

# プラズモニク・デバイスの現状と将来展望

原口 雅宣\*・福井萬壽夫\*\*・岡本 敏弘\*

## Current Status and Future Perspective of Plasmonic Devices

Masanobu HARAGUCHI,\* Masuo FUKUI\*\* and Toshihiro OKAMOTO\*

Recently, surface plasmon polaritons (SPPs) existing in metal nanostructures have been attracted much attentions widely because they can provide an electric field enhancement effect and nano-scale localization beyond the diffraction limit of light. Recent progress of researches in applications related to SPPs has been found particularly for bio- and chemical-sensor devices, ultra-small optical devices, photovoltaic devices and so on. In this review paper we will describe briefly significant characteristics of SPPs and will introduce a variety of plasmonic devices from our angle. Finally, current problems and the future perspective of the plasmonic devices will be mentioned.

**Key words:** plasmonics, surface plasmon polariton, localized surface plasmon, metal nanostructure

表面プラズモンポラリトン (surface plasmon polariton; 以後, SPP) は, 金属表面等を伝搬する伝搬型と, 金属微粒子等に局在する局在型が存在し, 伝搬型は 1990 年代に ATR (全反射減衰, attenuated total reflection) センサーが市販され, バイオケミカルセンサーとして活用され始めて, 市民権を得たといえよう. それと時を同じくして近接場光学の進展があり, 金属微粒子に存在する局在型の SPP も注目を集めるようになった. その後, 伝搬型 SPP は, マイクロ光学や量子情報光学の光デバイス<sup>1)</sup>, 光が超微細孔を異常に大きく透過する異常透過デバイス<sup>2)</sup>等に利活用される研究が進んでいる. 一方, 局在型 SPP は, SERS (表面増強ラマン散乱, surface enhanced Raman scattering) センサーや TERS (tip enhanced Raman scattering) センサーをはじめ各種センサー<sup>3)</sup>, がんなどの病変部位の検出や破壊<sup>4)</sup>, 高効率光電変換<sup>5)</sup>等に利用され, 応用面での広がりが出てきている. 局在型 SPP の電磁界の局在性と電界増強に注目した研究が広く行われてきたが, 最近では熱発生が積極的に利用され始めている. 今後も従来とは異なる視点からの局在型 SPP の応用研究が展開されることが期待できる. 本総合報告では, SPP の研究の現状と課題を

述べ, 最後に今後の展望について言及する.

### 1. プラズモン共鳴の基礎

表面プラズモンという言葉がよく使われているが, 本来の表面プラズモンとはプラズマ振動 (プラズモン) の表面固有モードであって, バルクのプラズマ振動が表面を介して電磁波と結合している SPP とは区別されて使われていた. しかしながら現在では, 表面プラズモンあるいはプラズモンは, 伝搬型 SPP と局在型 SPP の両方をさした総称として使われることが多い.

#### 1.1 伝搬型 SPP

金属表面を伝搬する伝搬型 SPP の特性は, プラズマ振動に由来して誘電率が負になる金属と誘電率が正の誘電体との界面で, 光強度が極大となり, 界面から離れるにしたがって指数関数的に減衰する電磁波が存在する条件を設定することで, マクスウェル方程式を用いて導出できる<sup>6)</sup>. 図 1 に示すように,  $z > 0$  に誘電体が,  $z < 0$  に金属が配置された界面で, 界面に沿って  $x$  方向に進むが, 界面から離れるにつれ指数関数的に強度が減衰する角周波数  $\omega$  の電磁波モードが存在すると考える. 金属, 誘電体の両方が光

\*徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 (〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1) E-mail: haraguti@opt.tokushima-u.ac.jp

\*\*徳島大学 (〒770-8501 徳島市新蔵町 2-24)

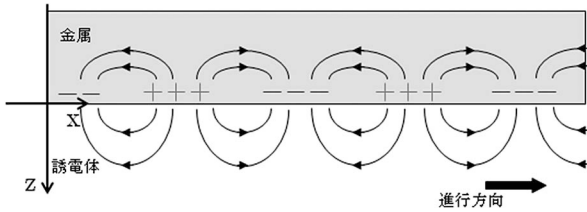


図1 金属/誘電体界面における表面プラズモンポラリトンの伝搬状況模式図。

学的に等方であるとし、 $x$  方向、 $z$  方向への電界をもつ上記のような電磁波の電界は、式 (1) のように置くことができる。

$$E = E_0 \left( x - \frac{ik_x}{\alpha} z \right) \exp(ik_x x - i\omega t) \exp(-\alpha z), \quad z > 0 \quad (1.1)$$

$$E = E_0 \left( x - \frac{ik_x}{\beta} z \right) \exp(ik_x x - i\omega t) \exp(\beta z), \quad z < 0 \quad (1.2)$$

$k_x$  は波数の  $x$  成分である。ここで、 $\alpha = \sqrt{k_x^2 - \omega^2 \epsilon_d / c^2}$ 、 $\beta = \sqrt{k_x^2 - \omega^2 \epsilon_m / c^2}$  であり、 $c$  は真空中での光速、 $\epsilon_d$  は誘電体の比誘電率、 $\epsilon_m$  は金属の比誘電率である。式 (1.1) および式 (1.2) を用いて、電界の界面に対して接線 ( $x$ ) 成分の連続、電束密度の界面に対して垂直 ( $z$ ) 成分の連続というマクスウェル境界条件を用いると、この場合の伝搬型 SPP の分散式が得られる。

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

図2は、分散関係を模式的に示したものである。SPPの分散関係曲線は、光のライトライン(誘電体中の伝搬光の分散関係)よりも波数が大きい領域に存在している。すなわち、励起光を直接界面に照射しても、SPPを励起できない。そこで、SPPの励起にあたって、励起光の波数不足分を補うため、プリズム、グレーティング、エッジ等を用いる。プリズムでは、全反射しているプリズム底面に発生するエバネセントの界面方向への波数とSPPの波数を、入射光の入射角と周波数を調整することで一致させる。グレーティングやエッジについては、前者はグレーティングの周期に由来する界面方向の波数を利用して、後者は微細なエッジ部分に生じる大きささまざまな波数成分を利用して、入射光の界面方向の波数の不足分を補う。

一方、式(2)を $\alpha$ の式に代入し、可視域にて一般的な金属の複素誘電率を用いて、空気と金属界面での空気側へのしみ出し長( $1/\alpha$ )を求めると、 $1/\alpha$ は可視域~紫外域で数百~数十nmになる。すなわち、波長よりも十分短い界面領域に電磁界が集中しているので、SPPは界面の状況

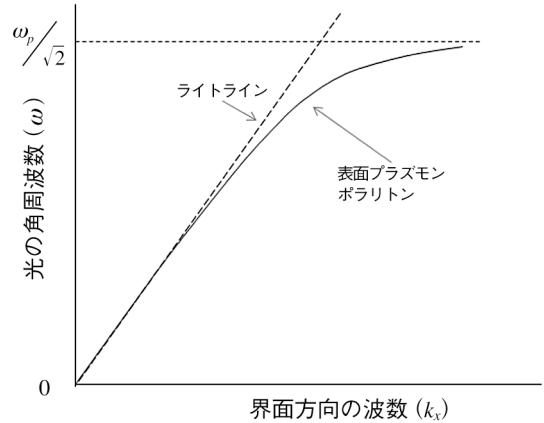


図2 金属/誘電体界面の表面プラズモンポラリトンの分散関係。

やその変化に対して敏感であり、この性質を利用すればセンサー開発ができることが予想される。また、 $z$  方向への光の表面近傍への集中(局在)は、反射や回折現象を利用していないので、回折限界を超えて波長よりも十分短い幅に光を閉じ込めることができ、微小導波路の開発につながる性質である。ただし、SPPの伝搬方向に関しては干渉効果があり、回折限界を超えた光の閉じ込めはできない。

伝搬型 SPP の応用を考える上で、界面に電界が集中した際にその強度がどの程度になるかを知ることは重要である。たとえば、プリズム/金属膜/誘電体構造(SPPをプリズムで励起する際のクレッチマン配置に相当)に対し、プリズムの誘電率を $\epsilon_p$ 、金属膜の厚さを $h$ として、各界面でのマクスウェル境界条件を適用すると、SPPの電界強度の $x$ 成分の、励起光の電界強度の $x$ 成分に対する比(電界増強度)は、

$$\frac{E_{0x}}{E_{ix}} \propto \frac{1}{(\epsilon_m \gamma + \epsilon_p \beta)(\epsilon_m \alpha + \epsilon_d \beta) + (\epsilon_m \gamma - \epsilon_p \beta)(\epsilon_d \beta - \epsilon_m \alpha) \exp(-2\beta h)} \quad (3)$$

となる。ここで、 $\gamma = \sqrt{k_x^2 - \omega^2 \epsilon_p / c^2}$ である。式(3)の分母は扱っている構造のSPPの分散関係になっていて、SPPが励起されると、分母がゼロに近づき、電界増強度が大きくなり、いわゆる「電界増強」が生じる。また、金属の誘電率虚部が小さければ、式(3)の分母はゼロに近づくので、電界増強度が大きくなる。したがって、電界増強効果を利用するには、光領域で誘電率虚部の小さな金属、すなわち銀、金、銅、アルミニウム等が都合がよい。

## 1.2 局在型 SPP

前節では、二次元に広がった金属と誘電体界面を伝搬す

る SPP の特性を述べた。本節では、波長よりも十分小さな金属の微粒子が誘電体の中に置かれている配置での SPP の特性を述べる。この場合、微粒子中での光の伝搬時間は無視できる程度に小さくなるので、微粒子に入射する光、すなわち SPP の励起光によって生じる微粒子近傍での電磁界分布は、静電場的な近似によって求められる<sup>6)</sup>。特に、励起光電界の半周期の間に電子が移動する距離と粒子径との大きさが一致すると、共鳴的振動を生じ、その振動に伴う電界は微粒子表面で最も強く、誘電体中では表面から離れるにつれ急激に減少する。このモードは、光と微粒子中のプラズマ振動が強く結合しており、微粒子に局在するので、局在型 SPP とよばれる。このとき、基本モードの場合、微粒子表面に現れている正負の電荷は電気双極子になっていて、金属微粒子は微小アンテナとして作用し、局在型 SPP のエネルギーは空間に放射されるため局在型 SPP の放射損失が大きい。金属微小球の局在型 SPP の分散関係は、ミー散乱理論から導出することができて、静電近似を用いて、

$$\varepsilon_m = -\frac{n+1}{n} \varepsilon_d \quad (4)$$

で与えられる。 $n$  はモード指数で、正の整数であって、 $n=1$  が基本モードで、フレイリッヒモードといい、局在型 SPP の利用にはこのモードが利用される。 $n \geq 2$  の高次のモードは媒質の光学損失に敏感であり、励起が難しい。

式(4)からわかるように、 $\lambda \gg a$  ( $\lambda$ : 誘電体中での励起光波長、 $a$ : 金属微小球半径) が成立するような十分小さな微粒子では、局在型 SPP の共鳴周波数は微粒子のサイズによらない。微粒子の大きさの効果は局在型 SPP による電磁界が微粒子近傍にしみ出す長さに現れ、そのしみ出し長は微粒子の半径の約半分である。空気中に置かれた銀の球形微粒子では、励起光の電界強度の十数倍の電界強度が得られる。図3は、ミー散乱理論から求めた、空気中に置かれた銀球形微粒子における局在型 SPP の球表面から外側への電界強度分布図である。縦軸は入射光電界に対する半径方向の電界強度の比、横軸は球の中心からの距離である。 $a$  は球の半径を示している。たとえば、半径 20 nm の球に対して、球表面で入射電界に比し最大で約 17 倍の電界強度が得られており、また、球表面から 10 nm 離れると、電界強度は最大値の 3 分の 1 以下となることがわかる。なお、 $a$  が小さい場合は、電子の金属表面での散乱のため、最大の電界強度は小さくなる。一方、 $a$  が大きい場合も、電子が動くべき距離が電子の平均自由行程よりも長くなり、物質固有の電子散乱の影響が顕著になるため、最大の電界強度は小さくなる。微粒子の大きさは可視光の波

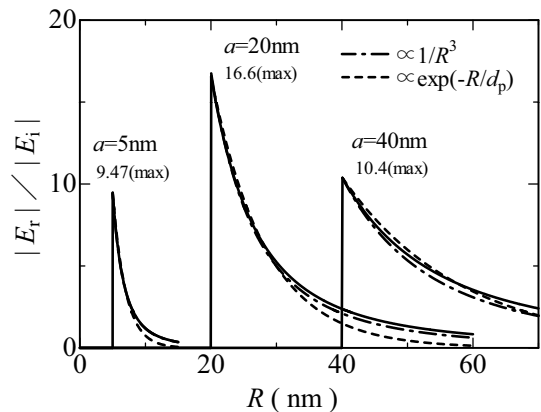


図3 球形銀微粒子の局在プラズモン共鳴時における電界強度分布。

長に対して十分小さくナノサイズであり、にもかかわらず、そのようなナノ領域で強い電界強度を得られるのが、このモードの応用上重要な特徴である。

局在型 SPP の利用例として古くから知られているのは、ナノサイズの金属微粒子がガラスに分散されているステンドグラスである。そのようなガラスに白色光が入ると、式(4)で決まる局在型 SPP の共鳴波長の光は散乱や吸収を強く受け、残った波長成分の光が透過するため、ガラスが着色して見える。たとえば、金、銀、銅の微粒子が分散されたガラス中では、金属の誘電率波長依存性の違いを反映して、それぞれ、赤色、黄色、暗赤色に発色する。

微粒子形状としては、球のほか、ロッド、三角錐、四角錐などがある。ロッドのように細長い形状や、三角錐のようにとがった形状をもつ粒子では、長軸方向に偏光した光を入射させると、同程度の直径をもつ球形微粒子に比べ、電荷が移動しなければならない実効的距離が増加する。さらに、電荷分布の違いにより金属表面に現れる電荷による分極が外部電界を相殺しようとする効果も異なり、結果として光電界に対する電荷の動きの遅れ(遅延効果)が無視できなくなる。このため、モード波長が長くなって共鳴周波数が低下する。一方、電荷はロッドや三角錐等の先端部分に集中することになるので、電界の集中も強くなるため、先端近傍での電界増強度も大きくなる。これらのような球以外の形状の微粒子に対して、共鳴を起こす周波数や電界分布等を知ることは、解析的には困難で、通常は数値計算によりそれらの情報を得る。特に近年は、コンピューターの性能向上の恩恵により、複雑な構造を扱える有限差分時間領域(FDTD)法によってさまざまな形状の局在型 SPP 特性が明らかにされている。

### 1.3 プラズモン結晶

波長程度の周期をもつ誘電体構造では、空間を伝搬する

光が周期性のある構造により多重散乱を受け、その結果として光のバンド（フォトニックバンド）が形成される。そのような構造はフォトニック結晶とよばれ、光の存在が禁止される禁帯による透過率低下、光の群速度がきわめて遅くなる現象、ごくわずかの波長の違いで伝搬方向が大きく変わるスーパープリズム現象など、バンド構造に応じた特徴的な現象が観測される。空間を伝搬する光の代わりに、伝搬型 SPP についても、波長程度の周期をもつ構造により多重散乱を受けるとバンドが形成され、そのバンドをプラズモニックバンドとかプラズモンバンドとよぶ。そのような構造体をプラズモン結晶<sup>7)</sup>とよぶ。

通常のフォトニック結晶との違いは、伝搬型 SPP による共鳴現象の存在により電界増強があることであり、これとバンド構造を利用すると、新奇の光デバイスが誕生する可能性がある。たとえば Ebbesen らは、金属膜にナノメートルサイズの孔を周期的に開けた構造において、膜の透過率が異常に高くなることを報告している<sup>8)</sup>。周期的に開けられた孔は二次元的なグレーティングとなるので、入射光が伝搬型 SPP として励起され、その後、孔部分では金属表面からしみこんでくるエバネセント波によって裏面へ伝搬型 SPP の光トンネリングが生じ、裏面では二次元グレーティングによる伝搬型 SPP の空間への光再放射がおこることによって、高い透過率が生じている<sup>9)</sup>。Ebbesen らの報告がきっかけになり、プラズモン結晶が注目を浴びることになった。

発光素子に適用する場合、空間を伝搬する光と結合するようにプラズモニックバンド構造を設計することで、プラズモン結晶を光取り出し面にて ITO 等の透明電極に比べ抵抗が低い電極として利用しながら、光取り出し効率を落とさずにすむ結晶として利用でき、応用上注目されるポイントである。逆に、伝搬光とプラズモン結晶の特定方向に沿って伝搬するプラズモンモードとの結合があるようにバンドを設定できれば、プラズモン結晶表面に存在する物質に対して強い光電界を与えることができるため、蛍光、光吸収、ラマン散乱等の測定をするようなバイオセンサーデバイス等のセンサー開発が可能となる。

現在のプラズモン結晶の構造としては、周期的溝を配置したグレーティング、金属薄膜の周期的空孔等、二次元的な構造がほとんどである。フォトニック結晶と同様に三次元構造の作製が難しいためである。

## 2. 研究例と応用例

### 2.1 センサー

SPP の電磁界は金属と誘電体の界面に局在しているの

で、界面近傍の状態の変化に敏感であり、SPP を利用した高感度のセンサーの開発が可能である<sup>10)</sup>。そのようなセンサーの代表的なものが全反射減衰 (ATR) センサーで、市販され、ケミカル・バイオセンサーとして広く使われている。プリズム/金属膜/誘電体のクレッチマン配置を用いた ATR センサーに対して、その測定原理を説明する。プリズム側からある入射角で光を入れ、プリズム底面で全反射時に生じるエバネセント光の波数と表面プラズモンポラリトンの波数が一致すると、入射光のエネルギーが伝搬型 SPP へ流れ、SPP の光損失によって反射率が減少する。そのため、入射光の角周波数を一定にした状態で反射率の角度依存性を測定すれば、伝搬型 SPP が励起される角度で反射率の落ち込み (ディップ) が観測される。ディップが現れる角度は伝搬型 SPP の波数に対応することはすでに述べたが、ディップの深さは入射光と伝搬型 SPP の結合の強さと伝搬型 SPP の光損失の大きさに、ディップの幅は伝搬型 SPP の光損失の大きさ、すなわち伝搬距離に関係する。したがって、金属表面に測定対象が付着したり接近したりすると、構造が少し変化したり伝搬型 SPP の光損失の大きさが少し変化するので、伝搬型 SPP の波数、すなわちディップ位置が変化する。伝搬型 SPP の光損失の大きさの変化はディップ形状を変化させる。これらの変化から測定対象の誘電率 (屈折率)、金属膜厚の情報を得ることができる。

上記のような原理に基づく伝搬型 SPP を利用するセンサーは、抗原抗体反応を観測できる分子標識を必要としない高感度な生体分子バイオセンサーとしても研究が進んでいる<sup>10-12)</sup>。現在、バイオセンサーに限らず、さまざまな分野で、小型化、多チャンネル化、高感度化、低コスト化等を目指した取り組みが行われている。ATR センサーの欠点は、プリズム等の光学素子を必要とするため小型化が難しいことである。その点を克服するため、光ファイバーを用いた小型センサーが開発されている<sup>11)</sup>。さらに、数 cm 角のチップ上に微小流路やセンサー等を集積したマイクロチップ型センサーの研究<sup>12)</sup>など、単なる高感度化への取り組みではなく、多機能化やシステム化等を視野に入れた研究が盛んに行われている。

伝搬型 SPP を用いたセンサーでは、原理的にセンサー部面積を数十平方マイクロメートル以下とすることは困難である。理由は、センサーの長さを伝搬距離よりも十分長くしなければ、ディップの深さが浅くなり、結果として感度が低下するためである。また、多チャンネル化したセンサーやマイクロチップ型センサーでは、取り換え可能なセンサーチップをサブミリの精度をもって光学的な調整を行う機構が必

要となり、低コスト化が容易ではない。これに対して、局在型 SPP を利用したセンサーでは、原理的に単純な光学配置によるセンシングが可能で、センサー部分の大きさをサブミクロン以下にまで小さくできる特徴がある<sup>13,14)</sup>。

局在型 SPP を用いたセンシングの原理としては、金属微粒子周りの誘電体の屈折率変化に伴う共鳴角周波数のずれを利用する方法と、局在プラズモンによる強い電界が誘起する散乱や蛍光、光吸収の増強を利用する方法がある。前者の場合は、金属微粒子に測定対象が接近あるいは付着すると、等価的に微粒子周りの誘電率変化が起こるため、式(4)で表されている共鳴条件が変化し、共鳴周波数のシフトが起こって透過スペクトルや反射スペクトルが変化する。この場合、測定のための光学系は非常に簡単で、かつ低コストでセンサー基板が作製できる特徴がある。たとえば、厚さを制御したポーラスアルミナ状に金属微粒子を作製し、ポーラスアルミナ上で分散した金属微粒子による反射光とアルミ基板との反射光の干渉を利用することによって感度を上げた低コストセンサー基板を用いて、生体の抗原抗体反応として代表的なビオチン-アビディン反応をリアルタイムで計測した報告<sup>15)</sup>がなされている。

後者の代表的なものは、表面増強ラマン散乱 (SERS) や表面増強赤外吸収 (SEIRA: surface enhanced infra-red absorption) である。SERS のラマン散乱信号増強効果は、入射光電界の局在型 SPP による増強と分子のラマン散乱光電界の局在型 SPP による増強が同時に起こることや、金属と分子間の電荷移動による化学的な増強効果が生じることに由来するといわれている<sup>3)</sup>。これまでは、さまざまな形状の金属微粒子を用いた場合のラマン散乱信号の増強効果を議論する研究に焦点が当てられていた。最近は、2つの金属微粒子をナノメートルスケールまで接近させた二量体構造(金属微粒子ダイマー)や金属微粒子と金属平面を接近させた構造の空隙に局在型ギャッププラズモンが励起されることによって生じる強い電界を利用した SERS 用基板での研究が目ざされている。金属微粒子間を数 nm 程度まで接近させた構造で、通常のラマン信号強度に比較して  $10^{14}$  倍のラマン信号増強強度を得て一分子分光に成功したとの報告事例がある<sup>16)</sup>。

上記の SERS 基板では、測定対象物の SERS 信号の空間的な分布 (SERS 信号イメージ) を測定することができない。また、測定対象分子が大きな電界増強が生じている非常に狭い空間部分に付着し、強いラマン信号増強が起こるのはプランキング現象によって運任せである。しかし、空間的に走査できる先鋭化した金属探針の先端に局在型 SPP を発生させ、この探針を分子に数ナノスケール以下まで接

近させることで、SERS と同様な原理で大きなラマン信号増強と空間的分布を得ることができる。この方法は、探針を用いることから、TERS とよばれている。銀探針を用いて、カーボンナノチューブ (CN) を測定対象とし、探針を CN に接触させ、探針によって CN に圧力を加えたときに生じるピークシフトを利用して 4 nm の空間分解能の CN イメージを得ることに成功した<sup>17)</sup>。

細胞等の生体試料に対してラマン散乱分光ができれば、さまざまな生体を構成している分子の役割の解明ができる。しかしながら、信号強度はきわめて微弱であって、ラマン信号を得ることが難しい。その上、細胞の大きさは数  $\mu\text{m}$  程度あるため、SERS や TERS を用いた場合、細胞表面だけの情報しか得ることができない。そこで、生きた細胞内に金属微粒子を取りこませ、SERS 測定を行い、色素標識を行わずに細胞内の特定分子を検出し、その分布を調べる研究が行われている。金属微粒子は、細胞に対する光吸収が弱い可視から近赤外領域にて局在型 SPP 共鳴を有し、大きさ 50 nm 程度の球やロッド形状のものが用いられる。金属の種類としては、生物への毒性が低い金が好まれているが、大きなラマン信号増強を必要とする場合に銀が用いられることもある。この手法によって、細胞内の特定の場所でのスペクトルを得るのに 1 秒以下、細胞のラマン像を得るのに 1 分程度と、ラマン散乱測定としては非常に短い時間で測定が可能である<sup>18)</sup>。

メタ分子といわれる共鳴リング構造等の金属共鳴構造体をセンシングに用いる試みも簡単に紹介する。この場合も、金属微粒子の電子の集団運動と光の結合による共鳴という観点から局在型 SPP 共鳴の一種ととらえることができる。ただし、局在型 SPP 共鳴の場合とは電荷の動きが異なるので、共鳴条件としてミー散乱理論で導かれる分散関係式(4)を用いることはできない。

直径 1  $\mu\text{m}$  程度のダブルスリットを有する非対称なリング共振器を用いて、中赤外領域にて波長の 100 分の 1 以下の厚みに当たる厚さ 25 nm の誘電体膜による共鳴周波数の変化を検出することに成功した例<sup>19)</sup>や、マイクロ波領域で直径 2 mm 弱のダブルリング共振器による DNA センシングに成功した例<sup>20)</sup>など、活発な研究が行われるようになってきている。構造体の作製精度が上がれば、高い Q 値実現による高感度化や、サイズの小型化による集積化(すなわち、メタマテリアル)や共鳴波長の短波長化に伴う高感度化・高機能化が期待できるので、今後の展開に注目したい。

## 2.2 プラズモン導波路

金属/誘電体界面の SPP を光の導波に用いることで、光

の電磁界の広がりを抑え、線幅の狭い導波路を実現できる。通常、そのような導波路をプラズモン導波路とよぶ。ここでよばれている「プラズモン」とは、ほぼ平坦な金属/誘電体界面を前提に議論される SPP とは性質が異なるエネルギーや情報を伝搬するプラズモンポラリトン（以後、伝搬型 PP という）である。1.1 節で紹介した構造では、SPP は二次元的に広がったままであるが、構造を工夫し、真空波長よりも小さなチャンネルに光を閉じ込めた伝搬型 PP を励起させ、特定の一次元方向にのみ伝搬するプラズモン導波路構造を作製できる。このようなプラズモン導波路では、高い配線密度や、光の急激な曲げが可能となる。これまでに、金属微粒子の配列構造、金属ストライプ構造、金属エッジ構造、金属ワイヤー構造、金属 V 溝構造、金属ギャップ構造、誘電体装荷金属膜構造等のさまざまなプラズモン導波路が提案されている<sup>1)</sup>。金属ストライプ構造と誘電体装荷金属膜構造を除くと、伝搬方向に対して垂直な方向への光閉じ込めに反射や回折を用いていないので、数十 nm 以下の領域への光閉じ込めが可能である。

プラズモン導波路での伝搬型 PP の伝搬距離は、用いている金属材料、構造、波長に強く依存している。導波するプラズモンの空間的な広がりを抑えるほど、その電磁場は金属に存在する割合が大きくなり、金属の損失により伝搬距離は短くなる。逆に、SPP の伝搬距離が長くなる場合として、金属薄膜を等しい誘電率の誘電体でサンドイッチした構造がある。この構造では、長距離伝搬型 SPP とよばれるモードが伝搬する<sup>21)</sup>。金属-誘電体界面に真空波長 632.8 nm の光で励起した SPP の伝搬距離に対して 50 倍となる 500  $\mu\text{m}$  ほどの伝搬距離が実験的に確認されている。しかしこの構造では光電場は金属薄膜に存在する割合が小さく、周りの誘電体中に波長の数倍以上の距離までひろがっている。そのため高密度な光配線には不利となる。一方、金属エッジに沿って特有のエッジプラズモンが伝搬するエッジ導波路構造では、たとえば 30 度といった鋭角なエッジを用いることで、同じ真空波長の光に対して電界の広がりは数十 nm 程度に抑えることができる。しかしながら、伝搬距離はわずか 2  $\mu\text{m}$  程度となる<sup>22)</sup>。このように伝搬ビーム幅と伝搬距離はトレードオフの関係にあり、きわめて細い光ビームの伝搬距離を延ばすことは容易ではない。

同じ構造で周波数の異なる伝搬型 PP を伝搬させた場合、図 2 の分散関係からわかるように周波数が低くなるにつれ分散関係がライトラインに近づくので、電磁波としての性質が強くなる。したがって、光局在の効果は弱くなるが、伝搬距離は長くなり、電界増強効果も弱まる。たとえ

ば、V 型やストライプ型の構造をもつプラズモン導波路では、1.55  $\mu\text{m}$  の光通信波長域でサブミリメートル程度の伝搬距離が実験的に確認されている<sup>23)</sup>。そのため実際の応用では、光通信波長帯域あるいはそれよりも長波長域で、大規模集積回路内の光伝送路やナノ光素子と通常の光素子とのインターフェース部分、すなわち短い領域、への利用が主となると予想される。

近年、微細加工技術を駆使して、Bozhevolnyi らをはじめとしたさまざまなグループが、伝搬型 PP 集積回路の構成要素であるリング共振器、干渉計、分岐等の受動型プラズモン素子やプラズモン光源、変調素子、増幅素子等といった能動型プラズモン素子に関する研究に活発に取り組んでいる<sup>23)</sup>。それらの素子を組み合わせた集積回路を実用化するためには、通常の誘電体を伝搬する光とプラズモン導波路中の伝搬型 PP との損失の少ない結合素子が必要である。空間を伝搬する光と伝搬型 PP の波数の整合条件を満たし、かつビーム径の圧倒的な違いをうまく整合させる素子構造のひとつとしてスタブ構造が考えられる<sup>24)</sup>が、十分な研究がなされていない。結合素子の開発がプラズモン導波路の将来を決めるキーになると思われるので研究を早急に進展させることが必要である。

### 2.3 受光素子、太陽電池

反射や透過によって失われる光エネルギーを、金属微細構造に励起される伝搬型 SPP や局在型 SPP を用いて捕らえ、そのエネルギーを半導体等へ吸収させ、受光時の量子効率を向上させる試みが行われている。伝搬光のエネルギーを伝搬型 SPP として捕らえるか、局在型 SPP として捕らえるかで、対象とする金属微細構造は異なってくる。前者の場合は、たとえば半導体等に接触した金属膜にグレーティングを設ける構造、後者は、たとえば半導体等の表面に金属ナノ粒子を分散させたナノ粒子構造となる。また、前者の場合、伝搬型 SPP を吸収させる領域へ伝搬型 SPP を導く構造を採用できるので、金属と半導体の位置関係に自由度がある。一方、後者の場合は光を捕らえるナノ粒子と半導体をナノスケールに接近させる必要があり、位置関係は制約をうける。

NEC のグループが 2005 年に伝搬型 SPP を用いて小型化薄膜化したシリコン受光素子の受光効率を上げることに成功<sup>25)</sup>して以来、超小型の受光素子と太陽電池について受光効率向上の研究が活発にされている。フォトダイオードの高速応答性を実現するためには素子そのものを薄く小さくすればよいが、そのために受光効率が低下する問題が知られていた。この問題の解決のため、同グループは金属膜に同心円状グレーティング構造を作製し、励起光により励

起された伝搬型 SPP を素子中央に集め、そこから直下にある p-n 接合部へ導く構造を考案した。その結果、直径 300 nm の p-n 接合をもつフォトダイオードで、受光効率の低下を食い止めながら 80 GHz のカットオフ周波数を実現した。その後、さまざまなグループが、グレーティング構造やボウタイアンテナ構造等の超小型金属微細構造を光を捕らえるアンテナ（プラズモンアンテナ）として用いて、金属微細構造近傍の半導体での光の吸収度を飛躍的に向上させることに成功し、高速応答性と微小なサイズを実現した素子が得られている<sup>26)</sup>。

太陽電池についても、プラズモンアンテナを用いることによるエネルギー変換効率向上を期待した研究が試みられた。しかしながら、スペクトル幅が広くかつ入射方向が一定でない太陽光によってプラズモンを効率よく励起する構造は、まだ見つかっていない。そのため、現在のところ、シリコン系の太陽電池については SPP を利用した顕著な効率向上は報告されていない<sup>5)</sup>。一方、有機太陽電池については、金属ナノ粒子を構造内に導入することで発電効率が向上するなどの報告<sup>27)</sup>があり、今後の進展が期待できる。

光エネルギーを捕まえ、そのエネルギーを利用するという意味で、光触媒デバイスも受光素子として紹介する。よく知られている光触媒である酸化チタンは、光触媒能を発揮するために励起光として紫外線が必要である。可視光による励起で十分な光触媒能が発揮できれば、その利用範囲は非常に広がる。そのため、局在型 SPP を用いて、作用を発揮する波長域を可視光域へと拡大する研究がされており<sup>28,29)</sup>。可視光域へ拡大可能なメカニズムは必ずしも明確ではないものの、金属微粒子を担持させることで可視光域での光触媒能を改善することに成功している。

## 2.4 発光素子

半導体発光素子において、発光効率は、主として量子効率 (= 発生フォトン数 / 注入電子数) と光取り出し効率 (= 外部へ取り出されたフォトン数 / 発生フォトン数) により決まっている。SPP を利用することで、発光効率を向上させる研究が行われている。基本的には、これまで外部に取り出すことができなかつたモードである SPP を散乱させ空間伝搬光として取り出したり、その他の取り出し不能なモードを SPP に変換後に散乱させたりすることで外部へ光を取り出す方法で、効率を改善するアプローチをとっている。

岡本らは、SPP を用いて半導体発光ダイオードの内部量子効率向上に成功している。GaN 系発光ダイオード構造の表面に金属グレーティング構造を設けることで、外部に

取り出せなかつた光を伝搬光として取り出すことに成功し、結果として内部量子効率を増大させた<sup>30)</sup>。さまざまな研究グループが、他の系についても同様に発光効率増大を報告している<sup>31)</sup>。また、ナノシリコン微粒子についても、プラズモンを利用した光励起によって、直接遷移型半導体に匹敵する発光効率 36% が得られている<sup>32)</sup>。

有機 EL 発光素子における内部発光効率は半導体発光素子のそれを超える値にもかかわらず、光取り出し効率が低いため、素子としたときのエネルギー効率が半導体発光素子に比べ劣っている。そのため、有機 EL 発光素子についてのプラズモンを利用した効率向上の試みは、SPP を利用して光取り出し効率の向上を目指したものが主である。周期的な金属微細構造によるプラズモン結晶を設けた研究例が多く、構造のないときに比べ 10% 以上の効率改善が報告されている<sup>33)</sup>。

PP 特性を用いて、断面がナノスケールのレーザー開発の報告もされている。小さな素子を作ることによる高速変調特性の改善や、シリコン細線導波路やフォトニック結晶欠陥導波路、プラズモン導波路用の光源としての利用が期待されている。微細加工技術を駆使し、InGaAs 半導体活性層を金属で挟んで光を導波させる構造を作製し、その構造に対して電流注入によるレーザー動作確認や<sup>34)</sup> や、金属薄膜上に CdS ナノワイヤーを配置し、金属膜とナノワイヤーのギャップ付近に PP を導波させる構造において光注入によるレーザー動作の報告例<sup>35)</sup> がある。

## 2.5 その他の応用

金属微粒子の局在型 SPP の寿命は、そのエネルギーの再放射と電子の格子振動等との衝突による光損失によって決まる。このとき、電子の衝突によって失われるエネルギーの大半は、熱に変換されると考えられる。したがって、生体内に金属微粒子を入れ、光を照射すれば、金属微粒子が存在している部分は局所的に加熱される。一方、よく知られているように、がん細胞は正常細胞に比べ熱に弱い。そこで金属微粒子をがん細胞に取り込ませ、局在型 SPP 励起時に発生する熱を用いてがん細胞を破壊する医療技術が注目されている<sup>4)</sup>。近赤外光は皮下数 cm まで到達するので、その波長域で局在型 SPP 共鳴が生じる金属微粒子を用意し、金属微粒子をがん組織に取り込まれやすいように表面修飾すると、がん組織のある部位に金属微粒子が集中する。そこに近赤外光を照射すれば、副作用の心配なくがん細胞を破壊できる。

現在、細胞レベルでの実験が行われており、800 nm 付近のパルスレーザー光を照射し、直径 40 nm 程度の金微粒子を取り込ませた細胞のみを破壊することに成功してい

る<sup>36)</sup>。さらに、このような光熱効果がより一層効果的に生じる微粒子として、直径 100 nm 程度の誘電体を薄い金属でコートしたナノシェル構造の提案<sup>37)</sup>も行われている。

プラズモニック結晶と電気光学効果や磁気光学効果を示す材料とを組み合わせた光制御デバイスの革新的な研究開発が進められている。サブ波長の大きさの穴が周期的に金属膜にあいているナノホールアレイと ITO 基板で電気光学効果の大きな液晶を挟み込み、電圧を加えることで伝搬型 SPP の分散関係を変化させ、670 nm の光に対して消光比 10 を超える透過率変調に成功している<sup>38)</sup>。変調速度は 0.1 秒のオーダーであるので、この構造の場合、高速応答する電気光学材料を見いだすことが必要である。

### 3. 将来像とまとめ

電子ビーム露光や集束イオンビームを利用した加工技術の進展により、形状とサイズが比較的精度よく制御された金属微細構造が作製できるようになっている。一方、複雑な金属構造の光学的振る舞いを数値的に求めることができる FDTD 法が普及しており、計算機の能力向上とあいまって、数値シミュレーションが有効的で効率的な研究手段となっている。今後、実験と数値シミュレーションを用いて、プラズモニック・デバイスの研究が着実に進展すると考えられる。一方で、低コストで 10 nm 程度の高い精度で金属等を加工する手法については未解決となっており、この点でのブレイクスルーが望まれる。

センサー応用に関しては、応用範囲が広がるとともに、今後さらに低コスト化や高感度化が進み、フィールドワークに利用できる可搬性のあるセンサー開発が研究の中心となっていくと思われる。単分子分光に代表される超高感度分光に関しては、現在のところ TERS に優位性があり、これからますます普及していくと予想される。

伝搬型 PP を利用するにあたっては、シリコン集積電子デバイスに代表される微細加工技術をもつ企業が本腰を入れれば、実用レベルの素子実現の日も近いと考えられる。そのような状況となるためには、他の微細導波構造である誘電体フォトニック結晶の欠陥導波路やシリコン細線導波路に対して明確に有意な用途や機能が必要で、それが見いだされるまでは、大学を中心とした地道な研究が続けられるであろう。

光エネルギーを電気や化学エネルギーへと変換する技術は、近年の地球温暖化対策のためのエコ技術として重要で、今後、金属微粒子を光を捕らえるアンテナとして利用する有機太陽電池や光触媒デバイス研究がさらに盛んになると考えられる。耐久性ある材料、微粒子の構造、最終的

に光エネルギーを渡す分子の選択や空間的な位置関係等、今後検討すべき課題が多く、さまざまな分野の研究者の寄与によるブレイクスルーが期待されている。

日本はこれまでプラズモン研究を世界的にリードする一端を担ってきたが、一方でヨーロッパ、アメリカ、中国、韓国等でもこの分野の研究が非常に活性化しており、よりエネルギーをこの分野に注ぐ必要がある。本稿で紹介した事例をはじめ、さまざまな応用分野において、多分野の専門家によるプロジェクト研究体制を確立することが望まれる。一部に動きがある<sup>39,40)</sup>ように、諸外国との共同研究体制も整えながら、人材育成も視野に入れた取り組みが必要である。

平素、共同研究や有益な議論をしていただき、本稿作成にあたりさまざまな情報やヒントをいただいた東京大の天津元一先生、八井崇先生、田丸博晴先生、大阪大学の河田聡先生、高原淳一先生、神戸大の林真至先生、東工大の梶川浩太郎先生、理化学研究所の岡本隆之先生、その他関係する先生方に謝意を表したい。なお、本稿で紹介しているわれわれの研究の一部は、科学研究費補助金の助成を受けて実施している。

### 文 献

- 1) D. K. Gramotonev and S. I. Bozhevolnyi: "Plasmonics beyond the diffraction limit," *Nat. Photonics*, **4** (2010) 83-91.
- 2) J. V. Coe, J. M. Heer, S. Teeters-Kennedy, H. Tian and K. R. Rodriguez: "Extraordinary transmission of metal films with arrays of subwavelength holes," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **59** (2008) 179-202.
- 3) K. Hering, D. Cialla, K. Ackermann, T. Dorfer, R. Moller, H. Schneidewind, R. Mattheis, W. Fritzsche, P. Rosch and J. Popp: "SERS: A versatile tool in chemical and biochemical diagnostics," *Anal. Bioanal. Chem.*, **390** (2008) 113-124.
- 4) X. Huang and M. A. El-Sayed: "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy," *J. Adv. Res.*, **1** (2010) 13-28.
- 5) H. A. Atwater and A. Polman: "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat. Mater.*, **9** (2010) 205-213.
- 6) 福井萬壽夫, 天津元一: 光ナノテクノロジーの基礎 (オーム社, 2003).
- 7) J. Yao, A.-P. Le, S. K. Gray, J. S. Moore, J. A. Rogers and R. G. Nuzzo: "Functional nanostructured plasmonic materials," *Adv. Mater.*, **22** (2010) 1102-1110.
- 8) T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio and P. A. Wolff: "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature*, **391** (1998) 667-669.
- 9) E. Altewischer, M. P. Van Exter and J. P. Woerdman: "Plasmon-assisted transmission of entangled photons," *Nature*, **418** (2002) 304-306.
- 10) J. Homola, S. S. Yee and G. Gauglitz: "Surface plasmon resonance sensor: Review," *Sens. Actuators, B*, **54** (1999) 3-15.
- 11) O. S. Wolfbeis: "Fiber-optic chemical sensors and biosensors," *Anal. Chem.*, **80** (2008) 4269-4283.
- 12) S. J. Kim, K. V. Gobi, H. Iwasaka, H. Tanaka and N. Miura: "Novel miniature SPR immunosensor equipped with all-in-one



- multi-microchannel sensor chip for detecting low-molecular weight analytes," *Biosens. Bioelectron.*, **23** (2007) 701–707.
- 13) K. A. Willets and R. P. Van Duyne: "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58** (2007) 267–297.
  - 14) J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyanders, N. C. Shan, J. Zhao and R. P. Van Duyne: "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater.*, **7** (2008) 442–453.
  - 15) H. M. Hiep, H. Yoshikawa, M. Saito and E. Tamiya: "An interference localized surface plasmon resonance biosensor based on photonic structure of Au nanoparticles and SiO<sub>2</sub>/Si multilayers," *ACS Nano*, **3** (2009) 446–452.
  - 16) J. A. Dieringer, R. B. Lo. Li, K. A. Scheidt and R. P. A. Van Duyne: "Frequency domain existence proof of single molecule surface-enhanced Raman spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 16249–16256.
  - 17) T. Yano, P. Verma, Y. Saito, T. Ichimura and S. Kawata: "Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres," *Nat. photonics*, **3** (2009) 473–477.
  - 18) A. Sujith, T. Itoh, H. Abe, K. Yoshida, M. Kiran, V. Buju and M. Ishikawa: "Imaging the cell wall of living single yeast cells using surface-enhanced Raman spectroscopy," *Anal. Bioanal. Chem.*, **394** (2009) 1803–1809.
  - 19) B. Lahiri, A. Z. Khokhar, R. M. D. L. Rue, S. G. McMeekin and N. P. Johnson: "Asymmetric split ring resonators for optical sensing of organic materials," *Opt. Express*, **17** (2009) 1107–1115.
  - 20) H.-J. Lee, H.-S. Lee, K.-H. Yoo and J.-G. Yook: "DNA sensing using split-ring resonator alone at microwave regime," *J. Appl. Phys.*, **108** (2010) 014908.
  - 21) M. Fukui, V. So and R. Normandin: "Lifetimes of surface plasmons in thin silver films," *Phys. Stat. Sol. (b)*, **91** (1979) K61–64.
  - 22) T. Ogawa, D. F. P. Pile, T. Okamoto, M. Haraguchi, M. Fukui and D. K. Gramotnev: "Numerical and experimental investigation of wedge tip radius effect on wedge plasmons," *J. Appl. Phys.*, **104** (2008) 033102.
  - 23) S. O. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet and T. W. Ebbesen: "Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators," *Nature*, **440** (2006) 508–511.
  - 24) Y. Matsuzaki, T. Okamoto, M. Haraguchi, M. Fukui and M. Nakagaki: "Characteristics of gap plasmon waveguide with stub structures," *Opt. Express*, **16** (2008) 16314–16325.
  - 25) T. Ishi, J. Fujikata, K. Makita, T. Baba and K. Ohashi: "Si nanophotodiode with a surface plasmon antenna," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) L364–L366.
  - 26) G. Konstantaos and E. H. Sargent: "Nanostructured materials for photon detection," *Nat. Nanotechnol.*, **5** (2010) 391–400.
  - 27) J. H. Lee, J. H. Park, J. S. Kim, D. Y. Lee and K. Cho: "High efficiency polymer solar cells with wet deposited plasmonic gold nanodots," *Org. Electron.*, **10** (2009) 416–420.
  - 28) J. Yu, G. Dai and B. Huang: "Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays," *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 16394–16401.
  - 29) E. Kowalska, O. O. P. Mahaney, R. Abe and B. Ohtani: "Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 2344–2355.
  - 30) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai and A. Scherer: "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells," *Nat. Mater.*, **3** (2004) 601–605.
  - 31) D.-M. Yeh, C.-F. Huang, C.-Y. Chen, Y.-C. Lu and C. C. Yang: "Localized surface plasmon-induced emission enhancement of a green light-emitting diode," *Nanotechnology*, **19** (2008) 345201.
  - 32) K. Okamoto, A. Scherer and Y. Kawakami: "Surface plasmon enhanced light emission from semiconductor materials," *Phys. Stat. Sol. (c)*, **5** (2008) 2822–2824.
  - 33) D. M. Koller, A. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, F. R. Aussenegg, A. Leitner, J. R. Krenn, S. Eder, S. Sax and E. J. W. List: "Surface plasmon coupled electroluminescent emission," *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 103304.
  - 34) M. T. Hill, M. Marell, E. S. P. Leong, B. Smalbrugge, Y. Zhu, M. Sun, P. J. van Veldhoven, E. J. Geluk, F. Karouta, Y.-S. Oei, R. Nötzel, C.-Z. Ning and M. K. Smit: "Lasing in metal-insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides," *Opt. Express*, **17** (2009) 11107–11112.
  - 35) R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal and X. Zhang: "Plasmon lasers at deep sub-wavelength scale," *Nature*, **461** (2009) 629–632.
  - 36) C.-L. Chen, L.-R. Kuo, C.-L. Chang, Y.-K. Hwu, C.-K. Huang, S.-Y. Lee, K. Chen, S.-J. Lin, J.-D. Huang and Y.-Y. Chen: "*In situ* real-time investigation of cancer cell photothermolysis mediated by excited gold nanorod surface plasmons," *Biomaterials*, **31** (2010) 4104–4112.
  - 37) E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas and P. A. Nordlander: "A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures," *Science*, **302** (2003) 419–422.
  - 38) W. Dickson, G. A. Wurtz, P. R. Evans, R. J. Pollard and A. V. Zayats: "Electronically controlled surface plasmon dispersion and optical transmission through metallic hole arrays using liquid crystal," *Nano Lett.*, **8** (2008) 281–286.
  - 39) 大津元一監修：ナノフォトニクスの展開（米田出版，2007）。
  - 40) 岩崎 裕："大阪大学フォトニクスセンターが目指すもの"，*オプトロニクス*，**29** (2010) 76–80.

(2010年9月22日受理)