

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630027

研究課題名(和文) 超微細パルスレーザー加工過程におけるナノ局所界面温度・物性の選択的ラマン計測

研究課題名(英文) Raman spectrum analysis for measuring temperature and material property on the nano-machined surface by short pulse laser

研究代表者

高谷 裕浩 (Takaya, Yasuhiro)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70243178

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：電子増強ラマン散乱効果(EERS: Electron Enhanced Raman Scattering)によるラマン散乱計測技術を確立するため、測定感度や分解能などにおいて未知な点が多い、水中のナノ局所界面空間で起こる現象による前方・後方ラマン散乱計測手法の基礎的な検討として、EERSを誘起するための励起用ナノ粒子として用いる水酸化フラーレンと銅の反応系を利用した、表面プラズモン励起前方・後方ラマン散乱の時系列計測を遂行した。水酸化フラーレンと銅の相互作用とその過程におけるナノ表面微細構造変化を同時計測することにより、前方・後方ラマン散乱によるナノ局所界面現象解析の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：As a basis of the Raman analysis in the nano-interfacial area based on Electron Enhanced Raman Scattering (EERS) for in-situ analysis of the material removal mechanism by ultra-short pulse laser light, the measurement technique of localized and propagating surface plasmon enhanced Raman scattering (SERS) in chemical interaction between copper and fullereneol that is used as nano-particles for inducing EERS were investigated. The SERS analysis of copper-bypyridine-fullereneol reaction system was conducted to check the feasibility of time series measurements of both forward and back Raman scattering using the constructed measurement system. The propagating and localized SERS changing with the copper surface condition in the progress of chemical process could be detected simultaneously. The measuring results suggest the possibility to establish the in-situ surface analysis method in the nano-interfacial area based on the simultaneous measurement of the forward and back Raman scattering.

研究分野：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：超短パルスレーザー加工 ラマン散乱計測 ナノ微細加工 ナノ粒子 ナノ局所界面 局在型表面プラズモン 伝搬型表面プラズモン 超微細レーザー加工計測

1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー、医療・バイオや情報通信などの分野における、高精度なナノ微細加工への要求がますます高度になってきている。光化学的な非熱的過程や多種材料への適用性、高速性を有することから、特に液中における高品位な超短パルスレーザー加工が活発に研究されている。研究代表者らも、回折限界を超えるビーム径とマイクロメートル・オーダーのビーム長をもつ、フェムト秒パルスフォトニック・ナノジェット (以降、PNJ: Photonic Nanojet) を利用した3次元ナノ微細形状加工法の開発を進めており、その優れた特性が明らかになっている。しかし、水中におけるレーザーアブレーション加工過程の現象は複雑で、特にアブレーションの前駆段階での水と材料表面との界面における局所的熱化学作用とそれに伴う表面物性変化が重要な役割を果たしていると考えられるが、未解明な部分が多い。そのため、加工表面層から数 nm の空間における局所界面温度と物質構造変化の時間・空間選択的な計測に基づく加工現象の解明がナノ加工精度実現の鍵となっている。

2. 研究の目的

そこで本研究は、超短パルスレーザー加工過程における時間・空間選択的な加工計測手法として、散乱光の高速な時間応答性と励起光照射領域に限定された空間応答性を有するラマン散乱に注目する。すなわち、水分子の分子振動やネットワーク構造、加工表面の格子振動や表面原子構造を鋭敏に反映するラマン散乱特性を利用し、加工過程における温度や物性変化を時間・空間選択的に捉える、新たな加工計測の可能性を探る。

固体 (加工材料) は、レーザーアブレーションによってプラズマ化が起こる直前に、初期電子を放出する。電子増強ラマン散乱効果¹⁾ (以降、EERS: Electron Enhanced Raman Scattering) は、この初期電子を契機として水分子による電子の雪崩現象が起こり、水中に多量の電子が発生したときに誘起される。このとき増強度が 10^5 倍以上におよぶ電子増強ラマン散乱効果が誘起される。本課題では、加工表面層から数 nm の空間におけるナノ局所界面空間における、超短パルスレーザー加工のインプロセス計測を実現する手法として、電子増強ラマン散乱計測原理の確立を目的とするものである。

3. 研究の方法

研究全体の基本構想を図1に示す。本研究では、励起用 (加工用) フェムト秒パルスレーザーによる PNJ 励起ビームを生成する方法として、捕捉用レーザーの光放射圧によって超純水中で保持された直径数マイクロメートルのマイクロ球を利用する。水中に分散させた励起用ナノ粒子を PNJ の強い光電場によってプラズマ化し、継続的で安定した初期電子放出源として利用する。その励起用ナノ粒子と

して、水中でほぼ単分散する水酸化フラーレン分子 ($C_{60}(OH)_{36}$) を用いて、本提案手法の実現性を検討する。フェムト秒パルスレーザー光を励起光として、界面における数分子程度の水分子層による EERS が誘起されると考えられる。そこで、誘導ラマン散乱が放射される可能性のある後方ラマン散乱光を測定する。以上の基本構想において、ラマン散乱光は、分子 (格子) の振動や構造を識別する能力は高いが、分子数 (原子数) が少ない条件下では極めて微弱になる。そのため、初期の基礎検討における研究遂行過程において、EERS 効果によるラマン散乱計測技術を確立するためには、測定感度や分解能などにおいて未知な点が多い、水中のナノ局所界面空間で起こる現象によるラマン散乱計測手法の基礎的な検討を行う必要があることが明らかとなった。特に後方および前方ラマン散乱の測定手法およびそれらの同時測定による基本特性の解析は、図1に示す計測原理を確立するために不可欠である。そこで、増強度が 10^5 倍以上におよぶ EERS 効果と類似の増強効果を有する、表面プラズモン励起ラマン散乱²⁾ を利用した研究手法を導入した。すなわち、水中における励起用ナノ粒子として用いる水酸化フラーレン分子と表面材料との相互作用によるラマン散乱計測手法を利用して、水中のナノ局所界面空間における後方および前方ラマン散乱測定の基本特性を調べた。

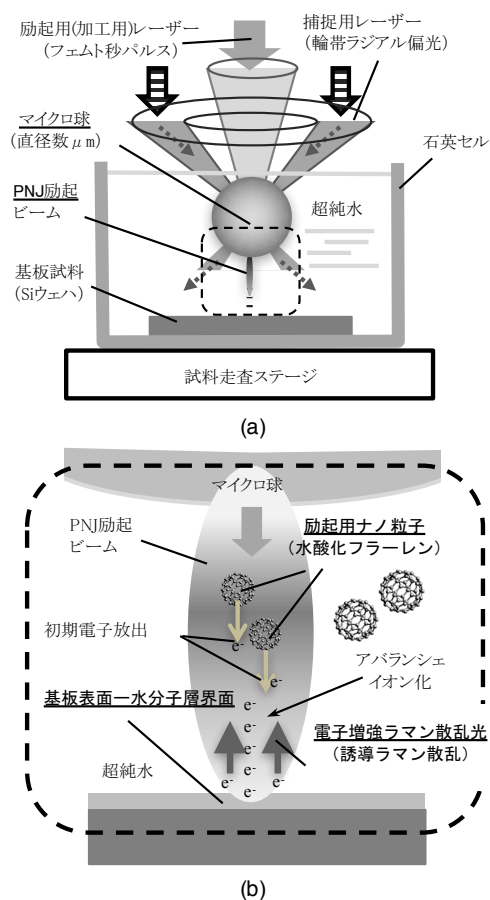


図1 電子増強ラマン散乱によるナノ局所界面温度・表面物性の計測原理

(1) 水酸化フラーレンと銅表面の化学的相互作用を利用した表面プラズモン励起ラマン散乱計測の原理

水酸化フラーレン分子 ($C_{60}(OH)_{36}$) 水溶液は銅に対する高い化学反応性を持ち、銅表面との化学的相互作用により脆弱な反応層を形成する。このとき銅表面には微細構造が生じる。そこで、銅平坦面から化学的相互作用によって生ずる表面微細構造の変化を利用して、水中のナノ局所界面空間で起こる現象によるラマン散乱計測手法の基礎的な検討を行うことができる。

表面プラズモンには平坦な金属薄膜に励起される伝搬型表面プラズモンと、金属微細構造に励起される局在型表面プラズモンがある。表面プラズモン場は表面から指数関数的に減少し、数十 nm の領域に局在するため表面近傍の化学的状態を反映したラマン散乱光のみを増強できる。これを表面増強ラマン散乱 (SERS : Surface Enhanced Raman Scattering) と呼ぶ。ナノ局所界面空間における化学的相互作用において、反応開始時は図 2 (a) に示すように平坦な銅表面に伝搬型表面プラズモンを励起し、表面微細構造形成が進行すると図 2 (b) に示すように銅微細構造に局在型表面プラズモンを励起する。伝搬型による SERS は後方散乱光としてのみ検出され、局在型による SERS は前方散乱光としても検出されることが知られている³⁾。これらの SERS を識別し、同時計測することで表面構造の変化と表面近傍の粒子の化学的相互作用の関係性を得ることができる。

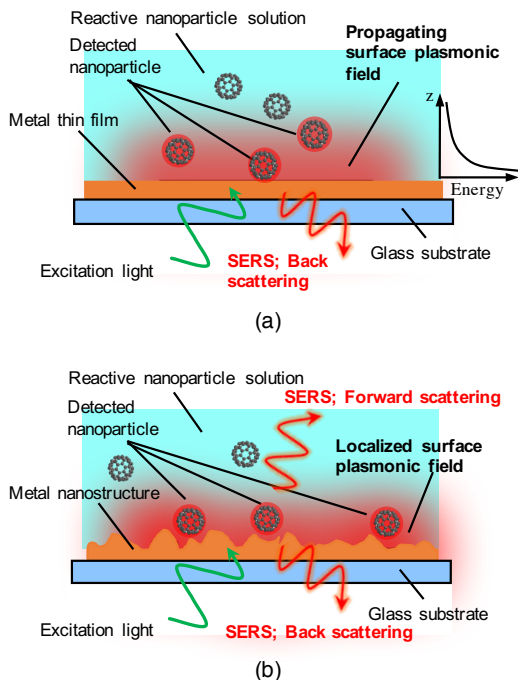


図 2 表面プラズモン励起ラマン散乱計測の原理 ; (a) 伝搬型表面プラズモン励起ラマン散乱, (b) 局在型表面プラズモン励起ラマン散乱

(2) SERS 後方および前方ラマン散乱光の同時計測手法

銅薄膜 (膜厚 25 nm) を蒸着したガラス基板を用いて、入射光が銅薄膜とガラスの境界で全反射した際に発生するエバネッセント光により伝搬型および局在型表面プラズモンとともに励起することができる。シミュレーション解析により、膜厚 25 nm の銅薄膜に対し入射角を 74° の条件で励起効率が最大となることを明らかにしている。そこで、エバネッセント光を発生させるため臨界角照明を用いた SERS 計測装置を構築した。構築した光学系の概略図を図 3 に示す。

銅表面に対して高い電場増強度を示す波長 532 nm のレーザー光を用い、バンドパスフィルタを通すことでレーザーの単色化を行う。レンズ 1、ピンホール、レンズ 2 によってスペイシャルフィルタ兼ビームエキスパンダーを構築することで、波面の整形とビーム径の拡大を行う。後方散乱光は対物レンズ 1 で回収しダイクロミックミラー、ロングパスフィルタにより SERS のみ透過し、反射光とレイリー散乱光をカットする。同様に前方散乱光は対物レンズ 2 (NA : 0.73) で回収しロングパスフィルタにより SERS のみ透過させる。SERS の検出には光ファイバを通して分光器で行う。

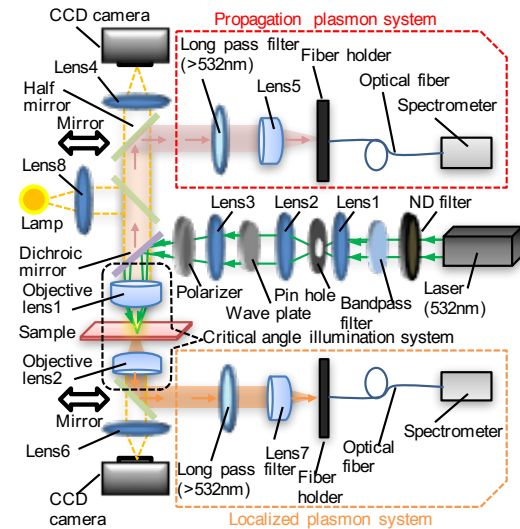


図 3 伝搬型・局在型表面プラズモン励起による前方・後方ラマン散乱光同時計測システムの構成

(3) ラマン散乱方向を識別するための基礎実験方法

検出物質として化学的に安定でありピークが既知である 4,4'-ビピリジン ($C_{10}N_2H_8$) を用いる。4,4'-ビピリジンは従来から多く研究されており、金および銅より SERS スペクトルが確認されている。分子構造およびラマンピークを図 4 および図 5 に示す。メインピークである 1000 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} はそれぞれ CN 結合, CH 結合, ベンゼン環炭素の sp^2 結合を表している。

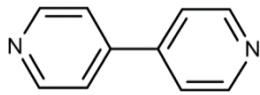


図4 ビピリジン (4,4'-Bipyridine: $C_{10}N_2H_8$) の分子構造

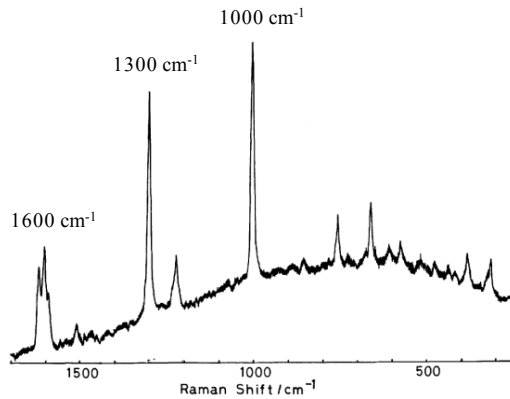


図5 ビピリジンのラマンピーク

伝搬型表面プラズモンを励起するため図6に示すようにガラス基板に膜厚 30 nm 金薄膜を蒸着し、濃度 0.30 wt%のビピリジン水溶液を接触させた試料を用いる。

局在型表面プラズモンを励起するため図7に示すようにガラス基板に金ナノ粒子溶液を滴下・乾燥させ、濃度 0.30 wt%のビピリジン水溶液を接触させた試料を用いる。

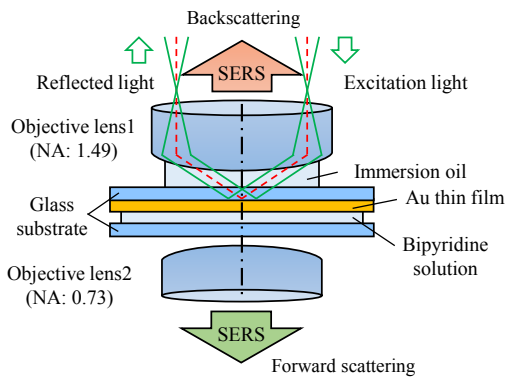


図6 伝搬型表面プラズモン励起測定試料の構成と照明条件

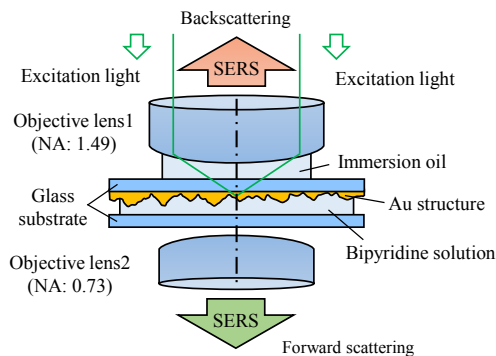


図7 局在型表面プラズモン励起測定試料の構成と照明条件

4. 研究成果

(1) 伝搬型・局在型表面プラズモン励起によるラマン散乱方向の解明

構築した前方・後方ラマン散乱光同時計測システムにおいて、各表面プラズモンによる増強を区別するため、前方計測システムにおいて局在型 SERS スペクトルのみを計測できるか確認をした。まず、伝搬型表面プラズモン励起による SERS スペクトル測定結果を図8に示す。伝搬型表面プラズモンにより増強されたラマンピークは前方計測システムでは検出できず、後方計測システムのみで検出できることがわかる。次に、局在型表面プラズモン励起による SERS スペクトル測定結果を図9に示す。局在型表面プラズモンにより増強されたラマンピークは前方、後方計測システムともに検出できていることがわかる。

以上より、伝搬型表面プラズモンによる SERS は後方散乱光としてのみ検出されるのに対して、局在型表面プラズモンによる SERS は前方散乱光としても検出できることを明らかにした。このことから銅表面が平坦な反応初期時では伝搬型表面プラズモンによる SERS を後方散乱光として検出し、反応が進行し微細構造が生じると局在型表面プラズモンによる SERS を前方散乱光として検出することで、表面材料変化と表面微細構造変化の推定が同時に可能であるといえる。

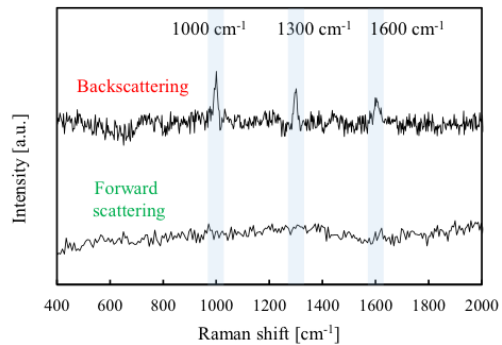


図8 伝搬型表面プラズモンによる SERS の測定結果

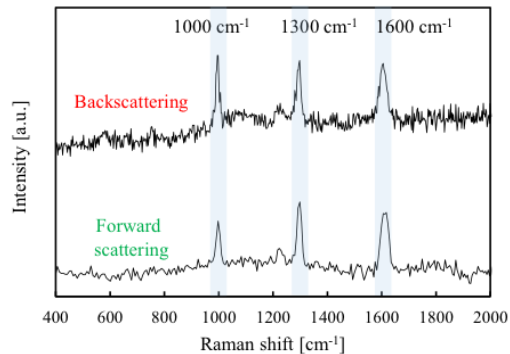


図9 局在型表面プラズモンによる SERS の測定結果

(2) 水中のナノ局所界面空間における後方・前方ラマン散乱の基本特性

水酸化フラーレン分子と表面材料との化学的作用による表面微細構造変化を利用して、前方・後方ラマン散乱光同時計測によるナノ局所界面現象解析を遂行した。検出分子の変化と銅表面構造の変化による影響を区別するため、化学変化しないピピリジン分子を検出する。銅表面構造に変化を与える水酸化フラーレン溶液にピピリジン溶解させた混合溶液を用いる。水溶液の組成は、水酸化フラーレン ($C_{60}(OH)_{36}$) 0.1wt%, 過酸化水素 (H_2O_2) 2.0wt%, ピピリジン ($C_{10}N_2H_8$) 0.3wt%である。反応開始時から1分、3分、5分、10分、20分経過した前方および後方計測システムの結果を図10(a)および(b)に示す。前方計測システムでは、反応開始時から3分、5分、10分経過時にピピリジンのラマンピークである 1000 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} が検出された。後方計測システムでは、1分、3分、5分、10分経過時にピピリジンのラマンピークが見られる。20分経過した時点では、前方後方ともにピークが見られない。また10分経過時ではピーク強度の減少が見られる。このことから後方計測システムのみでピークが検出された1分経過時では、銅表面に伝搬型表面プラズモンの励起、前方後方ともにピーク検出が可能である3分から10分の間では銅表面に形成された微細構造に局在型表面プラズモンの励起が考えられる。また10分経過時から銅薄膜が薄くなり、20分経過時には銅微細構造が少なくなり表面プラズモンが励起できなくなったと考えられる。

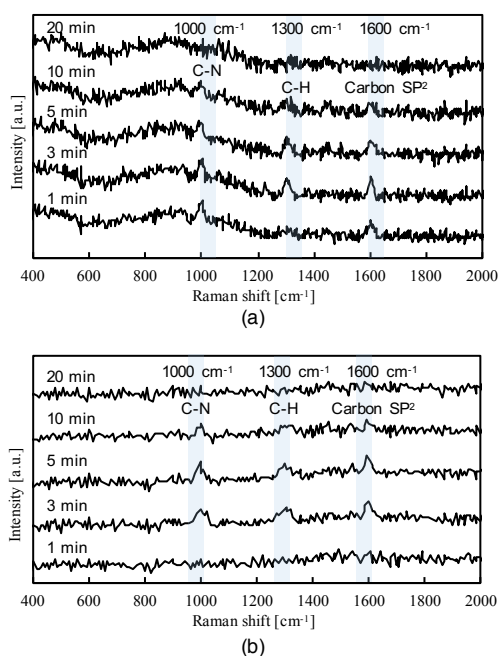


図10 銅-ピピリジン-水酸化フラーレン反応系における表面プラズモン励起ラマン散乱計測結果；(a)前方ラマン散乱, (b)後方ラマン散乱

以上より、銅表面の変化において伝搬型および局在型表面プラズモンを励起し、増強されたラマンピークの検出が可能であることが明らかになった。また、それぞれの表面プラズモンにより増強されたSERSは、前方、後方の計測システムにより区別することが可能であり、表面構造の変化と前方および後方ラマン散乱を関連付けることができる。さらに、表面構造の変化は場所により異なるため、局在型表面プラズモンの励起には場所依存性があることがわかった。

【引用文献】

- ① Y. H. Yui, Electron Enhanced Raman Scattering and Its Applications in Solution Chemistry, Analytical Sciences, Vol. 23, 2007.
- ② Y. Takaya, et. al., Surface analysis of the chemical polishing process using a fullerene slurry by Raman spectroscopy under surface plasmon excitation, Annals of the CIRP, Vol.62, Issue 1, 2013.
- ③ Wenqi Zhu et al. (2012). Direct Observation of Beamed Raman Scattering, Nano Lett., Vol. 12, pp. 6235-6243

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計4件)

- ① Masafumi Asahi, Yasuhiro Takaya, Masaki Michihata, Analysis of chemical reaction in Cu-CMP with reactive nanoparticles based on Raman spectra enhanced by surface plasmon, Leading Edge Manufacturing in 21st Century, 2015年10月18日-22日, 京都リサーチパーク (京都府・京都市)
- ② 旭真史, 高谷裕造, 水谷康弘, 表面増強ラマン分光法による水酸化フラーレンを用いたCu-CMPの化学反応プロセス解析-表面増強ラマン分光装置の検証-, 2015年度砥粒加工学会学術講演会, 2015年9月9日-11日, 慶応大学 (神奈川県・横浜市)
- ③ 旭真史, 高谷裕造, 水谷康弘, 表面増強ラマン分光法による反応性ナノ粒子を用いたCu-CMPの化学的研磨作用分析, 2016年度精密工学会学術講演会春季大会, 2016年3月15日-17日, 東京理科大学 野田キャンパス (千葉県・野田市)
- ④ Yasuhiro Takaya, Masafumi Asahi, Yasuhiro Mizutani, Hybrid SERS Analysis of Reactive Nanoparticle for Chemical Interaction in Copper CMP, 2016 International Symposium on Flexible Automation, 2016年8月1日-3日, Cleveland (USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高谷 裕浩 (Takaya, Yasuhiro)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70243178

(2) 研究分担者

道畑 正岐 (Michihata, Masaki)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70588855