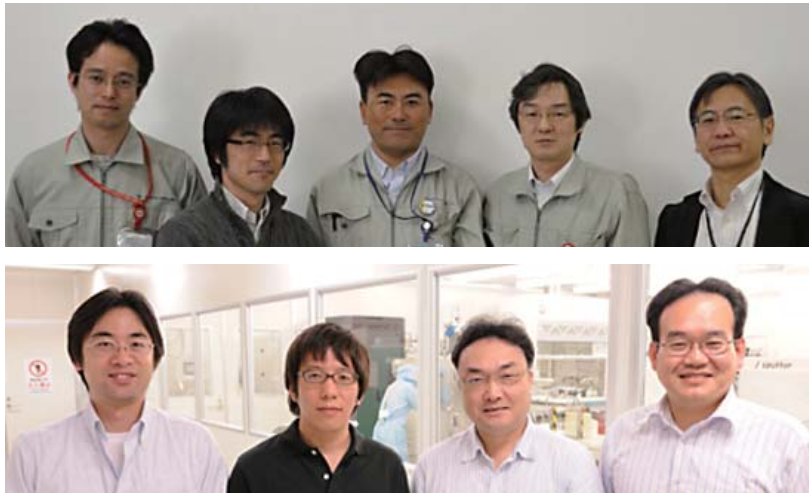


フォーカス 26 <第3回> : 成果事例クローズアップ (NIMS 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点)  
**表面プラズモン共鳴を利用したカラーフィルタの開発**

(株) 豊田中央研究所 佐藤和夫, 藤川久喜, 三浦篤志, 野村壮史, 井上大介  
 (独) 物質・材料研究機構 ナノテクノロジー融合センター集積ライン 小出康夫, 杉本喜正,  
 池田直樹, 津谷大樹



写真上: (株) 豊田中央研究所 (左から) 井上大介, 野村壮史, 三浦篤志, 藤川久喜, 佐藤和夫  
 写真下: (独) 物質・材料研究機構 (左から) 池田直樹, 津谷大樹, 杉本喜正, 小出康夫

## 1. はじめに

豊田中央研究所は、新しい概念と技術の創出および要素技術の融合化を進め、トヨタグループの研究機関として、人と車が共存し車が社会に協調する高度な安全技術・環境保全技術に関する研究開発を行っている。自動車の安全性・快適性の向上、燃費向上による省エネルギー化は、光デバイスの開発による車載機器の多機能・高性能化に加え、光配線による車両重量の軽減など、光化が重要な開発テーマとなっている。一方、物質・材料研究機構 (NIMS) ナノテクノロジー融合センター集積ラインは、最新の半導体微細加工装置を整備し、究極の光の制御を可能にするといわれているフォトニック結晶や表面プラズモン、メタマテリアルなどのナノフォトニクス材料・構造を高精度に作製する技術を有している。そこで文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワーク」委託事業

で外部研究者との共同利用が可能になり、今回、我々は電子ビーム描画装置やドライエッチング装置等を利用してアルミニウムにナノホールアレイを形成することで**表面プラズモン共鳴に基づくカラーフィルタの開発に成功**した [1]。本報告では、材料の物性からカラーフィルタ設計技術、加工作製技術、光学特性評価について述べる。

## 2. 研究の背景と目的

高精細化、省電力化、およびフレキシブル化、これらは液晶テレビやイメージング装置をはじめとした画像処理装置に対する要求特性である。映像を鮮やかに表現し、また高精度な色情報を取得するために用いられるカラーフィルタは、欠くことのできない重要な構成要素の一つである。従来のカラーフィルタは色素材料による光吸収特性を利用しているものがほとんどである。赤 (R)、緑 (G)、および青 (B) それぞれの色ごとに吸収色素材料を開発し、画素を形成するといった複雑な作製プロセスを必要とする。そのため、色素材料を用いない新しい原理に基づく高い透過率を有するカラーフィルタの開発が望まれている。近年、表面プラズモン共鳴に基づく、金属薄膜に形成したホールアレイからの光透過に関する報告が、Ebbesen らをはじめいくつかの研究グループからな

\*問い合わせ:  
 NIMS 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点  
 (独) 物質・材料研究機構  
 〒 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
 電話: 029-859-2777  
 E-mail: nsnet@nims.go.jp

表1 表面プラズモンカラーフィルタに関する従来の報告例

材料	銀	金	金	銀	アルミ
作製手法	(FIB)	FIB	FIB	FIB	EB & ドライエッチング
透過波長	436nm	650	500nm	680nm	550nm
透過率	60%	-	23%	(75%)	50%
半値幅	50nm	40nm	100nm	60nm	200nm
発表年	2003	2004	2006	2008	2007
文献	[3]	[4]	[5]	[7]	[8]

されている [2][3][4][5][6][7][8]. しかしながら、これまでの報告はほとんどが銀 (Ag) 薄膜を用いており、集束イオンビーム (FIB) によりホールを逐一加工するなど作製法を含めて実用化への検討がなされていなかった. 表1には、これまでの主な金属ナノホールアレイの光透過に関する報告例を示す. 透過波長・透過率・半値幅などの特性のばらつきが大きく、作製の難しさがわかる.

本研究では、表面プラズモン共鳴を用いることにより "吸収によらない高い透過率", "ナノスケールの高精細", "光学特性の高い制御性" を単純かつ一括した超微細プロセスにより作製することを目的に可視光全波長域にわたるフルカラーフィルタの開発を行った. この目的に沿って、本研究では金属および誘電体材料として、半導体プロセスおよび微細加工技術に汎用性の高いアルミニウムおよびシリコン酸化膜を選定した.

### 3. 表面プラズモンカラーフィルタの理論設計

金属と誘電体の界面には、表面プラズモンと呼ばれる光と電子疎密波の結合した電磁波モードが存在する. 例えば、アルミニウムとシリコン酸化膜の界面では、アルミニウム側 10nm 以下、シリコン酸化膜側数 100nm 以下の領域にエネルギーが "局在" する. 可視光によって励起された表面プラズモンの伝搬距離は数  $\mu\text{m}$  程度、光通信波長帯の赤外光では 100 $\mu\text{m}$  まで伝搬可能となり、表面

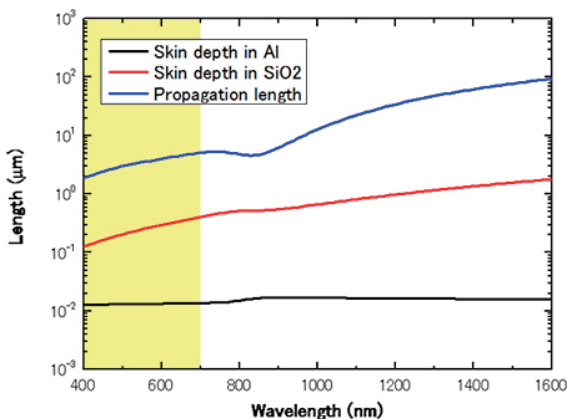


図1 アルミニウムと SiO<sub>2</sub> との界面における表面プラズモンの表皮深さと伝搬距離

プラズモンは電子、光とともに極微小光デバイスを実現する媒体として期待されている.

一般に、表面プラズモンの分散関係は、 $\kappa = \omega / c \sqrt{(\epsilon_m \times \epsilon_d) / (\epsilon_m + \epsilon_d)}$  ( $\kappa$ :波数,  $\omega$ :角周波数,  $c$ :光速,  $\epsilon_m$ :金属の誘電率,  $\epsilon_d$ :誘電体の誘電率) で表わされ、表面プラズマ周波数  $\omega = \omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_d}$  ( $\omega_p$ :金属のプラズマ周波数) 以下の周波数領域では図2中赤線で示すように光の分散関係 (ライトライン)  $\omega = c / \sqrt{\epsilon_d} \kappa$  と表面プラズマ周波数  $\omega_{sp}$  に漸近するように存在する.

表2には、種々金属材料の空気またはシリコン酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) との界面における表面プラズマ周波数を示す. アルミニウムは、金や銀に比べ大きな値を持っていることがわかる. これは、図2における分散関係の漸近ラインが高いことに対応するため、波長の短い光との共鳴が可能であることを示している. これはアルミニウムの特徴の一つであると言える.

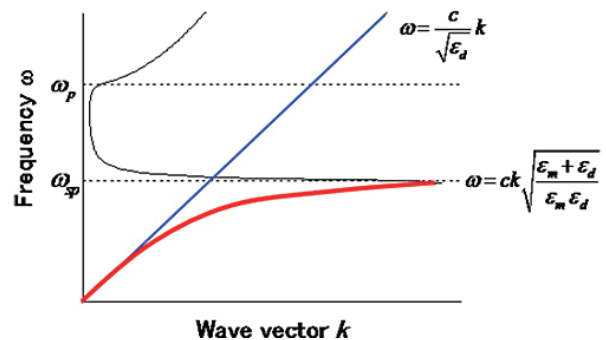


図2 表面プラズモンの分散関係

表2 種々金属材料における表面プラズマ周波数

金属	誘電体(誘電率 $\epsilon_d$ )	表面プラズマ周波数 $\omega_{sp}$ [単位: eV]
金(Au)	空気(1)	6.39
	SiO <sub>2</sub> (2.25)	5.01
銀(Ag)	空気(1)	6.37
	SiO <sub>2</sub> (2.25)	5.00
銅(Cu)	空気(1)	7.66
	SiO <sub>2</sub> (2.25)	6.01
アルミニウム(Al)	空気(1)	10.59
	SiO <sub>2</sub> (2.25)	8.31
ニッケル(Ni)	空気(1)	11.26
	SiO <sub>2</sub> (2.25)	8.83

周期  $a$  の周期構造により表面プラズモンが回折を受けた場合、分散関係は逆格子ベクトル  $G (=2m \pi / a)$  によって第一ブリリアンゾーンへ還元され、図 3 に示すようなバンド構造を示す。図中の矢印は、ライトライン下部 ( $\omega < c / \sqrt{\epsilon_d} \kappa$ ) に存在し外部から直接励起することのできない表面プラズモンが、逆格子ベクトルによって回折を受け、励起可能なライトライン上部 ( $\omega > c / \sqrt{\epsilon_d} \kappa$ ) へ還元されたことを示している。

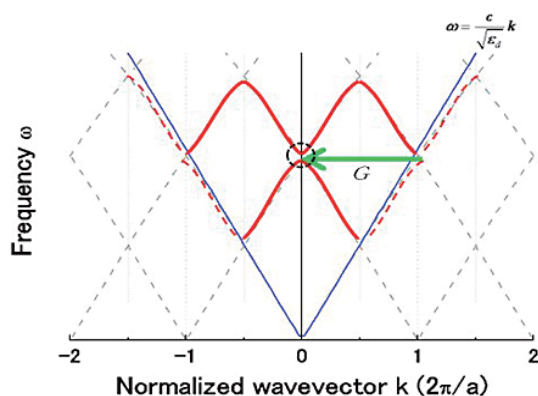


図 3 周期構造によって回折を受ける表面プラズモンの分散関係

図 4 には、アルミニウムとシリコン酸化膜との界面の表面プラズモンが周期構造によって回折を受けた場合のバンド図と 3 次元有限差分時間領域法 (FDTD) 法により計算されたアルミニウムホールアレイの透過スペクトルを示す。ここで、入射光の波長を  $\lambda$  として、縦軸は規格化周波数  $a / \lambda$  であり、角周波数  $\omega$  との関係は、 $\omega = 2 \pi c \times a / \lambda$  となる。バンド図中心線で示した点 ( $\kappa_{sp}=0$ ) は、面垂直方向に波数ベクトルを持つことを意味し、光の垂直入射により表面プラズモンを励起する条件は、規格化周波数  $a / \lambda = 0.65$  であることを示している。これはホールアレイの周期と入射光波長との関係を規定する条件であり、フルカラーフィルタの重要な設計指針となる。同時に 3 次元 FDTD シミュレーションもバンド構造に一致した透過スペクトルを示した。このことから上記条件より、赤 (波長 660nm)、緑 (波長 540nm)、青 (波長 440nm) の光を透過させるホールアレイの周期はそれぞれ 420nm、340nm、260nm となることが計算される。なお、本計算では、誘電率の設定にローレンツモデルを採用した [9]。

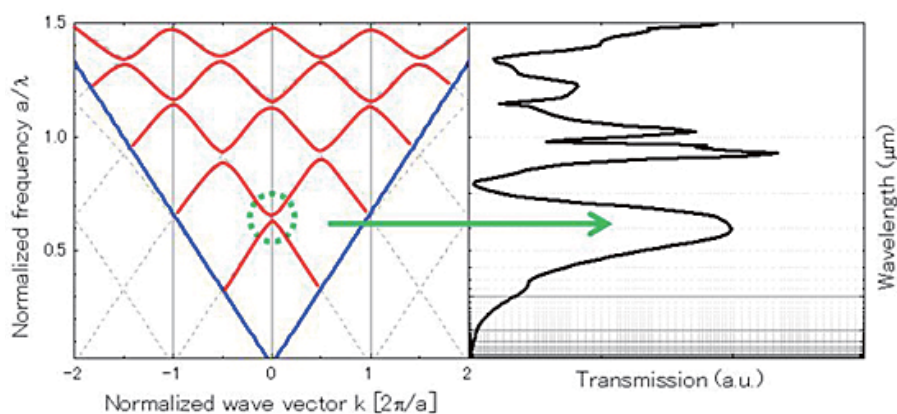


図 4 アルミニウムナノホールアレイにおける表面プラズモンのバンド図 (左) と FDTD 法による透過スペクトル (右)

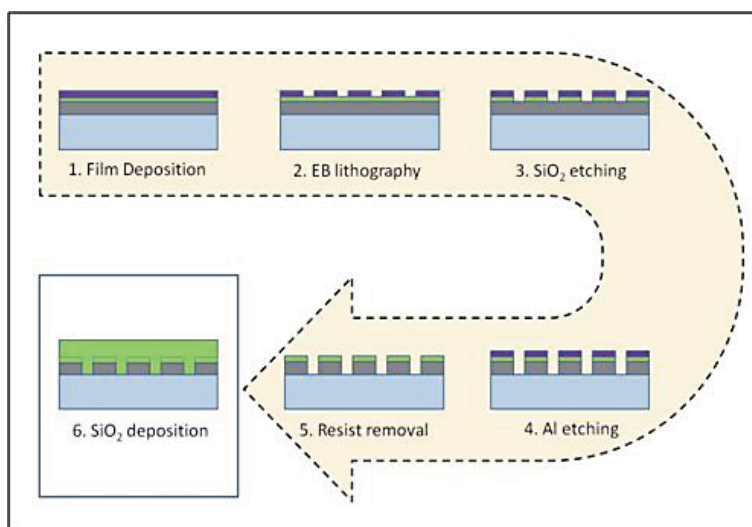


図 5 アルミニウム薄膜へのホールアレイ形成プロセス



## 4. ナノ加工技術

周期 300nm 程度のホールアレイを数ミリ平方の比較的大面積に形成する手法として、本研究では電子線 (EB) 描画技術とドライエッチング技術を用いた (図 5)。まず、ガラス基板上に電子ビーム蒸着法によりアルミニウム (Al) 150nm を成膜し、さらにプラズマ気相成長 (PECVD) 法によりシリコン酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) を 50nm 形成した。この SiO<sub>2</sub> は、Al 表面の酸化を抑制する保護膜として、さらに塩素プラズマによる Al エッチング時のマスクとしての 2つの役割を果たす。はじめに、EB 描画によりホールアレイを形成するが、前節の条件式から可視光全域 (400 ~ 700nm) において表面プラズマ共鳴を得るためのパターン周期は、250 ~ 450nm 程度となることから分かる。次に、CHF<sub>3</sub> ガスによる反応性イオンエッチングにより電子線レジストパターンを SiO<sub>2</sub> 層に転写する。さらにホールパターンが形成された SiO<sub>2</sub> をマスクとして塩素プラズマにより Al のエッチングを行う。最後に、残留レジストを酸素プラズマにより除去し、PECVD 法を用いて SiO<sub>2</sub> により 50nm 程度の被覆を行う。

図 6 は、レジスト除去後の Al ホールアレイの表面走査電子顕微鏡 (SEM) 像 (a) と SiO<sub>2</sub> による被覆後の断面

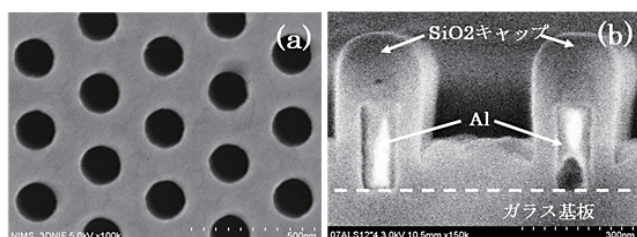


図 6 作製したアルミホールアレイの SEM 像  
円形ホール径 150nm, 周期 300nm の三角格子のパターン表面 (a)  
と断面形状 (b)

SEM 像 (b) である。均一性・垂直性に優れた高精度な加工が実現されていることがわかる。また、PECVD 法により被覆性に優れた SiO<sub>2</sub> 保護膜が形成されていることが確認できる。

## 5. 光学評価

フィルタ特性の光学評価には、CCD カメラと CCD マルチチャンネル分光器搭載の透過型顕微鏡を用いた (図 7)。本システムにより透過スペクトルと視覚情報の同時取得が可能となる。光源にはハロゲンランプを用い、無偏光の光を入射させた。図 8 に、本システムで測定した同一ガラス基板上に形成された様々な単位格子の形状 (円形, 三角形, および正方形), 周期  $a$ , 配列パターンによる透過光像の違いを示す。

透過光の色 (もしくは波長) は、単位格子形状によらず、配列によって決まることを示しており、周期  $a$  が小さくなるにつれて赤, 緑, 青へと変化している。即ち、フルカラーフィルタが形成されていることを示している。また、三角格子配列 (a, c) が高い色分解能を示していることが分かる。これは、三角格子配列が、正方格子配列に比べ高い回転対称性を持っていることに起因すると考

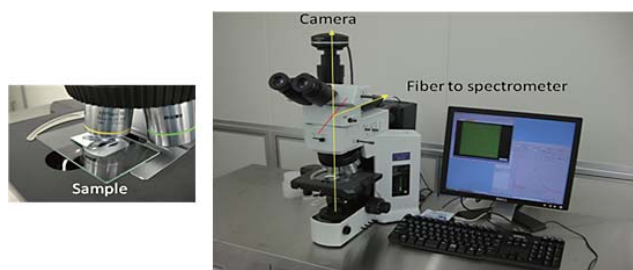


図 7 光学評価システム

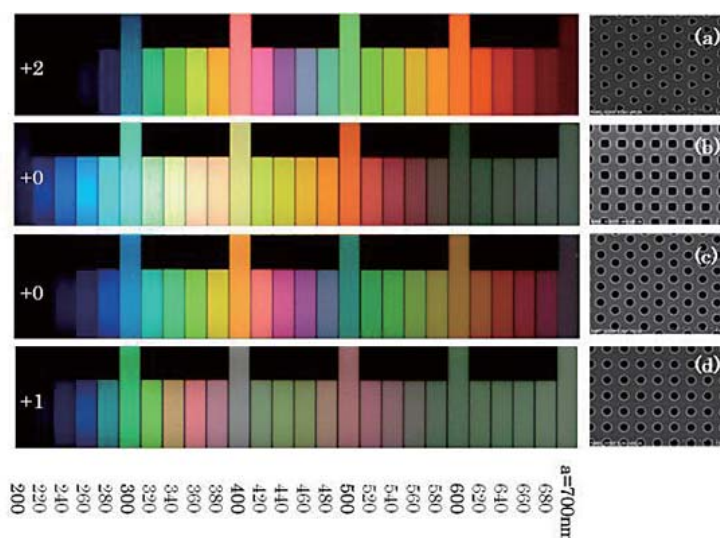


図 8 アルミニウムホールアレイの透過光イメージ  
パターン周期は左端から 200 ~ 700nm まで 20nm 刻みとし、パターンはそれぞれ、円形ホールの三角格子パターン (a), 正方形ホールの正方格子パターン (b), 円形ホールの三角格子パターン (c), 円形ホールの正方格子パターン (d) である。

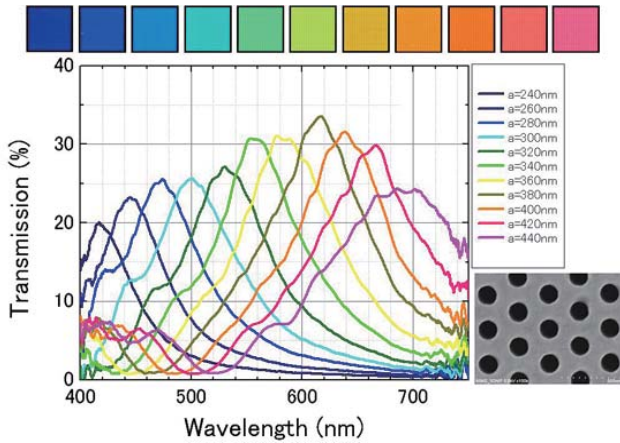


図9 アルミニウム製表面プラズモンカラーフィルタの透過特性  
上はホールアレイの透過顕微鏡像。下はそれぞれの透過スペクトル。  
右下は周期 300nm のホールアレイの SEM 像。

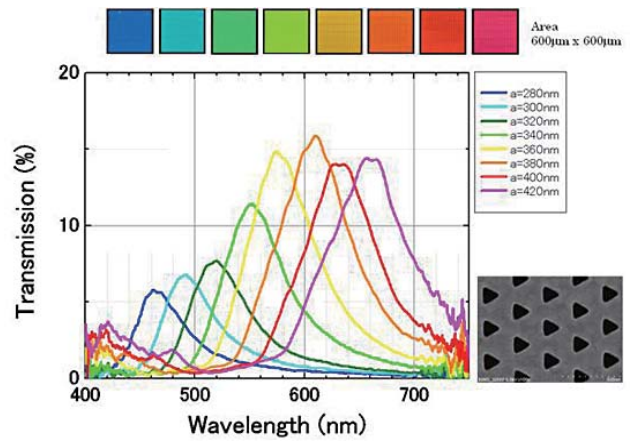


図10 三角形ホールアレイの透過特性  
上はホールアレイの透過顕微鏡像。下はそれぞれの透過スペクトル。  
右下は周期 300nm のホールアレイの SEM 像。

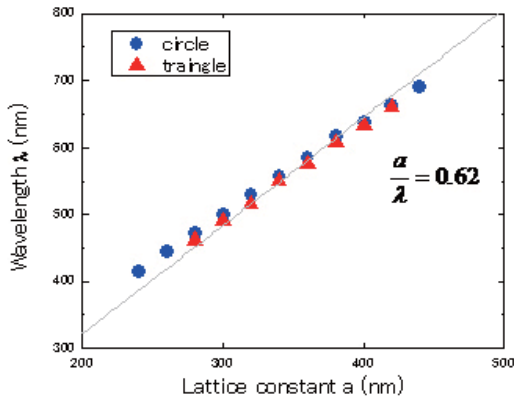


図11 得られた透過中心波長と格子定数の関係

えられる。次に、図9に円形ホール三角格子配列の透過光イメージと透過スペクトルの比較を示す。上部に並べたカラー図は周期 240 ~ 440nm で作製したホールアレイ（パターン面積：600μm × 600μm）の透過顕微鏡像であり、下はそれぞれの周期に対応した透過スペクトルである。大面積にわたり均一なホールアレイが形成されており、また、ホールアレイ周期に対応した透過帯の中心波長のシフトが明確に確認できる。

図10は、単位格子が三角形の場合の光透過特性である。図9の円形ホールパターンに比べ、透過率および半値幅とも約 1/2 になっている。周期と透過波長（表面プラズモン共鳴波長）の関係は  $a/\lambda = 0.62 \pm 0.02$  となり、第2節において述べたバンド計算および FDTD シミュレーションで得られた結果とはほぼ一致している（図11）。

図9と図10は、単位格子形状を変えることで表面プラズモンの励起効率を改善し、あるいは図4に示すバンド構造に変化を加え狭帯域化するなどの透過特性の制御が可能になることを示している。

## 6. まとめ

本研究では、アルミニウムを採用することにより可視光領域で機能するカラーフィルタの作製に成功、透過率 30%、半値幅 50nm の結果を得た。また、周期や単位格子形状を変えることで光学特性を制御することが可能であることを示した。今後、高透過率、狭帯域などの基本性能の向上のほか、偏光による視野角や透過波長の制御などの高機能化は表面プラズモンを高効率で励起する単位格子形状の最適化が必須と考えられる。また、アルミニウム薄膜を用いた表面プラズモンフィルタはフレキシブルフィルム上にも作製可能であり、ナノインプリントなどを含めた量産化技術による実用化・低コスト化が期待される。

## 謝辞

本報告の一部は、物質・材料研究機構（NIMS）において、文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワーク」の一貫として行われました。関係各位に深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] 池田直樹, 津谷大樹, 杉本喜正, 小出康夫, "表面プラズモンを利用したフルカラーフィルタの開発に成功—ナノ加工技術が生み出すナノフォトニックデバイス—", 2009年3月26日付 NIMS プレスリリース (2009)
- [2] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays", Nature 391, 667-669 (1998)
- [3] William L. Barnes, Alain Dereux & Thomas W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics", Nature 424, 824-830 (2003)
- [4] Alexandre G. Brolo, Reuven Gordon, Brian Leathem

and Karen L. Kavanagh, "Surface Plasmon Sensor Based on the Enhanced Light Transmission through Arrays of Nanoholes in Gold Films", *Langmuir*, 20 (12), pp 4813-4815 (2004)

[5] Je Hong Kim and Patrick J. Moyer, "Thickness effects on the optical transmission characteristics of small hole arrays on thin gold films", *Optics Express*, 14, Issue 15, pp. 6595-6603 (2006)

[6] C. Genet, T. W. Ebbesen, "Light in tiny holes", *Nature* 445, 39-46 (2007)

[7] F. Przybilla, A. Degiron, C. Genet, T. Ebbesen, F. de León-Pérez, J. Bravo-Abad, F. J. García-Vidal, and L. Martín-Moreno, "Efficiency and finite size effects in enhanced transmission through subwavelength

apertures", *Optics Express*, 16, Issue 13, pp. 9571-9579 (2008)

[8] Hong-Silk, Yeo-Taek Yoon, Sang-shin Lee, Sang-Hoon Kim and Ki-Dong Lee, "Color filter based on a subwavelength patterned metal grating", *Optics Express*, 15, Issue 23, pp.15457-15463 (2007)

[9] Aleksandar D. Rakic ´, Aleksandra B. Djurišić ´, Jovan M. Elazar, and Marian L. Majewski, "Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices", *APPLIED OPTICS* 37, No. 22, 5271-5283 (1998)

（独）物質・材料研究機構  
ナノテクノロジー融合センター集積ライン 小出康夫