これにより,入射光の直接 の透過を防ぎ,透過ピーク波長以外の光の透過率を大きく減少させている.また,図 5.2(d) より赤色の矢印が誘電体内でループしていることがわかる.これにより強い磁界,電界が 誘電体内に発生し,電界密度を増加させている.よって,単層の金属微細周期構造を用い たプラズモニックカラーフィルタと比較し,ピークの透過率が高く,半値幅を減少させて いると考えられる.これより,金属単層格子と同様に周期構造の違いにより表面プラズモ ンの励起波長が異なるため,MIM 構造をマルチカラーフィルタとして応用可能であり,表 面プラズモン異常透過現象の波長選択性を MIM 構造により向上可能であることが示され た.また,MgF などの異なる誘電材料を利用した MIM 構造も報告されており,他の波長 帯域へも応用可能である [80-88].

しかし、MIM 構造により波長選択性の向上したプラズモニックカラーフィルタにおいて も、3色以上の複数色のイメージングや表示素子において解像度を向上させることはできな い.このため,4 章で提案する表面プラズモン可変フィルタと MIM 構造を一体化すること で、分光特性を有する可変プラズモニックカラーフィルタへと応用することが可能だと考 えられる.しかし,提案された MIM 構造を持つ微細周期構造の多くは基板上に形成される ため設計時に周期構造が決定してしまい,励起波長を制御することはできない.このため 透過ピーク波長も固定される.構造製作後に MEMS アクチュエータによる周期構造変化を 与えるためには,MIM 構造を持つ中空の微細周期構造が求められる.これらの構造の実現 には,高いアスペクト比を持つ金属-誘電体-金属の積層ナノワイヤアレイを,周期構造を維 持した状態で基板からリリースする必要があり、製作技術が確立していない課題がある. 提案されている MIM 構造を持つサブ波長格子はアスペクト比が約 1:1 と高く,構造も 100 nm から 200 nm 以上と厚い. このため, 従来は FIB や EB 直接描画法によるパターニング 技術が利用されている.しかし、ナノサイズのビームによりエッチング又は描画するこれ らの方法はスループットの低い製作方法と言える.また,前述した通り,MIM 構造は複数 の金属、誘電体材料により形成することが可能であり、製作には汎用性の高いリフトオフ 技術が求められる.しかし、サブ波長構造を形成する EB レジストを用いたリフトオフ法で

は、厚いレジスト膜厚を得ることが困難なため、高さ130nm 程度の積層構造しか実現して いない[89].従って、スループットが高く、ハイアスペクトのサブ波長積層構造を製作する リフトオフ技術が求められる.



図 5.2 (a) MIM (Al-ZnSe-Al) 構造を利用したプラズモニックカラーフィルタの概念図と (b) 提案する MIM 構造の分散関係,青色と赤色の曲線はそれぞれ MIM 構造のシンメトリ ックモードとアンチシンメトリックモード,(c) 角周期を持つ MIM 構造を利用したプラズ モニックカラーフィルタの透過スペクトル,青色(周期 230 nm),緑色(270 nm),赤色 (360 nm),(d) 裏面より波長 650 nm の光を入射した際の MIM 構造の断面の電磁界分布, 赤色の矢印は電場,カラーバーは磁界の強度を示している [79].

5.3 ナノインプリント技術

現在,スループットの高い微細加工技術としてナノインプリント技術が注目されている [90-95].ナノインプリント技術とは,鋳型を非転写材料の樹脂に押し付け,ナノメートル オーダーで鋳型に形成されたパターンでも樹脂に転写する技術である[90].図 5.3(a)に示す ように,高アスペクト比を持つ溝のパターンでも転写することが可能であり[96,97],特に サブ波長構造を持つ回折格子などの光学素子との整合性が高く[98],鋳型によりパターンを 量産可能なためデバイス製作に高いスループットが得られる.また,リフトオフ用レジス トの代わりとしてナノインプリント樹脂を応用することも可能であり,既に周期構造も製 作されている[99-101].図 5.3(b)に示すように,ナノインプリントには大きく分け熱ナノイ ンプリントと UV ナノインプリントの 2 つの方式がある[102].熱ナノインプリントは,加 熱し軟化した樹脂にモールドを押し付け,その後冷やし樹脂が固まった後でモールドをは ずすことでパターンを転写する方式である.熱により硬度が変化する材料であれば樹脂材 料として使用することができる.一方,UV ナノインプリントは紫外線硬化樹脂を用い,樹 脂にモールドを押し付けた状態で UV を当て硬化させることでパターンを転写する.これ らの方法で製作したナノインプリント樹脂をリフトオフに用いる場合,樹脂の溝内の残膜 を完全に除去する必要がある.

本章では、ハイアスペクトナノインプリント樹脂を用いた残膜フリーのリフトオフプロ セスにより、200 nm 以上の厚さを持つ MIM 構造を製作し、さらに基板からリリースする ことで中空 MIM ナノワイヤアレイを提案する.リフトオフレジストとなるナノインプリン ト樹脂には、モールドを部分的に遮光することでエリアごとに樹脂の硬化条件を変更する ことが可能な紫外線硬化型ナノインプリント樹脂を用いることとする.しかし、ナノイン プリント樹脂の流動性を増加させるため、熱ナノインプリントと同様に加熱しながら転写 を行う.これらにより、溝部分に残膜の無いリフトオフレジストとして使用可能な樹脂パ ターンを形成する.リフトオフを用いた製作技術を確立することで様々な金属、誘電体で MIM 構造を形成することが可能となり、可視光以外の波長帯域への応用も期待できる.



図 5.3 (a) 樹脂の高さ 6: 樹脂の幅 1 のハイアスペクトナノインプリント (熱ナノインプ リント) [96], (b)熱ナノインプリントと UV ナノインプリントの製作方法の違い[101].

5.4 中空 MIM ナノワイヤアレイ

図 5.4 に中空 MIM ナノワイヤアレイの概念図を示す. MIM 構造を持つナノワイヤアレ イを基板貫通孔状に形成し、裏面より光を入射することで上面に周期構造に依存した特定 の波長の光のみを透過させる. 基板から MIM ナノワイヤをリリースする際, ワイヤ同士の 張り付きを防ぐため,それぞれのワイヤ長は 10 μm とした.図 5.5 に中空 MIM ナノワイ ヤアレイの透過スペクトルの理論値を示す.理論計算は FDTD 法を用いて行った.MEMS アクチュエータにより周期を均一に拡張すると仮定し, ワイヤ幅は 250 nm 一定とし周期の みを 500 nm, 550 nm, 600 nm と設定した際の透過スペクトルを求めた.TM 偏光の光を 裏面より入射している.本研究で製作する MIM 構造は比較的に安価で,EB 蒸着装置によ り順に成膜可能な Al-SiO₂-Al で実現することとした. それぞれの膜厚は Al (50 nm)-SiO₂ (150 nm)·Al (50 nm)の合計高さ 250 nm とし設計した. 図 5.5 より, FDTD により算出さ れた透過ピークの波長は、周期 500 nm で 584 nm,周期 550 nm で 612 nm,周期 600 nm で 652 nm であった. 従って, 中空 MIM ナノワイヤアレイの周期を 100 nm 拡張すること で 68 nm の透過ピークシフトが得られる可能性があることを示した. また, 透過ピーク波 長の透過率は約 80%,周期 600 nm では透過率 85%,半値幅は 63 nm と算出された.以上 より、MIM 構造を用いることで、中空 Al ナノワイヤを用いたフィルタと比較し透過率は 約 20%向上,半値幅も 100 nm 以下となり,中空金属微細周期構造を有するプラズモニッ クカラーフィルタの波長選択性の向上が可能である.また,第3章で示した中空Alナノワ イヤアレイの透過スペクトルの理論値に現れていた長波長側のリークも減少していること が分かる.これは,誘電体により格子の高さが変わり,共鳴する距離が変化したことが主 な要因だと予想している.

図 5.6 に提案する中空 MIM ナノワイヤに光を入射した際の MIM 構造断面の電磁界分布 の様子を FDTD により算出した結果を示す. 図 5.6 は周期 500 nm, ワイヤ幅 250 nm の MIM ナノワイヤの断面を示しており, 裏面より TM 偏光の光(波長 580 nm)を入射した 際の磁界分布を図 5.6(a)に, 電場を図 5.7(b)に示している. 図 5.2(d)の T. Xu らの MIM 構 造の電磁界分布と比較し, 同じ電磁界分布を示していることが分かる. SiO₂ 層の中央に磁 界の強度が高い領域があり, その周囲をループするように電場が形成されている. これよ り,提案する MIM 構造の中空ナノワイヤにおいても表面プラズモン異常透過現象が強めら れており,得られる透過ピークは MIM 構造の金属微細周期構造に起因していると予想でき る.

本研究では、中空ナノワイヤアレイを用いたプラズモニックカラーフィルタの波長選択 性向上だけでなく、ナノインプリント樹脂を用いた MIM 構造のリフトオフ、リリース技術 の確立も目的としている.そのため実際の製作では、周期 1000 nm 以下の 1000 nm, 900 nm, 800 nm, 600 nm, 550 nm, 500 nm の各周期を持つ MIM ナノワイヤアレイを設計した. またそれぞれのワイヤ幅は周期の半分で設計した.既に報告された MIM 構造による表面プ ラズモン異常透過現象を応用した波長選択フィルタは, MIM 構造の厚さは約 100~200 nm 以上である. このため, これらの構造をリフトオフプロセスにより安定的に製作するため には, リフトオフ用ナノインプリント樹脂に, 700 nm 以上の垂直な段差が形成されている 必要がある. よって, ナノインプリントに用いるモールドに形成するナノワイヤパターン の溝の深さは 800 nm とし製作する.



図 5.4 提案する各周期の中空 MIM 構造を持つナノワイヤアレイの概念図. MIM ナノワイ ヤは Al (50 nm)-SiO₂(150 nm)-Al(50 nm)の積層構造により構成される.



図 5.5 中空 MIM ナノワイヤアレイを用いたプラズモニックカラーフィルタの透過スペク トルの理論値. ワイヤ幅 250 nm 一定の MIM ナノワイヤは Al(50 nm)-SiO₂(150 nm)-Al(50 nm)の積層構造とし,周期のみ 500 nm, 550 nm, 600 nm と設定している. TM 偏光された 光を裏面より入射し上面への透過率を算出している.



図 5.6 FDTD により算出された中空 MIM ナノワイヤに光を入射した際の MIM 構造断面 の電磁界分布. 周期 500 nm, ワイヤ幅 250 nm の MIM ナノワイヤに裏面より TM 偏光の 光(波長 580 nm)を入射した際の(a)磁界分布と(b)電場(ベクトル). MIM ナノワイヤの 断面のみを示している.

5.5 中空 MIM ナノワイヤアレイ製作

図 5.7 に提案する中空 MIM 構造を持つナノワイヤアレイの製作プロセス断面図を示す.

- (a). ガラス基板を硫酸過水により洗浄し,表面の有機物を除去する.その後,電子線レジ スト ZEP520A-7 をスピンコートし,電子線直接描画法によりナノワイヤパターンを描 画する.
- (b). EB 蒸着装置により Al を 100 nm 蒸着し,電子線レジストの剥離液である ZDMAC を 用い EB レジストと共に不要な Al を除去する.これにより,ナノワイヤのインバース パターンの Al レイヤーが形成される.
- (c). Al レイヤーをエッチングマスクとして、ICP-RIE を用いガラス基板の異方性エッチン グを行う. エッチングガスには CF4 を用いる. このエッチング深さがナノワイヤアレ イの高さを決めるため、段差が 800 nm になるまでエッチングを行う. 詳細なエッチン グ条件は付録 C に示す.
- (d). ナノインプリントを行う際,樹脂が鋳型より離形しやすくするため,離型剤を鋳型に 定着される必要がある.オプツール 1000-TH (Daicel Corporation) に鋳型を浸し, その後,24時間乾燥させることで,鋳型表面に離型剤を定着させる.
- (e). UV 硬化型ナノインプリント樹脂として PAK-01 (東洋合成工業株式会社)を鋳型に塗

布する.

- (f). ここで一般的なナノインプリント法では、転写する基板に樹脂を塗布する.しかし、 本製作では、ナノインプリント樹脂を用いリフトオフを行うが、ナノインプリントは 構造部に樹脂の残膜が残りやすい.このため微細構造のリフトオフは困難であった. ここで本製作では、離型剤を定着させた鋳型側に樹脂をスピンコートした後、鋳型を 基板に転写する方法を微細構造の製作に応用する.離型剤が定着した鋳型は撥水性で あり、表面の余分な樹脂はスピンコートにより除去されるため、鋳型の溝部分には樹 脂が浸透し、溝以外の箇所の樹脂はほぼ確認できなくなる.
- (g). 鋳型に塗布された樹脂を厚さ 280 µm のシリコン基板に転写する. その際, 100 ℃の 温度を掛け,さらに 37.7 Nの圧力を加える.温度を掛けることで樹脂の流動性が増し, 圧力を掛けることで余分な樹脂が溝の中に押し込まれる. その後, UV を 50 sec 照射 し樹脂を固める. この際, エッチングマスクとして利用した Al レイヤーが遮光幕の代 わりをし,余分な樹脂が固まり残膜として残ることを防いでいる.
- (h). シリコン基板上に転写されたナノインプリント樹脂はリフトオフのための犠牲層として使われる.しかし、MIM ナノワイヤのギャップとなる箇所には樹脂の残膜が残っており、これらを除去するため O2 プラズマにより 200 sec のアッシングを行う.
- (i). EB 蒸着装置により Al (50 nm) -SiO₂ (150 nm) -Al (50 nm) を順に蒸着する.
- (j). UV-O₃ アッシングにより樹脂と金属の隙間より、シリコン基板と樹脂の結合を切り、 その後、アセトン溶液中で超音波洗浄を行うことでリフトオフ用ナノインプリント樹 脂を基板から剥離する.これにより、200 nm 以上の厚さを持つ MIM ナノワイヤアレ イがシリコン基板上に形成される.
- (k). 裏面より Deep-RIE を用いシリコン基板を 255 µm 垂直にハーフエッチングする.
- 最後に、XeF2ドライエッチングにより、残ったシリコン基板をエッチングする.プラズマフリーの状態で MIM ナノワイヤを基板よりリリースすることで、周期構造が維持された中空 MIM ナノワイヤアレイを形成する.



図 5.7 中空 MIM 構造を持つナノワイヤアレイの製作プロセス断面図

5.6 中空 MIM ナノワイヤアレイの形状評価

図 5.8 にナノインプリント樹脂をシリコン基板に転写し、O₂プラズマにより残膜除去を 行った後の断面 SEM 画像を示す.図 5.8 より、シリコン基板上に 500 nm から 1000 nm の各周期のナノインプリント樹脂パターンが形成さている.また、ナノインプリント樹脂 の溝部分に樹脂の残膜が見られない.これより、離型剤定着済み鋳型への樹脂のスピンコ ートと O₂プラズマによる残膜除去工程により、残膜フリーのリフトオフ用ナノインプリン ト樹脂の転写に成功したと言える.

図 5.9 にナノインプリント樹脂の周期に対する樹脂の高さとテーパー角度を測長 SEM に より実測した結果を示す.図 5.9 より,転写されたリフトオフ用ナノインプリント樹脂の持 つ高さは, 設計 800 nm に対して±50 nm 以内の差で形成されいる.また, リフトオフ用 ナノインプリント樹脂のテーパー角は80°以上と測定された.ガラス鋳型の溝にも同等の テーパー角度が測長 SEM により確認されており, ナノインプリント樹脂のテーパー角度は 鋳型形状に起因していると言える.これらより,ナノインプリント樹脂に高い垂直性を与 えることに成功した. この高さとテーパー角を持つリフトオフ用ナノインプリント樹脂で あれば、金属・誘電体・金属を250 nm 蒸着した際の段切れも容易だと予想することができる. ここで、ナノインプリント樹脂にはテーパーが付いているため樹脂の幅を半値幅と定義す ると,周期 500 nm のナノインプリント樹脂は高さ 770 nm,半値幅 130 nm となりアスペ クト比は1:6と実測された.樹脂の幅の設計値は250 nm であったが,約半分まで小さく なった主な要因として O2 プラズマによる残膜除去が挙げられる. O2 プラズマによる残膜除 去は等方性エッチングで行われており、ナノインプリント樹脂が全体的に削れ、樹脂の幅 が小さくなったと予想できる.このため,設計値通りの樹脂を実現するためには, O2 プラ ズマによる残膜除去のエッチング時間の最適化または樹脂の幅の設計余裕を検討する必要 がある.

図 5.9 より, ナノインプリント樹脂の周期が 550 nm 以下では, 周期が減少することで樹 脂の高さも減少する傾向が見られた. 周期 600 nm では樹脂の高さが 850 nm であったが, 周期 500 nm では 770 nm まで減少した. この要因として鋳型の溝を形成する RIE のエッ チングレートに差がある可能性を考えた. RIE を用いたドライエッチングにおいて, エッ チング面積の開口率やパターンの違いによりエッチングレートは変わる[103]. 本製作では, ナノワイヤパターンが形成されているのは鋳型ウェハの一部のため, 周期の変化に対して エッチング面積開口率の大きい変動はない. しかし, ギャップの増加により溝がナノオー ダーのためラジカルの流入量が減り, 溝内部でのラジカルの密度も減少したことでエッチ ングレートが減少したと予想している.

以上により、ナノインプリント樹脂を用いることで、ハイアスペクトの微細周期構造を リフトオフにより実現可能な見通しが立ったと言える.既に提案されている MIM 積層格子 は 180 nm 程度の高さを持つが、提案するナノインプリント樹脂では 260 nm 程度のサブ波



図 5.8 ナノインプリント樹脂をシリコン基板に転写し、O2プラズマにより残膜除去を行った後の各ナノワイヤ周期の断面 SEM 画像.



図 5.9 ナノインプリント樹脂の周期に対するナノインプリント樹脂の高さとテーパー角 度の実測値.

図 5.10 にシリコン基板上に MIM 構造を形成した後の断面 SEM 写真を示す.図 5.10(a)-(c)は2次電子像であり,(d)は反射電子(Backscattered electron: BE)像である. 反射電子像による観察は、照射した電子が試料表面で反射し、その電子を再び検出する方 式である. 試料からの反射電子の放出は試料を構成する物質(平均原子番号)に依存し, 原子番号が大きいほど放出量は多くなる.したがって,試料表面に組成の違いがあれば, それぞれの平均原子番号に依存したコントラストを得ることが可能である[104].よって、 反射電子での観察により組成の違いを判断することができる.図 5.10(d)より、ナノワイヤ 断面に薄膜が3層重なっており,下層のAl膜厚は60nm,中央のSiO2層の膜厚は130nm, 上層の Al 膜厚は 60 nm であった. これらは設計値と数 nm の膜厚差であり,図 3.26 の格 子高さ依存性からも膜厚の数 10 nm 以上の差でなければ励起波長に変化が現れていないこ とから、光学的に影響は出ないと考えられる. さらに、図 5.6(d)の反射電子像より、MIM 構造の上層,下層と中央層にコントラストの差があることが分かる.ここからも Al-SiO₂-Al の MIM 構造が設計値通りの膜厚で形成されていることが理解できる. しかし, 図 5.10(d) より、周期 600 nm、ワイヤ幅 300 nm の MIM 構造各層の幅を実測すると、下層の Al は 290 nm, SiO₂層は 350 nm, 上層の Al は 200 nm と丸みを帯びた形状をしていることが分 かる.特に,上層の Al がワイヤの中央部にしか蒸着されていない.この考察は後節で述べ る.



図 5.10 シリコン基板上に製作した MIM 構造(Al-SiO₂-Al)を持つナノワイヤアレイの断 面図, (a)周期 600 nm, (b)周期 800 nm, (c)周期 1000 nm の 2 次電子像, (d)周期 600 nm の反射電子像.



図 5.11 (a) 中空 MIM ナノワイヤアレイの SEM 写真, (b) 中空 MIM ナノワイヤアレイを 斜めより拡大した SEM 写真

図 5.11 に基板よりリリースした中空 MIM ナノワイヤアレイの SEM 写真を示す.図 5.7 に示された中空 MIM ナノワイヤアレイは周期 1000 nm,ワイヤ幅 500 nm,ナノワイヤ長 は 10 µm で設計,製作されている.フィルタサイズは 10 × 10 µm²であり,周囲はレジ ストで支えられている. MIM 構造のナノワイヤアレイは XeF₂ドライエッチングによりリ リースされ,周期構造の乱れは確認されなかった.また,図 5.10(a)よりリリース後のナノ ワイヤの反り等も見られず,残留応力によるナノワイヤ形状への影響はないと考えられる. さらに,斜めより中空 MIM ナノワイヤアレイを拡大した SEM 写真を図 5.10(b)に示す. ナノワイヤが 3 層重なっているように見ることができ,Al-SiO₂-Al の MIM 構造となった状 態でのナノワイヤアレイのリリースに成功したと言える.

以上より、ナノインプリントを用いた残膜フリーのリフトオフプロセスにより、200 nm 以上の厚さを持つハイアスペクトの MIM 構造の製作技術を実証し、さらに周期構造を維持 した状態での中空 MIM ナノワイヤアレイを実現した.また、積層構造の各層の厚さは設計 値とほぼ等しく実現した.提案する中空積層構造技術は MIM 構造のアクティブ化を可能に すると共に、光 MEMS デバイスの製作において汎用性とスループットの高さを与える技術 と言える.また、支持体と一体化することで長距離の中空積層ナノワイヤアレイを周期を 維持した状態で形成することも可能である.しかし、製作された MIM 構造の断面は丸みを 帯びた形状をしており、光学特性に影響を与えると考えられる.

5.7 中空 MIM ナノワイヤアレイの光学特性

製作した中空 MIM ナノワイヤアレイの透過スペクトルを測定した.光学測定系は3章, 4章と同じである.図 5.12(a)に製作した周期 600 nm の中空 MIM ナノワイヤアレイの透過 スペクトルの実測値と理論値を比較したグラフを示す.透過光の測定では,TM 偏向の光を 裏面より入射した.図 5.12(b)に透過スペクトルの理論値を算出する際に用いた中空 MIM ナノワイヤの断面構造図を示す.SEM により実測した MIM 構造の各層の膜厚,ワイヤ幅 を設定している.図 5.12(a)より,実測した透過スペクトルの透過ピーク波長は 672 nm, 透過率は 92%であり,理論値とほぼ一致していることが分かる.これより,得られた透過 ピークは MIM 構造により表面プラズモンに起因していると予想できる.しかし,得られた 透過ピークの半値幅は,理論値と比較し実測不可能な程広がっている.この要因として, ナノワイヤが丸みを帯びていることが考えられる.表面プラズモン異常透過現象において, 金属微細周期構造の角が取れ丸みを帯びた形状をしていると,励起波長の透過ピークが平 坦に近くなることが報告されている[5].よって,この構造を波長選択フィルタとして応用 した場合,波長選択性が低く信号の混在を招くことになる可能性がある.

MIM ナノワイヤの断面形状が丸みを帯びた要因について考察する.図 5.10 より,リフト オフ後にシリコン基板上に形成された MIM 構造のナノワイヤが丸みを帯びた形状をして いることが読み取れる. EB 蒸着装置による Al-SiO₂-Al の蒸着時,理想では垂直方向のみ から堆積されるが,角度を持って堆積される蒸着物もある.このため,ナノインプリント 樹脂の側面にも蒸着され,蒸着物が底面に到達し難くなり堆積される蒸着物の量が徐々に 減っていく.このため,ナノワイヤの上部は丸みを帯びた形状になったと考えられる.こ のため,MIM 構造の垂直性を得るためには,ナノインプリント樹脂の垂直性向上や,樹脂 の高さの最適化,蒸着中の真空度向上等が必要だと考えられる.



図 5.12 (a) 周期 600 nm を持つ中空 MIM ナノワイヤアレイより測定した透過スペクトル と理論値の比較. TM 偏向の光を裏面より入射した際の透過スペクトルを示している. (b) 理 論値を算出する際の中空 MIM ナノワイヤアレイ構造図, SEM により実測した寸法により 透過スペクトルの理論値を FDTD により算出している.

5.8 本章のまとめ

本章では、ナノインプリント樹脂を用いたリフトオフ技術により MIM 構造を形成し、基 板からリリースすることで中空 MIM ナノワイヤアレイを実現した.金属・誘電体・金属の積 層構造である MIM 構造により波長選択性の向上が期待できるが、100 nm 以上の高さを持 っため、EB レジストによるリフトオフ法での製作は困難である.また、MIM 構造は基板 に固定されているため構造製作後に透過特性を変化させることができず、複数色の表示や 撮像素子に応用する場合、空間分解能を犠牲にしフィルタをドットマトリックス化する必 要がある.このため、ハイアスペクトナノインプリント樹脂を用いたリフトオフにより中 空 MIM ナノワイヤアレイを形成し、高い波長選択性を有する中空可視域フィルタを実現す る.FDTD 法を用い設計した Al (50 nm)-SiO₂ (150 nm)-50 nm (50 nm)の MIM 構造からの 透過スペクトルの理論値を算出し、透過率 80%、半値幅 100 nm 以下の高い波長選択性を 有する中空プラズモニックカラーフィルタを実現可能であることを示した.製作では、ガ ラス鋳型を用いたナノインプリントにより最大 1:6 のアスペクト比を持つリフトオフ用ナ ノインプリント樹脂の形成に成功した.その後、Al-SiO₂-Al を順に成膜後、XeF₂エッチン グにより基板からリリースすることで中空 MIM ナノワイヤアレイの形成に成功した.提案 した製作技術は汎用性、スループットの高いナノインプリント、リフトオフ法を用いてお り,他の材料による MIM 構造にも適用可能である.製作した中空 MIM ナノワイヤアレイ からの透過スペクトルを測定し,理論値と等しい波長帯域でのピークと 92%の高透過率を 実現した.しかし,半値幅は実測不可能な程に広くなった.この要因として,MIM ナノワ イヤの断面形状の角が取れ丸みを帯びた形状となり,共鳴する距離が変化したことでリー クが増えたと予想している.よって,断面形状の垂直性を向上させるためには,ナノイン プリント樹脂の垂直性向上や,樹脂の高さの最適化などの対策が必要である.

垂直性が向上した中空 MIM ナノワイヤアレイと MEMS アクチュエータを一体化するこ とで、高い波長選択性を有する可視域の波長可変フィルタが実現する.これは、1素子で複 数の波長帯域を周期に依存し選択的に透過させる機能を持ち、1×1 µm²以下の微小領域の カラースペクトルを得ることも可能になると予想される.この実現によりバイオ・メディ カル分野に新たな知見を与えることが期待できる.また、複数の透過特性を必要とする応 用において、透過特性と空間分解能のトレードオフ関係を解決する手法になると期待でき る.

第6章 結論

6.1 総括

本論文では中空金属微細周期構造と静電 MEMS アクチュエータを一体化することで,表 面プラズモン異常透過現象の励起波長の連続可変制御技術について述べた.表面プラズモ ン異常透過現象は,既に次世代の波長選択フィルタ,高精度センシングデバイスへの応用 研究が進められている.しかし,光透過特性は周期構造の設計段階で決定されてしまい可 変することができず,受動素子としての機能しか得ることができない課題があった.この ため,複数色の表示,撮像素子に応用する場合,解像度を犠牲にしフィルタを並べる必要 があった.ここで,構造製作後でも任意に周期構造を制御することで能動素子としての応 用可能性が生まれる.ここで,微細周期構造に変化を与える手法として半導体集積回路製 作技術を応用した MEMS アクチュエータが期待できる.従って,静電 MEMS アクチュエ ータにより表面プラズモン異常透過現象の励起波長を連続可変する技術の確立を本研究の 目的とした.

第2章では、サブ波長格子と一体化した MEMS 平行平板静電アクチュエータを新規に提案し、周期構造の電圧制御技術を検討した結果を述べた.提案した構造ではサブ波長のブ リッジ1本が可動格子のため可動部の質量が小さく、サブ波長格子間ギャップにかかる静 電引力により周期構造を制御するため、駆動電圧と応答速度という MEMS アクチュエータ においてトレードオフ関係にあった2つを同時に達成する可能性を見出した.さらに、GND 電位を与えた可動格子2本の間に駆動電位を与えた静止格子を配置した GVG タイプの平行 平板静電アクチュエータを新たに提案し、静電引力のクロストークが生じないため3.3 Vで 動作限界まで可動格子が変位する低電圧化に成功した.しかし、平行平板静電アクチュエ ータをサブ波長格子に見立てた構造では、弾性変形領域であるサスペンション部とフィル タ部で異なる格子幅を持つため、1/3 ルールよりも小さい変位量(初期ギャップの1/9~1/12) で格子同士が張り付くプルイン現象が発生してしまうことが分かった.これより、平行平 板静電アクチュエータによる周期構造制御は、通信や表示装置に応用する低消費電力の光 スイッチング制御技術として応用可能であることを示した.しかし、表面プラズモン異常 透過の励起波長は周期に比例するが、平行平板静電アクチュエータでは周期の均一な拡張 を得ることはできない課題があった.

表面プラズモン励起波長を制御するためには,金属微細周期構造の製作後に構造変化を 与える必要がある.第3章では中空金属微細周期構造である中空 Al ナノワイヤアレイを実 現し,表面プラズモン異常透過現象の励起波長を観測した.また,中空 Al ナノワイヤアレ イの小型化やデューティサイクルによる励起波長への影響,中空 Al ナノワイヤアレイの偏 光依存性を調査した.ボッシュプロセスによる垂直シリコン基板エッチングと,プラズマ

フリーの XeF2 ガスによるドライエッチングの2段階基板貫通孔形成法を用いたことで,中 空ワイヤ同士が張り付くスティクション現象の無い中空 Al ナノワイヤアレイの形成に成功 した. ワイヤ幅を 250 nm 一定, 周期 400 nm から 600 nm の Al ナノワイヤアレイをそれ ぞれ製作し、周期に対して励起波長が比例関係になることを確認した.製作した中空 Al ナ ノワイヤアレイにおいて、フィルタ面積に対する励起波長を実測し、最小フィルタ面積は5 ×5 μm²まで励起波長に変化が見られないことを確認した.この結果は、MEMS アクチュ エータによる周期制御を行う際,可視領域全てを可変帯域とするためには1um 程度の可動 範囲を持つ静電櫛歯アクチュエータが必要であることを示している. さらに, 中空 Al ナノ ワイヤアレイの偏光依存性を実測し、無偏光の光でも表面プラズモンの励起波長が得られ、 偏光素子の必要ない波長選択フィルタとしての応用の可能性を示唆した.しかし,実現し た中空 Al ナノワイヤアレイは,MEMS アクチュエータによる周期拡張と同時にワイヤの 幅や高さに変化を与えることは困難であり、デューティサイクル(ワイヤ幅/周期)が減 少することになる.デューティサイクルの減少により、ワイヤ間のギャップを抜ける伝搬 光が増加し,励起波長とその他の波長の透過率差である波長選択性は減少することが確認 された. このため, 中空 Al ナノワイヤアレイを波長選択フィルタとして応用する際, 波長 選択性の悪化は信号の混在を招くことになり、ワイヤ幅や高さを任意に制御する技術との 一体化やフィルタ構造の改善が必要だと考えられる. これらの結果より, 中空金属微細周 期構造と静電 MEMS アクチュエータの一体化により, 表面プラズモン励起波長の連続可変 制御技術を実現する見通しが立ったと言える.

第4章では、中空Alサブ波長格子と静電櫛歯アクチュエータを一体化した表面プラズモン可変フィルタを新たに提案し、表面プラズモン励起波長の連続可変制御技術を検討した結果について述べた.初期周期 500 nm の中空Alサブ波長格子と接続された静電櫛歯アクチュエータに、0Vから60Vまでの駆動電圧を印加すると、励起波長の542 nmから668 nmへの連続的なシフトを観測した.これらの電圧・変位特性は設計値より約 1/2 倍程度低電圧化しており、微小なAlバネパターンへのAl 蒸着量が少なくAlバネが薄くなったことが主な要因である.以上より、静電櫛歯アクチュエータを用い表面プラズモン異常透過の励起波長の連続可変制御技術の確立に成功した.特に可視領域で120 nm以上の可変帯域を実現した.

第5章では、プラズモニックカラーフィルタの波長選択性を向上させる金属・誘電体・金属 (MIM)構造を基板からリリースした中空 MIM ナノワイヤアレイの製作技術の確立した.

100 nm 以上の高さを有する MIM 構造の製作では, EB レジストを用いたリフトオフでは 高さが足りず製作が困難である.このため,汎用性とスループットを持ったハイアスペク トナノインプリント樹脂を用いたナノインプリント法により MIM 構造を製作した.ナノイ ンプリント樹脂は 1:6 のハイアスペクトを実現し,周期 600 nm の MIM ナノワイヤアレイ の製作に成功した.さらに XeF2 エッチングにより周期構造を維持した状態でのリリースに 成功し中空 MIM ナノワイヤアレイを実現した.製作した中空 MIM ナノワイヤアレイか らの透過率は単層 Al ナノワイヤアレイと比較し 30%程度向上したが,半値幅は測定不能な 程に広がった.これは, MIM ナノワイヤ断面の形状が丸みを帯びた形状をしているため, 半値幅が増加したと予想できる.対策としてナノインプリント樹脂の垂直性向上や,樹脂 の高さの最適化などが必要である.

垂直性が向上した中空 MIM ナノワイヤアレイと MEMS アクチュエータを一体化するこ とで、高い波長選択性を有する可変プラズモニックカラーフィルタへと応用する見通しが 立ったと言える.これは、1 素子で複数の波長帯域を周期に依存し選択的に透過させる機能 を持ち、1×1 µm²以下の微小領域のカラースペクトルを得ることも可能になると予想され る.これらの実現によりバイオ・メディカル分野に新たな知見を与えることが期待できる. また、表示素子への応用でも高解像度の可変フィルタが有機カラーフィルタと比較し 1 桁 程度薄く作製することが可能になる.

構造,誘電率変化による表面プラズモン異常透過現象の制御では光スイッチング等への 応用しか期待できなかった.さらに,同様の構造でもシリコンサブ波長格子と一体化して いるMEMSアクチュエータでは可視領域に連続可変制御を与えることはできていなかった. 本論文で実現した表面プラズモン励起波長の連続可変制御技術は,

●産業面では、表面プラズモン異常透過現象を利用する素子において、設計時に任意に決 まっていた光学特性、電界増強特性に再調整機能を付加することが可能な技術であると言 える.また、プラズモニックフィルタにおいて光学素子の小型、小面積化につながる可能 性を持っている.表面プラズモン可変フィルタと中空 MIM 構造を一体化するなどし透過率、 半値幅等の波長選択性を向上させた表面プラズモン可変フィルタの場合、可視域の可変フ ィルタとして応用可能であると考えられる.例えば、液晶素子に利用されるカラーフィル タと光学特性を比較すると、透過率は同等程度、半値幅は同等かそれ以下を実現できる見 通しが立っており、透過特性と空間分解能のトレードオフ関係を解決する手法になると予 想できる.

●学術面においては、表面プラズモン異常透過現象に能動素子として応用する可能性を示 した技術と言える. さらに、可変プラズモニックカラーフィルタとして応用することで、 500×500 nm²程度の領域からの光のスペクトルを測定することができ、微小領域から色と いう情報を測定する新技術につながる可能性を持つ. また、提案する表面プラズモン可変 フィルタの製作技術は汎用性が高いためAuやAgなどの他の金属材料にも応用可能であり、 使用する金属により紫外、可視、近赤外のそれぞれの帯域に表面プラズモン異常透過の連 続波長可変制御を与えることが可能だと考えられる. これより、提案する表面プラズモン 励起波長の連続可変制御技術は表示装置や通信などの広範囲への応用が期待できる.

6.2 今後の展望

最後に、今後の研究の展開について述べる.本研究では、MEMS 技術を用い表面プラズ モンの励起波長を連続に可変する制御技術を確立した.さらに、波長可変フィルタへの応 用に向け波長選択性、解像度の向上、薄膜化を同時に達成する中空 MIM ナノワイヤアレイ の実現可能性を示した.

●格子垂直性向上

ナノインプリント樹脂を用いたリフトオフでは、金属微細周期構造断面に垂直性を与え ることができず、透過ピークの半値幅は測定不能な程広くなった.この課題を解決するた め、半値幅向上に向けた断面形状の垂直性向上に取り組む必要がある.この方法として、 ナノインプリント樹脂の垂直性向上や、樹脂の高さの最適化が考えられる.リフトオフに 必要な樹脂の高さは蒸着膜の3倍以上であり、それ以下では歩留まりの低下につながる恐 れがある.しかし、ナノインプリント樹脂が高すぎても、樹脂側面への蒸着により、蒸着 物の侵入経路が徐々に塞がり、断面形状は丸みを帯びると考えられる.このため、格子垂 直性向上のためには、ナノインプリント樹脂形状の最適化が求められる.

●汎用性

提案した製作技術は汎用性の高いリフトオフ法を用い金属(・誘電体・金属) 微細周期構造 を製作している.表面プラズモンは Al だけでなく Ag や Au でも空気界面に励起されるた め,他の波長帯域への応用の可能性を持っている.従って,提案した表面プラズモン可変 フィルタの格子部分のみを他の金属に置き換えることで,様々な帯域で励起波長の連続制 御を与えることが可能であると言える.今後,汎用性の高さを示し新たな応用分野の開拓 を行う必要がある.

●低電圧化

提案した表面プラズモン可変フィルタの駆動電圧は 60 V であり、制御回路と一体化しシ ステム化を考慮した際、高耐圧 CMOS が必要となるが、製作工程が複雑化する課題が生じ ることとなる.本研究で製作した静電櫛歯アクチュエータは厚さが 100 nm と薄膜であり、 大きい容量を得ることができないため駆動電圧が増加していた.よって、低電圧化を図る ため、表面プラズモンを励起する金属格子部は薄膜のまま、アクチュエータ部のみを厚く する.これにより、アクチュエータ部の厚みの増加に比例し静電引力は増加するため駆動 電圧は減少する.4章で提案した表面プラズモン可変フィルタを駆動している静電櫛歯アク チュエータは 100 nm の厚みを持つ.このため、アクチュエータ部のみ 1 µm の厚みで構成 することで、可動電極の駆動範囲として 500 nm を得るために必要な駆動電圧は設計値では 105 V であったが、約 33V まで低下することになる.また、アクチュエータ部の厚みを 10 倍にすることで、同等の静電引力を与える場合、櫛歯部の面積 W を 1/10 倍にすることがで き、小面積化を図ることも可能であると言える.これより、アクチュエータの最適化によ り小面積化と駆動電圧を減少させることが可能だと考えられる.さらに、低電圧化された MEMS アクチュエータと中空 MIM ナノワイヤアレイを一体化することで、フィルタ特性 を持つ可変プラズモニックフィルタを実現する.

謝辞

本研究を遂行するにあたり懇切丁寧なご指導,ご助言,また,研究の進め方や研究者と してのものの考え方など様々な事項を賜りました豊橋技術科学大学教授 澤田 和明先生, 講師 高橋 一浩先生に深く感謝いたします.

本研究を遂行するにあたり,研究を行う機会と討論の場における大変有益なご助言を賜 りました豊橋技術科学大学教授 石田 誠先生,准教授 河野 剛士先生,准教授 村上 裕 二先生,助教 秋田 一平先生,助教 岩田 達哉先生に深く感謝いたします.

本研究を遂行するにあたり,課題解決のための様々なご助言を賜りましたリーディング 大学院教育推進機構 特任教授 石井 仁先生に深く感謝いたします.

本研究はもちろん,実験における有益なご指導,ご助言を賜りました豊橋技術科学大学 特命技術職員 足木 光昭先生,研究員 高瀬 博行先生,技術専門職員 飛沢 健先生, 准教授 岡田 浩先生,准教授 関口 寛人先生,エレクトロニクス先端融合研究所 助教 赤井 大輔先生に深く感謝いたします.

本研究を遂行するにあたり、大変有益なご助言を賜り、また、快く測定機器を貸して頂 いた豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 教授 福田 光男先生をはじめ福田研究室 の皆様、快くナノインプリント装置を貸して頂き大変有益な助言を賜りました名古屋大学 准教授 伊藤 伸太郎先生を始め福澤研究室の皆様に心から感謝いたします.

本研究を遂行するにあたり,光学についての助言を賜りました豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学専攻 博士3年 福田研究室 福原 誠史氏に心から感謝いたします.

研究室での生活を支えていただき、ときに厳しいお言葉を賜りました澤田研究室秘書の 豊田 留美子さん,石田研究室秘書の門井 久美さん,白井 浩子さんに深く感謝いたし ます.

本研究を進めるにあたり,協力し合い,支えとなっていただいた宮尾 肇氏,大山 泰 生氏,石川 和樹氏,平尾 直也氏,大橋 亮太氏,小澤 遼氏,西本 淳平氏,豊橋技 術科学大学 修士課程2年 桝屋 善光氏,修士課程1年 熊谷 隼人氏,石田 隼斗氏, 学部4年 満留 将人氏に心から感謝いたします.

学生生活において,共に切磋琢磨し,時に厳しい意見を交わし,夜遅くまで共に過ごし た同学年の皆様に心から感謝いたします。

本研究について,様々な視点からのご助言,有益な議論を交わした集積電子システムコ ースの諸先生方,学生諸氏にこの場を借りて深く感謝いたします.

本研究について、国際学会の参加にあたり、多大な援助をいただいた豊橋技術科学大学 テーラーメイド・バトンゾーン教育プログラムに感謝いたします.また、日本学術振興会 より特別研究員奨励費として多大な援助をいただき研究を遂行することができたことに感 謝いたします. 最後に本学への勉学の理解と援助をして頂いた両親,祖父,祖母にこの場を借りて深く 感謝いたします.

 2016年2月

 本間 浩章

参考文献

- [1] 永島圭介, "表面プラズモンの基礎と応用," J. Plasma Fusion Res., vol. 84, No. 1, pp. 10-18, 2008.
- [2] http://www.hamamatsu.com/jp/ja/technology/innovation/nanophotonics/index.html
- [3] 岡本隆之, 梶川浩太郎, "プラズモニクス 基礎と応用," 講談社, 2010.
- [4] 岩坂博之, "SPR センサデバイス," New GLASS, vol. 24, No. 1, pp. 35-43.
- [5] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," Nature, vol. 391, No. 12, pp. 667-669, 1998.
- [6] 永田穣, 柳井久義 共著, "新版 集積回路工学(1) プロセス・デバイス技術編," コロナ 社, 2010.
- [7] 井上雅人, 芦田徹, "新規染料含有液晶ディスプレイ用カラーレジストの開発," 住友化学, 2013.
- [8] 市村國宏 監修, "カラーフィルターのプロセス技術とケミカルス,"シーエムシー出版, 2010.
- [9] <u>http://www.toshiba-iwashiba.co.jp/product/product.htm#header</u>
- [10] 佐藤裕哉, 関秀廣, "液晶波長可変フィルタにおける複屈折の波長分散制御," 八戸工業 大学紀要, 第 25 巻, pp. 25-31, 2006.
- [11] <u>http://www.ebajapan.jp/</u>
- [12] A. A. Gowen, C. P. O'Donnell, P. J. Cullen, G. Downey, and J. M. Frias, "Hyperspectral imaging-an emerging process analytical tool for food quality and safety control," Trends in Food Science & Technology, vol. 18, pp. 590-598, 2007.
- [13] J. Qin, and R. Lu, "Measurement of the optical properties of fruits and vegetables using spatially resolved hyperspectral diffuse reflectance imaging technique," Postharvest Biology and Technology, vol. 49, pp. 355–365, 2008.
- [14] 高階香,浜本隆之,"4色フィルタによる分光画像の取得と分光反射率の推定,"第3回イ メージメディアクウォリティとその応用ワークショップ, pp. 80-83. Chiba, 2009.
- [15] 田中圭介,小野澤和利,"イメージセンサ用フォトニクス技術," Plsmonic technology journal, vol. 58, No. 1, pp. 33-35, 2012.
- [16] シグマ光機株式会社
 (http://www.products-sigmakoki.com/category/opt_d/opt_d03.html)
- [17] L. M. –Moreno, F. J. G. -Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, and T. W. Ebbesen, "Theory of Extraordinary Optical Transmission through Subwavelength Hole Arrays," vol. 86, No. 6, pp. 1114-1117, 2001.

- [18] H. –S. Lee, Y. –T. Yoon, S. –S. Lee, S. –H. Kim, and K. –D. Lee, "Color filter based on a subwavelength patterned metal grating," Optics Express, vol. 15, No. 23, pp. 15457-15463, 2007.
- [19] M. A. Vincenti, M. Grande, D. de Ceglia, T. Stomeo, V. Petruzzelli, M. D. Vittorio, M. Scalora, and A. D'Orazio, "Color control through plasmonic metal gratings," Applied. Physics. Letters. vol. 100, 201107, 2012.
- [20] Y. S. Do, J. H. Park, B. Y. Hwang, S. –M. Lee, B. –K. Ju, and K. C. Choi, "Plasmonic color filter and its fabrication for large-area applications," Advanced optical materials, vol. 1, pp. 133-138, 2013.
- [21] D. Inoue, A. Miura, T. Nomura, H. Fujikawa, K. Sato, N. Ikeda, D. Tsuya, Y. Sugimoto, and Y. Koide, "Polarization independent visible color filter comprising an aluminum film with surface-plasmon enhanced transmission through a subwavelength array of holes," Applied Physics Letters, vol. 98, 093113, 2011.
- [22] B. Zang, Y. Gao, and F. J. Bartoli, "Ultrathin nanostructured metals for highly transmissive plasmonic subtractive color filters," Scientific Reports, vol. 3, No. 2840. 2013.
- [23] S. Yokogawa, S. P. Burgos, and H. A. Atwater, "Plasmonic Color Filters for CMOS Image Sensor Applications," Nano Letters, vol. 12, No. 4349-4354, 2012.
- [24] S. P. Burgos, S. Yokogawa, and H. A. Atwater, "Color imaging via nearest neighbor hole coupling in plasmonic color filters integrated onto a complementary metal-oxide semiconductor image sensor," ACS NANO, vol. 7, No. 11, pp. 10038-10047, 2013.
- [25] R. Rajasekharan, E. Balaur, A. Minovich, S. Collins, T. D. James, A. D. -Assl, K. Ganesan, S. T. -Hanic, S. Kandasamy, E. Skafidas, D. N. Neshev, P. Mulvaney, A. Roberts, and S. Prawer, "Filling schemes at submicron scale: Development of submicron sized plasmonic colour filters," Scientific Reports, vol. 4, No. 6435, pp. 1-10, 2014.
- [26] Q. Chen, D. Das, D. Chitnis, K. Walls, T. D. Drysdale, S. Collins, and D. R. S. Cumming, "A CMOS Image Sensor Integrated with Plasmonic Colour Filters," Plasmonics, vol. 7, pp. 695-699, 2012.
- [27] Q. Chen, D. Chitnis, K. Walls, T. D. Drysdale, S. Collins, and D. R. S. Cumming, "CMOS photodetectors integrated with plasmonic color filters," IEEE photonics technology letters, vol. 24, No. 3, pp. 197-199, 2012.
- [28] A. G. Brolo, E. Arctander, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh,

"Nanohole-enhanced Raman scattering," Nano Letters, vol. 4, pp. 2015-2018, 2004.
[29] 河田聡 監修, "ナノオプティクス・ナノフォトニクスのすべて ナノ光技術の基礎か

ら実用まで," フロンティア出版, 2006.

- [30] R. Gordon, D. Sinton, K. L. Kavanagh, abd A. G. Brolo, "A new generation of sensors based on extraordinary optical transmission," Accounts of chemical research, vol. 41, No. 8, pp1049-1057, 2008.
- [31] 玉田薫, "金属微粒子を使ったフルカラーコーティング," 九州大学, 2012.
- [32] 石原直, 加藤千幸, 光石衛, 渡邊聡, "ナノ・マイクロスケール機械工学,"東京大学出版 会, 2014.
- [33] 株式会社アルゴ (http://www.argocorp.com/cam/special/HeadWall/applications.html)
- [34] 蔦瑞樹, 杉山純一, "スペクトルイメージングの食品評価への応用," 食糧, vol. 47, pp. 61-73, 2009.
- [35] 幸山祐亮、山下浩史、"高 S/N の CMOS イメージセンサを実現する画素技術、"東芝レビ ユー、vol. 67, No. 10, pp. 6-9, 2012.
- [36] N. Sun, J. Cui, Y. She, L. Lu, J. Zheng, and Z. Ye, "Tunable spectral filters based on metallic nanowire gratings," Optical Materials Express, vol. 5, No. 4, pp. 912-919, 2015.
- [37] K. Chen, E. S. P. Leong, M. Rukavina, T. Nagao, Y. J. Liu, and Y. Zheng, "Active molecular plasmonics: tuning surface plasmon resonances by exploiting molecular dimensions," Nanophotonics vol. 4, pp. 186-197, 2015.
- [38] S. Khatua, W. –S. Chang, P. Swanglap, J. Olson, and S. Link, "Active modulation of nanorod plasmonics," Nano Letters, vol. 11, No. 9, pp. 3797-3802, 2011.
- [39] Y. B. Zheng, Y. –W. Yang, L. Jensen, L. Fang, B. K. Juluri, H. Amar, P. S. Weiss, J. F. Stoddart, and T. J. Huang, "Active molecular plasmonics: Controlling plasmon resonances with molecular switches," Nano Letters vol. 9, No. 2, pp. 819-825, 2009.
- [40] D. Franklin, Y. Chen, A. V-. Guardado, S. Modak, J. Boroumand, D. Xu, S. –T. Wu, and D. Chanda, "Polarization-independent actively tunable color generation on imprinted plasmonic surface," Nature Communications, vol. 6, pp. 1-8, 2015.
- [41] T. Ellenbogen, K. Seo, and K. B. Crozier, "Chromatic plasmonic polarizers for active visible color filtering and polarimetry," Nano Letters, vol. 12, No. 2, pp. 1026-2031, 2012.
- [42] Z. -C. Ye, Y. J. Zheng, S. Sun, L. -D. Guo, and H. -P. D. Shieh, "Compact transreflective color filters and polarizers by bilayer metallic nanowire gratings on flexible substrates," IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, vol. 19, No. 3, 4800205, 2013.
- [43] X. Zhang, J. Zhang, H. Liu, X. Su, and Li Wang, "Soft plasmons with stretchable spectroscopic response based on thermally patterned gold nanoparticles," Scientific reports, vol. 4, pp. 1-6, 2014.

- [44] S. Olcum, A. Kocabas, G. Ertas, A. Atalar, and A. Aydinli, "Tunable surface plasmon resonance on an elastomeric substrate," Optics. Express, vol. 17, No. 10, pp. 8542-8547, 2009.
- [45] H. Kang, C. –J. Heo, H. C. Jeon. S. Y. Lee, and S. –M. Yang, "Durable plasmonic cap arrays on flexible substrate with real-time optical tenability for high-fidelity SERS devices," ACS Applied Materials Interfaces, vol. 5, pp. 4569-4574, 2013.
- [46] S. Rosset, M. Niklaus, P. Dubois, and H. R. Shea, "Metal ion implantation for the fabrication of stretchable electrodes on elastomers," Advanced Functional Materials, vol. 19, pp. 470-478, 2009.
- [47] 植田敏嗣 監修, "MEMS デバイス総論," サイエンス&テクノロジー株式会社, 2009.
- [48] X. M. Zhang, Q. W. Zhao, T. Zhong, A. B. Yu, E. H. Khoo, C. Lu, and A. Q. Liu, "Variable nanograting for tunable filters," Transducers '07, Lyon, France, pp. 2417-2420, 2007.
- [49] K. Hane, T. Kobayashi, F. –R. Hu, and Y. Kanamori, "Variable optical reflectance of a self-supported Si grating," Applied physics letters, vol. 88, 141109, 2006.
- [50] Y. Kanamori, N. Matsuyama, and K. Hane, "Resonant-wavelength tuning of a pitch-variable 1-D photonic crystal filter at televom frequencies," IEEE photonics technology letters, vol. 20, No. 13, pp. 1136-1138, 2008.
- [51] K. Takahashi, H. Fujita, H. Toshiyoshi, K. Suzuki, H. Funaki, and K. Itaya, "Tunable light grating integrated with high-voltage driver IC for image projection display," 20th IEEE Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'07), Kobe, Japan, pp. 147-150, 2007.
- [52] D. A. Horsley, J. Provine, and J. L. Skinner, "Integration of subwavelength metal gratings with MEMS actuators," Proc. SPIE 6008, Nanosensing: Materials and Devices II, 600810, 2005.
- [53] M. Tormen, Y. –A. Peter, P. Niedermann, A. Hoogerwerf, H. Shea, and R. Stanley, "Deformable MEMS grating for wide tenability and high operating speed," Proc. of SPIE, vol. 6114, 61140C, 2006.
- [54] H. Honma, K.Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "A low-voltage and high uniformity nano-electro-mechnical system tunable color filter based on subwavelength gratings," Japanese Jounal of Applied Physics, vol. 51, 11PA01, 2012.
- [55] 日本パリレン合同会社 http://scscoatings.com/jp/index.aspx
- [56] H. Honma, K. Takahashi, H. Ishii, M. Ishida, and K. Sawada, "A 3.3V operated variable transmission attenuator based on subwavelength grating," Wa-P.5, Kanazawa, Japan, 2013.

- [57] S. S. Wang and R. Magnusson, "Theory and applications of guided-mode resonance filters," Applied Optics, vol. 32, No. 14, pp. 2606-2613, 1993.
- [58] A. Mizutani, H. Kikuta, and K. Iwata, "Wave localization of doubly periodic guided-mode resonant grating filters," Optical Review, vol. 10, No. 1, pp. 13-18, 2003.
- [59] E. Bisaillon, D. Tan, B. Faraji, A. G. Kirk, L. Chrowstowski, D. V. Plant, "High reflectivity air-bridge subwavelength grating reflector and Fabry-perot cavity in AlGaAs/GaAs," Optics Express, vol. 14, No. 5, pp.2574-2582, 2006.
- [60] Y. Kanamori, M. Shimono, and K. Hane, "Fabrication of transmission color filters using silicon subwavelength gratings on quartz substrates," IEEE Photonics technology letters, vol. 18, No. 20, pp. 2126-2128, 2006.
- [61] K. Yamaguchi, M. Fujii, T. Okamoto, and M. Haraguchi, "Electrically driven plasmon chip: Active plasmon filter," Applied physics express, vol. 7, 012201, 2014.
- [62] 梶川浩太郎,岡本隆之,高原淳一,岡本晃一, "アクティブ・プラズモニクス," コロナ 社, 2013年.
- [63] T. Ikeda, K. Hane, "A tunable notch filter using microelectromechanical microring with gapvariable busline coupler," Optics Express, vol. 21, No. 19, pp. 22034-22042, 2013.
- [64] 宮崎正男, "半導体・FPD 対応新 RCA 洗浄技術," The chemical times, No. 4, pp.6-10, 2005.
- [65] S. -W. Ahn, K. -D. Lee, J. -S. Kim, S. H. Kim, S. H. Lee, J. -D. Park, and P. -W. Yoon, "Fabrication of subwavelength aluminum wire grating using nanoimprint lithography and reactive ion etching," Microelectronic Engineering, vol. 78, No, 79, pp. 314-318, 2005.
- [66] 桑野博喜 監修, "MEMS/NEMS 工学全集,"株式会社テクノシステム, 2009.
- [67] <u>http://www.techsc.co.jp/index.html</u>
- [68] Q. Cao, P. Lalanne, "Negative role of surface plsmons in the transmission of metallic gratings with very narrow slits," Physical review letters, vol. 88, No. 5, 057403, 2002.
- [69] Y. –T. Yoon, C. –H. Park, and S. –S. Lee, "Highly efficient color filter incorporating a thin metal-dielectric resonant structure," Applied Physics Express, vol. 5, 022501, 2012.
- [70] M. Tormen, Y. –A. Peter, P. Niedermann, A. Hoogerwerf, H. Shea, and R. Stanley, "Deformable MEMS grating for wide tenability and high operating speed," Proc. SPIE, vol. 6114, 61140C, 2006.
- [71]池原, 産業技術総合研究所, シリコン単結晶のヤング率

(https://staff.aist.go.jp/ikehara.t/maskcad/siliconsc.html)

- [72] 有限要素法 ANSYS エンジニアリングデータ
- [73] 宮田隆司, "金属材料の疲労の話," 技術開発ニュース, No. 115, 2005.
- [74] 年吉洋, "SOI 基板と DRIE でつくる静電マイクロアクチュエータ入門," MEMS ジャ ンプスタート・プログラム, 2005.
- [75] Q. Chen, and D. R. S. Cumming, "High transmission and low color cross-talk plasmonic color filters using triangular-lattice hole arrays in aluminum films," Optics Express, vol. 18, No. 13, pp. 14056-14062, 2010.
- [76] <u>http://microscopelabo.jp/learn/007/</u>
- [77] 木村陽一, 横地精吾, 岡崎哲也, 加藤慎也, 藤田賢, "液晶 TV 用高コントラストカラー フィルタレジスト,"日立化成テクニカルレポート, No. 44, pp.17-20, 2005.
- [78] 藤田勉,藤井幸男,穂積滋郎,佐藤行一,"液晶表示素子用カラーフィルターの高性能化,"住友化学 2000-I, pp.37-44, 2000.
- [79] T. Xu, Y. –K. Wu, X. Luo, and L. J. Guo, "Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour fi ltering and spectral imaging," Nature Communications, vol. 1, No, 59, pp. 1-5, 2010.
- [80] G. Wang, H. Lu, X. Liu, D. Mao, and L. Duan, "Tunable multi-channel wavelength demultiplexer based on MIM plasmonic nanodisk resonators at telecommunication regime," Optics Express, vol. 19, No. 4, 2011.
- [81] A. S. Roberts, A. Pors, O. Albrektsen, and S. I. Bozhevolnyi, "Subwavelength plasmonic color printing protected for ambient use," Nano Letters, vol. 14, pp. 783-787, 2014.
- [82] J. Chen, G. A. Smolyakov, S. R. J. Brueck, and K. J. Malloy, "Suface plasmon modes of funite, planar, metal-insulator-metal plasmonic waveguides," Optics Express, vol. 16, No. 19, pp. 14902-14909, 2008.
- [83] N. -C. Chen, C. -C. Liao, C. -C. Chen, W. -T. Fan, J. -H, Wu, J. -Y. Li, S. -P. Chen, B. -R. Huang, and L. -L. Lee, "Color-tunable mixed photoluminescence emission from Alq₃ organic layer in metal-Alq₃-metal surface plasmon structure," Nanoscale Research Letters, vol. 9, No, 569, 2014.
- [84] E. S. P. Leong, Y. J. Liu, B. Wang, and J. Teng, "Effect of surface morphology on the optical properties in metal-dielectric-metal thin film systems," vol. 3, pp. 1148-1153, 2011.
- [85] J. Feng, T. Okamoto, J. Simonen, and S. Kawata, "Color-tunable electroluminescence from white organic light-emitting devices through coupled surface plasmons," Applied Physics Letters, vol. 90, 081106, 2007.
- [86] N. C. Chen, C. Y. Lu, Y. L. Huang, C. C. Liao, W. C. Ke, and B. R. Huang,

"Properties of coupled surface plasmon-polaritons in metal-dielectric-metal structures," Journal of Applied Physics, vol. 112, 033111, 2012.

- [87] W. Cai, U. K. Chettiar, H. -K. Yuan, V. C. de Silva, A. V. Kildishev, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev, "Metamagnetics with rainbow colors," Optics Express, vol. 15, No. 6, pp.3333-3341, 2007.
- [88] H. –K. Yuan, U. K. Chettiar, W. Cai, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev, "A negative permeability material at red light," Optics Express, vol. 15, No. 3, pp.1076-1083, 2007.
- [89] E. S. P. Leong, Y. J. Liu, C. C. Chum, J. H. Teng, "Optical magnetic resonances in subwavelength Ag-MgF₂-Ag grating structures," Plamonics, vol. 8, pp. 1221-1226, 2013.
- [90] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nmvias and trenches in polymers," Applied Physics Letters, vol. 67, No. 21, pp. 3114-3116, 1995.
- [91] N. Sugano, M. Okada, Y. Haruyama, and S. Matsui, "Three-dimensional hydrogen silsesquioxane nanostructure fabrication by reversal room-temperature nanoimprint using poly(dimethylsiloxane) mold," Japanese Jounal of Applied Physics, vol. 54, 06FM05, 2015.
- [92] 岡田健見,藤森二郎,田中浩,北原弘昭,飯田哲哉,"円周配列した高密度パターンと ナノインプリントモールドの作製," Pioneer R&D, vol. 22, pp. 49-56, 2013.
- [93] J. Wada, S. Ryu, Y. Asano, T. Ueno, T. Funatsu, T. Yukawa, J. Mizuno, and T. Tanii, "Fabrication of zero-mode waveguide by ultraviolet nanoimprint lithography lift-off process," Japanese Jounal of Applied Physics, vol. 50,06GK07, 2011.
- [94] S. Scheerlinck, D. V. Thourhout, and R. Baets, "Nano imprint lithography for photonic structure patterning," Proceeding Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter, pp. 63-66, 2005.
- [95] D. Luc, C. Daniele, L. –D. Angelique, G. Benjamin, and N. Lukas, "Color rendering plasmonic aluminum substarated with angular symmetry breaking," ACS NANO, vol. 9, pp. 12383-12391, 2015.
- [96] Y. Hirai, H. Okubo, S. Yoshida, and Y. Tanaka, Abstract of the 46 th EIPBN Conference, pp.247-248, 2002.
- [97] 松井真二,"ナノインプリント技術,"表面科学 特集「マイクロ・ナノ加工技術の最前線」, Vol. 25, No. 10, pp. 628-634, 2004.
- [98] 森川雅弘, "ナノインプリント技術の光学デバイスへの応用,"表面技術, Vol. 59, No. 10, pp.658-661, 2008.
- [99] M. D. Ausin and S. Y. Chou, "Fabrication of 70 nm length polymer organic thin-film transistors using nanoimprint lithography," Appl. Phys. Lett, vol. 81, No. 23, pp.
4431-4433, 2002.

- [100] K. -Y. Yang, K. -M. Yoon, J. -W, Kim, J. 'H. Lee, and H. Lee, "Low temperature fabrication of residue-free polymer patterns on flexible polymer substrate," Jpn. J. Appl. Phys. vol. 48, 095003, 2009.
- [101] H. Yoon, H. Lee, and W. B. Lee, "Toward residual-layer-free nanoimprint lithography in large-area fabrication," Korea-Australia Rheology Journal, vol. 26, No. 1, pp. 39-48, 2014.
- [102] 平井義彦, "古くて新しい技術 ナノインプリント法," NanotechJapan
 Bulletin, Vol. 1, No. 5, 2008.
- [103] 矢島理子, 脇本節子, 市川幸美, "トレンチ形成におけるエッチング特性とプラズ マ物性の関係," 富士時報, vol. 79, No. 5, pp. 408-411, 2006.
- [104] JEOL Application Data Sheet 反 射 電 子 (<u>http://www.jeol.co.jp/applications/pdf/sem/sm_a003_00.pdf</u>)
- [105] 藤村恵,細田康雄,勝村昌広,小林正規,北原弘昭,橋本和信,加園修,飯田哲哉, 栗山和巳,横川文彦,"ドライエッチングプロセスによるナノパターン形状制御," PIONEER R&D, vol. 16, No. 2, pp. 1-6, 2006.
- [106] 関根誠, "プラズマエッチング装置技術開発の経緯,課題と展望," Journal of Plasma and Fusion Research, vol. 83, No. 4, pp.319-323, 2007.

発表文献

<u>学術雑誌</u>

- <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "A Low-Voltage and High Uniformity Nano-Electro-Mechanical System Tunable Color Filter Based on Subwavelength Grating," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 51, 11PA01, 2012.
- <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Fukuhara, M. Ishida, and K. Sawada, "Free-standing aluminium nanowire arrays for high-transmission plasmonic color filters," Micro & Nano Letters, vol. 9, No. 12, pp. 891-895, 2014.
- <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Continuous control of surface-plasmon excitation wavelengths using nanomechanically stretched subwavelength grating," Applied Physics Express, vol. 9, 027201, 2016.
- 4. <u>H. Honma</u>, Masato Mitsudome, Shintaro Itoh, Makoto Ishida, Kazuaki Sawada, and Kazuhiro Takahashi, "Fabrication of free-standing subwavelength metal-insulator-metal gratings using high aspect ratio nanoimprint techniques," Japanese Journal of Applied Physics, submitted.
- Hayato Kumagai, <u>Hiroaki Honma</u>, Makoto Ishida, Kazuaki Sawada, and Kazuhiro Takahashi, "Fabrication of a thin plasmonic color sheet embedded with Al subwavelength gratings in parylene," Displays, submitted.

国際学会発表

- <u>H. Honma</u>, H. Miyao, K. Takahashi, M. Futagawa, F. Dasai, M. Ishida, and K. Sawada, "Monolithic integration of NEMS tunable color filter and LSI driver circuits," Transducers2011, Th2C.007, pp. 2928-2931, Beijing, China, June 2011.
- <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "A low-voltage and high uniformity NEMS tunable color filter based on subwavelength grating," 2012 MATERIALS RESEARCH SOCIETY Spring Meeting, B2.4, San Francisco, California, April 2012.
- <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, H. Ishii, M. Ishida, K. Sawada, "A 3.3 V operated variable transmission attenuator based on subwavelength grating," International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics 2013, pp. 107-108, Kanazawa, Japan, August 2013.
- 4. <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Ishida, K, Sawada, "Transmission color filter based on

surface plasmon using Al nanowire array," 7th Asia-Pacific Conference on Transdecers and Micro/Nano Technologies (APCOT2014), 9-1, Daegu, Korea, June 2014.

- <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Fukuhara, M. Ishida, K. Sawada, "Investigation of filter size and duty ratio on transmission color filter based on surface plasmons", International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics 2014, pp. 143-144, Glasgow, Scotland, August 2014.
- <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Fabrication of tunable plasmonic color filter using Al subwavelength grating integrated with electrostatic comb-drive actuator", Transducers2015, M3P.087, pp. 2053-2056, Alaska, US, June 2015.
- H. Kumagai, <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Flexible color filter using surface-plasmon," International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics 2014, pp. 143-144, Glasgow, Scotland, August 2014.
- H. Kumagai, <u>H. Honma</u>, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Fabrication of 2D Al nanodot array on thin polyparaxylylene film for surface-plasmon-based flexible color sheet," The Irago Conference 2014, 7P-14, Aichi, Japan, November 2014.
- M. Mitsudome, <u>H. Honma</u>, S. Itoh, M. Ishida, K. Sawada, and K. Takahashi, "Fabrication of metal-insulator-metal sub-micron gratings by high aspect ratio nanoimprint," International Microprocesses and Nanotechcology Conference 2015, Toyoma, Japan, 2015.
- M. Mitsudome, <u>H. Honma</u>, S. Itoh, M. Ishida, K. Sawada, and K. Takahashi, "Highly transmissive plasmonic color filter by free-standing metal-insulator-metal subwavelength grating," The 11th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016), Miyagi, Japan, April 2016.

国内学会、シンポジウム発表

- 本間浩章,宮尾肇,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "サブ波長格子を用いた NEMS 可変カラーフィルタの製作," 電気学会マイクロマシン・センサシステム研究会, MS-11-005 pp. 1-4,東京工業大学 すずかけ台キャンパス,2011 年 7 月.
- 本間浩章,宮尾肇,高橋一浩,二川雅登,太斎文博,石田誠,澤田和明, "NEMS 可変カラーフィルタと LSI 駆動回路の集積化," 電気学会センサ・マイクロマシン部 門主催 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム,1153,東

京 タワーホール船堀, 2011年9月.

- 本間浩章,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "サブ波長格子を利用した低電圧駆動 NEMS 可変カラーフィルタの製作," 第 59 回応用物理学関係連合講演会 合同セッション L(MEMS,NEMS の基礎と応用:異種機能集積化),早稲田大学, 2012年3月.
- H. Honma, H. Miyao, K. Takahashi, M. Ishida, and K. Sawada, "Fabrication of NEMS tunable color filter using sub-wavelength grating," International Workshop on Micro-nano Mechatronics for the Interaction of Young Researchers, 名古屋大学 ES 総合館, 2011 年 11 月.
- 5. <u>本間浩章</u>,宮尾肇,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "静電マイクロアクチュエータ を用いたサブ波長格子可変カラーフィルタ" 電子情報通信学会,ED2012-39,豊橋技 術科学大学,2012年5月.
- <u>本間浩章</u>,高橋一浩,石井仁,石田誠,澤田和明,"サブ波長格子を用いた透過型可変 減衰器の製作,"第74回応用物理学会関係連合講演会,同志社大学,京都,2013年9 月.
- 本間浩章,高橋一浩,石井仁,石田誠,澤田和明, "サブ波長格子を用いた 3.3 V 駆 動透過型可変減衰器,"電気学会センサ・マイクロマシン部門大会 第 30 回「センサ・ マイクロマシンと応用システム」シンポジウム,仙台国際センター,宮城,2013 年 11 月.
- <u>本間浩章</u>,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "アルミナノワイヤを用いた透過型表面 プラズモンカラーフィルタの製作," 電気学会 センサ・マイクロマシン部門 平成 26 年度総合研究会,東京大学,東京,2014 年 5 月.
- <u>本間浩章</u>,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "アルミナノワイヤを用いた表面プラズ モンカラーフィルタの製作と可変カラーフィルタへの検討,"電気学会センサ・マイク ロマシン部門大会 第31回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, くにびきメッセ,島根,2014年10月.
- 10. 本間浩章,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "静電櫛歯アクチュエータを用いた表面 プラズモン可変カラーフィルタの製作,"電気学会 センサ・マイクロマシン部門 平 成 27 年度総合研究会,九州大学,福岡,2015 年 7 月.
- <u>本間浩章</u>,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "MEMS 技術による表面プラズモン異常 透過現状の励起波長連続可変制御," 第 63 回応用物理学会春季学術講演会,東京工業 大学,東京,2016 年 3 月.
- 12. 平尾直也,本間浩章,高橋一浩,石田誠,澤田和明, "NEMS 静電アクチュエータ を用いた近赤外可変フィルタの設計,"電気関係学会東海支部連合大会,豊橋,愛知, 2012年9月.
- 13. 荒木慶太,大橋亮太,本間浩章,高橋一浩,澤田和明,石田 誠,村上裕二, "ディ スクリート型微小構造体を用いたマイクロ化学デバイスの新規製作法による MEMS ミ

キサ," 電気学会全国大会,愛知, 2013年3月.

- 14. 荒木慶太,大橋亮太,本間浩章,高橋一浩,澤田和明,石田 誠,村上裕二, "微小 ゲルカプセルを用いた MEMS 構造物のスラリー充填配置," 第 30回「センサ・マイ クロマシンと応用システム」シンポジウム,宮城, 2013年11月.
- 15. 熊谷隼人,<u>本間浩章</u>,高橋一浩,石田 誠,澤田和明, "アルミ微細周期構造による 表面プラズモンを利用したフレキシブルカラーフィルムの製作," 第75回応用物理学 会関係連合講演会,北海道, 2014年9月.
- 16. 熊谷隼人,本間浩章,石田誠,澤田和明,高橋一浩, "金属ナノ周期構造を利用したプラズモニックカラーシートの製作," 電子情報通信学会 電子デバイス研究会, 機械振興会館,東京,2015年8月.

特許

1. 国内特許 出願

「カラーフィルタならびにこれを使用する発光装置および表示装置」,高橋一浩,本間浩章, 特願 2014-106462, 2014.5.22

受賞・表彰等

- 1. 第3回集積化 MEMS シンポジウム 研究奨励賞,本間浩章,2012 年3月.
- 2. 電子情報通信学会電子デバイス研究会 論文発表奨励賞,本間浩章,2012年6月
- 3. 豊橋技術科学大学 修士論文優秀発表賞,本間浩章,2013年2月
- 4. 平成 27 年度学術振興会特別研究員 DC2

付録 A NEMS 平行平板静電アクチュエータ製作工程

I.	工程名	工程内容	工程時間	備考
程				
1	ウェハ準備	SOI ウェハ		
		450 nm/ 1 μm/ 675 μm		
2	初期洗浄	• $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O =$	10 min	
		1 : 1 : 6 (boil) APM		
		• Over flow	10 min	
		• HCl : H_2O_2 : H_2O =	10 min	
		1 : 1 : 6 (boil) HPM		
		• Over flow	10 min	
		• HF : $H_2O =$	20 sec	
		1:50 希フッ酸		
		• Over flow	5 min	
3	初期酸化	OX1 1000 °C		
		Wet	3 hr10 min	
4	SiO2エッチン	• BHF	8 min30 sec	
	グ	• Over flow	10 min	
5	2 cm 角チップ	レーザーダイシング		EB 描画装置の
	化			チップホルダ
				ーサイズ
6	表面保護レジ	レジスト: ip3100 15cp		
	スト形成	・塗布前ベーク 110 ℃	5 min	
		・OAP 塗布		
		1st 1000 rpm	5 sec	
		2nd 3000 rpm	20 sec	
		・ip3100 15cp 塗布		
		1st 1000 rpm	5 sec	
		2nd 3000 rpm	20 sec	
		・ポストベーク 120 ℃	8 min	

表 A-1 NEMS 平行平板静電アクチュエータ製作プロセスチャート

7	裏面 Si 基板グ	・基板グラインディング		
	ラインディン	精密研磨装置(BN Technology		
	グ	Corporation 52-5001A)		
		荷重 3000 g (2 cm 角チップ 3 枚		
		の場合)		
		プレート回転速度 30		
		スイープ角度 5 [°]	4 hr	
		スイープ速度 2		
		スラリー供給 小		
		・超音波洗浄(スラリー除去)		
		$\mathrm{DIW}~ imes 2$	$5~{ m min}{ imes}2$	
		・超音波洗浄(有機洗浄)		
		アセトン $CH_3COCH_3 imes 2$	$5 \min imes 2$	
		・超音波洗浄 IPA	5 min	
8	研磨後洗浄	• Over flow	10 min	
		• HNO ₃ : HCl =	10 min	
		1:3 (boil) 王水		
		• Over flow	10 min	
		• NH_4OH : H_2O_2 : H_2O =	10 min	
		1 : 1 : 6 (boil) APM		
		• Over flow	10 min	
		• HCl : H_2O_2 : H_2O =	10 min	
		1 : 1 : 6 (boil) HPM		
		• Over flow	10 min	
		• HF : $H_2O =$	20 sec	
		1:50 希フッ酸		
		• Over flow	10 min	
9	裏面エッチン	Plasma-CVD (SAMCO PD-220M)		
	グマスク成膜	${ m SiH_4}$ 65 sccm		
		$ m N_2O$ 120 sccm		
		成膜圧力 66.5 Pa		
		温度 300℃	成膜時間	
		RF 電力 50 W	42 min	
10	裏面保護レジ	・塗布前ベーク 160 ℃	5 min	

	スト形成	・OAP 塗布			
		1st 1000 rpm	5 sec		
		2nd 2500 rpm	20 sec		
		・OFPR8600 52cp 塗布			
		1st 500 rpm	5 sec		
		2nd 4000 rpm	20 sec		
		・ポストベーク 140 ℃	5 min		
11	回り込み	• HF	膜が消える		
	$Plasma$ - SiO_2		まで		
	エッチング	• Over flow	10 min		
12	レジスト除去	• H_2SO_4 : $H_2O_2=$	10 min		
		3: 1 (boil) SPM			
		• Over flow	10min		
		• HF:DIW=			
		1:50 希フッ酸	20 sec		
		• Over flow	10 min		
13	サブ波長格子	・塗布前ベーク 180 ℃	5 min		
	フォトリソ	・ZEP520A-7 塗布			
		1st 500 rpm	5 sec		
		2nd 2000 rpm	1 min		
		・プリベーク 180 ℃	3 min		
		・ 露光 EB 直描			
		SHOT PITCH 40 nm			
		レジスト感度 40 µC/cm ²			
		・現像 ZEDN-50	2 min		
		・リンス MIBK	1 min		
		・ポストベーク 120 ℃	8 min		
14	Top-Si エッチ	Deep-RIE(住友精密工業株式会社			
	ング	MUC21-RD)			
		・レシビ: honma_SOI_switch	15 サイクル		
		※詳細は付録 C			
15	レジスト除去	• H_2SO_4 : $H_2O_2=$	10 min		
		3: 1 (boil) SPM			
		• Over flow	10 min		
16	表面保護レジ	・塗布前ベーク 160℃	5min		

	スト形成	・OAP 塗布			
		1st 500 rpm	5 sec		
		2nd 2500 rpm	20 sec		
		・OFPR8600 23 cp 塗布			
		1st 500 rpm	5 sec		
		2nd 2500 rpm	20 sec		
		・ポストベーク 140 ℃	5 min		
17	裏面開口フォ	・塗布前ベーク 160 ℃	5 min		
	トリソ	・OAP 塗布			
		1st 1000 rpm	5 sec		
		2nd 2500 rpm	20 sec		
		・OFPR8600 52cp 塗布			
		1st 500 rpm	5 sec		
		2nd 4000 rpm	20 sec		
		・プリベーク 110 ℃	90 sec		
		・露光			
		両面アライナー(SUSS)	露光時間	-	
		露光強度 20 mW/cm ²	10 sec		
		・現像 NMD-3	1 min		
		・リンス DIW	2 min		
		・ポストベーク 140 ℃	5 min		
18	$Plasma-SiO_2$	• BHF	$5 \min$		
	エッチング	• Over flow	10 min		
19	裏面深堀 Siエ	Deep-RIE(住友精密工業株式会社			
	ッチング	MUC21-RD)	約 300 サイ		
		・レシビ: honma_RIE O ₂	クル		
		※詳細は付録 C			
		・レシビ: honma_O2	30min		
		Coil power 600W			
		O ₂ : 40 sccm			
20	レジスト除去	• H_2SO_4 : $H_2O_2=$	10 min		
		3: 1 (boil) SPM			
		• Over flow	10 min		

21	表面保護パリ	パリレン蒸着装置(日本パリレン株		300 nm 狙い
	レン蒸着	式会社 PDS 2010)		
		ダイマー:パリレンN 2g		
		FURNACE: 650		
		CHANBER: 135	$2 \ hr$	
		VAPORIZER: 160		
		VACUUM: 60		
22	BOX 層エッ	・親水化処理&脱泡		
	チング	デシケータ 0.1MPa		
		C_2H_5OH : H_2O =	3 min	
		1:3 (25%エタノール)		
		• BHF	14 min	
		• Over flow	10 min	
23	パリレン乾燥	ベーク	1 hr 30 min	
	ベーク	$60 \rightarrow 120 \ ^{\circ}\mathrm{C}$		
24	レジスト除去	O ₂ アッシング		
		サムコ アッシャー (SAMCO		
		PX-250M)	2 hr	
		Power: 150 W		
		O_2 : 40 sccm		

付録 B 表面プラズモン可変フィルタ製作工程

I	工程名	工程内容	工程時間	備考
程				
1	ウェハ準備	2inch Si ウェハ 280±20		
		μm		
2	初期洗浄	• $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O =$	10 min	
		1 : 1 : 6 (boil) APM		
		• Over flow	10 min	
		• HCl : H_2O_2 : H_2O =	10 min	
		1 : 1 : 6 (boil) HPM		
		• Over flow	10 min	
		• HF : $H_2O =$	20 sec	
		1:50 希フッ酸		
		• Over flow	$5 \min$	
3	表面保護酸化	OX1 1000°C		狙い1µm 以上
	膜成膜	Wet	$6{\sim}7~{ m hr}$	干渉膜厚計で測定
4	裏面保護レジ	・塗布前ベーク 160 ℃	5 min	
	スト形成	・OAP 塗布		
		1st 1000 rpm	5 sec	
		2nd 2500 rpm	20 m sec	
		・OFPR8600 52cp 塗布		
		1st 500 rpm	5 sec	
		2nd 4000 rpm	20 m sec	
		・ポストベーク 160℃	$5 \min$	
5	表面酸化膜薄	• BHF	膜厚次第	表面 SiO ₂ 層を 300 nm ま
	膜化	• Over flow	10 min	で薄膜化
6	表面 EB マー	・塗布前ベーク 160 ℃	5 min	
	ク形成フォト	・OAP 塗布		
	リソ	1st 1000 rpm	5 sec	
		2nd 2500 rpm	20 sec	

表 B-1 表面プラズモン可変フィルタ製作プロセスチャート

		・OFPR8600 52cp 塗布		
		1st 500 rpm	5 sec	
		2nd 4000 rpm	20 sec	
		・プリベーク 110℃	90 sec	
		・露光		
		両面アライナー(SUSS)		
		露光強度 20 mW/cm ²	3 sec	
		・現像 NMD-3	1 min	
		・リンス DIW	2 min	
		・ポストベーク 140 °C	5 min	
7	レジスト親水	・O2アッシング		
	化処理	サムコアッシャー	1 min	
		(SAMCO PC-1100)		
		RF: 200 W		
		O ₂ : 100 sccm		
8	SiO2エッチン	• BHF	膜厚次第	エッチングレート確認
	グ	• Over flow	10 min	約 80~100 nm/min
9	レジスト乾燥	ベーク 140 ℃	5 min	次の工程で真空装置に入
				れるため.
10	EB マークシ	RIE(UNELVA)	15 min	EBマーク深さ1µm以上
	リコンエッチ	RF 100 W		
	ング	SF ₆ 10 sccm		
		圧力 1 Pa		
11	レジスト除去	• H_2SO_4 : H_2O_2 =	10 min	
		3:1 (Boil) SPM		
		• Over flow	10 min	
12	裏面保護レジ	・塗布前ベーク 160 ℃	5 min	
	スト形成	・OAP 塗布		
		1st 1000 rpm	5 sec	
		2nd 2500 rpm	20 sec	
		・OFPR8600 52cp 塗布		
		1st 500 rpm	5 sec	
		2nd 4000 rpm	20 sec	※次の塗布前ベークとか
		・ポストベーク 160 ℃	5 min	ねる。

13	アクティブエ	・OAP 塗布		
	リア開ロフォ	1st 1000 rpm	5 sec	
	トリソ	2nd 2500 rpm	20 sec	
		・OFPR8600 52cp 塗布		
		1st 500 rpm	5 sec	
		2nd 4000 rpm	20 sec	
		・プリベーク 110 ℃	90sec	
		・ 露光		
		両面アライナー(SUSS)	3 sec	
		露光強度 20 mW/cm ²		
		・現像 NMD-3	1 min	
		・リンス DIW	2 min	
		・ポストベーク 140 °C	5 min	
14	レジスト親水	・O2アッシング		
	化処理	サムコアッシャー	1 min	
		(SAMCO PC-1100)		
		RF: 200 W		
		O ₂ : 100 sccm		
15	SiO2エッチン	• BHF	膜厚次第	アクティブエリア内 SiO2
	グ	• Over flow	10 min	を完全除去
16	SiO ₂ 残膜エッ	RIE(UNELVA)		※残膜が除去されない場
	チング	RF 100 W	1 min	合に行う.
		CHF3 45 sccm		
		圧力 2 Pa		
17	レジスト除去	• H_2SO_4 : H_2O_2 =	10 min	
		3:1 (Boil) SPM		
		• Over flow	10 min	
18	表面保護レジ	・塗布前ベーク 160 ℃	5 min	
	スト形成	• OAP 涂布		
		• OAI 空仰	5 000	
			D sec	
1		2nd 9500 mm	211 800	
		2nd 2500 rpm • OFPR8600 52cm 泽左	20 sec	
		2nd 2500 rpm ・OFPR8600 52cp 塗布 1st 500 rpm	20 sec	
		2nd 2500 rpm ・OFPR8600 52cp 塗布 1st 500 rpm	20 sec 5 sec	

		・ポストベーク 160 ℃	5 sec	※次の塗布前ベークとか
				ねる。
19	裏面開口フォ	・OAP 塗布		
	トリソ	1st 1000 rpm	5 sec	
		2nd 2500 rpm	20 sec	
		・OFPR8600 52cp 塗布		
		1st 500 rpm	5 sec	
		2nd 4000 rpm	20 sec	
		・プリベーク 110 ℃	90 sec	
		・露光		
		両面アライナー(SUSS)	3 sec	
		露光強度 20 mW/cm ²		
		・現像 NMD-3	1 min	
		・リンス DIW	2 min	
		・ポストベーク 140 ℃	5 min	
20	レジスト親水	・02アッシング	1 min	
	化処理	サムコアッシャー		
		(SAMCO PC-1100)		
		RF: 200 W		
		O ₂ : 100 sccm		
21	SiO2エッチン	• BHF	膜厚次第	開口エリアのSiO2を完全
	グ	• Over flow	10 min	除去
22	2cm 角チップ	レーザーダイシング (浜松		EB 描画装置のチップホ
	化	フォトニクス ML200)		ルダーが 2 cm 角のため
23	Si 基板深堀工	Deep-RIE (住友精密工業		※プロセスコンディショ
	ッチング	株式会社 MUC21-RD)		ンチェック必須
		・レシピ: honma_RIE O2	約 250 サイ	※顕微鏡で確認しながら
		※詳細は付録 C	クル	段差 250 µm 程度までエ
				ッチング
24	レジスト除去	• H_2SO_4 : H_2O_2 =	$15 \min$	
		4:1 (Boil なし) SPM		
		• Over flow	10 min	

25	Alサブ波長格	・塗布前ベーク 180 ℃	5 min	
	子,静電櫛歯	・ZEP520A-7 塗布		
	アクチュエー	1st 500 rpm	5 m sec	
	タ形成フォト	2nd 2000 rpm	1 min	
	リソ	・プリベーク 180 °C	3 min	
		・エスペイサー塗布		
		1st 500 rpm	10 sec	
		2nd 2000 rpm	60 sec	
		・ベーク 60 ℃	10 min	
		・ 露光 EB 直描		
		SHOT PITCH 40 nm		
		ドーズ量		
		※Al サブ波長格子, 櫛歯部		
		40 µC/cm ²		
		※サスペンション部		
		$50 \ \mu\text{C/cm}^2$		
		・エスペイサーリンス	30 sec	
		DIW		
		・現像 ZEDN-50	1 min	
			$\sim 2 \min$	
		・リンス MIBK	30 sec	
		・ポストベーク 120 ℃	$5 \min$	
26	Al 蒸着	EB 蒸着装置(SANVAC)		100 nm 狙い
		電流: 60~100 mA		
		加速電圧: 6 kV		
27	リフトオフ	・リフトオフ ZDMAC	6 hr	
		・メタノール置換	1 min	
		・超音波洗浄		
		ZDMAC		
		Power : 50%	1 min	
		・メタノール置換	1 min	
28	配線用アルミ	・塗布前ベーク 170 ℃	$5 \min$	
	リフトオフパ	・LOR30B 塗布		
	ターン形成用	1st 500 rpm	5 sec	
	フォトリソ	2nd 4000 rpm	40 sec	

		・プリベーク 170 °C	5 min	
		・OAP 塗布		
		1st 500 rpm	5 sec	
		2nd 3000 rpm	20 m sec	
		・ip31000 15cp 塗布		
		1st 500 rpm	5 sec	
		2nd 3000 rpm	20 m sec	
		・プリベーク 110 °C	90 sec	
		・ 露光		
		両面アライナー(SUSS)	$3.5 \ \text{sec}$	
		露光強度 20 mW/cm ²		
		・現像 NMD-3	50 sec	
		+ LOR エッチング		
		・リンス DIW	$2 \min$	
		・ポストベーク 120 ℃	5 min	
29	Al蒸着	EB 蒸着装置(SANVAC)		500 nm 狙い
		電流: 60~100 mA		
		加速電圧: 6kV		
30	アルミ配線リ	・リフトオフ	6 hr	
	フトオフ	リムーバ PG		
		・メタノール置換	1 min	
30	Si 犠牲層エッ	XeF2エッチング	30 サイク	
	チング	圧力: 1.5Torr	IL	
		エッチングタイム: 60 sec		

付録C エッチング条件

誘導結合型である ICP-RIE 装置はプラズマ密度と基板方向へのバイアスを別々に制御す ることが可能である.このため、容量結合型である Capacitiv coupled plasma-RIE (CCP-RIE)と比べテーパー角を制御しやすい[105, 106].このため、本研究において ICP-RIE 装置は、サブ波長格子のエッチング、基板深堀エッチング、ガラス鋳型の製作に 用いた.下記に各エッチング条件を示す.

シリコンサブ波長格子エッチング用レシピ名: honma_SOI_switch 使用装置: Deep-RIE(住友精密工業 MUC21-RD)

- エッチングタイム: 5 sec
- パッシベーションタイム: 5 sec
- SF₆ガス流量: 40 sccm
- C₄F₈ガス流量: 85 sccm
- Coil RF: エッチング時 100 W, パッシベーション時 100 W
- Platen LF: エッチング時 100 W, パッシベーション時 0 W
- 圧力コントローラ: エッチング時 0.5 Pa, パッシベーション時 2.0 Pa

シリコン基板深堀エッチング用レシピ名: honma_RIE O2

使用装置:Deep-RIE(住友精密工業 MUC21-RD)

- エッチングタイム(SF₆+O₂): 12 sec
- パッシベーションタイム(C₄F₈): 11 sec
- SF₆ガス流量: 130 sccm
- O₂ガス流量: 13 sccm
- C₄F₈ガス流量: 85 sccm
- Coil RF: エッチング時 600 W, パッシベーション時 600 W
- Platen LF: エッチング時 21 W, パッシベーション時 0 W
- 圧力コントローラ: エッチング時 2.0-6.0 Pa, パッシベーション時 6.0 Pa

ガラス基板垂直エッチング用レシピ名: SIO-YAMA

使用装置::ICP-RIE (ANELVA)

- CHF₃ガス流量: 30 sccm
- APC 圧力: 1.0 Pa
- Antenna RF Power : 400 W
- Bias RF Power : 30 W