

NaCl(001) 基板による金属単結晶成膜法を活用した光センシングデバイスの開発

山口 堅三¹, 森 智博²

¹香川大学工学部, ²和歌山県工業技術センター

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。研究代表者は、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、塩(001)の単結晶基板上に成膜した単結晶銀薄膜の基板を水に溶解させ、異種基板へ転写可能な成膜法を確立した (*Scientific Reports* **7**, 42859 (2017))。そして、成膜した単結晶および多結晶銀薄膜に微細加工した粒子とその表面増強ラマン分光計測により、単結晶銀粒子の成形が多結晶のそれよりも良く、これに加え 5 倍強いラマン強度を示した。これは、分光エリプソメトリーによる薄膜の光学性能評価からも明らかであり、金属中のプラズモン損失に寄与する誘電率の虚部が多結晶のそれより 30%も小さく表れたことから先のラマンとの相関性を示す (*ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, pp.8333–8340 (2018))。さらに、粒形の光学特性について、有限差分時間領域法を用い、その最適な構造を見出した。一方で、空气中での銀は不安定であることから、化学的により安定な金属材料である金の単結晶成膜技術が求められている。

以上のことから、本技術を光センシング分野において最大限に活用するために、デバイス化を想定した材料選択と、これによる単結晶成膜および転写技術の確立とその光学性能評価を本研究の目的とした。成膜中の基板温度が 400°C のとき、塩(001)の単結晶基板上に金を成膜した。成膜した金薄膜の X 線回折法より、金(200)の回折ピークのみを検出した。また、同温度条件でガラス基板上に金を直接成膜したとき、金(111)、金(200)、金(220)、金(311)の多結晶性を示す複数の回折ピークを確認した。また、薄膜表面の SEM 像より、先の銀の場合と同様で、単結晶の方が多結晶よりも表面凹凸が少ないように見られた。これらのことから、金薄膜においても単結晶構造をとっていることは明白である。さらに、単結晶金薄膜の異種基板への転写にも成功した。成膜・転写した単結晶金薄膜の微細加工では、金幅 100 nm、長さ 50 μm のライン&スペースを高精度に成形し、低損失な光性能を実現した。今後は、単結晶金薄膜の光学性能を評価し、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。

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。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。

研究代表者らは、非晶質な基板上に直接銀を成膜したときの基板温度 (T_{sub}) や膜厚 (t)、スパッタ時の投入電力 (P) などの成膜条件を検討することで、結晶粒の成長機構を明らかにした²⁾。そして、1つの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、直径数百 nm サイズの銀ナノピラーの作製に成功した³⁾。これにより、成膜から作製までの一貫した物理的手法の指標構築ができたと言える。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してしまい、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。塩(001)の単結晶基板上に成膜した単結晶銀薄膜の基板を水に溶解させ、異種基板へ転写可能な成膜法を確立した⁴⁾。そして、成膜した単結晶および多結晶銀薄膜に微細加工した粒子とその表面増強ラマン分光計測により、単結晶銀粒子の成形が多結晶のそれよりも良く、これに加え5倍強いラマン強度を示した。これは、分光エリプソメトリーによる薄膜の光学性能評価からも明らかであり、金属中のプラズモン損失に寄与する誘電率の虚部が多結晶のそれより30%も小さく表れたことから先のラマンとの相関性を示す⁵⁾。さらに、粒形の光学特性について、有限差分時間領域法を用

い、その最適な構造を見出した。一方で、空気中での銀は不安定であることから、化学的により安定な金属材料である金の単結晶成膜技術が求められている。そこで、本技術を光センシングの分野において最大限に活用するために、デバイス化を想定した材料選択と、これによる単結晶成膜および転写技術の確立とその光学性能評価を本研究の目的とした。

2. 研究方法

先の単結晶銀の成膜に倣い(図 1(a)-(d)参照)、劈開した塩(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、金を成膜した(図 1(e)参照)。ターゲットは、純度 99.99%の金板(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 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} : 400°C, t : 200 nm, P : 50 W の条件下で良質な単結晶金薄膜を得た。次に、単結晶金薄膜/塩(001)基板を、超純水中(電気伝導率 < 0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$)に浸漬し、塩基板を溶解した(図 1(f)参照)。その後、水面に浮遊した単結晶金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(図 1(g)参照)、超純水で単結晶金薄膜表面を洗浄、乾燥した後、単結晶金薄膜/ガラス基板を得た(図 1(h)参照)。本転写技術により、銀から金へと金属材料を変更しても、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。

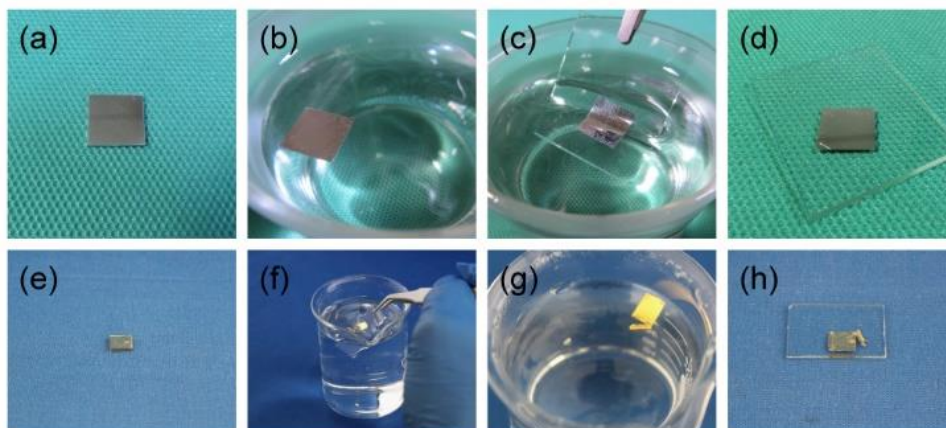


図 1 塩(001)基板を用いた単結晶銀および金薄膜の成膜法

(a) 単結晶銀薄膜/塩(001)基板、(b) 塩基板の溶解、(c) 単結晶銀薄膜の転写、(d) 単結晶銀薄膜/ガラス基板
(e) 単結晶金薄膜/塩(001)基板、(f) 塩基板の溶解、(g) 単結晶金薄膜の転写、(h) 単結晶金薄膜/ガラス基板

次に、成膜した金薄膜が単結晶であることを決定するため、X線回折法を用い、単結晶金薄膜/塩(001)基板の結晶性を評価した。ここでは、多結晶金薄膜/ガラス基板と、塩(001)基板のみの試料も同時に測定し、比較することでその結晶性を評価した。さらに、成膜した単結晶および多結晶金薄膜表面を走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope:以下、SEM)で観察し、先の銀薄膜と比較した。最後に、ガラス基板上へ転写した単結晶金薄膜/ガラス基板を用い、FIBでラインアンドスペース(L/S)を加工し、その光学特性を評価した。

3. 研究結果

単結晶金薄膜/塩(001)基板と多結晶金薄膜/ガラス基板、塩(001)基板のみのそれぞれのX線回折データを図2に示す。図2(a)の単結晶金薄膜/塩(001)基板より、

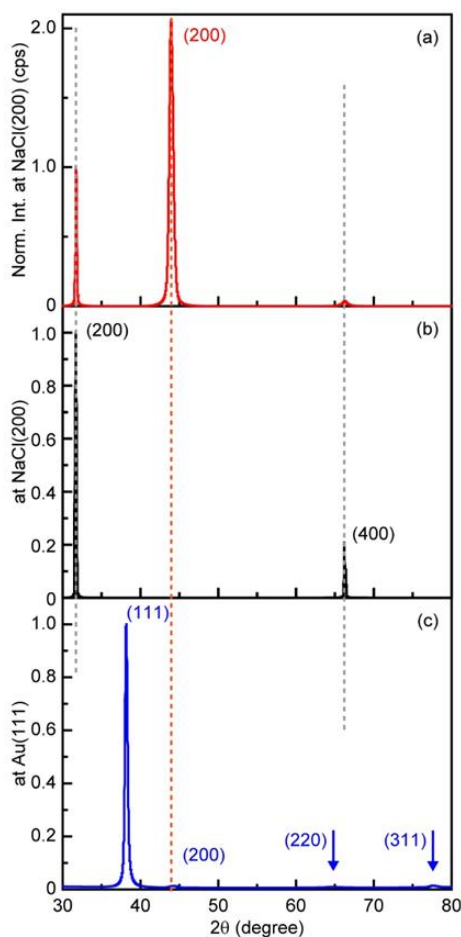


図2 単結晶金薄膜/塩(001)基板のX線回折

(a) 単結晶金薄膜/塩(001)基板、(b) 塩(001)基板、(c) 多結晶金薄膜/ガラス基板

金(200)の回折ピークに加え、塩(200)と塩(400)の回折ピークを検出した。ここで、塩の回折ピークは、図2(b)の塩(001)基板のみと一致した。また、図2(c)の同温度条件でガラス基板上に金を直接成膜した多結晶金薄膜/ガラス基板より、先の金(200)に加え、金(111)、金(220)、金(311)の多結晶性を示す複数の回折ピークを確認した。以上のことから、塩(001)基板上に成膜した金薄膜が単結晶であることを示した。

成膜した単結晶および多結晶金薄膜表面をSEMで観察した(図3参照)。図3(a)の単結晶金薄膜では、筋状の対角線模様を繰り返されていることを確認した。これは、金($a=4.07864\text{\AA}$)と塩($a=5.628\text{\AA}$)のそれぞれの格子のミスマッチによる内部欠陥であり、しわのように原子が平均的位置から盛り上がったものである⁶⁾。一方の図3(b)の多結晶金薄膜では、細かな金粒子が堆積し、形成された金薄膜である。以上ことから、単結晶の方が多結晶よりも表面凹凸が少なく見られた。これらは、先の銀薄膜のときと同様な特性を示した^{4,5)}。

単結晶金薄膜をガラス基板上へ転写した単結晶金薄膜/ガラス基板と、ガラス基板上へ直接成膜した多結晶金薄膜/ガラス基板を用い、FIBでL/Sを作製した。本研

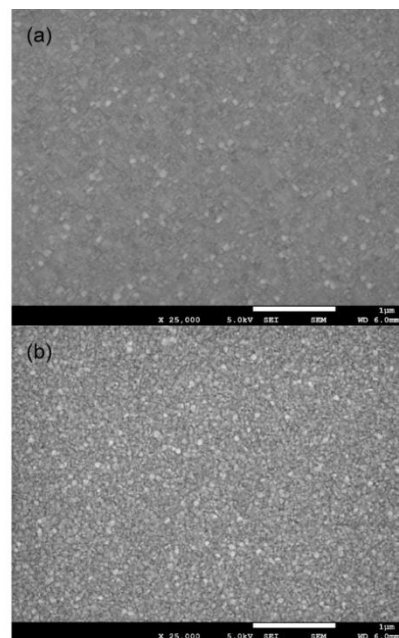


図3 単結晶および多結晶金薄膜表面のSEM像

(a) 単結晶金薄膜、(b) 多結晶金薄膜

究で作製した L/S の SEM 像を図 4 に示す。ここで、L/S の幅(w)と長さ(l)はそれぞれ $w = 100\text{-}300\text{ nm}$, $l = 50\text{ }\mu\text{m}$ とした。

設計した L/S の幅は、(w_L, w_S) = (200, 200) nm であり、単結晶金薄膜では、非常に高精度な加工を実現した(図 4(a)参照)。一方の多結晶金薄膜では、同一条件での加工にもかかわらず、異なる結晶性により加工精度は格段に落ちた(図 4(b)参照)。これらは、先の銀薄膜のときと同様な特性を示した⁴。なお、単結晶金薄膜では、最小で (w_L, w_S) = (100, 100) nm も実現している。

作製した単結晶金 L/S の顕微鏡像を図 5 に示す。ここで、偏光は L/S に対し垂直とした。図 5 より、単結晶金の L/S の L/S 幅 (w_L, w_S) を変化させることで、50 μm 四方での RGB の表現に成功した。また、このときの光学スペクトルを図 6 に示す。図 6 より、RGB を示すそれぞれの反射光ピークを観測した。一方、偏光は L/S に対し平行としたとき、金属からの単純反射のような光スペクトル形を得た。

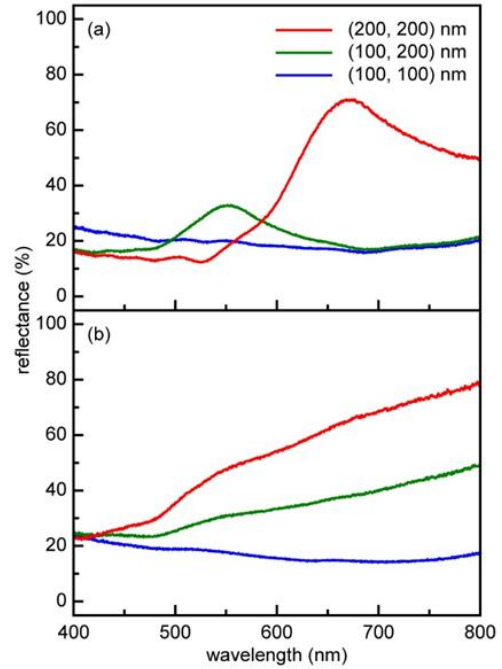


図 6 単結晶金 L/S の反射光スペクトル
L/S に対し(a) s 偏光、(b) p 偏光

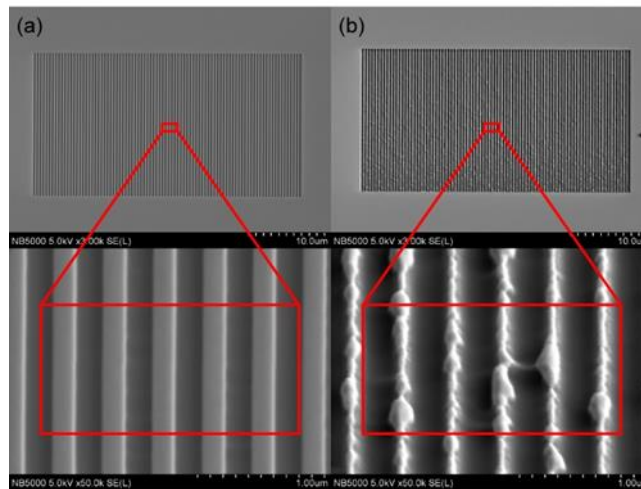


図 4 単結晶および多結晶金ナノ構造(L/S)／ガラス基板の SEM 像
(a) 単結晶および(b) 多結晶金 L/S

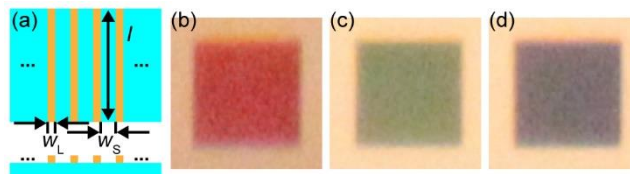


図 5 単結晶金 L/S の顕微鏡像. □エリアは、50 μm 四方
(a) L/S の条件. L/S 幅 (w_L, w_S)変化(b) (200, 200) nm、(c) (100, 200) nm、(d) (100, 100) nm

4. 考 察

単結晶金属薄膜を光センシングの分野において最大限に活用するためには、デバイス化を想定した材料選択と、これによる成膜および転写技術の確立が必要と考え、それらの達成を目標に実施した。先の単結晶銀薄膜の経験をもとに、成膜中の基板温度を常温(加熱なし)、200°C、400°C の 3 つの条件で、金薄膜を成膜した。また、361°C において、金は単結晶性を示すと知られている⁷⁾。X 線回折法より、塩(001)の単結晶基板上で成膜した金薄膜において、金(200)の回折ピークを検出した。一方、他温度での塩(001)単結晶基板上や同温度条件でのガラス基板上に直接成膜したとき、複数の回折ピークを示すことから多結晶を形成したと考える。また、薄膜表面の SEM 像より、単結晶の方が多結晶よりも表面凹凸が少ないように見られた。これらのことから、金薄膜においても単結晶構造をとっていることは明らかであると考えられる。さらに、単結晶金薄膜の異種基板への転写にも成功した。成膜・転写した単結晶金薄膜の L/S 加工では、最小金幅とそのスペースがそれぞれ 100 nm、長さ 50 μm の非常に広範囲における高精度な成形に成功した。これに加え、今回作製した試料において、RGB を示す光デバイスの開発にも成功しており、先の単結晶銀薄膜と同様で、低損失な光性能を実現したと考える。

以上のことをまとめると、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と期待される。

5. 今後の課題

単結晶金薄膜の成膜とその転写技術を確立したことにより、今後はプラズモニクスを基盤とした光センシングの分野を先導できる優位な立場にあると考える。中でも、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、実現してきたことは、他の類似研究と比較しても優勢である。

一方で、今後の素子開発を考えると、光制御や検出をシングルナノ寸法で実現する超高精度な加工精度が要求される。このため、本技術を採用したプロセス検討が必

須となる。現在、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の 2019 年度助成研究(助成番号:1918)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。今後は、単結晶金薄膜の光学性能を評価し、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 Suzuki, 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) Tomohiro Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzuki, and **Kenzo Yamaguchi**, “Advanced fabrication of single-crystalline silver nanopillar on SiO₂ substrate”, *Applied Physics Letters* **108**(4), 043102 (5-pages) (2016).
- 4) Tomohiro Mori, Takeshi Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzuki, and **Kenzo Yamaguchi**, “Fabrication of single-crystalline plasmonic nanostructures on transparent and flexible amorphous substrates”, *Scientific Reports* **7**, 42859 (7-pages) (2017).
- 5) 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).
- 6) 柄原浩, 『金属の表面と界面』, 表面科学, 第 10 巻, 第 10 号, pp.625–630 (1989).
- 7) 麻蒔立男, 『薄膜作成の基礎』, 日刊工業新聞社, pp.103 (2005).

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

Kenzo Yamaguchi¹, Tomohiro Mori²

¹Tokushima University, ²Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

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 gold on a (001)-oriented single-crystalline NaCl substrate, which is subsequently dissolved in ultrapure water to allow the film to be transferred onto transparent amorphous substrates. Focused ion beam milling is then used to create an Au nano line and space (L/S) structures consisting of L/S wide from 100 to 300 nm with a side length of 50 μm and sharp, precise edges by using a single-crystalline Au film. This L/S exhibits a strong signal and a sharp peak in plasmonic properties when compared with a polycrystalline Au L/S structures.