

NaCl(001) 基板による金属単結晶成膜法を活用した光ナノデバイスへの展開

山口 堅三¹, 森 智博², 大友 明³

¹ 香川大学, ² 和歌山県工業技術センター, ³ 情報通信研究機構未来 ICT 研究所

概要 プラズモニクス分野において、金属の組織制御は、その後の加工精度や光学特性に大きく影響する。しかしながら、成膜サイズや基板材料の制約から確立した単結晶金属の成膜法が少なく、イノベーションへの展開に限られる。そこで、結晶基板上へ異なる材質の単結晶膜を成長させるヘテロエピタキシャル成長に注目し、これまでに塩(001)の単結晶基板を用い、単結晶銀薄膜を成膜した後、塩基板を水に溶解、異種基板へ転写する成膜法を確立している (*Scientific Reports* 7, 42859 (2017))。本研究では、成膜した単結晶および多結晶金属薄膜の光学性能評価を目的とし、分光エリプソメトリーによる組織制御した銀薄膜の光学定数を算出、決定した。この結果、単結晶の光学定数(誘電率の実部と虚部)が多結晶よりも小さく現れた。また、転写した単結晶銀薄膜を用いた集束イオンビームの加工では、加工精度の向上を確認できたが、ビームによる形状特性は残った。そこで、これらの形状がデバイスへ展開するときの光学特性にどの程度影響を及ぼすものなのかを検討するため、有限差分時間領域法を用い、その構造を模索した。これらの結果は、*ACS Applied Materials & Interfaces* 10, pp.8333–8340 (2018) に掲載された。

1. 研究目的

表面プラズモン(surface plasmon:以下, SP)は、金属内の自由電子と光との相互作用により、回折限界以下の領域に光エネルギーを閉じ込めることができる¹⁾。これにより、波長サイズ以下のその局所での電場増強を実現し、この効果を用いることで、センサの高感度化やデバイスのさらなる小型化の要素技術となり得ると期待されている。

SP に代表される金属材料では、薄膜から目的とする用途に合わせた構造が作られる。このような金属薄膜は、一般的な真空蒸着やスパッタ法などの物理的手法により成膜される。このことから、薄膜は多結晶を示し、結晶粒界を代表する内部欠陥が多く存在する。現在、このような欠陥が電子の集団振動の妨げ、伝導電子の内部散乱を引き起し、光処理時の損失やノイズ(熱)を誘発することが知られている。このため、多結晶金属薄膜に替わり、格子欠陥の少ない単結晶金属薄膜の利用が注目されている。プラズモニクス分野では、金や銀のような金属がよく利用される一方、このような単結晶金属薄膜は、シリコンや酸化マグネシウム、マイカ、アルカリハライドなどの結晶性基板上

のみの成膜に限られている。また、今日のさらなる小型化に応えるには、通信波長から可視光領域の利用へと短波長化が求められる。以上のことから、高い光透過性を持つ任意の基板上への単結晶金属薄膜の形成が重要な技術的課題とされている。そこで、「単結晶金属薄膜の利用」と「基板選択の自由度」の2つの視点を取り入れたプラズモン材料の選定からデバイスの開発までを本研究の目的とする。

本研究を開始するにあたり、透明なガラス基板(非晶質)上に直接銀を成膜したときの結晶粒の成長機構を検討した²⁾。ここでは、成膜中の基板温度や膜厚、スパッタ時の投入電力などの成膜条件を操作することで、結晶粒径を制御した(図 1 参照)。基板温度(T_{sub})を 22(室温)~500°C の範囲で変化させたとき、ガラス基板上の銀薄膜は、砂利を敷き詰めたような細かい結晶粒から成る多結晶薄膜を形成した。この結晶粒の大きさや形状は様々で、表面の凹凸構造も明瞭に観察した。一般的に、ガラス基板のような非晶質な基板上に直接成膜した場合、薄膜の表面自由エネルギーに比べて、基板のそれは十分に小さいため、

島状の3次元核成長(Volmer-Weberモード)の成長形態をとる。このときのスパッタの投入電力は50 W(成膜速度: 5.5 Å/s)で、膜厚は450 nmに固定した。さらに、成膜中の基板温度(T_{sub})を上げたとき、300°Cまであまり変化の見られなかった結晶粒径が、400°C以降はその増大が顕著に現れた。さらに、 T_{sub} が500°Cのとき、最大粒径が直径約700 nmの柱状単結晶粒を確認した。これはThorntonの構造モデル³⁾に合致する。低い基板温度では、スパッタされた原子の温度(T_{sp})は、基板温度よりも比較的大きく、基板に到達する高温の原子は基板表面で急冷され、そのまま凍結され、安定な方位で結晶粒を形成したと考える。一方で、高い基板温度では、それらの温度差($T_{\text{sp}} - T_{\text{sub}}$)が小さく、熱平衡状態により近づくため、成長薄膜内の原子の移動が容易になる。その過程で結晶粒同士が結合し、粒径が大きくなったと考える。

次に、1つの柱状単結晶粒を抜き出し、集束イオンビーム(focused ion beam:以下、FIB)を用いることで、直径200 nmサイズの銀ナノピラーを作製した。そして、電子線後方散乱回折法(electron backscatter diffraction:以下、EBSD。JSM-7001F、日本電子製)と顕微分光法を用いることで、結晶性とその光学評価をそれぞれ実施した(図2参照)。この結果、様々なサイズの柱状単結晶銀粒から成る薄膜から単結晶銀ナノ構造を作製するための一貫した物理的手法の指標構築に成功した⁴⁾。しかしながら、本手法では、粒の大きさやその位置に素子作製が依存することから、将来のデバイス作製を見据えた加工やその後の制御が困難である。そこで、結晶基板上へ異なる材質の単結晶膜を成長させるヘテロエピタキシャル成長に着目した。

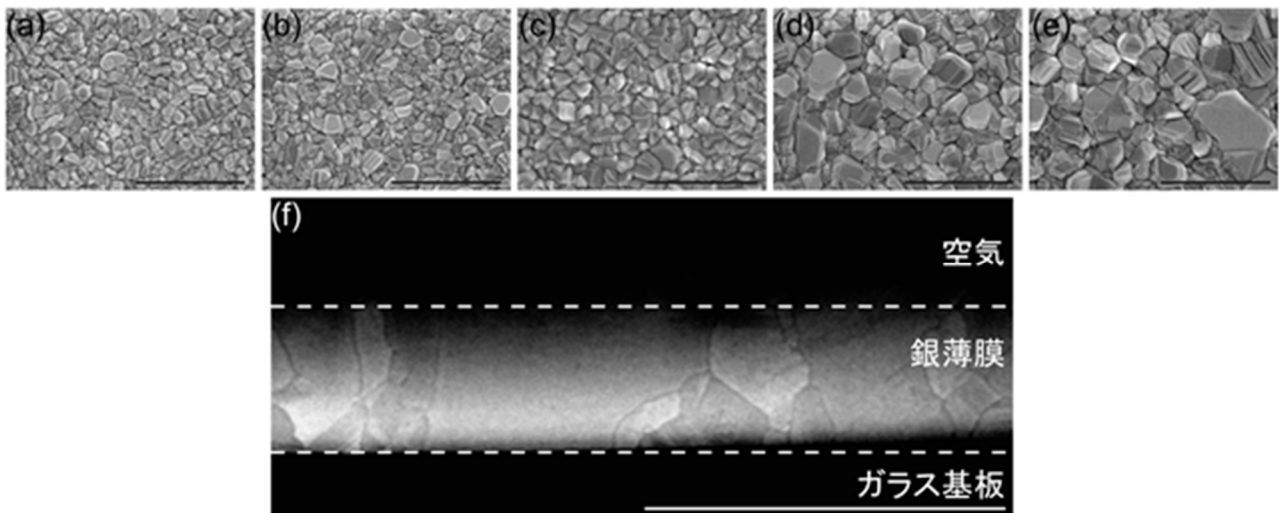


図1 ガラス基板上での多結晶銀薄膜(スケールバー:1 μm)

T_{sub} が(a) 22°C、(b) 150°C、(c) 300°C、(d) 400°C、(e) 500°Cのときの表面および(f) 500°Cのときの断面の電子顕微鏡像

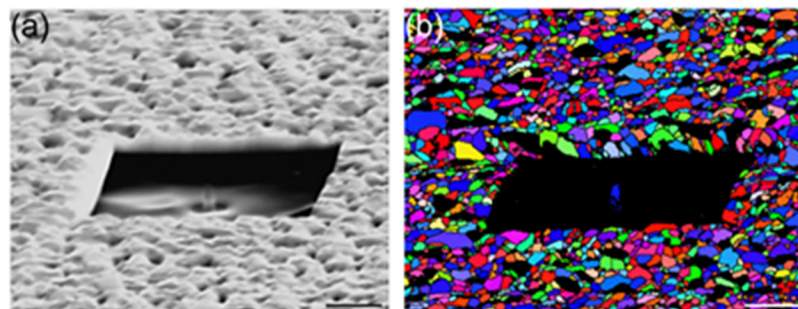


図2 ガラス基板上での単結晶銀ナノピラー(スケールバー:1 μm) (a) 電子顕微鏡像、(b) 結晶方位像(成膜方向)

2. 研究方法

本研究で提案するヘテロエピタキシャル成長は、塩の単結晶基板(以下、NaCl(001)基板)を用い、これに塩の水への溶解性を組み合わせることで、単結晶銀薄膜の転写を実現した⁵⁾。そこで、ヘテロエピタキシャル成長を利用した単結晶銀薄膜の成膜法を図3に示す。そして、成膜した銀薄膜の光学性能の評価法について記述する。

図3(a)の劈開したNaCl(001)基板に、RFマグネトロンスパッタリング装置(アリオス製)を用い、銀を成膜した(図3(b)参照)。ターゲットは、純度99.99%の銀板(高純度化学研究所製)を用い、基板ターゲット間距離を60 mmとした。ここで、到達真空度 1.2×10^{-4} Pa以下で、30秒間のプレスパッタの後、成膜圧力0.7 Pa、 T_{sub} 200°C、膜厚200 nm、投入電力50 Wの条件下で良質な単結晶銀薄膜が得られた。次に、単結晶銀薄膜/NaCl(001)基板を、超純水中(電気伝導率 $< 0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$)に浸漬し、NaCl基板を溶解した(図3(c)参照)。その後、図3(d)に示すように、水面に浮遊した単結晶銀薄膜を別の任意基板(ガラス基板)へ転写し、水中から取り出し、超純水で単結晶銀薄膜表面を洗浄、乾燥した後、単結晶銀薄膜/ガラス基板を得た(図3(e)参照)。同様な操作をポリエステルフィルムに行えば、単結晶銀薄膜/ポリエステルフィルムが得られる

(図3(f)参照)。この転写技術により、単結晶金属薄膜を利用するときの基板選択の自由度を確立した。なお、本作業は、和歌山県工業技術センターで実施した。

成膜、転写した単結晶銀薄膜/ガラス基板において、EBSDによる薄膜の結晶性を評価した。また、本比較材料として、多結晶銀薄膜/ガラス基板も同様に評価した。

さらに、分光エリプソメトリー(M2000, J. A. Woollam製)による単結晶および多結晶銀薄膜の光学性能を評価した。なお、本評価は、情報通信研究機構未来 ICT 研究所で実施した⁶⁾。

一方で、FIBを用い、同一の成膜と加工条件において、単結晶および多結晶銀薄膜/ガラス基板や単結晶銀薄膜/ポリエステルフィルム基板中にナノアレイ構造を作製した。ここで、ガラス基板(屈折率1.521, 膜厚1 mm, 松浪硝子製)とPETフィルム(屈折率1.600, 膜厚100 μm , 東レ製)を使用した。また、FIBの加工条件は、加速電圧30 kV, 照射電流49 pAで構造を作製した。ナノアレイの基本構造は、 $160 \times 160 \times 200 \text{ nm}^3$ (縦×横×高さ)のナノロッドを $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ の領域に200個作製した。各ロッド間隔は40 nmとした。なお、最終加工として、加速電圧を2.0 kVに下げ、ビームによる構造の形状依存の緩和と、チャージアップによる加工位置のドリフトを補正した。

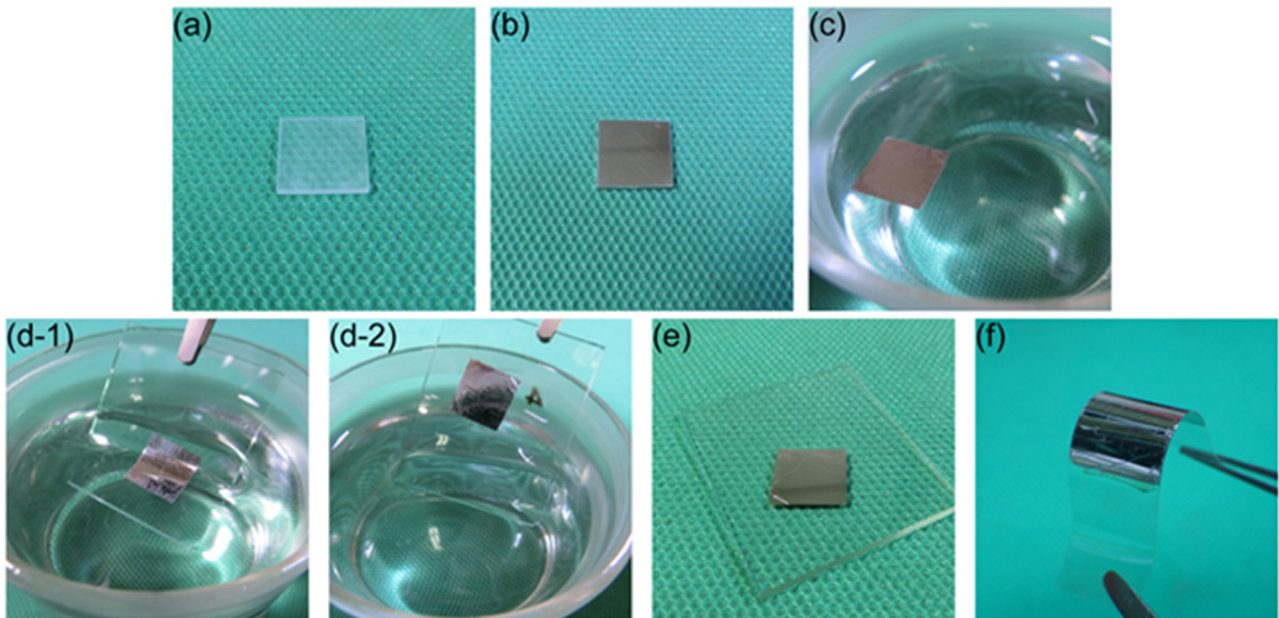


図3 NaCl(001)基板を用いた単結晶銀薄膜の成膜法

(a) NaCl(001)基板、(b) 単結晶銀薄膜/NaCl(001)基板、(c) 単結晶銀薄膜(塩の溶解)、(d-1) 単結晶銀薄膜の転写 1、(d-2) 単結晶銀薄膜の転写 2、(e) 単結晶銀薄膜/ガラス基板、(f) 単結晶銀薄膜/ポリエステルフィルム

FIB で作製した銀ナノアレイ構造の光学特性を有限差分時間領域 (finite-difference time-domain: 以下, FDTD) 法を用い, 数値解析を実施した⁶。このときのナノアレイの計算の基本構造を図 4 に示し, ここでは, FIB 加工のビームが構造に与える影響 (サイズや形状, 基板屈折率など) を検討した。図 4 より, 入射光は, 上部 x-y 面 (z 方向) からボックスビーム形状で, x 方向に振動する TE 偏光で入射した。銀の誘電率は, Drude-Lorentz モデルで表現し, 基板の屈折率は, 1.458 および 1.521 (ガラスを想定) と, 1.600 (ポリエステルフィルム) をそれぞれ用いた。また, 構

造周辺の屈折率は, 1.000 (空気) とした。なお, 解析空間における境界条件は, Berenger の吸収境界条件 (perfectly matched layer: 以下, PML) と周期境界条件を採用した。空間メッシュ間隔は, $\Delta x = \Delta z = 2 \text{ nm}$, $\Delta y = 5 \text{ nm}$ とした。観測面は, 遠方界を採用し, 構造上方の入射面と PML 間の x-y 面に設置し, SP 特性に由来する構造の反射光特性を評価した。銀ナノアレイ構造を構成するナノロッドの一边の大きさを D , ロッド間距離を G , D と G を合わせた周期を P とした。また, ロッドの高さは, 膜厚 200 nm に固定した。

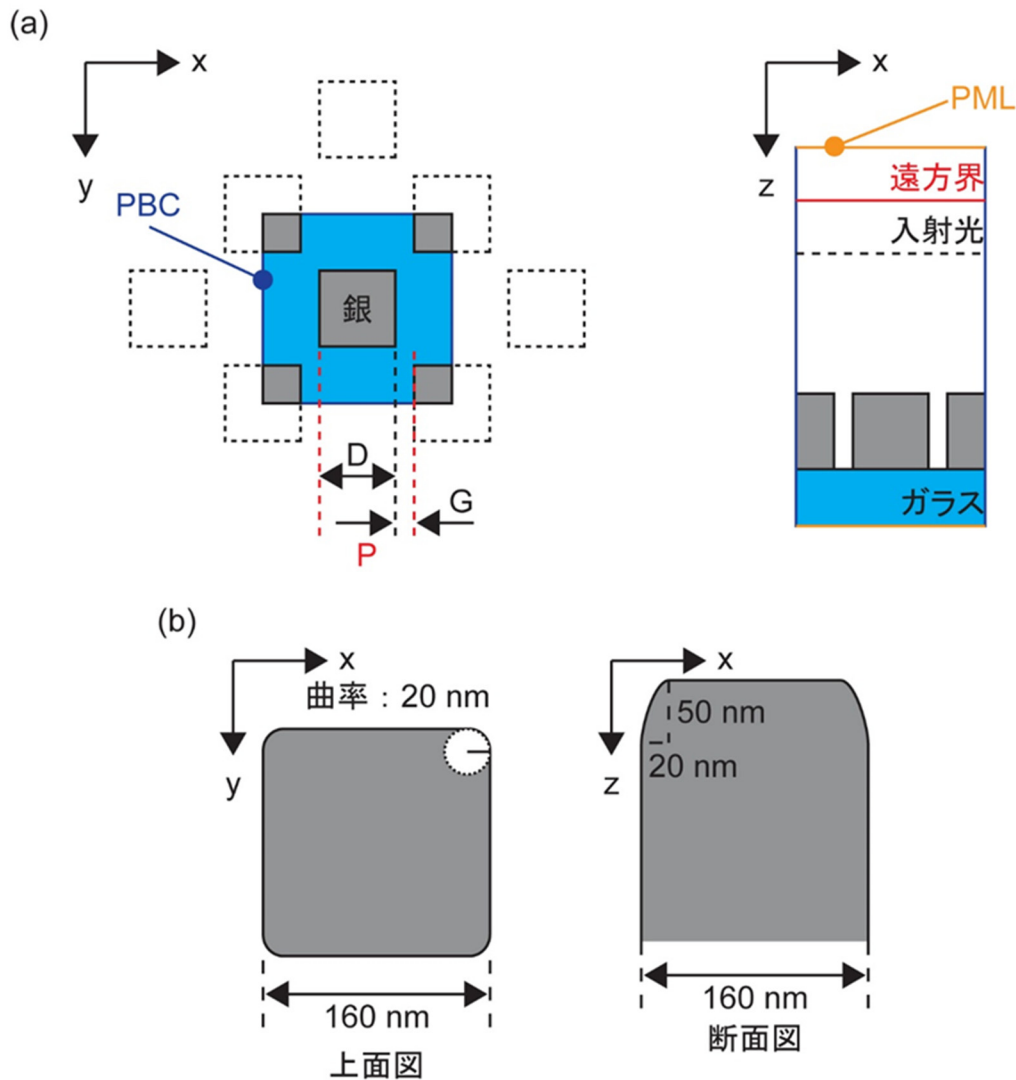


図 4 FDTD 法によるナノアレイの計算構造

(a) 基本構造、(b) ビームによる形状依存

3. 研究結果

転写した単結晶および多結晶銀薄膜／ガラス基板におけるEBSD測定の結晶方位像を図5に示す。ここで、単結晶および多結晶を、SC(single crystal)とPC(polycrystal)で表現する。図5(a)のPCでは、成膜軸であるz方向の結晶は、ランダムな方位で形成しながらも、(111)面の結晶粒(図中青色)が数多く存在し、(111)面が優先的であった。一方、図5(b)のSCでは、zおよびy方向の結晶方位は、いずれも(001)面のみの単結晶薄膜(図中赤色)を示した。つまり、銀薄膜が単結晶薄膜であり、銀(001)とNaCl(001)の間で平行の方位配列を表す。銀の格子間隔(4.0862 Å)とNaClの格子間隔(5.628 Å)で、ミスフィットは-27%もある。例えば、銀(011)とNaCl(001)が平行に方位配列すれば、ミスフィットはわずか3%であるにも関わらず、前述のように、ミスフィットは大きな銀(001)とNaCl(001)が平行の方位配列を取る。この成長形式を取る理由に関しては、複数

の研究グループによっても議論されており、エピタキシャル温度や基板結晶の劈開時の環境(残留ガスの影響など)、スパッタ時の圧力などが関与するとされているが、現在も十分に理解されていない。しかし、SCのX線回折法より、銀(001)のみを検出していることから、単結晶構造をとっていることは明白であり、成膜中の基板温度やスパッタ圧力等を調整することで、大面積(本研究では、10×10 mm)な単結晶銀薄膜の作製に成功したと言える。

次に、単結晶および多結晶銀薄膜の光学性能として、誘電率の実部(ϵ_1)と虚部(ϵ_2)を分光エリプソメトリーにより算出し、それぞれ評価した(図6参照)。ここで、 ϵ_1 は電子の移動度を、 ϵ_2 は光損失をそれぞれ表す。図より、SCの ϵ_1 と ϵ_2 は、多結晶のそれよりもそれぞれ小さく現れた。

ここでは、先の研究報告例であるJohnsonとChristy(以下、J&C)⁷やPalik⁸らの大きな結晶粒から成る多結晶膜の光学性能と比較し、定量的にも評価した。

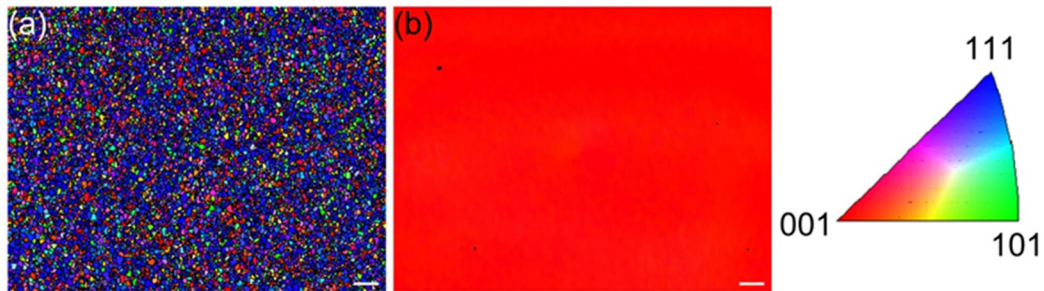


図5 銀薄膜／ガラス基板における結晶方位像(スケールバー:1 μm)

(a) 多結晶(PC)、(b) 単結晶(SC)

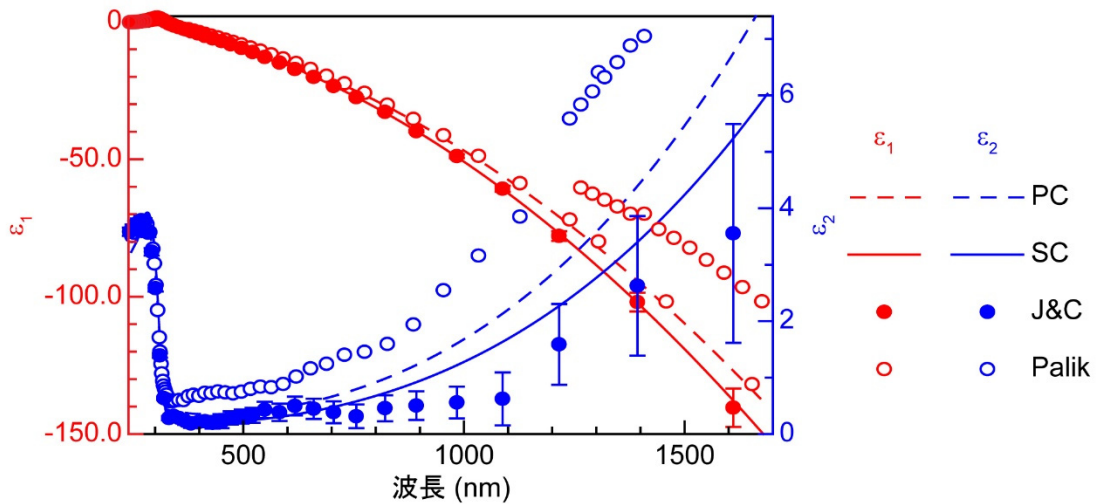


図6 多結晶(PC)および単結晶(SC)銀薄膜／ガラス基板の光性能

単結晶および多結晶銀ナノアレイ／ガラス基板の電子顕微鏡像を図7に示す。作製した200個のナノロッドについて、PCとSCでその作製および加工精度は一目瞭然であり、薄膜の結晶性に大きく依存することが分かる。

FIB加工時のビームが、アレイ構造を構成するロッドや基板の形状を変化させ、その後の光学特性に影響すると考えられる(図7(b)や図8(a)参照)。このため、FDTD法による基本計算(ロッドのサイズおよび間隔を変化)と、実験結果に基づく拡張計算(形状および基板を変化)をそれぞれ実施した(図8参照)。

基本計算である図8(b)は、周期P(ロッドサイズDとギャップ間距離Gを足し合わせた数値)を固定し、ロッドサイズを変化させた(D, G) nmの場合における反射光特性、図8(c)は、Dを固定し、Gを変化させた(P, D, G) nmの場合における反射光特性をそれぞれ示す。ここで、基板屈折率は、ガラス基板を想定し、1.458とした。図8(b)より、波長500 nm付近に反射光ピーク波長を確認した。本サイズの場合内でのスペクトル変化は見られなかった。図8(c)より、

Gが狭くなると、波長500 nm付近の反射光がスプリットして現れた。

次に、拡張計算である図8(d)は、ロッドのエッジ形状に着目し、曲率を持たない理想的な形状を基本構造(0 nm)と、x-y面の四隅に曲率を持たせた構造(10 nm)、x-y面の四隅に加え、構造の上面にも曲率を持たせた構造(実験構造)の反射光特性をそれぞれ解析した。さらに、イオンビームの加工によるガラス基板の深堀を0(平面)、10、20、30 nm(凹面)と想定した反射光特性を図8(e)に示す。ここで、ガラス基板の屈折率は、使用した基板に合わせて、1.521とした。図8(d)より、曲率を有する構造は、曲率のない構造に比べ、共鳴波長が短波長側へシフトした。また、実験構造を想定した構造では、さらに短波長側へシフトした。図8(e)より、ガラス基板の深堀量の増加に伴い、共鳴波長のブルーシフトならびに、ピーク半値幅の狭幅化を観測した。これは、基板深堀によるロッド周辺の環境変化、つまり、空気(屈折率1.000)の割合が増えること(基板による効果の薄れ)により生じた。

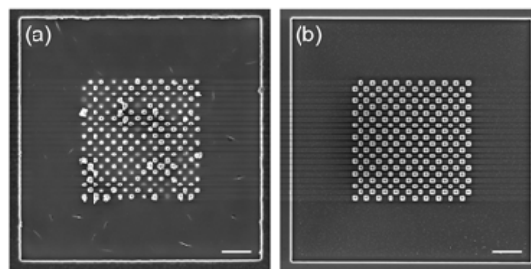


図7 多結晶および単結晶銀ナノアレイ／ガラス基板の電子顕微鏡像(スケールバー:1 μm)

(a) 多結晶(PC)、(b) 単結晶(SC)

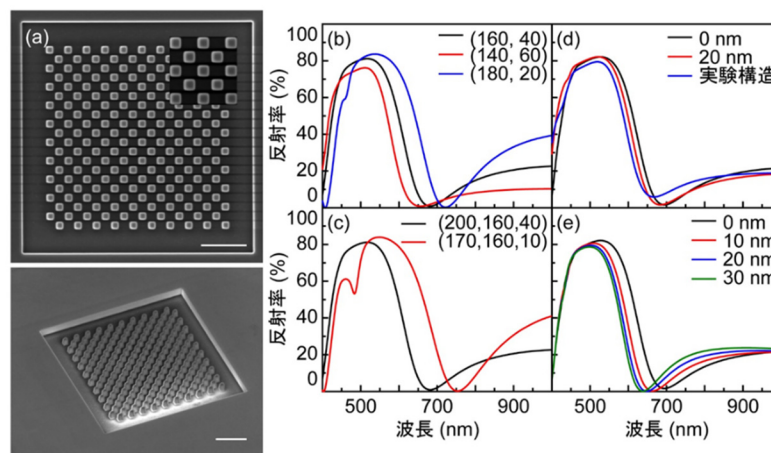


図8 銀ナノアレイ／ガラス基板の光学特性

(a) 実験による形状および基板の影響. 計算条件変化(b) サイズ、(c) 間隔、(d) 形状、(e) 基板

4. 考 察

図6で示したPCおよびSC銀薄膜/ガラス基板の光性能より、PCの ϵ_1 はPalikらのデータと一致し、J&Cよりも大きく現れた。これは、成膜条件の違いによる表面粗さの影響を受けたと考える。図より、SCの ϵ_1 は、PCのそれよりも10%程度大きく現れた。これは、SCの自乗平均表面粗さ(RMS)が、PCのそれよりも3分の1以下であることから容易に分かり、前の考えとも定性的に説明できる。

一方、 ϵ_2 は、Palikらのデータよりも小さく現れた。これは、前の結晶方位像からも分かるように、成膜した膜質が先の研究報告よりも良かったと考える。SCの ϵ_2 は、PCのそれよりも30%小さく、可視光領域では、その値が最小を取った。これは、格子欠陥や結晶粒界によるものであり、前の結晶方位像からも明瞭である。

図7で示したPCおよびSC銀ナノアレイ/ガラス基板の電子顕微鏡像より、PCでは、個々のロッド形状を保つことができなかった。この要因の1つに、結晶方位の違いによるイオンビームのエッチングレート差にあると考える。PC薄膜では、Gaイオンビームの入射方位に対し、いろいろな結晶面で、大きさも様々である。このため、原子密度が最も疎である結晶粒((101)面)でイオンの侵入距離が深く、原子密度が密である結晶粒((111)面)でイオンの侵入距離が浅くなると考える。この結果、エッチングレートに差が生じ、直線加工性も悪く、大小様々なロッド形状を形成したと考える。

一方、SCでは、単一の方位を有する単結晶薄膜への加工であるため、エッチングレートは変わらない。さらに、(100)面や(010)面の結晶面に沿って加工することで、FIBによる直線加工精度が向上し、鋭いエッジを有する高精度なナノロッドアレイ構造の加工に成功した。

このような粒子の物理的加工法は、形状依存を必ず伴う。本研究においても、サイズや構造、形状、基板効果など、様々な要因が後の光学特性を決定することを明らかにした。中でも、曲率を持つことによる光学特性の変化から電場増強効果の低下まで、後のデバイス性能を大きく左右してしまう。このことから、加工による影響を加味した構造設計が重要となる。

以上のことから、これらの実験的証拠が単結晶金属薄膜利用のアドバンテージとして、将来の高精度・高性能なプラズモニック素子の作製に繋がるだろう。

5. 今後の課題

プラズモニクス分野において、結晶方位像から光学性能を突き詰め、その後の加工を見据えた成膜から高精度な作製法を展開しなければならない。本研究で確立した単結晶銀薄膜の成膜法は、その加工精度および光学性能の向上から他の研究と比較しても非常に優位であることが伺える。一方で、今後の応用展開を考えると、材料の再検討は明らかであり、銀から金へと変更し、同プロセスによる単結晶金薄膜の成膜法を検討する必要がある。現在、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の平成30年度助成研究(助成番号:1818)にも採択されたことから、本研究については引き続き実施する。このとき、成膜の最適条件の決定と単結晶金薄膜の光学性能を評価、塩および塩類の新たな光学技術およびその用途開発を目指す。

6. 文 献

- 1) Stefan A. Maiera, and Harry A. Atwater, "Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures", *Journal of Applied Physics* **98**, 011101 (10-pages) (2005)
- 2) Tomohiro Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzaki, and Kenzo Yamaguchi, "Fabrication of silver thin film for single-crystalline nanopillar: effects of thickness and grain size", *Applied Physics A* **121**(4), pp.1359–1363 (2015).
- 3) John A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings" *Journal of Vacuum Science and Technology* **11**(4), pp.666–670 (1974).
- 4) Tomohiro Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzaki, and Kenzo Yamaguchi, "Advanced fabrication of single-crystalline silver nanopillar on SiO₂ substrate", *Applied Physics Letters* **108**(4), 043102 (5-pages) (2016).
- 5) Tomohiro Mori, Takeshi Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzaki, and Kenzo Yamaguchi, "Fabrication of single-crystalline plasmonic nanostructures on transparent and flexible amorphous substrates", *Scientific Reports* **7**, 42859 (7-pages) (2017).

- 6) Tomohiro Mori, Takeshi Mori, Masamitsu Fujii, Yukihiro Tominari, Akira Otomo, and Kenzo Yamaguchi, "Optical Properties of Low-Loss Ag Films and Nanostructures on Transparent Substrates", *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, pp.8333 – 8340 (2018).
- 7) P. B. Johnson, and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Physical Review B* **6**, pp.4370–4379 (1972).
- 8) E. D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press: Florida, 1985.

Development of Optical Nano Device Utilizing a Single-Crystalline Metal Film on NaCl(001) Substrate

Kenzo Yamaguchi¹, Tomohiro Mori², Akira Otomo³

¹Kagawa University, ²Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture,

³National Institute of Information and Communications Technology

Summary

A new experimental technique is developed for producing a low-loss single-crystalline metal film on any substrate for use in plasmonics and metamaterials. This technique is based on the epitaxial growth of silver on a (001)-oriented single-crystalline NaCl substrate, which is subsequently dissolved in ultrapure water to allow the film to be transferred onto transparent and flexible amorphous substrates. Spectroscopic ellipsometry measurements indicated that the imaginary part of the dielectric constant of the single-crystalline film was smaller than that of a conventional polycrystalline film. Moreover, we used the finite-difference time-domain method to analyze the plasmonic properties of the nanoarray structure by considering the actual processed structure. The plasmonic performance of the single-crystalline silver nanostructure was largely determined by its structural precision and the dielectric properties of the metal.