

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02625

研究課題名(和文) 偏光場を活用したレーザー光還元法による超微細金属ナノ構造作製技術の開発

研究課題名(英文) Development of fabrication technique of ultra-fine metallic nanostructures by laser-induced photo-reduction applied with polarization

研究代表者

小野 篤史 (ONO, ATSUSHI)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：20435639

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、フェムト秒パルスレーザー照射による非線形励起過程に、光還元反応プロセスを利用した金属微細構造パターニング技術に関する研究である。我々が発見したレーザー集光照射内の微視領域における光還元反応に伴う金属析出過程の原理解明を目的とする。研究目的達成のため、任意方位の直線偏光、円偏光、ラジアル偏光、アジマス偏光および、スポット照射、ラインスキャン照射によるレーザー描画光学系を構築した。この描画光学系を用いた金属微細パターニングにより、電場の振動が構造形成に寄与することを突き止め、電場振動すなわち偏光場を活用した新たな金属微細構造形成技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年注目されているプラズモニクスやメタマテリアルの学術分野において、金属微細構造作製技術はそれら学術領域の発展に欠かすことのできない重要な基盤技術であり、これまで電子線リソグラフィ法や化学合成法により作製されるのがほとんどであった。本研究成果は、これら先行技術とは異なるレーザーリソグラフィ法を基礎とするものであり、新たな超微細金属作製技術を創成するものである。

研究成果の概要(英文)：Our research is a study on metallic nanostructure patterning techniques by a photoreduction process in nonlinear excitation process by femtosecond pulsed laser irradiation. The research purpose is the clarification of metal precipitation process with the photoreduction in the laser focus spot. For this research purpose, we constructed the laser writing setup of spot and line scanning irradiation system with the control of laser incident polarization such as any direction of linear polarization, circular polarization, radial polarization, and azimuthal polarization. By patterning metallic nanostructures with this optical setup, we clarified that the electric field oscillation contributes to the structural formation, and we established new fabrication technique of metal nanostructure utilizing the electric field oscillation, i.e. polarization.

研究分野：応用光学

キーワード：レーザープロセッシング 光還元

1. 研究開始当初の背景

金属に光を照射すると伝導電子が共鳴的に振動し、金属表面近傍に著しく増強された局在電場が形成される。このような電場増強効果は高感度光センサなどの開発に応用され、プラズモニクスという学問領域として近年盛んに研究されている。また、金属中の伝導電子の振動状態を制御することにより、誘電率や透磁率を変調することも可能であり、メタマテリアルと呼ばれる自然界では存在し得ない人工媒質の形成が可能となっている。

金属ナノ構造作製技術は、これらプラズモニクスおよびメタマテリアルの学問領域展開において必要不可欠な基盤技術である。その多くは、電子線リソグラフィ法や化学合成法を基礎とした作製技術に限定されている。電子線リソグラフィ法はナノスケールでの精密なパターンングおよび配列ができる。さらにはマスクレスパターンングであるため、様々な構造パラメータの試作研究開発に適しており、学術研究分野において重宝される一方、線描画によるスループットの低さや電子線描画および金属蒸着の真空プロセスなどが実用展開への課題となっている。金属微粒子系は液相還元法により結晶金属などを作製でき、大量生産性に適している一方、ウェットプロセスであることや任意配置の困難さが課題となっている。

近年注目されているプラズモニクス、メタマテリアル分野における新規光電子デバイスの創出には、電子線リソグラフィ法や化学合成法だけでなく、新たな次世代金属ナノ構造作製技術の確立が求められる。我々は、金属ナノ構造作製技術として近赤外光のフェムト秒パルスレーザー照射時の金属イオン還元反応を利用したレーザー誘起光還元法に注目した。一般的に近赤外光は光還元反応に必要なエネルギーを有していないが、フェムト秒パルス光の集光照射により焦点近傍では局所的な高い光子密度となる。この高光子密度条件下においては、還元反応に必要なエネルギー吸収が多光子励起過程を経て得られるようになり、還元反応が起きる(図1)。この多光子励起過程は光強度のべき乗に比例するため、焦点スポットよりも小さな数100nmの微細金属が析出する。我々は、金属イオンを溶解したポリマーにフェムト秒パルスレーザーを集光照射し、先行研究と同程度の金属線幅200nmの光還元反応作製技術を開発したことに加え、円偏光一点照射時に金属ナノリングが形成されることを世界で初めて発見した。

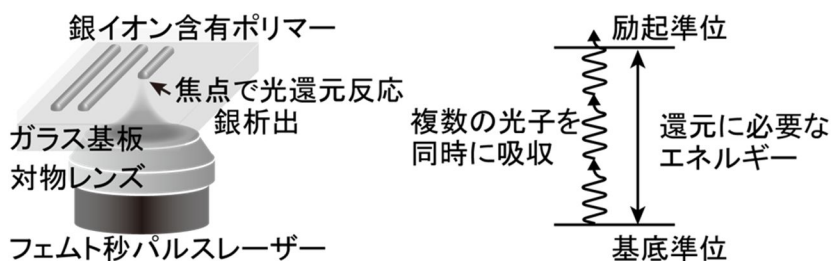


図1 レーザー誘起光還元法および多光子励起過程の概念図

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属イオン溶解ポリマーへのフェムト秒パルスレーザー偏光照射による集光スポット内での超微細金属形成過程の原理を解明し、10nmスケールの超微細金属ナノ構造体作製基盤技術を確立することである。本研究推進により、偏光および光照射によってどのような形状の超微細金属ナノ構造が形成可能か明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、電子挙動、ポリマー分子挙動、光吸収と熱吸収による析出金属の拡散長など、多角的観点から解析することにより、超微細金属形成過程の原理究明に取り組んだ。また、直線偏光、円偏光だけでなく、軸対称偏光(ラジアル偏光、アジマス偏光)を生成し、どのような金属形状が作製されるか調べた。本研究では、ポリイミド前駆体に硝酸銀を溶解した試料を用いている。ポリイミド前駆体の種類も様々あり、ポリイミド前駆体以外にも官能基を有するポリマーは多数存在する。ポリマー種類や分子量、濃度比の観点から10nmスケールの超微細金属構造の作製を目指した。

4. 研究成果

ポリマー分子と金属イオンとの光励起による電子の授受における分子状態のモデルを仮定し、

レーザー照射による析出金属形状との関連について考察した。電磁場解析シミュレーションにより試料内の電子密度分布の解析を試みたが、超微細金属構造形成に寄与するような特性を得ることができなかった。電磁場解析シミュレーションでは、構造形成後の形状をもとにモデル形成することはできるが、レーザー照射時の反応過程（金属生成過程）を反映した時系列なモデリングができないためではないかと考えられる。レーザーパルス照射による反応素過程の解析には、電子温度および格子温度変化の理論解析がこれら知見を得るうえで重要な課題であると思われる。

任意方位の直線偏光，円偏光，ラジアル偏光，アジマス偏光および，スポット照射，ラインスキャン照射によるレーザー描画光学系を構築した。円偏光 1 点照射により銀ナノリングが作製されることに対して，構築した光学系を用いて詳細に調べた結果，右回り円偏光，左回り円偏光の回転方向が金属ナノリング内径部の形成に反映されることを発見した。本研究成果は，レーザー照射による金属ナノリング形成において，スピン角運動量が寄与していることを表す重要な知見である。

さらに，軌道角運動量を有するラジアル偏光およびアジマス偏光を 1 点照射した場合，それぞれ金属ナノドットの内部に，同心円状の亀裂と，放射状の亀裂とが形成されることを世界で初めて発見した。これらは全て，電場の振動が金属超微細構造形成に寄与していることを示唆しており，本手法は，電場振動すなわち偏光場を活用した新たな金属微細構造形成技術であるといえる。

図 2 はラジアル偏光，アジマス偏光 1 点照射時のフェムト秒パルスレーザー多光子還元により析出した銀ナノドットの作製結果を示す。ラジアル偏光照射時には銀ナノドット内部に同心円状の亀裂が形成された。アジマス偏光照射時には中央部のホールと放射状の周期的な亀裂が形成された。これら亀裂は入射偏光に対して垂直方向に形成されていることが分かる。これは，レーザーアブレーション加工分野において近年盛んに研究されているレーザー誘起表面微細構造（LIPSS）の現象と類似している。LIPSS の研究分野ではいくつかの形成原理が報告されているが，主にハイピークパワーのフェムト秒パルスレーザーを用いて，アブレーション閾値近傍で生じるパラメトリック崩壊により表面プラズマ波発生し，周期構造が形成されると言われている。これまでの研究ではバルク材料に対してアブレーション閾値に相当する高いピークパワーのレーザーパルス照射時に周期構造が形成されるという報告であり，本研究のような光還元反応過程での報告はほとんどなく，銀構造上に超微細な構造周期である高周波数 LIPSS が形成された例はない。本技術は，偏光照射制御による光還元反応と LIPSS 形成とが介在した新たな超微細金属構造作製技術であると結論づけられる。

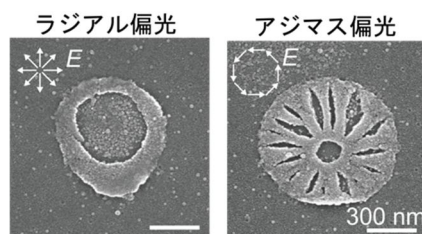


図 2 ラジアル・アジマス偏光 1 点照射

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 S. Elhani, H. Ishitobi, Y. Inouye, A. Ono, S. Hayashi, and Z. Sekkat	4. 巻 10
2. 論文標題 Surface enhanced visible absorption of dye molecules in the near-field of gold nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-60839-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 A. Sugita, S. Kaname, K. Mochizuki, K. Kikuchi, A. Ono, W. Inami, and Y. Kawata	4. 巻 101
2. 論文標題 Second harmonic conversions of surface-plasmon-polariton enhanced optical fields in nonlinear optics polymer/Ag/glass structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 045303-1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.045303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Miyamichi, A. Ono, K. Kagawa, K. Yasutomi, and S. Kawahito	4. 巻 19
2. 論文標題 Plasmonic Color Filter Array with High Color Purity for CMOS Image Sensors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1750-1759
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/s19081750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Mizuno and A. Ono	4. 巻 480
2. 論文標題 Static and dynamic tuning of surface plasmon resonance by controlling inter particle distance in arrays of Au nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 846-850
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2019.03.058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小野篤史
2. 発表標題 レーザー誘起光還元プロセスを利用した金属ナノ周期パターンニング
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Ono, S. Toriyama, and V. Mizeikis
2. 発表標題 Femtosecond laser writing of metallic nanostructures using silver photo-reduction
3. 学会等名 SPIE Micro + Nano Materials, Devices, and Applications 2019（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野篤史
2. 発表標題 ナノプラズモニクス
3. 学会等名 2019年度精密工学会秋季大会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Ono, H. Morisawa, M. Kikawada, W. Inami, and Y. Kawata
2. 発表標題 Deep-UV plasmonics for enhanced fluorescence and photoelectron emission
3. 学会等名 SPIE Optics +Photonics 2019（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 フィルタ素子及びそれを含撮像素子	発明者 小野篤史, 宮道篤孝	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-205302	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	石飛 秀和 (Ishitobi Hidekazu) (20372633)	大阪大学・生命機能研究科・准教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------