

NaCl(001) 基板による金属単結晶成膜法を活用したシングルナノ寸法の光制御・検出が可能なメカニカル量子プラズモン素子の開発

山口 堅三¹, 森 智博²

¹徳島大学ポストLEDフォトニクス研究所, 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、成膜範囲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が限られる。研究代表者らは、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ナノアレイとその表面増強ラマン分光計測により、単結晶銀ナノアレイの成形が多結晶のそれよりも良く、かつ5倍強いラマン強度を示した。これは、分光エリプソメ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との定性的な相関を示す(*ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, pp.8333–8340 (2018))。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。これは、2018年度採択課題(助成番号1818)である、『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』にて、本成膜法による単結晶金薄膜とその転写技術を実現した。しかしながら、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が今後の課題であった。

以上のことから、NaCl(001)基板による単結晶金薄膜を成膜し、薄膜の結晶性がもたらす光性能の計測を本研究の第1の目的とした。次に、本成膜法による用途開発において、材料の機械的特性が組織構造の影響を受けることから本手法で得た単結晶金薄膜の結晶組織を明らかにすることを第2の目的とした。最後に、光センシング用途のための静電アクチュエータによるメカニカル光学素子の開発を第3の目的とし、それぞれを実施した。

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。

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や膜厚、スパッタ時の投入電力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提案し、これを確立した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

2. 研究方法

図1は、塩(001)基板を用いた単結晶金薄膜の成膜法を示す。先に報告した単結晶銀(2017年度採択課題・助成番号1718)または金薄膜(2018年度採択課題・助成番号1818)と同様、劈開した塩(001)基板上に、スパッタ法で金を成膜した。次に、単結晶金薄膜/塩(001)基板を、水に浸漬し(図1(a)-1(c)参照)、基板を溶解させた。その後、水面に浮遊した単結晶金薄膜(図1(c)参照)を別の任意基板(ここでは、ガラス基板)へ転写し、水中から取り出し、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(d)参照)。

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線回折法を始め、電子線後方散乱回折法(electron backscatter diffraction:以下 EBSD)を用い、単結晶金薄

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、2018年度採択課題(助成番号1818)である、『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』にて、本成膜法による単結晶金薄膜とその転写技術を実現した。これにより、光センシング分野におけるデバイス化を想定した材料選択と成膜および転写法の確立できたが、その性能評価は一部に留まっている。また、その構造や作製法が定まっていない。

以上のことから、単結晶金薄膜の光性能を評価し、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として、NaCl(001)基板による単結晶金薄膜を成膜し、薄膜の結晶性をもたらす光性能を本研究の第1の目的とした。次に、本成膜法による用途開発において、材料の機械的特性が組織構造の影響を受けることから本手法で得た単結晶金薄膜の結晶組織を明らかにすることを第2の目的とした。最後に、光センシング用途のための静電アクチュエータによるメカニカル光学素子の開発を第3の目的とし、それぞれを実施した。

膜/塩(001)基板の結晶性を評価した。また、単結晶の他、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)で観察した。その後、分光エリプソメトリーによる単結晶および多結晶金薄膜の光性能を評価した。ここで、X線回折法と走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope:以下 SEM)のそれぞれについては、2018年度採択課題(助成番号1818)の研究報告を参照して頂きたい。

最後に、静電アクチュエータによるメカニカル光学素子の開発において、本成膜法を取り入れるための作製工程を検討した。

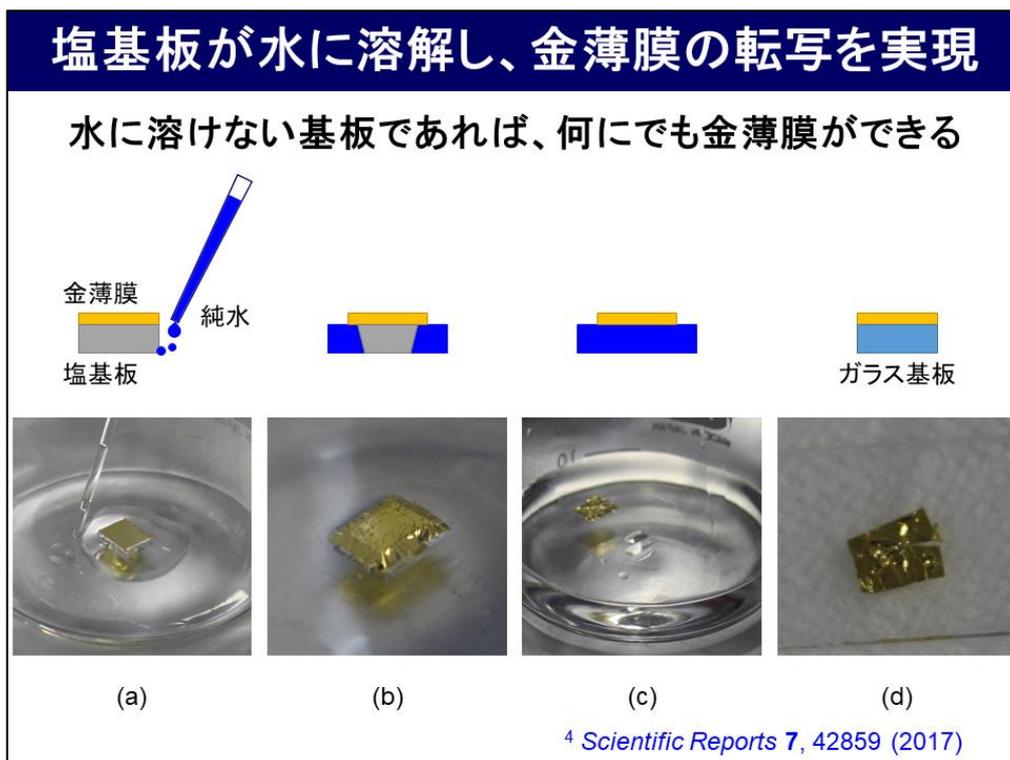


図 1 塩(001)基板を用いた単結晶金薄膜の成膜法。

(a) 浸漬, (b) 塩基板の溶解, (c) 浮遊した単結晶金薄膜, (d) 単結晶金薄膜/ガラス基板。

3. 研究結果

転写した単結晶金薄膜/ガラス基板における EBSD 測定の結果を図 2 に示す。ここで、図 2(a) の SEM 像の破線で示す、平らな金薄膜の $50\ \mu\text{m}$ 四方を計測した。図 2(b) より、(001) 面のみの結晶方位 (図中赤色) を示した。つまり、金薄膜が単結晶を形成したと言える。金(001)と NaCl(001) の間で平行の方位配列を表す。金の格子間隔は、 $4.07864\ \text{\AA}$ であり、NaCl の格子間隔である $5.628\ \text{\AA}$ とのミスフィットは -27% もある。参考までに、先の銀の格子間隔は、 $4.0862\ \text{\AA}$ であり、このときのミスフィットも -27% と金と同じである。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、先に報告した単結晶銀(2017 年度採択課題・助成番号 1718)または金薄膜(2018 年度採択課題・助成番号 1818)の単結晶の X 線回折法より、銀(001)や金(200)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、 $10 \times 10\ \text{mm}$)な単結晶金薄膜の作製に成功したと言える。ここで、金や銀の単位格子は、立方晶をとるため、(100)、(010)、(001)のそれぞれ等価な面である。以上のことから、本手法で得た金薄膜の結晶組織は、金(001)の単結晶であることを示唆した。

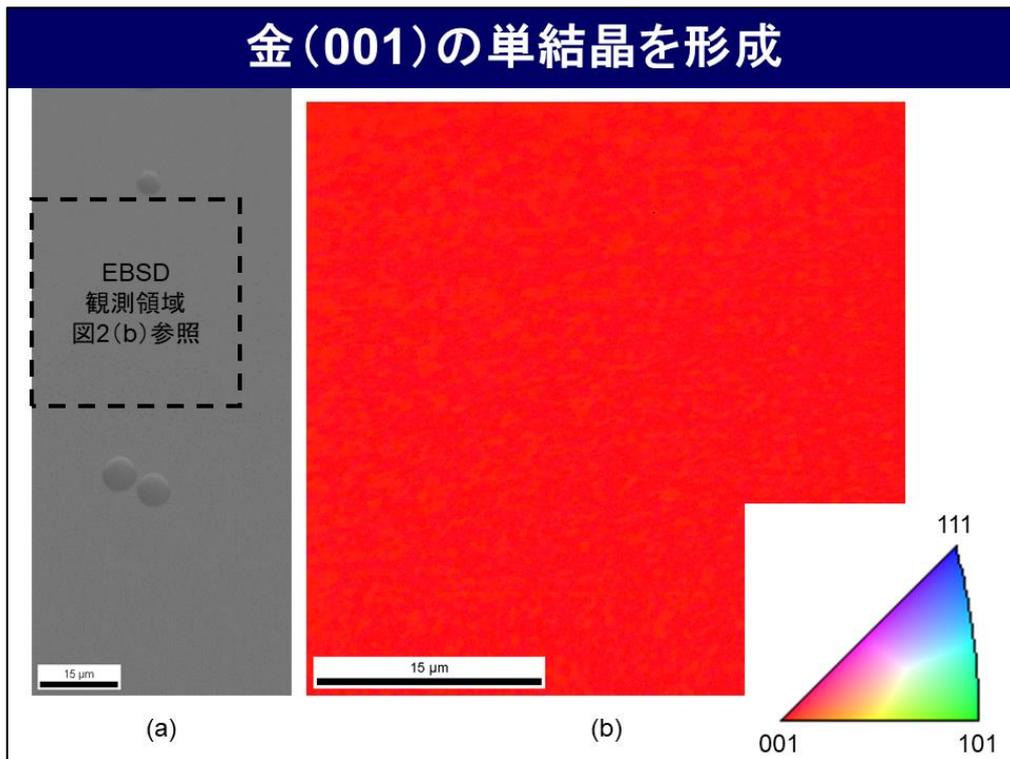


図 2 単結晶金薄膜／塩(001)基板における結晶方位像。
(a) 観察範囲, (b) 結晶方位像.

次に、単結晶および多結晶金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。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。先に報告した単結晶銀と同様、単結晶の 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)⁶ や Palik⁷ 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 (未発表・未掲載データのため、詳細は省略する)。これにより、NaCl(001) 基板による単結晶金薄膜を成膜し、薄膜の結晶性がもたらす光性能を明らかにした。

最後に、光センシング用途のための静電アクチュエータによるメカニカル光学素子の開発について述べる。構造ヘルスモニタリング (Structural Health Monitoring: 以下、SHM) は、2012 年 12 月に起きた中央自動車道の笹子トンネルの天井崩落事故をきっかけに、社会インフラストラクチャー (以下、インフラ) の老朽化問題としてその関心が高まっている。本市場は、急成長が見込まれ、その世界市場

は 2023 年に約 41 兆円までに達すると予想されている。国内においても、高度経済成長期に整備した社会インフラが老朽化を迎えつつある。高齢化を迎える橋梁やトンネル、港湾施設分野などの構造物の老朽化対策として、5 年に 1 度の目視点検が義務化され、インフラの長寿命化とその補修費削減のための適切な維持管理が求められる中、劣化の定量的な把握や不可視な部材の健全性評価を適切に実施することが喫緊の課題である。現在、センサを活用したモニタリングシステム、ロボットやドローンを活用して点検員が行き難い箇所での点検、AI による解析など ICT を活用した点検・モニタリングの効率化を図る計画からこれらの実証事業が行われ、社会実装へと進みつつある。しかしながら、未だ確立した技術がなく、また構造分野ごとに望まれる非破壊試験の対応が異なることから、現状は手探りである。そこで、社会および産業インフラ構造物のリアルタイム SHM として、インフラ構造物の振動数 (空間) の変化をもとに構造物内部の歪みや劣化を高精度かつ低コストで検知する SHM デバイスへの本成膜法の採用

を検討した。具体的には、精密な空間制御を『微小電気機械システム (micro electro mechanical system: 以下, MEMS)』で実現し、これに回折限界以下の微小領域での光検査が可能な表面プラズモン (SP) を示す『金属ナノ粒子』を組み合わせ、メカニカルプラズモニックデバイスを

提案した。ここでは、平行平板型の静電シリコン (Si) -MEMS デバイスを設計し (図 3 参照)、弾塑性による微小変形とその振動モードの解析, MEMS 回路解析による変位-電圧 ($d-V_b$) 特性を調査した。

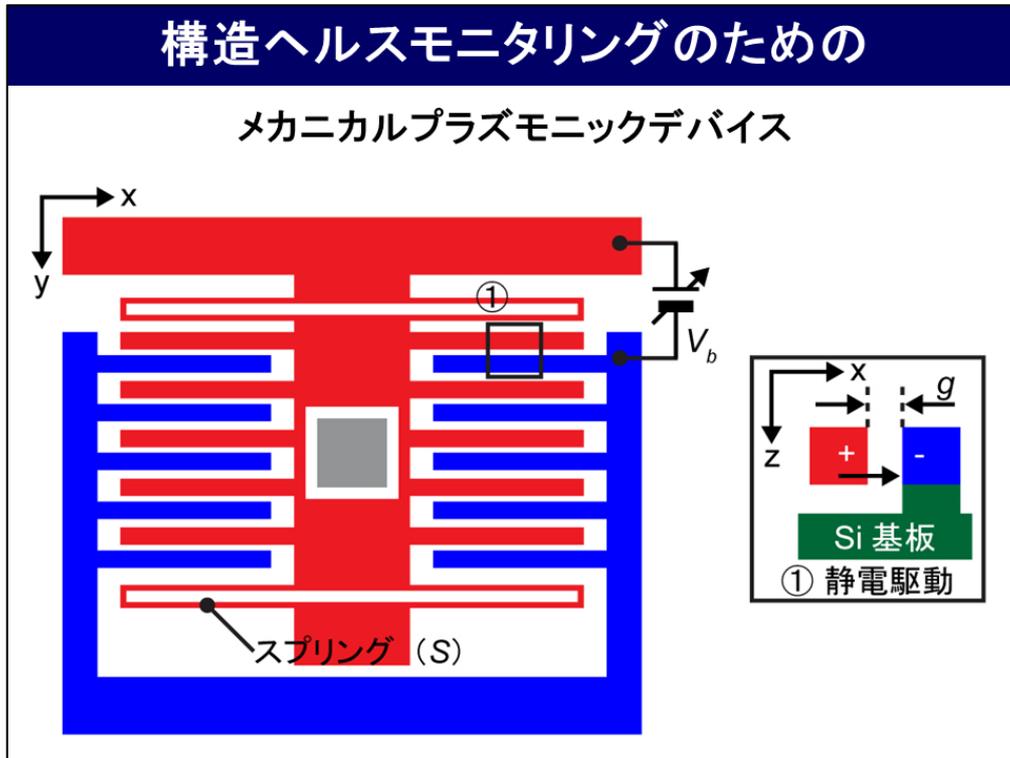


図 3 構造ヘルスマニタリングのための Si-MEMS デバイス。

図 4 は、設計したデバイスの $d-V_b$ 特性を示す。図 4 より、初期のギャップ幅 (g) $2.5 \mu\text{m}$ のとき、印加電圧 (V_b) を大きくすると非線形な空間変位をとり、 $V_b=26.7 \text{ V}$ で $d=765 \text{ nm}$ の最大変位量を示した。電圧をさらに上げると、可動電極が対向電極に引き込まれる Pull-in 特性を示した。変位が g の $1/3$ 以上になると (830 nm に相当), 静電引力がバネ

の復元力よりも大きくなり、本現象が現れる。このことから、操作する空間 (s) は、 $1/3 \cdot g$ より小さく設計する。他にも、 g やバネ定数 (幅や長さ、スプリングの数) により、 d を詳細に決定できる。

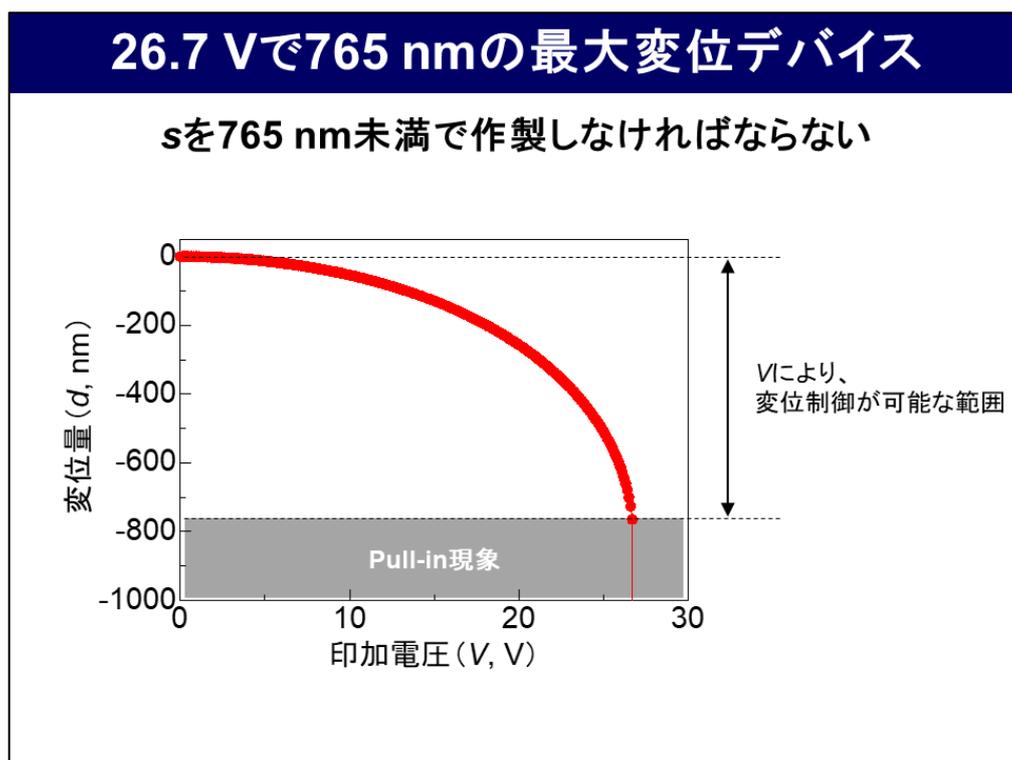


図 4 平行平板型デバイスの d - V_b 特性.

設計した平行平板型の SHM デバイスの作製を進めている。ここでは、SOI (silicon on insulator) 基板を用い、図 5 の作製フローの方法 1 に沿って、平行平板型の静電 Si-MEMS デバイスを作製した(図 6 参照)。作製した平行平板型の静電 Si-MEMS デバイスに電圧を印加し、顕微鏡下での変位-電圧 (d - V_b) 特性を観測した。この結果、空間 (s) が $1.2 \mu\text{m}$ において、 17 V 印加時に Pull-in 特性を示し、 s の空間制御が難しかった。また、Pull-in 現象を示した後、電圧印加前の初期構造に戻らなかった。そこで、Pull-in 現象を回避でき、さらに空間を精密に制御可能な水平櫛歯型の静電 Si-MEMS デバイス(図 7 参照)を主に、図 5 の作製フローで示す方法 2 に沿って進める。アクチュエータ構造が、平板から櫛歯となるため、同じ空間変位量を実現するにはそのサイズも必然として大きくなる。ここでは、露光法を EB (時間がかかるため、大面積には不向き) からマスクレスへと見直すことで、作製精度を落とす反面

(最小作製分解能は $1 \mu\text{m}$ 程度)、大面積な露光を容易に実現できる。

現在、平行平板型の静電 Si-MEMS デバイスに FIB で $\phi=100 \text{ nm}$ サイズの粒子を加工している。このとき、SOI 基板のデバイス層の厚さより、粒子や周囲の形状に影響を与えた。そこで、支持基板となるハンドル層 (基板裏面) 方向からの微細加工を提案する。先の図 5 で示す作製フローを見直し、方法 3 で改善する(図 8 参照)。これにより、基板表面に与えるビームの影響を最小限に抑える。さらに、上記裏面加工前の作製フローに単結晶成膜法を採用し、重ね露光、その後のエッチング操作により、構造を作製する。

現在、 $s = 765 \text{ nm}$ 未満の空間に粒子を配置したデバイスの作製を進めている。一方で、Pull-in を回避し、空間の線形的変位が期待できる、水平櫛歯型の静電 Si-MEMS デバイスも検討し始めた。

空間 × 制御 × 精密 (線形) = 水平櫛歯型

サイズ: 平行平板型 < 水平櫛歯型 → マスクレス露光装置で

方法1: 平行平板型 (図6参照)

1. 基板洗浄
2. レジスト塗布
3. 露光: 電子ビームリソグラフィ (EB)
4. 現像
5. Siエッチング: ICP-RIE
6. SPM洗浄
7. BHFによる酸化膜除去
8. IPA置換
9. 超臨界洗浄・乾燥 (図4参照)
10. 金属成膜
11. FIB加工
12. 光学評価

方法2: 水平櫛歯型 (図7参照)

1. APM洗浄
2. P熱拡散処理 (OCD)
3. BHF洗浄
4. Alスパッタ膜成膜
5. UVレジスト (PFI-89) 塗布
6. 露光: マスクレス
7. 現像
8. Siエッチング: ICP-RIE
9. SPM洗浄
10. BHFによる酸化膜除去
11. IPA置換
12. 超臨界洗浄・乾燥
13. 金属成膜
14. FIB加工
15. 光学評価

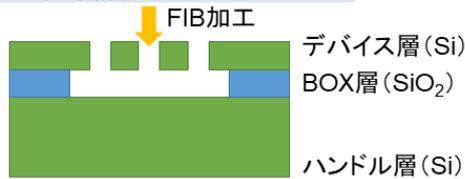


図5 メカニカルプラズモニックデバイスの作製フロー.

静電アクチュエータのPull-in現象を確認

可動電極は対向電極に引き込まれた (→)

方法1 (図5参照) の平行平板型により

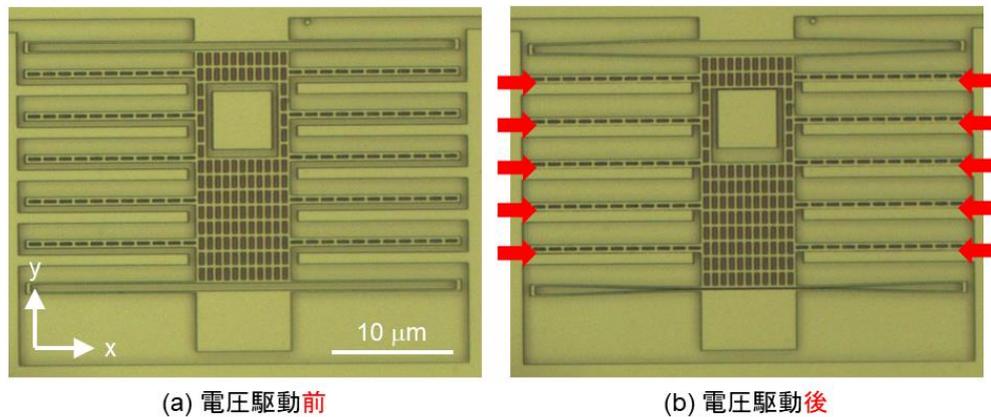


図6 平行平板型の静電 Si-MEMS デバイス.

電圧駆動(a)前, (b)後.

水平櫛歯型の静電Si-MEMSデバイスのCAD

黄色ハイライトが現像後のデバイスとして残る

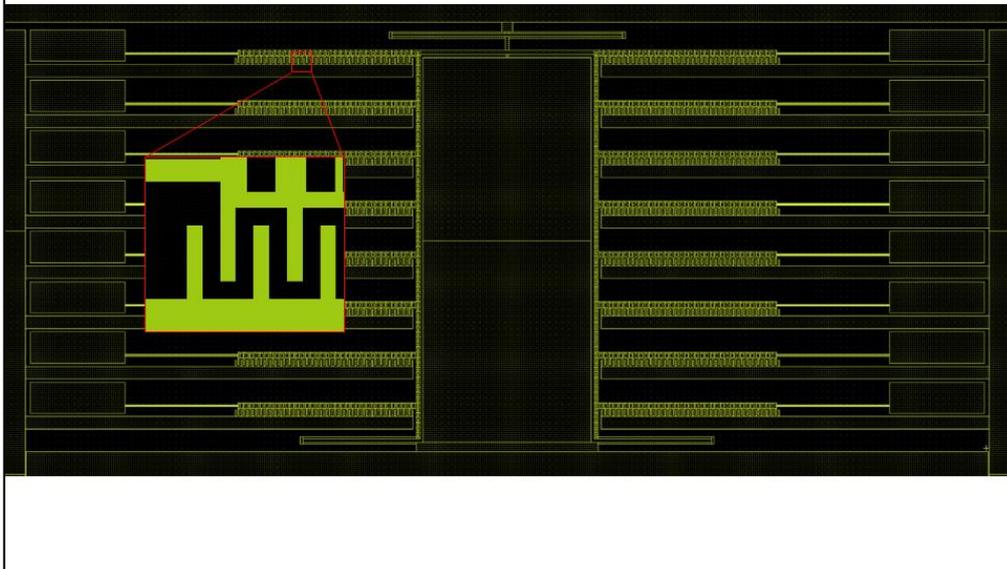


図7 水平櫛歯型の静電 Si-MEMS デバイスの設計.

水平櫛歯型 × 粒子 (FIBで裏面加工)

基板表面に与えるビームの影響を最小限に抑えられる

方法3: 水平櫛歯型

方法2の手順1-9まで同じ

- 9-1. 単結晶薄膜転写
- 9-2. 方法2の手順5-7&エッチング
- 9-3. 裏面Al膜成膜
- 9-4. 裏面保護レジスト(s1818)
- 9-5. 裏面UVレジスト(AZP4620)
- 9-6. 裏面: マスクアライナ
- 9-7. 現像
- 9-8. 裏面Siエッチング: ICP-RIE
- 9-9. SPM洗浄

方法2の手順10に続く

方法2: 水平櫛歯型

- 1. APM洗浄
- 2. P熱拡散処理(OCD)
- 3. BHF洗浄
- 4. Alスパッタ膜成膜
- 5. UVレジスト(PFI-89)塗布
- 6. 露光: マスクレス
- 7. 現像
- 8. Siエッチング: ICP-RIE
- 9. SPM洗浄
- 10. BHFによる酸化膜除去
- 11. IPA置換
- 12. 超臨界洗浄・乾燥
- 13. 金属成膜
- 14. FIB加工
- 15. 光学評価

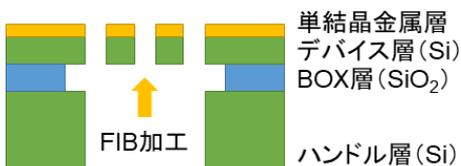


図8 単結晶成膜法を採用したメカニカルプラズモニックデバイスの作製フロー2.

4. 考 察

単結晶金薄膜の成膜とその転写技術を確立し、分光エリプソメトリーでその光性能を、電子線後方散乱回折法 (EBSD) でその結晶組織をそれぞれ明らかにした。両者ともに、先の単結晶銀薄膜と同様、多結晶のそれよりも光性能および微細加工において優れた結果を示した。

確立した単結晶金薄膜の成膜・転写法を用い、構造ヘルスモニタリング (SHM) への光センシング用途として、静電アクチュエータによるメカニカルプラズモニックデバイスの開発を実施した。当初の平行平板型から水平櫛歯型、さらには、デバイス層からのみではなく、デバイス層とハンドル層からの両面アプローチで試料を作製し、これに確立した成膜・転写法を取り入れた作製手順を見出した。

5. 今後の課題

確立した単結晶金薄膜の成膜とその転写技術を取り入れた作製手順に従い、SHM のためのメカニカルプラズモニックデバイスの開発に取り組む。

一方で、金や銀の他の材料にも本手法が適用できると考えられる。そこで、塩による単結晶金属レシピの作成にも取り組み、SHM のみならず、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. Maier, 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) 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).
- 4) 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).
- 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) P. B. Johnson, and R. W. Christy, “Optical Constants of the Noble Metals”, *Physical Review B* **6**, pp.4370–4379 (1972).
- 7) E. D. Palik, “Handbook of Optical Constants of Solids”, Academic Press: Florida, 1985.

Development of Mechanical Plasmon Device 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 obtained using EBSD, which is subsequently dissolved in ultrapure water to allow the film to be transferred onto transparent amorphous substrates. Further, 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, a new process flow for structural health monitoring is provided device of a combined MEMS and single-crystalline metal film by authors.