

氏名(本籍)	森 智博 (和歌山県)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第125号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位授与の年月日	平成29年3月24日
学位論文題目	微視結晶組織を制御した金属ナノ構造とその表面プラズモンの光学特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 須崎 嘉文 (副査) 山口 堅三 (副査) 田中 康弘

## 論文内容の要旨

近年、光・電子デバイスのさらなる小型化や高効率化のために、光と物質の相互作用に着目した光の有効利用に関する研究が盛んに進められている。例えば、光の振動電界によって誘起された金属ナノ構造体内の自由電子の集団振動は、金属表面近傍に局所的な電界を生じさせる。この現象を表面プラズモン共鳴といい、回折限界以下の領域で光を取り扱うことができる。表面プラズモンの共鳴波長やその電場増強は、材料やサイズ、形状、周囲の屈折率に大きく依存するため、それぞれの条件に適した光素子や高感度センサ、太陽電池などへの応用研究が活発に行われている。その中でも、形状が電場増強に及ぼす影響は大きく、球や円柱よりもロッドやプリズムなどのエッジを持つ構造の方が、エッジ部への電荷集中により電場増強が大きい。このため、実際に作製することを想定した構造で、強い増強電場を有する最適形状の設計が求められる。

一方で、表面プラズモン共鳴において、金属の相互作用が非常に強いことは、同時に光学的損失も大きいことを意味しており、光導波路における伝搬距離やセンサの感度、太陽電池の光電変換効率に大きな影響を及ぼす。このような光損失の要因の1つに、自由電子の振動が金属内の格子欠陥や結晶粒界によって妨げられることが挙げられる。この改善策として、内部欠陥の少ない単結晶金属の採用があり、使用する金属材料の結晶性を制御した材料内部からの抜本的改善が求められる。その他にも、金属ナノ構造体を保持する基板は、応用用途を考える上で重要であり、今後のウェアラブルデバイスの発展に呼応するためにも、透明性や耐久性を始め、フレキシブル性や伸縮性など、基板の自由度が求められる。上述の背景を踏まえ、本論文では、表面プラズモン共鳴を効率良く発生させるために、金属ナノ構造の形状と結晶性を制御し、任意の基板上での単結晶ナノ構造の作製法の確立とその光物性を明らかにすることを目的とした。

本論文は、以下に示す6章で構成した。

第1章では、金属ナノ構造の作製に関連する国内・国外の研究動向と課題の位置づけを詳述すると共に、集束イオンビーム (FIB) 加工法を始めとするトップダウン製法の利点を述べた。その上で、これまでの研究成果や経緯を踏まえ、金属単結晶薄膜と透明非晶質基板に着目し、本研究の意義と目的を明確に示した。

第2章では、本研究の背景や目的、本研究全般に共通する基本原理について述べた。

第3章では、単量体や二量体構造の強い増強電場を持つ最適な構造を見出すために、有限差分時間領域法を用い、エッジ構造の形状と電界強度の相関関係を明らかにした。先鋭なエッジが丸みを帯びるに伴い、電界強度増強度が240倍から13倍へと急激に減少し、FIBによる構造の加工精度が表面プラズモン特性に大きく影響することが分かった。

第4章では、 $\text{SiO}_2$ 基板上へのAg結晶粒成長のメカニズムを解明した。ここでは、成膜中の基板温度と膜厚を操作することで結晶粒のサイズを制御し、基板温度 $500^\circ\text{C}$ /膜厚450 nmのとき、最大直径約700 nmの柱状単結晶粒を達成した。さらに、成長した単結晶粒内に、FIBで加工した単一の単結晶ナノピラー構造は、多結晶ナノピラー構造に比べ、光学性能の向上を示した。これは、サイズ200 nm以下の構造における単結晶構造の有用性を確認した初めての研究成果事例となる。また、FIBのイオン源をGaからHeに変更することで、当該分野の最高水準である最小50 nmの単一の単結晶ナノピラー構造と、二量体構造間のギャップ間距離8 nmの作製に成功した。

第5章では、NaCl (001)単結晶基板上におけるAgヘテロエピタキシャル成長を採用することで、単結晶領域の大面积化と使用基板の自由度を実現した。NaCl (001)基板上へAgを成膜後、超純水中でNaCl (001)基板を溶解させ、水面に浮遊したAg薄膜を別の任意基板へ転写することで、FIB加工前の薄膜/基板構成を作製した。NaCl (001)基板上のAg薄膜は、X線回折や電子線後方散乱回折法を用いて、基板と同じ面方位を有するAg (001)のエピタキシャル成長膜であることを確認した。10 × 10  $\text{mm}^2$ の面積において、表面粗さが0.81 nmの平滑な薄膜が得られ、結晶面に沿った微細加工から高精度な形状を維持した。FIBで加工したナノアレイ構造の表面プラズモンに由来する光学特性は、顕微分光下で観測した散乱光スペクトルにおいて、シャープかつ高強度な結果が得られ、BPT分子の表面増強ラマン散乱特性に関しても通常の5倍となり、単結晶薄膜の優位性を顕著に示した。確立した本手法を用いれば、超純水中の転写工程で基板を任意に選択でき、プラズモニクス分野のみならず、多岐に渡る分野での波及効果が期待できる。

6章は、本学位論文の総括である。

## 審査結果の要旨

情報量の増大に伴った情報処理デバイスの更なる高性能化において、高速で同時並列処理が可能な光技術が期待されている。また、多目的な処理としての薄型でフレキシブルな応用展開への需要も高まっている。しかしながら、光には回折限界があり、取り扱う波長

サイズ以下の領域に光を閉じ込めることができない。金属と誘電体界面に発生する自由電子のプラズマ振動（表面プラズモン：SP）を用いると、回折限界以下で光を取り扱うことができる。一般に、このような金属は、薄膜から目的用途に合致した構造が作製される。ここで、主となる金属薄膜は、真空蒸着やスパッタ法の物理的手法で成膜されることから多結晶を示し、結晶粒界を代表する内部欠陥が多く存在する。本欠陥が自由電子の集団振動を妨げ、伝導電子の内部散乱を引き起こしてしまう（光損失）。このため、処理時の光伝搬損失やノイズ（熱）を誘発してしまう恐れがある。最近では、多結晶金属薄膜に替わる格子欠陥の少ない単結晶金属薄膜の利用が求められる一方、さらなる小型化に 대응するために、通信波長帯から可視光の利用として高い光透過性を持つ透明非晶質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。

本学位論文は、SP共鳴を効率良く発生させるために、金属ナノ構造の形状と結晶性をそれぞれ制御し、任意の透明非晶質基板上での単結晶ナノ構造の作製とその光物性を明らかにしたものである。その中でも、全工程を物理的なトップダウン製法で実現しており、透明非晶質基板上での金属薄膜の成膜やその成長過程を明らかにし、その後の微細加工精度と光学性能の向上を想定した新たな成膜・転写技術を確認したのは本研究が初めてである。

本学位論文は、以下のように構成されている。

第1章では、金属ナノ構造の作製に関連する国内・国外の研究動向と課題を位置づけると共に、集束イオンビーム（FIB）加工法を始めとするトップダウン製法の利点を述べられている。その上で、これまでの研究成果や経緯を踏まえ、単結晶金属薄膜と透明非晶質基板に着目し、本論文の意義と目的を明確に示されている。

第2章では、本論文の背景や目的、論文全般に共通する基本原理として、SP共鳴、有限差分時間領域（FDTD）法、金属薄膜成長技術、FIB加工法について詳述されている。

第3章では、局在型のSP共鳴を効率良く発生させるため、FDTD法を用いた最適な構造を解析している。Agナノプリズムは、双極子と四重極子共鳴の共鳴モードを持ち、粒子の形状や構造（二量体）に電界強度増倍度が大きく依存することから、今後、高精度な微細加工が要求されている。

第4章では、ガラス基板上に直接Agを成膜したときの結晶粒成長機構を明らかにし、FIB加工法を用いた単結晶Agナノ構造作製のための指標を構築されている。特に、成膜中の基板温度や膜厚など、成膜条件を操作することで結晶粒径の制御を実現しており、基板温度500°C/膜厚450 nmのときに、最大直径約700 nmの柱状単結晶粒を達成しており、これはThorntonの構造モデルに合致している。また、1つの柱状単結晶粒を抜き出し、直径200 nmサイズのAgナノピラーの作製およびこの結晶性を評価している点は、物理的手法を一貫とされた研究成果である。

第5章では、NaCl(001)基板を用いたAgのヘテロエピタキシャル成長を行い、大面積な単結晶Ag薄膜の結晶性と表面構造を評価されている。さらに、NaCl(001)基板を超純水で溶解し、ガラス基板やペットフィルムなどの透明非晶質基板に転写した単結晶Ag薄膜内に、FIB

を用いたナノアレイ構造の作製と、その光学特性とラマン散乱光特性をそれぞれ評価された結果が述べられている。特に、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の大面积な単結晶Ag薄膜を非晶質基板上に実現している点は、今後のナノ光情報処理デバイスを達成する材料として大きく貢献できる成膜技術が得られている。

第6章では、上記の成果を総括として、金属結晶粒成長機構を明らかにし、単結晶金属薄膜の転写技術と構造作製からナノ光学におけるSP共鳴の高性能化を明らかにした結論が導かれている。

本学位論文を構成する主論文は4編で、いずれも申請者が筆頭著者である。学術雑誌は、Scientific Reports、Applied Physics Letters、Applied Physics A、Optical Reviewであり、それぞれが国際的に著名な雑誌であり、Impact factorも高い。この他に、4件の査読付き国際会議発表（内、2編はProceedings）をしており、いずれも申請者が筆頭著者として発表も行っている。したがって、本学位論文は、その新規性、発展性ともに高く評価されるものであり、十分なオリジナリティと国際性を有すると評価できるため、合格と判断する。

## 最終試験結果の要旨

本学位論文の公聴会を平成29年2月7日15時より開催し、その後に最終試験を実施した。まず、公聴会では、申請者は40分間にわたって論文内容を説明し、その後に審査委員および公聴会参加者からの質問が尽きるまで50分間にわたる質疑応答を行った。本公聴会では、薄膜、微細加工、光学における質問がそれぞれあった。

薄膜では、成膜法を含む本論文のオリジナリティを始め、膜質や結晶性、積層欠陥の評価法などについて多くの議論がなされた。微細加工では、前述の結晶性を含めたFIBによる作製法が議論の焦点となった。光学では、結晶方位や金属および周りの誘電率によるプラズモン特性の影響など、多岐にわたる質問、コメントが参加者から出され、申請者はそれらを的確に回答した。

公聴会終了後に審査委員のみによる口頭試問として30分間にわたった最終試験を実施した。申請者は審査委員からの質問に対し、適切に回答した。

以上、学位論文、公聴会での研究内容の説明と質疑応答および審査委員による最終試験での口頭試問での回答から判断して、申請者が提出した博士学位論文は博士（工学）の学位に値するものであり、また、申請者は幅広い学識と十分な研究能力を有するものと本学位審査委員会は認め、本最終試験の評価は合格とする。