

相変化材料を用いた表面増強赤外分光素子作製のための レーザプロセッシングの開発

慶應義塾大学 理工学部 電気情報工学科

教授 齋木 敏治

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017218)

キーワード：フォノン・ポラリトン，共振器，相変化材料

1. 研究の目的と背景

液中、大気中における特定の分子の検出とその高感度化、あるいは分子認識能の向上は、化学センシングやバイオセンシングにおいて普遍的な課題である。分子検出の原理は電気的検出と光学的検出に大別され、それぞれの長所を活かした研究が進められている。電気的検出の場合、分子選択性を有するタンパク質や酵素の選定と基板への固定化技術、再利用のための検出分子の脱離などが必要であり、コスト面で多くの問題点を抱えている。一方、光学的検出の場合、分光情報を通して分子識別が可能であり、上記の問題点とは無縁であるが、さらなる高感度化が求められている。

光学的検出における高感度化の方策の最有力候補が表面増強赤外吸収分光法 (Surface Enhanced Infrared Absorption; SEIRA) の活用である。金属ナノ構造近傍に発生するプラズモン共鳴増強電場や極性半導体のサブミクロン構造近傍に発生するフォノン・ポラリトン共鳴増強電場を利用し、検出分子による微小な光吸収を増幅することを基本原理とする。いずれにおいてもナノからサブミクロンスケールの構造体を作製する必要があり、電子線描画、反応性イオンエッチング、ウェットエッチングなどの複数のプロセスを駆使しなくてはならない。また、構造体形成後に共鳴を検出分子の吸収線にチューニングする手段がないため、素子作製の歩留まりにも課題がある。

以下で述べる通り、本研究では、カルコゲナイド相変化材料の薄膜 (50~200 nm) に対して結晶化・アモルファス化を誘起する。所望の相状態を得るためには、レーザ波長、フルエンス、パルス数を通して、高密度電子励起とそれともなう熱発生を適切に制御することが必要であり、通常のアブレーション加工とは異なるプロセス最適化が必須となる。

本研究では、極性半導体表面に発生する表面フォノン・ポラリトンを、カルコゲナイド相変化薄膜を反射鏡として 2 次元的に閉じ込める「共振器構造の作製」と「実効的共振器長の微調整 (共鳴波長のチューニング)」の両方をレーザプロセッシングのみで実現する手法を開発する。

具体的には、図 1 の共振器をレーザアブレーションによってまず形成する。さらに相変化反射鏡の相状態をレーザ誘起相変化によって制御し、複素屈折率の変化を通してフォノン・ポラリトン反射時の位相変化 (実効的共振器長)

をチューニングする。プロセッシングと位相変化量の両方を考慮した相変化薄膜の最適厚さの決定、共振器配列周期の決定、ならびに複数の極性半導体への適用により手法の妥当性を確認することを主たる目標とする。

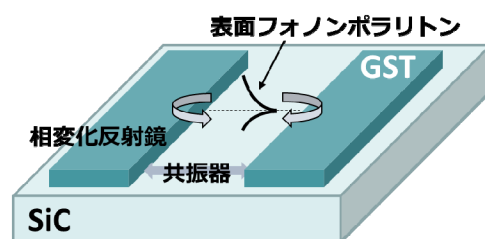


図 1 相変化材料を反射鏡とする表面フォノンポラリトン共振器の概念図

2. GeSbTe/SiC フォノン・ポラリトン共振器

2・1 SiC フォノン・ポラリトン

金属はプラズマ周波数以下において、誘電率が負となり、空気/金属界面に表面局在波を励起させることができる。これは表面プラズモン・ポラリトンと呼ばれ、電磁場の局在性と同時に、電場増強をとまなうため、種々の表面分光に広く活用されている。大半の金属は可視光近傍において有効な局在波が励起される。本研究では、赤外分光への応用を想定し、極性半導体に対して励起可能な表面フォノン・ポラリトンを利用する。光とフォノンの相互作用が強い材料では、縦波光学フォノン (LO) と横波光学フォノン (TO) のエネルギー差 (ギャップ) が大きく、そのギャップの周波数領域において、誘電率が負となり、表面プラズモン・ポラリトンと同様の原理で、局在表面波を励起することができる。フォノン原子の振動であるため、その周波数はプラズマ周波数よりもずっと低く、表面フォノン・ポラリトンは赤外域にて励起される。表面フォノン・ポラリトンの分散関係を図 2 に示す。TO フォノンと LO フォノンのギャップ領域でのみ、励起が可能である (赤実線)。

本研究では、極性半導体として SiC を使用した。SiC は TO, LO フォノン周波数がそれぞれ、約 780cm^{-1} 、 970cm^{-1} であり、ギャップが大きい材料である。またフォノンのダンプも小さく (コヒーレント時間が長い)、共振器に閉じ込めた際に鋭い共鳴が期待される。これは波長選択性

や電場増強効果において有利な特性である。

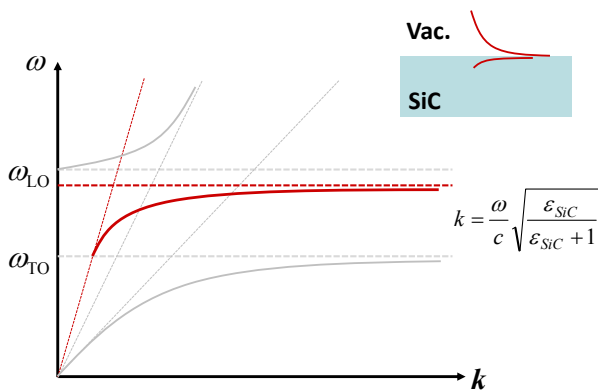


図2 表面フォノン・ポラリトンの分散関係

2・2 GeSbTe/SiC フォノン・ポラリトン

上記の表面フォノン・ポラリトンに対して共振器構造を形成し、さらにその実効的な共振器長を制御するために、カルコゲナイド相変化材料 GeSbTe を使用した。GeSbTe は結晶相とアモルファス相がともに室温にて安定であり、レーザ照射によって熱的、非熱的に両相間の可逆的な変化が可能である。熱的過程の場合、溶融・急冷によってアモルファス化、アニーリングによって結晶化がそれぞれ可能である。両相間の複素屈折率のコントラストが非常に大きく、光ディスク記録媒体として広く用いられている。部分的な結晶化も可能であるため、両相の複素屈折率の任意の中間値（重み付け平均値）を得ることができる。

SiC 上に GeSbTe 薄膜を形成すると、図2の分散関係は図3のように変化する。GeSbTe が結晶相 (c) とアモルファス相 (a) の場合をそれぞれ描いており、結晶相の方が誘電率が大きいことを反映して、分散関係の変化もより大きくなっている。

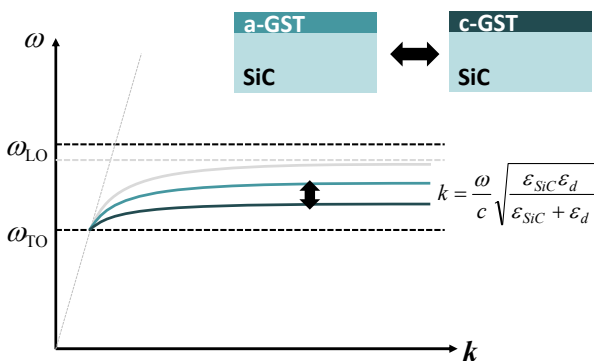


図3 GeSbTe/SiC 表面フォノン・ポラリトンの分散関係

このように分散関係が大きく変化することを利用して、図1で示したように GeSbTe メサ構造を共振器のミラーとして利用する。分散関係の違いを反映して、反射する際の

位相変化量が結晶相とアモルファス相の場合で大きく異なる。これは実効的な共振器長を GeSbTe の相によって制御できることを意味しており、共振波長の微調整の手段として利用できる。

2・3 計算機シミュレーション

図2、図3の分散関係は、フォノンのダンピング、ならびに GeSbTe の光吸収を無視した、理想的な状況を想定している。これらを考慮し、SiC、GeSbTe の複素誘電率を用いて計算した分散関係を図4に示す。SiC 上に GeSbTe の薄膜を形成することにより、波数の大きな表面フォノン・ポラリトンを励起可能であることがわかった。また、結晶相の方が吸収が大きいいため、その効果が限定的であることも確認された。

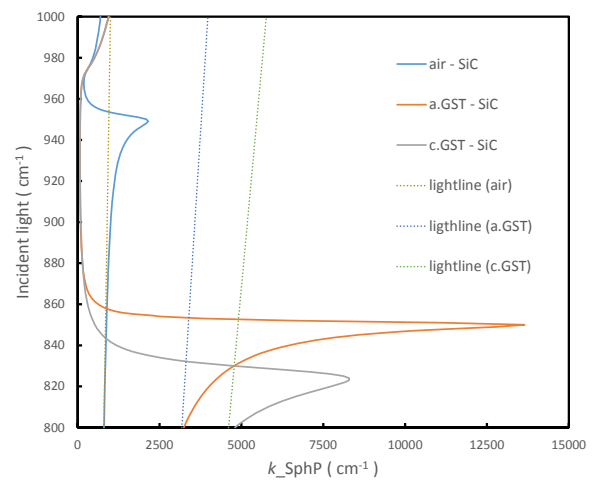


図4 複素誘電率を用いて計算した SiC、ならびに GeSbTe/SiC フォノン・ポラリトンの分散関係

上記をふまえ、SiC 上に GeSbTe パッチ構造（反射鏡）を形成したモデル構造に対して、電磁界シミュレーションを行った。パッチ構造のサイズは 5μm×5μm、厚さは 80nm である。共振器長は 3μm としている。FDTD 法を用い、反射スペクトルを計算した結果が図5である。

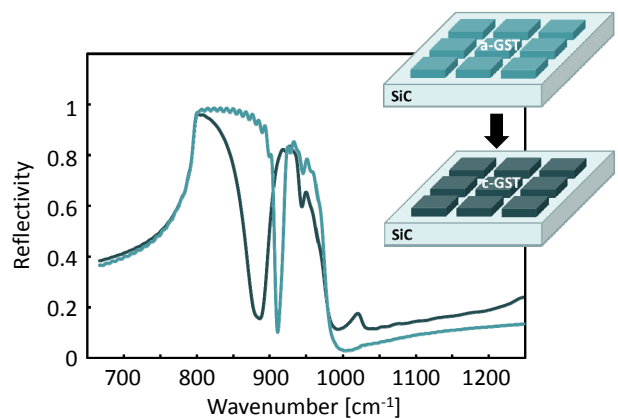


図5 GeSbTe/SiC 共振器構造に対する反射スペクトルのシミュレーション結果

反射スペクトルの深いディップは、その波長において共振が起きていることを意味している。GeSbTe の相を変化させることにより、実効的な共振器長が変わり、共振波長が大きくシフトしていることが確認された。また、結晶相の場合の方が共振の Q 値が低いのは、吸収が大きい（誘電率の虚部が大きい）ことに対応する。

3. 試料作製

厚さ 0.35mm のバルク SiC を購入し、その表面に GeSbTe 薄膜を、厚さ 80nm となるよう設定し、スパッタ成膜した。GeSbTe の組成比は最も代表的な 2:2:5 とした。成膜にあたっては、産総研のスパッタリング装置を使用した。

GeSbTe メサ構造は、フェムト秒パルスレーザーを使用したアブレーションによって形成した。顕微光学系にレーザー光を導入し、NA0.65 の対物レンズを通して集光を行った。試料ステージをアクチュエータで走査することにより、所望の構造を作製した。レーザーのパルス幅は 150fs、中心波長は 800nm である。パルスの繰り返し周波数は 80MHz であるが、ポッケルスセルを用いて、10Hz に間引いて試料に照射した。これは、高繰り返しによる蓄熱効果によって、アブレーション時にそのエッジにおいて GeSbTe の結晶化を避けるためである。

メサ構造反射鏡としては図 6 のようなライン構造とメッシュ構造を作製した。表面フォノン・ポラリトンの閉じ込めメカニズムを明確にするため、ライン幅・メッシュ幅、ならびにアブレーション幅（共振器長）をとともに 3~7 μ m の範囲で変化させ、反射スペクトルの変化を観察した。

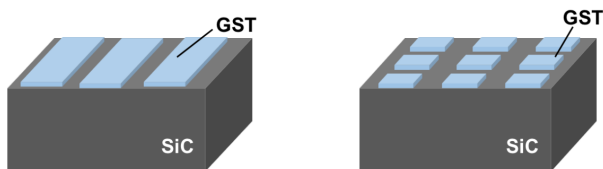


図 6 GeSbTe 反射鏡の構造：ライン構造（左）とメッシュ構造（右）

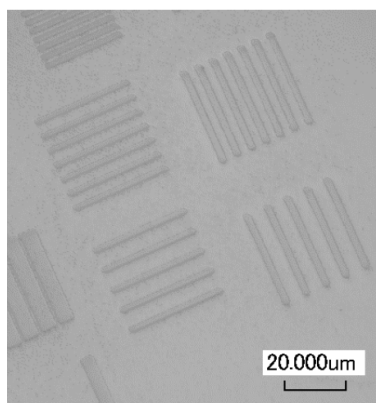


図 7 レーザアブレーションによって作製した GeSbTe ライン構造

図 7 に作製したライン構造の一例を示す。GeSbTe は光吸収が大きく、アブレーション閾値は低い。一方 SiC はバンドギャップが大きく、800nm のレーザー光は吸収しないため、GeSbTe との閾値のコントラストが大きい。そのため容易に GeSbTe のみを選択的にアブレーションすることが可能であった。

GeSbTe のスパッタ膜（アズデポ状態）はアモルファス相である。結晶化にあたっては、Q スイッチ YAG レーザの第二高調波（波長 532nm）を同様の顕微光学系に導入し、試料に照射することによって行った。対物レンズは NA0.1~0.8 を使い分けた。レーザーのパルス幅は 300ps である。繰り返し周波数は 1kHz であるが、電動シャッターを用い、1パルス単位で照射パルス数を制御した。試料ステージを走査することにより、所望の領域に対して結晶化を施した。

図 8 に結晶化前後の GeSbTe ライン構造、メッシュ構造のレーザー顕微鏡写真を示す。結晶相はアモルファス相よりも反射率が高く、右図において、より白く見えている箇所が結晶化領域である。

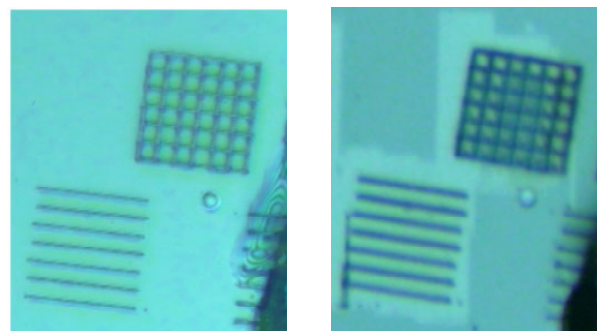


図 8 結晶化前（左）、結晶化後（右）の GeSbTe メサ構造のレーザー顕微鏡写真

4. FT-IR 測定結果

作製した試料に対して、顕微 FT-IR 反射スペクトル測定を実施した。測定には島津製作所製・AIM-9000 を使用した。30 μ m \times 30 μ m 程度に観察領域を限定し、その中に存在する同一構造の複数の共振器の反射スペクトルを同時に測定した。

図 9 にライン構造とメッシュ構造の共振器を比較した結果を示す。共振器長は 5 μ m としている。構造の違いに起因して、反射の際の位相差が異なり、ディップ波数がシフトしていると同時に、メッシュ構造の方が共振器の総体積を大きくとることができ、深いディップを得ている。

図 10 にライン構造で共振器を形成した場合の結果をまとめている。共振器長が 2~5 μ m の範囲、0.5 μ m 刻みで異なる共振器を作製し、それぞれについて反射スペクトルを測定した。最も大きなディップに着目すると共振器長が長くなるにしたがい、その波数が低波数側に系統的にシフトすることが確認された。また、共振器長が長い場合、高波数側に高次の閉じ込めモードによるディップが確認さ

れた。

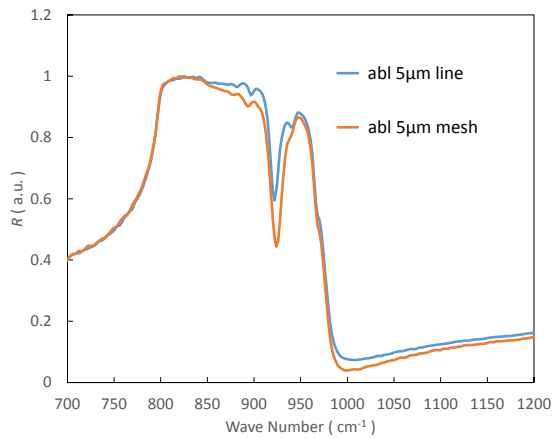


図9 共振器長 5 μm のライン構造とメッシュ構造の共振器の反射スペクトル

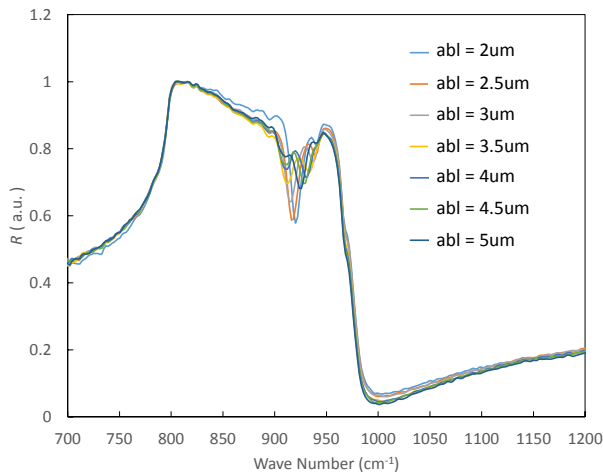


図10 共振器長 2 μm ~5 μm のライン構造共振器の反射スペクトル

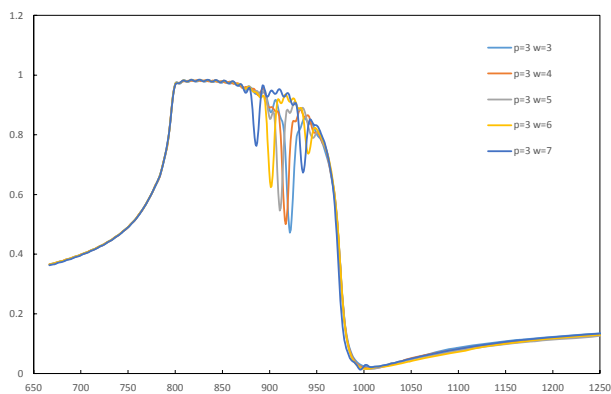


図11 共振器長 3 μm ~7 μm のライン構造共振器の反射スペクトルの計算結果

図11にFDTDシミュレーションによる共振器長3~7 μm のライン構造共振器に対する反射スペクトルの計算結果を示す。共振器長の変化にともなう系統的なディップのシフトや高次モードの出現が再現されている。

図12にGeSbTeがアモルファス相の場合と結晶の場合の反射スペクトルを測定する。まずアモルファス相での測定を行い、結晶化を施した後、同一の共振器に対して測定を行った。図5のシミュレーションで予想された通り、結晶化にともなってディップが低波数側にシフトし、Q値が低下することが確認された。これにより、相状態の制御によって、共振器の共振波長を微調整できることが確認された。

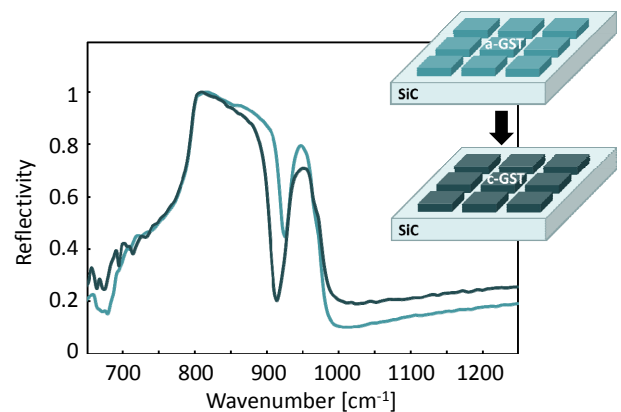


図12 GeSbTe 結晶化前後におけるメッシュ構造共振器の反射スペクトル

5. 結論

赤外吸収分光への応用を想定し、SiCフォノン・ポラリトンを閉じ込める共振器の作製を実施した。フェムト秒パルス光によるレーザアブレーションにより、サブミクロン分解能のもと、容易に共振器ミラーを形成できることが明らかとなった。反射鏡材料として相変化材料であるGeSbTeを用いることにより、共振器長による共振波長だけでなく、相変化にともなう誘電率の変化を利用した共振波長の微調整が可能であることを実証した。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団・一般研究開発助成による支援のもと実施しました。

また、GeSbTeのスパッタ成膜にあたり、国立研究開発法人産業技術総合研究所・桑原正史氏に多大なご協力をいただきました。ここに厚く感謝申し上げます。