Surfing the wave

プラズモンがひらく光技術の新時代

Joerg Heber

Nature Vol. 461(720-722)/8 October 2009

金属表面の電子が集団で細かく振動するプラズモンは、光をナノスケールで操作することを可能にし、高速なコンピューターチップからがんの治療まで、広範な分野への応用が期待されている。

静かな池に小石を投げ込むと、水面にさざ波が広がっていく。金属の表面に光子が衝突するときにも、これによく似たことが起こる。ただし、その「さざ波」は集団で振動する電子からなり、その波長はわずか数ナノメートルである。この振動は「表面プラズモン」とよばれ、ひとたび発生すると、より多くの光を集めて、金属表面に沿ってかなり長い距離を伝播させることができる。大阪大学の物理学者河田聡は、この現象を学生に説明するときに「光の川」という言葉を使う。

プラズモンはまた、極小の点に光を集中させたり、複雑な回路に沿って光を導いたりして、さまざまな方法で光を操作することができる。これらの操作はすべてナノスケールで行われる。これは光の波長よりも数桁小さいスケールであり、従来の光学装置の解像限界よりもはるかに小さい。

その結果、プラズモニクスは今日のフォトニクスの中で最も注目を集める分野の1つになっており、研究者たちは、太陽電池、生化学センサー、光学コンピューターやがんの治療への応用を考えている（20 ページコラム「プラズモンの応用」を参照）。

ナノテクノロジーとプラズモン

プラズモニクスの応用を支えているのは、10 年ほど前からさかんになってきたナノテクノロジーである。ナノテクノロジーのさまざまな技術が、プラズモニクスの実用化に必要なナノスケールの構造を製作する

光を操作する：表面プラズモンを生成させ（上）、太陽電池（左下）などのデバイス中でナノアンテナを使って光を導くことができる。

プラズモン共鳴を利用して、極めて感度の高い生化学センサー（黄色い棒）を作製することができる。図中の波は吸収スペクトルを表す。

ことを可能にしたのだ。米国カリフォルニア州パサデナにあるカリフォルニア工科大学の物理学者 Harry Atwater は、「プラズモニクスは 1990 年代の末に転機を迎えました」という。

プラズモンが光を運ぶ現象の驚くべき一例が Thomas Ebbesen により目撃されたのは 1989 年のことだった。Ebbesen はノルウェー生まれの物理化学者で、現在はフランスのストラスブールにあるルイ・パスツール大学に所属している。彼がナノメートルサイズの細孔を無数にあけた金属薄膜を光にかざすと、その薄膜が予想以上に透明だったのである。細孔のサイズは可視光の波長よりもずっと小さかったので、光が通り抜けることはほとんど不可能なはずだった。「最初は、なにかの間違いだろうと思いました」と Ebbesen はいう。

しかし、それは間違いではなかった。とはいえ、そこで何が起きているかを Ebbesen らが明らかにするまでには、そ

れから 10 年近い年月が必要だった。入射してきた光子が金属薄膜に衝突すると、表面プラズモンを励起する。これが光子の電磁エネルギーを吸収し、それをもって細孔を通り抜け、反対側に抜けたときに再び光を放射することで、薄膜を透明にしていたのである¹。

細孔を整列させたホールアレイは、カラーセンサー用の選択性フィルターなど、さまざまなものに応用されるようになっていく。ここで、金属薄膜を透過する光が増強されるのは、光の周波数がプラズモンの固有振動数に近いときのみであることがわかってきた。この周波数は典型的には可視または近赤外スペクトルにあり、細孔の形状とその間隔を変えることで調節することができる。そのため、ホールアレイを用いて、特定の色を検出するセンサーや、発光ダイオード（LED）やレーザーから効率よく単色光を抽出する選択性の高いフィルターを作製することができる。実際、京都のパナソニック先端技術研究所

プラズモンの応用

プラズモン効果は 1 世紀以上前から知られていたにもかかわらず、その応用の歴史は、英国サウサンプトン大学の化学者 Martin Fleischmann が銀の表面などに付着した分子による光の散乱の様子を調べた 1970 年代初頭によく始まった⁷。その後、米国イリノイ州エヴァンストンのノースウェスタン大学の化学者 Rochard Van Duyne が、このようにして散乱された光が 6 桁も増強していることを発見した⁸。

この増強効果は表面増強ラマン散乱（SERS）として知られ、今日の最適化されたデバ

イスでは、さらに数桁も大きくなりうる。これを利用した分光法は 1 個の分子を検出することができる⁹。さらに SERS では非常に低い濃度の分子の化学組成に関する情報が得られるため、生化学と材料科学の分野で大いに役立つことも判明している。

SERS はプラズモン効果である。銀のナノ粒子はアンテナとして振る舞い、入射してきたレーザー光を取り込み、その表面プラズモンを通して光を集中させる。集中した光は近くの分子によって散乱され、銀のナノ粒子によって再度増幅されてから外に出る。この二

重増幅が、信号全体を大幅に増強することになる。

この効果を応用したものもいくつか商品化されている。例えば、特別に調製された金ナノ粒子のコロイド中では、妊娠ホルモンの存在によってナノ粒子のクラスター化が起こる。ここからプラズモン効果が誘発する色の変化が起きるため、妊娠検査用に広く用いられている。

表面ナノ構造を厳密に制御することは難しく、多くの分野で SERS の商品化を妨げてきた。そこで研究者らは、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）などの技術も模索している。ポイントは、表面が棒状または三角形のナノ構造体に覆われているとき、そのプラズモ

ニックな特性は、これらを取り巻く媒体の性質に強く依存するということである。例えば、ある種の分子を含む溶液の屈折率は、その分子の濃度によって変わってくる¹⁰。プラズモニックなナノ構造体とその応用を研究しているインペリアル・カレッジ・ロンドンの Stephan Maier は、「屈折率の変化は表面プラズモン共鳴の波長に測定可能な変化を引き起こし、その変化は実験的に観察することができるのです」という。「その効果は劇的です」。LSPR に基づく装置の感度は非常に高くなってきており、Van Duyne は、これらもまた 1 個の分子を検出する限界に到達しそうだと考えている。

米国テキサス州ヒューストン

やつくばの NEC 筑波研究所などは、ディスプレイや遠距離通信のためのプラズモン増強効果を利用したデバイスの試作に取り組んでいる。

ホールアレイを利用して、光を光学デバイスの中に導き入れることもできる。例えば研究者らは、デジタルカメラ用撮像チップの 1 つ 1 つの画素の上にホールアレイを配置することで、入射してきた光をより高い効率で捕らえられるようにする方法を調べている。この方法が明らかになれば、画素のノイズを軽減し、カメラの感度を高めることができる。

プラズモンを利用して光をデバイスの中に導き入れるもう 1 つの方法は、その表面に金などの金属でできたナノサイズの粒子をまくことである。これらのナノ粒子は、整列した微小なアンテナ群のような働きをする。入射してきた光はプラズモンによって取り込まれ、向きを変えてデバイスの中へと入っていく。

太陽電池のスリム化

商業的な視点からは、ナノアンテナ（実際にはホールアレイ）の応用分野として最も有力なのは太陽電池の改良である。今日の太陽電池はシリコンなどの半導体からできている。しかし、極めて広い範囲の波長からできるだけ多くの光（特にスペクトルの赤から赤外域にかけての光）を捕らえるためには、半導体層を厚くする必要がある。オランダ・アムステルダムの AMOLF 研究所所長で、太陽電池のデザインの改良に取り組んでいるフォトニクス研究者の Albert Polman は、「現在、シリコン太陽電池の厚さは 300 μm もあるのです」という。多数の太陽電池を屋根などに敷き詰めるためには、高価なシリコンが大量に必要なため、費用がかさむ。ここで、シリコン太陽電池の厚さを 1 μm にすることができれば、価格は大幅に下がるだろう。「けれどもこの厚さでは、赤い光はチップの中をそのまま通り抜けてしまい、捕まえることができません」と彼はいう。そのた

め、太陽光のエネルギーの多くが無駄になってしまう。同じ問題は、シリコン以外の太陽電池材料にもあてはまる。

しかし、プラズモニクスにはこの問題がない。現在研究されているアプローチの 1 つでは、表面の金ナノ粒子を半導体に光を集中させるための反射鏡として利用する。ここで、光が集中するほど吸収効率は高くなる。もう 1 つのアプローチでは、金のナノアンテナを使って光の進路を 90 度曲げることで、光が半導体をまっすぐに通り抜ける代わりに、その内部を伝播するようにする。いずれの方法でも、太陽電池の半導体層をはるかに薄くすることができる。

プラズモンの技術は、太陽電池の製造コストを下げるだけでなく、太陽光からエネルギーを取り出す効率を大幅に改善することができる。効率がほんの数%向上しただけで大喜びしているこの分野では、これは重要なことである。Atwater は米国カリフォルニア州サンタクララの Alta

のライス大学の生物医学工学者 Naomi Halas は、光学技術を利用してがん細胞を破壊したいと考えている。彼女は、がん患者に金ナノ粒子を注射し、粒子の表面に結合した抗体によってこれを腫瘍まで導くことを考えている。ナノ粒子が目標部位に到達したら、この領域に低出力の赤外レーザーを照射する。レーザーは健康な組織には害をなさないが、金ナノ粒子に吸収されてその内部にプラズモンを生成する。このエネルギーがナノ粒子を高温にして、がん細胞を殺すという仕組みである¹¹。

Halas のがん治療法は、マウスを使った臨床試験ではうまくいっており、腫瘍をほぼ完全に除去できたようにみえた。こ

の治療法は現在、人間での臨床試験に入っており、頭頸部がんの患者に対して行われている。Halas によると、今のところ非常に有望そうな結果が

上：Naomi Halas（中）は、プラズモンをがんの治療に役立てたいと考えている。右：1 個の分子を検知するセンサーとしてプラズモンを利用したいと考えている研究者もいる。

出ているという。「人間での臨床試験が、動物での臨床試験よりも複雑になると考える理由はありません。ここで細胞死を誘発するために使っているの

は、光と熱という物理的機構であるからです」。Halas はまた、この治療法は新薬よりも早く認可されるだろうと考えている。薬物の臨床試験は困難で費用もかかり、医療現場で実際に使用されるようになるまでには長い時間がかかる。彼女によると、米国食品医薬品局（FDA）はこの治療法を「薬物」ではなく「装置」として考えているため、認可の時期はさらに早まるだろうという。

J.H.

Devices 社の共同設立者としてこうした太陽電池の商品化に取り組んでいるが、プラズモニクスを用いることで吸収量を全体として 2 ~ 5 倍にすることができたという。現時点ではアモルファスシリコン太陽電池の効率は約 10 ~ 12% であるが、増強効果により約 17% にすることができるという。また、現時点での効率が約 20% に達している結晶シリコン太陽電池については、理論的最大値である 29% に近いところまでいけると考えられている。商品化に向けて残された課題としては、実際に使えるデバイスを設計することや、大量生産のための製造技術を開発することなどがある。

光を導き、光コンピューターへ

プラズモニクス研究者は、より長期的な課題にも取り組んでいる。それは、光デバイスと電子デバイスを 1 つのマイクロチップ上に集積化することである。数十年前から考えられているのは、光を使うことにより、従来の集積回路よりも多数のチャンネル上で、より高速に、チップ上の情報伝送を行う光デバイスだ。これは、光ファイバーケーブルが銅線よりもはるかに多くの情報を伝送できるのと同じことである。しかし、これまでに実験的に製作された光学装置は大きすぎ、光の信号強度の損失がかなり大きかった。

「光学装置をトランジスタに近い大きさにしていきたいのです」と Polman はいう。そこでプラズモニクスの出番となり、これを利用することで、最新のマイクロチップのシリコン構造体とほぼ同じサイズの光経路を作製することができる。「金属は、チップのデザインにうまく組み込むことができます」と Polman はいう。「そうすれば、プラズモンにより集積回路の全体に光を分配することができるでしょう」。実際、銀のナノワイヤーのような構造体²または金属表面に刻まれた溝³は、設計者の求めに応じてチップ中のあらゆる方向に光を導く経路となることである。

しかし、構造体を小さくすることで失われるものもある。プラズモン集積回路に関するヨーロッパの研究プロジェクトのリーダーであるオーデンセの南デンマーク大学の Sergey Bozhevolnyi によると、プラズモンが通るチャンネルが狭すぎると、プラズモンがその側面から漏れて失われてしまうのだという。それでも研究者らは、今の世代のマイクロチップの約 1000 倍に相当する 100 μm 上の距離にわたって表面プラズモンを導くことに成功している。この距離は、複雑な経路に沿って光を導き、多くの処理段階を経て情報を運ぶ「プラズモンナノ回路」の豊かな可能性を期待するのに十分な長さだ。

チップ上に光源（典型的にはレーザー）も組み込めるなら、プラズモン導波路への期待はさらに高まる。これは、レーザー光の波長サイズの、比較的大きなレーザーを使って行われてきた。けれども今や、プラズモニクスにより、この波長よりもはるかに短いナノスケールの長さで行える可能性が出てきた。従来のレーザー空洞内で光を増幅する代わりに、プラズモンの「スパーザー」が、プラズモンの助けを借りて光を増幅するのである。今年の 8 月には、こうしたプラズモンに基づくレーザー発振の最初の実験的証拠が報告された^{4,5}。しかし、プラズモンレーザーを標準的な超小型回路に完全に組み込むためには、研究者は標準的な電流を使ってスパーザーをトリガーする方法を見つける必要がある。

光学コンピューターを実現させるためには、光を発生させてチップ中に導くことに加えて、プラズモンの流れのオン/オフを高速で切り換えて、プラズモンの流れがデジタルデータストリームの一連のビットになるような方法を開発する必要がある。多くの研究者がそうした装置の開発に取り組んできた。Atwater のグループは、シリコン技術に基づくプラズモン変調素子を開発した。電圧により微小電流を制御する従来のトランジスタと同様、この種のデバ

イスは、電場を利用してデバイス中の表面プラズモンの伝播を制御している⁶。プラズモン変調素子は、従来の光学変調素子に比べて小さいだけでなく、その動作周波数は容易に数十テラヘルツにすることができる。これは、今日のコンピューターの数ギガヘルツという動作周波数とは桁違いに大きい。

この技術の商業化については、シリコンとの統合からデバイスの問題まで、多くの障害が立ちばだかっている。スタンフォード大学（米国カリフォルニア州）の材料科学者 Mark Brongersma は、「あらゆる段階で問題になるのは金属中での損失です」という。彼はまた、プラズモニック構造を巧妙に設計することができれば、理論的には、我慢できる程度まで損失を軽減することができることも説明する。

プラズモニクス研究は過去 10 年間に長足の進歩を遂げた。研究者らは今、金属表面に非常に近いところでの物理過程の理解など、プラズモンについての知識をさらに深めようと努力している。それはとにかく、Atwater は「過去 7、8 年間の出来事をまとめると、プラズモニクスがフォトニクスにナノスケールの世界に下りてくる力を与え、ナノサイエンスの仲間入りをさせたということになります」とまとめている。（三枝小夜子 訳）

Joerg Heber は、*Nature Materials* のシニアエディター。

1. Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Ghaemi, H. F., Thio, T. & Wolff, P. A. *Nature* **391**, 667-669 (1998).
2. Verhagen, E., Spasenovi, M., Polman, A. & Kuipers, L. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 203904 (2009).
3. Bozhevolnyi, S. I., Volkov, V. S., Devaux, E., Laluet, J.-Y. & Ebbesen, T. W. *Nature* **440**, 508-511 (2006).
4. Noginov, M. A. et al. *Nature* **460**, 1110-1112 (2009).
5. Oulton, R. F. et al. *Nature* **461**, 629-632 (2009).
6. Dionne, J. A., Diest, K., Sweatlock, L. A. & Atwater, H. A. *Nano Lett.* **9**, 897-902 (2009).
7. Fleischmann, M., Hendra, P. J., McQuillan, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163-166 (1974).
8. Jeanmaire, D. L. & Van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1-20 (1977).
9. Nie, S. & Emory, S. R. *Science* **275**, 1102-1106 (1997).
10. Anker, J. N. et al. *Nature Mater.* **7**, 442-453 (2008).
11. Hirsch, L. R. et al. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **100**, 13549-13554 (2003).