HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	複合量子ビーム同時照射による表面ナノ構造構築とその光学特性に関する研究［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	于, 睿譞
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12309号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61881
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Ruixuan_Yu_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学　位　論　文　内　容　の　要　旨

博士の専攻分野の名称　　博士（工学）　　氏名　于 睿扯

学　位　論　文　題　名

複合量子ビーム同時照射による表面ナノ構造構築とその光学特性に関する研究
(Surface Nanostructures and Their Optical Properties Induced by Multi-Quantum-Beam Co-irradiation)

金属ナノ粒子は、バルクとは異なる特性を発現することがあることから、太陽電池や光触媒、バイオセンサーなどの先進光学デバイスへの応用が期待されている。近年、貴金属ナノ粒子を誘電体に分散することにより発現する局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) に関する研究が広く行われている。貴金属ナノ粒子の形態や分散状態などを制御することによって LSPR の特性を示す指標の一つである吸収ピーク波長を制御する研究が、貴金属ナノ粒子の化学吸着や熱処理による貴金属薄膜と誘電体基板界面での濡れ性と非濡れ性転移を利用する dewetting、イオン注入による誘電体内部での貴金属ナノ粒子析出など様々方法で行われている。貴金属ナノ粒子を半導体や誘電体基板上に規則的にあるいは周期的に分散することによって特異な特性を持つことが期待されており、工学的に成立するためには、簡易的な低コスト作製技術が求められている。そこで、短パルスレーザー照射によるレーザー照射誘起周期的表面ナノ構造 (Laser Irradiation Induced Periodic Surface Structure, LIPSS) と Meng らによって見出されたイオン照射誘起 solid-state dewetting による半導体や誘電体基板上の貴金属薄膜のナノ粒子化に着目し、誘電体基板上の貴金属薄膜をナノ秒パルスレーザー照射する方法とナノ秒パルスレーザー照射とイオン照射を組み合わせることによって量子ビームの相互作用を利用し、誘電体基板上の貴金属薄膜のナノ粒子化と量子パターン形成を同時に行う革新的な手法を着想するに至った。

本研究では、ナノ秒パルスレーザー照射およびナノ秒パルスレーザー照射とイオン照射を組み合わせた同時照射による誘電体基板上の貴金属薄膜のナノ粒子化と LSPR 特性との相関について表面や断面の微細組織や構造解析を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) や透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) により行うと共に、イオン加速器を連結したマルチビーム超高圧電子顕微鏡にナノ秒パルスレーザーを追加し、複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を開発して、複合量子ビーム照射下でのナノスケールの微細組織変化についてその場観察を行い、表面ナノ構造化の機構について明らかにすることを目的とした。

本論文は五章で構成されており、以下に各章の概要について述べる。

第一章では、本研究の背景について述べ、LSPR の原理と LSPR を応用したデバイスについて研究開発の現状と問題点を提起する。更に、これまでの研究の取り組みから本研究を着想するに至った経緯について紹介し、本研究の目的について述べる。

第二章では、大気中にて金薄膜/SiO_2 ガラス基板にナノ秒パルスレーザーを照射し、SiO_2 ガラス基板表面に形成した金ナノ粒子や金ナノ粒子の周期的構造と光学特性の相関について議論した。その結果、ナノ秒パルスレーザーの照射パルス数が増加するに従い、SiO_2 ガラス基板表面に金ナノ粒子がレーザーの電場ベクトルと垂直な方向に周期的に配列した。更に、照射パルス数が増加すると、電場ベクトルと垂直な周期的ナノ構造に加え電場ベクトルと平行の方向にレーザーの波長と近

似の間隔を有する周期的ナノ構造が形成する条件を見出した。よって、本手法により周期的に貴金属ナノ粒子を分散した量子ナノ構造を誘電体基板上に作製し、LSPR を示すことを明らかにした。

第三章では、真空中にて金薄膜/SiO_2 ガラス基板の表面にナノ秒パルスレーザーを照射する方法とナノ秒パルスレーザー照射とイオン照射を組み合わせることによって量子ビームの相互作用を利用し、誘電体基板上の貴金属薄膜のナノ粒子化と量子パターン形成を同時に行う革新的な手法について検討を行った結果について述べる。具体的には、ナノ秒パルスレーザーのみ、100 keV の Ar^+ イオンのみ、ナノ秒パルスレーザーおよび 100 keV の Ar^+ イオンを同時に照射し、SiO_2 ガラス基板の表面に形成した金ナノ粒子やその周期的構造について SEM、TEM を用いて微細組織や局所的構造について検討を行いその形成機構について議論した。ナノ秒パルスレーザーあるいは 100 keV の Ar^+ イオンのみの照射では金ナノ粒子の周期的な構造は形成しなかったが、ナノ秒パルスレーザーと 100 keV の Ar^+ イオンを同時に照射する場合にのみ周期的表面ナノ構造が形成したことから、同時照射により量子ビームの相互作用が生じて LIPSS の形成を促進すると考えられる。更に、LSPR の可視光の吸収ピーク波長は金ナノ粒子の平均サイズが小さくなるに従い短波長側へブルーシフトする量子効果を示したが、同時照射により量子ビームの相互作用が生じて LIPSS が形成した場合、金ナノ粒子の平均サイズが増加しても短波長側へブルーシフトする特異な局在表面プラズモン効果を示すことを初めて明らかにした。これは、LIPSS 形成により金ナノ粒子の相対間隔の違いから電荷の不均一分布と関係があると考えられることから、今後の革新的な光学デバイスの開発が期待できることを示した。

第四章では、複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡開発の経緯を述べると共に、金薄膜/SiO_2 ガラス基板の TEM 試料を用いたナノ秒パルスレーザーおよびナノ秒パルスレーザーとイオンの同時照射下におけるその場観察実験によって、金薄膜が量子ビーム照射によりナノ粒子化する dewetting 現象の初期過程を初めて捉えることに成功し、ナノ秒パルスレーザー照射による表面張力の不安定性により、金薄膜の結晶粒界近傍におけるホールの形成や金ナノ粒子の離合集散やオストワルド成長を確認した。

第五章では、最新の先端電子顕微鏡法である球面収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Spherical aberration corrected Scanning Transmission Electron Microscope, Cs-STEM) と電子エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) を用いて金ナノ粒子/SiO_2 ガラス基板界面における表面プラズモンを分析しそのイメージングが可能であることを示した。

第六章では、本研究で得られた成果の総括である。ナノ秒パルスレーザーとイオンを同時照射することによって量子ビームの相互作用が生じて LIPSS の形成が促進されることを初めて見出すと共に、誘電体基板上の貴金属ナノ粒子の周期的表面ナノ構造化により特異な光学特性が発現することを明らかにした。また、複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いたその場観察による周期的表面ナノ構造の形成の初期過程を初めて明らかにした。よって、本研究で得られた知見は複合量子ビーム照射によるナノ粒子形成や周期的ナノ構造形成機構の理解と革新的な光学デバイス開発へ大きく寄与するものである。