



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
Author(s)	于, 睿譔
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12309号
Issue Date	2016-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12309
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/64807
Type	doctoral thesis
File Information	Ruixuan_Yu.pdf



博士論文

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**

北海道大学 大学院工学院

量子理工学専攻

于 睿 譚

目次

第一章 緒言.....	1
1.1 局在表面プラズモン共鳴	1
1.2 ナノ粒子の応用.....	7
1.3 ナノ粒子の作製方法.....	8
1.4 ナノ粒子のパターン化.....	17
1.5 その場観察.....	21
1.6 LSPR 特性の評価方法.....	23
1.7 本研究の目的	27
1.8 本論文の構成	29
第二章 ナノ秒パルスレーザー照射による Au/SiO ₂ 表面ナノ構造構築とその光学特性	32
2.1 はじめに.....	32
2.2 実験方法.....	33
2.3 結果及び考察	34
2.3.1 照射後の試料の表面観察.....	34
2.3.2 照射後の試料の断面観察.....	40
2.4 まとめ	45
第三章 ナノ秒パルスレーザーとイオン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解析.....	46
3.1 はじめに.....	46
3.2 実験方法.....	47
3.3 実験結果.....	49
3.3.1 照射後の表面ナノ構造化.....	49
3.3.2 照射後の断面観察及びナノ粒子の微細構造	58
3.3.3 形成したナノ粒子の光学特性.....	61
3.4 考察.....	62
3.5 まとめ	65
第四章 その場観察による量子ビーム照射誘起ナノ構造化機構解明	67
4.1 はじめに.....	67

4.2 Laser-HVEM によるレーザー照射誘起 dewetting のその場観察	68
4.2.1 実験方法	68
4.2.2 実験結果および考察	69
4.3 複合量子ビーム超高压電子顕微鏡によるレーザー照射誘起 dewetting そ の場観察実験	73
4.3.1 実験方法	73
4.3.2 実験結果	76
4.3.3 考察	82
4.4 複合量子ビーム超高压電子顕微鏡による複合量子ビーム同時照射実験	87
4.4.1 実験方法	87
4.4.2 実験結果および考察	88
4.5 まとめ	91
第五章 先進顕微鏡法を用いたプラズモンイメージングによる Au/SiO ₂ 複合ナ ノ構造の LSPR 特性の評価	92
5.1 はじめに	92
5.2 実験方法	94
5.3 実験結果および考察	95
5.4 まとめ	100
第六章 総括	101
参考文献	105
謝辞	115

第一章 緒言

21 世紀以来、科学技術の革新に伴い、社会の発展が進んでいると同時に人間の生活も豊かにしている。日進月歩の科学を社会の生産と人間の生活に実用するために、新たな機能性を持っている材料の発展が期待されている。現在、材料における科学技術の大変革が進行している。

材料をナノメートルのオーダーにすると、バルク結晶の周期性を必要とするバンド理論が崩壊して、従来の個体物理が成り立たなくなった。この場合には、材料の誘電率や電気抵抗などマクロ量を再定義する必要がある。ナノ材料は、バルク材料と異なる電磁気、光学機能を呈している。このナノ材料によって、特別な機能性を制御すると、過去において達成できないような多くのことを実現することが期待できる。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。

1.1 局在表面プラズモン共鳴

光は正弦変化の電場を伴っていることから、光を当てた金属の表面に存在する自由電子が周期的に揺さぶられることができる。[図 1.1](#) に示したように、金属ナノ粒子に光を照射することによって、粒子の表面の自由電子が揺さぶられ電子集団の波ができて、プラズモン状態になる[\[1-2\]](#)。この状態は、表面プラズモンと呼ばれる。入射光の周波数は、表面プラズモンの周波数と一致すると共鳴す

ることがあって、局在表面プラズモン共鳴 (Localized surface plasmon resonance, LSPR) と呼ばれる [1-2]。LSPR が発生したとき、入射光のエネルギーは金属ナノ

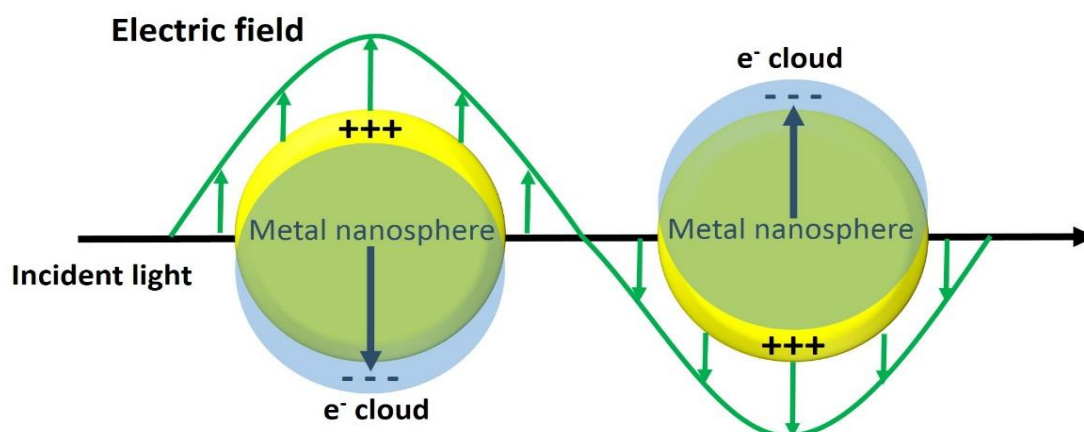


図 1.1 表面プラズモンの概念図：入射光の電場によって金属表面の自由電子が揺さぶられる



図 1.2 ミラノの大聖堂のステンドグラスのフリー写真素材。写真中赤いステンドグラスには金ナノ粒子が含まれている。
以上の写真はフリー写真素材 <http://free.stocker.jp/189/> からリンク。

粒子に吸収されて、光のエネルギーがプラズモンのエネルギーに転換した。また、LSPR の発生に伴って、金属ナノ粒子の外部の電場を増強することもできる [3]。

人間は昔から経験的に、金属微粒子をガラスに混ぜることによって赤、青、緑といったステンドグラスを作製してきた。特に、赤いステンドグラスには、金の微粒子が含まれていることによる LSPR であることが近年明らかになった。また、LSPR を利用した芸術品も多く創造されている。図 1.2 には、ミラノの大聖堂のステンドグラスの写真を示す。この写真中の金ナノ粒子は、自然光の中の緑(G)成分だけを LSPR によって吸収した。一方、高エネルギーの青色(B)成分は、散乱してしまい、低エネルギーの赤色(R)成分だけが透過する。その結果、金ナノ粒子を混入したステンドグラスは透過光で観察する時に赤色を呈している。また、4 世紀にローマ人により Lycurgus 杯を作製した [4]。金属ナノ粒子に光を当て

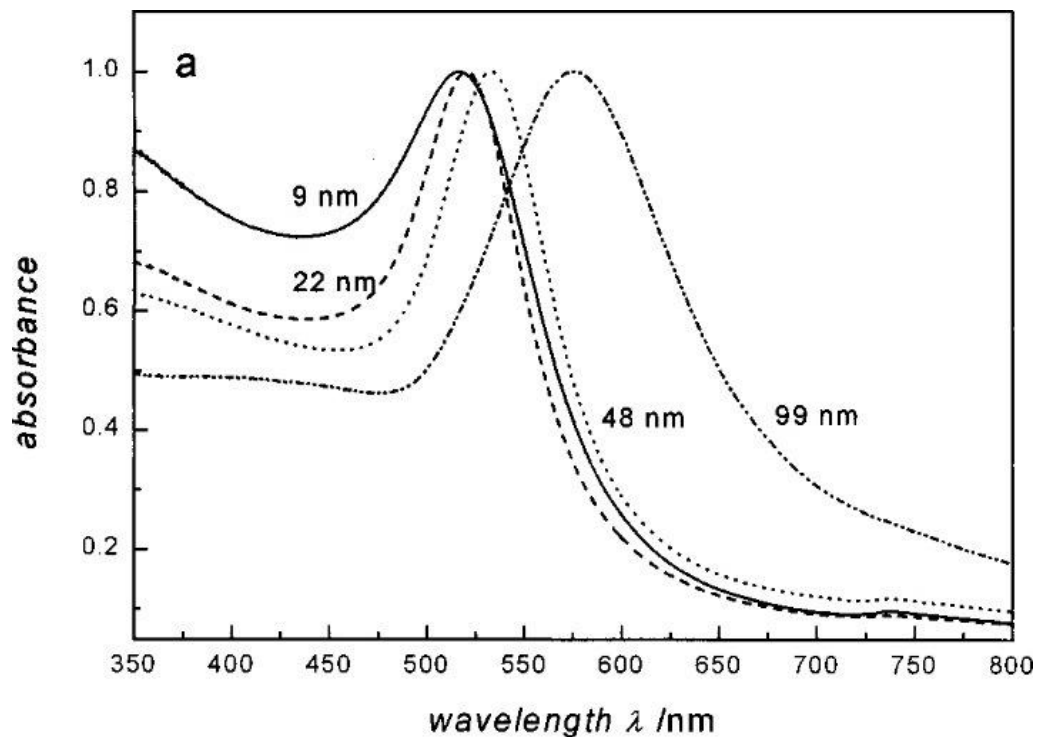


図 1.3 吸収ピークの波長と金ナノ粒子サイズの依存性^[7]

る場合には、入射光の散乱と吸収の状態を Mie 理論により計算することができる [5-6]。

金属ナノ粒子は、表面プラズモンと共鳴することができる入射光だけが、LSPR によって吸収することができる。そのため、金属ナノ粒子の可視光吸収スペクトルには、明確な吸収ピークが存在する。この吸収ピークの存在とピーク波長の変化によって、透明な溶液や透明な固体基板に分散している金属ナノ粒子の LSPR の特性を評価することができる。

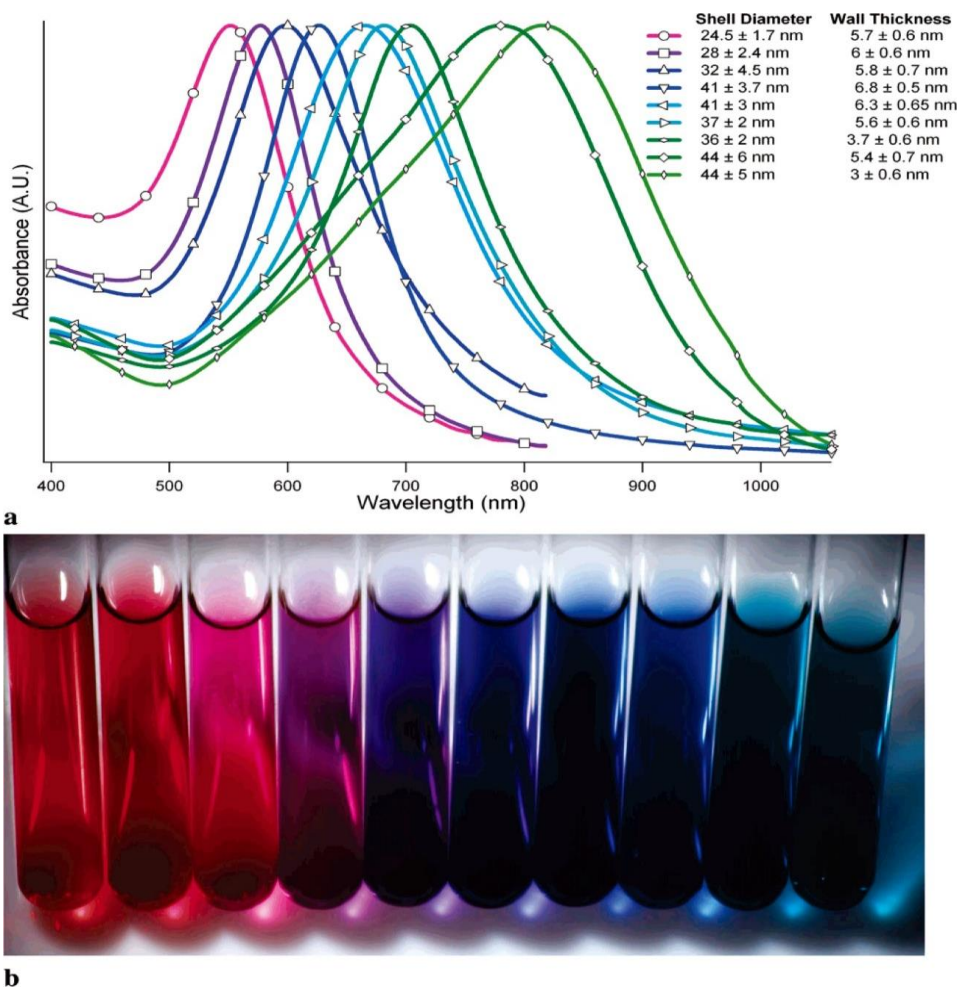


図 1.4 (a) 吸収ピークの波長と中空の金ナノ粒子のサイズと壁厚さの依存性；
(b) 各サイズと壁厚さの中空金ナノ粒子の色 [8]

金属ナノ粒子の LSPR は、粒子の寸法に相関することが知られている。一般的には、図 1.3 と図 1.4 に示したように、金属ナノ粒子のサイズの増加に従って、吸収ピークの波長が長波長側へシフトし（レッドシフト）、サイズの減少に従って、吸収ピークの波長は短波長側へシフトする（ブルーシフト） [7-8]。また、中空の金属ナノ粒子の場合には、吸収ピークの波長が粒子のサイズだけではなく、中空粒子の壁厚さも吸収ピークの波長に影響を与えることができる [8]。Adam M. Schwartzberg らの研究結果から、同じサイズの中空の金ナノ粒子の吸収ピーク

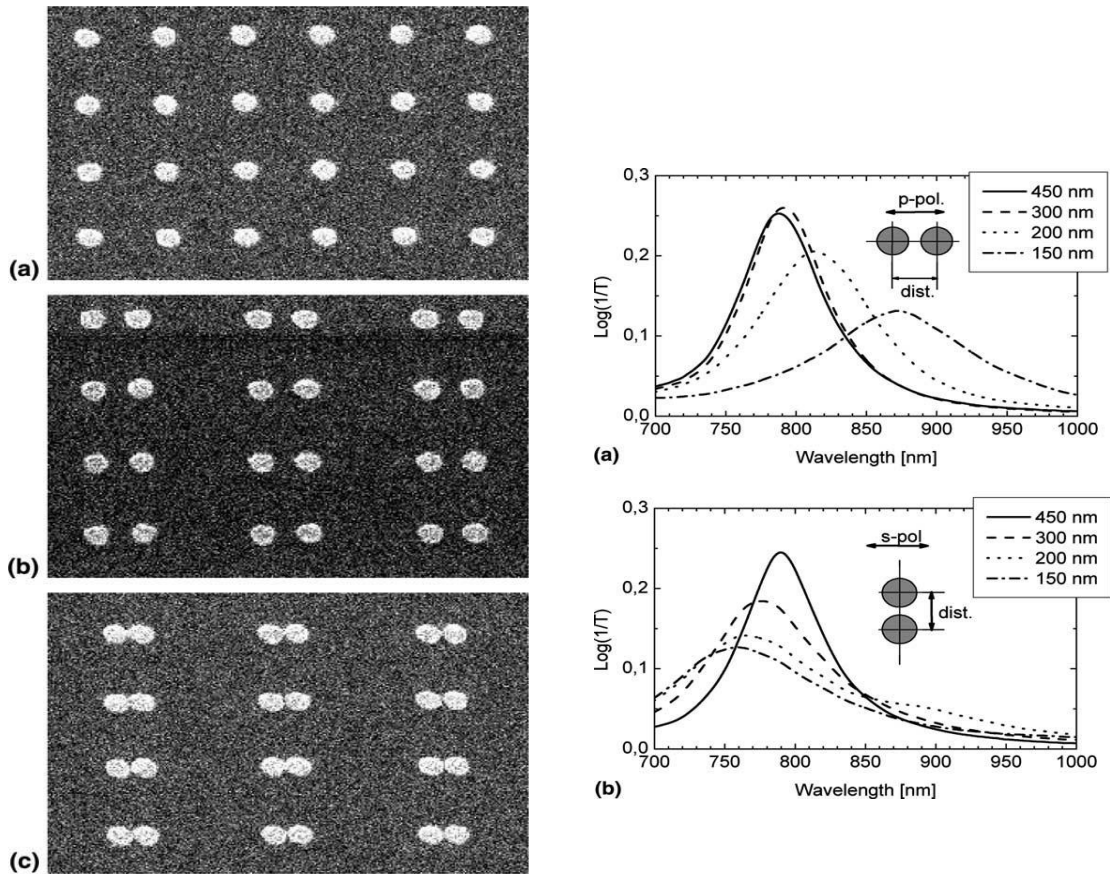


図 1.5 左側：それぞれ、粒子間間隔は(a) 450 nm, (b) 300 nm と (c) 150 nm の二次元アレイの金ナノ粒子。右側：左側に示したような金ナノ粒子は(a) 入射光の直線偏光方向は金ナノ粒子間の図中の水平方向と平行の可視光吸収スペクトル, (b) 入射光の直線偏光方向は金ナノ粒子間の図中の水平方向と垂直の可視光吸収スペクトル [9]

の波長は、粒子の壁厚さの増加に従って、ブルーシフトしたことがわかった(図 1.4(a)) [8]。また、図 1.4(b)には、中空の金ナノ粒子の粒子サイズと壁厚さの変化によって、色が変化することを示している[8]。

誘電体基板上に分散した金属ナノ粒子の吸収ピークは、粒子単独の寸法だけでは決まることができなく、粒子と粒子の間隔も影響を与える[9-11]。また、入射光の直線偏光方向の変化によって、吸収ピークの波長もシフトすることがある。W. Rechberger らは、indium tin oxide glass(ITO ガラス)表面に金ナノ粒子の二次元アレイを作製し (図 1.5)、粒子間間隔と入射光の直線偏光方向の変化によって吸収ピークのシフトを検討した[9]。入射光の直線偏光方向は金ナノ粒子間の図中の水平方向と平行の場合には、粒子間間隔の減少に従って、吸収ピークはレッドシフトする現象を示した(図 1.5)。一方、入射光の直線偏光方向は金ナノ粒子間の図中の水平方向と垂直の場合には、粒子間間隔の減少に従って、吸収ピークはブルーシフトする現象を示した。

以上の研究によって、可視光吸収スペクトルを実測して、金属ナノ粒子の LSPR の特性を評価することができた。ただし、金属ナノ粒子の周囲の誘電率や特別な金属ナノ粒子の形状などは、LSPR の特性に与える影響を評価することが困難である。そこで、Mie 理論に基づいて、Discrete-dipole approximations (DDA) 法[12]および Finite-Difference Time-Domain (FDTD)法[13]を使用して、金属ナノ粒子の LSPR の特性評価が行なわれている。

DDA 法で銀ナノ粒子/マイカガラスの複合ナノ構造の材料システムを計算して、同じサイズの銀ナノ粒子は誘電体基板に埋め込まれると銀ナノ粒子周囲の誘電率が大きくなり、この複合ナノ構造の LSPR のピーク波長はレッドシフトするが示された[2]。また、この DDA 法で各種の特別な金属ナノ粒子の LSPR 特性と粒子周囲の電場状態を計算することもできる[2]。

1.2 ナノ粒子の応用

金属ナノ粒子は、LSPR により、粒子表面近傍の電場を増強する魅力的な効果がある。そのため、金属ナノ粒子は計測、センシング、エネルギー転換など広範な分野に応用することができるため、世界中の研究者は、金属ナノ粒子の応用における研究と技術開発に取り組んでいる。

pn 接合型太陽電池の表面に金ナノ粒子を分散して、太陽電池の光電変換効率を LSPR によって向上させることができる [14]。特に、光電変換効率の波長依存性において、粒径 100 nm の金ナノ粒子を使用した場合には、長波長側の光電変換効率が顕著に向上している [14]。有機薄膜太陽電池は、銀ナノ粒子の存在により光電変換効率が向上すると報告されている [15]。

触媒がない場合、CO の酸化には高温条件が必要である。ところが、金ナノ粒子を触媒として使用すれば（金ナノ粒子を TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 基板につける）常温においても酸化できる [16]。このプロセスにおいて、 O_2 が金ナノ粒子の接合界面周縁部の担持側に吸着する、CO は金ナノ粒子の接合界面周縁部の金ナノ粒子側に吸着する。この CO と O_2 は常温にて反応し CO_2 になる。ただし、この反応に水があれば接合界面にて水と酸素が反応し過酸化水素を合成して、CO の酸化反応を促進する。金ナノ粒子を利用する光触媒の研究は、盛んに進められている [17-19]。

以上の利用の他に金属ナノ粒子はバイオセンサー [20-21]、ラマン散乱増強などの領域にも応用している [22-23]。

1.3 ナノ粒子の作製方法

金属ナノ粒子による LSPR は、広範な分野に応用することができるので、金属ナノ粒子の作製方法について世界中の研究者は、従来の方法の改良と新しい方法の開発を行っている。金属ナノ粒子をもっと広い領域に使用するため、製造プロセスの簡略化、低製造コストなどを目指している。

水または有機溶液中において、金属のイオンや錯体を安定化剤の存在で化学的に還元法を使用して金属ナノ粒子を作製することができる。近年では安定化剤を添加しなくても、イオン液体中で金属錯体と還元剤を反応して、金属ナノ粒子を作製する方法もある。また、イオン液体へ金をスパッタ蒸着して、金属ナノ粒子を作製する方法もある。

以上のような液相法では、単分散の金属ナノ粒子を大量に作製することができる。ただし、このような液相法で作製した金属ナノ粒子を誘電体基板上に分散して利用すれば、有機溶媒でイオン液体の洗浄、粒子の乾燥、粒子の固定などのプロセスが必要である。それで、作製プロセスも繁雑であり、有機溶媒などを使用すれば、環境汚染に対する恐れもある。また、金属ナノ粒子は基板の表面上だけに分散する重要である。金属ナノ粒子の作製技術として、誘電体基板上の金属薄膜の dewetting による金属ナノ粒子の作製方法が注目されている。Dewetting により作製した金属ナノ粒子は、分散剤や洗浄剤などを使用せずに、均一に誘電体表面に分散することができる。Dewetting による金属ナノ粒子の作製プロセスには、ほとんど有機溶液などを使用しないので、環境にもやさしいと考えられる。誘電体基板上の金薄膜の dewetting は、一般的に solid-state dewetting と liquid-state dewetting 二種類があつて、誘起条件は一般的に熱処理や量子ビーム照射である。Solid-state dewetting は、誘電体基板上の融

点温度以下における金属薄膜の dewetting である。熱処理でも、誘電体基板上の金属薄膜の solid-state dewetting を誘起させることができる。金属薄膜の dewetting のプロセスは、まず金属薄膜に孔が形成する[24]。次に孔の縁が自己拡散(self-diffusions)や膜厚の変化による表面張力の不均一など拡大して、最終的に、縁は切れてナノ構造になる。Niekiel らは、透過型電子顕微鏡を用いて、Si/silicon nitride 基板上の金薄膜の solid-state dewetting のその場観察実験を行って、各熱処理温度の金薄膜の solid-state dewetting を直接観察した[25]。その場観察の結果から、金薄膜のホール形成とその成長プロセスを解析して、経過時間や温度における基板露出比率の関数が得られる。この関数を使用して、熱処理の温度と時間により solid-state dewetting を制御することが可能になった。dewetting による金属ナノ粒子形成の場合には、固体の金属は溶融して液体金属になり、液体金属ナノ構造体は表面エネルギーが最小にするために、球形の金属ナノ粒子になる。液体は固体基板表面と接触しているとき、液体と固体二相の接触する境界線において液相と固体相の角度を接触角と呼ぶ。この接触角は、Young の式により表される。

$$\gamma_s = \gamma_L \cos\theta + \gamma_{LS} \quad (1.1)$$

ここで θ は接触角であり、 γ_s は固体基板表面の表面張力であり、 γ_L は液体の表面張力であり、 γ_{LS} は液体/固体間の界面張力である。

イオンやレーザーなどの量子ビーム照射による誘電体基板上の金属薄膜のナノ構造化が注目されている。量子ビーム照射誘起ナノ構造化により作製した金属ナノ粒子は、直接誘電体基板表面上に分散して、粒子を基板に埋め込むこともできる。

Hu らは、室温で 800 keV の Kr^+ イオンを使用して、 SiO_2 ガラス基板上の 3 nm の白金薄膜に照射して、白金ナノ粒子を作製した[26]。白金薄膜は、イオンの照射量の増加に従って、dewetting のパターンが出現して、イオンドーズ $2 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ まで 10 から 20 nm の白金ナノ粒子が形成した(図 1.6)。また、イオンビームの条件を変えずに基板の温度を変化させて、ナノ粒子の形成に対する基板温度の依存性を検討した。形成したナノ粒子のサイズと分散状態は、基板温度

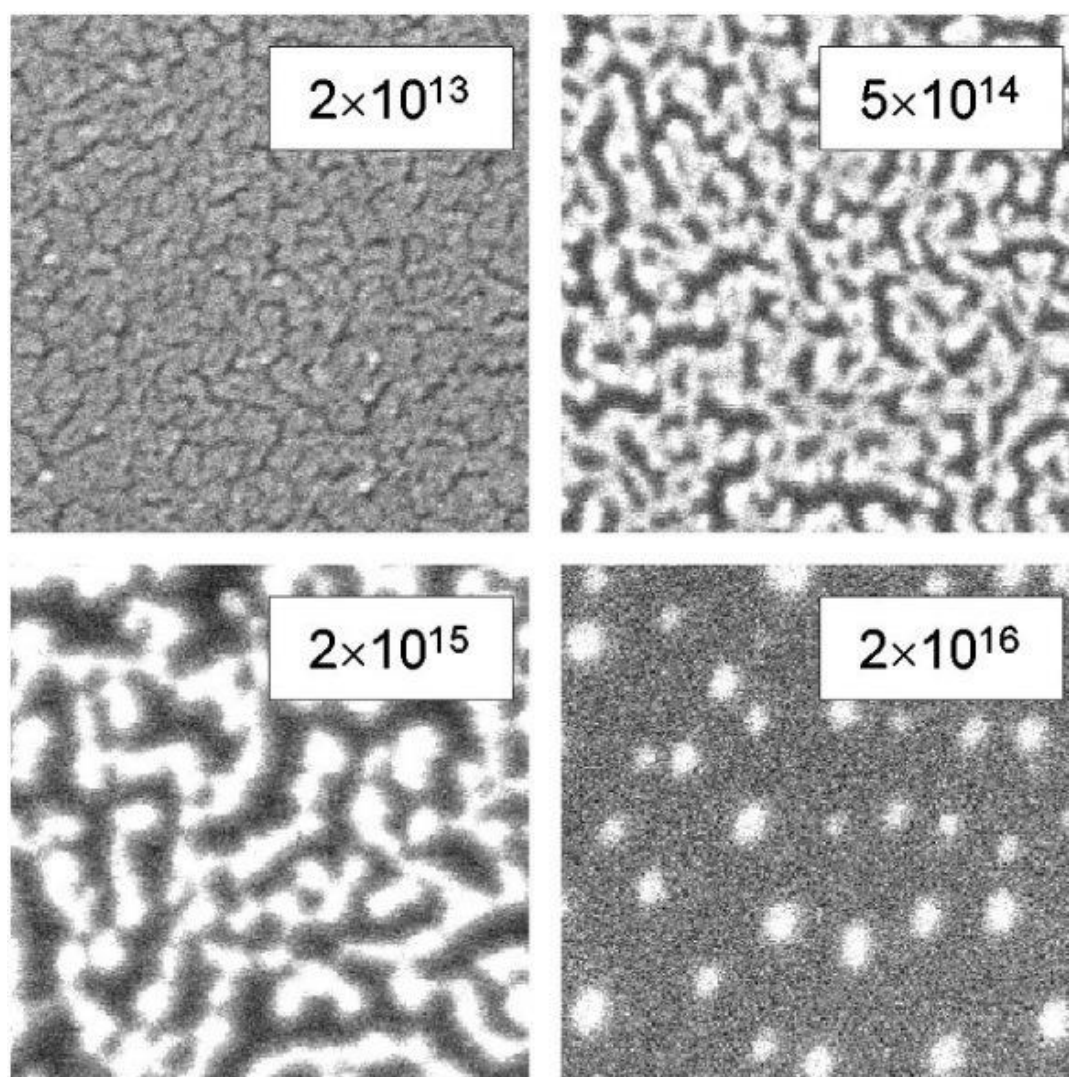


図 1.6 室温で SiO_2 基板表面上の白金薄膜(3 nm)へ 800 keV の Kr^+ イオン照射による白金ナノ粒子の形成プロセス[26]

によって変化した。イオンの加速エネルギーとイオン種を変化させることが、イオン照射誘起白金薄膜の dewetting に影響を与えることがわかった。

希ガスイオン照射によって、金属ナノ粒子は誘電体基板の表面に形成するだけでなく、金属ナノ粒子を誘電体基板に埋め込むこともできる。Hu らは、熱処理で SiO_2 基板表面上に 5 から 20 nm の白金ナノ粒子を作製した後に、800 keV の Kr^+ イオンで照射する実験を行った [27]。照射量は $5 \times 10^{14} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ まで照射した後、白金ナノ粒子はほとんど基板の表面に存在した。照射量を増やすと、照射量 $1 \times 10^{15} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ までは白金ナノ粒子は半分ぐらい基板に埋め込まれて、照射量 $6 \times 10^{15} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ になると白金ナノ粒子はほぼ完全に基板に埋め込まれた。更に、照射量 $2 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ まで照射しても白金ナノ粒子をもっと深くに埋め込むことができない。800 keV の Kr^+ イオンの以外に、10 keV の He^+ イオ

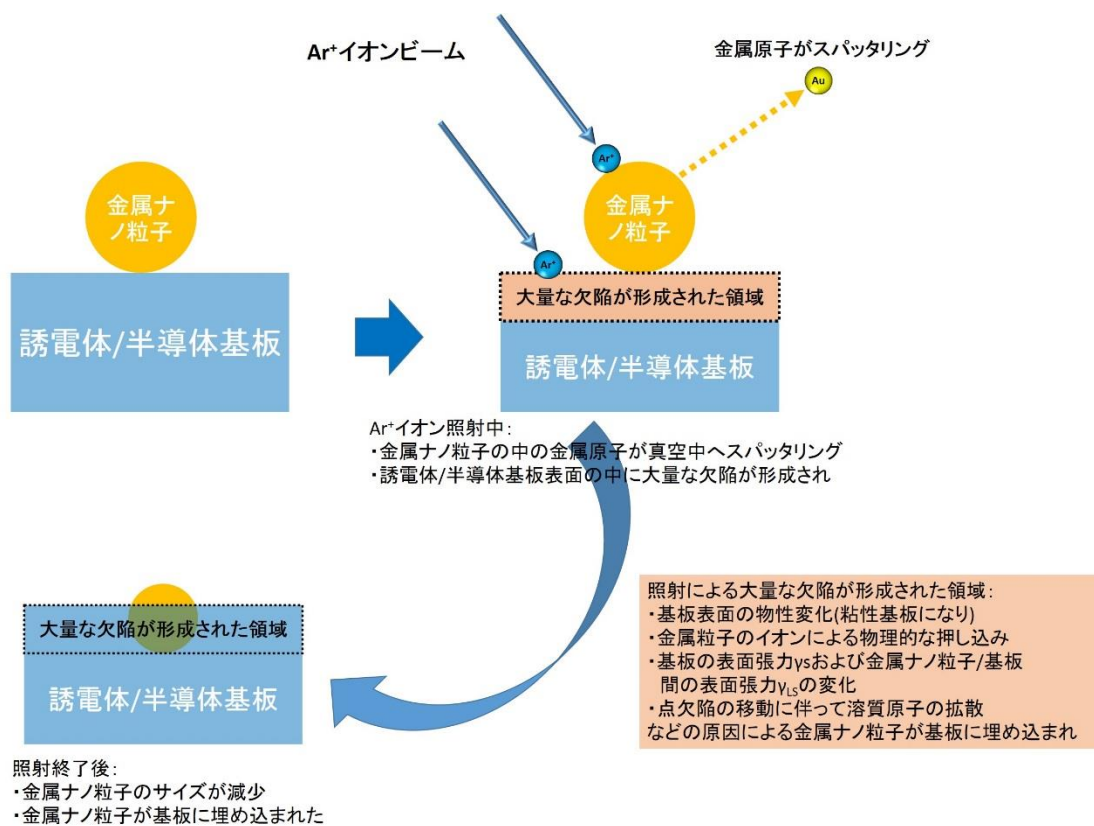


図 1.7 イオン照射による金属ナノ粒子が基板に埋め込まれること

ン照射によって、白金ナノ粒子は SiO_2 基板に埋め込まれることもできる[27]。その場観察実験手法を用いて、イオン照射誘起 SiO_2 と SiN_x 基板上的の白金薄膜の dewetting を観察する実験も報告されている[28]。

イオン照射する場合には、金属ナノ粒子のサイズが照射量の増加によって、変化することが知られている[27, 29]。Gangopadhyay らは、シリカガラス表面上の金と銀の薄膜に 100 keV の Ar^+ イオンを照射して、照射量の増加に従って、可視光吸収スペクトルの吸収ピークがシフトすることを報告した[30]。

当研究室の Meng 博士は、イオン照射誘起誘電体上の金属薄膜 dewetting によって作製した金属ナノ粒子のサイズや分布などと LSPR 特性の相関を解明して、先進光学デバイスを開発するため、多くの条件のイオン照射誘起 dewetting について研究を行った[31]。

100 keV の Ar^+ イオンを SiO_2 ガラス基板上的の金薄膜(約 20 nm)に照射して、solid-state dewetting のパターンが形成した[32]。約 $6.0 \times 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ まで照射した後、金ナノ粒子が形成して、更に照射量を増やして金ナノ粒子のサイズがイオン照射誘起スパッタリングにより小さくなる(図 1.7)。また、各照射量の試料から断面試料を加工して断面 TEM 観察する結果から、照射量の増加に従って、金ナノ粒子はだんだん SiO_2 ガラス基板に埋め込まれた。イオン照射によって固体ガラス基板に欠陥が生成した。イオン照射が続くと、基板の内部に大量の欠陥が形成して、この照射領域に固体基板の表面は、基板自身の融点に達せずに流動性がある粘性基板(viscous substrate)に変化することがある[33]。金属ナノ粒子は入射イオンの運動エネルギーを受けて、物理的にこの流動性がある粘性基板にだんだん埋め込まれる(burrowing)ことがある[27, 31–32, 34–36]。一方、粘性基板に変化した基板表面の表面張力 γ 、および金属ナノ粒子/基板間の表面張力 γ_{LS} の変化による金属ナノ粒子が基板に埋め込まれることが考えられる。誘

電体や半導体など基板表面上の金属薄膜へイオン照射する場合には、金属薄膜内の原子はイオン照射により弾き出され、基板に押し込まれることがある。これらの押し込まれた金属原子は基板と混合して合金になることがある[37]。イオン照射によって、材料には多量の格子間原子や空孔などの点欠陥が形成され、これら点欠陥の一部は離合集散して転位ループや空孔集合体のボイドなど欠陥集合体に発展し成長することが知られている[38]。イオン照射による点欠陥の移動に伴って合金の中の溶質原子の拡散が誘起される[38]。そこで、点欠陥は消滅

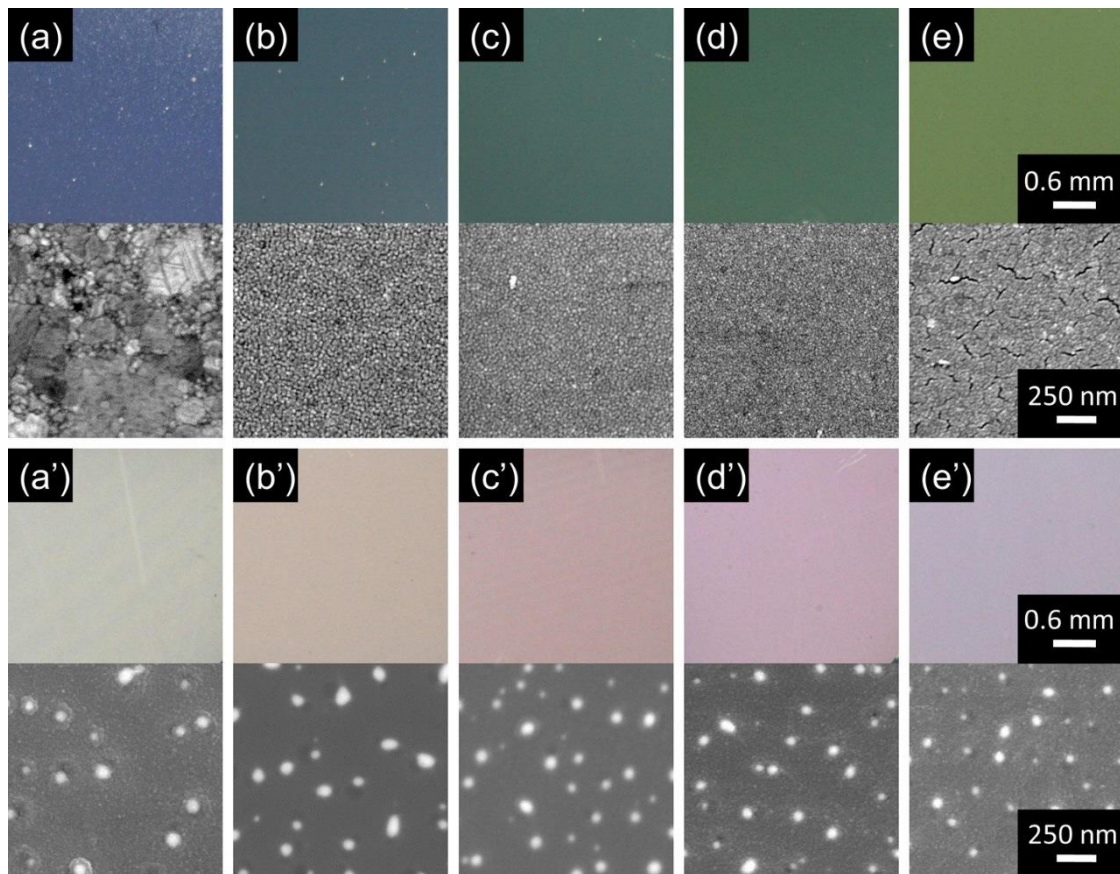


図 1.8 SiO_2 ガラス基板の表面に (a) 純銀薄膜, (b) $\text{Ag}_{(75\%)}\text{-Au}_{(25\%)}$, (c) $\text{Ag}_{(50\%)}\text{-Au}_{(50\%)}$, (d) $\text{Ag}_{(25\%)}\text{-Au}_{(75\%)}$, (e) 純金薄膜 の光学顕微鏡像と SEM 像 ; (a') - (e') それぞれ (a)-(e) の試料へ 100 keV の Ar^+ 照射後熱処理した後の光学顕微鏡像と SEM 像 [35]

する領域には、溶質原子が移動集合して照射誘起偏析が発生することがある[38]。この照射誘起偏析による金属ナノ粒子は、基板に埋め込まれることがある。また、イオン照射による結晶基板のアモルファス化[39]や SiO₂ ガラス基板の誘電率の変化[36]が誘起されることがある(図 1.7)。

同じ 10.0×10^{17} ions $\cdot$ cm⁻² 照射した場合には、イオンエネルギーを 150 keV に上げると形成した金ナノ粒子の粒径が大きくなった。それ故、Ar⁺イオン照射による金ナノ粒子のサイズや基板に埋め込まれた深さはイオンのエネルギーと照射量で制御することができる[27, 31-32, 34-36]。また、150 keV の Ar⁺イオン照射した試料の可視光吸収スペクトルのピークの波長は、100 keV の Ar⁺イオン照射した試料よりレッドシフトすることがある。以上のことから、Ar⁺イオン照射誘起による誘電体基板上の金属薄膜の dewetting による LSPR 特性を制御することができる。

金属ナノ粒子/誘電体システムの LSPR 特性を更に広い幅で制御するため、Ag-Au 合金の成分を調整して合金の比率と LSPR ピークの相関性を検討した[34-35]。100 keV の Ar⁺イオンを 6.3×10^{16} ions $\cdot$ cm⁻² で Al₂O₃ 単結晶基板上的の各 Ag-Au 合金の比率の薄膜に照射した後、熱処理を行った[34]。照射した試料の可視光吸収スペクトルのピークの波長は Ag-Au 合金の比率によって 497 nm から 583 nm の範囲にシフトして、更に Ag_(63%)-Au_(37%) 合金の試料は二つピークが存在した。また、基板を SiO₂ ガラスに変えて、100 keV の Ar⁺イオン照射により誘起された Ag-Au 合金ナノ粒子の合金比率による LSPR 特性の変化を検討した[35]。図 1.8 に示したように、 1.0×10^{17} ions $\cdot$ cm⁻² で照射した後、熱処理した試料の色が変わっており、LSPR 特性が変化したことを示している。この方法で LSPR 特性を制御することが期待できる。

イオン照射により作製した金属ナノ粒子/誘電体システムと LSPR の相関性を解明するため、Meng 博士は照射実験と理論計算を組み合わせる研究を行った [36]。100 keV の Ar^+ イオン照射によって SiO_2 ガラス基板上に形成した金ナノ粒子のサイズ、形状と基板に埋め込まれた深さのデータを使用して、DDA 法で吸収スペクトルを計算し、LSPR ピーク波長を求めた。この結果を分析して、LSPR ピーク波長の実測値と計算値は異なることを示している。更に、 SiO_2 ガラス基板に

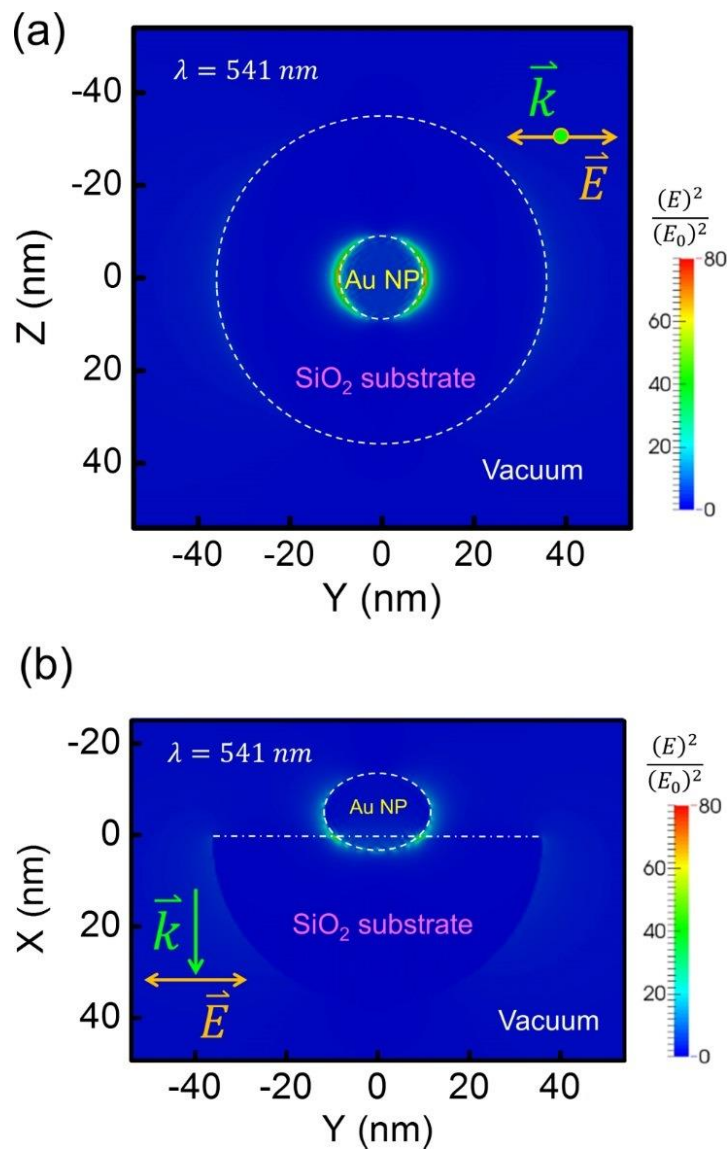


図 1.9 波長 541 nm の光による部分 SiO_2 ガラス基板に埋め込まれた金ナノ粒子周囲の電場増強状況の DDA シミュレーション結果 [36]

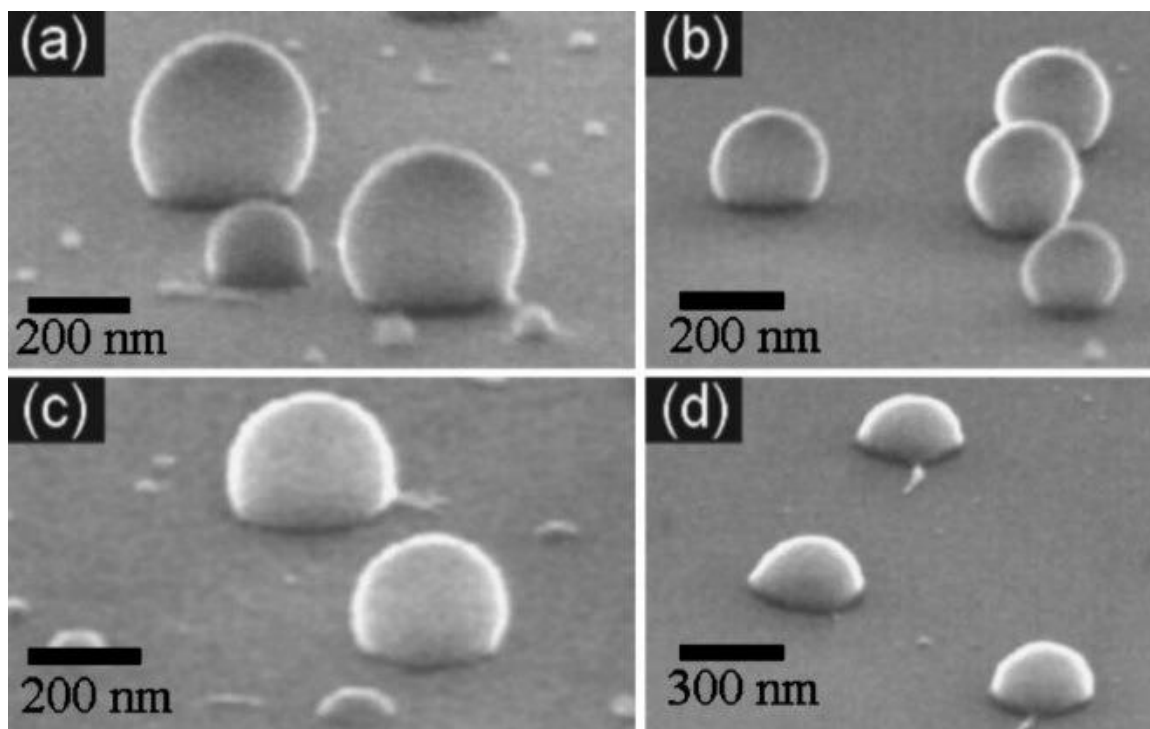


図 1.10 ナノ秒パルスレーザー照射により作製した(a) 金ナノ粒子, (b) 銀ナノ粒子, (c) ニッケルナノ粒子, (d) モリブデンナノ粒子^[43]

埋め込まれた金ナノ粒子表面の電場状態をシミュレーションした(図 1.9)。以上の結果は、イオン照射による誘電体基板上の金属薄膜のナノ構造化の方法で金属ナノ粒子/誘電体システムの LSPR 特性を制御して、従来の光学デバイスと異なる先進光学デバイスを開発することが期待できると考えている。

エネルギーが充分高い短パルスレーザー照射によって、金属を融点温度以上に加熱することができる^[40]。溶融した液体状態の金属薄膜から、liquid-state dewetting によって金属ナノ粒子を形成することができる^[41-42]。Henley らは、ナノ秒パルスレーザー照射誘起 SiO₂/Si ガラス基板表面上の Au, Ag, Mo, Ni, Ti と Zn など金属薄膜の dewetting 実験を行った^[43]。作製した金属ナノ粒子は図 1.10 に示している。同じエネルギーのレーザーを照射する場合には、金属薄膜が厚くなると、形成した金属ナノ粒子の粒径が大きくなった。金属薄膜の種類

の違いによって、形成した金属ナノ粒子と SiO_2/Si ガラス基板表面の接触角が変わる。また、シミュレーションにより各種類の金属薄膜の厚さと必要な融点に達するレーザーエネルギーの相関性を明らかにした。

Favazza らは、レーザー照射誘起による誘電体基板表面上の金属薄膜の liquid-state dewetting のプロセスを検討するため、 SiO_2/Si ガラス基板表面上の Co 薄膜を例として、実験を行った[44]。この実験は、照射パルス数の増加に従って、Co 薄膜の dewetting パターンを観察して、粒子間間隔の変化と照射パルス数の相関性を描いた。更に、Co 薄膜の厚さを変えて、それぞれ最小粒子間間隔およびナノ粒子のサイズと Co 薄膜の厚さの相関性を検討した。レーザー照射誘起 SiO_2/Si ガラス基板表面上の Co 薄膜の liquid-state dewetting のパターン変化を理論から検証した。

1.4 ナノ粒子のパターン化

金属ナノ粒子の LSPR 特性に関する研究から、金属ナノ粒子の LSPR 特性はナノ粒子の分散状態に依存性があると考えられている[9-11]。特に、誘電体基板表面上の金属ナノ粒子の粒子間間隔の変化によって LSPR ピーク波長が変化する[9]。金属ナノ粒子/誘電体システムの LSPR 特性を制御するため、誘電体基板表面に分散した金属ナノ粒子をパターン化する必要がある。

金属ナノ粒子を誘電体基板表面にパターン化するため、Kondic らは、電子ビーム描画したポリメタクリル酸メチル(約 60 nm)を塗布したシリコン基板表面に Ni 薄膜を塗布した。その後、ポリメタクリル酸メチルを除いて、約幅 420 nm と長さ 50 μm のパターン化した Ni 薄膜細線を作製した[45]。このライン状 Ni 薄膜にナノ秒パルスレーザーを照射して、ライン状に配列した Ni ナノ粒子を作

製した。そのNi ナノ粒子は、Reyleigh-Plateau instability により粒子間間隔もほとんど均一であった。また、Ni 薄膜の厚さを変えて、ナノ粒子のサイズを制御することができる。同じ方法でSi 基板の表面に、環状パターン化したCu[46]とNi[47]薄膜にナノ秒パルスレーザーを照射して、環状配列したCu とNi ナノ粒子を作製した。

以上の方法では、パターン化配列の金属ナノ粒子を作製することができる。ただし、電子ビーム描画などの方法による基板のパターン化は時間がかかる。干涉

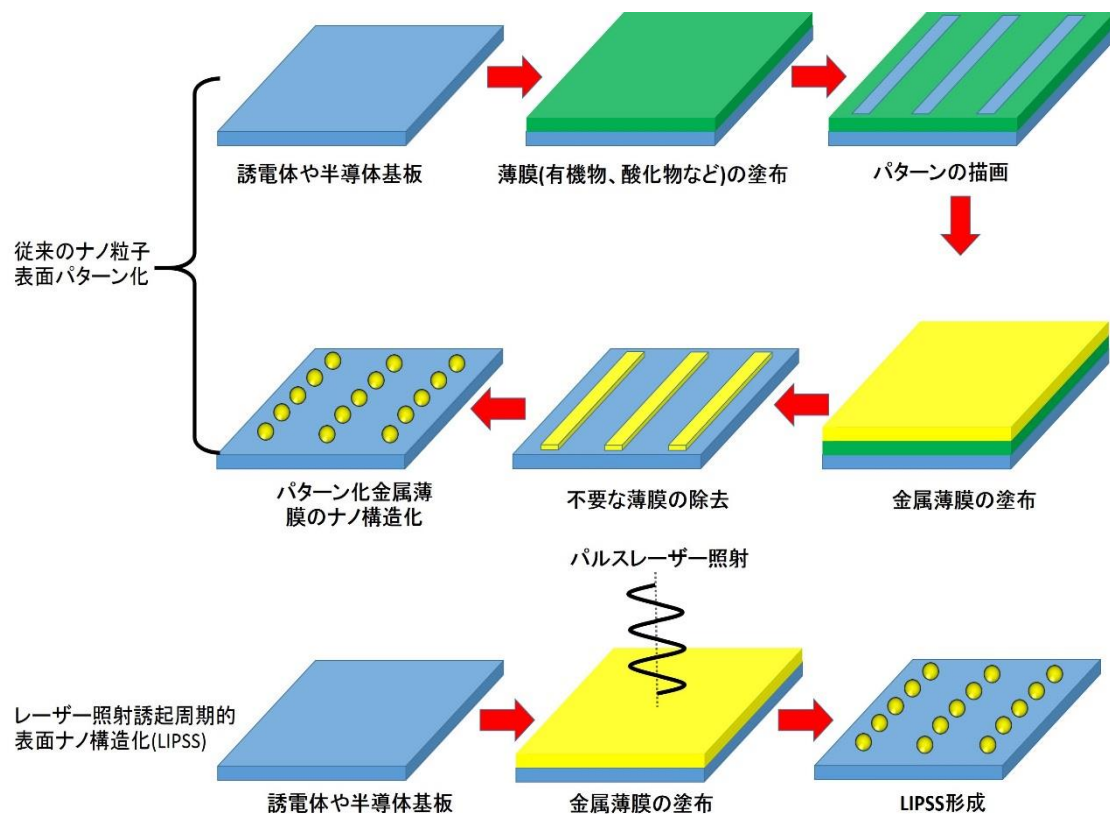


図 1.11 従来のナノ粒子表面パターン化手法とレーザー照射誘起周期的表面ナノ構造(LIPSS)の比較。レーザー照射によって、繁雑なナノ粒子の表面パターン化手法を簡易的にすることが可能である

した二つのナノ秒パルスレーザービーム照射による SiO₂ 基板表面上の Co 薄膜をレーザー波長に依存する周期的ナノ構造化させる研究もある[48-49]。干渉したレーザー照射によって、Co 薄膜はまず周期的に断裂し、その後断裂した帯状の Co 薄膜の端が周期的に細くになった。照射パルスを増加すると、帯状の Co 薄膜はナノワイヤーになり、最終的に周期的配列した Co ナノ粒子になった[49]。この結果から、周期的ナノ構造の形態は照射パルス数に依存することがわかった。

単一ビームレーザー照射によって、半導体基板表面や誘電体基板表面上の金属薄膜に入射レーザーのもつ電場スペクトルと波長に依存する周期的ナノ構造を作製することができる。この作製した周期的ナノ構造は、レーザー照射誘起周期的表面ナノ構造(Laser irradiation induced periodic surface structure, LIPSS)と言う。Sipe らによって、LIPSS の形成について理論的に説明された[50-51]。Kiesow らは、パルスレーザー照射実験によって入射光の波長に依存する周期的表面金ナノ構造を作製した[52]。LIPSS は、入射光の波長に強く依存する。入射光と試料表面に形成したレーザー照射誘起による欠陥が起点となり生じた散乱光との干渉が生じ試料表面に周期的なエネルギー分布が形成することに起因していると説明されている。この理論の考えにより、周期的間隔と入射レーザーの波長の関係は一般的に次式で表している。

$$\Lambda = \begin{cases} \frac{\lambda}{1 \pm \sin\theta}, & \theta < 35^\circ \\ \frac{\lambda}{\cos\theta}, & \theta > 35^\circ \end{cases} \quad (1.2)$$

ここで Λ は周期的パターンの幅、 λ は入射レーザー光の波長、 θ は入射レーザー光の試料表面の垂直方向からの角度である。

レーザー照射によって、従来の手法より簡易的な周期的パターン化ナノ粒子を作製する方法を実現することが可能である(図 1.11)。

当研究室の先輩吉田裕博士は、単一ビームレーザー照射による半導体表面と金属薄膜を蒸着した半導体基板表面の周期的ナノ構造化に関する研究を行った[53]。

ナノ秒パルスレーザー照射による単結晶シリコン基板表面のシリコンドットの形成と自己組織化は、一定のエネルギー密度においては累積的な変化であり、

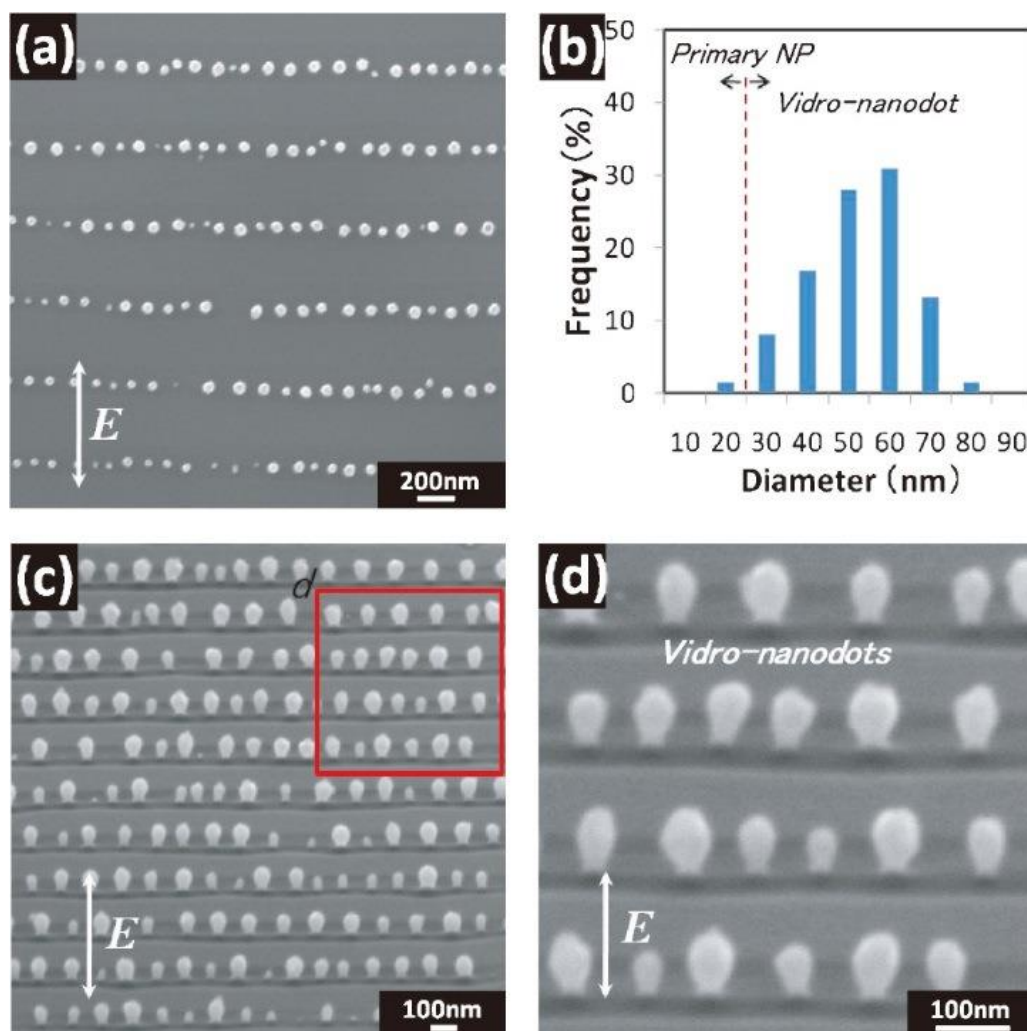


図 1.12 シリコン単結晶基板へ波長 532 nm のナノ秒パルスレーザー照射により作成した LIPSS ((d)は試料を 70 度傾いた) [55]

ランダムなシリコンドット形成状態から縞状、線状ドット配列へ変化が照射パルス数に依存して起きる[54]。図 1.12 には、レーザー照射によりシリコン単結晶基板表面に作製した LIPSS を示した。また、ナノ秒パルスレーザービームの電場ベクトル回転による重ね合わせ照射によっても簡易的な配列制御法であることを提案した。シリコン基板表面ナノドットの成長プロセスを明らかにするため、透過型電子顕微鏡によるシリコン基板表面ナノドットの微細構造を解析した。シリコンナノドットの成長プロセスにおいて、初期の突起から半球状のナノ突起までの成長プロセスは、三段階であることを明らかにした[55]。

シリコン以外の半導体 GaSb でもナノ秒パルスレーザー照射によって表面の周期的ナノ構造を制御し、ナノドットのサイズと配列はレーザーパルス数によって同時に制御できることも述べた[53]。

シリコン単結晶基板の表面に金薄膜を蒸着して、ナノ秒パルスレーザー照射による Au/Si 表面周期的ナノ複合構造の作製に関する研究を行った[56]。初期状態ではランダムであった金ナノ粒子が照射パルス数の増加に従って、入射光の波長間隔で線状化し、縞状、島状ナノドット構造の形成が確認された。

1.5 その場観察

通常のナノ構造の作製実験は、実験が終わった後、ナノ構造のサイズや形態などを観察する。このようにすれば実験終了時の状態しか解明することができない。ナノ構造の形成プロセスを完全に明らかにするため、各時点の実験をそれぞれやって、それらの実験結果から連続のプロセスを検討しなければならない。この実験方法を使用すると、大量な時間が必要である。また、毎回の実験の環境や条件を完全に同じように制御することも困難であって、一連のナノ構造の形成

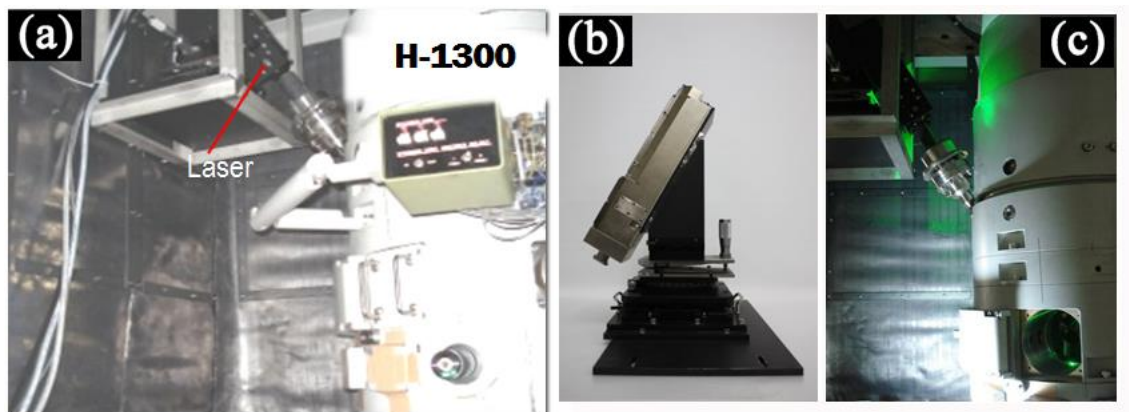


図 1.13 (a) ナノ秒パルスレーザーを敷設した H-1300 超高压電子顕微鏡、(b) 試用したレーザーヘッド、(c) 照射中の写真

プロセスの解明は誤差を免ずることが困難である。そこで、ナノ構造の形成プロセスのその場観察実験を行ったら、直観的に連続なプロセスを記録して信用できるプロセスを検討することが可能である。ナノオーダーの構造を観察するため、電子顕微鏡は必要であるので、電子顕微鏡に必要な装置を敷設したら、その場観察実験を行うことが可能である。現在、世界中の研究者はその場観察実験によってナノ構造の形成機構を解明することに取り込んでいる[25, 28, 57-58]。

当研究室は、北海道大学の超高压電子顕微鏡に量子ビーム源を敷設して、様々な量子ビーム照射効果の検証実験を行っている。日立の H-1300 超高压電子顕微鏡(H-1300; Hitachi Co., Ltd, 最大加速電圧 1300kV, 分解能 : 0.204 nm)にナノ秒パルスレーザー源(Nd-YAG Laser, Inlite II Continuum)を敷設して、ナノ秒パルスレーザー照射効果を検討している(図 1.13)。当研究室出身の吉田裕博士はこのレーザー超高压電子顕微鏡によるナノ秒パルスレーザー照射下でのその場観察を行うことでリアルタイムに表面の金ナノ粒子の挙動を調査して、基板表面上にランダム分布した金ナノ粒子はナノ秒パルスレーザー照射によって、周期的表面ナノ構造になるプロセスをその場観察して記録した[43-54, 56]。ま

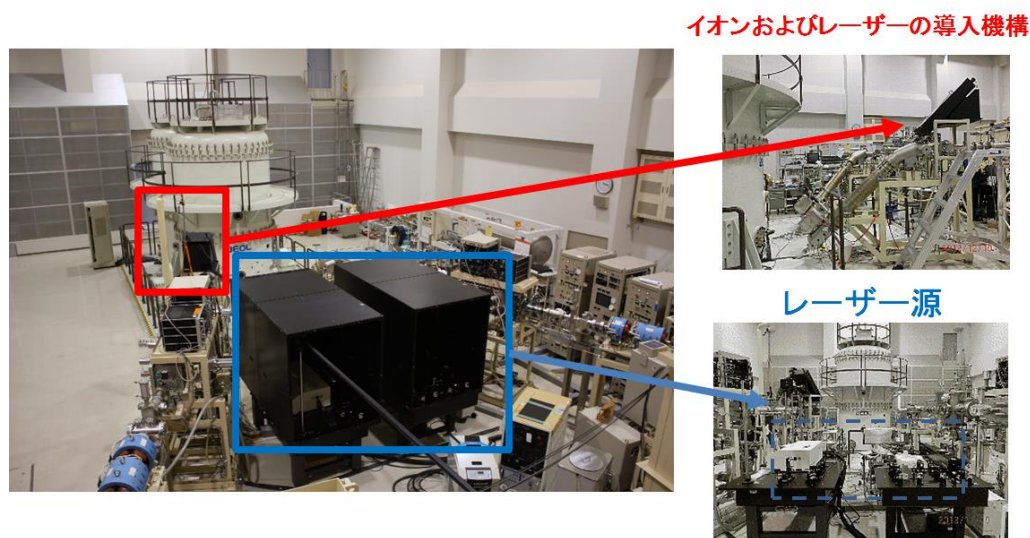


図 1.14 2 台の加速器と三種類のレーザーを連結した複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡にレーザーを敷設したマルチ量子ビーム超高圧電子顕微鏡 (JEM-ARM1300)

た、このレーザー超高圧電子顕微鏡を用いて、レーザー照射による鋼鉄材料の転位ループやボイドの変化に関する研究も行っている [59–61]。

H-1300 のレーザー超高圧電子顕微鏡では、使用できる量子ビームがナノ秒パルスレーザービームと高エネルギー電子ビームだけである。複合量子ビームの照射効果を研究するため、2 台の加速器を連結したマルチビーム超高圧電子顕微鏡にレーザーを敷設した複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡 (JEM-ARM1300; JEOL Co., Ltd, 最大加速電圧 1300kV, 加速電圧 1250kV の場合に格子分解能 : 0.1 nm) を最近開発した (図 1.14)。そこで、この複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を使用して、イオン、レーザーと電子ビームを同時複合照射する実験を行うことが可能になった。

1.6 LSPR 特性の評価方法

可視光吸収スペクトルについて説明する。金属ナノ粒子の LSPR によって可視

光吸収スペクトルには、明確な吸収ピークが存在することから、吸収ピーク波長は LSPR 特性を示す指標の一つであることが知られている。本研究において、吸収ピークの存在と吸収ピーク波長の変化によって、照射後の試料の LSPR 特性を評価する。

分子やイオンに紫外・可視領域の光を照射すると、一部の光が吸収されることを利用して、光の吸収強度から定量分析を行うものである [16]。吸収は、分子・イオンの電子の遷移に起因する。光の吸収に関しては、ランベルト・ベールの法則 (Lambert-Beer's law) が成立する。

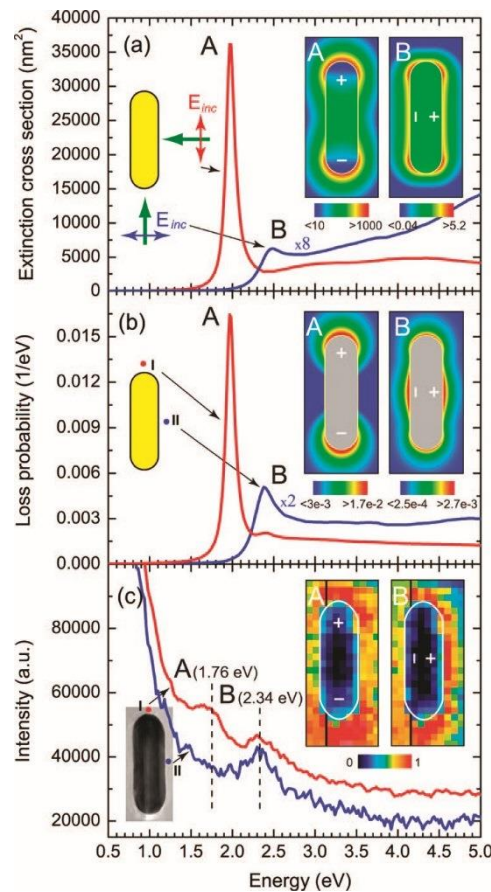


図 1.15 (a) 入射光による金ナノロッド周囲の電場増強のシミュレーション結果, (b) STEM-EELS のシミュレーション結果, (c) 実測した STEM-EELS 結果 [65]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.3)$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1.4)$$

ここで I_0 は入射光の強度であり、 I は、入射光が光路を透過した後の透過光の強度である。T を透過率(transmittance)といい、A を吸光度(absorbance)という。

透過型電子顕微鏡による観察および電子エネルギー損失分光法について説明する。TEM は、薄膜化した試料全体に電子を照射し、試料を透過あるいは回折した電子を蛍光板に当てることで試料の内部の微細構造を観察する装置である。結晶性試料に、入射した電子は弾性散乱波と非弾性散乱波に分けることができる。試料が十分に薄い場合には、ブラッグ反射を起こして非連続に分布する回折波となる。その回折波を対物絞りで遮ることにより、試料の位置によって回折条件が変わるため、TEM 像にコントラストがつく。これを回折コントラストと呼ぶ。TEM の空間分解能が非常に高く、原子レベルで試料の内部組織を観察でき、それに電子ビームによる回折パターンから構造解析を行うことができる。また、TEM に付属されているエネルギー分散型 X 線分光器(X-ray Energy Dispersive Spectroscopy: EDS)を用いて、電子ビームを集束させて照射しその領域から発生する特性 X 線から元素同定ができる。

金属ナノ構造の可視光吸収スペクトルの結果から、LSPR の特性が得られるが、微細構造の電子状態を評価することが困難である。電子エネルギー損失分光法(Electron energy loss spectroscopy, EELS)は、電子ビームを物質に当てた後、反射や透過した電子のエネルギーを測定することによって、物質の元素分析と

電子状態を解析する方法である。特に、モノクロメーターを使用して電子のエネルギー分解能を高くすると高分解能電子エネルギー損失分光 (High resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) 分析を行うことが可能である [62-64]。EELS によるナノ構造内部と近傍の電子状態を測定して、ナノ構造の LSPR 状態を観測することが可能である。走査型透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope, STEM) と EELS を用いてナノ構造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 [65-67]。図 1.15 には、Chu らによって Mie 理論でシミュレーションした金ナノロッドの LSPR 特性と STEM-EELS 法で実測した金ナノナノロッドのプラズモンロスマッピングを示している [65]。

1.7 本研究の目的

金属ナノ粒子を使用した先進光学デバイスを開発するため、近年では、半導体や誘電体など基板上に dewetting による金属ナノ粒子の形成とパターンの制御方法について研究が進められているが、期待される光学特性の要求に満足できない。当研究室は、今まで先進光学デバイスの開発のため、レーザー照射あるいはイオン照射による固体基板表面上のナノ粒子の寸法とその光学特性の制御法を提案し、研究を進めてきた。

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光学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 LIPSS の形成と 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乗照射効果を利用し、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(図 1.16)。

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や透過型電子顕微鏡により行うと共に、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、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うことによって、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。

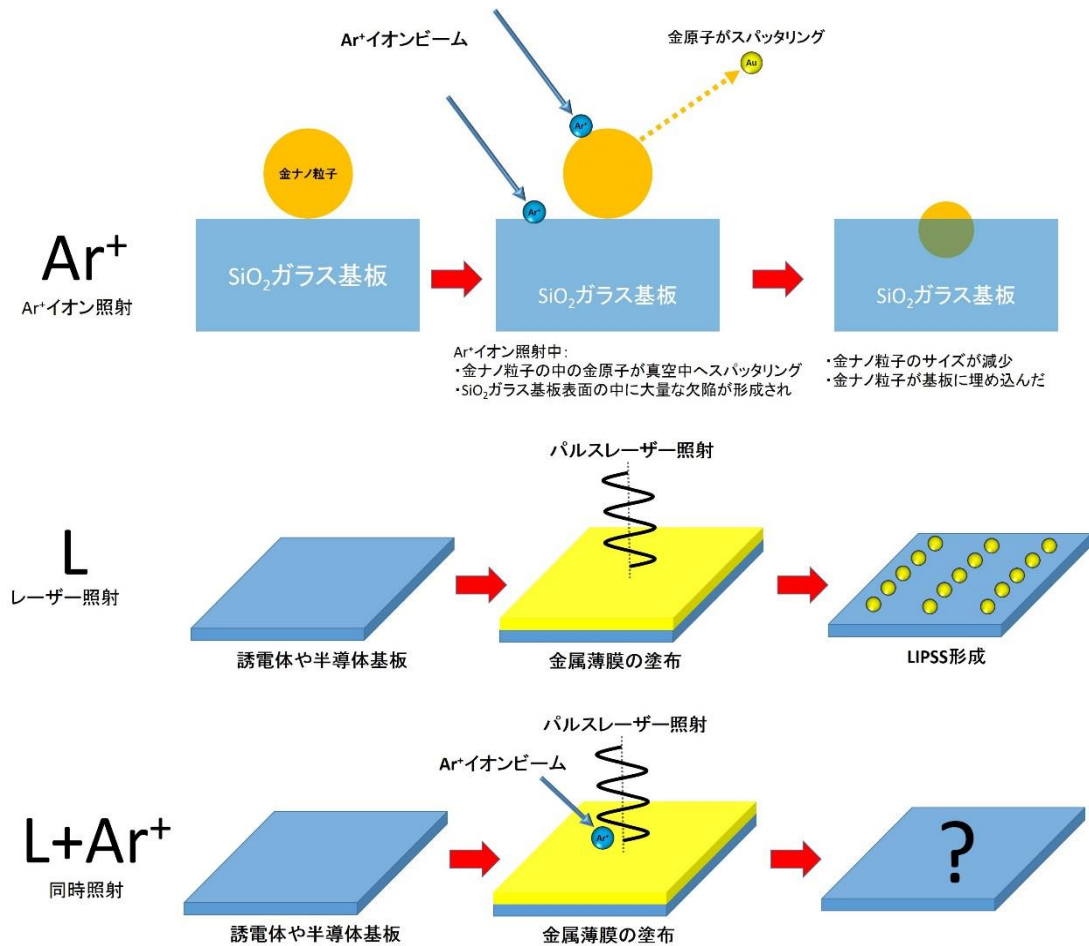


図 1. 16 上段: Ar⁺イオン照射による金ナノ粒子は SiO₂ 基板に埋め込まれる過程; 中段: レーザー照射による金ナノ粒子の周期的表面ナノ構造形成過程; 下段: Ar⁺イオンとレーザーを組み合わせる同時照射による量子ビームの相乗照射効果を利用し、誘電体基板上の貴金属薄膜のナノ粒子化と量子パターン形成過程の模式図

1.8 本論文の構成

本論文は六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/SiO₂ ガラス基板にナノ秒パルスレーザーを照射し、SiO₂ 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、SiO₂ 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ことを見出した。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/SiO₂ 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乗照射効果を利用し、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⁺ イオン同時に照射し、SiO₂ 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乗照射効果が生じて 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乗照射効果が生じて 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、今後の局在表面プラズモン共鳴を応用した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压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ナノ粒子の離合集散やオストワルド成長を確認すると共に複合量子ビーム照射下の LIPSS 形成の促進を再現した。

第五章では、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離散双極子近似 (DDA) 法による計算機シミュレーションと比較検討することによってそのイメージン

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乗照射効果が生じて LIPSS の形成が促進された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压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、その最適な照射条件を見出した。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局在表面プラズモン共鳴を応用した光学デバイス開発へ大きく寄与するものである。

第二章 ナノ秒パルスレーザー照射による Au/SiO₂ 表面ナノ構造構築とその光学特性

2.1 はじめに

現在、短パルスレーザーを照射して金属ナノ構造を作製する方法が注目される。ナノ秒パルスレーザー照射により作製されたナノ構造は、基板表面にレーザーの波長や電場ベクトルに依存した周期的構造を得ることができる[1-7]。

そこで本章では、ナノ秒パルスレーザーによる Au/SiO₂ ナノ構造及びナノ構造由来の特異な光学特性を創成させる。具体的には、SiO₂ ガラス基板表面に蒸着した金薄膜側にナノ秒パルスレーザーを照射して周期的構造を表面に形成させること、及び周期性がレーザー照射量に従って変化することを確認することを調査する。Au/SiO₂ ナノ構造の可視光吸光度を測定し、ナノ構造の光学特性及び光学特性とナノ構造を形成するナノ粒子サイズの関係を検討する。

2.2 実験方法

本研究では、両面鏡面研磨した直径 10mm で厚さが 0.1mm と 0.8mm の SiO_2 ガラス基板（信越化学工業株式会社製）を用い、室温で金薄膜を片側にのみ真空蒸着（真空度： 1×10^{-4} Torr 以下）した。0.1mm 厚さの基板には 20nm（以下試料 1）、0.8mm 厚さの基板には 30nm（以下試料 2）の金薄膜を真空蒸着した。金薄膜の厚さは、金薄膜の色によって判定した。試料 1 は、主として光学特性及び表面パターンの形成の探索に用い、試料 2 は、主として透過型電子顕微鏡による断面微細構造の解析に用いた。

照射実験は、[図 2.1](#) に示された照射システム及び大気中にて実施した。本研究では、Nd-YAG ナノ秒パルスレーザー（Inlite II, Continuum co., Ltd）を利用し、金薄膜を真空蒸着した SiO_2 ガラス基板に室温大気中にて金薄膜側に垂直にレーザー照射を行った。レーザーの波長は 532nm、パルス幅は 5 から 7ns、レーザービームの直径は 6mm であった。レーザーのエネルギー密度は、 $0.7\text{kJ}/\text{m}^2$ 、2 パルス/秒で照射した。また、レーザーの電場ベクトルと試料の位

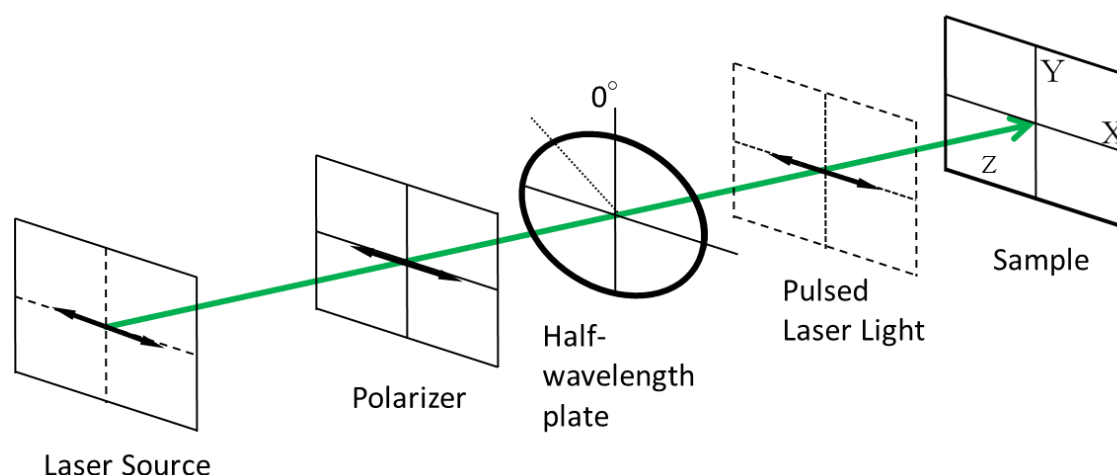


図 2.1 大気中におけるナノ秒パルスレーザー照射系模式図

置関係を注意した。

レーザー照射後に分光光度計(JASCO Spectrophotometer V-630)を用いて吸光度測定を行った。照射した領域のみ測定するためスリットを使用した。走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope, SEM: JEOL JSM-6500)を用いて試料表面の観察を行なった。断面観察用に収束イオンビーム(Focused ion beam, FIB)加工装置を利用して薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope, TEM: JEOL JEM-2010F)を用いて断面観察と試料の元素濃度を TEM に付属する EDS (Energy-dispersive x-ray spectroscopy) を用いて評価した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 照射後の試料の表面観察

図 2.2 (a) は、試料 1 表面の SEM 像である。SiO₂ ガラス基板表面は、20 から 50nm の粒状の Au で覆われていることが分かった。この試料に対して 532nm の Nd-YAG ナノ秒パルスレーザーを用いてそれぞれ 1 0 0 0 パルス、1 5 0 0 パルス、2 0 0 0 パルスまで室温大気中で金薄膜に対して垂直に照射した。図 2.2 (b) は、試料 2 表面の SEM 像である。この試料に対して 532nm の Nd-YAG ナノ秒パルスレーザーを用いて 1 5 0 0 パルスまで室温大気中で金薄膜に対して垂直に照射した。図 2.2 (c) には、試料 2 から FIB を用いて加工した断面試料の FE-TEM 像を示し、試料 2 の表面に真空蒸着した金薄膜の厚さは約 30 nm であることを確認した。

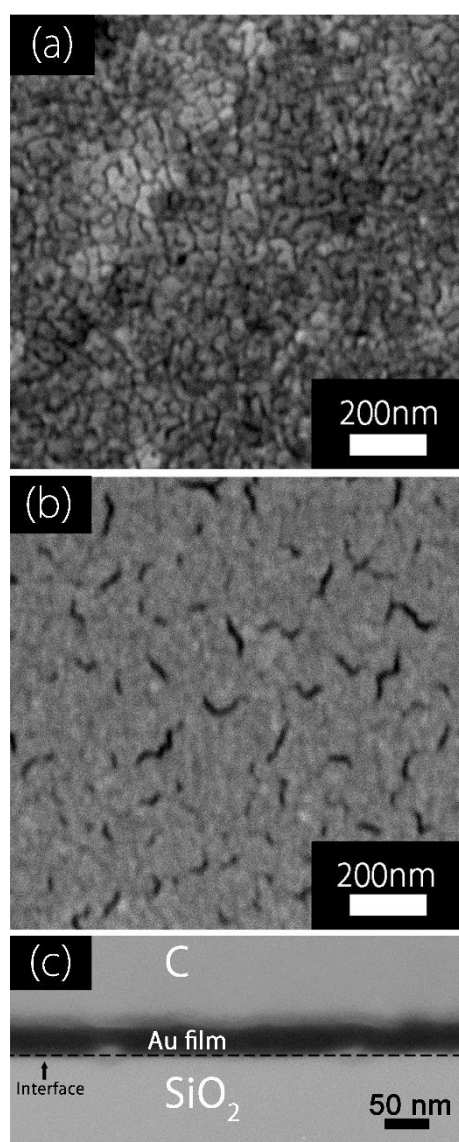


図 2.2 照射する前試料の SEM 観察 (a) 試料 1 : 厚さ 0.1mm の SiO_2 ガラス基板の表面に 20nm の Au 薄膜を蒸着したバルク試料の SEM 像 ; (b) 試料 2 : 厚さ 0.8mm の SiO_2 ガラス基板の表面に 30nm の Au 薄膜を蒸着したバルク試料の SEM 像^[7]

図 2.3 には、レーザー照射した試料の表面光学顕微鏡像である。図 2.3 (a)、(b)、(c) は、それぞれ 1000 パルス、1500 パルス、2000 パルスまでレーザー照射した試料 1 であり、レーザー照射した領域に金属鏡面光沢が消失し、色が淡い赤色に変化した。図 2.3 (d) は、1500 パルスまでレーザー照射した試料 2 である。

図 2.4 には、分光光度計を用いて測定した試料 1 のレーザー照射により金属鏡面光沢が消失した領域の吸光度である。図 2.4 の (a)、(b)、(c) は、それぞれ 1 0 0 0 パルス、1 5 0 0 パルス、2 0 0 0 パルスまでレーザー照射した領域の吸光度である。1 0 0 0 パルスレーザー照射後に約 534nm には吸収ピークがあり、1 5 0 0 パルスレーザー照射後には約 536nm に吸収ピークがあり、2 0 0 0 パルスレーザー照射後には約 526nm に吸収ピークがある。吸収ピークの波長は金ナノ粒子の平均粒径サイズの減少に伴い、短波長側へブルーシフトを示した。この結果は、一般的な金ナノ粒子の粒径サイズと吸収ピークの波長シフトの依存性と一致している [8]。吸収ピークは LSPR による吸収である。

図 2.5(a)-(c) には、それぞれ (a) 1 0 0 0 パルス、(b) 1 5 0 0 パルス、(c) 2 0 0 0 パルス照射後の試料 1 表面の SEM 像である。図 2.5 (a)、(b) には、図 2.1 に示した試料表面に一樣に存在した 20 から 50nm の粒状の金結晶がレーザー照射後消失した領域があった。粒状の金結晶が消失した領域と粒状の形態が存在する領域は交互に存在し E ベクトル (直線偏光のレーザービームの電場ベクトル) と垂直に形成していた。粒状の金結晶が消失した領域と粒状の形態

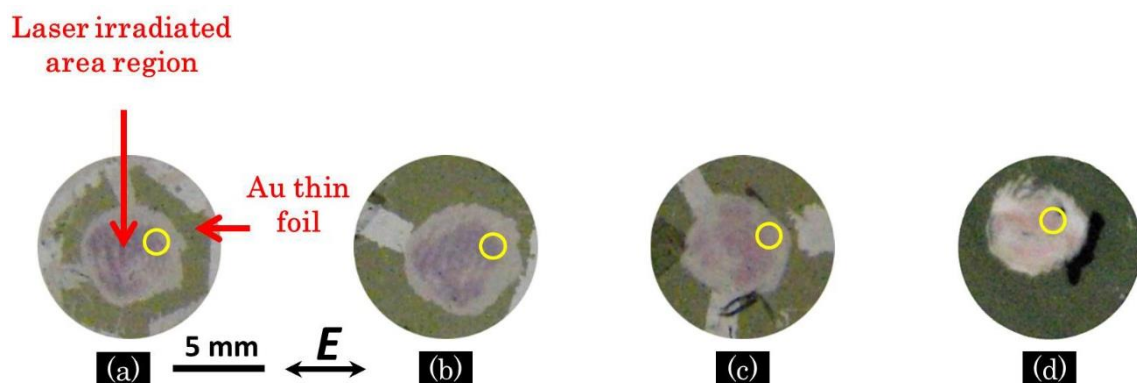


図 2.3 試料 1 にレーザー (エネルギー 0.7 kJ/m^2) (a) 1000 パルス ; (b) 1500 パルス ; (c) 2000 パルス照射後の表面 ; (d) 試料 2 にレーザー照射 (エネルギー 0.7 kJ/m^2) 1500 パルス 照射後の表面 [7]

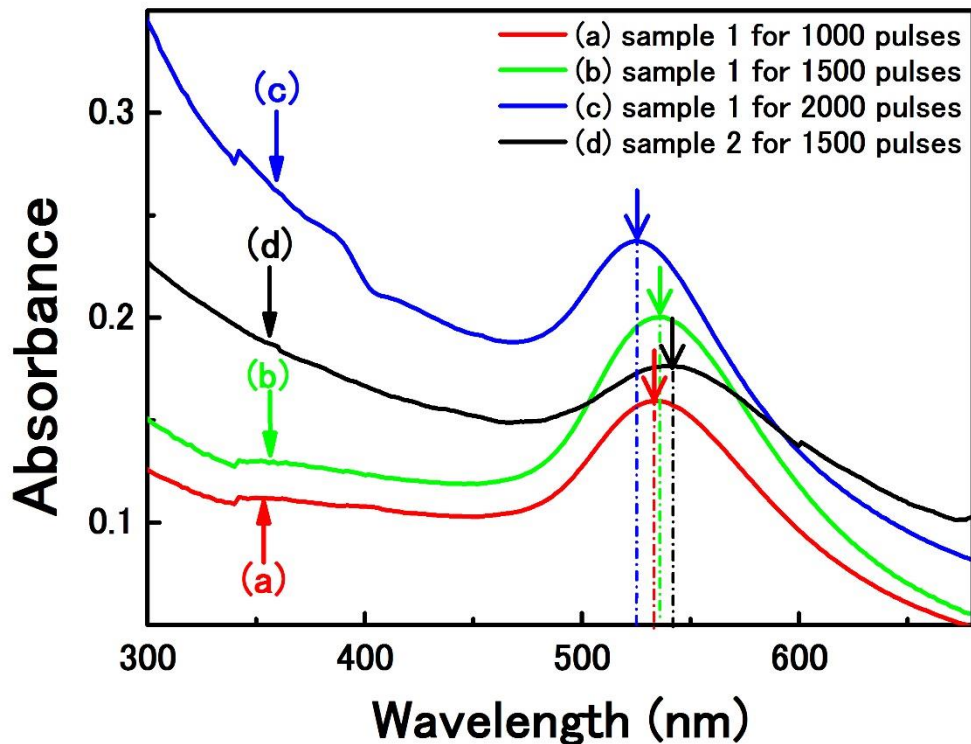


図 2.4 試料 1 に (a) 1000 パルス、(b) 1500 パルス及び (c) 2000 パルスレーザー照射後の吸光度^[7]

が存在する領域の間隔には周期性がある。図 2.5 (c) に示すように、照射パルス数 2000 パルスまで照射後の表面に E ベクトルと垂直な周期的構造に加えて E ベクトルと平行な方向に周期的構造が形成したことが明らかになった。図 2.5 (d)–(f) はそれぞれ SEM 像に対応した自己相関関数 (ACF 像) したものである。(g)、(j) はそれぞれ (d) の E ベクトル方向と E ベクトルと垂直方向に対応しているラインプロファイルである。(h)、(k) はそれぞれ (e) の E ベクトル方向と E ベクトルと垂直方向に対応しているラインプロファイルである。(i)、(l) はそれぞれ (f) の E ベクトル方向と E ベクトルと垂直方向に対応しているラインプロファイルである。図 2.5 (a) の ACF 像である図 2.5 (d) 及びライン

プロファイル図 2.5 (g)、(j)により 1000 パルスレーザー照射後に形成した E ベクトルと垂直方向の周期的構造の平均間隔は約 $1.3\mu\text{m}$ である。

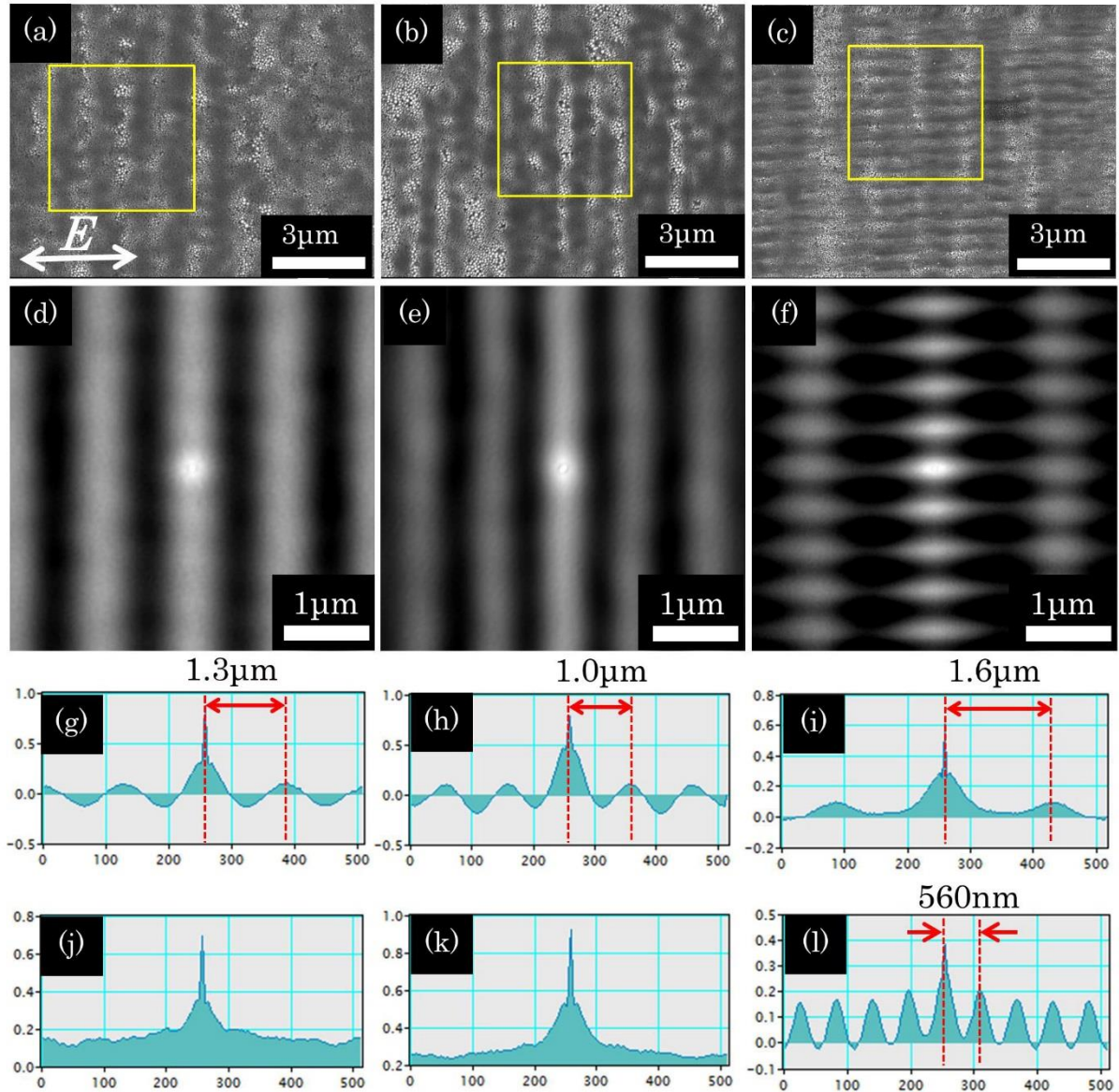


図 2.5 試料 1 にレーザーエネルギー $0.7\text{kJ}/\text{m}^2$ ($20\text{mJ}/\text{パルス}$) (a) 1000 パルス (b) 1500 パルス (c) 2000 パルス照射後の表面 SEM 像；(d) (a) 中黄色の正方領域からの自己相関関数像、(e) (b) 中黄色の正方領域からの自己相関関数像、(f) (c) 中黄色の正方領域からの自己相関関数像；(g)–(i) それぞれ (d)–(f) の E ベクトルと平行方向のラインプロファイル、(j)–(l) それぞれ (d)–(f) の E ベクトルと垂直方向のラインプロファイル^[7]

図 2.5 (b) の自己相関関数像である図 2.5 (e) 及びラインプロファイル図 2.5 (h)、(k) により 1 5 0 0 パルスレーザー照射後に形成した E ベクトルと垂直方向の周期的構造の平均間隔は約 $1.0 \mu\text{m}$ である。

図 2.5 (c) の自己相関関数像である図 2.5 (f) によってナノ粒子が SiO_2 ガラス基板表面に E ベクトル方向及び E ベクトルと垂直方向の間隔には周期性があることが明らかになった。図 2.5 (c) の自己相関関数像である図 2.5 (d) 及びラインプロファイル図 2.5 (i)、(l) により 2 0 0 0 パルスレーザー照射後に E ベクトルと垂直方向の周期的構造の平均間隔は約 $1.6 \mu\text{m}$ であり、 E ベクトル方向の周期的構造の平均間隔は約 560nm であり、この周期的間隔が入射レーザー

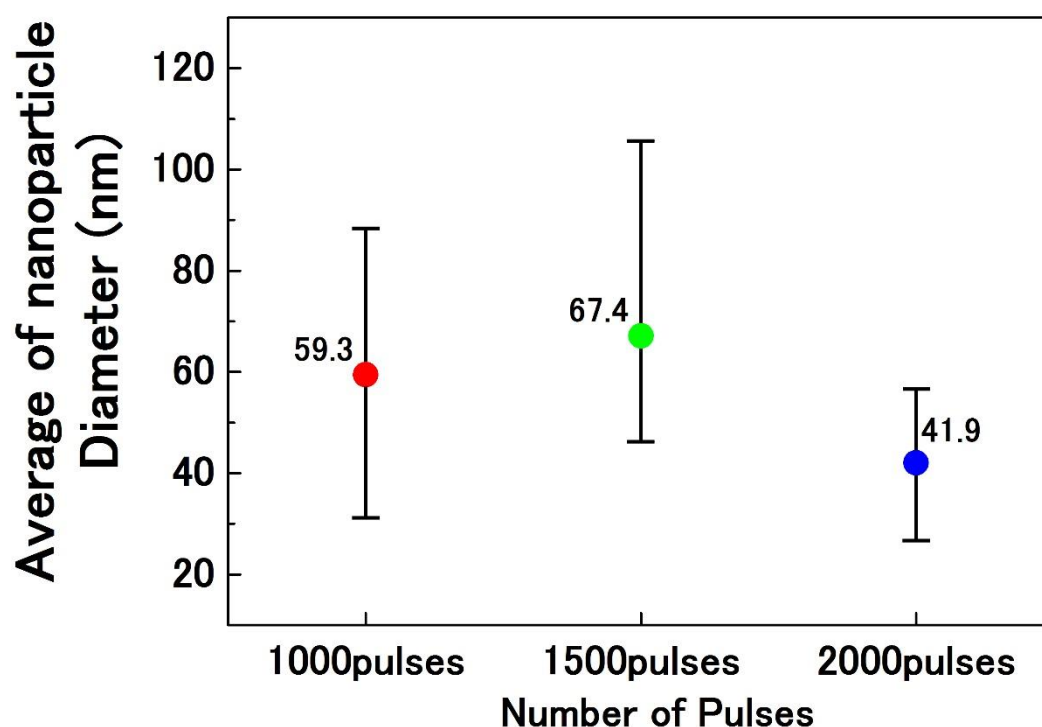


図 2.6 パルス数とナノ粒子平均粒径との関係。エラーバーは粒径の最大値と最小値を示す^[7]

の波長と近かった。

図 2.6 には、照射による作製させたナノ粒子のサイズと照射量の関係であり、図 2.6 に示したエラーバーは、粒子サイズの最大値と最小値である。1500 パルス照射後、ナノ粒子のサイズは、1000 パルス照射後より増大した。更に、2000 パルスまで照射後、ナノ粒子のサイズは減少して 1000 パルス照射後より小さくなった。図 2.2 に示すように蒸着した金薄膜の表面は平坦ではないので、薄膜の表面において入射レーザーは散乱された[1-2, 5]。散乱光は、入射光と干渉効果により、レーザーエネルギーの分布はレーザー波長に関して周期的分布である。金薄膜は、干渉によるエネルギーが高い領域にナノ粒子が形成し、エネルギーが低い領域にナノ粒子が形成しない。入射光と散乱光の干渉による入射レーザー波長と近い周期的間隔のナノ構造が形成すると考えられる。

2.3.2 照射後の試料の断面観察

形成したナノ粒子の内部構造を研究するために断面の TEM 用薄膜を作製し、TEM で観察した。断面の TEM 試料は収束イオンビーム (FIB) を使って試料 2 に 1500 パルス照射後の試料を加工した。

図 2.7 (a) に表示された像は、 E ベクトル方向に沿って加工した断面 TEM 薄膜の TEM 像である。この像に示す形成した黒いナノ粒子について、図 2.7 (b)、(c)、(d) がそれぞれに図 2.7 (a) の①、②、③の部分の EDS 元素分析の点分析結果である。この結果から、①の部分が主に金ナノ粒子であり、②の部分が SiO_2 であることがわかった。EDS 分析結果によって、金ナノ粒子が SiO_2 基板の表面に形成されることがわかった。図 2.7 (a) の②部分が FIB 加工する時に試料を保護ためにつけたカーボンデポである。

レーザーを照射する時パルス幅に金属薄膜はレーザーエネルギーを吸収して急激に温度上昇した。一つのレーザーパルス照射が終了した後に、金属薄膜の温度は急速に室温に近くなる[9-10]。このプロセスをパルスレーザー照射によって繰り返し、金薄膜は、アブレーションすることがある。また、金ナノ粒子は高温の期間に SiO_2 ガラス基板の表面に形成することがある。

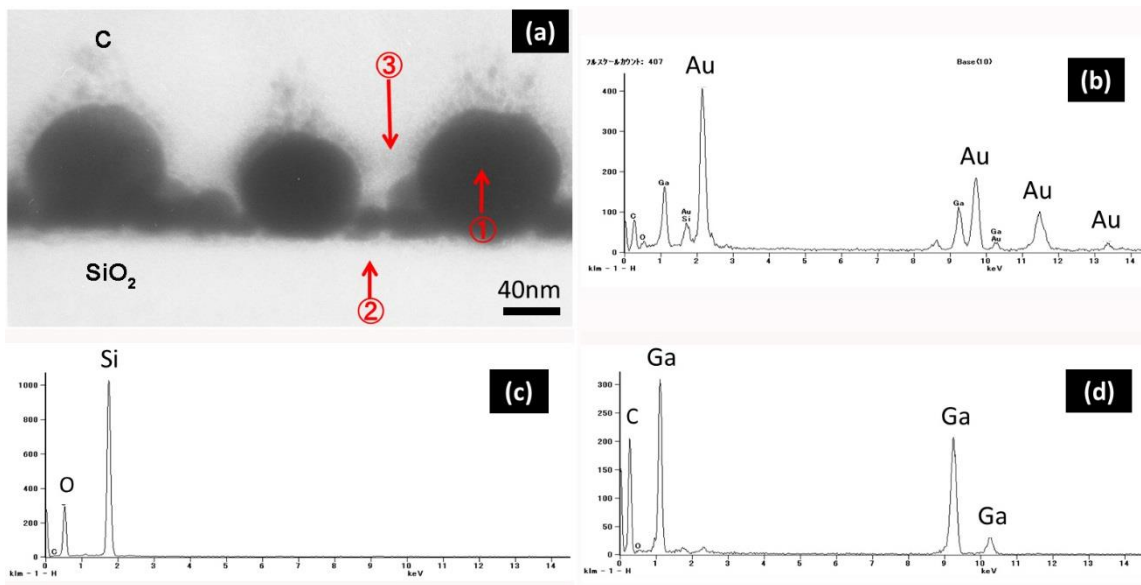


図 2.7 試料 2 にレーザーエネルギー 0.7 kJ/m^2 (20 mJ/パルス) 1500 パルス照射後 (a)断面の TEM 像、(b)①部分の EDS 元素分析、(c) ②部分の EDS 元素分析、(d) ③部分の EDS 元素分析^[7]

ナノ粒子は、基板の表面に形成した状況のほかにナノ粒子が基板に埋め込まれた状況があることが明らかになった。図 2.8 (a) は、 E ベクトルに沿って FIB で加工した断面薄膜の TEM 像である。図 2.8 (b)、(c)、(d)、(e) は、FE-TEM/EDS マッピング像である。この EDS マッピング結果によって、Au、O、Si、

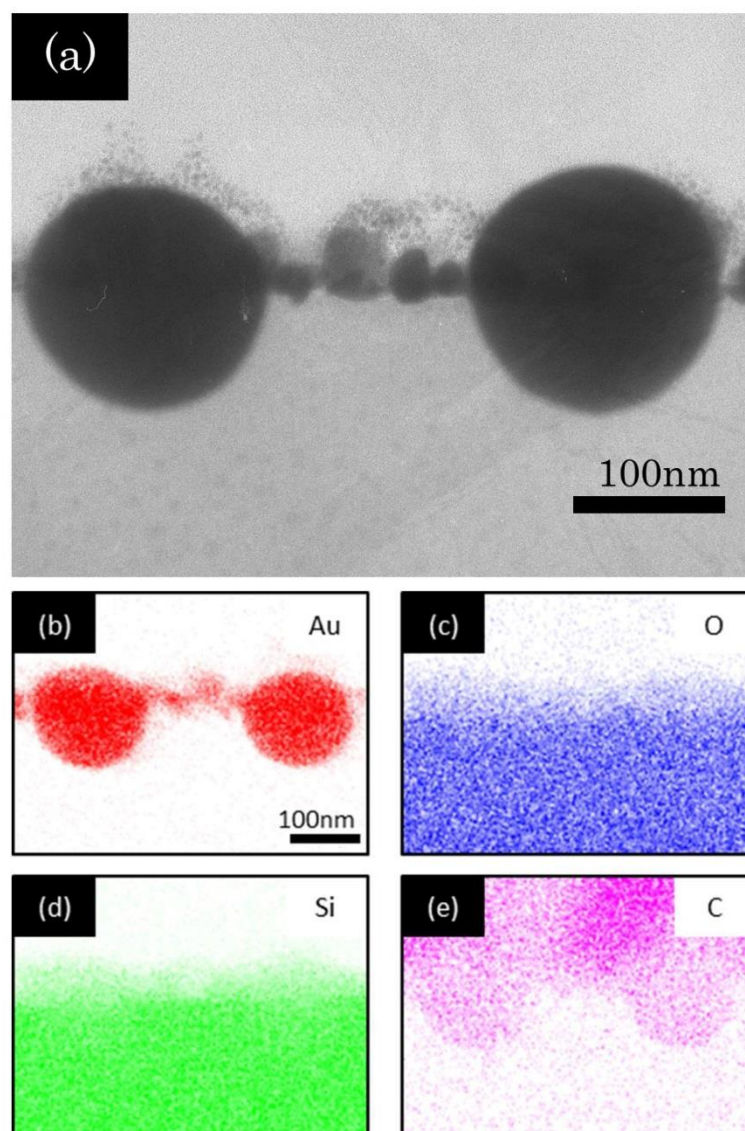


図 2.8 試料 2 にレーザーエネルギー 0.7 kJ/m^2 (20 mJ/パルス) 1500 パルス照射後、基板に半分ぐらい嵌め込まれたナノ粒子の (a) 断面の TEM 像、(b) Au 元素の EDS マッピング像、(c) O 元素の EDS マッピング像、(d) Si 元素の EDS マッピング像、(e) C 元素の EDS マッピング像^[7]

C の元素分布を検討することができる。金ナノ粒子は、半分ぐらい基板に埋め込まれた事が確認できた。

図 2.9(a) に表示された像は、金ナノ粒子がほぼ完全に基板に埋め込まれたことがあることが明らかになった。このナノ粒子の結晶構造を研究するためにナノ粒子の電子回折像を撮影する。図 2.9 (b)、(c)、(d)、(e) は、FE-TEM/EDS マッピング像である。この EDS マッピング結果によって、Au、O、Si、C の元素分布を検討することができる。金ナノ粒子は、ほぼ完全に基板に埋め込まれた

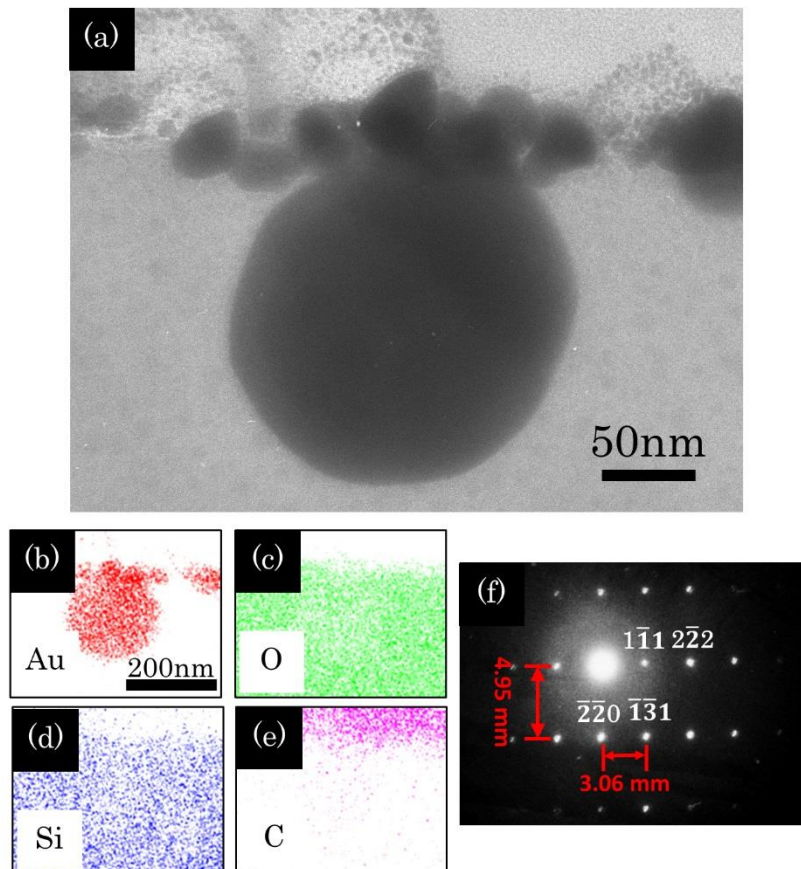


図 2.9 厚さ 0.8mm の SiO_2 ガラス基板に 30nm 金薄膜を蒸着した試料にレーザーエネルギー 0.7 kJ/m^2 (20 mJ/パルス) 1500 パルス照射後、ほぼ完全に基板に嵌め込まれたナノ粒子 (a) 断面の TEM 像、(b) Au 元素の EDS マッピング像、(c) O 元素の EDS マッピング像、(d) Si 元素の EDS マッピング像、(e) C 元素の EDS マッピング像 (f) ナノ粒子の電子回折パターン^[7]

ことが確認できた。図 2.9(f)には、金ナノ粒子の電子回折パターンを示している。このパターンによって結晶の面間隔と格子定数を計算し、その結果を表 2.1 に示した。格子定数の平均値は、 $\bar{a} = 8.520\text{\AA}$ 。

本研究に使用した SiO₂ ガラス基板の波長 532 nm 入射光の透過率は、約 90% なので、ナノ秒パルスレーザーと SiO₂ ガラス基板の相互作用により基板を溶融して、金ナノ粒子が SiO₂ ガラス基板に埋め込まれることができないと考えられる。Karakouz らは、高温熱処理によって金ナノ粒子がガラス基板に埋め込まれた現象の機構について検討し報告した[11]。レーザー照射によって高温に加熱した金ナノ粒子の熱は、熱伝導によりガラス基板に拡散することにより、ガラス基板を加熱することができる[12]。そこで、レーザーエネルギーが充分高い場合に、SiO₂ ガラス基板は温度が上がって流動できる粘性基板になって、金ナノ粒子はこの粘性 SiO₂ ガラス基板に埋め込まれることが可能になると考えられる。

表 2.1 図 2.9(b) の電子回折パターンから結晶の面間隔と計算した格子定数。
d と a はそれぞれ面間隔と格子定数である[7]

hkl	d/ $\text{\AA}$	a/ $\text{\AA}$
1 $\bar{1}$ 1	4.915	8.513
2 $\bar{2}$ 0	3.044	8.609
1 $\bar{3}$ 1	2.543	8.434
2 $\bar{2}$ 2	2.461	8.525

2.4 まとめ

本研究では、ナノ秒パルスレーザー照射による金属/絶縁体複合ナノ構造の作製方法を提案した。SEM、TEM 及び EDS 分析によってナノ構造の評価を行った。

ナノ秒パルスレーザー照射を使って Au/SiO₂ システムの SiO₂ 基板の Au 表面に 1000 パルス、1500 パルス照射後、SiO₂ 基板表面にナノ粒子が形成しそれらは *E* ベクトルと平行方向に周期的に配列した。更に、2000 パルス照射後、*E* ベクトルと平行な周期的構造に加え *E* ベクトルと垂直の方向に周期的構造が形成した。その間隔は、レーザーの波長と近かった。TEM による断面観察の結果により、ナノ粒子は金を主成分とし SiO₂ ガラス基板の表面及び内部に形成していたことが明らかになった。

可視光吸光スペクトル及び金ナノ粒子サイズを測定した結果により、金ナノ粒子/SiO₂ システムは LSPR による吸収ピークが存在し、吸収ピークの波長が金ナノ粒子サイズの減少によりブルーシフトの傾向を示した。

第三章 ナノ秒パルスレーザーとイオン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解析

3.1 はじめに

第二章には、大気中にてパルスレーザーのみ照射によって SiO_2 ガラス基板表面に周期的に配列する金ナノ粒子の制御が可能であることを示した。また、 Ar^+ イオン照射による金ナノ粒子の作製と共に、 Ar^+ イオン照射量によって金ナノ粒子/誘電体基板システムの光学特性を制御することができることが知られている。そこで、短パルスレーザー照射による LIPSS の形成と 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乗照射効果を利用し、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。

そこで本章では、ナノ秒パルスレーザーおよび Ar^+ イオン同時照射による Au/SiO_2 ナノ構造及びナノ構造が有する特異な光学特性を創成させる。 SiO_2 ガラス基板表面に蒸着した金薄膜側にナノ秒パルスレーザーおよび Ar^+ イオンを同時照射してナノ構造を表面に形成させ、照射量に従ってナノ構造の配列が変化することを調査した。 Au/SiO_2 ナノ構造の可視光吸光度を測定し、ナノ構造が有する特異な光学特性及び光学特性とナノ構造サイズの関係を検討した[1]。

3.2 実験方法

本章では、レーザービームおよびイオンビームを組み合わせ、同時照射によって、Au/SiO₂表面のナノ構造化の実験を行った。同時照射のために、イオン注入室の外部にパルスレーザー源を敷設した(図 3.1)。パルスレーザービームは石英ガラス窓を透過して、イオン注入室に入射する。

レーザービームとイオンビームの角度は 50° である。本研究では、図 3.1 に見られるように、レーザービームを試料と垂直方向で試料に照射し、イオンビームを試料と 40° の角度で試料に照射した。

本研究では、両面研磨した直径 10mm で厚さが 1mm の SiO₂ ガラス基板 ((Shin-Etsu Chemical Co., Ltd) を用い、室温で金薄膜を片側のみ真空蒸着 (真空度: 1.1×10^{-2} Pa 以下) した。

照射実験は、真空チャンバー内で実施した。レーザーは、Nd-YAG ナノ秒パルスレーザー (Inlite II, Continuum Co., Ltd) を利用し、金薄膜側に垂直にレーザー照射を行った。イオンは、Ar⁺ イオンを利用し、金薄膜側に試料表面と 40 度の方向にイオン照射を行った。

本研究に使用したレーザーの波長は 532 nm であり、レーザーパルス幅は 5 から 7 ns であった。レーザーのエネルギー密度は、124 mJ/cm²、繰り返し率が 10 パルス/秒であった。また、レーザービームは石英ガラス (LX-57B、532 nm の透過率は 90%) 窓を透過して、真空チャンバー内の試料を照射した。レーザーの E ベクトルは床面と平行である。

本研究に使用したイオンのエネルギーは、100 keV、照射電流値は 1.0 μ A (6.25×10^{12} ion/cm²·s) で照射した。また、イオン照射のシミュレーションは、SRIM ソフト (SRIM 2011) [2] を使用した。

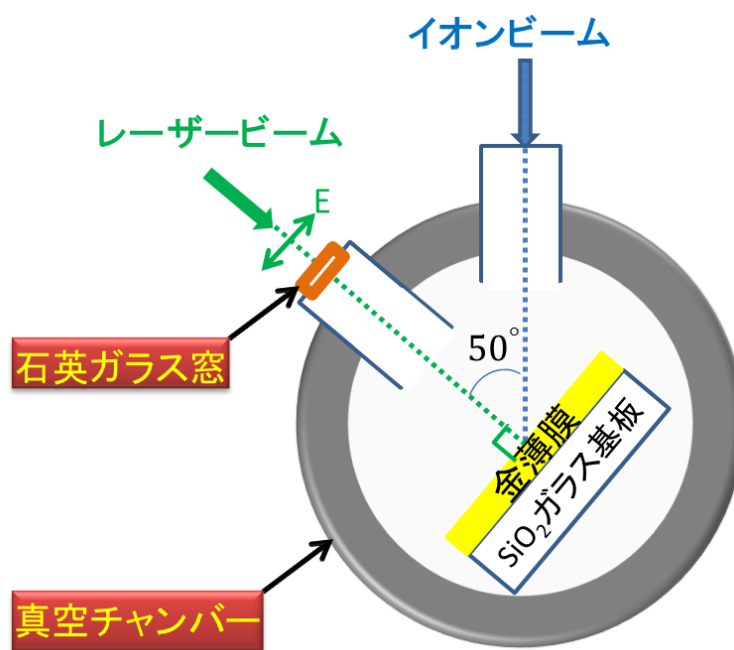
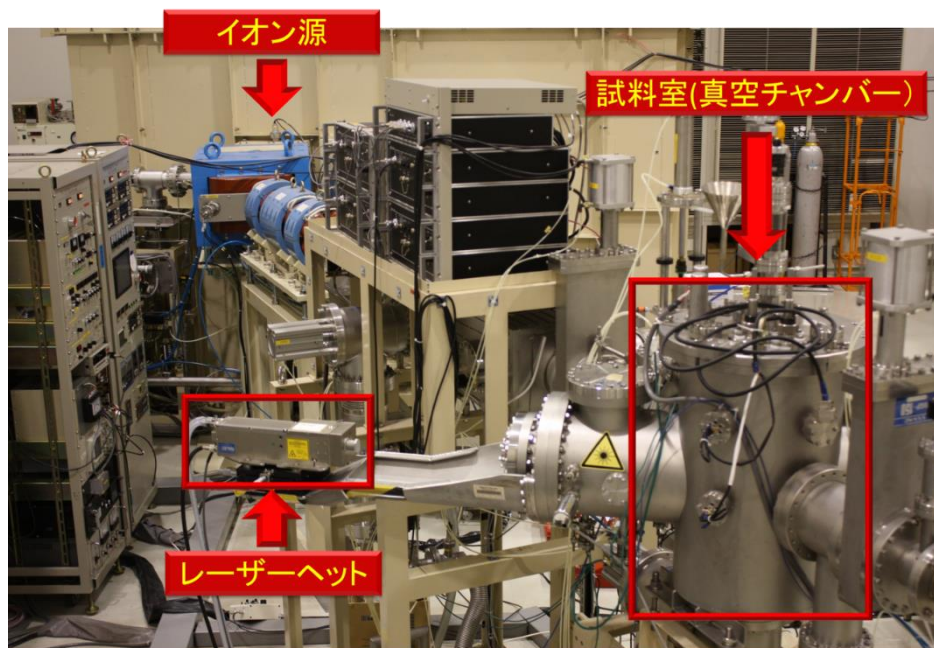


図 3.1 ナノ秒パルスレーザーとイオンを組み合わせる同時照射システムの外観および概略図

照射後に分光光度計 (JASCO Spectrophotometer V-630) を用いて、それぞれの試料について異なる三つの領域の吸光度測定を行い、吸光度のピーク波長を平均で評価した。照射した領域のみ測定するため直径 1mm の円状スリットを使用

した。走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM: JEOL JSM-7001FA) で試料表面の観察を行なった。断面観察用に収束イオンビーム (加工装置 Focused ion beam, FIB: JEM-9320FIB) を利用して薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, TEM: JEOL JEM-2010F) で断面観察と試料の元素濃度を TEM に付属する EDS (Energy-dispersive x-ray spectroscope) を用いて評価した。

3.3 実験結果

3.3.1 照射後の表面ナノ構造化

第二章では、大気中にてナノ秒パルスレーザー照射により SiO_2 ガラス基板表面に金ナノ粒子の周期的ナノ構造を作製した。ただし、イオンビームを追加して、ナノ秒パルスレーザーおよびイオンを同時照射する場合、試料を真空チャンバーにおいて高い真空条件にて照射実験を行うことが必要である。吉田博士は、真空中にてナノ秒パルスレーザー照射により Si ドットの LIPSS を作製することを報告した。そこで、真空中にてナノ秒パルスレーザー照射による Si ドットの LIPSS の形成条件に基づいて、真空中にてナノ秒パルスレーザー照射による金ナノ粒子の LIPSS の形成条件を探すことを試みた。

大気中にてレーザーエネルギー 124 mJ/cm^2 のナノ秒パルスレーザーをシリコン単結晶 (001) 基板表面に 2000 パルスまで照射した後の照射痕を [図 3.2](#) に示す。この照射痕の高倍率 SEM 像から、シリコン単結晶基板の表面に Si ドットの LIPSS が形成したことを確認した ([図 3.2\(e\)](#))。 [図 3.2\(b\)](#) には、真空中にて

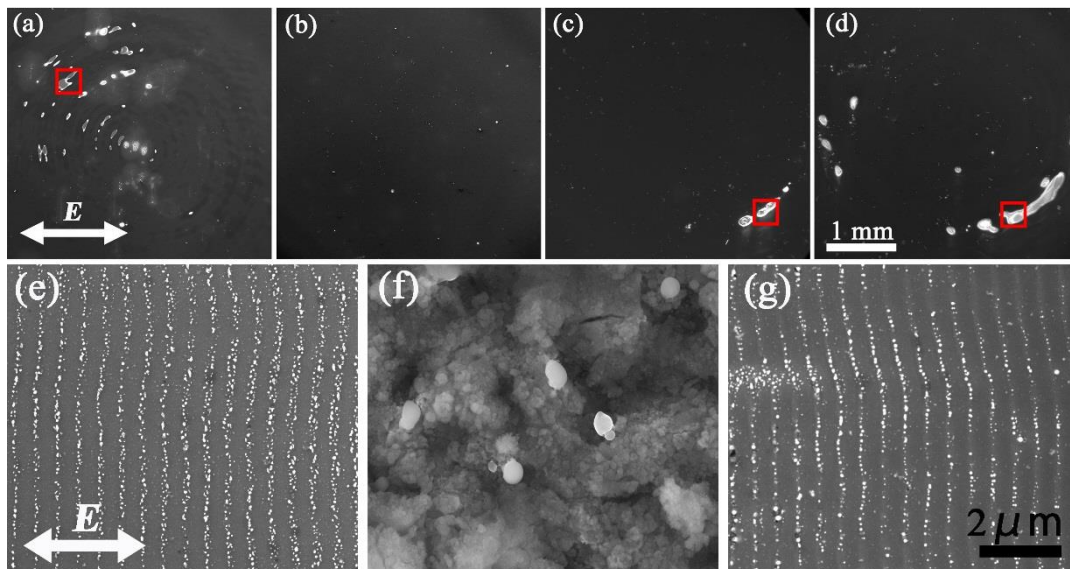


図 3.2 シリコン単結晶(100)基板の表面に(a)大気中にてレーザーエネルギー124 mJ/cm^2 (2 パルス/秒)で 2000 パルス照射後の表面 SEM 像；真空中にてレーザーエネルギー124 mJ/cm^2 (2 パルス/秒)で(b)2000 パルス、(c)7000 パルス照射後の表面 SEM 像；真空中にてレーザーエネルギー152 mJ/cm^2 (2 パルス/秒)で(d)2000 パルス照射後の SEM 像；(e)–(g) それぞれ(a)、(c)と(d)中赤色の正方領域の拡大 SEM 像^[1]

レーザーエネルギー124 mJ/cm^2 (真空チャンバー内でレーザー強度を測った)のナノ秒パルスレーザーをシリコン単結晶表面に 2000 パルスまで照射した後の照射痕を示す。この条件には、照射した表面には照射痕が観察できなく、LIPSS も形成されてない。更に、図 3.2(c)に示したように、真空中にて照射パルス数を増やして 7000 パルスまで、照射した後シリコン基板の表面に照射痕が観察できたが、高倍率 SEM 像から LIPSS が形成されていないことがわかった(図 3.2(f))。真空中にてレーザーエネルギーを 152 mJ/cm^2 まで増強して、シリコン単結晶基板に 2000 パルス照射した。照射した試料の表面の SEM 像(図 3.2(d)と図 3.2(g))から、LIPSS が形成したことがわかった。この結果から、真空環境にて LIPSS の形成は大気環境よりもっと高いレーザーエネルギーを使用する必要があることが分かった。

第二章に使用した試料と同じように、真空中にて 20 nm の金薄膜を蒸着した SiO_2 ガラス基板表面に $124 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ のナノ秒パルスレーザーを 3000 パルス (繰り返し周波数: 2 パルス/秒) まで照射した。図 3.3 (b) には照射した表面の SEM 像を示して、入射光の電場ベクトルと平行な周期的ナノ構造が形成した。図に示した赤色の正方形領域の自己相関関数像 (図 3.3 (c)) と垂直方向のラインプロファイル (図 3.3 (d)) から周期的構造の間隔は 560 nm であり、入射光の波長と近似であることがわかった。

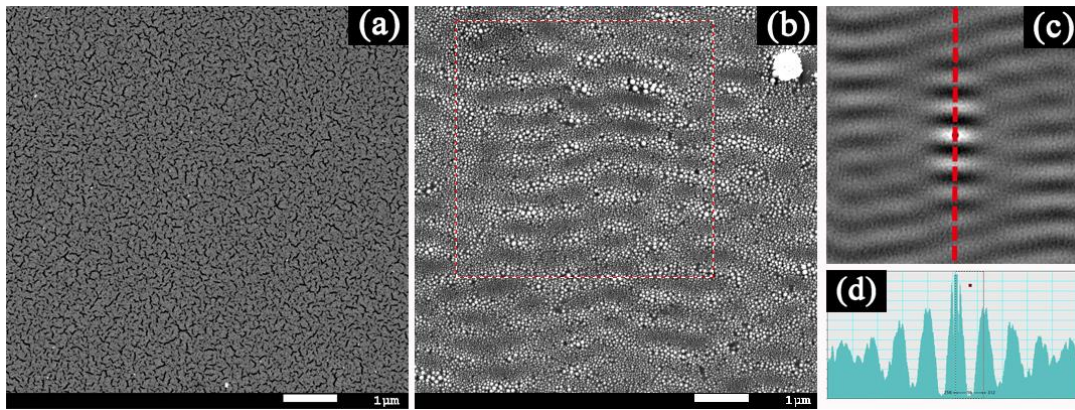


図 3.3 (a) 20 nm 金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板の表面 SEM 像 ; (b) 真空中にてレーザーエネルギー $124 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (2 パルス/秒) で 3000 パルス照射した試料の SEM 像 ; (c) (b) 中赤色の正方領域からの自己相関関数像 ; (d) (c) の赤色線のラインプロファイル

ナノ秒パルスレーザーと Ar^+ イオンを組み合わせると同時に照射する場合に、 Ar^+ イオンの影響を考慮することが必要である。100 keV の Ar^+ イオン照射によって金薄膜内の金原子は真空中に弾き出して、スパッタ効果があることが知られている [2]。また、100 keV の Ar^+ イオン照射による金ナノ粒子が SiO_2 基板の内部に埋め込まれることが知られている。金ナノ粒子は、 SiO_2 基板の内部に埋め込まれると金ナノ粒子の移動が難しくなって、金ナノ粒子の表面分散を促進することができないと考えられる。そこで、同時照射実験をする場合に、照射時間を短くする必要があると考えられる。それに、短い照射時間にレーザーパルス数

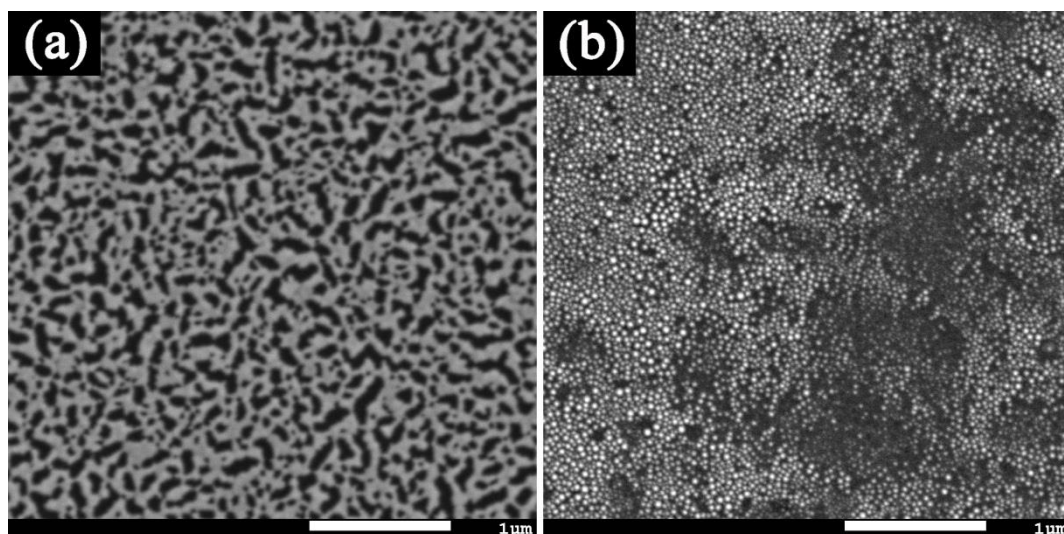


図 3.4 10 nm 金薄膜蒸着した試料照射後の表面 SEM 観察 (a) 1.9×10^{15} ions/cm² イオンのみ照射後、(b) 3000 パルスレーザー(10 パルス/秒)と 1.9×10^{15} ions/cm² イオン同時照射後

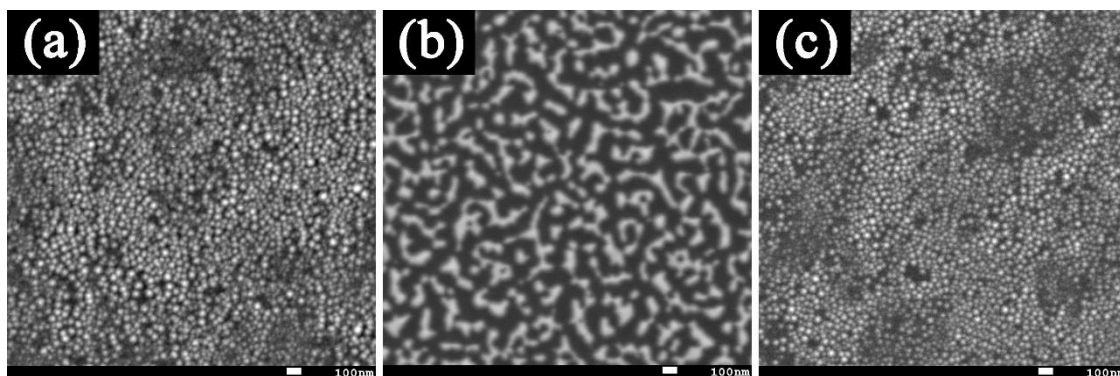


図 3.5 10 nm 金薄膜蒸着した試料照射後の表面 SEM 観察 (a) 6000 パルスレーザー(10 パルス/秒)照射後、(b) 3.8×10^{15} ions/cm² イオンのみ照射後、(c) 6000 パルスレーザー(10 パルス/秒)と 3.8×10^{15} ions/cm² イオン同時照射後

を増やすため、レーザー照射繰り返し周波数を 2 パルス/秒から 10 パルス/秒にした。図 3.4(a)-(b)にはそれぞれ、イオンのみ 300 秒(に相当する)照射後と同時照射後(3000 パルスレーザーとイオンに相当する)の SEM 像を示す。イオンのみ照射した後 SiO₂ 基板表面には、金薄膜には、ホールが形成して、一部基板

が露出した。同時照射した後 SiO_2 ガラス基板表面には、周期性なしの金ナノ粒子が形成した。更に、レーザーとイオンの照射量を二倍に増やした実験を行った。図 3.5(a)–(c)にはそれぞれ、10 パルス/秒で 600 秒レーザーのみ照射、600 秒 Ar^+ イオンのみ照射、600 秒(6000 パルスレーザーとイオンに相当する)同時照射した後の SEM 像を示す。

金薄膜は 20nm の場合には、繰り返し周波数 10 パルス/秒のナノ秒パルスレーザーと Ar^+ イオンを同時照射した試料は、周期性なしの金ナノ粒子が形成した。20nm より薄い金薄膜を蒸着した試料で同時照射実験を試した。薄い金薄膜を蒸着した試料の表面 SEM 像と断面 TEM 像を図 3.6 に示す。図 3.6(b) の結果から、金薄膜の厚さは 10 nm であることがわかった。

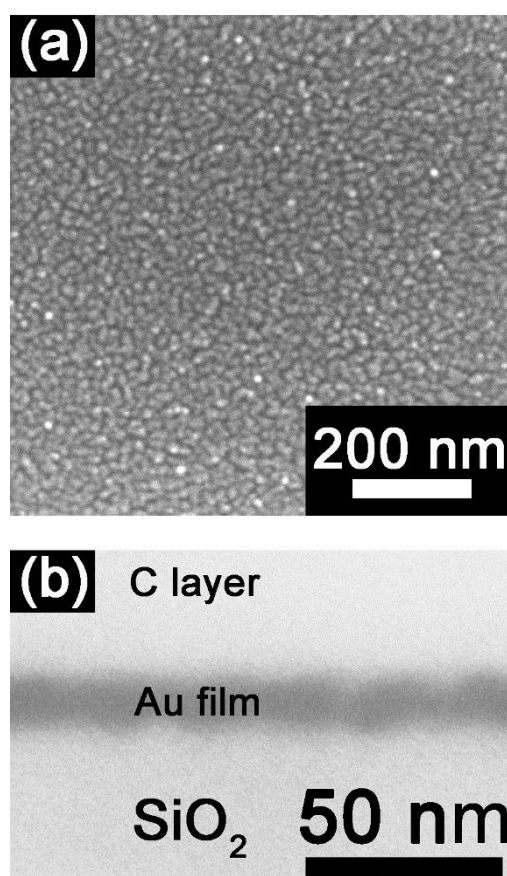


図 3.6 金薄膜を蒸着した試料の表面 (a)SEM 像と (b)断面 TEM 像^[1]

この試料を使用して、ナノ秒パルスレーザーのみ照射、イオンのみ照射と同時照射を別々に行った。照射した試料の情報は表 3. 1 に示している。試料 L-300、L-600、L-750 は、それぞれナノ秒レーザーのみ 300s、600s、750s 照射した(それぞれ 3000pulses、6000pulses、7500pulses に相当する)。試料 I-300、I-600、I-750 は、それぞれ Ar^+ イオンのみ 300s、600s、750s 照射した(それぞれ 1.9×10^{15} Ar ions/cm²、 3.8×10^{15} Ar ions/cm²、 4.7×10^{15} Ar ions/cm² に相当する)。試料

表 3.1 10 nm 金薄膜蒸着した SiO₂ ガラス基板試料を使用した照射実験の各照射条件を示す^[1]

Sample ID	Irradiation mode	Ion does	Laser pulses	Irradiation time
I-300	Ion irradiation	1.9×10^{15} ions/cm ²	—	300 s
I-600	Ion irradiation	3.8×10^{15} ions/cm ²	—	600 s
I-750	Ion irradiation	4.7×10^{15} ions/cm ²	—	750 s
L-300	Laser irradiation	—	3000 pulses	300 s
L-600	Laser irradiation	—	6000 pulses	600 s
L-750	Laser irradiation	—	7500 pulses	750 s
Co-300	Co-irradiation	1.9×10^{15} ions/cm ²	3000 pulses	300 s
Co-600	Co-irradiation	3.8×10^{15} ions/cm ²	6000 pulses	600 s
Co-750	Co-irradiation	4.7×10^{15} ions/cm ²	7500 pulses	750 s

co-300、co-600、co-750 は、それぞれ Ar^+ イオンおよびナノ秒レーザー300s、600s、750s 同時照射した。以下に、照射時間と試料の番号で試料を表す。

図 3.7(a)-(c) には、それぞれ試料 I-300、I-600、I-750 のイオンのみ照射した表面の SEM 像を示す。図 3.7(d)-(f) には、それぞれ試料 L-300、L-600、L-750 のナノ秒パルスレーザーのみ照射した表面の SEM 像を示す。図 3.7(g)-(i) には、それぞれ試料 co-300、co-600、co-750 の Ar^+ イオンおよびナノ秒パルスレーザーを同時照射した表面の SEM 像を示す。 E は、レーザーの電場ベクトル (E ベクトル) 方向を示す。また、図 3.7(a)-(i) から統計したナノ粒子の粒径の分布は、それぞれ図 3.8(a)-(i) に示している。この統計したナノ粒子の粒径の分布は extreme fitting (gumbel distribution) で一番フィティングできた。

Extreme fitting の結果から最頻値 μ と scale parameter θ は求めることができた。次の式を用いてナノ粒子粒径の平均値 $E(X)$ を計算できる。

$$E(X) = \mu + \gamma \theta \quad (3.1)$$

ここで $\gamma \approx 0.577$ は Euler' s constant である。計算したナノ粒子の平均粒径を図 3.8 に示す。照射した領域に形成したナノ粒子の大部分は小さい粒子なので、金ナノ粒子/ SiO_2 複合ナノ構造の光学特性が主に大部分の小さいナノ粒子に影響されていると考えられる。そこで、我々は extreme fitting で求めた平均粒径を用いて、粒子サイズと光学特性の相関性を検討する。

イオンのみ照射後の結果から、イオン照射により表面の金薄膜のナノ粒子化が誘起されることがわかった。このナノ粒子化のプロセスは、イオン照射誘起 dewetting であると考えられる [3]。また、イオンのみ照射の場合に照射時間は 300 s から 750 s まで、照射時間の増加に従って、ナノ粒子の平均粒径は小さくなった。この結果は、イオン照射によって、ナノ粒子化後も金原子がナノ粒子自身からスパッタされたためと考えられる [3]。

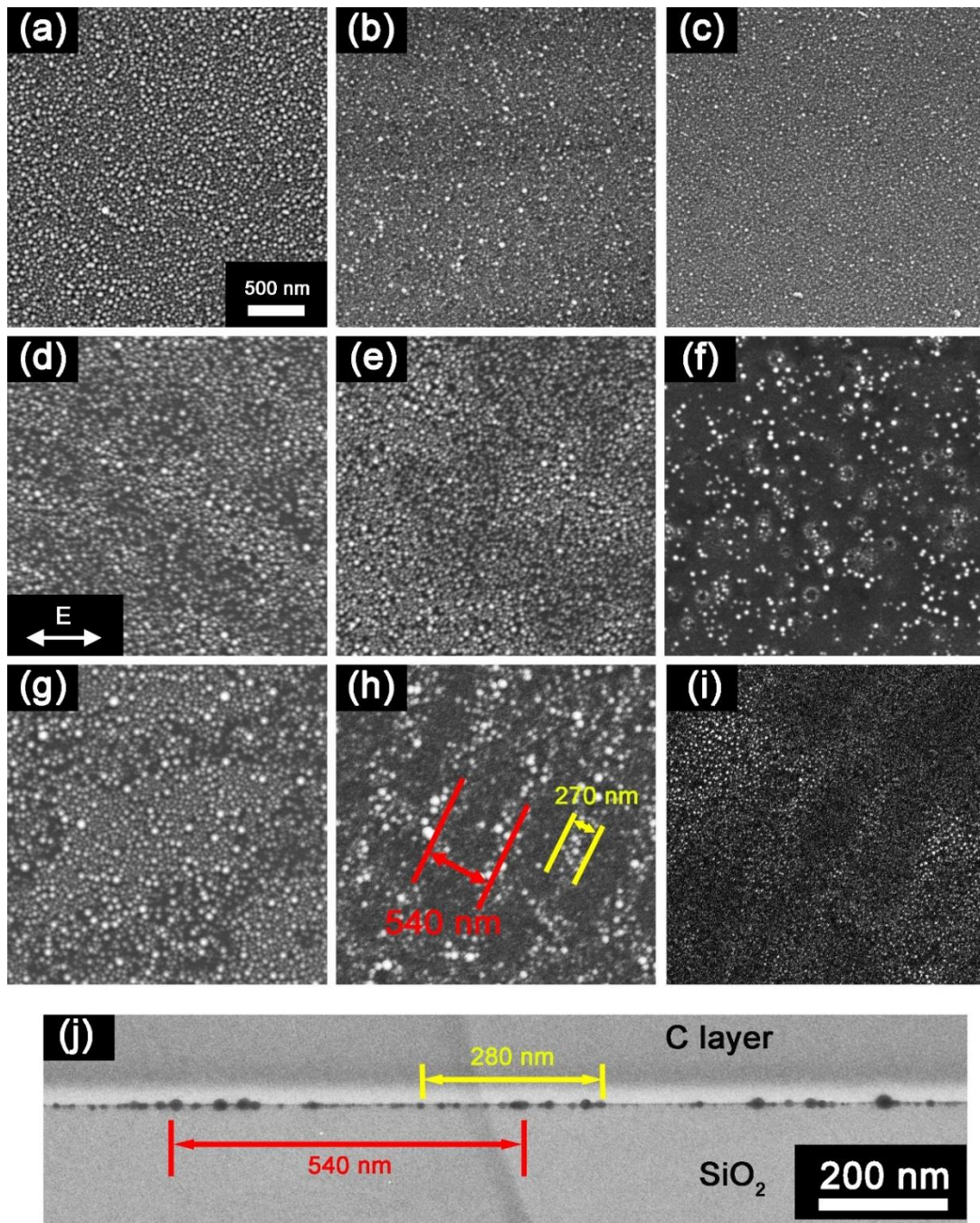


図 3.7 10 nm 金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板照射前後の表面 SEM と断面 TEM 像観察 (a)–(c) それぞれ照射時間 300 秒、600 秒と 750 秒イオンのみ照射後；(d)–(f) それぞれ照射時間 300 秒、600 秒と 750 秒レーザーのみ照射後；(g)–(i) それぞれ照射時間 300 秒、600 秒と 750 秒同時照射後；(j) 600 秒同時照射により LIPSS 形成した領域の断面 TEM 像^[1]

レーザーのみ照射の場合にも、基板表面にナノ粒子が形成した。このナノ粒子の形成機構はレーザー照射誘起 dewetting であると考えられる。また、レーザーのみ照射の場合に、レーザー照射時間の増加に従ってナノ粒子の平均粒径は大きくなった。本研究には、レーザーのみ照射した試料の表面には、周期的ナノ構造が形成してない。イオンおよびレーザー同時照射の場合に、試料 co-600 の表面のナノ粒子のサイズは、試料 co-300 より大きくなり、試料 co-750 の表面のナノ粒子のサイズは試料 co-600 より小さくなった。特に、試料 co-600 の表面には、周期的構造が形成した(図 3.7(h))。この LIPSS の周期的間隔は 540 nm ぐらいであり、使用したレーザーの波長に近似であることから、この周期的構造は LIPSS と考えられる。また、試料 co-600 の断面 TEM 像(図 3.7(j))の結果から、周期的構造が確認できる。周期的構造の幅は、270~280 nm ぐらいであり、ナノ粒子がこの領域に集まっている。

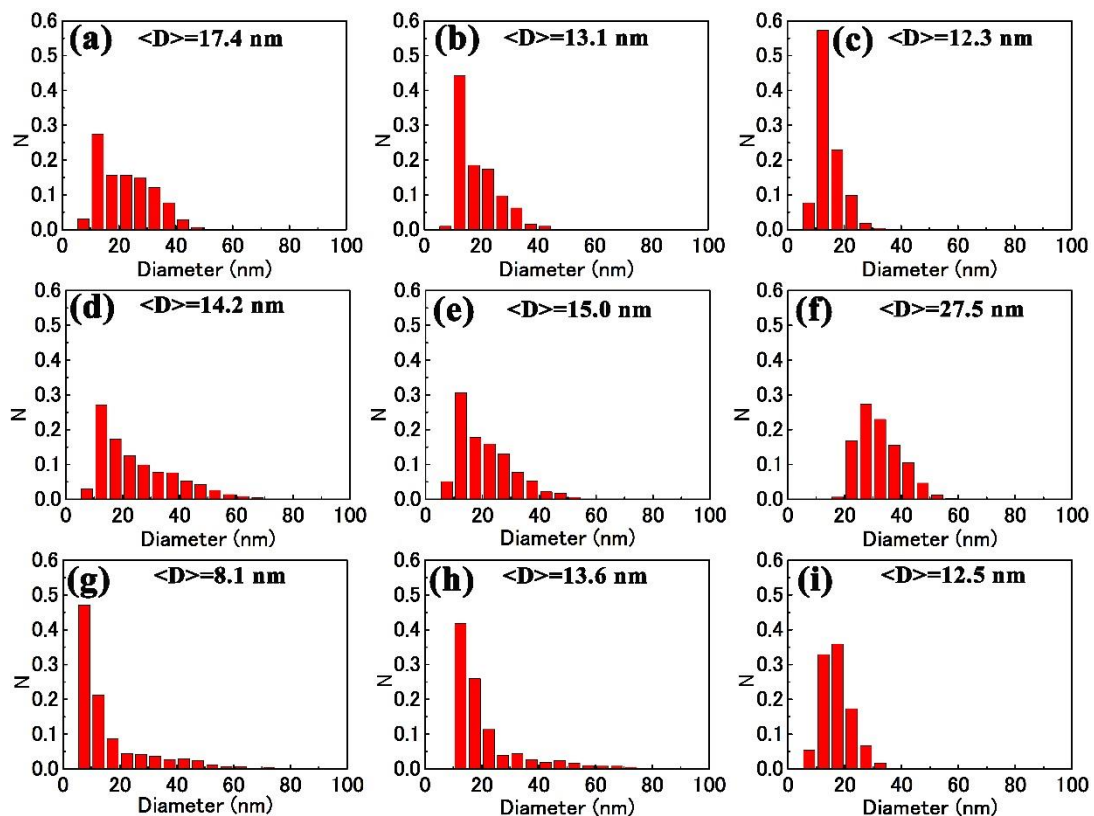


図 3.8 (a)-(i) それぞれ SEM 像図 3.7(a)-(i)から統計した粒径分布のヒストグラム^[1]

3.3.2 照射後の断面観察及びナノ粒子の微細構造

照射した試料の表面に形成したナノ粒子の微細構造を解析するために、FIB を用いて断面 TEM 観察用薄片試料を作製した。作製した薄片試料を FE-TEM を用いて観察した。

図 3.9(a)–(c) には、それぞれ試料 I-300、I-600、I-750 から加工した薄片の断面 FE-TEM 像を示す。図 3.9(d)–(f) には、それぞれ試料 co-300、co-600、co-750 から加工した薄片の断面 FE-TEM 像を示す。図 3.9(g)–(h) には、それぞれ試料 L-600、L-750 から加工した薄片の断面 FE-TEM 像を示す。断面観察の結果から、300 s 以上イオンのみ照射した試料の表面にナノ粒子の間に金薄膜がほぼなくなった。金薄膜の一部は、dewetting によって金ナノ粒子に形成した。他の部

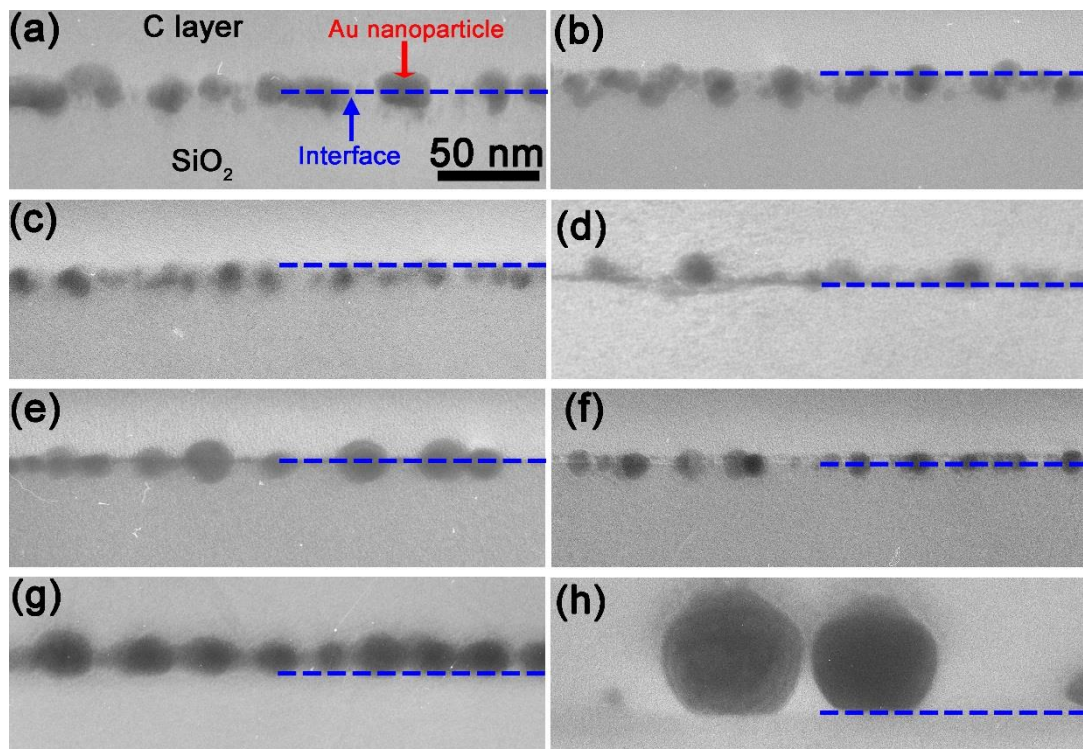


図 3.9 FIB を用いて加工した断面試料の断面 FE-TEM 観察 (a)–(c) それぞれイオンのみ照射後の試料 I-300、I-600 と I-750 の断面 TEM 像；(d)–(f) それぞれ同時照射後の試料 co-300、co-600 と co-750 の断面 TEM 像；(g)–(h) それぞれレーザーのみ照射後の試料 L-600 と L-750 の断面 TEM 像^[1]

分は、イオンによって基板表面からスパッタされた[3]。図 3.9(d) と (e) の結果から、同時照射した試料の表面に、ナノ粒子の間に薄い金薄膜が残っていることがわかった。

600 秒イオンのみ照射によって形成したナノ粒子は、ほぼ完全に基板に埋め込まれた。600 秒同時照射によって形成したナノ粒子は、半分ぐらいだけ基板に埋め込まれた。

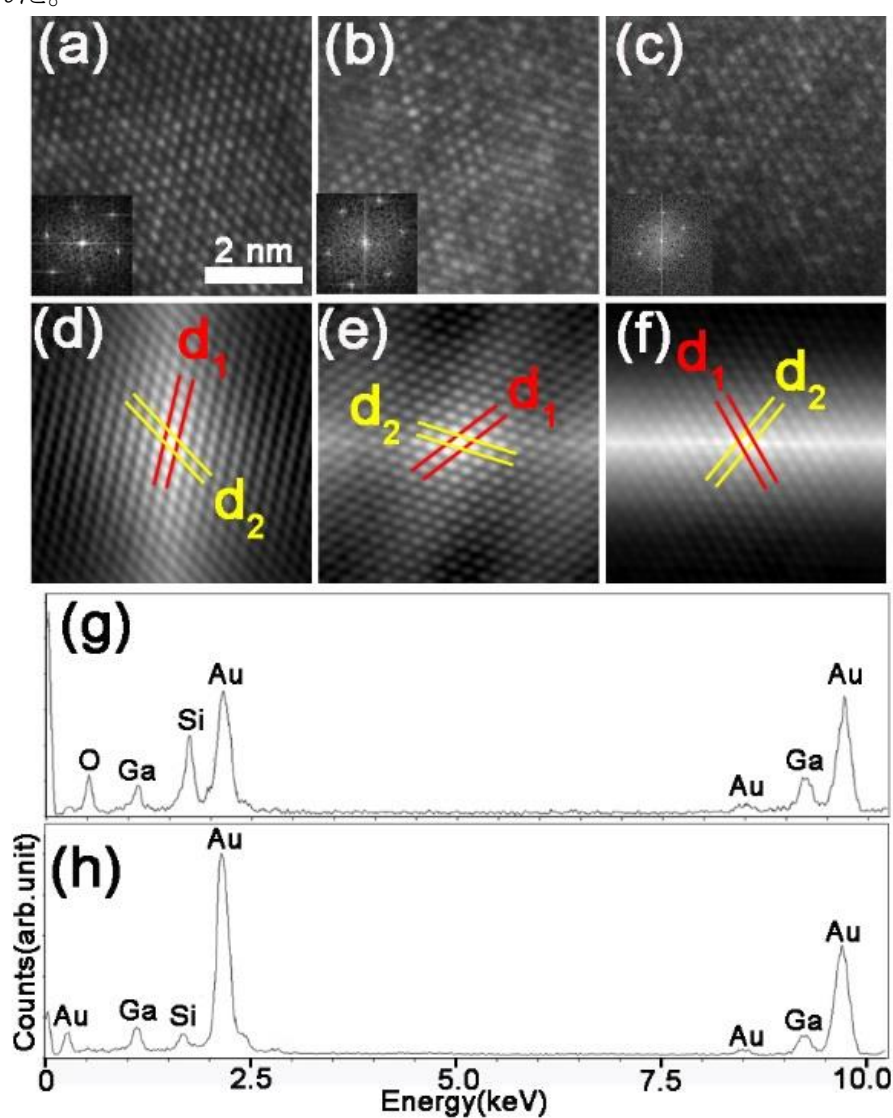


図 3.10 (a)–(c) それぞれ試料 I-300, co-300 と L-750 の高分解能 FE-TEM 像と FFT パターン；(d)–(e) (a)–(c)からの自己相関関数像；(g) (a)領域の EDS 分析スペクトル；(h) (c)領域の EDS 分析スペクトル^[1]

図 3.10(a)–(c)には、それぞれ試料 I-300、co-300、L-750 のナノ粒子の格子像を示す。この結果から、形成したナノ粒子は結晶であることが明らかになった。図 3.10(g)–(h)は、それぞれ図 3.10(a)–(b)の EDS 分析スペクトルであり、この EDS 分析の定量結果を表 3.2 に示している。この結果から、イオン照射した領域のナノ粒子部分の Si 元素濃度は高い。図 3.10(d)–(f)はそれぞれ図 3.10(a)–(c)の自己相関関数像である。この自己相関関数像から結晶の面間隔を測定して、その結果を表 3.3 に示している。試料 I-300 からの面間隔 d_1 、 d_2 は、それぞれ非平衡の金—シリコンの合金 Au_5Si [4] の {211} 面 ($d_{211}=0.275$ nm)、{220} 面 ($d_{220}=0.238$ nm) の面間隔と近似である。試料 co-300 からの面間隔 d_1 、 d_2 はそれぞれ合金 Au_5Si の {211} 面、{220} 面の面間隔と近似である。イオン照射した領域のナノ粒子は、金を主成分として Au-Si の合金と考えられる。試料 L-750 からの面間隔 d_1 、 d_2 は、金の単結晶 [5] の {111} 面の面間隔と近似である。試料 L-750 の基板表面に形成したナノ粒子は、金単結晶と考えられる。

表 3.2 図 3.10(g)–(h)から測定した EDS 分析の定量結果^[1]

Specimen ID	Au atomic concentration	Si atomic concentration	O atomic concentration
I-300	46.96%	21.50%	31.53%
L-750	77.77%	3.24%	18.98%

表 3.3 図 3.10(d)–(f)から測定した面間隔^[1]

Sample	d_1 / nm	d_2 / nm
I-300	0.276	0.235
co-300	0.277	0.238
L-750	0.236	0.235

3.3.3 形成したナノ粒子の光学特性

照射による形成したナノ粒子の光学特性を明らかにするために、照射した領域の可視光吸収スペクトルを測定した。図 3.11 (a) には、試料 I-300、I-600 と I-750 の照射した領域の吸収スペクトルを示す。図 3.11 (b) には、試料 L-300、L-600 と L-750 の照射した領域の吸収スペクトルを示す。図 3.11 (c) には、試料 co-300、co-600 と co-750 の照射した領域の吸収スペクトルを示す。照射した領域の吸収スペクトルには、明確な吸収ピークがある。この吸収ピークは、LSPR ピークである。LSPR ピークの波長は、図 3.11 (d) に示している。図 3.11 (d) の結果から、照射した領域の LSPR ピークの波長は、照射方法と照射量によってシフト

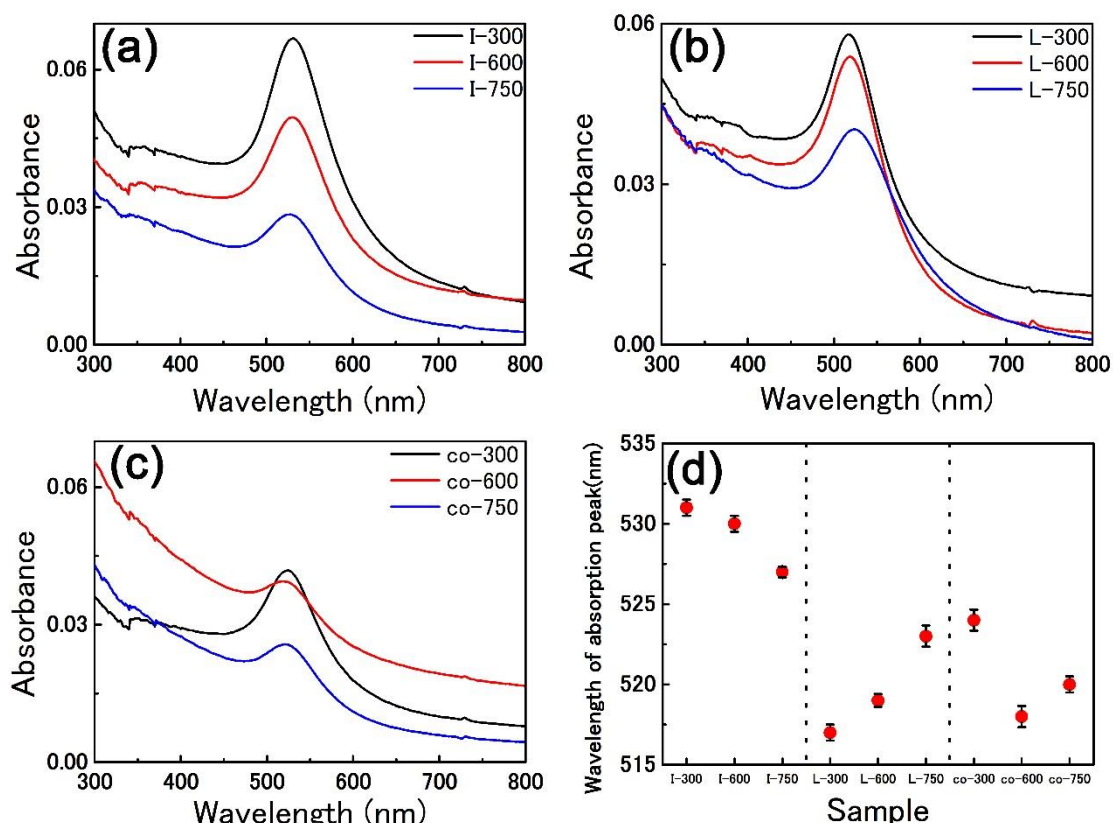


図 3.11 (a) 試料 I-300、I-600 と I-750 の照射した領域の可視光吸収スペクトル、(b) 試料 L-300、L-600 と L-750 の照射した領域の可視光吸収スペクトル、(b) 試料 co-300、co-600 と co-750 の照射した領域の可視光吸収スペクトル、(d) 可視光吸収スペクトル(a)-(c)から統計した吸収ピークの波長^[1]

することがわかった。

図 3.11(d) の LSPR ピークの波長を図 3.8 の平均粒径と比較する。イオンのみ照射した領域の LSPR ピークの波長は、平均粒径の減少に従って短くなった(ブルーシフト)。レーザーのみ照射した領域の LSPR ピークの波長は、平均粒径の増加に従って長くなった(レッドシフト)。同時照射した試料 co-600 の平均粒径は、試料 co-300 の平均粒径より大きくなったと同時にナノ粒子の半分ぐらいが基板に埋め込まれたが、LSPR ピークはブルーシフトした。

3.4 考察

LIPSS の形成は、入射光と散乱光の干渉効果によって形成することが知られている [6-9]。本研究では、形成したナノ粒子のサイズ小さいので、Mie 理論による単球粒子の散乱の計算から、レーザー光の電場ベクトルが地面と平行なので小角の前方散乱と後方散乱が支配的のため広角の散乱光の強度が弱いと考えられる [10]。そのため、入射光と散乱光の干渉によるエネルギー増強の効果が顕著ではないので、LIPSS が形成できないのではないかと考えられる。

イオンのみ照射の結果から、照射 300 s から 750 s までナノ粒子は小さくなった。レーザーのみ照射の結果から、300 s から 750 s 照射までナノ粒子は大きくなった。イオンおよびレーザーを組み合わせると同時照射の場合に、ナノ粒子はイオン照射により小さくなるプロセスとレーザー照射により大きくなるプロセスの競合プロセスであると予想される。300 s 同時照射した試料の表面に周期性がないナノ粒子が形成した(図 3.7(g))。600s まで同時照射をすると、ナノ粒子は入射光と散乱光の干渉増強領域に形成して、その大きさは大きくなった。干渉増強領域以外はスパッタによって、ナノ粒子はなくなった。そのため、600 s 同

時照射した試料 co-600 の表面に LIPSS が形成したと考えられる。750 s まで同時照射すると、同時照射の全領域においてナノ粒子は小さくなるプロセスの方が顕著であって、基板表面は図 3.7(i) に示している試料 co-750 のようになった。

ナノ秒パルスレーザー照射の場合に、金薄膜内の金原子はレーザー光のフォトンエネルギーを吸収して、金原子内部の電磁場が励起される。そのため、レーザー光に励起された金原子の温度が高くなった。その結果、レーザー照射している領域の金薄膜は熔融して、ナノ粒子が形成した。また、本研究に使用した SiO_2 ガラス基板は透明な基板なので、吸収したレーザー光が少ない。それで、基板に対して、ナノ秒パルスレーザー照射の影響が小さいと考えられる。

イオン照射によって固体ガラス基板に欠陥が生成した。イオン照射が続くと、基板の内部に大量の欠陥が形成して、この照射領域に固体基板の表面は viscous substrate になった [11-12]。金ナノ粒子は viscous substrate にだんだん埋め込まれた (burrowing)。 Ar^+ イオン照射の場合に、金薄膜内の金原子は Ar^+ イオンと衝突して運動エネルギーが伝えられた。大量の Ar^+ イオン照射している領域の金薄膜の温度は高くなって、dewetting プロセスを誘起させた。一部の金原子の運動エネルギーは高く、金薄膜から真空中に弾き出された。これはスパッタ効果ということが知られている。 Ar^+ イオン照射が続いて、基板の表面に残った金薄膜は、だんだん少なくなったと考えられる [3]。

SRIM 2011 ソフトでシミュレーションして、100keV の Ar^+ イオンは大部分が金薄膜を透過して、 SiO_2 ガラス基板に侵入することができる。 Ar^+ イオン照射の場合に、基板の影響はあると考えられる。また、10 nm の金薄膜を蒸着した SiO_2 ガラス基板の表面に 100keV の Ar^+ イオンを照射することをシミュレーションする。金薄膜側に試料表面と垂直の方向に入射する場合に、スパッタされた金原子は

7.19 atoms/ion である。一方、金薄膜側に試料表面と 40° の方向に入射する場合に、スパッタされた金原子は 14.50 atoms/ion である。Ar⁺イオン照射によって一部の Si 原子は SiO₂ ガラス基板から弾き出されて表面の金と混合して Au-Si 合金になったと考えられる。

同じ誘電体内のナノ粒子に対して LSPR ピークの波長は粒径の増加に従って長波長になり（レッドシフト）、粒径の減少に従って短波長になる（ブルーシフト）ことが知られている [13]。試料 L-300、L-600 と L-750 の平均粒径は、試料 I-750 の平均粒径より大きい、LSPR ピークの波長が短い。Haes ら [14] の研究結果から、金属ナノ粒子/誘電体システムに対して、LSPR ピークの波長はナノ粒子と各誘電体の相対接触面積によって決めた加重平均比誘電率に相関性があると考えられている。本研究では、吸収スペクトルは大気中で測定した。大気の比誘電率は 1.0 であり、使用したガラス基板の比誘電率は 3.9 である。ナノ粒子が基板に埋め込まれた誘電体の加重平均誘電率は高くなって、LSPR ピークはレッドシフトした。

W. Rechberger ら [15] の研究結果から、入射光の偏光方向と表面周期的ナノ構造は LSPR ピークに影響がある。入射光の偏光方向は、周期的ナノ構造と平行の場合に、入射光により LSPR が誘起された周期的ナノ構造間の斥力電場が、間隔がないナノ構造より弱くなって、LSPR ピークがレッドシフトする。入射光の偏光方向は周期的ナノ構造と垂直の場合に、入射光により LSPR が誘起された周期的ナノ構造間の斥力電場が、間隔がないナノ構造より強くなって、LSPR ピークがブルーシフトする。

本研究に使用した吸収スペクトル測定装置 JASCO V-630 は、測定用の入射光の偏光を制御できない。そのため、本研究で測定した可視光吸収スペクトルについて、偏光の影響を判定することができない。ただし、試料 co-600 の LSPR ピー

クの波長は試料 co-300 より短くなった結果から、試料 co-600 に制御した周期的ナノ構造間に、入射光により励起された斥力電場が強くなったと考えられる。

3.5 まとめ

本研究では、短パルスレーザー照射が有する周期的構造構築という特徴とイオン照射が有するナノ粒子を均一に表面に分散するという特徴を組み合わせ、ナノ粒子を表面に周期的に配列させ新たな光学的特性を付与することを目的に、短パルスレーザーとイオンを Au/SiO₂ ガラス基板表面に同時照射し、パルスレーザーのみ照射、イオンのみ照射と共に、SEM、分光光度計、TEM および EDS 分析によって微細構造と吸光特性の相関を評価した結果、以下の結論を得た。

- ・300 秒から 750 秒までイオンのみ照射した場合、金薄膜はイオン照射誘起された dewetting が生じて周期性のないナノ粒子が SiO₂ ガラス基板の表面に形成した。

- ・300 秒までイオン照射後、SiO₂ ガラス基板の表面は Ar⁺イオン照射によって欠陥が多量に導入され、粘性基板(viscous substrate)になった。基板表面の金ナノ粒子がこの viscous substrate に埋め込まれた。また、イオン照射した場合、SiO₂ ガラス基板表面の Si 原子は、Ar⁺イオン照射によって基板の表面から弾き出されて、基板表面の金と混合して Au-Si 合金になったと考えられる。

- ・イオンおよびナノ秒パルスレーザー同時照射した場合、イオン照射によってナノ粒子が小さくなるプロセスとレーザー照射によってナノ粒子が大きくなるプロセスの競合プロセスと考えられる。300 秒から 600 秒まで同時照射するとき、レーザーの入射光と散乱光の干渉増強領域にレーザー強度が強いのでナノ粒子が大きくなるプロセスであり、干渉増強領域以外ではレーザー強度が弱いのでナ

ノ粒子が小さくなるプロセスである。そのため、600 秒まで同時照射した領域に LIPSS が形成したと考えられる。

・ナノ粒子が形成した領域の可視光吸収スペクトルを測定して、この領域の可視光吸収スペクトルに吸収ピークがあることを明らかにした。この吸収ピークは、LSPR ピークである。LSPR ピークは、粒子サイズの増加に従ってレッドシフトになり、粒子のサイズの減少に従ってブルーシフトになった。ナノ粒子が基板に埋め込まれたら、周囲の誘電体の加重比誘電率が高くなるに従って、LSPR ピークはレッドシフトになった。また、LIPSS が形成した領域の LSPR ピークはブルーシフトになった。

我々は、イオンのみ照射、ナノ秒パルスレーザーのみ照射、イオンおよびナノ秒パルスレーザー同時照射によって形成したナノ粒子の分布、形態と平均粒径および吸収スペクトルのピーク波長を比較検討した。異なる照射方法と照射量によってナノ粒子の平均粒径サイズと基板に埋め込まれる深さと表面における周期性発現の制御条件を検討した。また、制御したナノ粒子の特別な LSPR 特性を検討した。以上の結果から、新たな光学デバイスを開発することがこの方法により期待できる。

第四章 その場観察による量子ビーム照射誘起ナノ構造化機構解明

4.1 はじめに

第二章および第三章では、金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板の金薄膜側にナノ秒パルスレーザーおよび Ar^+ イオンなど量子ビームを単独ビームのみ照射あるいはナノ秒パルスレーザーと Ar^+ イオンを組み合わせることで同時照射によって金ナノ粒子を作製した。特に、同時照射する場合には、周期的表面ナノ構造の形成を促進することができることを見出した。ただし、今までの実験結果は全部照射終了後観察した。金ナノ粒子の形成機構と LIPSS の機構はまだ解明することができなかった。

現在、その場観察の手法を用いて物質の微細組織や構造解析実験を行っている [1-9]。その場観察によるナノ構造形成の完全な過程を直接的に観察して、ナノ構造の形成機構の解明が進むと期待ができる。そこで、二つの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 (MBQ-HVEM) を開発した。この複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いて、ナノ秒パルスレーザーのみ照射、イオンビームのみ照射、二つイオンビーム同時照射、ナノ秒パルスレーザーとイオンを組み合わせることで同時照射などのその場観察実験を行うことができる。

本研究では、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りナノ秒パルスレーザーのみ照射、 Ar^+ イオンのみ照射、ナノ秒パルスレーザーと Ar^+ イオンを組み合わせることで同時照射下における金薄膜のナノ粒子化と照射量の増加による金ナノ粒子のサイズと形態の変化および離散集合の過程を解析し、周期性のない分散した金ナノ粒子がどのようにして周期性のある状態になるかその機構を解明することを目的とした。

4.2 Laser-HVEM によるレーザー照射誘起 dewetting のその場観察

4.2.1 実験方法

本研究において大気中照射実験用の試料(ex-situ 試料)は、両面鏡面研磨した SiO₂ ガラス基板(信越化学工業株式会社製、O-H 濃度 : 501ppm、直径 : 10 mm、厚さ : 1 mm)を用いた。その場観察用の試料(in-situ 試料)は、同じ SiO₂ ガラス基板を切断後、片面を機械研磨して 0.03mm まで薄くし、レーザー照射する面の裏面から 5°の角度の Ar⁺(エネルギー : 5keV)でイオン研磨(Precision Ion Polishing System: PIPS)して作製した。Ex-situ 試料と in-situ 試料(イオン研磨していない鏡面側のみ)は、同時にそれぞれ室温で約 15 nm と 20 nm の金薄膜を同じバッチで真空蒸着した。

本研究では、図 4.1 に示したように波長 532 nm の直線偏光の Nd-YAG ナノ秒パルスレーザー(Inlite II, Continuum Co., Ltd、レーザーパルス幅 : 5 から 7 ns)を H-1300 超高压電子顕微鏡(H-1300, Hitachi co., Ltd 最大加速電圧 : 1300 kV, 本研究では 1000 kV の加速電圧で使用した)に導入して、その場観察実験を実施した。レーザービームは 60°の角度、2 パルス/秒の繰り返し周波数で TEM 試料上面の金薄膜を照射する。レーザー照射中は、Laser-HVEM に附属したテレビカメラを用いて 30 フレーム/秒のフレームレートで金薄膜とナノ粒子の挙動を録画した。レーザー照射のタイミングと画像の同期は、ナノ秒パルスレーザー照射開始後、金薄膜が初めて変化があったフレームを 1 パルス目照射直後とした。それから、15 フレーム毎に、毎パルス照射後のイメージを取り出して解析した。

照射後の試料は、FE-TEM と汎用 TEM を用いて表面観察を行った。

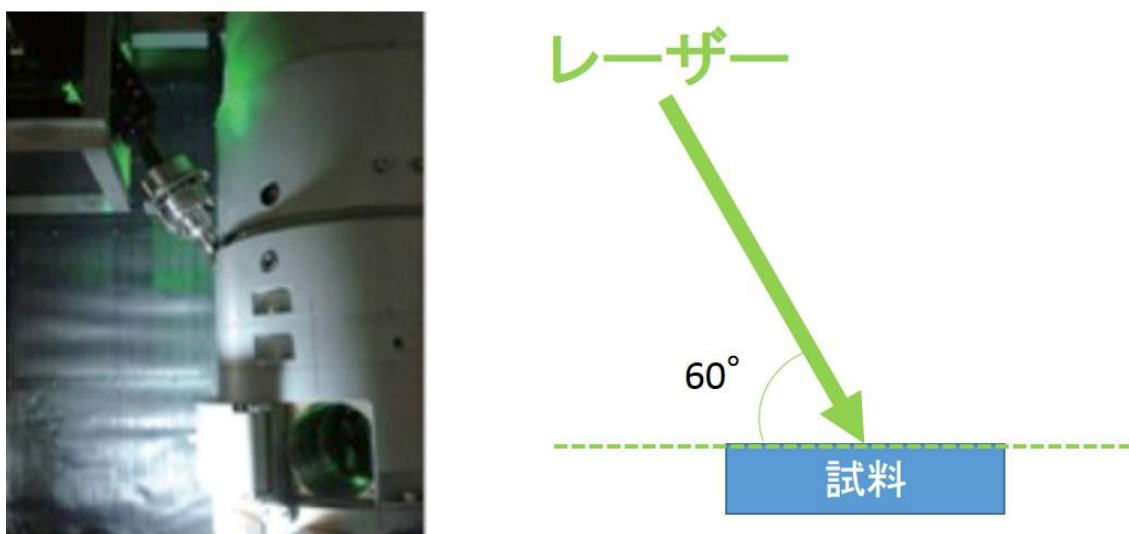


図 4.1 Laser-HVEM の写真とレーザー経路の概略図

4.2.2 実験結果および考察

Laser-HVEMを用いてレーザー照射誘起 dewetting のその場観察実験を行った。[図 4.2](#) には、Laser-HVEM にて 20 nm の金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板に 28 mJ/cm^2 レーザー照射によって、金薄膜の dewetting プロセスを示す。1 パルス照射した後、金薄膜には小さいホールが形成し、黒い球状の粒子が形成した。レーザー照射パルス数を増やするとホールが拡大して、基板露出面積が大きくなった。また、金薄膜にもっと多くのホールが形成して、ホールの数密度が増加した。金薄膜にホールの数密度の増加およびホール面積の増加と共に、基板露出率が大きくなった。15 パルス照射した後、金薄膜がほとんど網目状になった。更に、照射パルス数を増加して、網目状の金は収縮して金の粒子が形成した。

915 パルス照射した後、形成した金の粒子には、球形の粒子以外に[図 4.2](#) に示

した黄色円形中の五角形の粒子も存在した。この五角形の粒子は照射パルスの増加に従って、一部が球形になった。

このその場観察の結果から、レーザー照射パルス数の増加に従って、ホールが拡大して、基板露出面積が増加した。その場観察の視野内基板露出率と照射パルス数の依存性は図 4.3 に示している。基板露出率 σ は簡易的に (4.1) 式で表される。

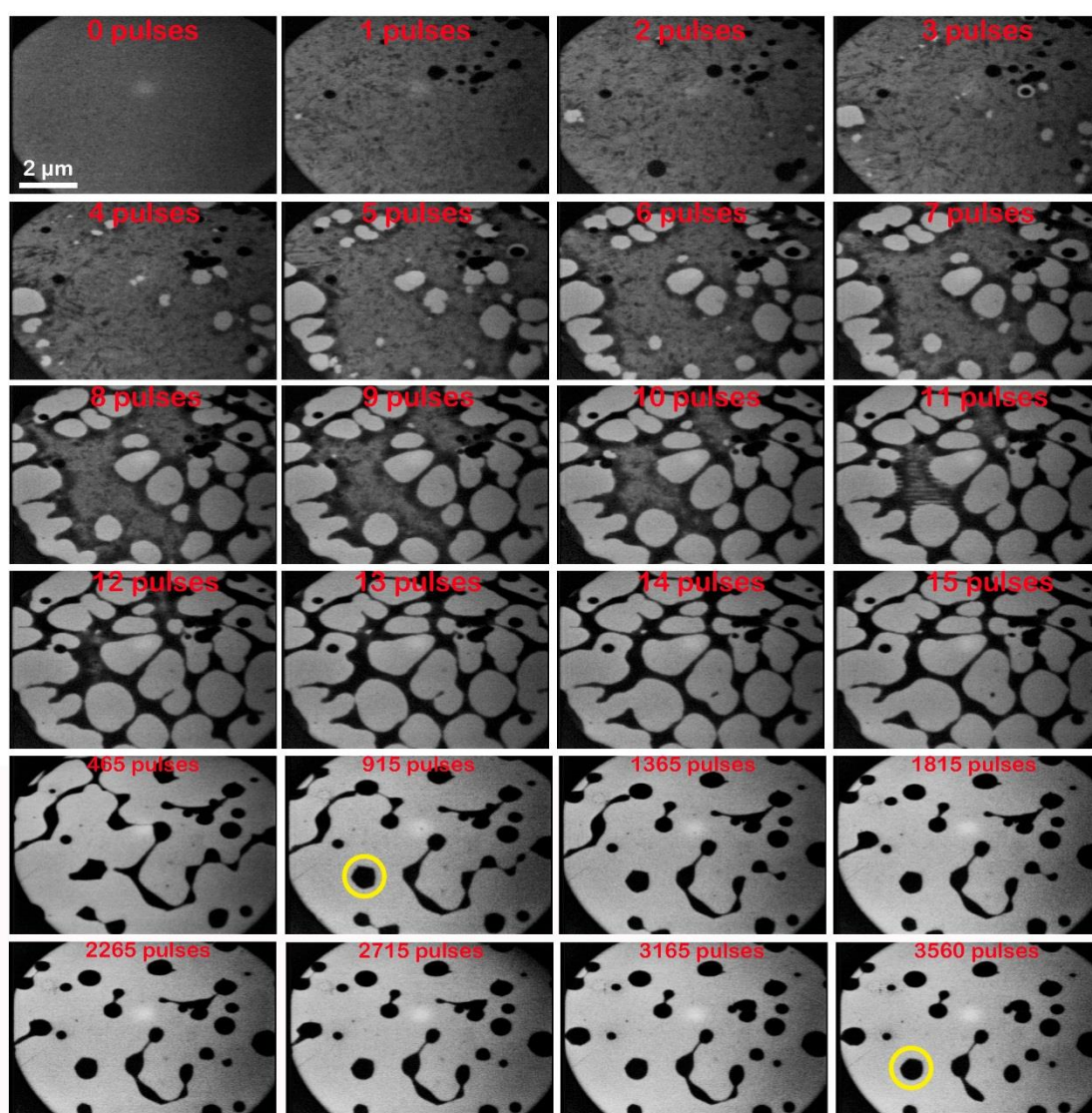


図 4.2 Laser-HVEM によるその場観察 20 nm 金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板にナノ秒パルスレーザー照射(レーザーエネルギー 28 mJ/cm^2) 結果

$$\sigma = \frac{S_{hole}}{S_0} \quad (4.1)$$

ここでは、 S_{hole} はその場観察視野内ホール面積の総和であり、 S_0 はその場観察視野内の全面積である。

以上のその場観察実験結果から、レーザー照射による金薄膜におけるホールの形成、拡大プロセスを観察し、更に照射パルス数を増やして、網目状から金の粒子になったプロセスを観察した。

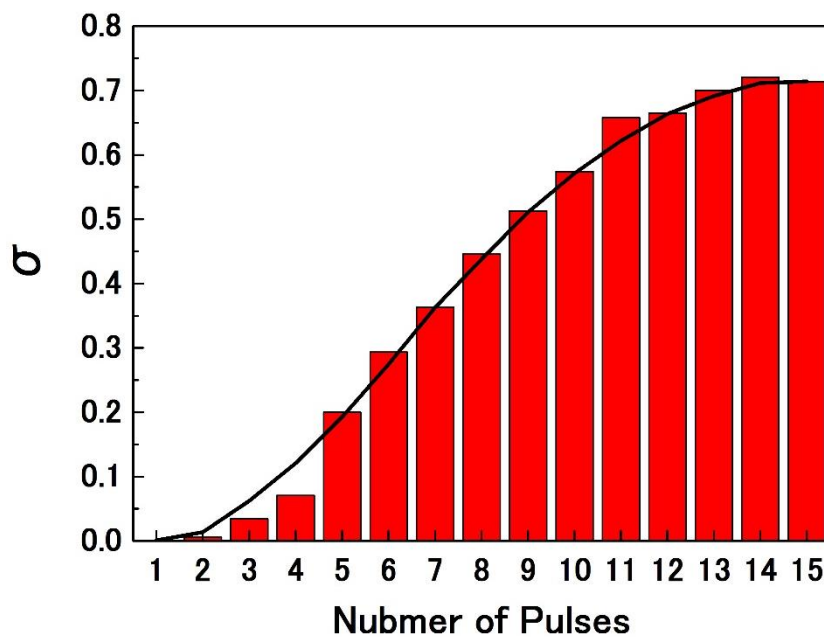


図 4.3 その場観察視野内基板露出率とレーザー照射パルス数の依存性

以上の結果に基づいて、レーザー照射によりホールの形成と拡大すると金薄膜上の現象を解明するため、金薄膜を 15 nm と薄くすると共に、HVEM の観察倍率を上げて、その場観察実験を行った。図 4.4 には、Laser-HVEM にて 15 nm の金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板に 28 mJ/cm^2 レーザー照射によって、金薄膜の dewetting プロセスを示す。ただし、このその場観察実験の場合、1 パルス照射

した後、最初の観察領域の試料はレーザー照射によって壊れてしまったので、レーザー照射を一時中止して、近傍の領域に移動して照射実験を続けた。

図 4.4 に示すように、70 パルス照射した後、金薄膜にはホールが形成し、金薄膜表面上に金ナノ粒子が形成した。更に、レーザー照射パルス数を増やして青色矢印で示した領域にホールが拡大すると共に、小さい金ナノ粒子が移動しながら合体して大きい金ナノ粒子に成長した。128 パルスから 132 パルスレーザー照射まで、小さい金ナノ粒子が合体する過程を観察した。レーザー照射パルス数をもっと増やして、小さい金ナノ粒子の移動しながら合体する過程が続いて、大きい金ナノ粒子数が増加した。最終的に 2400 パルス照射した後の FE-TEM 像は図 4.5(a) に示している。このその場観察領域には、周期性のない金ナノ粒子が形成したことがわかった。また、その場観察領域以外の領域を観察して、形成した金ナノ粒子の分散状態を検討した。図 4.7(b) には、その場観察領域以外の領

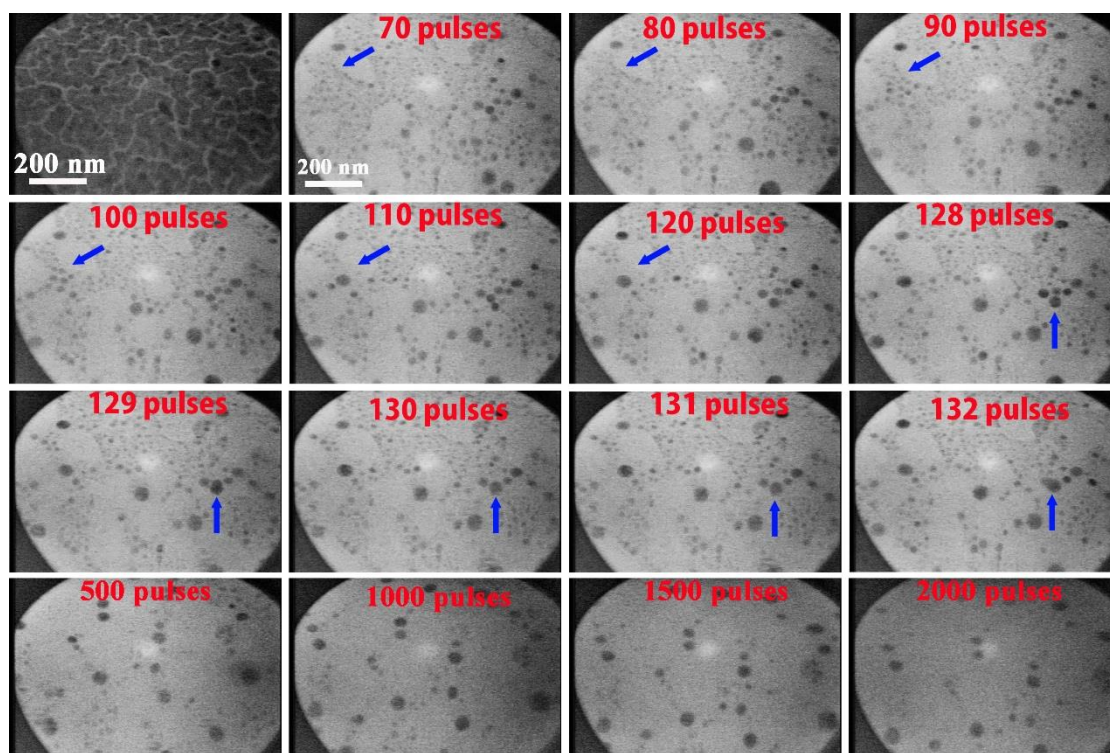


図 4.4 Laser-HVEM によるその場観察 15 nm 金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板にナノ秒パルスレーザー照射(レーザーエネルギー 28 mJ/cm^2) 結果

域の汎用 TEM 像を示す。この領域の金ナノ粒子の分布も周期性がないことがわかった。ただし、若干金ナノ粒子の分布は線状に配列することが観察できた。

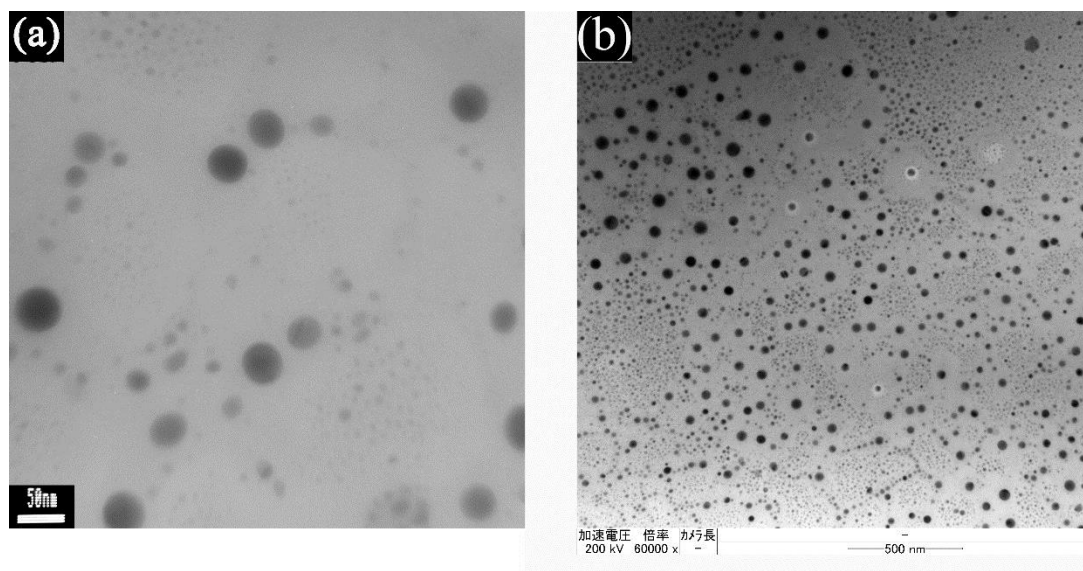


図 4.5 Laser-HVEM によるその場観察 15 nm 金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板にナノ秒パルスレーザー照射(レーザーエネルギー $28 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) 結果 (a) 2400 パルス照射後(その場観察領域)の FE-TEM 像 ; (b) 2400 パルス照射後(その場観察以外の領域)の FX-TEM 像

4.3 複合量子ビーム超高压電子顕微鏡によるレーザー照射誘起 dewetting その場観察実験

4.3.1 実験方法

本研究では、図 4.6 に示したレーザー光学系を用いて、波長 532 nm 直線偏光の Nd-YAG ナノ秒パルスレーザー(Inlite II, Continuum Co., Ltd、レーザーパルス幅 : 5 から 7 ns)をマルチ量子ビーム超高压電子顕微鏡に導入して、その場観察実験を実施した。レーザービームは 44° の角度、2 パルス/秒の繰り返し周波数で TEM 試料上面の金薄膜を照射する。レーザー照射中はマルチ量子ビーム超高压電子顕微鏡内に附属した CCD カメラを用いて 10 フレーム/秒のフレームレ

ートで金薄膜とナノ粒子の挙動を録画した。レーザー照射のタイミングと画像の同期は、ナノ秒パルスレーザー照射開始後、金薄膜が初めて変化があったフレームを1パルス目照射直後とした。それから、5フレーム毎に、レーザーが照射された直後になるので、毎回フレーム番号に5をプラスして毎パルス照射後のイメージを取り出して解析した。

複合量子ビーム超高压電子顕微鏡への光路長が同等のレーザー光学系の試し打ちステーションを用いて大気中にナノ秒パルスレーザーのエネルギーを測定するとともに金薄膜と垂直にナノ秒パルスレーザー照射実験を行って、作製した金ナノ粒子の三次元情報をFE-TEMとFE-SEMで観察した。レーザーのエネルギー密度は $50 \text{ mJ/cm}^2/\text{パルス}$ であった。

大気中に照射後の試料は分光光度計(JASCO Spectrophotometer V-630)を用いて、照射した領域のみ測定するため直径 $100 \mu\text{m}$ の円状スリットを使用して

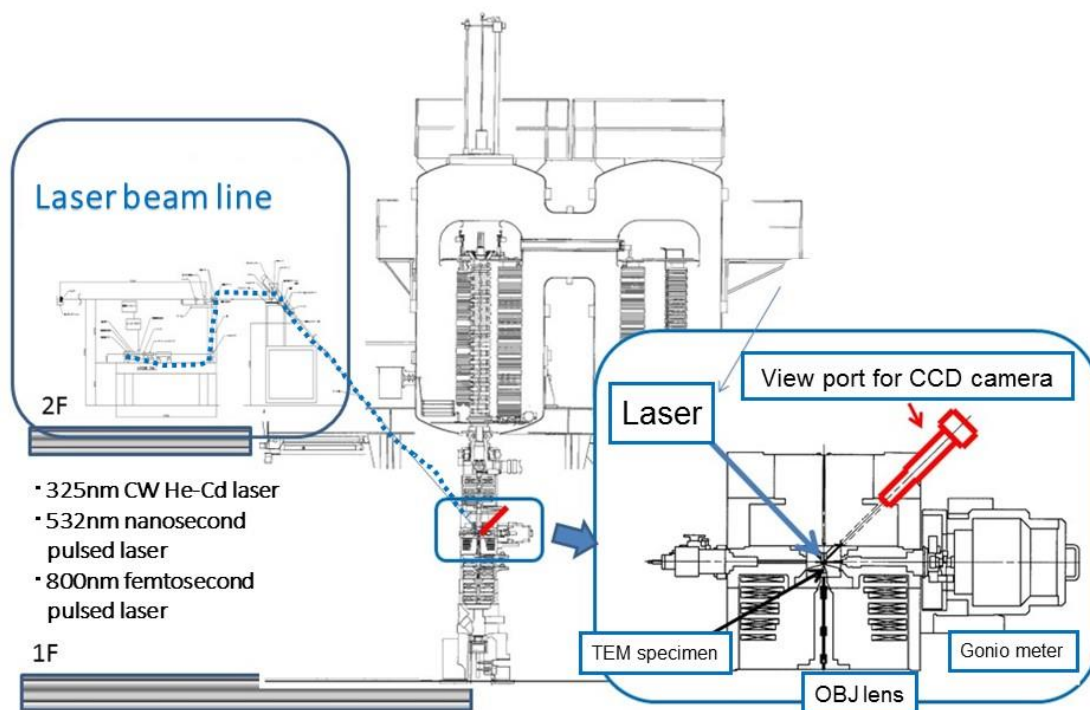


図 4.6 複合量子ビーム超高压電子顕微鏡の概略図

吸光度測定を行い、吸光度のピーク波長を評価した。FE-SEM（JEOL JSM-7001FA）で試料表面の観察を行った。断面観察用に集束イオンビーム（加工装置 Focused ion beam. FIB: JEM-9320FIB）を利用して薄膜試料を作製し、TEM（JEM-2000FX, 汎用 TEM）で断面観察を行った。また、試料の元素濃度を球面収差補正電子顕微鏡（Titan G2 60-300, Cs-TEM）に付属する STEM/EDS（Energy-dispersive x-ray spectroscope）を用いて評価した。

画像処理は以下の方法で行った。

Adobe Photoshop CS6 ソフトを使用して、TEM 像を二値化した。二値化した TEM 像において、白色領域は SiO_2 ガラス基板であり、黒色領域は金ナノ粒子である。この黒いナノ粒子を異なる照射パルス数によって、それぞれ、金ナノ粒子を赤色と青色にして区別した。重ねる時判別できるように、目視による TEM 視野内のドリフトは、顕著でなかったことから、連続したその場観察視野内でほぼ変化していないナノ粒子を基準としてナノ粒子の位置をあわせた。この画像処理した TEM 像を使用して、ナノ粒子の離散集合とサイズの変化を考察する。

4.3.2 実験結果

図 4.7(a) には、ex-situ 試料の表面 SEM 像を示す。本研究に SiO_2 ガラス基板上に蒸着した金薄膜の表面は、数十から数百ナノメートルのパーコレーション組織がある。FIB を用いて ex-situ 試料から断面観察用試料を加工して、汎用 TEM で断面観察を行った(図 4.7(b))。断面観察結果から、蒸着した金薄膜は連続であり、厚さは約 15nm ぐらいである。また、視野の金薄膜にほかの領域より薄い部分があつて、この薄い部分が SEM 像に観察できたパーコレーション組織の網状のくぼみと考えられる。図 4.7(c) には、in-situ 試料の表面 FX-TEM 像と制限視野電子回折パターンを示す。In-situ 試料の SiO_2 ガラス基板表面上の金薄膜も ex-situ 試料と同じパーコレーション組織である。また、回折パターンの結果から、この金薄膜は多結晶であることがわかった。

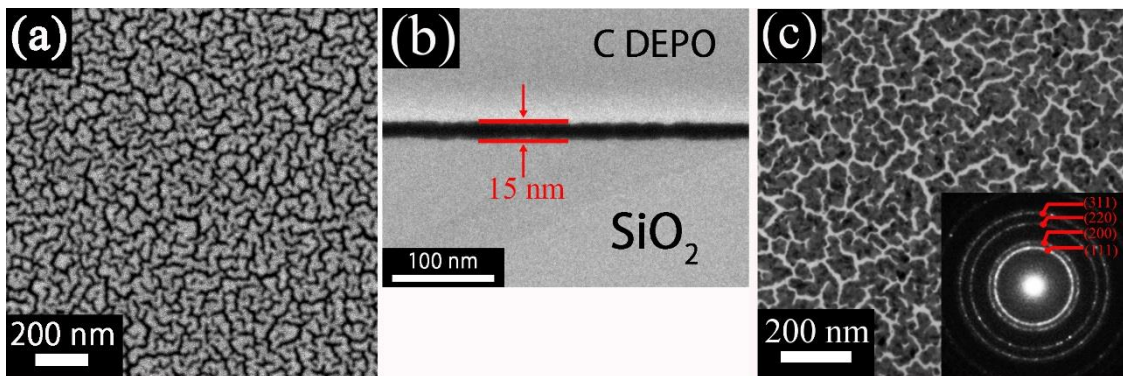


図 4.7 ex-situ 試料の(a)表面 SEM 像と(b)断面 TEM 像 ; (c) in-situ 試料の表面 TEM 像と制限視野電子回折パターン

図 4.8 は、複合量子ビーム超高压電子顕微鏡によるその場観察実験において録画した in-situ 試料にナノ秒パルスレーザー照射前と 600 パルス照射までのビデオから抽出したイメージである (ビデオは supplementary movie M1 に示している)。最初の 1 パルス照射直後、金薄膜はすぐ数十から数百ナノメートルの金ナノ粒子に変化

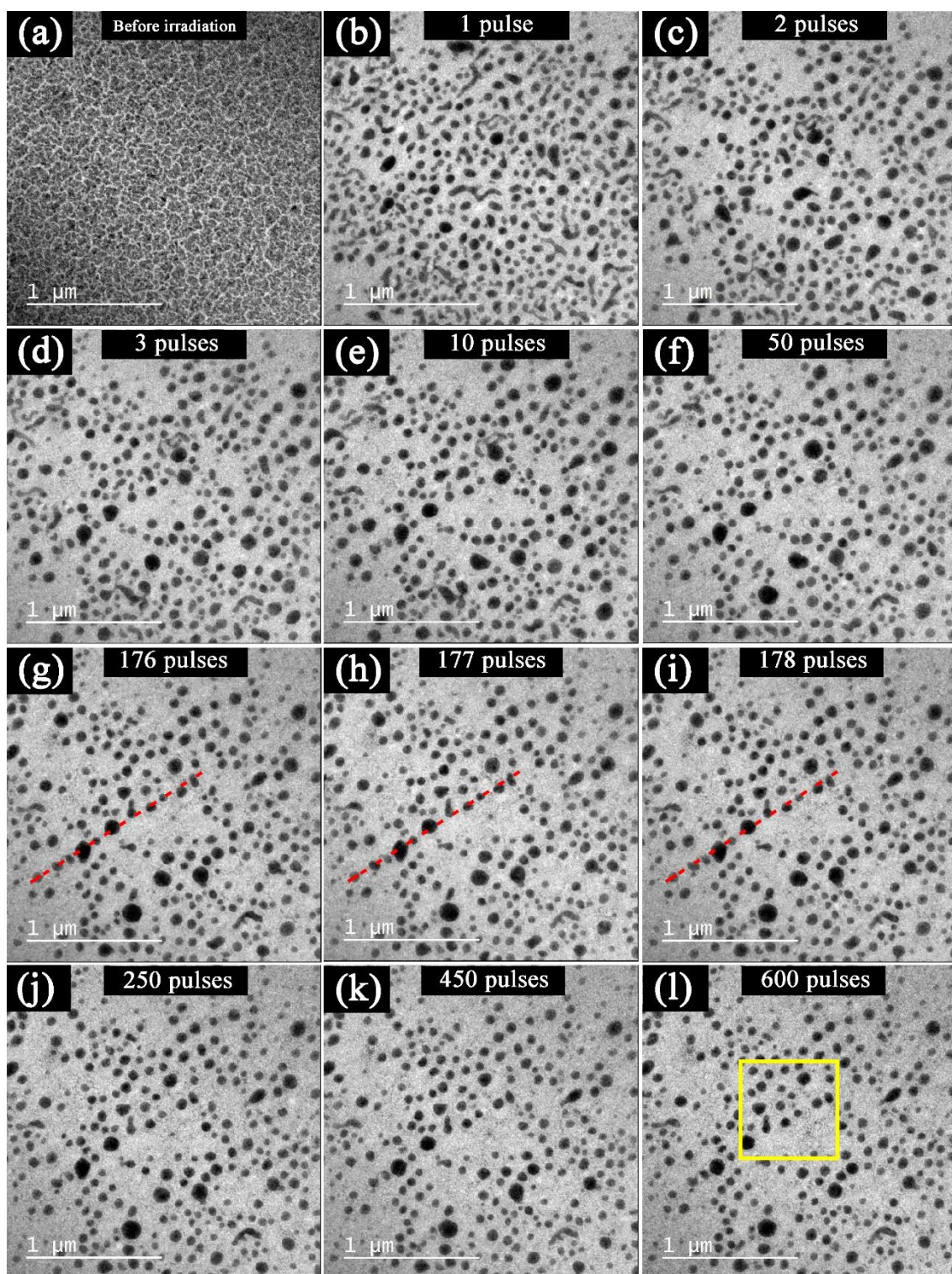


図 4.8 複合量子ビーム超高压電子顕微鏡によるその場観察 15 nm 金薄膜蒸着した SiO_2 ガラス基板にナノ秒パルスレーザー照射(レーザーエネルギー50

した(図 4.8(b))。更に、ナノ秒パルスレーザーを照射すると、移動しながら合体することを観察した。一方、一部の金ナノ粒子は視野から見えなくなることがある（これから、見えなくなった金ナノ粒子と言う）。176 パルスから 178 パルスまで照射すると、金ナノ粒子は移動して、線状に並んだ様子を示した(図 4.8(g)-(i)に示している赤線)。図 4.9 は、照射終了後複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡で観察した、図 4.8(1)の中の黄色い正方形領域の拡大像であり、大きいナノ粒子周囲にビデオから抽出したイメージ(図 4.8(1))には見えないナノ粒子が視野に分布していることが明らかになった。

ビデオから抽出したイメージの視野に見えない小さいナノ粒子があることが明らかになったが、ナノ秒パルスレーザー照射に従って、ナノ粒子のサイズと形態の変化がビデオ視野中に観察できるナノ粒子だけで解析した。統計した

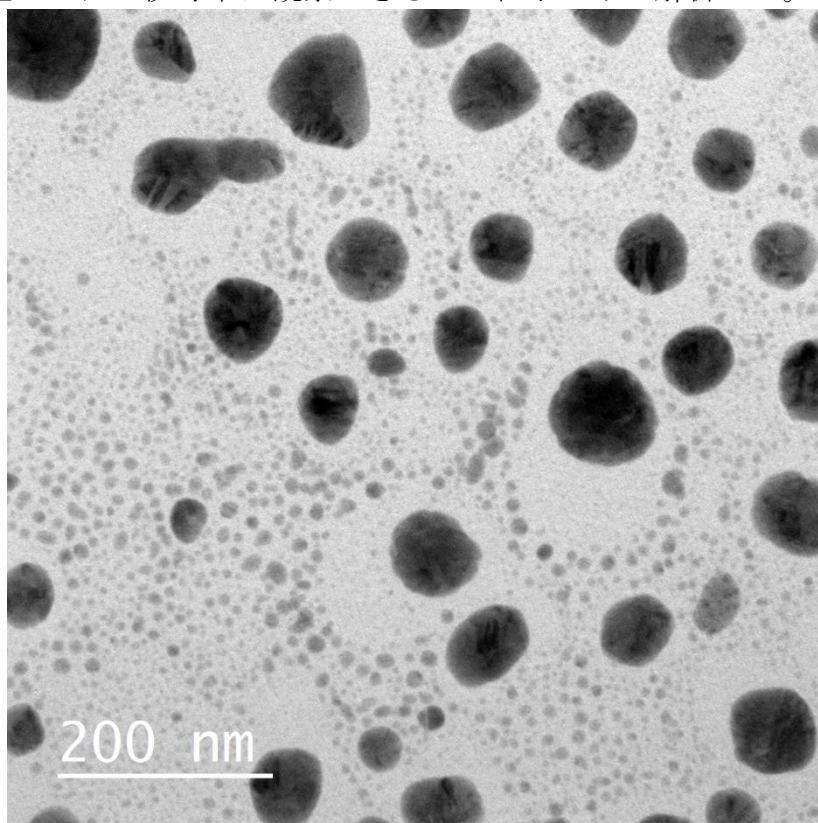


図 4.9 600 パルス照射した後、複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いて撮影した図 4.8(1)に示した黄色正方形領域の拡大像

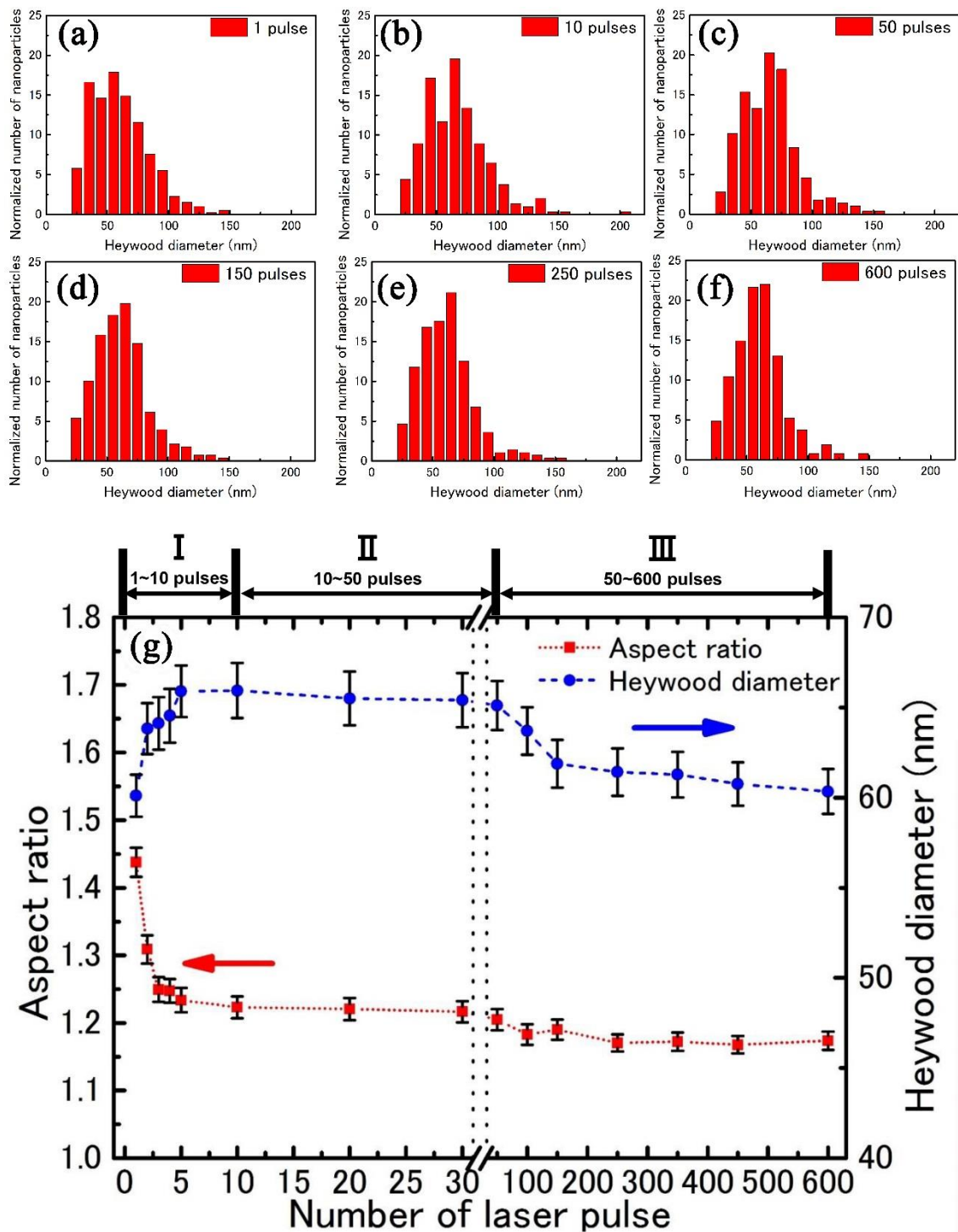


図 4.10 その場観察の TEM 像(図 4.8)から統計した金ナノ粒子サイズのヒストグラムと平均粒径、平均 Aspect ratio

金ナノ粒子の Heywood 径のヒストグラムは図 4.10(a)-(f) に示し、金ナノ粒子の平均 Heywood 径 (Heywood 径：円相当径) と平均 Aspect ratio の統計結果は図 4.10(g) に示している。本研究には、10 パルス照射まで、平均 Heywood 径が増加し、同時に平均 Aspect ratio が急激に減少した。10 パルス照射後、平均 Heywood 径は約 65.9 nm であって、このその場観察実験の最大値である。10 パルスから 600 パルス照射まで、平均 Heywood 径は減少して、本研究の範囲では最終的に約 60.4 nm に推移した。一方、平均 Aspect ratio は若干の増減があり、本研究の範囲では約 1.17 に推移した。1 パルス (図 4.10(a)) から 10 パルス (図 4.10(b)) 照射まで、Heywood 径 60nm 以上のナノ粒子の割合は顕著に増加したことが明らかになった。50 パルス (図 4.10(c)) から 600 パルス (図 4.10(f)) 照射まで、金ナノ粒子の平均 Heywood 径は顕著に減少したことから、50 パルス照射後と 600 パルス照射後の Heywood 径分布をヒストグラムで対比した。この結果から、金ナノ粒子の Heywood 径は 50 パルスから 600 パルスまで照射すると、70nm 以上の金ナノ粒子の割合が減少し、50~70 nm の範囲に収束することがあきらかになった。

その場観察実験の結果から、ナノ秒パルスレーザー照射による SiO₂ ガラス基板表面上の金薄膜のナノ粒子化過程と照射パルスの増加に従って金ナノ粒子の二次元の移動と Heywood 径のヒストグラムと平均値の変化を解析した。一方、大気中に ex-situ 試料にナノ秒パルスレーザーを照射した。照射後の試料は、可視光吸収スペクトルを測定して、金ナノ粒子/SiO₂ 複合ナノ構造の光学特性を分析した。また、ex-situ 試料の表面 SEM 像と ex-situ 試料から作製した断面試料の断面 TEM 像と共に金ナノ粒子の三次元情報を取った。

図 4.11(a)-(b) には、それぞれ 10 パルスレーザーを照射した ex-situ 試料の表面 SEM 像と可視光吸収スペクトルを示している。ナノ秒パルスレーザー照

射した領域に、金ナノ粒子が形成して、金ナノ粒子/SiO₂複合ナノ構造の可視光吸収スペクトルには明確な吸収ピーク (吸収ピークの波長 : 537 nm) があり、LSPR 効果を示している。SEM 観察した領域から FIB で加工した断面観察試料を TEM 観察した(図 4.11(c))。図 4.11(d)-(g) には、それぞれ図 4.11(c) の Au、Si、O、C の EDS マッピング結果を示しており、この結果から、ナノ粒子は金ナノ粒子であること確認した。図 4.11(c) の中の大きいナノ粒子の直径は約 64.8nm であり、高さは約 54.7nm であることがわかった。この金ナノ粒子と

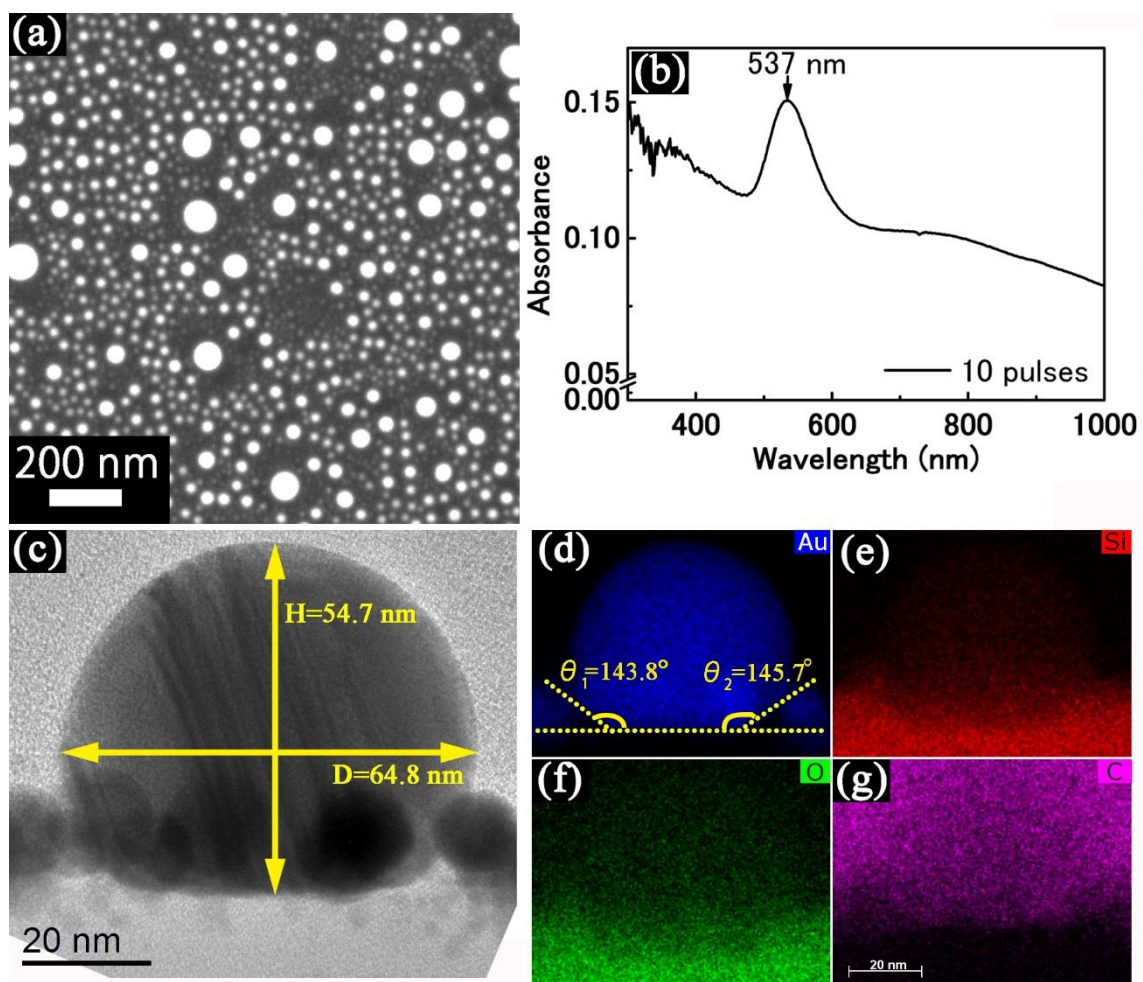


図 4.11 レーザー照射した ex-situ 試料の観察 (a) 表面 SEM 像 ; (b) 照射した領域の可視光吸収スペクトル ; (c) 断面 Cs-TEM 像 ; (d)-(g) それぞれ (c) の Au, Si, O, C 元素マッピング像

SiO₂ ガラス基板の接触角 (contact angle) はそれぞれ、 $\theta_1=143.8$ と $\theta_2=145.7$ であることがわかった。

4.3.3 考察

その場観察の実験結果から、本研究の範囲には、ナノ秒パルスレーザーを 600 パルスまで照射すると、金ナノ粒子顕著な変化がなくなった。そこで、1 パルスから 600 パルスまで照射した SiO₂ ガラス基板表面上の金薄膜のナノ粒子化と金ナノ粒子の離合集散と金ナノ粒子の Heywood 径の増減の挙動を観察した。この挙動を詳細に考察するため、実験方法に示した画像処理方法で TEM 像を画像処理して、各パルス数照射後の TEM 像を比較検討した。図 4.12(a)–(d) には、それぞれ 1 から 4 パルス照射後のその場観察 TEM 像を示し、図 4.12(a)–(d) を画像処理して比較検討したイメージは図 4.12(e)–(g) に示す(その場観察視野内ではほぼ変化していないナノ粒子で、黒枠で囲った”F”の字の型した粒子を基準としてナノ粒子の位置をあわせた)。図 4.12(e)–(g) には、それぞれ 1 パルス照射後(赤色)と 2 パルス照射後(青色)、2 パルス照射後(赤色)と 3 パルス照射後(青色)、3 パルス照射後(赤色)と 4 パルス照射後(青色)の対比イメージを示して、イメージの中の赤色領域は金ナノ粒子が前のパルス照射後に存在し、後のパルス照射後に見えなくなった領域であり、青色領域は金ナノ粒子が出現した領域であり、赤色と青色が重なる領域は金ナノ粒子が変化してない領域である。また、黒色矢印で移動した主な金ナノ粒子を示し、緑色矢印で合体した主な金ナノ粒子を示す。1 パルスから 4 パルス照射まで、黒色破線(黄色破線)近傍の金ナノ粒子の移動方向は大部分が黒色線(黄色線)の方向である。一方、黒色破線(黄色破線)の方向に移動したいくつかの金ナノ粒子は黒色破線

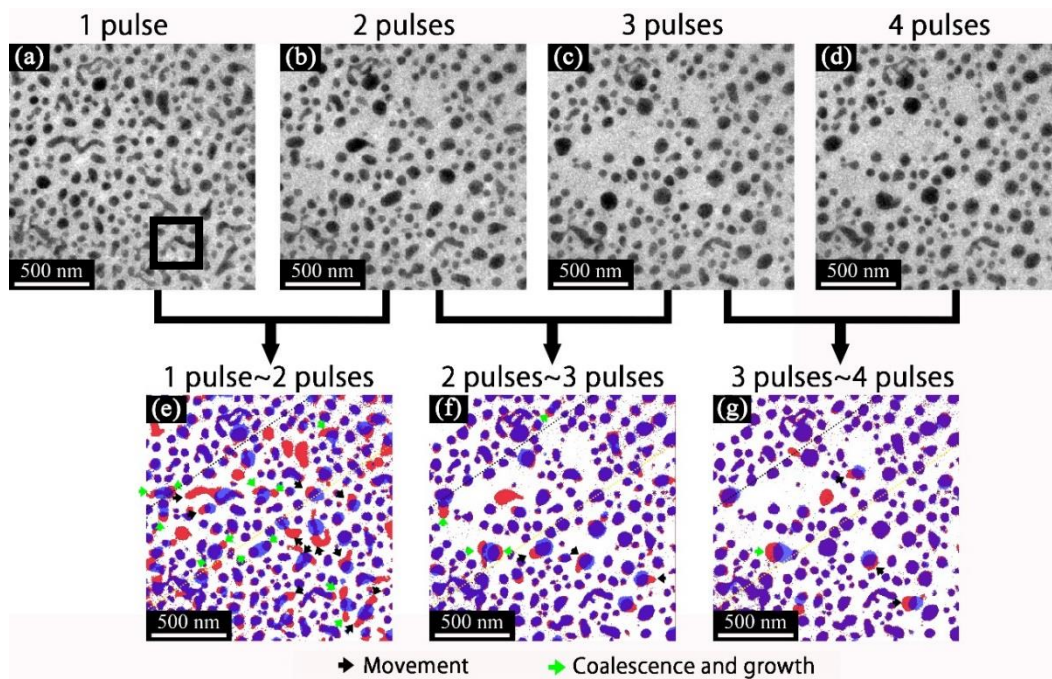


図 4.12 TEM 像を画像処理して、各パルス数照射後の TEM 像を比較検討した。(a)–(d) には、それぞれ 1 から 4 パルス照射後のその場観察 TEM 像；(e)–(g) それぞれ 1 パルス照射後(赤色)と 2 パルス照射後(青色)、2 パルス照射後(赤色)と 3 パルス照射後(青色)、3 パルス照射後(赤色)と 4 パルス照射後(青色)の対比イメージ

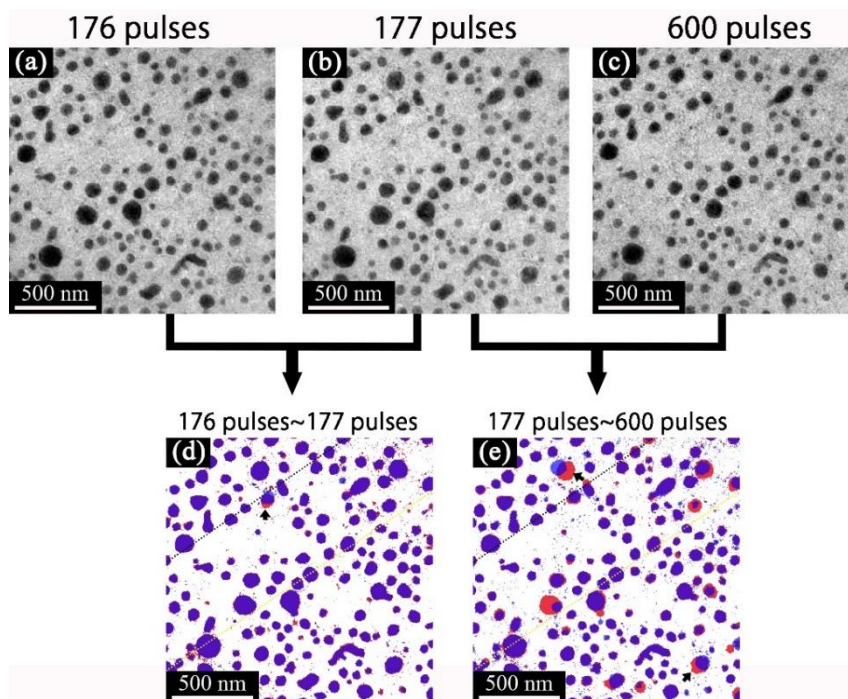


図 4.13 (a)–(c) それぞれ 176、177、600 パルス照射後のその場観察 TEM 像；(d)–(e) それぞれ 176 パルス照射後(赤色)と 177 パルス照射後(青色)、177 パルス照射後(赤色)と 600 パルス照射後(青色)の対比イメージ

(黄色破線)近傍の金ナノ粒子と合体した。黒色破線と黄色破線の間に存在していたいくつかの金ナノ粒子はナノ秒パルスレーザー照射によって更に少なくなった。図 4.13(a)–(c)には、それぞれ 176、177、600 パルス照射後のその場観察 TEM 像を示す。図 4.13(d)–(e)には、それぞれ 176 パルス照射後(赤色)と 177 パルス照射後(青色)、177 パルス照射後(赤色)と 600 パルス照射後(青色)の対比イメージを示す。Fig. 8(d)から、ある一個の金ナノ粒子は黒色矢印で示したような方向に黒色線へ移動し、いくつかの金ナノ粒子が黒色線の近傍に向かって線状配列する様子になった。図 4.13(e)には、黄色線の近傍の若干数の金ナノ粒子のサイズは 177 パルスから 600 パルスまで照射後減少して、このサイズが減少した金ナノ粒子の位置は 177 パルス照射後の金ナノ粒子の範囲の黄色線側になった。

図 4.9 から、大きい金ナノ粒子の周囲には十数ナノメートルの小さい金ナノ粒子が存在していることがわかる。また、移動した金ナノ粒子の移動方向には、小さい金ナノ粒子が少ない。この実験結果から、金ナノ粒子に合体する時図 4.12 と図 4.13 の中に示した金ナノ粒子の移動過程において周囲の小さい金ナノ粒子に移動して、合体したのではないかと考えられる。

一般的に、誘電体基板表面上の金属薄膜の dewetting 過程：1、金属薄膜に穴の形成；2、穴の成長と金属薄膜縁の収縮；3、金属薄膜縁の破断；4、金属ナノ粒子の形成と分類することができる。

レーザー照射誘起 dewetting の場合には、固体の金ナノ構造体は溶融して液体金ナノ構造体になり、液体金ナノ構造体は表面エネルギーを最小にするために、上向きに移動して、球形金ナノ粒子になる。液体と基板の接触角 θ は Young 式により以下のように表される。

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{Ls} \quad (1)$$

ここで γ_s は固体基板表面の表面張力であり、 γ_L は液体の表面張力であり、 γ_{LS} は液体/固体間の界面張力である。A. Habenicht らは、ナノ秒パルスレーザー照射により溶融した三角型の金薄膜構造は上向きに移動して球形になり、レーザー強度の増強に従って金ナノ構造の上向き速度は速くなって、液体金ナノ粒子と基板の接触角が大きくなったことを報告した [10]。そこで、図 4.12 と図 4.13 に前のパルス照射後に存在し、後のパルス照射後に見えなくなった金ナノ粒子の領域には、レーザー強度が高くて、レーザーアブレーションによってなくなったと考えられる。また、本研究では、若干数の 1 パルス照射後の大きいアスペクト比の金ナノ粒子は 2 パルス照射後アスペクト比が小さくなって、3 パルス照射後見えなくなった。

本研究では、図 4.12 と図 4.13 から金ナノ粒子はその場観察視野に見えなくなることが、ほとんど赤色線と黄色線で囲った範囲に発生したことから、この範囲のレーザー強度は高いと考えられる。この高いレーザー強度の範囲では、金ナノ粒子の数が減少し、いくつかの金ナノ粒子が両側へ移動して、最終的に金ナノ粒子が線状の様子に並んだことが観察できた。現在、LIPSS の形成機構は入射レーザー光と基板表面の欠陥あるいは凸凹による散乱したレーザー光との干渉によって基板表面のレーザー強度が周期的分布になって、最終的に基板表面に周期的ナノ構造が形成するという考え方が広く知られている [3, 10-13]。我々は、 SiO_2 ガラス基板表面上の金薄膜をナノ秒パルスレーザーのみ照射 [12]、Ar+イオンおよびナノ秒パルスレーザー同時照射 [13] によって、まず SiO_2 ガラス基板表面上に金ナノ粒子が均一に分散して形成し、照射量を増加すると最終的に SiO_2 ガラス基板表面上に LIPSS が形成することを報告した。ただし、この均一分散する金ナノ粒子が LIPSS を形成する過程がまだわからない。この LIPSS の形成過程と本研究の結果を共に考えて、ナノ秒パルスレーザー照射によって金薄膜

蒸着した誘電体基板表面の LIPSS の形成過程を検討する。入射光と散乱光の干渉によって基板表面のレーザー強度の高い領域には、部分熔融した金ナノ粒子が上向き移動して球形になる時に SiO_2 ガラス基板からイジェクトし、部分熔融した金ナノ粒子が低いレーザー強度の領域に移動する。その結果、基板表面には、干渉による強めあいの領域には金ナノ粒子の数が減少し、干渉による弱めあいの領域は金ナノ粒子の数が増える傾向となる。そこで、照射パルスの増加に従って、基板表面上に均一分布の金ナノ粒子は、周期的分布の金ナノ粒子になったと考えられる。また、L Longstreth-Spoor らはシリコン基板表面上のコバルト薄膜に二つのナノ秒パルスレーザービームの干渉による強度が周期的に分布するレーザーを照射する実験を行って、干渉による強めあいの領域（薄膜の温度が高い）に形成したナノ粒子のサイズが小さい、干渉による弱めあいの領域（薄膜の温度が低い）に形成したナノ粒子のサイズが大きいことも報告した[14]。その場観察実験の結果から、均一に分散した金ナノ粒子が線状の様子に並ぶ初期過程を解明した。これから、更に照射条件を検討して、LIPSS の形成過程を観察すれば、形成機構を解明できると考える。更に、ナノ秒パルスレーザー照射によって、誘電体表面上の貴金属ナノ構造の分散状態を制御して、新たな光学デバイス作製への応用が期待できると考える。

4.4 複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡による複合量子ビーム同時照射実験

4.4.1 実験方法

本研究では、TED PELLA 社製 SiN の TEM 用薄膜(厚さ：200 nm)を使用して、20 nm 金薄膜を蒸着した。この SiN の TEM 用薄膜は薄膜の厚みがほとんど均一なので、基板の熱拡散係数変化やレーザー光の散漫散乱状況は PIPS を用いて加工した SiO₂ ガラス基板より小さい。そこで、この SiN の TEM 用薄膜を用いて、ナノ秒パルスレーザーと Ar⁺イオンを組み合わせた同時照射実験を行った。

本研究に使用したイオンのエネルギーは 100 keV、照射電流値は 0.022 μ A (1.38×10^{11} ion/cm²·s)で照射した。100 keV の Ar⁺イオンを複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡に導入して、その場観察実験を実施した。イオンビームは 44° の角度で TEM 試料上面の金薄膜を照射する。

ナノ秒パルスレーザーと Ar⁺イオンを組み合わせた同時照射実験では、4.4 に使用したナノ秒パルスレーザーと同様なレーザーを用いて、Ar⁺イオンといっしょに複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡に導入して、照射実験を実施した。

4.4.2 実験結果および考察

図 4.14 には、20 nm の金薄膜を蒸着した SiN の TEM 観察用薄膜に 100 keV の Ar^+ イオン照射のその場観察結果を示す。100 keV の Ar^+ イオン照射によって、金薄膜上に黒色粒状組織が形成する現象を観察した。イオン照射量の増加に従って、この黒色粒状組織が成長した。この黒色粒状組織の形成と成長は金薄膜上のクラックの近傍に発生した。また、赤色矢印で指し示した領域には、その黒色粒状組織周囲の金薄膜が薄くなって、ホール形成の初期過程の様子が見出された。以上の結果から、この条件の Ar^+ イオン照射により金薄膜は遅いスピードの dewetting が発生することが認められた。そこで、4.3 に使用したナノ秒パルス

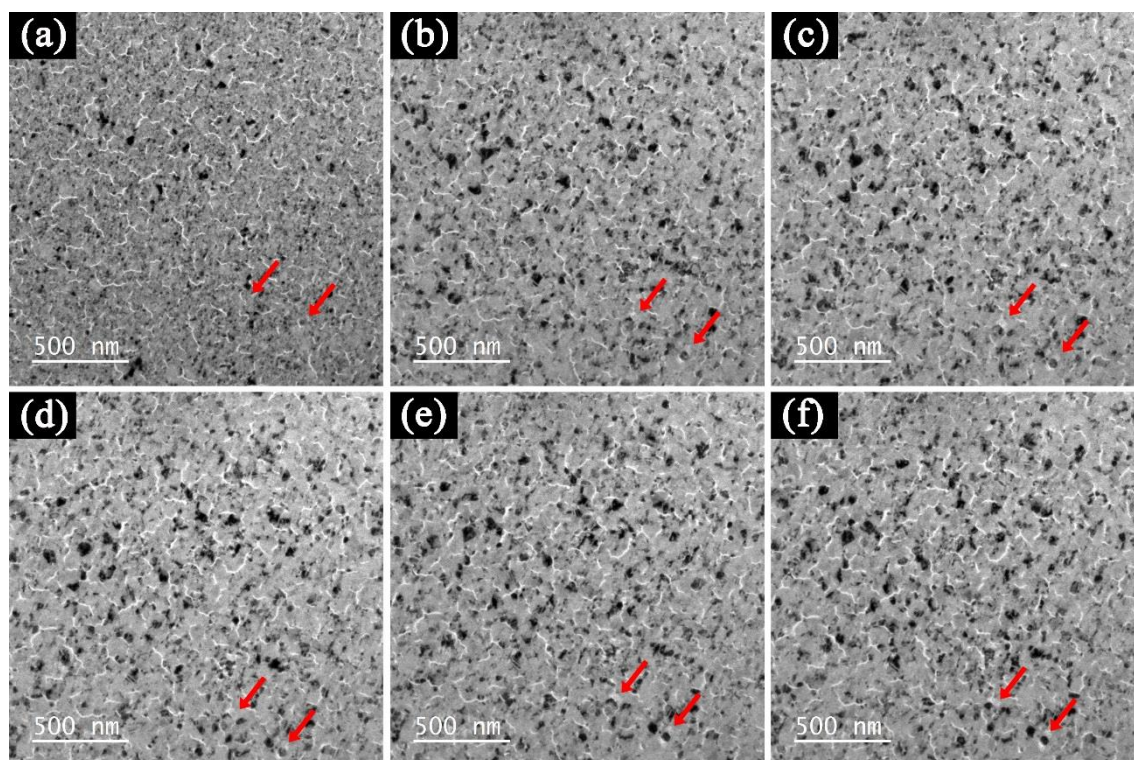


図 4.14 20 nm 金薄膜蒸着した SiN 試料に 100 keV の Ar^+ イオン照射前後の表面 HVEM 観察 (a) 照射前、(b) 1.2×10^{14} ions/cm² (c) 2.4×10^{14} ions/cm² (d) 3.6×10^{14} ions/cm² (e) 4.8×10^{14} ions/cm² (f) 6.0×10^{14} ions/cm² 照射後

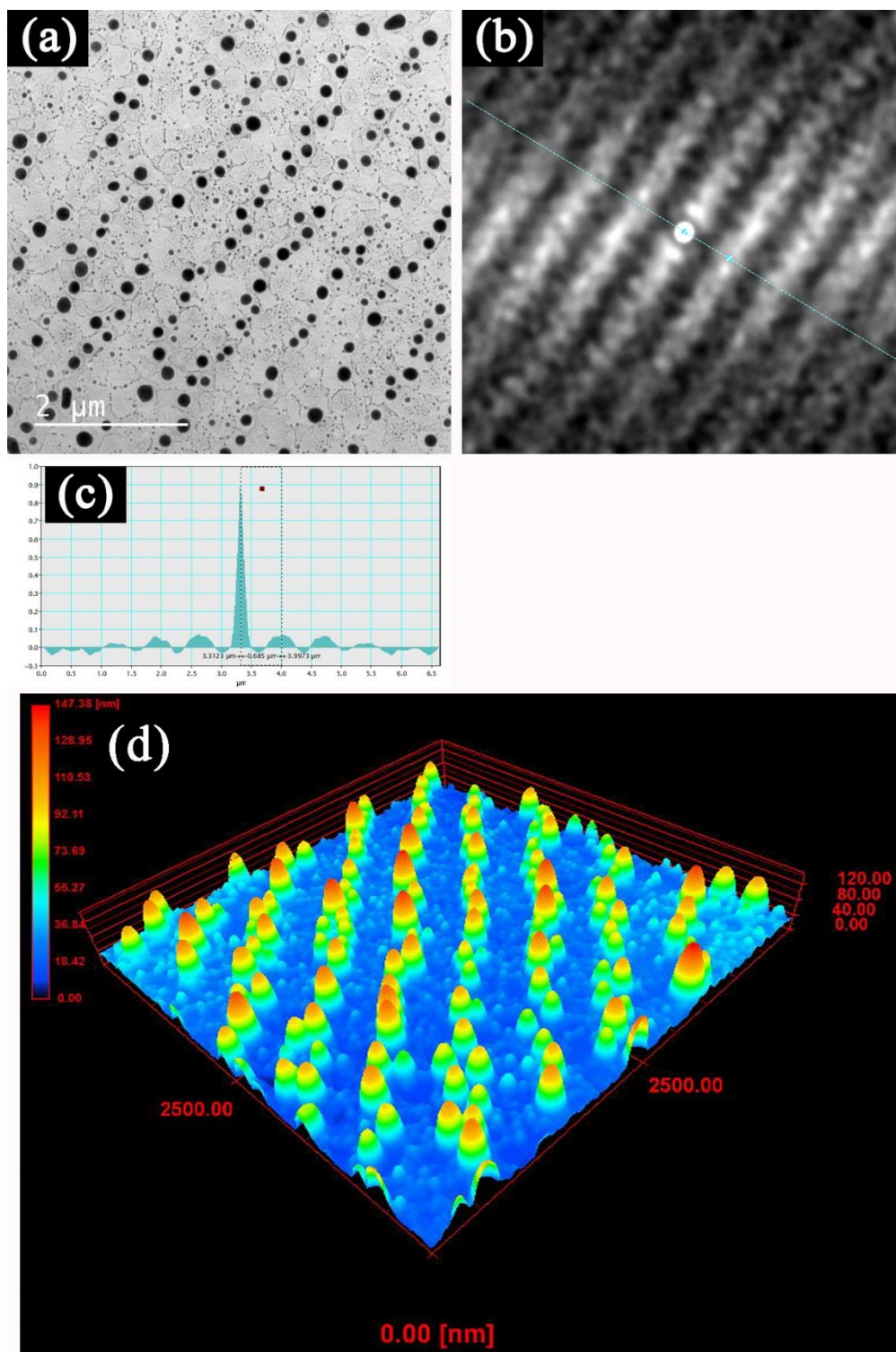


図 4.15 (a) 20 nm 金薄膜蒸着した SiN 基板に 1800 パルスのナノ秒パルスレーザーと 1.2×10^{14} ions/cm² の 100 keV の Ar⁺ イオンを組み合わせで同時照射した後の HVEM 像；(b) (a) の自己相関関数像；(c) (b) 中青色破線方向のラインプロファイル；(d) 同時照射後の AFM 像

レーザー(レーザーのエネルギー密度: 50 mJ/cm²/パルス、繰り返し周波数: 2 パルス/秒)と 100 keV の Ar⁺イオン(照射電流値: 0.022 μA (1.38×10¹¹ ion/cm²·s))を組み合わせて複合量子ビーム超高压電子顕微鏡にて同時照射実験を行った。

図 4.15(a)には、20 nm 金薄膜蒸着した SiN 基板に 1800 パルスのナノ秒パルスレーザーと 1.2×10¹⁴ ions/cm² の 100 keV の Ar⁺イオンを組み合わせて同時照射した後の HVEM 像を示す。同時照射した後、周期的配列した金ナノ粒子が形成した。図 4.15(a)の自己相関関数像(図 4.15(b))と図 4.15(b)中の青色破線方向のラインプロファイル(図 4.15(c))から、この周期的表面ナノ構造の周期的間隔は約 690 nm である。第一章に紹介した LIPSS の周期的間隔と入射レーザーの波長の関係は以下の式に表せることが知られている

$$\Lambda = \begin{cases} \frac{\lambda}{1 \pm \sin\theta}, & \theta < 35^\circ \\ \frac{\lambda}{\cos\theta}, & \theta > 35^\circ \end{cases} \quad (4.1)$$

ここで Λ は周期的パターンの幅、 λ は入射レーザー光の波長、 θ は入射レーザー光の試料表面の垂直方向からの角度である。本研究の入射レーザー光($\lambda=532$ nm)と試料表面の垂直方向からの角度 θ は 46°であるから、理論上の周期的間隔 Λ は以下のように表せることが知られている

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\cos\theta} = \frac{532 \text{ nm}}{\cos 46^\circ} = 765 \text{ nm} \quad (4.2)$$

図 4.15 には、同時照射後 AFM 像を示す。この AFM 像の結果から、金ナノ粒子の高さは 120~140 nm ぐらいである。

本章では、HVEM にて量子ビーム照射実験には、ナノ秒パルスレーザーと Ar⁺イオン同時照射した試料のみ明確な周期的ナノ構造が形成した。

4.5 まとめ

本章では、Laser-HVEM による SiO_2 ガラス基板上の金薄膜の dewetting 機構を解明することを行った。更に、二つのイオン加速器を連結したマルチ量子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金薄膜ナノ構造化のその場観察実験を行うとともに、量子ビーム照射によって、金ナノ粒子のサイズや形態や分布などの過程を検討した。

- ・ Laser-HVEM を用いて、レーザー照射誘起 SiO_2 ガラス基板上の金薄膜の dewetting のその場観察実験を行った。その場観察結果からナノ秒パルスレーザー照射下の厚さ 20 nm の金薄膜にホール形成と成長過程を示した。金薄膜を 15 nm に薄くして、金薄膜上の金ナノ粒子が合体して成長する過程を示した。

- ・ 複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いて、レーザー照射誘起 SiO_2 ガラス基板上の金薄膜の dewetting のその場観察実験を行った。その場観察の結果によりレーザー照射パルス数によって金ナノ粒子のサイズや形態の変化を解明した。更に、均一分布の金ナノ粒子から線状配列の金ナノ粒子になった過程を捉えることが成功した。この過程は LIPSS 形成の初期過程と考えられる。

- ・ 複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いて、ナノ秒パルスレーザーと Ar^+ イオンを組み合わせると同時に照射実験を行った。同時照射により周期的配列金ナノ粒子を作製することが成功した。この結果により、開発した複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いた複合量子ビーム同時照射のその場観察によって、複合量子ビーム間の相乗照射効果と複合量子ビーム照射下での表面改質と表面ナノ構造化の機構を解明することが可能であることを示した。

第五章 先進顕微鏡法を用いたプラズモンイメージングによる Au/SiO₂ 複合ナノ構造の LSPR 特性の評価

5.1 はじめに

TEM は、薄膜化した試料全体に電子を照射し、試料を透過あるいは回折した電子を蛍光板に当てることで試料の内部の微細構造を観察する装置である。結晶体試料に、入射した電子は弾性散乱波と非弾性散乱波に分けることができる。試料が十分に薄い場合には、ブラッグ反射を起こして非連続に分布する回折波となる。その回折波を対物絞りで遮ることにより、試料の位置によって回折条件が変わるため、TEM 像にコントラストがつく。これを回折コントラストと呼ぶ。TEM の空間分解能が非常に高く、原子レベルで試料の内部組織を観察でき、それに電子ビームによる回折パターンから構造解析を行うことができる。また、TEM に付属されているエネルギー分散型 X 線分光器 (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy: EDS) を用いて、電子ビームを集束させて照射しその領域から発生する特性 X 線から元素同定ができる。金属ナノ構造の可視光吸収スペクトルの結果は LSPR の特性が得られるが、微細構造の電子状態を評価することが困難である。電子エネルギー損失分光法 (Electron energy loss spectroscopy, EELS) は電子ビームを物質に当てた後、反射や透過した電子のエネルギーを測定することによって、物質の元素分析と電子状態を解析する方法である。特に、モノクロメーターを使用して電子のエネルギー分解能を高くすると高分解能電子エネルギー損失分光 (High resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) 分析することが可能である [1-7]。

図 5.1 には EELS スペクトルの実例とそのスペクトルに対応する電子の励起過程を示す [4]。この EELS スペクトルには、低損失エネルギー側から、最初のピー

クはゼロロス (Zero Loss) 電子のピークと呼び、ゼロロス電子は物質中の原子による非弾性散乱を受けずに透過した電子である。次のピークは、プラズモンロス (Plasmon Loss) 電子のピークと呼び、プラズモンロス電子は物質中のプラズモンを励起した際にエネルギーを損失した電子である。そして、コアロス (Core Loss) 電子のピークと呼び、コアロス電子は物質中の原子の内殻電子を励起した際にエネルギーを損失した電子である。また、EELS スペクトルの中のバックグラウンド (Background) は物質中の原子の外殻電子を励起した際に連続的なエネルギーを損失した電子を示す。そこで、EELS スペクトルの中のプラズモンロス電子のピークによるナノ構造内部と近傍のプラズモン状態を測定して、ナノ構造のプラズモン状態を観測することが可能である。TEM の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) モードの場合に、EELS マッピングでナノ構造の LSPR 状態を調査できる。

最新の先端電子顕微鏡である球面収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Spherical

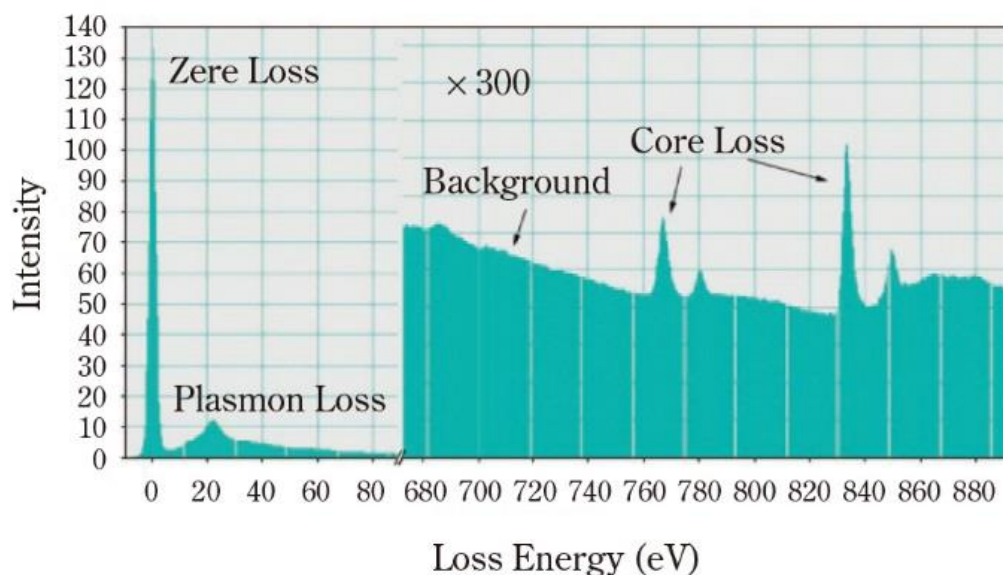


図 5.1 EELS スペクトルの実例：低損失エネルギー側から、ゼロロス (Zero Loss) 電子のピーク、プラズモンロス (Plasmon Loss) 電子のピーク、コアロス (Core loss) 電子のピークがある^[4]

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/SiO₂ 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。

5.2 実験方法

本論文の第二章から第四章まで、ナノ秒パルスレーザーのみ照射、Ar⁺イオンのみ照射、ナノ秒パルスレーザーと Ar⁺イオンを組み合わせる同時照射による誘電体基板表面貴金属ナノ構造構築とその光学特性に関する研究を行った。量子ビーム照射によって、貴金属ナノ粒子のサイズ、形態や量子パターンを制御するとともに、その貴金属ナノ粒子/誘電体複合ナノ構造の可視光吸収ピークを指標とした光学特性を制御した。ただし、貴金属ナノ粒子/誘電体複合ナノ構造の微細組織とその複合ナノ構造の表面プラズモン特性の相関性はまだ解明できていない。この相関性を解明するため、最新の先端電子顕微鏡である Cs-STEM (Titan3 G2 60-300) と EELS を用いて金ナノ粒子/SiO₂ ガラス基板界面における表面プラズモンを分析した。本研究では、使用した電子の加速電圧は 60kV であり、電子エネルギー分解能は 0.12eV である。

本章では、第三章に紹介した、真空中にてナノ秒パルスレーザーのみ 7500 パルス照射した試料(試料番号：L-750、金薄膜厚さ：15nm、レーザーエネルギー：124 mJ/cm²、繰り返し周波数：10 パルス/秒)から FIB で作った断面 TEM 試料を使用して、Cs-STEM/EELS を測定して、金ナノ粒子と SiO₂ ガラス基板界面における表面プラズモンを分析した。

本章では、離散双極子近似 (Discrete-dipole approximation, DDA) 方法を使用して、SiO₂ ガラス基板上的金ナノ粒子の光学特性をシミュレーションする。

Draine と Flatau らが開発した DDSCAT7.3 を使用した[8-9]。金ナノ粒子/SiO₂ ガラス基板複合ナノ構造の構築は Mie らの構築モデルを使用した[10]。入射光波長によって変化する金の誘電率を Johnson と Christy らの結果を使用した[11]。SiO₂ ガラスの誘電率を第三章に使用した SiO₂ ガラス基板の誘電率 3.92 に設定した。また、複合ナノ構造の可視化モデルおよびプラズモン分布イメージは Paraview 4.4.0 で描画した。

5.3 実験結果および考察

第三章の実験結果から、L-750 試料の平均 Heywood 径は 27.5nm (SEM 像からの結果)である。また、断面 FE-TEM 像から金ナノ粒子の平均アスペクト比は約 1.23 ぐらいである。そこで、金ナノ粒子の寸法を 27.5nm×27.5nm×22.5nm に設定する。この金ナノ粒子を直径 62.5nm の半球形の SiO₂ ガラス平面上に置く (金ナノ粒子/SiO₂ ガラス複合ナノ構造のモデルは Paraview 4.4.0 ソフトで描いて、図

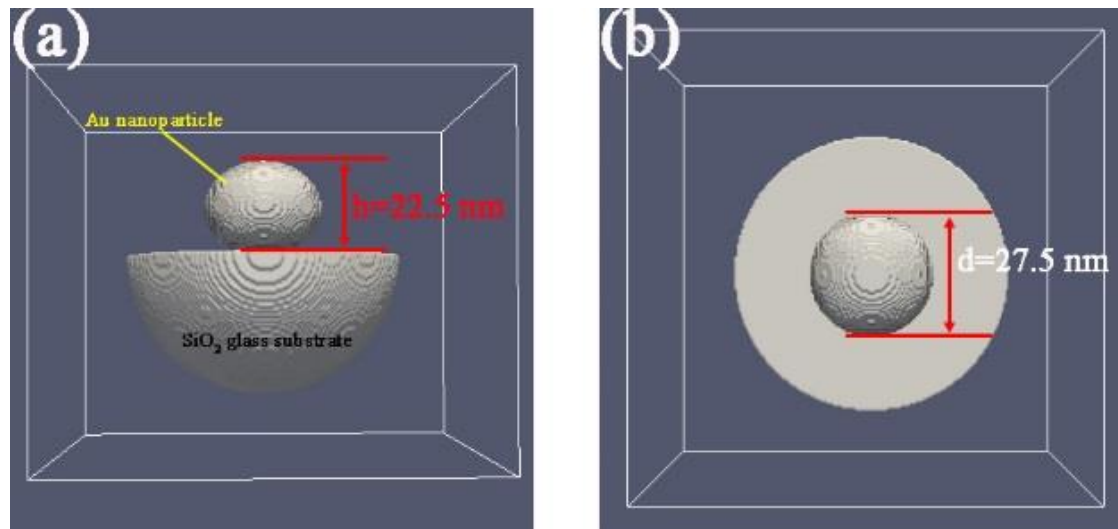


図 5.2 DDSCAT7.3 で構築した金ナノ粒子/SiO₂ ガラス基板複合ナノ構造、金ナノ粒子の直径は 27.5nm、高さは 22.5nm である。このイメージは Paraview 4.4.0 で描画した

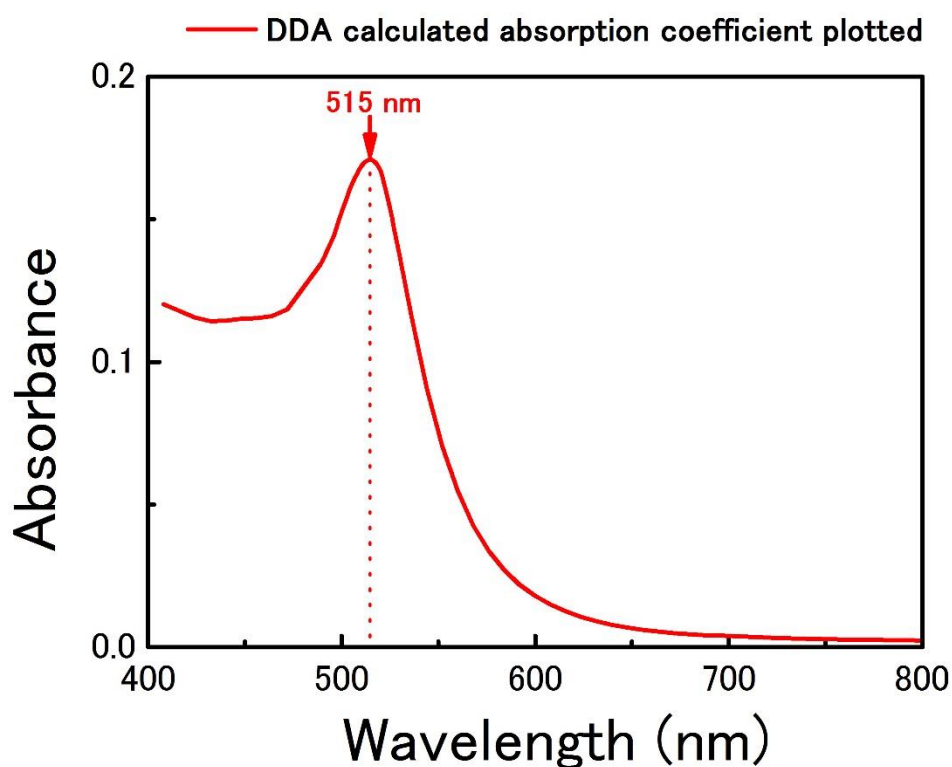


図 5.3 DDSCAT7.3 を使用して、DDA シミュレーションした図 5.2 に示した複合ナノ構造の可視光吸収スペクトル。

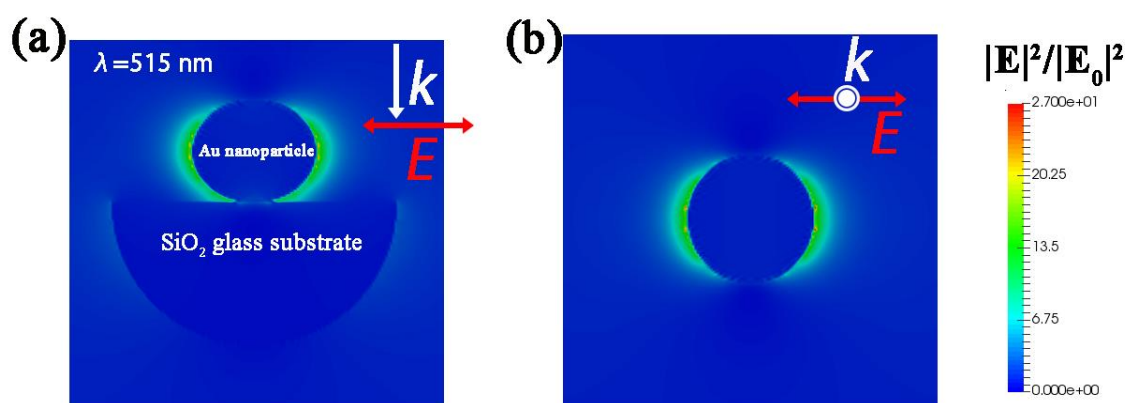


図 5.4 DDSCAT7.3 を使用して、DDA シミュレーションした図 5.2 に示した複合ナノ構造の 515nm の光で誘起された表面プラズモン分布。このイメージは Paraview 4.4.0 で描画した

5.2 に示している)。この金ナノ粒子/SiO₂ ガラス複合ナノ構造でシミュレーションを行った。

図 5.3 には DDA 方法で計算した金ナノ粒子/SiO₂ ガラス複合ナノ構造の可視光吸収スペクトルを示す。シミュレーションした光波長の範囲は 400nm から 800nm までであり、波長のステップ長さが 8nm(特に 480 から 530nm までのステップ長さが 1nm)である。シミュレーション結果では、この複合ナノ構造の可視光吸収ピークの波長は 515nm である。そこで、入射光波長は 515nm の場合では、複合ナノ構造のプラズモン分布イメージを Paraview 4.4.0 ソフトで描画した(図 5.4)。

図 5.4 には、 k は光の入射方向を示し、 E は入射光の電場ベクトルを示す。この

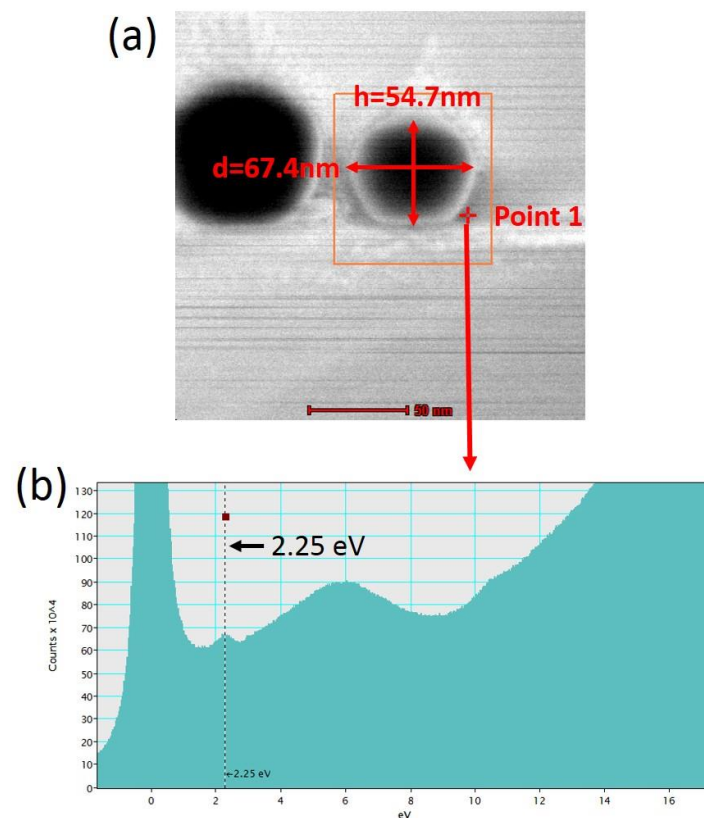


図 5.5 (a)L-750 試料の断面 STEM 像 ; (b) Point 1 の EELS スペクトル
(Exposure(s):0.0073; Number of frames:50; Integration time(s):3.65)

プラズモン分布イメージから、入射光により金ナノ粒子/SiO₂ガラス基板複合ナノ構造の表面プラズモン共鳴を誘起した場合には、入射光電場ベクトルの方向に金ナノ粒子近傍の電場は顕著に増強すると共に、金ナノ粒子と SiO₂ ガラス基板の界面の電場も増強して、プラズモンを示した。

図 5.5(a)には L-750 試料の断面 STEM 像を示し、図 5.5(b)には図 5.5(a)の中の Point 1 の EELS スペクトル(Exposure(s):0.073; Number of frames:50; Integration time(s):3.65)を示す。この金ナノ粒子の直径(d)は 67.4nm であり、高さ(h)は 54.7nm である。試料 L-750 の吸収ピークの波長は 523nm(フォントエネルギー:2.37 eV)である。金ナノ粒子表面と SiO₂ガラス基板界面近傍の EELS スペクトル(図 5.5(b))には、電子損失エネルギー2.25eV にピークがあり、このピークはプラズモンロス電子のピークと考えられる。図 5.6 には、電子エネルギー損失 2.25eV 領域の EELS マッピングを示す。この結果から、金ナノ粒子表面近傍および金ナノ粒子/SiO₂ガラス基板界面には表面プラズモンを示したことがわかった。STEM/EELS で得られた表面プラズモン分布(図 5.6)と DDA 計算シミュレーションで得られた表面プラズモン分布(図 5.4(a))を比較する。金ナノ粒子と SiO₂ガラス基板界面の表面プラズモン分布は図 5.4(a)と図 5.6 が合わせている。図 5.6 の中の金ナノ粒子両側の表面近傍のプラズモン分布は図 5.4(a)より SiO₂ガラス基板の表面へ近くなった。この表面プラズモン分布は DDA 計算シミュレーションで構築した金ナノ粒子/SiO₂ガラス基板複合ナノ構造の形態と STEM/EELS で測定した複合ナノ構造の形態の違いによって合わせていなかったと考えられる。金ナノ粒子と SiO₂ガラス基板の界面における表面プラズモン分布を STEM/EELS 測定実験による検証した。

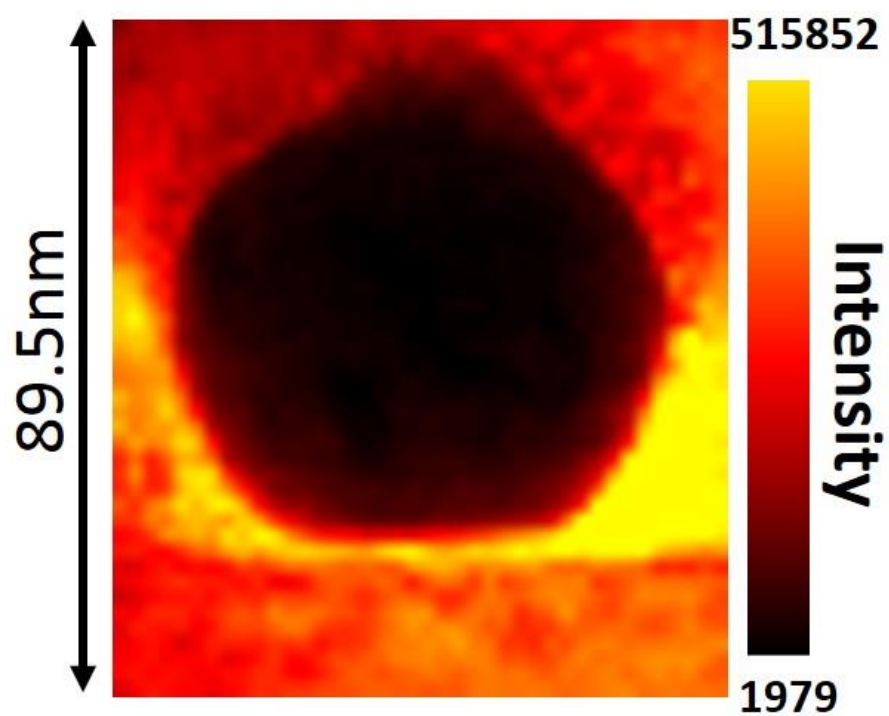


図 5.6 図 5.5(a) 中の黄色正方形領域の電子エネルギー損失 2.25eV 領域の表面プラズモン分布イメージである

5.4 まとめ

本研究では、最新の先端電子顕微鏡である Cs-STEM/EELS を用いて、金ナノ粒子と SiO₂ ガラス基板界面における表面プラズモンを分析した。

Cs-STEM/EELS を用いて、金ナノ粒子/SiO₂ ガラス基板複合ナノ構造の断面の表面プラズモン分布を実験により検証した。この複合ナノ構造の界面における表面プラズモン分布は DDA シミュレーションで得られた界面の表面プラズモン分布と比較的良く一致している。そこで、この Cs-STEM/EELS 方法を用いて、貴金属ナノ粒子と誘電体基板界面における表面プラズモンの相関性を解明することが可能であることがわかった。

第六章 総括

本論文にでは 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とともに、貴金属ナノ粒子/誘電体複合ナノ構造の光学特性を制御することに着目し、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と Ar^+ イオン照射を組み合わせって同時照射することによって複合量子ビームの相乗照射効果を利用し、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提案した。

ナノ秒パルスレーザー誘起 liquid-state dewetting とイオン照射誘起 solid-state dewetting の競合とともに、ナノ秒パルスレーザーとイオンを同時照射により量子ビームの相乗照射効果が生じて特異な量子パターンと光学特性を同時制御することができると考えられた。そこで、貴金属ナノ粒子を用いた先進光学デバイスの簡易的な低コスト作製技術の開発が期待できると考えられた。

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した。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た。

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/SiO₂ 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乗照射効果を利用し、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⁺ イオン同時に照射し、SiO₂ 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乗照射効果が生じて 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乗照射効果が生じて 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、今後の局在表面プラズモン共鳴を応用した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压電子顕微鏡開発の経緯を述べると共に、金薄膜/SiO₂ 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(Cs-STEM) と電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて金ナノ粒子/SiO₂ ガラス基板界面におけるプラズモンロスイメージを取得し、表面プラズモン共鳴(SPR)の計算シミュレーションで用いられている電場解析(DDA 法)を行い比較検討し評価した。

DDA 法を使用して、金ナノ粒子/SiO₂ ガラス基板複合ナノ構造の可視光吸収スペクトルを計算し、吸収ピーク波長により励起された複合ナノ構造近傍の表面プラズモン分布をシミュレーションした。次に、STEM/EELS を用いて、金ナノ粒子/SiO₂ ガラス基板複合ナノ構造の断面のプラズモンロスイメージを取得した。この複合ナノ構造の界面における表面プラズモン共鳴による増強した電場分布は DDA シミュレーションで得られた界面の表面プラズモン分布と近似である。この結果から、STEM/EELS 方法を用いて、貴金属ナノ粒子と誘電体基板界面における表面プラズモン共鳴による電場の増強分布を解明することが可能であることを示した。

本研究では、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乗照射効果が生じて LIPSS の形成が促進された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压電子顕

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、その最適な照射条件を見出した。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局在表面プラズモン共鳴を応用した光学デバイス開発へ大きく寄与するものである。

参考文献

第一章

- [1] E. Hutter and J. H. Fendler, *Adv. Mater.*, vol. 16(19), 1685-1706(2004).
- [2] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107, 668-677(2003).
- [3] 山田 淳、プラズモンナノ材料の最新技術 シーエムシー社(2009)。
- [4] Lan Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax and Catherine Higgitt, *Gold Bulletin*, 40/4, 270-277(2007).
- [5] Susie Eustis and Mostafa A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209-217(2006).
- [6] Qian Zhao, Ji Zhou, Fuli Zhang, Didier Lippens, *Materialstoday*, 12(12), 60-68(2009).
- [7] Stephan Link and Mostafa A. El-sayed, *J. phys. Chem. B* 103, 4212-4217(1999).
- [8] Adam M. Schwartzberg, Tammy Y. Olson, Chad E. Talley, and Jin Z. Zhang, *J. phys. Chem. B* 19935-19944(2006).
- [9] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht, *Optics Communications*, 220, 137-141(2003).
- [10] Chunxu Wang, Weidong Ruan, Nan Ji, Wei Ji, Sa Lv, Chun Zhao and Bing Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 114, 2886-2890(2010).
- [11] Mark K. Kinnan and George Chumanov, *J. Phys. Chem. C*, 114, 7496-7501(2010).
- [12] Bruce T. Draine, Piotr J. Flatau, *J. Opt. Soc. Am. A*, Vol 11, No 4, 1491-1499(1994).
- [13] M. Futamata, Y. Maruyama and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B*, 107, 7607-7617(2003).
- [14] D. M. Schaadt, B. Feng and E. T. Yu, *Appl. Phys. Lett*, 86, 063106(2005).

- [15] Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Jang Jo, Dong-Yu Kim and Yoon-Chae Nah, Appl. Phys. Lett, 93, 073307(2008).
- [16] Masakazu Date, Mitsutaka Okumura, Susumu Tsubota and Masatake Haruta, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2129-2132(2004).
- [17] Shunsuke Sato, Takeo Arai, Takeshi Morikawa, Keiko Uemura, Tomiko M. Suzuki, Hiromitsu Tanaka and Tsutomu Kajino, J. Am. Chem. Soc., 133, 15240-15243(2011).
- [18] Jiun-Jen Chen, Jeffrey C. S. Wu, Pin Chien Wu and Din Ping Tsai, J. Phys. Chem. C, 116, 26535-26542(2012).
- [19] Xiaoqing Zhang, Yihua Zhu, Xiaoling, Siwen Wang, Jianhua Shen, Babao Lin and Chunzhong Li, Nanoscale, 5, 3359-3366(2013).
- [20] Kae Sato, Kazuo Hosokawa and Mizuo Maeda, J. AM. Chem. SOC, 125, 8102-8103(2003).
- [21] Tsao-Jen Lin, Mon-Fu CHung, Biosensors and Bioelectronics, 24, 1213-1218(2009).
- [22] Shuming Nie and Steven R. Emory, Science, 275, 1102-1106(1997).
- [23] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev T. Perelman and Irving Itzkan, Physical Review Letters, Vol. 78, No. 9, 1667-1670(1997).
- [24] Carl V. Thompson, Annu. Rev. Mater. Res., 42, 399-434(2012).
- [25] Florian Niekkel, Peter Shweizer, Simon M. Kraschewski, Benjamin Butz and Erdmann Spiecker, Acta Materialia, 90, 118-132(2015).
- [26] Xiaoyuan Hu, David G. Cahill and Robert S. Averback, J. Appl. Phys., 89, 7777(2001).
- [27] Xiaoyuan Hu, David G. Cahill and Robert S. Averback, J. Appl. Phys., 92, 3995(2002).
- [28] Xiaoyuan Hu, David G. Cahill and Robert S. Averback, J. Appl. Phys., 93,

165(2003).

[29] F. Ruffino, R. De Bastiani, M. G. Grimaldi, C. Bongiorno, F. Giannazzo, F. Roccaforte, C. Spinella and V. Raineri, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 257, 810-814(2007).

[30] P.Gagopadhyay, Sachin Kumar Srivastava, P. Magudapathy, T.N. Sairam, K.G.M. Nair and B.K. Panigrahi, Vacuum, 84, 1411-1414(2010).

[31] Meng, Ion Beam Surface Nanostructuring of Metallic Thin Films on Dielectric Substrate and Their Optical Properties, Doctoral thesis.

[32] Xuan Meng, Tamaki Shibayama, Ruixuan Yu, Shinya Takayanagi and Seiichi Watanabe, J Mater Sci, 48, 920-928(2013).

[33] H. L. Zhu, R. S. Averback, M. Nastasi, Philos. Mag. A 71, 735(1995).

[34] Xuan Meng, Tamaki Shibayama, Ruixuan Yu, Shinya Takayanagi and Seiichi Watanabe, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 314, 112-116(2013).

[35] Xuan Meng, Tamaki Shibayama, Ruixuan Yu, Shinya Takayanagi and Seiichi Watanabe, J. Appl. Phys., 114, 054308(2013).

[36] Xuan Meng, Tamaki Shibayama, Ruixuan Yu, Junya Ishioka and Seiichi Watanabe, AIP Advances, 5, 027112(2015).

[37] M. Nastasi, J. W. Mayer, Materials Science and Engineering, R12, 1-52(1994).

[38] 高橋平七郎 竹山太郎 日本金属学会会報 第22巻 第8号(1983).

[39] J. Nord, K. Nordlund and J. Keinonen, Phys. Rev. B, 65 165329(2002).

[40] N. B. Dahotre and S. P. Harimkar, Laser Fabrication and Machining of Materials, New York: Springer Science, 31-66(2008).

[41] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus and P. Leiderer, Physical Review Letters, Vol. 77, No. 8, 1536-1539(1996).

- [42] Stephan Herminghaus, Karin Jacobs, Klaus Mecke, Jorg Bischof, Andreas Fery, Mohammed Ibn-Elhaj and Stefan Schlagowski, *Science*, 282, 916-919(1998).
- [43] S. J. Henley, J. D. Carey and S. R. P. Silva, *Phys. Rev. B*, 72, 195408(2005).
- [44] Christopher Favazza, Ramki Kalyanaraman and Radhakrishna Sureshkumar, *Nanotechnology*, 17, 4229-4243(2006).
- [45] Lou Kondic, Javier A. Diez, Philip D. Rack, Yingfeng Guan and Jason D. Fowlkes, *Phys. Rev. E*, 79, 026302(2009).
- [46] Yueying Wu, Jason D. Fowlkes, Philip D. Rack, Javier A. Diez and Lou Kondic, *Langmuir*, 26(14), 11972-11979(2010).
- [47] Jason D. Fowlkes, Lou Kondic, Javier Diez, Yueying Wu and Philip D. Rack, *Nano Lett*, 11, 2478-2485(2011).
- [48] L Longstreth-Spoor, J Trice, H Garcia, C Zhang and Ramki Kalyanaraman, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 5149-5159(2006).
- [49] C. Favazza, J. Trice, R. Kalyanaraman and R. Sureshkumar, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 043105(2007).
- [50] J. E. Sipe, Jeff F. Young, J. S. Preston and H. M. van Driel, *Phys. Rev. B*, Vol. 27, No. 2, 1141-1154(1983).
- [51] Anthony E. Siegman and Philippe M. Fauchet, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. QE-22, No. 8(1986).
- [52] A. Kiesow, S. Strohkark, K. Loschner, A. Heilmann, A. Podlipensky, A. Abdolvand and G. Seifert, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 153111(2005).
- [53] 吉田裕 レーザー照射による半導体表面の周期的ナノ構造化に関する研究 博士論文(2010).
- [54] S. Watanabe, Y. Yoshida, S. Kayashima, S. Yatsu, M. Kawai and T. Kato, *J. Appl.*

Phys., 108, 103510(2010).

[55] Yutaka Yoshida, Norihito Sakaguchi, Seiichi Watanabe and Takahiko Kato, Appl. Phys. Express, 4, 055202(2011).

[56] Yutaka Yoshida, Seiichi Watanabe, Yoshiaki Nishijima, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa and Takahiko Kato, Nanotechnology, 22, 375607(2011).

[57] Joseph T. McKeown, Yueying Wu, Jason D. Fowlkes, Philip D. Rack and Geoffrey H. Campbell, Adv. Mater., 27, 1060-1065(2015).

[58] Joseph T. McKeown, Nicholas A. Roberts, Jason D. Fowlkes, Yueying Wu, Thomas LaGrange, Bryan W. Reed, Geoffrey H. Campbell and Philip D. Rack, Langmuir, 28, 17168-17175(2012).

[59] Zhanbing Yang, Norihito Sakaguchi, Seiichi Watanabe and Masayoshi Kawai, Sci Rep-UK, 1, 190(2011).

[60] Zhanbing Yang, Seiichi Watanabe, Takahiko Kato, Sci-UK, 3, 1201(2013).

[61] Zhanbing Yang and Seiichi Watanabe, Acta Materialia, 61, 2966-2972(2013).

[62] 大島忠平 日本結晶学会誌 Vol. 29, No. 2, 161-167(1987).

[63] 宇佐美誠二, 藤川高志 表面科学 Vol. 15, No. 1, 2-8(1994).

[64] 倉田博基 電子顕微鏡 Vol. 35, No. 1, 68(2000).

[65] Ming-Wen Chu, Viktor Myroshnychenko, Cheng Hsuan Chen, Jing-Pei Deng, Chung-Yuan Mou and F. Javier Garcia de Abajo, Nano Lett., Vol. 9, No. 1, 399-404(2009).

[66] Ai Leen Koh, Antonio I. Fernandez-Dominguez, David W. McComb, Stefan A. Maier and Joel K. W. Yang, Nano Lett., 11, 1323-1330(2011).

[67] Aam Subramanian, Gary Clark, Khiem Ly and Tony Chrasticky, EDFAAO, 1, 20-28(2011).

第二章

- [1] A. E. Siegman and P. M. Fauchet, IEEE J. Quantum Electron. 22, 1384(1986)
- [2] A. Kiesow, S. Strohark, K. Loschner, and A. Heilmann, Appl. Phys. Lett. 86, 153111 (2005).
- [3] Christopher Favazza, Ramki Kalyanaraman and Radhakrishna Sureshkumar, and Kalyanaraman, Nanotechnology 17, 4229-4234(2006).
- [4] Favazza C, Trice J, Krishna H, Kalyanaraman R and Sureshkumar R, Phys. Lett. 88, 1531181–3(2006).
- [5] Watanabe S, Yoshida Y, Kayashima S, Yatsu S, Kawai M and Kato T, J. Appl. Phys., 108, 103510(2010).
- [6] Yoshida Y, Watanabe S, Nishijima Y, Ueno K, Misawa H and Kato T, Nanotechnology 22375607 (2011).
- [7] R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, Y. Yoshida, S. Yatsu and S. Watanabe, Appl. Surf. Sci., 289, 274-280(2014).
- [8] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 103, 4212-4217(1999).
- [9] M .Kaempfe, T. Rainer, K.-J Berg, G. Seifert, and H. Graener, Appl. Phys. Lett. 74, 1200(1999).
- [10] S. J. Henley, J. D. Carey, and S. R. P. Silva, Physical review B 72, 195408(2005)

[11] H.L. Luo, W. Klement, Jr. and T.R. Anantharaman, Trans. Indian Inst. Metals, 18, 214(1965).

第三章

[1] R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, S. Yatsu, J. Ishioka and S. Watanabe, J. Appl. Phys., 115, 143104(2014).

[2] Ziegler JF, Biersack JP, Littmark U, The stopping and range of ions in solids. Pergamon Press, New York (1985),

フリーソフトダウンロード : <http://www.srim.org/>

[3] X. Meng, T. Shibayama, R.Yu, S. Takayanagi, S. Watanabe, J Mater Sci 48, 920-928(2012).

[4] C. Suryanarayana and T. R. anantharaman, Materials Science and Engineering, 13, 73-81(1974).

[5] Mc Clune WF, Powder diffraction file: alphabetical index, inorganic phases, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA (Au: Card No. 4-0784) (1988).

[6] A. E. Siegman and P. M. Fauchet, IEEE J. Quantum Electron. 22, 1384-1403(1986).

[7] A. Kiesow, S. Strohkark, K. Loschner, and A. Heilmann, Appl. Phys. Lett. 86, 153111(2005).

[8] S. Watanabe, Y. Yoshida, S. Kayashima, S. Yatsu, M. Kawai and T. Kato, J. Appl. Phys. 108, 103510(2010).

[9] Y. Yoshida, S. Watanabe, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa and T. Kato, Nanotechnology 22, 375607(2011).

- [10] M. Quinten, Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond (Wiley-VCH, Weinheim, 83-91(2011).
- [11] Hu X, Cahill. D. G and Averback. R. S., J. Appl. Phys. 89, 7777-83(2001).
- [12] Hu X, Cahill. D. G and Averback. R. S., Averback, J. Appl. Phys., 93, 165(2003).
- [13] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, 103, 4212-4217(1999).
- [14] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, J. Phys. Chem. B, 107, 668-677(2003).
- [15] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, Optics Communications 220, 137-141(2003).

第四章

- [1] Florian Niekietl, Peter Schweizer, Simon M. Kraschewski, Benjamin Butz and Erdmann Spiecker, Acta Materialia, 90, 118-132(2015).
- [2] Xiaoyuan Hu, David G. Cahill and Robert S. Averback, J. Appl. Phys., 93, 165(2003).
- [3] S. Watanabe, Y. Yoshida, S. Kayashima, S. Yatsu, M. Kawai and T. Kato, J. Appl. Phys., 108, 103510(2010).
- [4] Yutaka Yoshida, Seiichi Watanabe, Yoshiaki Nishijima, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa and Takahiko Kato, Nanotechnology, 22, 375607(2011).
- [5] Joseph T. McKeown, Yueying Wu, Jason D. Fowlkes, Philip D. Rack and Geoffrey H. Campbell, Adv. Mater., 27, 1060-1065(2015).
- [6] Joseph T. McKeown, Nicholas A. Roberts, Jason D. Fowlkes, Yueying Wu, Thomas LaGrange, Bryan W. Reed, Geoffrey H. Campbell and Philip D. Rack, Langmuir, 28, 17168-17175(2012).

- [7] Zhanbing Yang, Norihito Sakaguchi, Seiichi Watanabe and Masayoshi Kawai, Sci Rep-UK, 1, 190(2011).
- [8] Zhanbing Yang, Seiichi Watanabe, Takahiko Kato, Sci-UK, 3, 1201(2013).
- [9] Zhanbing Yang and Seiichi Watanabe, Acta Materialia, 61, 2966-2972(2013).
- [10] A. Habenicht, M. Olapinski, F. Burmeister, P. Leiderer and J. Boneberg, Science, 309, 2043-2045(2005).
- [11] A. Kiesow, S. Strohark, K. Loschner, A. Heilmann, A. Apodlipensky, A. Abdolvand and G. Seifert, Appl. Phys. Lett., 86, 153111(2005).
- [12] R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, Y. Yoshida, S. Yatsu and S. Watanabe, Appl. Surf. Sci., 289, 274-280(2014).
- [13] R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, S. Takayanagi, S. Yatsu, J. Ishioka and S. Watanabe, J. Appl. Phys., 115, 143104(2014).
- [14] D. A. Cadenhead and J. F. Danielli, Progress in surface and membrane science, Vol. 14, New York: Academic press, 354-470(1981).

第五章

- [1] 大島忠平 電子エネルギー損失分光法 (EELS, HREELS) 日本結晶学会誌 Vol. 29, No. 2, 161-167(1987).
- [2] 宇佐美誠二, 藤川高志 EELFS(電子エネルギー損失微細構造)一固体表面における新しい局在構造解析, 表面科学 Vol. 15, No. 1, 2-8(1994).
- [3] 倉田博基 電子顕微鏡 Vol. 35, No. 1, 68(2000).
- [4] 本多祥晃 電子顕微鏡の最新技術と将来展望, 住友化学 2004-II.
- [5] Ming-Wen Chu, Viktor Myroshnychenko, Cheng Hsuan Chen, Jing-Pei Deng, Chung-

- Yuan Mou and F. Javier Garcia de Abajo, Nano Lett., Vol. 9, No. 1, 399-404(2009).
- [6] Ai Leen Koh, Antonio I. Fernandez-Dominguez, David W. McComb, Stefan A. Maier and Joel K. W. Yang, Nano Lett., 11, 1323-1330(2011).
- [7] Aam Subramanian, Gary Clark, Khiem Ly and Tony Chrasteky, EDFAAO, 1, 20-28(2011).
- [8] B. Draine and P. Flatau, User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT7.3, <http://arxiv.org/abs/0809.0337> (2013).
- [9] P. Flatau and B. Draine, Optics express 20(2), 1247(2012).
- [10] P. Laven, Applied optics 42(3), 436(2003).
- [11] P.B. Johnson and R.W. Christy, Physical Review B 6(12), 4370(1972).

謝辞

本論文は、私が北海道大学大学院工学院量子理工学専攻量子エネルギー変換材料分野博士後期課程に在学中に実施した研究を取りまとめたものであり、この間、多大なご助力とご指導を頂きました諸先生方、諸先輩方及び当研究室の学生の方々に支えられて完成したものです。本研究を進めるにあたり、各実験施設の担当者の方々には、実験装置の操作及び打ち合わせ等においてご指導を頂きました。本研究を順調に遂行したことにこれらの方々のご助力とご指導があったことを心より感謝の意を表します。

本論文の主査をして頂きました柴山環樹教授には、素晴らしい研究環境を頂くとともに、本論文、投稿論文、国内学会及び国際会議での発表をまとめるに当たって懇切丁寧にご指導・ご鞭撻を頂きましたことを心より感謝致します。また、博士後期課程への進学及び研究全般にわたる多大なご助力と指導を賜りました渡辺精一教授に心より感謝致します。本論文を提出するにあたり副査をして頂きました量子ビームシステム工学大沼正人教授には、本論文の作成及び発表への有益なご意見とご指導を賜りましたことを心より感謝致します。量子理工学専攻の梅垣菊男教授、朝倉清高教授、古坂道弘教授、富岡智教授、佐々木浩一教授、越崎直人教授、金子純一准教授、山内有三准教授には、公開論文発表の場での有益なご意見とご指導を賜りましたことを心より感謝致します。また、原子力環境材料研究室小崎完教授には、公開論文発表の場での有益なご意見とご指導を賜りましたことを心より感謝致します。量子エネルギー変換材料分野谷津茂男助教、石岡準也博士研究員には、本論文につきまして、多くの時間を割いて議論して頂きましたことに心より感謝致します。量子エネルギー変換材料分野Meng 博士(現中国蘭州大学講師)には、離散双極子法シミュレーションなどのご

助力を頂きましたことを心より感謝致します。マルチスケール機能集積研究室
坂口紀史准教授には、透過型電子顕微鏡に関する周辺機器等の実験におきまして
ご助力を頂きましたことを心より感謝致します。

超高压電子顕微鏡室技術職員大久保賢二技官、谷岡隆志技官、大多亮技官には、
超高压電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡および先進球面収差補正走査透過型電子
顕微鏡などに関する実験におきましてご助力を頂きましたことを心より感謝致
します。博士後期課程が滞りなく遂行にあたって奨学金の支援を頂きました日
本文部科学省(個人番号：144007)には、心より感謝致します。

最後に、大学院までの教育を受ける機会を与え支援してくれた両親と叔父に
心より感謝します。

平成27年2月

于 睿譚