

低消費エネルギーを実現するナノフォトニクス技術

成瀬 誠^{*,**}, 川添 忠^{**}, 大津 元一^{**}

Nanophotonics for Energy Applications

Makoto NARUSE^{*,**}, Tadashi KAWAZOE^{**} and Motoichi OHTSU^{**}

This paper reviews the principles of nanophotonics and their impacts to energy applications. Optical near-fields, appearing in the vicinity of nano-scale materials, break through the spatial density restrictions posed by the diffraction of conventional propagating lights. In addition, further unique features have been developed by the dressed photon model that unifies photons and material excitations on the nanometer scale. This article demonstrates that the dressed photon, thanks to its abilities in realizing optical excitation transfer and phonon-assisted processes, leads to another breakthrough in overcoming the limitations of conventional optical technologies. Their impacts to energy-related applications are shown in (1) information and communications devices and systems based on optical excitation transfer, (2) phonon-assisted visible light emission by infrared light excitations, (3) phonon-assisted photovoltaic devices sensitive to conventionally transparent wavelengths, and (4) phonon-assisted optical near-field lithography realizing nanostructures without the use of short-wavelength light irradiation. These demonstrations indicate that nanophotonics provides versatile qualitatively novel functions into optical technologies for green innovations.

Key words: nanophotonics, dressed photon, optical near-field, optical excitation transfer, phonon-assisted process, energy efficiency, energy applications, wavelength conversion, photovoltaic device

波長より微小な寸法での光と物質の相互作用を活用するナノフォトニクス¹⁾には、広範な応用に対する多大なインパクトが予測されている^{2,3)}。物質近傍の近接場光を用いることで従来の光（伝搬光）に不可避の回折限界が打破され、「光の微小化」が実現された。さらに、近接場光とはナノ寸法において光子と物質中の励起が結合した場であり、物質励起の衣をまとった光子（dressed photon、以下ドレスト光子と記す）をとらえることで、光の微小化にとどまらない新しい機能が可能になった^{4,5)}。本稿は、低消費エネルギー化を機軸に、ドレスト光子が可能にする原理と技術を、① processing（処理）、② transformation（信号変換）、③ energy harvesting（エネルギー生成）、④ manufacturing（加工）という4つの応用に整理しつつ、現状と今後を展望する。

ドレスト光子はナノ寸法程度に局在しているため、伝搬

光での光電子相互作用に用いられてきた光の長波長近似が成り立たない。その結果、従来は電気双極子禁制なエネルギー遷移もドレスト光子では許容されることとなる⁵⁾。これに基づいてドレスト光子を信号の担体とした光デバイスが可能になる。1章では、従来の電子デバイスとの原理的な差異を踏まえながらドレスト光子に基づいたデバイスのエネルギー消費性能を議論する。

ドレスト光子は格子振動（フォノン）と結合することも可能であり、ナノ寸法での物質の形状や寸法によっては、入力となる伝搬光の光子エネルギーよりも大きなエネルギー状態へ物質中の電子を励起できる。これを本稿では「ドレスト光子によるフォノン援用過程」とよぶ。これを生かして、赤外光から可視光へのエネルギー変換（2章）、従来受光感度のなかった波長の光に対する光電流生成（3章）、短波長光を必要としない微細加工（4章）などの応用

* (独)情報通信研究機構新世代ネットワーク研究センター（〒184-8795 小金井市貫井北町4-2-1） E-mail: naruse@nict.go.jp

** 東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻；ナノフォトニクス研究センター（〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16）

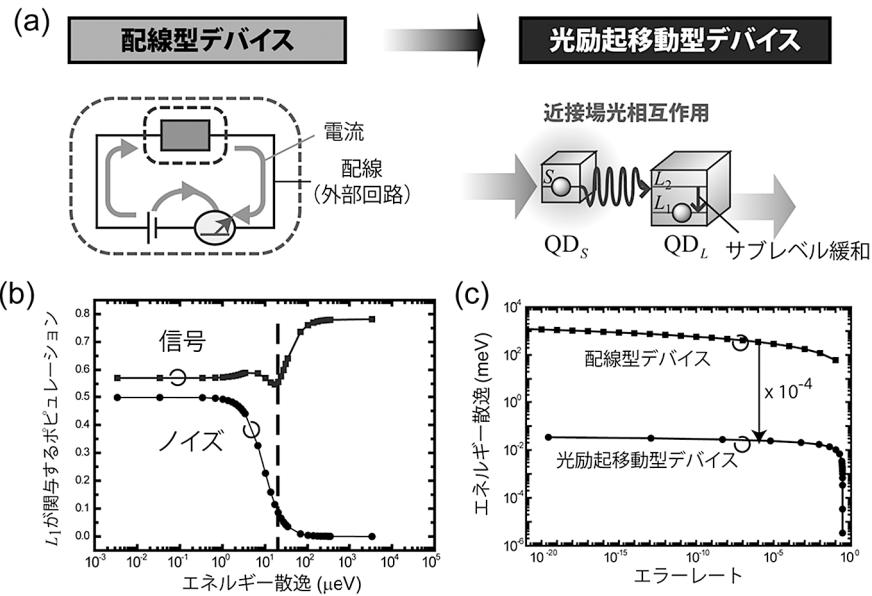


図1 ドレスト光子による「processing」と消費エネルギー性能。(a) ドレスト光子に基づいた「配線型」から「光励起移動型」への構造の転換。(b) (c) 光励起移動型デバイスにおける信号輸送の必要最小エネルギー散逸。理論上は配線型デバイスより約10⁴の改善が可能。

が示されており、各々低消費エネルギー化へのインパクトとともに議論する。

1. ドレスト光子による processing (処理) とエネルギー情報通信技術における省エネルギー化の旗手として光技術への期待は非常に高く、世界的に研究開発が活発化している⁶⁾。そこでは、伝搬光 (自由光子) には質量がなく、きわめて広帯域であること、抽象的には光の「透明性」を最大限に生かすこと、具体的には光電変換過程を可能な限り省略し、電気処理に不可避の膨大な電力消費を削減することが、省エネルギー化に向けた最も重要なポイントのひとつになる (そのため例えば全光型のルーティング技術⁷⁾ やアーキテクチャー技術⁸⁾ が期待されている)。このことは、同時に、電子技術が主たる役割を担っているデータ処理 (processing) については、従来の光技術が不十分であり、また微細化限界に迫りつつある電子技術がエネルギー消費削減の危機を迎えていることの出表でもある⁶⁾。この問題を根本から解決するには、信号の輸送に必要な最小エネルギー散逸が何によって支配されるかという基本原理に立ち返る必要がある。ドレスト光子の技術は「配線型から励起移動型へ」というデバイスの基本構造の転換を可能にしておき (図 1 (a))、これが消費エネルギーの低減に結びつく。

一般に、信号の輸送を確定するにはエネルギー散逸が必要である⁹⁾。電気配線を必要とするナノ電子デバイスにおける必要エネルギー散逸は、ナノ電子デバイス自身の性質

ではなく、それを取り巻く外部回路が決定づけている (そのため、外部回路において発生するエネルギー散逸を傍受することで内部回路の秘密情報を読み出し得るといふ、耐タンパー性とよばれるセキュリティ上の重要な問題も生じる¹⁰⁾)。これに対し、ドレスト光子による信号輸送は、輸送先となるナノ微粒子において生じるエネルギー散逸が決定づけている¹⁰⁾。これを図 1 (a) 右の模型で掘り下げる。半径が R_S および $R_L = 1.43R_S$ である球形の量子ドット QD_S および QD_L が近接配置されたシステムにおいて、QD_S の (1, 0) 準位 (S) に存在する励起子は近接場光相互作用を介して伝搬光では禁制されていた QD_L の (1, 1) 準位 (L₂) へ遷移できる¹⁾。QD_L では (1, 1) 準位の下方に (1, 0) 準位 (L₁) が存在し、上準位から下準位への緩和は量子ドット間の相互作用時間よりも相対的に早いので QD_L に移動した励起子は下準位に緩和する。このような光励起移動におけるエネルギー散逸は、QD_L の上準位 L₂ から下準位 L₁ へのサブレベル緩和に相当する。したがって L₂ と L₁ のエネルギー差が信号輸送に必要なエネルギー散逸である。従来の配線型デバイスと異なり、いわば「電源と信号を一体としながら」信号の輸送が行われるので、外部システムでの傍受が事実上不可能となる¹⁰⁾。さらに、理論上はこの最小エネルギー散逸はきわめて小さく抑えることができる。以下これを簡単に示す。上記のエネルギー差が過度に微小となれば S への入力光が直接に L₁ と結合し得ることになり、L₁ からの出力信号が、量子ドット間の相互作用の結果として生じる「信号」(図 1 (b) の■) か「ノ

イズ」(同図●)かの区別がつかない。これをエラーレートに対するエネルギー散逸として評価すると図1(c)が得られるが、ドレスト光子に基づく方式は、従来の電子デバイス(具体的にはCMOSロジックにおけるビットフリップに必要なエネルギー散逸¹¹⁾)よりも、およそ 10^4 倍小さい¹²⁾。ドレスト光子による信号輸送過程は、光合成におけるエネルギー移動過程とも類似しており¹³⁾、このようなナノ領域におけるエネルギー輸送過程の効率の高さは、ナノ寸法における複雑システム(complex system)が創発する新規なシステム機能^{14,15)}としても注目されている。このように、ドレスト光子の原理は「配線型から励起移動型へ」というデバイス原理の転換を可能にし、省エネルギー性能の飛躍的低減の可能性を与える。

2. ドレスト光子による transformation (信号変換) と エネルギー

通常、光と物質を相互作用させるには、入力となる光子のエネルギーが物質中の電子を励起するためのバンドギャップエネルギー(E_g)より大きい必要がある。 E_g は材料により異なり、利用する光の波長に応じて適切な材料を選択する必要がある。このような非常に基本的な原則は、省エネルギー化に向けた根本的なハードルとなる。例えば赤外光センサーの課題を取り上げてみる。赤外光センサーには、通常InGaAsやMCT(HgCdTe)等が用いられる。ところが、これらのセンサーはノイズが大きく、検出感度を上げるためにペルチェ素子や液体窒素などの冷却機構が必要であり、結果として多大な消費電力と装置の大型化を招いている。一方、赤外光センサーの適応領域は昨今の環境問題の高まりを受け環境センサーネットワークなど急速に広がりつつある(例えば、国内携帯電話大手は全国規模で花粉やCO₂濃度等を観測し情報配信する計画の試験運用を開始した¹⁶⁾。なお、環境センシング自体も情報通信ネットワークの省エネルギー化にとってきわめて重要とされている¹⁷⁾。このようなネットワークシステムは、新興国への普及も含めて大規模化が必至であり、端末となる光センサーの省エネルギー化は急務といえるが、上記のように根本的な限界があった。

この問題のブレイクスルーとなるのがドレスト光子によるフォノン援用過程である。後述のように、ナノ寸法の物質の形状に依存して発生する近接場光を介して、入力となる赤外光を波長の短い可視光に変換する。可視光に変換されれば、冷却不要で安価で小型なシリコンフォトダイオード等との組み合わせが可能になり、結果として、エネルギー消費の軽減が可能になる。従来より非線形光学結晶を

用いた和周波発生による短波長変換手法が知られているが、使用波長や位相整合条件など適応条件に制約があり、高強度レーザー光源の波長変換などには有効だが、光センサーに対してはほとんど利用されていない。

フォノン援用過程を用いた赤外光-可視光の変換原理を図2(a)に示す¹⁸⁾。物質系は色素微結晶等のナノ寸法の形状を有した構造である。これに赤外光が入射すると、ナノ寸法物質の突起部などの形状に依存して近接場光が発生する。近接場光は周囲の物質中の分子振動(フォノン)を励起することができる。この状態(基底状態の電子と励起状態にあるフォノン)を中間状態にして、さらに赤外光の入射によって、物質中の電子を励起状態に至らせることができる。励起された電子が再結合発光するとき可視光が発生する。図2(b),(c)に、DCM色素をナノ物質として、フォノン援用過程を用いた赤外光-可視光変換の実験例を示す。サンプルAは材料の一辺の大きさが $1\mu\text{m}$ 以下であり、波長 800nm の赤外光を入射させると波長 700nm の可視光が生じる。図2(b)はサンプルAのSEM像およびサンプル表面の可視発光部を画像化したものである。白色部が可視発光部を示す。一方、図2(c)のサンプルBは長さ $5\mu\text{m}$ のロッド形状を有する同様のDCM色素結晶である。サンプルAに対して可視発光部が少なく、変換量は前者のおよそ10分の1に過ぎない。このように物質系の形状・寸法を制御することで近接場光とフォノンを結合させ、光エネルギーを変換するフォノン援用過程によって、従来技術が抱えていた省エネルギー化の基本的な限界をブレイクスルーできる。

なお、以上のフォノン援用過程は「長波長から短波長への変換」となるが、「短波長から長波長への変換」は1章の光励起移動で実現される(サイズ大のナノ微粒子における散逸による)。この場合には、図1(a)右における大小のナノ微粒子間の個数比を適切に制御して、微粒子間の相互作用のネットワークを最適化することで変換効率の向上が実現される¹⁴⁾。また、固体照明において短波長の光が強すぎると不眠などの健康障害に結びつくことが指摘されており¹⁹⁾、ドレスト光子による光エネルギー変換は「発光スペクトルのエンジニアリング」の手段にもなる。固体照明は光技術における省エネルギー化の最重要技術のひとつだが、ドレスト光子による技術は照明とヘルスケアの橋渡しなど新たな付加価値を提供する。

3. ドレスト光子による energy harvesting と エネルギー

2章の方式をさらに発展させ、光エネルギーを直接に電気エネルギーとして取り出し可能になれば、利用形態はさ

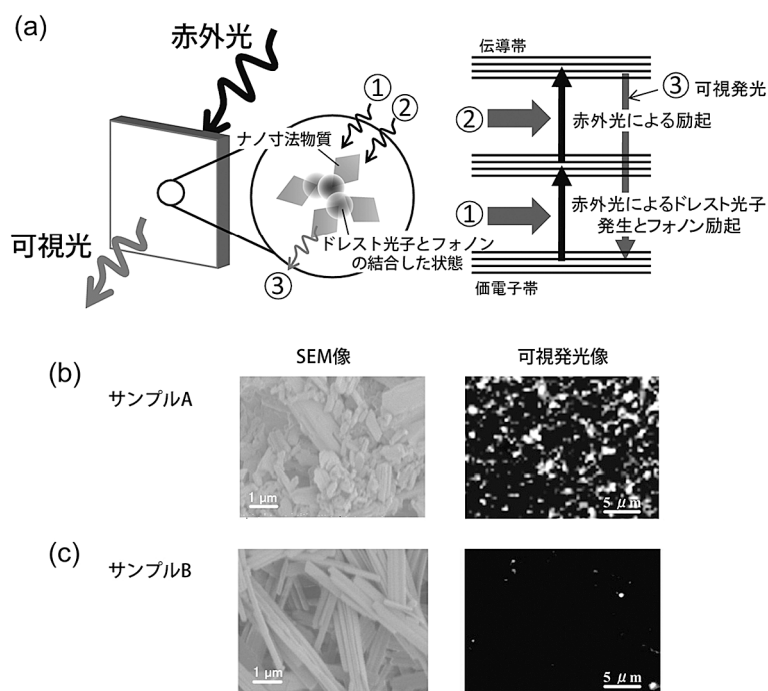


図2 ドレスト光子による「transformation」(信号変換)の例。(a)フォノン援用過程により赤外光を可視光に変換。これにより電力消費および環境負荷の大幅な低減が可能。(b)(c)フォノン援用過程は物質の形状・寸法に依存し、(b)では可視発光が多く生じているが、(c)の構造に対してはほとんど生じていない。

らに広がる。例えば、従来は受光感度がゼロであった帯域において光エネルギー変換の感度が生じれば、より多くの光エネルギーを回収できる。受光の帯域を広げるといふ目標自体は一般的であり、従来、種類の異なる材料を積層するなどのアプローチがとられている。ただし、作製プロセスの複雑化、複数材料利用による環境負荷増大などの課題があり、その根底には、バンドギャップエネルギーが材料固有に与えられるという、2章と同様の伝搬光と物質の相互作用の制約がある。これに対しドレスト光子によるフォノン援用過程は、物質の形状・寸法制御で同等の機能を実現する。加えて、フォノン援用過程による光電変換素子として機能するナノ構造を、感度を発現させたい波長の光によるフォノン援用過程を用いて作製することで、フォノン援用過程による光電変換の効率を所望の波長において選択的に発現できる。具体的な実証実験を参照しながら説明する²⁰⁾。

有機太陽電池としてよく使用されているP3HT (poly (3-hexylthiophene)) を材料とした発電デバイスの作製プロセス (具体的にはP3HT上への電極作製プロセス) において、逆バイアスをかけ、かつ「光を照射しながら」電極材料である銀のスパッタリングを行う。ここで、照射する光の波長をP3HTの光吸収端波長である約570 nmよりも長波の660 nmに設定する。すなわち伝搬光に対しては

P3HTが透明である波長の光を照射する。このとき、P3HTにおいて前章と同じ原理でフォノン援用の電子励起が起きるが、逆バイアスのため電子正孔対は分離し、堆積した銀電極表面には正孔が現れる。RFスパッタリングで堆積するAgは正に帯電しており、銀電極表面の正孔と反発し、正孔の存在しない領域へと優先的に堆積することになる。この結果、銀電極の表面は上記のフォノン援用過程を反映した特徴的モルフォロジーに至る。このようにして作製されたデバイスは、通常のP3HTでは感度を有さない長波長の光に対して感度を示し、作製時に用いた波長近辺において最大感度を示す²⁰⁾ (最大感度を与える波長は620 nmで、作製時波長660 nmから40 nmだけ短波にシフトするが、これはシュタルク効果で説明できる²⁰⁾。

このように、フォノン援用過程による効果を最大化するには、作製時にもフォノン援用過程を用いるという「循環型の発想」の有効性が示唆される。このような作製プロセスは、システムの形態と制御を同時に考慮することによって、所望の機能をより効率的に実現する技術として注目を集めている「モルフォロジカルコンピューティング」とよばれる概念がナノスケールにおいて具現したものとみられることでもでき、今後のさらなる適応領域の広がりが期待される。

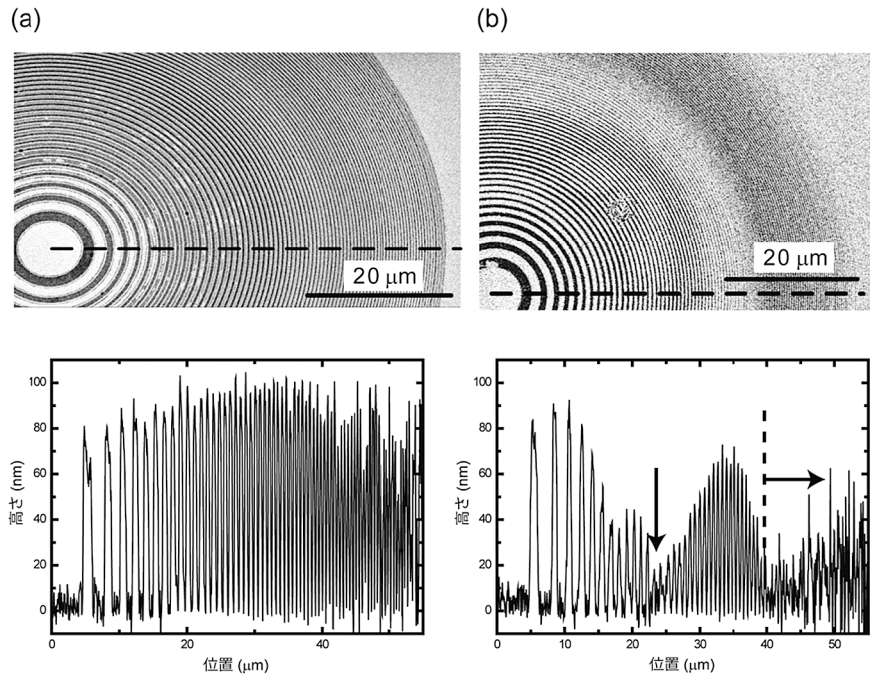


図3 ドレスト光子による「manufacturing」(加工)の例：近接場光リソグラフィー。(a) 露光光源波長(長波長光源)に対して感度を有さないレジストとマスクパターンを近接させ、フォノン援用過程を介して作製したフレネルゾーンプレート。外周まで微細パターンが明瞭に形成されている。(b) レジストが感度を有する短波長光源を用いて(a)と同じマスクパターンとレジストを近接させて作製したパターン。伝搬光の影響のため外周ではパターンが不明瞭になっている。

4. ドレスト光子による manufacturing (加工) とエネルギー

光リソグラフィーにおける最小寸法の微細化では、伝搬光の回折現象のため極端紫外(EUV)光に代表される露光光源の短波長化が必要である。しかしながら、このようなきわめて短波長の光源開発には膨大なコストが必要なものに加え、空調等を含めたシステム全体の装置運用のエネルギーも膨大である。これに対し、フォトマスクとフォトレジストを近接させフォトマスクの形状に依存して発生する近接場光を用いた露光戦略をとれば、短波長化光源なしで微細化を実現できる²¹⁾。ただし、光源の波長に対してフォトマスクが露光の感度を有していれば、フォトマスクから必ず漏れ出ている伝搬光の回折成分の影響を完全に回避することは難しい。一方、「フォトレジストが感度を有さない」長波長の光を照射し、フォトレジストに対して2章、3章と同様のフォノン援用過程が生じれば、フォトマスクに対応して発生する近接場光(ドレスト光子)のみに対してパターンが生成される。

中心波長 550 nm、帯域 80 nm の Xe ランプを露光光源として、500 nm より長波長の伝搬光に対して感度がないことを確認している FH-SP-3CL というレジストを用いて、X線光学素子用のフレネルゾーンプレート(FZP)が実現されている²²⁾。図3(a)に、作製したFZPのSEM像とAFM

(原子間力顕微鏡)による断面図を示す。辺縁部まで明瞭な輪帯が形成され、干渉パターンもなく、回折現象の影響を受けていないことがわかる。一方、図3(b)に、上記レジストが伝搬光に対して感度のある450 nmのHgランプを露光光源として作製した、同パターンのSEM像および断面図を示す。このFZPの最小輪帯幅は190 nmであり、輪帯幅が光の回折限界以下になる辺縁領域において加工断面が不明瞭になっている(図3(b)中の右矢印)。また、輪帯幅の周期が光と干渉を起こす領域も断面が不明瞭になっている(図3(b)中の下矢印)。以上のように、微細なパターンを生成するには、短波長よりも長波長の光を用いたほうがむしろ有利であるという、これまでの光とは全く逆の傾向が得られている。このような微細パターンを安価な可視光源で作製可能である特徴を生かし、緑色LED1個を光源とした低コストかつ低消費電力(5 Wh以下)の露光装置が実用化されている²³⁾。なお、上記で作製物としたX線光学素子は、通常、電子ビームリソグラフィー等による個別の製造工程を必要とするなど単価が高かった。上記のフォノン援用過程を用いたリソグラフィーによる大量一括加工によれば、従来の製造プロセスに必要な製造のエネルギーを劇的に低減することもできる。これは、原料採取、製造、使用、廃棄までを含め、製品が経験する全行程を通じての環境負荷を問うライフサイクルアセスメント(LCA)

とよばれる環境影響評価手法の立場からも重要である。なお、2章および3章における波長変換およびエネルギー変換デバイスが物質の形状・寸法制御で実現されたことは、稀少材料を必要とせずと同等の機能が達成できることに相当し、LCAの立場からもきわめて効果が高い。また、フォノン援用過程を用いた加工は光リソグラフィーに限定されない。ドレスト光子が突起部に強く発生することを利用した光化学エッチングによる超平坦化技術²⁴⁾が実現され、エネルギー消費の低減が見込まれている。

ナノフォトニクスが可能にする低消費エネルギー化への影響を、物質励起の衣をまとった光子(ドレスト光子)の概念を踏まえ、4つの応用領域における事例を参照しながら議論した。光技術は、情報通信、ライフサイエンス・健康、照明・ディスプレイ、セキュリティ・センサー、環境・エネルギー、加工などのきわめて広い分野に及ぶ重要技術であり、ナノフォトニクスに限らず省エネルギー化への重要課題が存在する。ただし、本稿でもたびたび指摘しているように、従来の光技術には、回折限界という空間軸にかかわる限界、物質のバンドギャップエネルギーに代表されるエネルギー軸上の原理上の限界等があり、また、適応先となる応用がシステムとして抱えている構造的課題も存在している。環境の世紀へと急速に舵が切られた昨今、ナノメートル寸法の光と物質の相互作用の本質を生かし、従来技術の基本的限界を打破する科学と技術を真剣に見据えていく必要がある。

本稿に掲載の技術は、東京大学大津研究グループの職員・学生各位ならびに産学連携研究に参画いただいている企業・独立行政法人等の関連研究員各位との共同成果による。

文 献

- M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu and T. Yatsui: "Nanophotonics: Design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near fields," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **8** (2002) 839-862.
- MONA consortium: *A European roadmap for photonics and nanotechnologies* (Merging Optics and Nanotechnologies Association (MONA) consortium, 2008).
- National Research Council: *Nanophotonics: Accessibility and Applicability* (National Academies Press, Washington DC, 2008).
- M. Ohtsu, T. Kawazoe, T. Yatsui and M. Naruse: "Nanophotonics: Application of dressed photons to novel photonic devices and systems," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **14** (2008) 1404-1417.
- M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, T. Yatsui and M. Naruse: *Principles of Nanophotonics* (Taylor and Francis, Boca Raton, 2008).
- オプトロニクス 2010 年 1 月号「ネットワークの省エネ化を実現する光技術」.
- H. Furukawa, N. Wada and T. Miyazaki: "640 Gbit/s (64-wavelength \times 10 Gbit/s) data-rate wide-colored NRZ-DPSK optical packet switching and buffering demonstration," *J. Lightwave Technol.*, **28** (2010) 336-343.
- K. Sato and H. Hasegawa: "Prospects and challenges of multi-layer optical networks," *IEICE Trans. Commun.*, **E90-B** (2007) 1890-1902.
- H. Hori: "Electronic and electromagnetic properties in nanometer scales," *Optical and Electronic Process of Nano-Matters*, ed. M. Ohtsu (Kluwer Academic, Dordrecht, 2001) pp. 1-55.
- M. Naruse, H. Hori, K. Kobayashi and M. Ohtsu: "Tamper resistance in optical excitation transfer based on optical near-field interactions," *Opt. Lett.*, **32** (2007) 1761-1763.
- L. B. Kish: "Moore's law and the energy requirement of computing versus performance," *IEE Proc. Circ. Dev. Syst.*, **151** (2004) 190-194.
- M. Naruse, H. Hori, K. Kobayashi, P. Holmstrom, L. Thylen and M. Ohtsu: "Lower bound of energy dissipation in optical excitation transfer via optical near-field interactions," *Opt. Express*, **18** (2010) A544-A553.
- H. Imahori: "Giant multiporphyrin arrays as artificial light-harvesting antennas," *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 6130-6143.
- M. Naruse, T. Kawazoe, R. Ohta, W. Nomura and M. Ohtsu: "Optimal mixture of randomly dispersed quantum dots for optical excitation transfer via optical near-field interactions," *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 125325.
- N. Johnson: *Simply Complexity* (Oneworld Publications, Oxford, 2007).
- NTT ドコモ, 報道発表資料, 2009 年 11 月.
- 南 正輝, 川村龍太郎, 森川博之, 平原正樹: "省電力志向新世代ネットワーク", *電子情報通信学会論文誌*, **J92-B** (2009) 605-614.
- T. Kawazoe, H. Fujiwara, K. Kobayashi and M. Ohtsu: "Visible light emission from dye molecular grains via infrared excitation based on the nonadiabatic transition induced by the optical near field," *J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **15** (2009) 1380-1386.
- B. A. Akins, G. Medina, T. A. Memon, A. C. Rivera, G. A. Smolyakov and M. Osinski: "Nanophosphors based on CdSe/ZnS and CdSe/SiO₂ colloidal quantum dots for daylight-quality white LEDs," *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) and the Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS)*, CTuNN7 (Optical Society of America, Washington DC, 2010).
- S. Yukutake, T. Kawazoe, T. Yatsui, W. Nomura, K. Kitamura and M. Ohtsu: "Selective photocurrent generation in the transparent wavelength range of a semiconductor photovoltaic device using a phonon-assisted optical near-field process," *Appl. Phys. B*, **99** (2010) 415-422.
- H. Yonemitsu, T. Kawazoe, K. Kobayashi and M. Ohtsu: "Non-adiabatic photochemical reaction and application to photolithography," *J. Lumin.*, **122-123** (2007) 230-233.
- T. Kawazoe, T. Takahashi and M. Ohtsu: "Evaluation of the dynamic range and spatial resolution of nonadiabatic optical near-field lithography through fabrication of Fresnel zone plates," *Appl. Phys. B*, **98** (2010) 5-11.
- ナノフォトニクス工学推進機構: ドレストフォトン微細加工装置. <http://www.nanophotonics.info/>
- T. Yatsui, K. Hirata, W. Nomura, Y. Tabata and M. Ohtsu: "Realization of an ultra-flat silica surface with angstrom-scale average roughness using nonadiabatic optical near-field etching," *Appl. Phys. B*, **93** (2008) 55-57.

(2010 年 6 月 2 日受理)