

近接場光を利用したナノスケール 金属酸化物合成プロセスの開発

学習院大学 理学部 化学科
助教 近藤 崇博

(2019年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2019233-C2)

キーワード：近接場，酸化亜鉛，フォトルミネッセンス，金属薄膜

1. 研究の目的と背景

1・1 微細加工技術の現状と問題点

今日の微細加工技術の発展はパソコンや携帯電話等に代表されるような情報化社会を支えるデバイスを生み出してきた。これらはさらなる微細化・集積化により、性能の向上が続いている。例えば、インテル社の開発する集積回路ではその線幅はシングルナノメートルにまで微細化が進んでいる¹⁾。しかし、このような微細加工技術の発展の流れにおいて、加工装置の高額化や微細化の限界などが問題として挙がってきている。

CPU回路などの微細化には深紫外光源によるリソグラフィが利用されているが、このような光源は高額であり、大規模な投資のできる一部の企業や研究所などにしか利用できない。また、微細化・集積化はいずれ限界を迎えるため、新しい動作原理で動く電子デバイスが将来的に必要不可欠である。

本研究はこれらの問題に対し、近接場光を利用したレーザープロセッシングの開発によって解決に取り組む。具体的には近接場光を利用することで可視光源でのナノスケールの材料合成を達成する。また、合成する材料として誘電、圧電、磁性、超伝導など、多彩な物性を示す金属酸化物を対象とする。

1・2 近接場光について

近接場光とは、光の波長よりも極めて小さい金属等の物質に光を照射した際、その物質の周りに局所的に発生する光であり、一般的な光と異なり遠方に伝播しない。近接場光のサイズは微小物質のサイズに依存するため、光の回折限界（光はその波長程度までしか集光できない）よりも小さな光を生成できる。即ち、近接場光を利用すれば可視光でも波長よりはるかに小さい微細パターンを形成できる。

1・3 金属酸化物の作製

本研究では、有機金属を基板に塗布し、レーザーを照射することで起こる光化学反応により金属酸化物を成長させる。塗布光照射法と呼ばれる手法を利用する²⁾。通常、金属酸化物の結晶成長では500°C以上の加熱処理が必要であるが、本手法では金属酸化物の室温での成長が可能である。また、適切な基板の選択によりエピタキシャル成長が可能であるという特徴もある²⁾。

1・4 研究の目的

近接場の光化学反応による金属酸化物ナノ構造体の合

成手法の開発を目的とする。

2. 実験方法

2・1 金属薄膜の作製と FDTD 法による評価

真空蒸着により金および銀の薄膜を作製した。蒸着レートは0.5 Å/sで膜厚が30 nmとなるよう蒸着を行った。基板には石英(φ 25 mm, t 0.15 mm)を用い、アセトン、メタノールおよび蒸留水でそれぞれ30分以上超音波洗浄をしたものを用いた。作製した薄膜はその表面形状を原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope) (JSPM-5200, JEOL)で計測し、その形状をもとに有限差分時間領域(FDTD: Finite Difference Time Domain)法で電磁場の応答を計算した。計算ソフトにはLumerical Solutions社製のものを利用した。

2・2 試料作製方法

当初計画では、試料の作製方法については文献 2)および 3)を参考に、亜鉛アセチルアセトナートを原料とし、酸化亜鉛の合成を行う予定であった。しかし、この方法では酸化亜鉛を合成することはできなかった。原料の選定や作製法を検討して、ゾルゲル法を利用した合成法を採用することにした。

文献 4)を参考にゾルゲル法によって、酸化亜鉛の前駆体を金属薄膜上に作製した。酢酸亜鉛二水和物 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ をメタノールに溶解し0.02 Mの濃度に調整した。そして、スピコーターにより0.2 mLの溶液を3000 rpmの回転数で20秒スピコートした。その後ホットプレート上で80°Cで10分間加熱し溶媒を取り除いた。この、スピコートと加熱の処理は合計5回繰り返し行った。

次に、以上の手順で作製した金属薄膜上のゲル薄膜にレーザーを照射した。レーザーにはNd:YVO₄レーザーを用い、波長は532または266 nmとした。繰り返し周波数は2.5 kHzでパルス幅は7 nsである。強度は金属薄膜がダメージを受けない程度に設定し、スポット径は約5 mmであった。レーザー処理はそれぞれ30分間行った。なお、比較のためレーザーを照射せず550°Cで加熱処理を行った試料も作製した。

2・3 合成試料の評価

合成した試料は光学顕微鏡とフォトルミネッセンス分光により評価を行った。酸化亜鉛は直接遷移型の半導体で

あり、また励起子束縛エネルギーも高いことからフォトルミネッセンスの発生効率が低い。

3. 研究成果

3.1 金属薄膜の紫外可視吸収分光

図 1 に真空蒸着により石英基板上に作製した金属薄膜の紫外可視吸収スペクトル(V-550, JASCO)を示す。参考に、原料である酢酸亜鉛のみを基板上に滴下し乾燥させたものの吸収スペクトルも示している。また、それぞれのスペクトルは最大値が1になるように規格化した。

金薄膜は 500 nm 付近で光吸収が小さくなりそこを境に吸収が高くなっていくような V 字型のスペクトル形状を示した。一方、銀薄膜は 470 nm 付近に吸収極大をもつスペクトル形状を示した。そのため銀薄膜は本研究で用いる 532 nm の波長のレーザーの効率的な吸収が期待できる。また、酢酸亜鉛の光吸収は 350 nm 付近以下で起こることがわかる。すなわち 350 nm 以下の波長の紫外光で分子の乖離が起こるはずである。今回は 532 nm のレーザーにより金属薄膜のアイランド構造に形成する近接場を利用し、金属酸化膜の合成に取り組む。一般に、近接場においては入射光波長の高調波成分が発生したり⁵⁾、分子が基底状態から反結合性軌道へ直接遷移(非断熱遷移)することなどが報告されている⁶⁾。そのため 532 nm の可視光でも金属酸化物の合成が可能であると考えられる。

3.2 FDTD 法による近接場強度の評価

金属蒸着により作製した金薄膜の表面の AFM 像を図 2(a)に示す。薄膜の厚さは約 30 nm である。高さ数十ナ

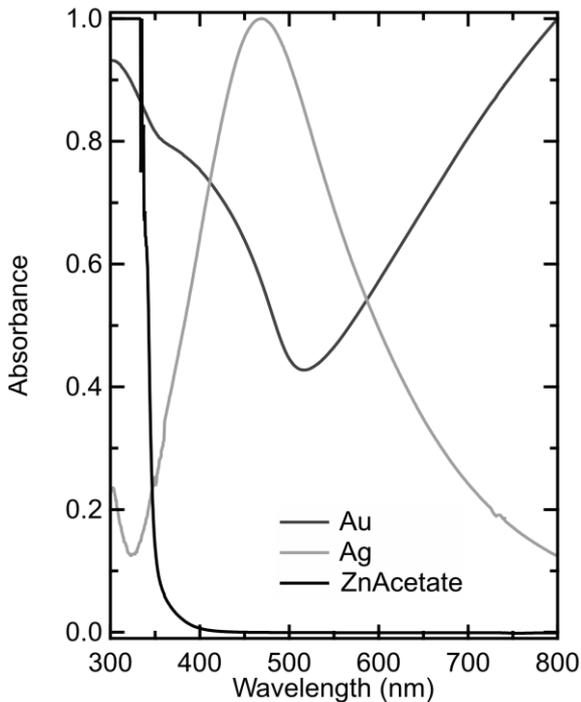


図 1. 金、銀薄膜および酢酸亜鉛の紫外可視吸収スペクトル。

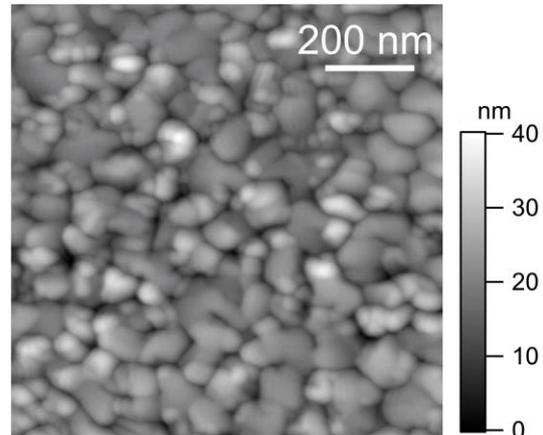
ノメートルのアイランド状の構造がみられる。この AFM 像を用いて FDTD 法により電場の応答を計算した結果を図 2(b)に示す。照射する光の波長は 532 nm と設定した。黒く塗りつぶされている部分が金のアイランド構造によって電場の増強が起こった部分、すなわち近接場を示している。電場の増強度は最大で 100 倍程度であった。図 2 を見てわかる通り、電場の増強が効率よく起こるのはアイランド間のギャップの部分である。そのため、レーザーを照射したとき金属のアイランド構造のギャップ部分に合成物が生成するものと予想される。

3.3 薄膜表面の光学顕微鏡による観察とフォトルミネッセンス分光

図 3 に銀薄膜上に酢酸亜鉛のメタノール溶液を滴下・スピコートし 532 nm および 266 nm のレーザーで処理した薄膜の光学顕微鏡像(明視野像)を示す。また、比較のためレーザー処理を施していない薄膜の像も示している。

レーザー処理を行う前後を比較すると、レーザー照射後は明るい部分が形成されていることがわかる。また、これらは 532 nm 照射よりも 266 nm 照射のほうが小さいよう

(a)



(b)

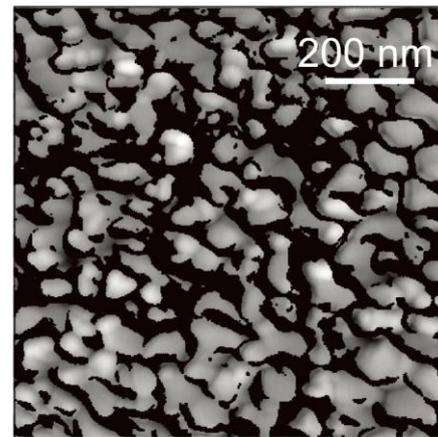
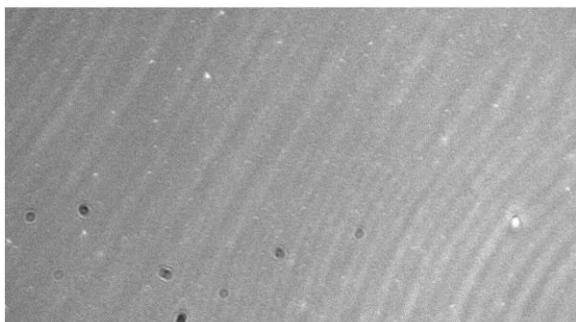


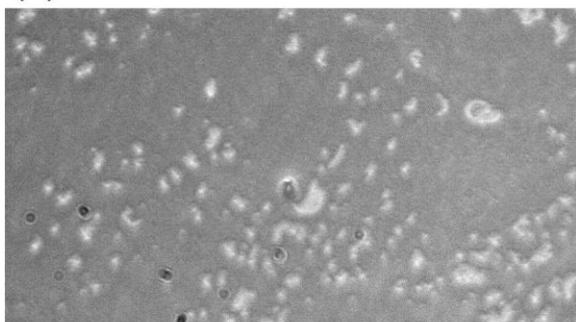
図 2. (a)金薄膜の AFM 像。(b)FDTD 法で計算した電場の増強がみられる領域。AFM 像に黒色で塗りつぶす形で増強の見られた領域を示した。

であったが観察場所によっても異なるため、より定量的に調査する必要がある。なお、これらの傾向は金薄膜を用いた時にも同様であった。

(a) 未処理



(b) 532 nm レーザー処理後



(c) 266 nm レーザー処理後

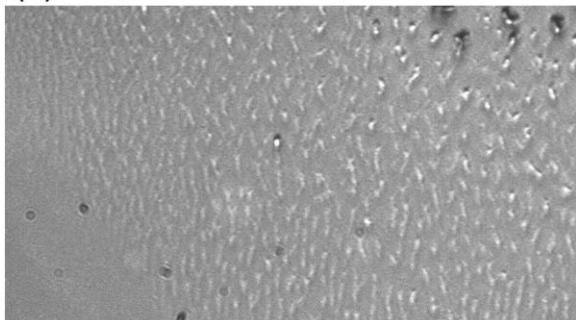


図 3. レーザー処理前(a), および 532 nm レーザー処理後(b), 266 nm レーザー処理後の薄膜の光学顕微鏡像。

これらの明るい部分は 325 nm の CW レーザーを照射すると蛍光を発することがわかった。図 4 に Ag 薄膜上に原料をスピコートしレーザー532 nm 照射したサンプルのフォトルミネッセンススペクトルを示す。比較のため、熱処理して作製した酸化亜鉛のフォトルミネッセンススペクトルを示している。450-650 nm 付近に見られるブロードなピークは酸化亜鉛の格子欠陥に由来するピークである。370 nm 付近の比較的鋭いピークは励起子の消滅に伴う発光ピークである。532 nm レーザーで処理したサンプルではブロードなピークはみられたが、励起子に由来するピークは観測されなかった。励起子に由来するピークの

位置は酸化亜鉛に固有のバンドギャップエネルギーを反映するため、このピークが観測されれば酸化亜鉛が合成されたと考えてよいと思われる。しかし、レーザー処理を施したサンプルでは、このピークは今回観測されなかった。また、X線回折分析によっても、酸化亜鉛に特有の回折パターンは観測することができなかった。結晶構造が非常に乱雑で欠陥発光のみが観測された可能性もあるが、酸化亜鉛が本手法で合成できたかは、今回の評価では断定できなかった。

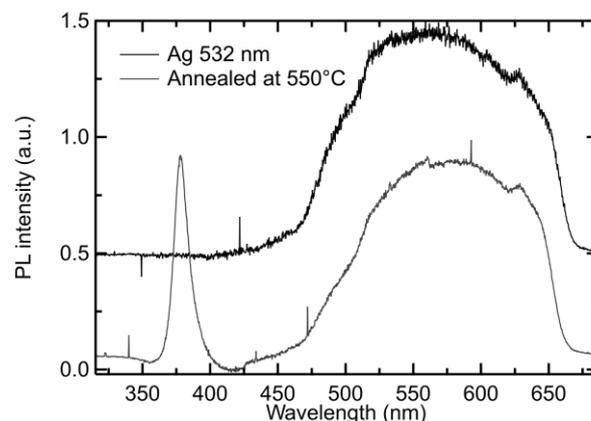


図 4. 銀薄膜サンプルへ 532 nm レーザー処理をした後の形成物および熱処理により作製した酸化亜鉛のフォトルミネッセンススペクトル。

3・4 今後の展望

今回、酸化亜鉛の確実な合成にまで至らなかった原因の一つとして、レーザーパワーが足りなかったことが挙げられる。今回はナノ秒パルスレーザーを用いレーザー処理を行ったが、その際、金属薄膜がダメージを受ける手前のエネルギーに設定した。レーザー照射中に加熱を行うなどして熱エネルギーを援用して合成を行う方法⁷⁾などが改善法として挙げられる。

その他、原料である有機金属の選定においてより光解離しやすいものを選定することも、今後の改善点として重要であると考えられる。

4. 結び

本研究は、近接場の光化学反応による金属酸化物ナノ構造体の合成手法の開発を目的とするものであった。近接場の生成には金と銀の蒸着により得られるアイランド状の構造を利用した。また、作製する金属酸化物は酸化亜鉛とし、ゾルゲル法を利用して前駆体を作製した。532 nm および 266 nm のレーザー照射において処理前とは異なる発光体が観測されたが、酸化亜鉛の合成は確認されなかった。今後、加熱を併用するなどの工夫によって本手法の開発を進めていきたい。

謝 辞

X線回折分析において学習院大学, 理学部, 稲熊宜之教授にご協力いただきました. また, 本研究は公益財団法人天田財団から研究助成を受け遂行されました. ここに感謝申し上げます.

参考文献

- 1) <https://www.anandtech.com/show/16823/intel-accelerated-offensive-process-roadmap-updates-to-10nm-7nm-4nm-3nm-20a-18a-packaging-foundry-emib-foveros>
- 2) 土屋哲男・中島智彦・篠田健太郎: 表面技術, 345-348 (2012), 63.
- 3) T. Tsuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, and S. Mizuta: Jpn. J. Appl. Phys., L1112-L1114 (1999), 38.
- 4) Y. Natsume and H. Sakata: Thin Solid Films, 30-36 (2000), 372.
- 5) T. Takeuchi, T. Sako, and K. Nobusada: Phys. Rev. A, 053440 (2018), 98.
- 6) Y. Yamamoto, M. Kouroggi, M. Ohtsu, V. Polonski, and G. H. Lee: Appl. Phys. Lett., 2173-2175 (2000), 76.
- 7) R. J. Winfield, L. H. K. Koh, S. O'Brien, and G. M. Crean: Appl. Surf. Sci., 855-858 (2007), 254.