

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420661

研究課題名(和文) マルチ量子ビーム照射によるディウェッティング現象その場観察とその機構解明

研究課題名(英文) In-situ observation of dewetting phenomena by multi-quantum beam irradiation and investigation of their mechanism

研究代表者

柴山 環樹 (SHIBAYAMA, TAMAKI)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：10241564

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、北海道大学の複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を利用し量子ビーム照射誘起Dewetting現象についてその場観察し画像解析からその機構を解明することを目的とし、100keVのArイオンと波長532nmの短パルスレーザーの複合照射下及びそれぞれ単独での照射下におけるDewetting現象のその場観察を行った。

その結果、貴金属が矩形から球形へ変化するレイリー不安定時の挙動を直接観察することに成功すると共に、貴金属薄膜厚が薄いほどDewetting後のナノ粒子の平均粒径は小さくなり、可視光の吸収波長も短波長側へブルーシフトする量子効果が発現することを確認した。

研究成果の概要(英文)：In this study, to investigate the mechanism of quantum beam irradiation induced dewetting phenomenon by image analysis using Quantum Beam High Voltage Electron Microscope in Hokkaido University, in-situ observation under co-irradiation with 100keV Ar ions and nanosecond-pulsed laser with 532 nm, or each quantum beam irradiation were done.

As a result of experiments, we succeeded to observe the behavior of Rayleigh instability during quantum beam irradiation induced dewetting of the noble metal changing from a rectangular shape to a spherical shape. As decreasing the thickness of the noble metal thin film, the average particle diameter of the nanoparticles is getting smaller than that of thicker one after dewetting. A blue shift of the absorption spectrum in the visible light region was confirmed due to the quantum effects.

研究分野：量子ビームによるナノ構造解析とナノ材料創成への応用

キーワード：ナノ粒子 表面プラズモン共鳴 ナノ構造 ナノ材料 微細構造解析 その場観察 超高压電子顕微鏡
濡れ性非濡れ性遷移

1. 研究開始当初の背景

最近、人類の活動によって環境中に存在する様になり、その結果人体に影響を及ぼす可能性のある微量物質を測定することや人体の血液中の微量の代謝物を検出して診断するバイオチップ等の簡便で高感度に測定できる装置の研究が進められている。その中でも局在型表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance、LSPR) を応用したバイオチップについて研究が進められている。実は、この局在型表面プラズモン共鳴による諸現象は、人類の社会生活の中で長い歴史の間利用されてきた。具体的には、金の微粒子をガラスに溶け込ませることにより、鮮やかな赤色を呈することが経験的に発見されて、欧州では古くから教会のステンドグラス等に用いられてきた。これらの原理が局在表面プラズモン共鳴によるものであると考えられてから、多くの基礎研究が進められて理論体系の整備が行われ、多くの応用研究が現在進められている。ナノテクノロジーの進展により、近年、比較的サイズの整った金属ナノ粒子を安価に入手することが容易になったことから、局在表面プラズモン共鳴を利用した光学デバイスの研究が盛んになっている。中でも、貴金属ナノ粒子を誘電体表面に有機物などで固定し、表面プラズモン効果を利用した環境中の微量有害物質や生体活動における微量代謝物質を捉えるバイオセンサーチップの研究・開発が精力的に進められており、特に貴金属ナノ粒子を誘電体基板に堅牢かつドットアレイ状に固定するマイクロチップ化が課題となっている。[1] その中で、原子炉内を診断するために必要な透明窓の照射効果に関する研究を進めている過程で、イオン照射により表面にナノ粒子を分散させる表面改質の方法を見出した。[2] その様な背景から Ar イオンの照射量と表面に形成した金ナノ粒子のサイズやその分布形態について系統的な研究を行ってきたが、Dewetting 現象で重要な、レイリー不安定性における表面状態を観察するにいたっていない。例えば、水道の蛇口から流れ出る水の流量を絞って調整することにより、連続的な水の流れから脈動を示すレイリー不安定性の状態に移行し最終的には、水の滴が蛇口からたれる状態になる。つまり、基板表面でのレイリー不安定性から滴に至る過程を理解し制御すれば、任意の貴金属ナノ粒子の分散を得ることができ、最終目標である貴金属ナノ粒子のドットアレイの構築できるものと考えた。そこで、これまで原子力材料の照射効果について高エネルギー量子ビームを利用した照射効果の研究について推進してきたことから、ナノスケールの点欠陥の集合体の挙動に関するその場観察や微細構造解析に多くの成果を

応用し、本研究開始当初までに、北海道大学が有するマルチビーム超高压電子顕微鏡を利用し量子ビーム照射誘起Dewetting 現象のその場観察を着想するに至った。研究開始当初までに、2台のイオン加速器を連結したマルチビーム超高压電子顕微鏡にレーザー照射装置を敷設して、波長が233nm~1064nmの範囲のナノ秒パルスレーザーや325nmの連続発振He-Cdレーザー、800nmのフェムト秒パルスレーザーのいずれかとイオン、電子を組み合わせて複合して照射しながらその場観察実験が出来る複合量子ビーム超高压電子顕微鏡へアップデートが完了したことから主装置として利用することとした。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、北海道大学が有する複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を利用して量子ビーム照射誘起Dewetting 現象のその場観察を行いその時系列の画像解析からその機構解明することを目的とした。従来の方法では、Dewetting 現象のEx-situ 観察のみで、本研究の連続的なその場観察は、他には無い特色で挑戦的な目標でも有る。研究期間内では、主として、量子ビーム照射により誘起される基板表面の貴金属薄膜のDewetting 現象の中でも特に未解明な領域である貴金属が長細い矩形から球形へ変化するレイリー不安定時の挙動解明と量子ビーム照射誘起Dewettingにより形成した貴金属ナノ粒子のサイズと可視光領域の吸収スペクトルとの相関について注力し研究することとした。

3. 研究の方法

(1) 北海道大学が有する複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を利用し、イオンやレーザーと高エネルギー電子による量子ビーム照射下における Dewetting 現象のその場観察を行った。金の薄膜をコーティングした石英ガラスに100keV~250keV で1価のAr イオンを照射することにより一層だけ石英ガラス表面直下に分散させることに成功していることから、直径3mmのTEMディスクに対しても同様な貴金属薄膜を成膜する方法を適用した。そのために、以下の実験を計画し遂行した。

現有の蒸着装置を利用し石英ガラス基板に金あるいは金銀合金の薄膜を5nm~20nmで蒸着する。

その後、現有のイオン研磨装置を利用して基板側からバックシニングを行い、量子ビーム照射誘起Dewetting 現象のその場観察用のTEM試料の作製を行う。

マルチビーム超高压電子顕微鏡を利用して、100keVの1価のArイオン照射下あるいは532nmのナノ秒パルスレーザー照射下における量子

ビーム照射誘起Dewetting 現象のその場観察を行う。

貴金属薄膜の量子ビーム照射下におけるレイリー不安定性について照射量や膜厚との関係を検討しその機構を解明する。特に、量子ビーム照射中の試料温度についても計算を試みる。

(2)誘電体基板として石英ガラスを主として用いたが高温作動型の局在表面プラズモン共鳴を利用したデバイスとしてワイドギャップ半導体である多結晶 -SiCについても同様な実験を行いその特性について評価を実施した。

4. 研究成果

(1) 現有の蒸着装置を利用して、メッシュサイズの異なるTEMマイクログリッドを利用して、金あるいは金銀合金の薄膜を直径3mmで厚さ100 μ m程度の高純度のSiO₂基板に蒸着した。これらの試料を現有のイオン研磨装置（米国Gatan社PIPS）を利用して、バックシングしその場観察用TEM試料とした。その後、バックシング中に薄膜が変化する場合が確認されたことから、予め誘電体基板をバックシングしてTEM試料としてから金薄膜を蒸着することとした。Dewettingにより形成した貴金属ナノ粒子のサイズや分布について評価するために、初期の蒸着膜の厚さを変えてその依存性について評価した。蒸着膜の厚さを変えたそれぞれの試料について現有の複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を利用してその場観察を行った。Arイオンビームや532nmのナノ秒パルスレーザー照射のEx-situ実験の結果とその場観察の結果の比較検討を行い、本研究で実施するその場観察法の妥当性を検証した。また、光学特性についても吸光度の測定を行い比較検討した。石英ガラス基板の上の金薄膜にナノ秒パルスレーザー照射後の代表的な例を図1に示す。図1は、石英ガラス基板の上の15nm金薄膜の532nmのナノ秒パルスレーザー照射後の量子ビーム照射誘起Dewettingによる金ナノ粒子のSEM像である。

図1(a)は、20パルス照射後、(b)は600パルス照射後のナノ粒子の分布形態です。画像解析から、平均粒径は、それぞれ22.6nm、23.1nmであることが分かった。この照射条件では、未だ周期的なドット構造を呈していないが、図1(c)、(d)に示す様に、金ナノ粒子の平均サイズが小さいと吸収スペクトルのピーク波長は短波長側にシフトするブルーシフトを示した。

(2) 図2は、超個圧電子顕微鏡内での電子ビームとナノ秒パルスレーザーの幾何学的関係と多結晶 -SiC基板の上の金薄膜の532nmのナノ秒パルスレーザー照射前後の金ナノ粒子の形態を示すSEM像である。

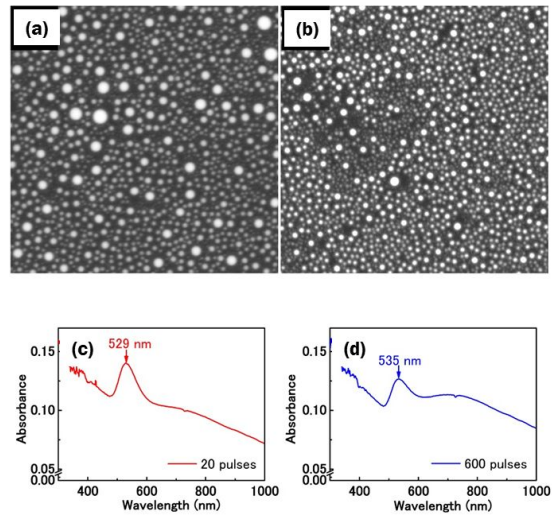


図1. 石英ガラス基板の上の15nm金薄膜の532nmのナノ秒パルスレーザー照射後の金ナノ粒子のSEM像と吸収スペクトル (a)、(c)20パルス照射後、(b)、(d)600パルス照射後

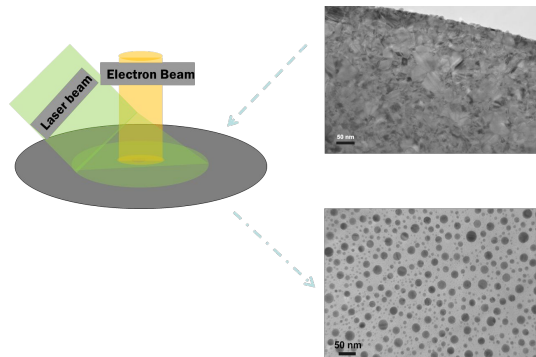


図2. 多結晶 -SiC基板の上の金薄膜の532nmのナノ秒パルスレーザー照射前後の量子ビーム照射誘起Dewettingによる金ナノ粒子の形態

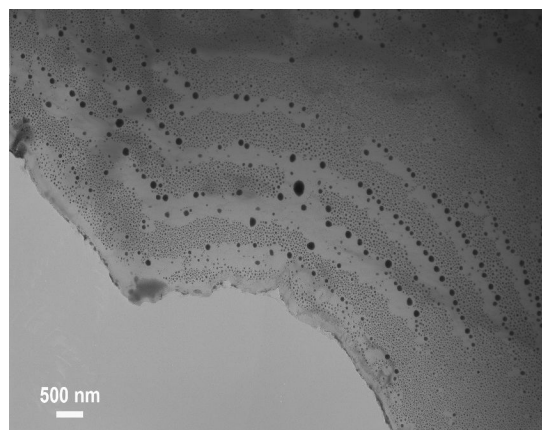


図3. 多結晶 -SiC基板の上の金ナノ粒子ドット配列のTEM像

図3は、多結晶 -SiC基板の上の金薄膜に532nmのナノ秒パルスレーザーを照射し、量子ビーム照射誘起Dewettingにより形成した金ナノ粒子ドット配列のTEM像である。金ナノ粒子から形成している量子ドットの間隔は、

斜め入射のレーザー波長に対応しており、TEM試料の中央に形成した穴のエッジを基点とした干渉が重要な役割をしていることが示唆される。本研究は、非常に真球に近いナノ粒子でその分散も均一でサイズ分布も狭いことに特徴がある。これにより任意に吸収波長の制御ができ、センサーの性能を飛躍的に向上させることができると考えられる。

<引用文献>

- [1] Nathan Blow, Nature Methods, 6(2009) pp.389-392
[2] Xuan Meng, T. Shibayama, Ruixuan Yu, S. Takayanagi and S. Watanabe, Journal of Materials Science, 48(2013) pp. 920-928

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

- Lei, Y.H., Yu, R.X., Shibayama, T., Ishioka, J. and Watanabe, S., In-situ observation of self-assembly of quasi-two-dimensional Au nano-submicron particles on SiC substrates via nanosecond-pulsed laser irradiation-induced dewetting of thin Au films, Materials Letters, 164, (2016) pp.202-205., <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.004>
Kang, S., Gao, G., Xie, X., Shibayama, T., Lei, Y., Wang, Y. and Cai, L., "Synthesis of surfactant-free Cu-Pt dendritic heterostructures with highly electrocatalytic performance for methanol oxidation reaction". Materials Research Letters, 4(4), (2016) pp.212-218., <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2016.1179228>
Meng, X., Shibayama, T., Yu, R., Ishioka, J. and Watanabe, S., Ion beam surface nanostructuring of noble metal films with localized surface plasmon excitation. Current Opinion in Solid State and Materials Science, (accepted, now available in online), <http://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.01.001>

[学会発表](計19件)

イオンおよびナノ秒パルスレーザー同時照射によるAu/SiO₂表面のナノ構造化とその光学特性、于 睿譔、柴山 環樹、谷津 茂男、石岡 準也、渡辺 精一、2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学(札幌市)、平成26年9月19日

Ion and nanosecond-pulsed laser co-irradiation effects on the surface nanostructure of Au thin films on SiO₂ glass substrates, Ruixuan Yu, Tamaki Shibayama, Xuan Meng, Shinya Takayanagi, Yutaka Yoshida, Shigeo Yatsu and Seiichi Watanabe, 10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Sapporo, Japan, 2014.10.25

In situ observation of dewetting process of Au thin film on the surface of SiC substrate by nanosecond pulsed laser irradiation, Lei Yanhua, Ruixuan Yu, Tamaki Shibayama and Seiichi Watanabe, 10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Sapporo, Japan, 2014.10.25

Surface nanostructuring of novel metallic thin film/dielectric glass substrate by quantum beam irradiation and its optical properties, Tamaki Shibayama, Meng Xuan, Yu Ruixuan, Seiichi Watanabe, 10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Sapporo, Japan, 2014.10.25

マルチ量子ビーム超高压電子顕微鏡を用いたナノ秒パルスレーザー照射によるAu/SiO₂基板表面のナノ構造化その場観察、于 睿譔、柴山 環樹、類 延華、谷津 茂男、石岡 準也、渡辺 精一、平成26年度公益社団法人日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会(札幌市)、平成26年12月13日

于 睿譔、柴山 環樹、類 延華、石岡 準也、谷津 茂男、渡辺 精一

マルチ量子ビーム超高压電子顕微鏡を用いたレーザー照射誘起dewettingのその場観察、公益社団法人日本顕微鏡学会第71回学術講演会、国立京都国際会館、(京都市)、2015年5月13-15

R. X. Yu, T. Shibayama, Y. H. Lei, S. Yatsu, J. Ishioka and S. Watanabe, In-situ observation of Au thin film nanostructuring on SiO₂ glass substrate during nanosecond-pulsed laser irradiation, 1st International Applied Surface Conference, Shanghai, Jul. 27-30, 2015, P. R. China

Y.H. Lei, R.X. Yu, J. Ishioka, T. Shibayama, S. Watanabe, S. Yatsu, In-situ observation of selforganizing Au nanoparticles on SiC substrate via pulsed laser induced dewetting of thin Au film, 1st International Applied Surface Conference, Shanghai, Jul.

27-30, 2015, P. R. China
Ruixuan Yu, Xuan Meng, Junya Ishioka, Yatsu Shigeo, Tamaki Shibayama, Sousuke Kondo and Tatsuya Hinoki, Correlation between dielectric constant change of glass substrate after ion irradiation and LSPR wave length, The 6th International Symposium of Advanced Energy science ~Towards the Realization of Zero-Emission Energy~, Aug. 31-Sep. 3, 2015, Uji, Kyoto, Japan
R. X. Yu, T. Shibayama, Y. H. Lei, S. Yatsu, J. Ishioka and S. Watanabe, In-situ Observation of Au Thin Film Dewetting on SiO₂ Glass Substrate During Quantum Beam Irradiation The 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2), Nov. 24-27, 2015, Himeji, Japan
T. Shibayama and S. Watanabe, Multi-quantum beam high voltage electron microscope and it's application to advanced nano materials, City U/Hokkaido University Joint Workshop "Advanced Materials and Characterization", Dec. 10-11, 2015, Hong Kong, P. R. China (招待講演)
干 睿譔、石岡 準也、大久保 賢二、谷岡 隆志、大多 亮、柴山 環樹、類 延华、石岡 準也、谷津 茂男、渡辺 精一、複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を用いたガラス基板上の金ナノ構造形成その場観察、公益社団法人日本顕微鏡学会第72回学術講演会、仙台国際センター、(仙台市)、2016年5月14日-16日
石岡 準也、大藤 巧将、五十嵐 直也、柴山 環樹、渡辺 精一、複合量子ビーム超高压電子顕微鏡を用いた光照射誘起現象その場観察、公益社団法人日本顕微鏡学会第72回学術講演会、仙台国際センター、(仙台市)、2016年5月14日-16日
Ruixuan Yu, Junya Ishioka, Tamaki Shibayama, Sousuke Kondo and Tatsuya Hinoki, Dielectric constant change of glass substrate after ion irradiation and SPR measurements by STEM/EELS, The 7th International Symposium of Advanced Energy science ~Frontiers of Zero-Emission Energy~, Sep. 5-Sep. 7, 2016, Kyoto, Japan
J. Ishioka, K. Kogure, K. Ofuji, K. Kawaguchi, M. Jeem, T. Shibayama, and S. Watanabe, Direct Observation of Photocorrosion of ZnO Crystals in Ionic Liquid by High-Voltage Electron

Microscope, 11th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 11-14 September 2016, Gniew, Poland

S. Watanabe and T. Shibayama, Development of laser-equipped multi-beam HVEM and application study on radiation effects in materials, 11th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 11-14 September 2016, Gniew, Poland (招待講演)

大藤 功将、五十嵐 直也、石岡 準也、Melbert Jeem、柴山 環樹、渡辺 精一、水封入セルを用いた液中光照射誘起反応のTEM内その場観察、2016年度応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ(新潟市)、2016年9月13日-16日

関口 亮、柴山 環樹、檜木 達也、近藤 創介、EBSDを用いたイオン照射材料の硬さ試験機による微小圧痕周りの残留ひずみ分布解析、日本金属学会2016年秋期講演大会、大阪大学豊中キャンパス(豊中市)、2016年9月21日-23日

五十嵐直也、石岡 準也、大藤 功将、小暮 一馬、鳥本 司、柴山 環樹、イオン液体中半導体 ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の光誘起反応 TEM内その場観察、平成28年度公益社団法人日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会ポスター講演、北海道大学(札幌市)、2016年12月10日

【その他】

ホームページ等

http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/ryoshi_carem/?page_id=23

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴山 環樹 (SHIBAYAMA, Tamaki)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10241564

(2) 研究分担者

岸本 弘立 (KISHIMOTO, Hirotatsu)
室蘭工業大学・機械航空創造系学科・教授
研究者番号：30397533

(3) 連携研究者

谷津 茂男 (YATSU, Shigeo)
北海道大学・大学院工学研究院・特任助教
研究者番号：40111158
(平成26年から平成27年度まで連携研究者)

(4) 研究協力者

LEI Yanhua (LEI Yanhua)