

COMSOL Multiphysicsによる金属/誘電体/金属(MIM) 薄膜構造の可視域・分光反射特性の解析

Visible Spectral Reflectance Analysis in Metal-Insulator-Metal (MIM)
Multilayer by COMSOL Multiphysics

押鐘 寧¹, 村井 健介²

¹大阪大学 大学院工学研究科, 〒565-0871 吹田市山田丘2-1

²(独)産業技術総合研究所 関西センター, 〒563-8577 池田市緑丘1-8-31

Yasushi Oshikane¹, Kensuke Murai²

¹Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871 JAPAN

²Kansai Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-8-31 Midoriga-oka, Ikeda, Osaka 563-8577 JAPAN

要 旨

可視域での、波長幅の狭い吸収特性を有する反射型MIMフィルタの開発を行なっている。この構造は、各層の厚みが光波長以下、最小 $\lambda/10$ 程度であるため、反射特性を誘発する光波と薄膜との電磁場相互作用、特別な条件下でのみ励起される表面プラズモン共鳴現象の理解に数値シミュレーションが欠かせない。本講演では、COMSOL Multiphysics + RF Moduleによるそうした電磁場現象の解析結果を実験結果とともに報告する。

Abstract

We have started to develop a reflective metal-insulator-metal (MIM) filter with a narrow band absorption. In the MIM structure, an interaction between subwavelength multilayer and visible light, and resultant surface plasmon resonance (SPR) in specific illumination condition must be understood. Such electromagnetic field interactions have been analysed by COMSOL Multiphysics and RF Module.

1. はじめに

表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance ; SPR) を利用したバイオセンサなどの開発が盛んである。金や銀の薄膜をガラスなどの誘電体表面に設置したKretschmann配置(M型)、さらに誘電体薄膜を付加したMI型などが利用されている。バイオセンサとして使う場合には、M型の金属膜に接する媒体が、原子、分子、細胞、染色体、溶液などで置換され、誘電体のバルク構造で接する 경우가多く、そうすることで複素誘電率の変化をもたらすSPR生成条件の変化を高感度で検出する場合が多い。このM型構造でのSPR励起は、同構造の基板となる透明なガラス板などの内面から、照射波長と入射角度を調整したP偏光のレーザー光が照射されることで行なわれ、ガラス-金属界面に垂直な照射光電界の振動成分が、金属中の自由電子を励振し電子密度の疎密波に起因する電磁波、すなわちSPR波を界面に

沿った方向へ伝搬させることができる。このとき入射光は効率よくSPR波へ変換されるためその反射率は激減し、金属膜に接しているバルク誘電体側にはSPR波のエバネセント成分が広範囲 (光波長の数倍程度) に大きく漏れ出し、センシングのための高強度で非常に局所的な光電場が生成、維持される。この場の強度は、条件にもよるが照射高強度の数十倍にも達する。バイオセンサ開発では、M型やMI型の薄膜構造へさらにSPR波を増強するためのナノ構造を付加するなどして、電磁場の絶対強度の向上と空間分布のさらなる局在化を図り、センシング感度の向上を目指す研究が世界的に行なわれている。他方で、リソグラフィ技術やFIB加工法を利用するナノ微細構造製作を利用しながら、SPR波の高効率な励起、導波の制御とそのため各種素子開発、導波の基礎特性の解明に関する研究が、近未来における高速光回路と超高集積化半導体回路との融合を目指して精力的に

進められている。

MI型にさらに金属層を追加し、I層を金属薄膜でサンドイッチする構造は「MIM構造」または「MIMヘテロ構造」と呼ばれ、半導体デバイス分野では馴染み深い構造であるが、本研究ではこのMIM構造を支持するバルク層（ガラス基板）からの可視領域の入射光に対して、SPR現象の結果として発現する急峻なバンドカットフィルタ特性（吸収ディップ）を実現し、この特性を外部からの刺激（信号）によりアクティブに制御できるようMIM構造を最適化し、省エネルギー室内照明として拡充が進められている白色LED照明に呼応して、その照明光に信号を重畳させる高速可視光通信の新技术の実現を目指している。白色LED照明光の発光スペクトル成分の大半は、青色発光成分に励起されたブロードな蛍光で構成されているため、LD（レーザーダイオード）のような高速点滅動作は期待できず、放出される光を高速でチョッピングすることが高速通信実現の可能性を持っている。その役割を本研究の成果として生み出されるであろうアクティブMIMフィルタに期待している。本文中では、MIMの各層の呼び方として、ガラス基板に近い膜から順に「M1層」、「I層」、「M2層」とし、「M層」と記した際にはM1層とM2層の両方を指すこととする。

2. 実験装置と方法

MIM構造の多層膜試作には、支持基板となる透明ガラス板に光学顕微鏡用のスライドガラスを採用した、その表面処理として、高純度のエタノール、アセトン、もしくは専用ガラス洗浄液を用いて適当な時間、超音波洗浄を施し、最後に超純水のリンス後、窒素ブローのエアナイフで即時乾燥した。M1、M2層の蒸着金属としてSPR現象が高効率に誘起されるAg、I層の材料としてはMgF₂を準備した。これらの蒸着材料をタングステンボート型ヒーターにセットし、10⁻⁴ Pa程度以下の高真空下で抵抗加熱蒸着法によって順番に成膜、積層した。基板上の各点と蒸着源との距離に依存した蒸着膜厚の不均一性を抑えるために、蒸着中はスライドガラスを20 rpmの回転速度で面内に回転させた。蒸着膜厚のモニタリングと制御には、水晶振動子式膜厚モニタを用いた。このモニタ装置の表示値（重量膜厚）と実際の形状膜厚との校正

は、厚みの異なる多層膜構造を白色顕微干涉装置で観察し、比較することで行なった。実際の成膜時には、積層された重量膜厚値とともに成膜レートもモニタし、I層については蒸着レート=0.1~0.5 nm/sとした。M層についても一般論を参考にて0.1 nm/sの低成膜レートにて蒸着してみたが、Agは酸化、変質しやすいことが分かり、速度を上げた。本文中の実験結果は全て、Ag膜を10 nm/s程度の高速レートで成膜している。

作製されたMIM構造については、分光特性と膜質を検討するために、分光光度計と走査型電子顕微鏡により評価を行なった。分光光度計では、可視域において、MIM試料の分光反射率を、入射角5°、PおよびS偏光に対して測定した。また測定される分光反射率の絶対値校正は、波長400~1200 nmにおいて反射率が偏光に依存せず99%以上かつフラットである広帯域ミラーを予め測定することで実施した。走査型電子顕微鏡では、MIM構造の一部を剥離させ、膜質、膜厚、膜の平坦度などを観察した。

3. 反射特性の数値計算

試作実験と併行して、膜材質や膜厚、照明の偏光とともに、様々な入射角に依存するMIM構造の分光反射率特性を、まずはトランスファーマトリックス法により検討した。ガラス基板や膜材料の波長に依存した複素屈折率の値は、Palikの編著書によった。図1にマトリックス法で得られるMIM構造の角度依存した分光反射特性の一例を示す。石英ガラス表面へM1層→I層→M2層と、順番に堆積させてゆくことで分光特性が劇的に変化するようすがわかる。すなわち、M1層のみを付加した段階では、一般的なKretschmann配置のSPR特性

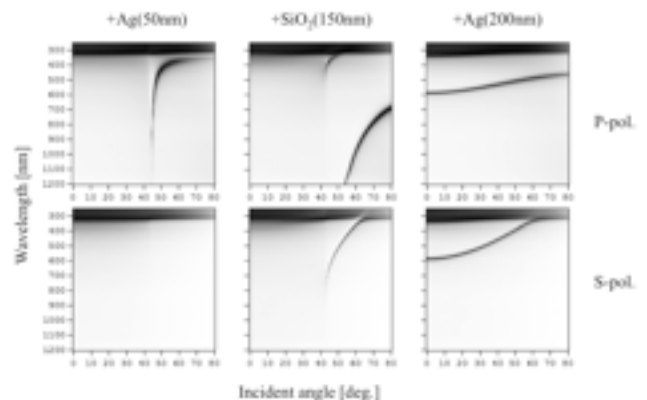


図1 MIM構造の製作過程における角度および偏光に依存して変化する分光反射スペクトル（マトリックス法の計算結果の2次元グレースケール表示）。黒が反射率0%、白が同100%を示す。

(角度に依存して波長位置が変化する黒い吸収 dip) が P 偏光の場合のみ現れており、S 偏光に対してはただの鏡でしかない。そこへ I 層を付加することで、P 偏光については吸収 dip 波長がずれ、S 偏光においては吸収 dip が出現するようになる。ここまでは、石英ガラスの全反射角あたりよりも大きな入射角度においてのみ吸収 dip が現れてくるが、最後の M2 層を付加することで、吸収 dip 特性は激変し、垂直入射 (入射角 0°) から非常な斜入射条件に至るまで、吸収 dip が現れるようになる。そしてこの吸収 dip の波長方向の幅は、狭帯域の吸収 dip フィルタとしては好都合な程度 (白色 LED 照明光の色変化を人間が感じない程度の狭さ) に狭くなることがわかる。

図 1 の特性が現れる光電磁場と多層薄膜との相互作用の詳細は、マトリックス法計算では見えにくいので、有限要素法 (Finite Element Method; FEM) をベースとした 2 次元電磁場シミュレーションを、COMSOL Multiphysics Ver. 4.2 + RF Module の組み合わせで行なった。このシミュレーションモデルは図 2 に示す通りであり、SiO₂ 層内部を伝搬しながら入射する直線偏光した平面波の照明光を M1 層に照射する。このモデルでは、無限に広い多層膜構造の一部を切り出したモデリングを行わなければならないので、モデルの左端と右端の境界には、フロケの定理 (Floquet's Theorem) を適用し、位相差を伴う周期境界条件を設定することで x 方向の連続性を実現した。固体物理分野では、この定理はブロッホの定理 (Bloch's Theorem) として馴染み深い。計算結果の一例を図 3 に示す。ここでは入射平面波を、真空波長 500 nm、P 偏光、 50° の斜め入射とした。左端図では①バルク SiO₂ 層に②Ag 層 50 nm を付加して Kretschmann 配置を模擬しており、通常

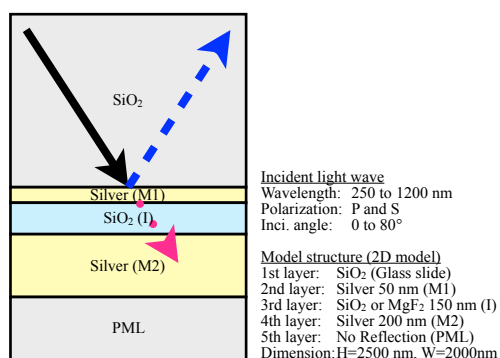


図 2 2D-FEM 分光反射率計算に用いた MIM 構造モデル。各エリアを、伝搬波長 (屈折率を考慮した) の 1/10 程度以下のサイズを有する三角要素に分割して計算した。

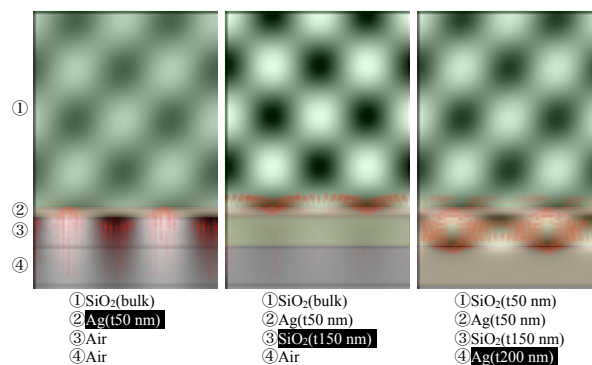


図 3 図 2 に対応した MIM 構造の製作過程における電磁場分布の変化 (2D-FEM 計算の結果)。照明光は波長 500 nm (P 偏光、入射角 50°) の平面波で、左上から入射させた。グレースケール表示は光電界強度の絶対値 $|E|$ の分布を示し、②③層周辺の細かな矢印は E のベクトル表示である。左から順に SPR 状態 (Kretschmann 配置)、IMI 構造、MIM 構造を示している。SiO₂ 層内に、反射波との干渉により格子パターンが見える。

の SPR 状態をシミュレートできている。中央図は Kretschmann 配置に③SiO₂ 層 150 nm を付加したことで MI 型をシミュレートしている。この計算条件では反射率が上昇し (図 1 中央図参照)、ガラス基板内部では、入射波と反射波との干渉パターンが鮮明なコントラストで示されている。最終的に④Ag 層 200 nm を付加することで右端図のように MIM 構造が完成するが、このとき吸収 dip 生成条件に合致すると右端図のように、再び反射率が低下し、入射波成分の一部 (もしくは大半) が Ag 層間に閉じ込められて横方向に伝搬する SPR 波へ変換される。我々はこの MIM 構造における吸収 dip 現象のオン⇄オフ (反射率の低下⇄上昇)、より正確には波長方向へのシフトを、I 層を構成する物質の複素屈折率について、高速かつ微量の外部制御を可能とすることで実現し、光通信用アクティブフィルタとして実用化したいと考えて研究を進めている。

4. 実験結果と考察

当初、MIM 構造の試作を始めた段階では、蒸着プロセスにおける膜質変化が少ないと考え、M 層に Au、I 層に CaF₂ を採用した。その結果、分光反射率カーブにおいて想定通りの吸収 dip 特性が現れ、その入射角度依存性や照射波長依存性が理論計算などと定性的に合致することを確認できた。その際、可視域における SPR の高効率な励起、それに伴う吸収 dip 特性の向上 (反射率の最小値を下げ、dip 幅を狭める) に向けて、(1) 各膜厚の正確な制御、(2) 各層の平坦度の向上、(3) I 層の充填率の向上、が課題として残った。とりわけ、M1 層に対する (1)(2) の早期実現が望まれた。その後、成膜時の

真空度の改善，装置の更新など実験環境が整備された。

SPRの発生原理上，キープポイントであるM1層の厚みは50 nm程度がよく，平坦度も数 nm程度以下が望ましい。そのため，低い蒸着レートでの成膜を採用してきたが，電子顕微鏡像を見る限り，M層は5～10 nm程度の微粒子を敷き詰めたような膜質，膜表面であり，M1層に至ってはピンホールが散在して薄膜とは言えない状態であった。そこでAg成膜手法について調査を行なった結果，成膜中の酸化現象の抑制（純Ag膜の生成），結晶粒塊の結晶性の向上（自由電子の可動範囲の拡大），大きな粒塊ドメイン群による膜形成（膜平坦度の向上，膜表面積の低下による酸化現象の抑制）のためには，10 nm/s程度の非常に高い蒸着レートでの成膜が有効であることが推測されたので，M1層に対して試行した。

また，I層のCaF₂成膜（昇華）については，基板温度（室温～200℃），蒸着レート（0.1～10 nm/s）をパラメータとして上記(3)を検討してみたが，常に重量膜厚の2倍程度の厚みを持つ，充填率50%程度のスポンジ状の成膜しか実現できなかった。そうした膜特性を理解した上で，MIM構造の基礎実験を続けることもできたが，この膜はM層との密着性が悪く，層間に狭ギャップ層の存在も否定できない状況だと分かったため，屈折率に大差がない（ $\Delta n \sim 0.05$ ）ことも考慮して，I層材料をMgF₂（昇華蒸着）へと変更した。

以上，MIM試作プロセスへ施したいくつかの改善策の結果として，M1層（40 nm），I層（150 nm），M2層（200 nm）を成膜したサンプル(Ver.16)において図4に示す分光反射率を測定できた。

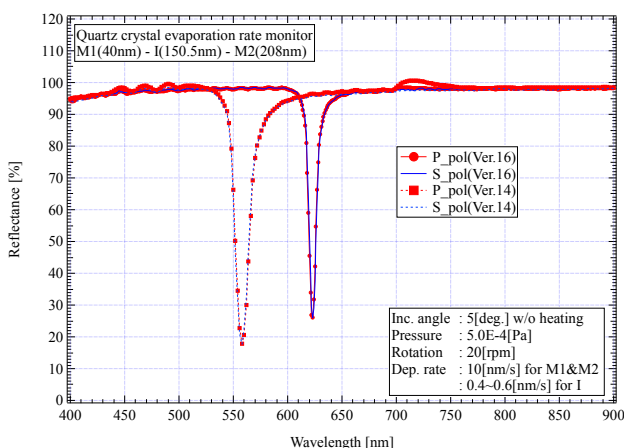


図4 偏光に依存した入射角5°でのMIM構造(Ag/MgF₂/Ag)の分光反射特性。同様のMIM構造の試作結果であるが，Ver.14では0.1 nm/s，Ver.16では10 nm/sの成膜レートでM層を形成した。

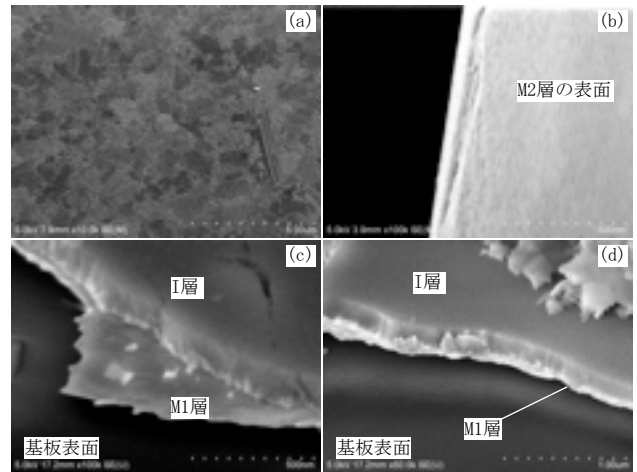


図5 MIM構造(Ver.16)のSEM観察像。(a)M2層表面の真上からの観察，(b)剥がれたM2層表面の斜め観察，(c)，(d)M1層とI層との境界周辺の斜め観察。

同図には比較のため，低蒸着レートでM層を成膜したサンプル（Ver.14）のデータも重ねて描画している。また図5には，Ver.16サンプルにおける特徴的な電子顕微鏡写真を示す。M2層は図5(a)に示すとおり，電子チャネリングコントラスト（Electron Channeling Contrast: ECC）像が鮮明に観察できており，凹凸が少なく組成が一樣であることが示唆された。このことは，図5(b)像において，凹凸が少ないことから確認できる。また，図5(c)(d)ではMgF₂層の平坦度が基板表面に匹敵するほど高いことが分かる。そしてM1層はピンホールを持たない均質な膜であることが伺える。

こうしたMIM構造各部の質の向上が，図5のVer.16サンプルの吸収dipの半値全幅を，Ver.14サンプルのそれよりも狭めることができた原因と考えている。具体的には半値全幅は16 nm (FWHM)から7.5 nm (FWHM)に改善された。MIMフィルタを実用化しアクティブ動作させた際には，LED照明光の可視域の連続スペクトルの一部を，図4のバンドカット特性により削除するため，照明としての性能に悪影響を与える可能性があるが，この実験結果と色相図とを比較検討してみると，問題ないことが確認できている。その点で，図4における改善は大きな前進である。しかし，同じ膜厚構成で作製したつもののVer.14とVer.16とでは，吸収dipの発生波長が大きく異なってしまった。また，dipの底での反射率も2つの試料間で異なっている。ディップ波長については，I層の厚みや充填率に非常に敏感であることが分かっており，今後，さらに膜厚制御の精度を向上させるための方

策が強く望まれる。他方で、吸収dipの落ち込み不足は、M1層厚みが最適でないことや、各層間の界面の状態がまだ不十分であることを示唆しており、(高速)成膜レートのさらなる最適化が必要と考えている。しかし、理想設計通りにMIM構造が作成できた場合でも、その吸収dipにおける反射率はほぼゼロとはなり得ない。なぜなら、MIM構造の分光反射率はガラス基板越しに評価されており、ガラス-空気界面での端面反射の影響は避けられず、吸収dipの理論予測の下限は約4%である。この点を踏まえて今後の成膜時には、図4の分光反射特性をリアルタイムでモニタし、最適なMIM構造を再現性良く作るプロセスの実現を目指す。また、同特性のアクティブ制御に向けた、屈折率制御が可能なI層用の膜材料の探索とその成膜技術を検討してゆかなければならない。

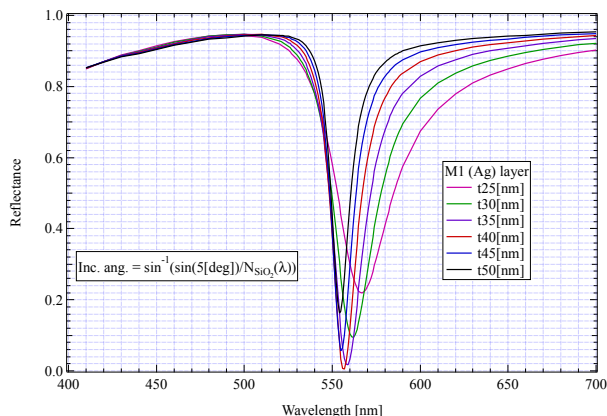


図6 M1層の厚みを変化させた際のMIM構造の分光反射率スペクトル (2D-FEM計算の結果)。各層はそれぞれM1 (Ag: 25~50 nm)/I (SiO₂: 150 nm)/M2 (Ag: 200 nm)である。照明光はP偏光の平面波とし、M1層に接するバルクSiO₂層と空気との界面において入射角5°とした(図中の式参照)。空気-バルクSiO₂層界面での端面反射は考慮していない。M1層の厚みが吸収dipの波長位置、深さ、幅に影響することがわかる。

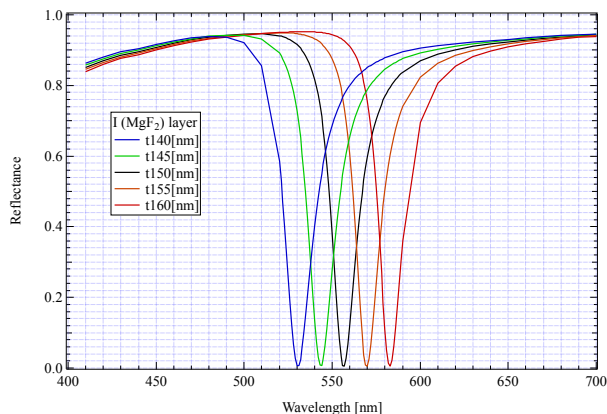


図7 I層の厚みを変化させた際のMIM構造の分光反射率スペクトル (2D-FEM計算の結果)。各層はそれぞれM1 (Ag: 40 nm)/I (MgF₂: 140~160 nm)/M2 (Ag: 200 nm)である。照明光条件は図6と同様であり、空気-バルクSiO₂層界面での端面反射は考慮していない。I層の厚みが吸収dipの波長位置に影響することがわかる。

最後に、2D-FEMシミュレーションによって得られた、分光反射率特性に対するM1層およびI層の厚み誤差の影響について述べる。図6は、M1層の厚みを微量だけ変化させた際の吸収dipの変化を示している。SPRが効率よく励起される厚さ40 nm付近で吸収dipは最深となるため、バンドカットフィルタとしてのオンオフ特性 (S/N比) が最良となることが伺える。しかし吸収dipの鋭さ (アスペクト比) だけを見れば、厚さ45 nmや50 nmにおいてより良い特性なので、デジタル通信条件が許せば、吸収dipが最深でなければならない必要性は低い。しかしいずれにせよ、M1層の膜厚の高精度で再現性の高い制御、成膜の実現は、今後の研究における最重要課題の一つである。I層についてはその厚みムラが吸収dipの発生位置に直接、影響することが図7によってわかり ($\Delta \lambda / \Delta t \sim 2.6$ nm/nm), ± 1 nm程度以下での再現性の高い成膜制御が望まれる。

5. まとめ

MIMフィルタの試作において、成膜レート、成膜材料、成膜雰囲気改善することで、半値全幅7.5 nm程度の吸収dipを持つMIM構造の試作に成功した。今後は、in-situモニタリングの採用等により、指定通りの分光反射特性が再現性よく作製できるプロセスの確立、高精度な膜厚制御、分光反射特性の理論的設計値を目指す。

謝辞

本研究の遂行における、博士前期課程 東孝哉氏、山本史彦氏の多大なご協力に深く感謝いたします。COMSOL Multiphysicsに関し、計測エンジニアリングシステム(株) 三隅和幸氏、橋口真宣氏よりの数々のご助言に対しまして深く謝意を表します。なお本研究の一部は、科学研究費(基盤研究(C)), 課題番号: 24560060)の助成を受けて行われました。