The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Bottom-up optical three-dimensional nanofabrication of metamaterials
Author(s)	田口, 夏生
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69557
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　田口　夏生　　）	
論文題名	Bottom-up optical three-dimensional nanofabrication of metamaterials （ボトムアップ光3次元微細作製によるメタマテリアル）

論文内容の要旨

Nanofabrication nowadays has been utilized in every field of science and technology without doubt. Mainstreams of nanofabrication such as lithography with light, e-beam, ion-beam etc., however, are basically methods of two-dimensional fabrication. Two-photon fabrication (TPF) realizes three-dimensional (3D) nanostructure fabrication by utilizing light with high intensity. Two-photon process of materials excited by focusing pulse lasers is applied. Arbitrary 3D nanostructures with subwavelength resolution can be formed with polymers, metals etc. by TPF. On the other hand, TPF is categorized in top-down approaches of nanofabrication. The top-down approaches are unsuitable for mass fabrication of nanostructures. Bottom-up approaches such as crystal growth are effective for the mass fabrication of the structures. In this thesis, I discuss a bottom-up optical fabrication approach of 3D nanostructures. I also discuss potentials of the 3D nanostructures for metamaterials. The metamaterials are subwavelength 3D structures interacting with electromagnetic field, realizing refractive index control. Furthermore, I discuss TPF as a top-down fabrication approach of 3D nanostructures and size dependent physical properties of the fabricated 3D nanostructures.

A method of bottom-up optical fabrication of tree-like silver nanostructures (silver nanodendrites) was developed. Heat generation due to plasmon resonance of silver nanoparticles (seeds) excited by UV laser was utilized for reinforcement of silver ion reduction around the seeds. Seeds were chemically fixed onto glass substrates, and the silver nanodendrites grew from the seeds. Growth of the silver nanodendrites requires concentration gradient of reduced silver atom. Interfacial tension and viscosity of solvents, temperature, power of the laser, and concentrations of silver ion and a reductant are important parameters to form the concentration gradient. Shape differences of silver crystals among those parameters thus were studied. Although the nanodendrites grew in three dimensions, structures were deformed or destructed when they were extracted from solution. The use of supercritical carbon dioxide fluid was discussed for non-destructive extraction of the nanodendrites. Another experiment was done for nanostructure growth inside agarose gel as a matrix. The silver nanodendrites were immobilized without damage in agarose skeleton-network.

Electromagnetic field responses of silver nanodendrites were studied with finite-difference time-domain method to evaluate potentials as metamaterials. Scattering spectra of the silver nanodendrites were analyzed. Magnetic responses on oscillation modes at peaks of the scattering spectra were confirmed. Peak shifts of the scattering spectra among parameters of geometry of the silver nanodendrites and incident angle were studied. Permittivity, permeability, and refractive index of the silver nanodendrites were discussed.

Elasticity and molecular orientation of polymer 3D nanostructures formed by TPF were evaluated. Polymer nanosprings, which consist of polymer wires with radii of several hundred nm, were prepared. Size dependent elasticity of the polymer nanosprings along wire radii was evaluated with spring constants measured by an atomic force microscope. Size dependent molecular orientation of polymer nanowires along wire radii also was evaluated by polarized micro-Raman spectroscopy. Correlations of the size dependent characteristics between the elasticity and the molecular orientation were discussed.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　田口　夏生　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	髙原　淳一
	副 査	教授	関谷　毅
	副 査	准教授	藤田　克昌
	副 査	主任研究員	田中　拓男（理化学研究所）

論文審査の結果の要旨

本論文は田口夏生氏が大阪大学大学院工学研究科に在籍中に行った研究の成果をまとめたものである。

本論文はイントロダクションと５つの章および結論から構成されている。イントロダクションでは本研究の背景と目的が述べられる。１章ではメタマテリアルの原理について述べた後、メタマテリアルを用いた負屈折のこれまでの研究と磁気応答の制御について述べている。続いて、メタマテリアルの作製方法についてトップダウン法とボトムアップ法が比較されている。最後にフラクタルとそのメタマテリアルへの応用の可能性が述べられている。２章は本論文の中心である。はじめに本論文で用いられるデンドライトの結晶成長のための熱力学の理論が示されている。続いて、銀のナノ粒子への紫外光照射を利用したプラズモン加熱による銀デンドライトの樹状結晶成長の素過程が説明されている。次に、樹状結晶を非破壊で取り出すための超臨界流体を用いたプロセスの原理と実験結果を示している。これは本論文の主要な成果である。温度、粘性と表面張力等を変化させて、銀デンドライトの最適な成長条件を見出している。最後に、得られた銀デンドライトのフラクタル次元を実測により求めている。３章では２章で作製した銀デンドライトをモデル化した３次元メタマテリアルの電磁場応答の理論解析である。デンドライトはフラクタル構造を形成するが、ここではその基本的構成要素である９本の枝を持つ銀の樹状構造をメタアトムとし、有限差分時間領域（FDTD）法を用いて電磁場応答をシミュレーションしている。これにより、光周波数域においても磁気的共振応答が得られることを見出している。さらにＳ行列理論を用いてデンドライトをメタマテリアルとみたときの有効誘電率、有効透磁率を導出し、有効屈折率を計算により求めている。その結果、負の誘電率や負の透磁率を示すことがわかり、周波数域がそれとは異なる領域で負の屈折率が得られることを理論的に見出している。４章と５章は２，３章とは独立に行われた２光子吸収を用いたポリマー３次元ナノ構造の作製と力学特性の評価についてまとめている。結論では、これらの成果をまとめている。

メタマテリアルに関しては過去に多数の研究が行われてきたが、３次元のバルクメタマテリアルを作製することは容易ではなく、多くは半導体平面回路プロセス技術を用いた２次元のメタマテリアル（メタサーフェス）のレベルに留まっていることが問題であった。申請者は３次元のバルクメタマテリアルとして新しく銀デンドライト構造を提案し、それが光周波数域で磁気応答を示すことを理論的に見出した。さらに、申請者はプラズモン加熱と超臨界流体を駆使して、銀デンドライト構造を非破壊で取り出すことに成功し、バルクメタマテリアルを実現してみせた。作製の過程において申請者は、溶液の粘性と表面張力の最適化を図って樹状構造が成長するよう実験上の様々な工夫を行っている。光学測定結果から広帯域応答が得られており、フラクタル構造の実現が示唆された。

本成果は３次元のバルクメタマテリアルとしてユニークな銀デンドライト構造を提案し、その作製に成功すると共に、光学応答を理論的に解析し、磁気応答の発現を実証したといえ、プラズモニクスおよびメタマテリアルの発展に大きく貢献している。将来は大面積のバルクメタマテリルの実現が期待される。本成果は応用物理学、特にメタマテリアルの新しい応用の可能性を切り開いた点で高く評価される。よって本論文は、博士の学位を授与する価値のあるものと認める。