

金属表面のレーザナノプロセッシングによるナノ表面構造作製技術

慶應義塾大学 理工学部電子工学科

専任講師 寺川光洋

(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010209)

キーワード：ナノ表面構造、フェムト秒レーザプロセッシング、近接場光

1. 研究の目的と背景

金属表面に2次元ナノ構造を作製すると、従来材料にバルクの寸法では得られない新しい機能を付与することができる。こうしたナノ表面構造から成る光機能表面構造は、光センサー、太陽電池の高効率化、メタマテリアル、微量分子計測といった広範な応用が期待されている。光機能表面構造を活用した新規光学デバイス、電子デバイス、分子分析デバイス作製に向けて、工程数の少ないドライナノプロセッシング技術は必要不可欠であり、簡便で安定性の高い技術が希求されている。

レーザプロセッシングは、ナノスケール表面構造の作製技術として注目されている。これまでに、短波長の光源としてF2レーザ(波長157nm)を用いたアブレーションによる方法や、ビームプロファイルの空間的なパワー分布を利用した方法やレーザ誘起表面電磁波を用いた方法といった回折限界を下回る寸法でのレーザプロセッシングも報告されている。

金属ナノ粒子や誘電体ナノ粒子にフェムト秒レーザを照射すると、近接場および遠方場のプラズモン散乱場が励起される。非伝搬性の近接場光の増強部はナノ粒子近傍にナノスケールで局在するため、この局在増強近接場光を用いることで回折限界を下回る空間分解能での加工が可能となる。すなわち、フェムト秒レーザプロセッシングと近接場光学の融合により、フェムト秒レーザの有する(1)非熱的プロセスによる熱影響層のほとんどない加工、および(2)ワイドバンドギャップを持つ透明材料も多光子吸収過程により加工可能といった特長を、回折限界を十分下回る寸法で実現できる。このような微粒子支援フェムト秒レーザナノプロセッシングの応用として、表面増強ラマン分光

(Surface enhanced Raman Spectroscopy; SERS) テンプレートの作製が挙げられる。SERSは、微量分子の"指紋"を特定できるため、安全・安心・健康・幸福なライフの実現に向けた有望な計測技術として期待されている。しかし、従来のSERSテンプレートは、金属イオン溶液の還元化学反応による湿式化学プロセスで作製されてきた。化学法では、金属微粒子サイズが制御できないため、ラマン励起光波長にプラズモン共鳴波長を合致することが出来ない。

本研究では、フェムト秒レーザと金属表面の相互作用を活用し、ナノ表面構造作製技術を創出することを目的とした。まず、微粒子支援フェムト秒レーザプロセッシングによるナノホール加工の制御性を調べ、そして、周期ナノホールの具体的な応用として、任意のラマン励起波長に共鳴で

きる高増強度と安定性を兼ね備えた大面積SERSテンプレートのデザインを行った。

2. 微粒子支援増強近接場光を用いた表面加工のアスペクト比制御

ラマン励起光波長にプラズモン共鳴波長を合致するためには、ナノ表面構造の寸法を任意に加工できる技術が必要である。ここでは、まず加工対象となる基板内部の光増強度分布を調べることで、フェムト秒レーザにより励起した増強近接場光によるプロセッシングにより作製されるナノホールの形状の制御およびアスペクト比の最大値を理論的に解析した。次に、得られた計算結果を基に、基板上に配置した微粒子にフェムト秒レーザを照射する実験を行い、作製されたナノホールの形状を調べた。

基板内部の光強度分布は、Maxwellの方程式を差分化(Finite Difference)し、時間領域(Time Domain)で解く、いわゆる時間領域差分(FDTD: Finite-Difference Time-Domain)法により求めた。本研究ではシリコン基板(屈折率 $n = 3.673$, 消光係数 $k = 0.005$)上に単一誘電体微粒子を配置した系において、微粒子周囲および基板内部の光増強度分布を計算した。計算領域の中心を座標の原点とし、 $z < 0$ nmの領域をシリコン基板とした。最小セルサイズは $10 \times 10 \times 10$ nm³とした。また、微粒子周囲は空気($n = 1$)とし、微粒子の上方からTi:sapphireフェムト秒レーザの基本波の中心波長を想定した波長800nm、平面波、 x 方向の直線偏光を入射した。入射光の強度は x 方向の電界振幅を1V/mに設定した。計算領域の境界条件は、Murの吸収境界条件を適用した。計算では、誘電体微粒子の直径 D を400

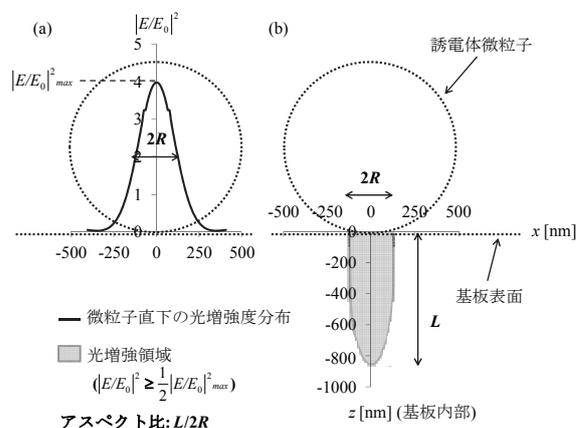


図1 (a)微粒子直下の光増強度分布(黒色実線)および(b)光増強領域(灰色の領域)。

nm から 1000 nm、屈折率 n を 1.4 から 3.0 まで変化させた。水の屈折率が $n = 1.33 - 1.35$ であるため、計算で用いる粒子屈折率の最低値は 1.4 とした。作製されるナノホール形状および寸法を計算結果から評価するために、光増強領域を定義した。図 1 にその概念図を示す。図 1(a) は、シリコン基板上に直径 800 nm、屈折率 1.8 の単一誘電体微粒子を配置した場合の、微粒子直下の基板内部 ($z = -5$ nm) で得られる光増強度分布 (黒色実線) を示している。破線は微粒子と基板の境界を表している。ここで光増強度分布のピーク値を最大光増強度を

$$|E/E_0|_{\max}^2$$

とした。ただし E_0 は入射光の電界強度、 E は近接場光によって発生した増強電界である。また図 1(b) は、同粒子条件における光増強領域を示している。基板内部の光増強度が最大光増強度の半値以上を示す領域

$$|E/E_0|^2 \geq \frac{1}{2} |E/E_0|_{\max}^2$$

を光増強領域と定義した。本研究では、この光増強領域のアスペクト比を評価した。ここでアスペクト比とは、光増強領域の基板表面における x 軸方向の最大寸法に対する基板内部の z 軸方向の最大寸法の割合を示す。光増強領域の x 軸方向の最大寸法を直径 $2R$ 、 z 軸方向の最大寸法を深さ L とすると、アスペクト比は $L/2R$ で表わされる。

図 2(a) に粒子径 600 nm、粒子屈折率 2.0 の単一誘電体微粒子を配置した場合の微粒子周囲および基板内部の FDTD 計算結果を示す。図 2(b) に粒子径 600 nm、粒子屈折率 2.7 の単一誘電体微粒子を配置した場合の結果を示す。図 2(b) では、基板内部の光増強度分布は二股に分かれることが確認できる。図中の黒色破線上で得られる光増強度分布を図 3 に示す。粒子屈折率の増加に伴い、基板内部の光増強度が急激に減衰していることがわかる。これは粒子屈折率の変化に伴う微粒子周囲のモードの変化が基板内部の光増強度分布形状に作用しているからであると考えられる。本研究は加工形状の制御を目的としているため、基板内部の光増強領域が二股に分かれるまでの粒子屈折率を評価の対象とした。また、図 3 の破線は、基板内部において光が増強される境界

$$|E/E_0|^2 = 1$$

を示している。微粒子支援レーザー誘起増強近接場光加工では、基板のアブレーション閾値以下の入射光強度のレーザーを用い、微粒子下部で生じる増強近接場により選択的にアブレーション加工を行う。そのため本研究では、微粒子直下の最大光増強度が 1 未満の粒子条件では評価の対象外とした。

図 4 は異なる粒子径における微粒子直下の最大光増強度の粒子屈折率依存性を示している。全ての粒子径において、ある粒子屈折率でピーク値を示すことが確認できる。これは微粒子をナノレンズと考えた時に、ピークを示す粒子屈折率においてレンズによる集光位置が微粒子下部か

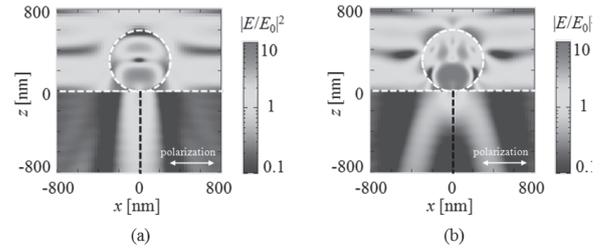


図 2 (a) $\lambda = 800$ nm, $D = 600$ nm, $n = 2.0$ における光増強度分布。(b) $\lambda = 800$ nm, $D = 600$ nm, $n = 2.7$ における光増強度分布。

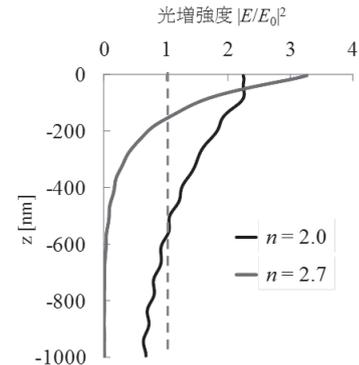


図 3 図 2 の球体中心軸 (黒破線) に沿った光増強度分布の比較。基板はシリコン基板。破線は、基板内部で入射光が増強される境界を表す。

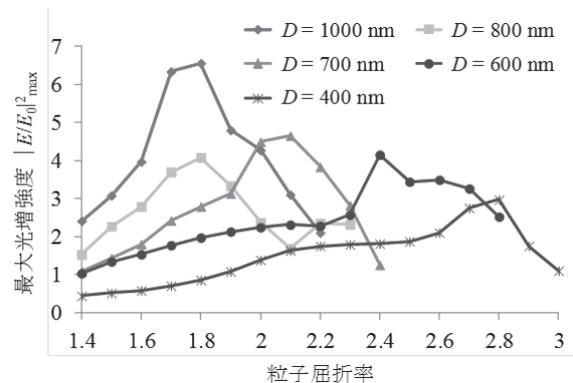


図 4 異なる粒子径に対する微粒子直下の最大光増強度の粒子屈折率依存性。

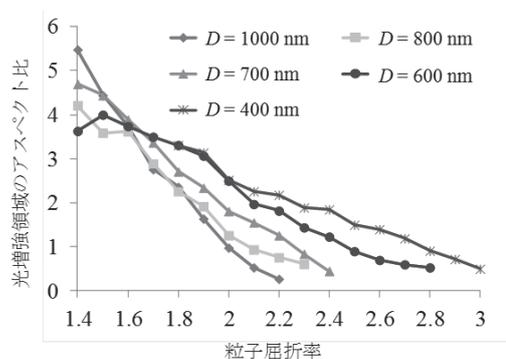


図 5 異なる粒子径における光増強領域のアスペクト比 ($L/2R$) の粒子屈折率依存性。

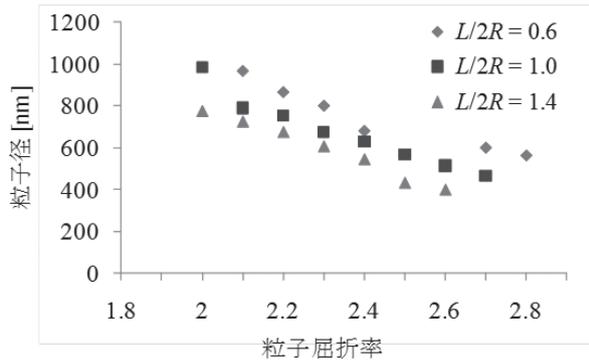


図6 光増強領域のアスペクト比 ($L/2R$) を一定に保持する粒子径と粒子屈折率の関係。

ら微粒子内部へ移動したためであると考えられる。微粒子直下の最大光増強度が1以上の粒子条件のみを考慮し、異なる粒子径における光増強領域のアスペクト比の粒子屈折率依存性を求めた結果を図5に示す。ここから、低屈折率微粒子を使用することで高アスペクト比のナノ加工が行えることがわかる。また粒子径が大きいほど、粒子屈折率の増加に伴ってアスペクト比が急激に減少していることが確認できる。この結果から、光増強領域のアスペクト比を一定に保持する粒子径と粒子屈折率の関係が明らかになった(図6)。例えば粒子径400 nm、粒子屈折率2.6の微粒子と、粒子径600 nm、粒子屈折率2.3の微粒子は、どちらも光増強領域のアスペクト比は1.4を示す。つまり、適切な粒子径と粒子屈折率を選択することで基板内部の光増強領域のアスペクト比を制御することができると考えられる。以上の結果から、微粒子支援レーザー誘起増強近接場加工において、使用する微粒子の直径と屈折率が基板内部の光増強領域のアスペクト比の制御において重要なパラメータであると言える。

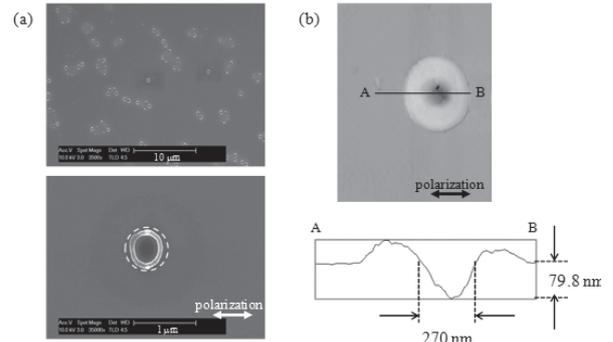


図7 直径700 nmのポリスチレン微粒子を配置したサンプルにレーザーを照射することで作製したナノホールの(a)SEM画像および(b)AFM計測結果。照射フルエンス 175 mJ/cm^2 。

実験では、光源にTi:sapphireフェムト秒レーザーを使用した。波長は800 nm、パルス幅は80 fsである。焦点距離 $f=400 \text{ mm}$ のレンズを用いて集光し、誘電体微粒子を散布したサンプル表面に対して垂直に照射した。照射フルエンスは、それぞれの微粒子直下で得られる増強近接場光強度が等しくなる (312 mJ/cm^2) ように、FDTD計算によって得られた微粒子直下の最大光増強度から算出した。加工形状はSEMを用いて観察した。また、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてナノホールのホール径とホール深さを調べた。AFMの探針には、先端半径が約20 nm、高さが約2.9 μm のものを使用した。

図7に、作製したナノホールのSEM画像およびAFM計測結果を例示する。また、表1にFDTD計算結果より求めた光増強領域のアスペクト比、および実験結果で得られたナノホールのアスペクト比 (ホール径に対するホール深さの割合) を示す。表1のナノホールのアスペクト比 (実験値) は、各サンプルに対して12個のナノホールのAFM計測結果を取得し平均化したものである。光増強領

材質 (直径 D , 屈折率 n)	シリカ (1000 nm, 1.40-1.46)	シリカ (700 nm, 1.40-1.46)	ポリスチレン (700 nm, 1.58)
光増強領域のアスペクト比	($n=1.45$ では) 4.70	($n=1.45$ では) 4.55	3.89
ナノホールのアスペクト比	0.42 ± 0.05	0.35 ± 0.03	0.33 ± 0.03
光増強領域 (赤) および ナノホール (緑) の 断面図の比較			

表1 光増強領域のアスペクト比とナノホールのアスペクト比の比較

域のアスペクト比 $L/2R$ とナノホールのアスペクト比を比較すると、実験により作製されたナノホールのアスペクト比は計算結果に比べて非常に小さくなっていることがわかる。そこで、光増強領域とナノホールの深さと径をそれぞれ独立に比較した。まず光増強領域とナノホールの深さを比較すると、実験結果の方が非常に浅い。これはフェムト秒レーザーと基板との非線形相互作用による。本研究で使った FDTD 法では電磁界分布の計算のみでアブレーションの非線形相互作用は計算していないため、深さ方向については実験結果と計算結果に大きな違いが見られる。一方、光増強領域とナノホールの直径を比較すると、両者は近い値を示していることがわかる。つまり、微粒子直下の基板表面（内部）で得られる光増強度分布は、計算結果と実験結果に相関があることを確認した。本実験では、上述した通り実験を行う際に微粒子直下で得られる増強近接場光強度が等しくなるようにそれぞれの入射フルエンスを設定している。そのため、それぞれの基板内で生じる非線形相互作用の影響に大きな違いはないと考えられる。実験結果、計算結果共に、シリカ微粒子の直径が減少するとアスペクト比が減少した。また粒子径は同じで粒子屈折率が増加した場合にも、実験結果と計算結果のアスペクト比は共に減少した。以上のように、粒子パラメータ（直径または屈折率）に対するナノホールのアスペクト比の変化は、計算結果と相関があることが明らかになった。これより、誘電体微粒子支援フェムト秒レーザー誘起増強近接場加工において、使用する微粒子の直径と屈折率が、作製されるナノホールのアスペクト比の制御において重要なパラメータであることが理論および実験的に示された。

3. ナノスケール表面加工の応用：表面増強ラマン散乱テンプレート

前述の誘電体微粒子支援フェムト秒レーザー誘起増強近接場加工は、単一パルス照射で多数のナノホールを作製することが可能である。すなわち、基板表面にナノ周期構造を高スループットで作製できる。こうしたナノ表面構造の寸法を任意に加工できる技術の応用として、SERS が挙げられる。ここでは、誘電体微粒子支援フェムト秒レーザー誘起増強近接場加工の具体的応用として、任意のラマン励起波長に共鳴できる高増強度と安定性を兼ね備えた大面積 SERS テンプレートのデザインを行った。凹型ナノ周期 SERS 基板表面のナノ周期構造が持つホール径、ホール間距離、表面金属薄膜厚などといった複数のパラメータ間に成立する関係を解明、体系化することにより、用途に応じた凹型ナノ周期構造 SERS 基板を設計・選択するための設計指標を提供する。

図 8 に本研究において設定したナノホール構造を示す。上面の金属薄膜の厚さを変化させることでナノ構造表面における光強度増強度を調べた。図 9 に光強度増強度の金

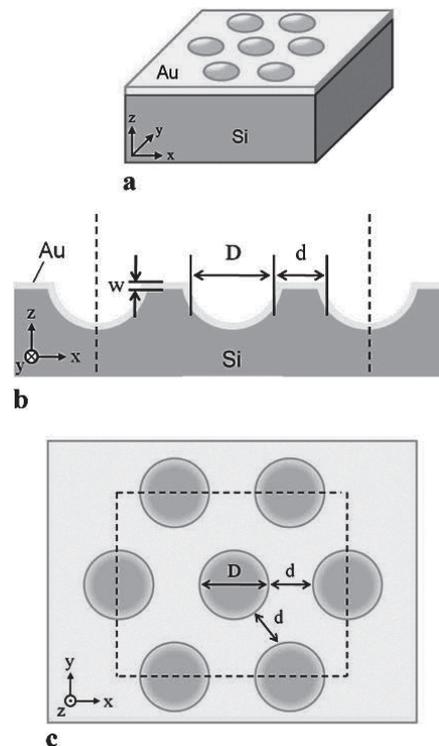


図 8 薄膜堆積型ナノホール周期構造 SERS 基板

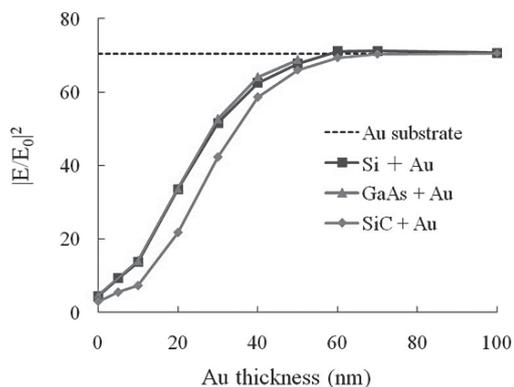


図 9 光強度増強度の薄膜厚依存性

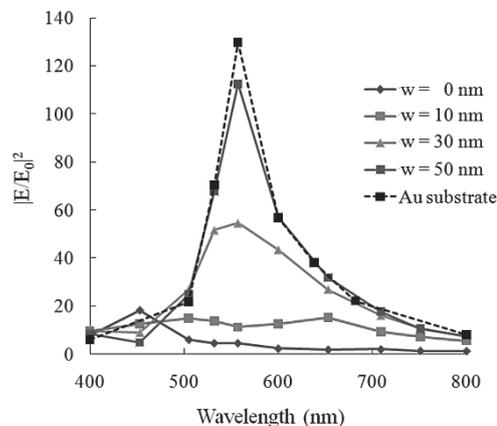


図 10 光強度増強度に対する金薄膜厚と入射波長の関係

薄膜厚依存性を示す。このとき、励起波長は $\lambda = 532 \text{ nm}$ であり、ホール径は $D = 300 \text{ nm}$ 、そしてホール間距離 $d = 200 \text{ nm}$ である。またここでは、金薄膜厚の光強度増強度に対する影響を調査するだけでなく、金薄膜直下の材料の影響も合わせて調査するために、金薄膜直下の材料をシリコン(Si)、ガリウム砒素(GaAs)、シリコンカーバイド(SiC)の3種を用いて FDTD シミュレーションを行った。金薄膜厚が約 50~60 nm になるとき金堆積型の凹型ナノ周期構造 SERS 基板は金基板の凹型ナノ周期構造 SERS 基板の光強度増強度と一致する。ただし、金薄膜直下材料にシリコンカーバイド(SiC)を使用したとき、シリコン(Si)とガリウム砒素(GaAs)を使用したときよりも光強度増強度を増加させるために厚い金薄膜層が必要となる。これは、シリコンカーバイド(SiC)の屈折率がシリコン(Si)とガリウム砒素(GaAs)に比べ小さく、局在表面プラズモンを起こし難いことに起因していると考えられる。なお、波長 532 nm における屈折率はそれぞれ、シリコン(Si)が $n = 4.14$ 、ガリウム砒素(GaAs)が $n = 4.12$ 、シリコンカーバイド(SiC)が $n = 2.67$ である。図 10 に光強度増強度に対する金薄膜厚と入射波長の関係を示す。このとき、ホール径は $D = 300 \text{ nm}$ であり、ホール間距離は $d = 200 \text{ nm}$ である。金薄膜厚の変化によって光強度増強度および局在表面プラズモンの共鳴波長はシフトしないことが分かった。

4. 結言

ナノ粒子にフェムト秒レーザーを照射することで励起した近接場を用いた加工技術につき、ナノホール加工のアスペクト比制御の理論的および実験的研究を行った。また、作製できるナノホールの具体的応用として、高増強度と安定性を兼ね備えた大面積 SERS テンプレートのデザインを行った。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成により遂行された。ここに感謝の意を表します。

6. 参考文献

- 1) Ichiro Fujimura, Mitsuhiro Terakawa: High aspect ratio of near-field nano-lens for deep nano-crater patterning, Proc. SPIE 82431F/1-10 (2012) 8243.
- 2) Akira Zenidaka, Toshiyuki Honda, Mitsuhiro Terakawa: Physics in plasmonic and Mie scattered near-field for efficient surface-enhanced Raman scattering template, Appl. Phys. A 393-398 (2011) 105.