

整理番号	2019-J-008	報告者氏名	松井 裕章
------	------------	-------	-------

研究課題名 酸化物半導体ナノ粒子間界面の歪み場制御と応力センシング機能の開拓

<代表研究者> 機関名：東京大学 職名：准教授 氏名：松井 裕章

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

試料に発生する機械的特性(応力・歪み等)の高感度検出に向けて、電気的な計測手法が之までに主に利用され、金属や圧電体を利用したデバイスが報告されている。この電気的な計測手法は、応力を直接計測することが難しい。一方、光学的な計測手法は応力を直接観測することが可能であり、光弾性法や熱弾性法が知られている。しかし、これ等の光学的な計測手法は、弾性変形領域で主に用いられ、塑性変形領域や複雑な構造体への応用に向けた課題がある。近年、生体運動機能の検出に向けたヒューマニクスやロボティクス分野の重要性から、高い歪み領域(50%以上)での応力・歪み計測が要求されている。故に、試料表面に発生する機械的特性を、高い空間的・時間的分解能を持ってリアルタイムに計測可能な応力光センシングの開発が望まれる。

本研究の目的は、酸化物半導体ナノ粒子薄膜を用い、マクロスケールの機械的特性を分光学的に計測する新しい応力光センシング技術を開拓する。特に、ナノ粒子間界面での光学的性質(表面プラズモン)に着目し、表面プラズモンの機械的制御に基づいた新しい機械光変換技術を創出する。そして、生体運動機能の計測に向けたフレキシブルな応力光センシングへと発展させていく。

本課題では、酸化物半導体ナノ粒子として、Sn添加In₂O₃ (ITO)に着目する。ナノ粒子試料は、脂肪酸を持つ有機金属中間体を用いた有機金属分解法を用いて作製された。機械的試験(引張歪み)を行うために、ITOナノ粒子溶液を超弾性体PDMSシート上にスピコーティングによって塗布した。また、機械的印加に伴う光学的特性の変化は、顕微赤外分光に機械的試験機を導入した赤外分光器を用いて計測した。赤外域の共鳴反射ピークは引張歪みの増大と共に系統的に短波長側にシフトした。ナノ粒子薄膜の機械的印加に伴う反射率の光学応答のメカニズムを解明するために、引張試験下におけるナノ粒子薄膜の光学顕微鏡像を観測した。引張方向に対して垂直方向に多数のクラッキングが見られ、それに伴い1次元的なドメイン構造が形成された。1次元的なドメイン構造の存在は、光学応答に異方性を与えることが期待される。反射率変化に明瞭な偏光特性が観測され、引張方向に対して大きな反射率変化を与えた。更に、反射率変化の面内依存性は、PDMSシート表面上に生じる応力の面内分布に相関する。2次元の応力解析は、有限要素法に基づく応力シミュレーションを用い、応力と光学応答の関係を検討した。反射率変化の面内依存性と応力の面内依存性は良い相関性を示した。

本研究では、プラズモニクス分野とメカニクス分野の学際的融合を基盤として、試料表面に発生する力学場(引張応力)を分光学的(共鳴反射率の変化)に計測することに初めて成功した。特に、ナノ粒子薄膜内に形成される1次元的なクラッキング構造が分光学的な応力センシングを可能とする重要な物理的観点を見出した。今後は、本研究である「ナノ粒子間界面と表面プラズモンの応力場制御」の応用展開に向けて、人間の運動機能(指の屈伸や手の曲げ伸ばし等)に伴って生じる応力・歪み情報のダイナミックな分光計測を実施する。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

I. 口頭発表

- 1) 「表面プラズモン励起の歪み場制御による応力センシング技術」
松井裕章
ナノ学会第18回大会 2020年5月
- 2) 遮熱応用に向けた透明酸化物半導体のナノ粒子間界面と熱輸送制御"
松井裕章、田畑仁
第68回応用物理学会春季学術講演会 2020年3月16日
- 3) 「酸化物半導体ナノ粒子薄膜における表面プラズモンの機械的制御:応力センシングに向けた動作原理」
松井裕章、依田秀彦、小埜洋輔、三角哲平、藤田明希、百瀬明、田畑仁
応用物理学会秋季学術講演会 2021年9月
- 4) 「酸化物半導体プラズモニックメタサーフェイスの光熱制御と透明反射遮熱へ応用」
松井裕章
2021年度レーザー学会 2021年1月20日 オンライン(招待講演)
- 5) 「透明反射遮熱技術に向けた酸化物半導体の赤外プラズモン制御」
松井裕章
第67回応用物理学会春季学術講演会 2020年3月14日 (招待講演)

II. 誌上発表

- 6) 「ナノ粒子間界面の表面プラズモン制御と応力センシングへの展開」
松井裕章
精密工学会誌(精密工学会) 87, 733 (2021).

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

1. 研究目的

試料に発生する力学的特性(例えば、応力・歪み)の高感度検出に向けて、従来は電氣的な計測手法が主に利用され、歪み量に応じて異なる原理で動作するセンサー(金属・圧電体・ナノコンポジット)がある。しかし、電氣的な計測手法は、直接的に応力を計測することが難しい課題がある(図 1a)。それに対して、光学的手法は応力部位を観測することが可能であり、之までに、光弾性法、モアレ法及び熱弾性法が報告されている。しかし、これ等の光学的計測は、弾性変形領域で主に用いられ、塑性変形領域や複雑な構造体への適用に課題がある(図 1b)。近年、生体運動機能の検出に向けたヒューマニクス分野や生体情報検出(Motion biosensors)の重要性から、高い歪み領域(50%以上)での応力・歪み計測やその可視化技術が必要とされている。故に、試料表面に発生する力学的特性(力学的情報)を、高い空間的・時間的分解能を持ってリアルタイムに計測可能な応力光センシングの開発が要求される。

本課題は、ナノ粒子界面の力学的・光学的研究やメタマテリアルとして光機能化したナノ粒子薄膜の機械的制御に基づいた革新的な応力光センシングの研究は、次の学術的な視点に基づく。一つ目は、ナノ粒子界面の力学場及び光電場制御に着目する。ナノ粒子表面上には表面プラズモンが励起され、ナノ粒子界面で強い光電場増強が誘起される。それは、ナノ粒子間の構造的因子(粒子間距離、粒子径及び形状)に強く依存し、ナノ粒子薄膜の光学特性に影響を与える。故に、ナノ粒子界面の光学的性質の理解は、本課題で目指す応力光センシングの高感度な分光計測に向けた重要な視点となる。2 つ目の着眼点は、ナノ粒子薄膜に形成されるナノクラック構造の力学的制御、及びその機械光変換である。機械的外場に対するナノクラックの形成は、ナノ粒子薄膜の光学応答に影響を与える。故に、ナノクラックの構造形態(サイズや方向)の物理的な理解が高効率な機械光変換の実現に必要となる。

本研究の目標は、酸化物半導体ナノ粒子薄膜をメタマテリアルとして光機能化させ、マクロスケールの力学的情報(応力・歪み等)のリアルタイム計測とその可視化を目指す。特に、ナノ粒子界面での光学的特性に着目し、その機械的外場に対する変化を観測し、表面プラズモンの機械的制御に基づいた新しい機械光変換技術を創出する。

2. 結果及び考察

2.1 酸化物半導体ナノ粒子の合成とその評価

本課題では、酸化物半導体ナノ粒子として、Sn添加 In_2O_3 (ITO)に着目する。ナノ粒子試料は、脂肪酸を持つ有機金属中間体を用いた有機金属分解(ホットコロイド)法を用いて作製された。 $\text{In}(\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+2})_3$ と $\text{Sn}(\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+2})_4$ の有機金属錯体を出発原料として、不活性雰囲気下において $300 - 350^\circ\text{C}$ で熔融し、青色溶液に呈色するまで化学反応を起こす。その後、エタノールを注入しナノ粒子を沈殿及び抽出し、エタノール洗浄を繰り返してナノ粒子溶液の高純度化を図った。

ITOナノ粒子のX線回折(XRD)の結果から、ピクスペース構造を持った立方晶系の In_2O_3 の単一相を示し、2次生成物や不純物相は存在しない。また、ITOナノ粒子の格子定数はSn元素の添加に伴い 10.08\AA から 10.15\AA に増大して、ナノ粒子母体への不

純物元素の添加効果も見られた。更に、ITOナノ粒子内の局所構造解析に用いた透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。試料はすべて孤立したナノ粒子から構成され、ナノ粒子間は空間的に分離されていた。更に、ITOナノ粒子の中心部と端部におけるエネルギー分解X線(EDX)スペクトルを図1bに示す。中心部と端部のSn濃度は、それぞれ5.4及び5.2%程度を示し、不純物元素の空間的な濃度揺らぎは無いと考えられる。また、(222)結晶面に対する電子線回折(ED)パターンからITOナノ粒子の中心部と端部における格子間隔は近い値を示した。XRD/TEM測定から、ITO

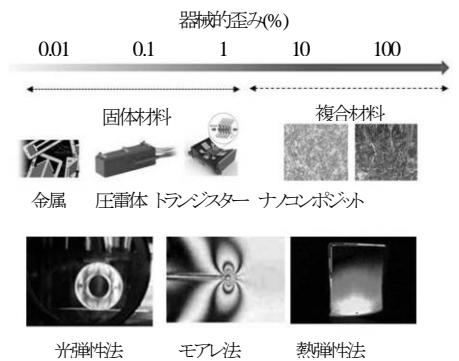


図 1. (a) 動作原理の異なる電氣的な歪みセンサーと機械的歪み量との関係。(b) 応力検出に向けた動作原理の異なる光学的計測。

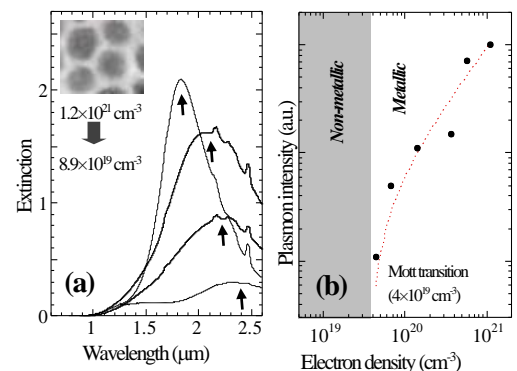


図 2. (a) 酸化物半導体ナノ粒子の減光度(extinction)の電子濃度依存性。(b) プラズモン吸収強度と電子濃度の相関。

ナノ粒子の高い結晶性と不純物元素の空間均一性が示唆された。

ITOナノ粒子試料の構造的・光学的性質を評価した。ナノ粒子サイズは透過電子顕微鏡像から約20nm程度である。また、ナノ粒子自体は有機リガンド分子で表面終端され、ナノ粒子は空間的に分離されている。ITOナノ粒子は、1.78 μm の近赤外領域に表面プラズモン励起に基づく共鳴吸収が明瞭に観測された(図2a)。それは、ナノ粒子内の導入した電子濃度に強く依存し、スペクトルの形状及び共鳴波長が変化した(図2b)。ITOナノ粒子の表面プラズモン励起は、半導体・金属転移(Mott転移)以上の電子キャリア濃度で観測され、プラズモン共鳴による吸光度は、電子キャリア濃度が高いほど増大した。この結果から、ITOナノ粒子の表面プラズモン励起は、電子濃度によって系統的に人工制御が可能である。

本研究では、ナノ粒子内の電子濃度制御に加えて、ナノ粒子の構造制御も実施した。図2から、合成条件の変化はナノ粒子の構造形態の変化を与えた。図3から、球体、立方体及び複合体と異なる粒子形態が作製された。また、ナノ粒子表面上の有機リガンド分子の付与は、ナノ粒子モルイヤーの作製にも寄与した。本課題では、球状体を持つナノ粒子試料を用いた。

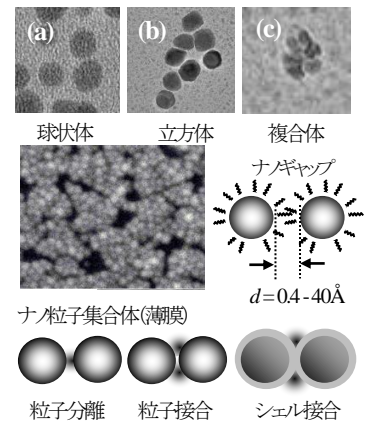


図 3. ナノ粒子・集合体(薄膜)のTEM/SEM観察像(a)-(d)。ナノ粒子界面の構造制御の模式図。

2.2 表面プラズモン共鳴の機械的制御

酸化物半導体(In_2O_3 :Sn, ITO)ナノ粒子は、有機高温分解法を用いて合成した[6]。ナノ粒子の表面は有機リガンド分子によって終端されている。故に、ナノ粒子間界面はリガンド分子の幾何的な立体障害によって1-2 nmのナノギャップ空間が自己形成されている。機械的試験(一軸引張歪みの導入)を行うために、ITOナノ粒子溶液を超弾性体PDMSシート上にスピンコーティングによって塗布した。また、機械的印加に伴う光学的特性の変化は、顕微赤外分光に機械的試験機を導入したFT-IR赤外分光器を用いて計測した。図4aに、引張り歪み印加に伴う反射スペクトルの変化を示す。ITOナノ粒子薄膜は、粒子間のプラズモン相互作用に基づいて、高い共鳴反射ピークを赤外域で示す。歪みの増大($\epsilon = 0 - 50\%$)に伴い反射率は徐々に減少し、反射率変化($-\Delta R$)と歪みには線形の関係が見られた(図4b)。但し、光電場の入射方向は、一軸引張方向と一致するように配置した。共鳴反射(peak-I及びpeak-II)のピーク波長は、一軸引張歪みに対して系統的に短波長側にシフトする傾向を示した(図4c)。

2.3 応力光センシングの動作原理

ITOナノ粒子薄膜の機械的印加に伴う反射率の光学応答のメカニズムを解明するために、引張試験下におけるナノ粒子薄膜の光学顕微鏡像を観測した(図5a)。引張方向に対して垂直方向に多数のクラッキングが見られ、それに伴い1次元的なドメイン構造が形成された。ドメインサイズ(L)と歪みとの関係は、破壊強度(σ^*)を用いて $L = 2h_0\sigma^*/E_s(\epsilon - \epsilon_0)$ と表記される。ただし、 h_0 及び E_s は、それぞれナノ粒子薄膜の膜厚及びPDMSシートの弾性率を示す。ITOナノ粒子薄膜の引張歪みに対する破壊強度は、 $\sigma^* = 7.2\text{MPa}$ と推定された(図5b)。1次元的なドメイン構造の存在は、光学応答に異方性を与えることが期待される。図5cに、反射率変化($-\Delta R/R$)の面内偏光性の結果を示す。反射率変化に明瞭な偏光特性が観測され、引張方向に対して大きな反射率変化を与えた。更に、ドメイン構造の形成に伴うナノ粒子薄膜の光学応答について、有限差分時間領域(Finite-difference time-domain: FDTD)法を用いた3次元電磁界計算から検討した(図5d)。FDTD計算は、ナノ粒子を六方細密充填構造にパッキングしたモデルを用いて実施された。その結果、実験的に得られた反射率の面内依存性を再現することに成功した。これは、引張歪み下で発生するドメイン構造が反射率変化に影響を与えることを実証した。

反射率変化の面内依存性は、PDMSシート表面上に生じる応力の面内分布に相関する。2次元の応力解析は、有限要素法(FEM)に基づく応力シミュレーションを用い、応力と光学応答の関係を検討した。図6は、主応力と共鳴反射の面内偏光の関係性について示す。主応力とは最小主応力と最大主応力から構成され、それぞれ圧縮及び引張応力に起因する。図6に、ITOナノ粒子薄膜をコーティングしたシート試料の応力の面内依存性と反射率変化の偏光性の相関を

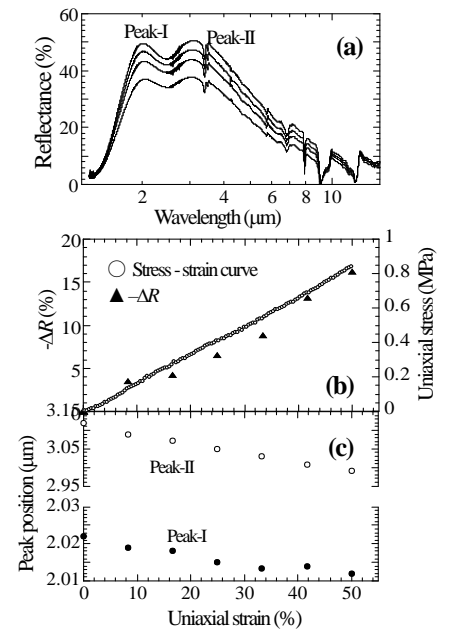


図4(a) ITOナノ粒子薄膜の反射率スペクトルと引張歪み(ϵ)の相関。(b) 反射率変化($-\Delta R$)と応力・歪み曲線(Stress-strain curve)。(c) 共鳴反射(peak-I及びpeak-II)のピーク波長と引張歪みの関係。

挙げる。反射率変化の面内依存性と応力の面内依存性は良く相関しており、反射率変化は引張方向で大きくなる。反射率変化の面内偏光性は応力の最大と最小主応力の方位と大きさに関係する。

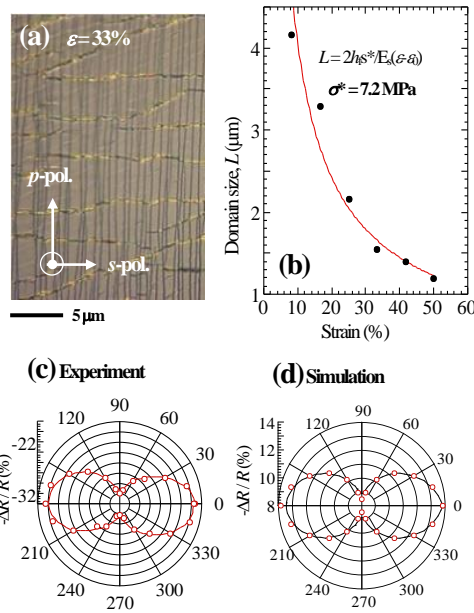


図5. (a) 引張歪み($\epsilon = 33\%$)に伴うドメイン構造の光学顕微鏡像。(b) ドメインサイズと引張歪みの相関。偏光反射率の面内依存性の実験的(c)及び理論的考察(d)。

図7に、試料に発生する応力分布と反射率変化の相関を示す。円孔を持つシート試料の引張印加において、円孔近傍に強い応力集中が一般的に観測される。実際に、FEM法による応力計算からも円孔近傍に強い応力集中が見られた。顕微赤外分光を用いて、円孔近傍とその他の位置での引張印加に伴う反射率の変化を計測した。円孔近傍(edge region)において反射率の変化が大きかった。それは、歪みに対する応力関係に一致した。この結果から、ナノ粒子間界面の表面プラズモン励起に起因する共鳴反射の反射率変化は、試料内に生じる応力変化を直接的に計測していることが示唆された。従って、本実験において、ITOナノ粒子薄膜を応力センシングとして機能化したことを実証した。

3.3 フレキシブル応力光センシングの応用実証

本項目では、「表面プラズモンの機械的制御」の応用実証として、人間の運動機能(指・手の屈伸運動や曲げ伸ばし等)に伴って生じる力学的情報(応力・歪み)のリアルタイム計測及びその可視化技術に挑戦した。特に、運動計測に向けて、歪みが100%を超える高い領域で線形的なセンシング感度が必要とされている。機械的な外場印加時の光学的特性は、上記で示した分光計測の方法に準ずる。人の運動機能に伴う力学的特性の変化は、生体親和性の高い高分子ゲルシート(ナノ粒子薄膜を付与)を手や指の皮膚上に張り付ける(図8)。指や手の屈伸・曲げ運動等で生じる引張力・圧縮力・せん断力等の力学的特性を、光学的特性を通じて非接触・非配線下で計測した。その結果として、指の曲げ伸ばしに対して、反射率スペクトルに大きな変化が観測された。これは、ナノ粒子薄膜がフレキシブル及びウェアラブルな応力センシング技術として機能すること示唆する。今後は、指の曲げ伸ばし等の動作と反射率変化に対する時系列な分光計測が望まれる。

4. まとめ

本研究において、ITOナノ粒子薄膜の赤外域における共鳴反射率の変化が、機械的印加に伴って発生するシート試

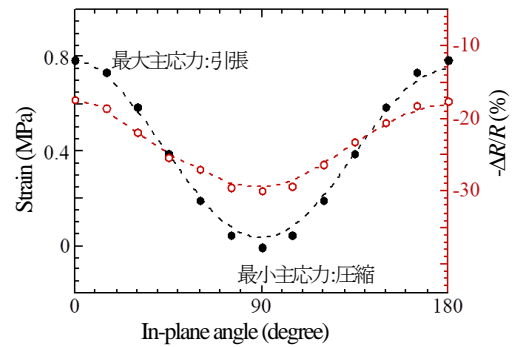


図6. ITOナノ粒子薄膜をコーティングしたシート試料の応力の面内分布と反射率変化の偏光性の関係。

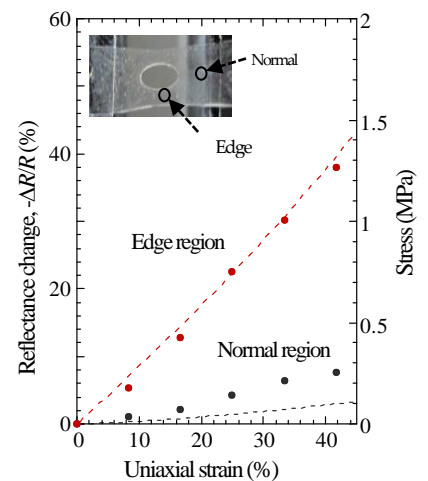


図7. 円孔を持つITOナノ粒子薄膜試料に対する応力の面内分布と反射率変化の関係。

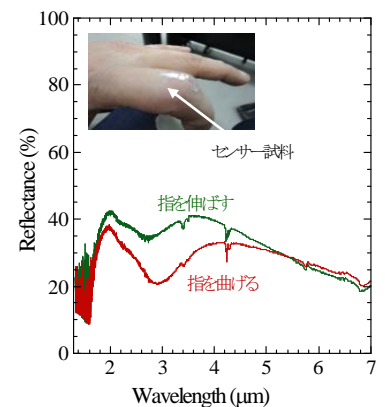


図8. 指へ張り付けたナノ粒子薄膜シートにおける指の屈伸運動と反射特性の変化。

料表面上の応力に相関することを見出した反射率の変化は、ナノ粒子薄膜内に生じるクラッキングに伴う1次元的なドメイン構造に由来する。それは、3次元電磁界解析(FDTD法)と実験結果の比較検討から明らかになった。また、反射率変化と応力の関係は、円孔を持つナノ粒子薄膜の引張歪みの実験からも示唆された。最後に、ナノ粒子薄膜がフレキシブル及びウェアブルな応力センシング技術として機能することを指の曲げ伸ばし等の生体運動を通じて実証した。