

金属ナノ粒子の CW レーザー照射による
局所加熱を用いたガラスの微細加工

2020 年 3 月

大坂勇貴

目次

第1章 研究背景及び目的	3
1.1 ガラスの特長及び研究	3
1.2 光を用いたガラスの微細加工	3
1.3 目的及び問題点の解決	4
第2章 金属ナノ粒子及びガラス加工	6
2.1 金属ナノ粒子の光学特性	6
2.2 一次元熱伝導	7
2.3 ガラスの加水分解	9
2.4 エッチング溶液の濃度と活量	9
第3章 ガラス基板のエッチング実験準備及び評価方法	13
3.1 実験方法	13
1. 試料の作製	13
2. 暗視野顕微鏡を用いた実験	13
3. 金属ナノ粒子の散乱スペクトル計算	14
4. 金属ナノ粒子	16
5. CW レーザースポット径の計算	17
3.2 形成したナノ穴の観測及び深さ測定方法	18
第4章 実験結果及び考察	20
4.1 金ナノ粒子を用いたナノ穴形成	20
1. 金ナノ粒子の散乱スペクトル測定	20
2. 単一ナノ粒子を用いたナノ穴作製実験と観察及び評価	21
3. 低NA 対物レンズを用いたエッチング実験の検討	23
4. 金ナノ粒子温度におけるガラスエッチングへの影響	24
5. レーザー照射下におけるマイクロバブルの形成	25
6. 高NA 対物レンズを用いたナノ加工	25
7. 金ナノ粒子のサイズや形状変化における加工実験	27
8. 金ナノ粒子アレイ構造を用いた多重照射ナノ加工	30
4.2 白金ナノ粒子を用いたナノ穴形成	32
1. 白金ナノ粒子の特性	32
2. 白金ナノ粒子による貫通穴作製実験	33
3. エッチング溶液の濃度依存性	33
4. ナノ穴深さのレーザー強度依存性	34
5. ガラス基板中の白金ナノ粒子へのCW レーザー照射における挙動	36
4.3 様々な透明基板のナノ加工検討	37

4.4 エッチングメカニズムと加工制御の検討.....	39
第5章 結言.....	41
■ 謝辞.....	42
■ 参考文献.....	43
■ 付録.....	45
■ 研究業績一覧.....	54

第 1 章 研究背景及び目的

1.1 ガラスの特長及び研究

古くからガラスは食器などの容器や工芸品、窓ガラスや鏡など身近な材料として使われてきた。近年では、液晶のフラットパネルとして用いられる他、半導体集積回路を載せる基板としても利用され、活躍する分野が広がっている。透明材料であるガラスは化学的耐性や熱耐性が高く、絶縁性を有しているなど様々な特長があげられる。例えば窓ガラスやスライドガラスなど幅広く使われるガラスはソーダ石灰ガラスが用いられている。ソーダ石灰ガラスは炭酸ナトリウムや炭酸カルシウムを混合することで、ガラス転移点を小さい。加工し易いことから主に食器や窓ガラス、スライドガラスに用いられ、最も生産量が多い。また 350 nm 程度紫外域光を吸収し、アルカリ成分により呈色していることも特徴である。ボロシリケートガラスはその名の通り酸化ホウ素が添加されているガラスであり、ソーダ石灰ガラスよりも熱膨張率が非常に低く、軟化点が高いなど熱的耐久性が高いため耐熱ガラスと呼ばれている。その特徴からビーカーなどの実験用器具や研究用ガラス基板など主に研究用途として利用されている。石英ガラスは組成が SiO_2 でありほとんど不純物が含まれていない。そのため軟化点がおよそ 1900 K と非常に高く、そしてボロシリケートガラスよりもさらに熱膨張係数が低い、また化学的耐久性も高く堅牢であるため加工が難しいことが知られている。石英ガラスには製造過程により呼び名が異なるが、本研究において化学的に合成することで得られる合成石英ガラス(synthetic fused silica)を指す。主な研究や産業用途としては光学測定用セルや生体分析用の流体デバイス、プリント基板といった光学用途として使用されている。このように透過性や耐久性を有したガラスがある一方で、意図的に光に反応し呈色するガラスも用いられている。感光性ガラスは高強度の UV 光を照射すると、その照射部分が熱処理を行うことで結晶化する特性をもったガラス基板である。結晶化した部分はエッチング剤に可溶であり高アスペクト比の加工を、フォトレジストを使わずに実現できる材料である。主に半導体のパッケージングプロセスに使用される。最後に、結晶化した透明基板としてサファイアガラスを示す。サファイアガラスはアルミナ (Al_2O_3)を結晶化させた基板でこれまでのガラス基板と比べても硬度が高く加工が困難である。また熱的特性として熱伝導率が 298 K で $41 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ と非常に高いことが知られており、半導体基板などに用いられている他、近年では携帯情報端末の保護フィルムとしても注目されている。

1.2 光を用いたガラスの微細加工

ガラス加工の研究例として、内部に流路を加工した Lab-on-chip や Micro-Total Analysis Systems (μ -TAS) が盛んである。[1,2] レーザー光を用いた加工において、レンズを用いて集光することでパワー密度を容易に大きくすることができるため、マイクロスケール

のような局所的な加工が可能となる。可視光域に対して透明であるガラス基板の主な加工方法としては、吸収波長である紫外波長域の光を用いた改質、超短パルスレーザーの多光子吸収過程による改質[3,4]と、その後フッ酸(HF)や水酸化カリウム(KOH)溶液といった溶液によるウェットエッチングを用いた方法があげられる。1962年にHFやKOH水溶液などによるエッチングによって微細構造の形成が報告された。1997年に Glezerらはフェムト秒レーザーを石英ガラス基板に集光照射することで、パワー密度によって深さ数十ナノメートルのピットや突起を形成することを報告した。そのナノ穴の直径は照射したレーザーのFWHMよりも小さく、瞬間的に温度が上昇することで高密度の電子プラズマが発生したためであると考えられた。[5, 6] 1998年にはフェムト秒レーザーを用いたガラスの内部加工が報告されている。非線形吸収光学効果におけるガラスの改質によって選択的にエッチングできることを示した。[7, 8] また、近年では表面や内部へのマイクロ～ナノオーダーの微細加工の研究が行われている。例えば、マイクロオーダーの流体デバイスは、DNA や細胞などを分析するためのバイオセンサーとして研究されている。[9-11]

一方でナノオーダーの加工を行うためには、回折限界を考慮する必要がある。レーザー光を集光して加工を行う場合、波長の半分程度の大きさまでしか集光することができない。従って内径 100 nm の穴を開ける場合、波長は 200 nm のレーザーを用いる必要がある。しかし短波長レーザーを用いて加工を行うことは、新たな問題点を引き起こす。石英ガラスやボロシリケートガラスは可視光域に対しては透明であるが、350 nm 以下の波長域は吸収する。従って折角集光照射をしたとしても、所望する加工範囲よりも広い範囲を改質するといった問題点がある。[12] この問題を解決する研究も報告されている。例えば Shakhov らは、誘電体マイクロ粒子をレンズとして用いてフェムト秒レーザーを照射することで、回折限界以下の領域を改質しウェットエッチング処理により 100 nm 程度のナノ加工に成功している。[13] また、レーザーを利用しないナノ加工も検討されている。L. J. de Vreede らは、ガラス基板上に金ナノアイランドを配置し、オーブンで 1473 K で焼成することで金微粒子が埋没し規則的なナノ穴配列に成功している。金微粒子の推進力は金の蒸発によるもので、形成する穴が先細くなることや、掘削が停止することを報告している。[14]

1.3 目的及び問題点の解決

我々は可視光波長域の連続発振(CW)レーザーを基板上に配置した金属ナノ粒子にエッチング溶液中で照射することで、ナノオーダーのその場ガラス加工を行う。この方法によってナノ穴作製に成功し、回折限界を超えた加工方法を初めて報告した。[15] しかし、問題点としてガラス基板に対して加工可能な深さは 1.0 μm 程度であり、それ以上深さ方向へ加工を行うことはできないことが分かった。そこで用いる金属ナノ粒子やエ

ツチング溶液の材料や濃度、パワー密度などパラメータを改善することで、より深いナノ加工をより高速に行うことを試みる。そして様々なパラメータについて加工できる深さを測定し、評価する。数十ナノ～サブミクロンオーダーの穴をガラスに作製することができれば、タンパク質やウイルスを除去するフィルターへの使用への期待が予測される。[16] 例えば、バクテリアよりも小さいエイズウイルスは、直径約 100 nm 程度でありこのようなナノオーダーの流体デバイスによりろ過することが期待される。またガラス基板に貫通穴を作製することができれば、IC チップを基板の両面に搭載するためのインターポージャーとして利用できると考える。[17-21]

第2章 金属ナノ粒子及びガラス加工

2.1 金属ナノ粒子の光学特性

金属を光の波長よりも小さなナノメートルサイズまで小さくすると、バルク状態とは異なった特性を示す。このようなナノ粒子に特定の周波数の電磁場を入射すると、入射電場とナノ粒子内の自由電子が共鳴し集団振動する。このふるまいは局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる。また、他のバンドから非占有伝導帯への遷移によって引き起こされるバンド間遷移由来の吸収も起こる。本研究では入射する電場として可視光波長域の光を利用する。ナノ粒子の光学特性は、その材料だけでなく大きさや形状、周囲媒体の屈折率などで変化させることができる。そのようなナノ粒子の光の吸収や散乱といった特異な光学特性は実効的な断面積で表され、計算により求めることができる。その計算手法は1908年にGustav Mieにより提唱された。金属ナノ粒子における吸収断面積を C_{abs} 、散乱断面積を C_{sca} と示され、それらを合計したものの消光断面積 C_{ext} と表される。この C_{sca} 及び C_{ext} は

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2.1.1)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) [Re(a_L + b_L)] \quad (2.1.2)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (2.1.3)$$

で示され C_{abs} は式(2.1.3)により求めることができる。 k は波数ベクトル、 L は振動モードであり L が1のとき双極、 L が2のとき四重極を示す。 $a_L \cdot b_L$ はベッセル関数 ψ_L, χ_L から成るパラメータであり、

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\chi'_L(x) - \psi'_L(mx)\chi_L(x)} \quad (2.1.4)$$

$$b_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\chi'_L(x) - \psi'_L(mx)\chi_L(x)} \quad (2.1.5)$$

で示される。このとき $m = \tilde{n} / n_m$ で、 $\tilde{n} = n_R + in_I$ である。 \tilde{n} は金属ナノ粒子の屈折率を示し、実部と虚部の値を持つ。 n_m はナノ粒子の周囲媒体の屈折率を示す値である。また $x = k_m r$ で表さるこのとき r は粒子半径であり、媒体中の波数は $k_m = 2\pi / \lambda_m$ で定義される。

次に屈折率 n は誘電率 ε を用いて $n^2 = \varepsilon$ と表すことができる。しかし、金属の屈折率は $\tilde{n} = n_R + in_I$ で表すことから、誘電率も同様に実部と虚部で $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ となる。 ε_1 と ε_2 はそれぞれ

$$\varepsilon_1 = n_R^2 - n_I^2 \quad (2.1.6)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_R n_I \quad (2.1.7)$$

と表すことができる。

従って C_{sca} や C_{ext} はこれらの式から、以下のように表し

$$C_{sca} = \frac{64\pi^5 a^6}{\lambda^4} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.1.8)$$

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 a^3}{\lambda} \frac{\varepsilon_m^{\frac{3}{2}} \varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.1.9)$$

となる。 λ は入射光波長、 ε_m は周囲媒体の誘電率、 ε は金属ナノ粒子の誘電率、 a は粒子半径を示す。

本研究では直径 60 nm から 150 nm までの球形状の金または白金ナノ粒子を用いる。それぞれ金属の誘電率は Johnson and Christy と Werner らの実験値を用いた。[22] ナノ粒子の吸収及び散乱断面積の例を Fig.2-1 に示す。光を散乱する波長だけでなく、吸収波長もサイズや粒子の材質により変化している。吸収された光エネルギーは、フォトン-フォノン緩和によりごく短時間の間に周囲媒体へ熱エネルギーとして放出されることから、ナノ粒子はエネルギー変換器として利用することができる。[23-31]

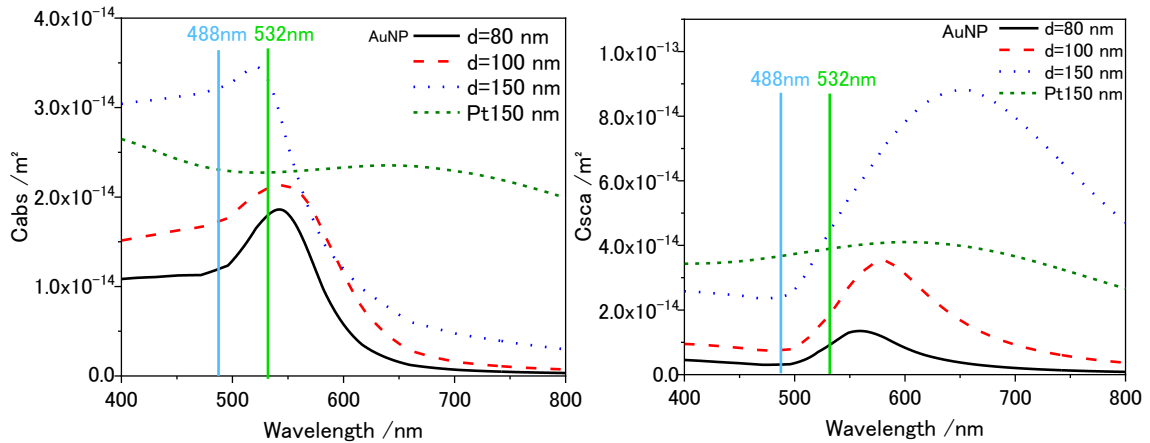


Fig.2-1 Absorption and scattering cross-section spectra of gold and platinum nanoparticle. Particle diameter is varies from 80 to 150 nm and refractive index of surrounding medium is water (refractive index: 1.33, 298 K).

2.2 一次元熱伝導

本研究では、連続発振(CW)レーザー照射による金属ナノ粒子及び周囲媒体の加熱を行う。定常加熱の場合、温度は一次元熱伝導方程式を解くことで得られる。

$$T(r) = T_{\infty} + \frac{Q}{4\pi kr} \quad r \geq r_{np} \quad (2.2.1)$$

$$Q = C_{abs}I_p \quad (2.2.2)$$

r_{np} は金属ナノ粒子の半径、 k は周囲媒体の熱伝導率、 r は粒子からの距離を示す。また、 C_{abs} は金属ナノ粒子の吸収断面積、 I_p は入射するレーザーのピークパワー密度である。この時、金属ナノ粒子の周囲媒体はガラスと水溶液である。従って2つの媒体の平均をとり媒体の熱伝導率 $k_{eff} = (k_{sub} + k_{med})/2$ を用いる。[32,33] また $T(r_{np})$ の値を粒子温度とし、ナノ粒子内部の温度は一様であると仮定する。これらの式から、レーザー照射をした際のナノ粒子の温度及び媒体の温度を予測することができる。また熱源である金属ナノ粒子から周囲媒体へ熱が伝わる時、熱伝達率の違いにより界面において熱が伝わりにくくなる。この伝わりにくさを界面熱抵抗と呼び、界面熱伝達係数 g の逆数 $1/g$ と定義する。

$$g = \frac{3c_{med}k_{med}}{c_m r_{np}} \quad (2.2.3)$$

$$I_p/g = \Delta T \quad (2.2.4)$$

c_{med} 及び c_m はそれぞれ周囲媒体と金属ナノ粒子の比熱、 k_{med} は媒体の熱伝導率を表している。金属ナノ粒子及び周囲媒体の温度分布を Fig.2-2 に示す。 $1/g$ が 0 に近づくと界面での温度差は小さくなる。直径 150 nm の金ナノ粒子における界面熱抵抗 $1/g$ は式(2.2.3)を用いて 5.7×10^{-9} となった。式(2.2.4)により粒子温度と周囲媒体との温度ギャップを求めた。[34]

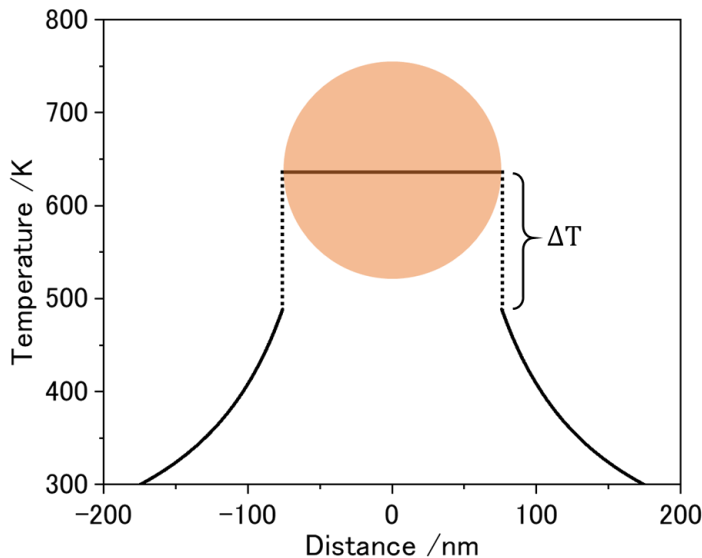


Fig.2-2 Thermal distribution of AuNP and surrounding medium.
Medium is water and glass. Diameter of AuNP is 150 nm.

2.3 ガラスの加水分解

ガラス内部構造のイメージ図を Fig.2-3 (a, b)に示す。石英ガラス(a)やボロシリケートガラス(b)のようなアモルファス構造を有するガラスは Si と O が結合し、6 員環や 5 員環といった様々な大きさの環構造がバラバラに存在して形成している。超短パルスレーザーを利用した微細加工は、超短時間で光子を入射する非線形多光子吸収による改質と HF などのエッチング剤を組み合わせる方法である。[5,7] それに対し本研究におけるエッチングメカニズムは Si-O-Si の結合を、OH⁻を触媒として切断する加水分解であると考えられる。[35-40] 常温部分と比べて加熱された部分では加水分解が高速に行われることで、エッチング速度が急激に速くなり結果としてその場エッチングが可能となる。エッチング溶液は、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムといったアルカリ水

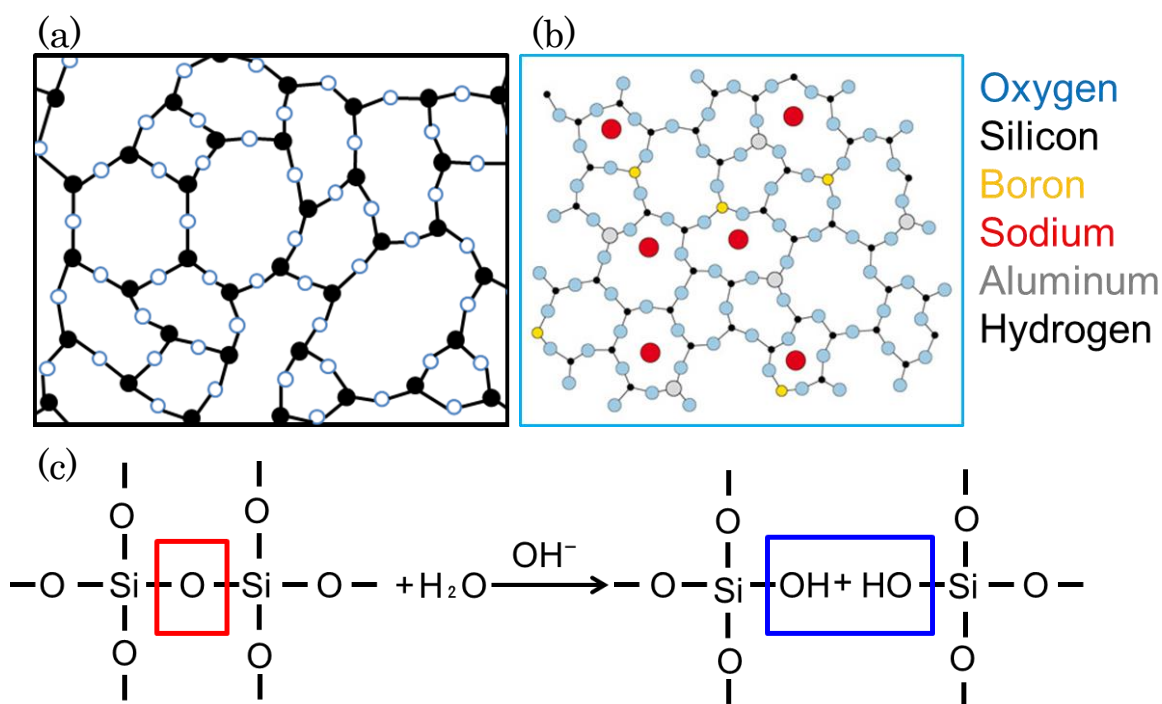


Fig.2-3 Conceptual diagram of (a) borosilicate and (b) synthetic fused silica glass structure. (c) Hydrolysis chemical equation of glass and alkali solution.

溶液においてナノ穴を形成することができるのに加え、硫酸などの強酸水溶液を使用した場合においてもエッチングすることができる。

2.4 エッチング溶液の濃度と活量

アルカリ水溶液をエッチング剤としたガラスのエッチング速度は、加熱温度やエッチング溶液の濃度により変化することが知られている。また、浸漬する溶液の温度が高いほど速度は急激に速くなり、溶液濃度に対しては線形的に速くなることが報告されてい

る。[5,41,42]

つまり、ガラスと溶液界面において塩基性が強い(OH⁻が多く存在している)こと、高温であるほど高速にエッチングをすることができると予測される。塩基性の強さの指標は、解離定数から求めることができる水溶液の水素イオン指数(pH)やイオンの濃度を用いることが多い。しかし 1 mol/L 以上のような濃厚溶液の場合、解離定数がイオン強度により変化し定数をとらないことが知られている。このとき、実在する溶液における実効的なモル濃度に近い値として活量(または活動度)がよく利用される。活量は温度や物質質量などについての関数であるため、局所加熱を利用している本研究について都合が良いと考えた。成分*i*の活量 a_i は

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (2.4.1)$$

と表される。 γ_i は成分*i*の活量係数であり、 m_i は質量モル濃度を示す。理想溶液の場合、活量係数は 1 である。体積モル濃度は、溶液 1 L 中に含まれる溶質のモルを表すため温度変化によってパラメータが変化するのに対して、質量モル濃度は溶媒 1 kg に含まれる溶質のモルを表し、温度や圧力による体積変化に影響されないパラメータである。従って温度による活量の変化を求める時は、質量モル濃度を濃度のパラメータとして使用する。活量は Holmes ら によって測定された活量係数を利用した。Holmes らは 0-5 mol/L までの KOH 水溶液について 273 K から 523 K までの活量係数を、活量を測定することで算出している。[43] 5 mol/L 以上の濃度について活量係数とその温度依存性を求めるため、Pitzer が提案した拡張 Debye-Hückel 式を用いた。[44,45] 電解質溶液中の特定成分の平均活量係数を計算することができ、活量を求めることができる。さらにパラメータを温度についての関数として近似するために Moller らによって報告された近似式を使用する。[46] 浸透係数が過剰ギブスエネルギーを与える式から導くことができ、 n_i が一定なら n_M と n_X も一定になることを利用し、

$$\left(-\frac{1}{vmRT}\right)\left(\frac{\partial G^E}{\partial W}\right)_{p,T,n_i} = \phi - 1 \quad (2.4.2)$$

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & \left(-\frac{1}{vm}\right)\left[\frac{\partial}{\partial W}(Wf)\right]_{p,T,n_M,n_X} \\ & + \left(-\frac{1}{vm}\right)\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{2n_M n_X B}{W}\right)\right]_{p,T,n_M,n_X} \\ & + \left(-\frac{1}{vm}\right)\left[\frac{\partial}{\partial W}\left(\frac{2z_M n_M^2 n_X C}{W}\right)\right]_{p,T,n_M,n_X} \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

式(3.2)の f は Debye-Hückel 型の項を含む関数であるため、イオン強度 I に依存する。イオン強度は

$$I = \frac{z_M n_M^2 + z_X n_X^2}{2W} \quad (2.4.4)$$

$$I = \frac{1}{2} \nu |z_M z_X| m \quad (2.4.5)$$

で表すことができる。 $z_M z_X$ はそれぞれ陽イオン M と陰イオン X の電荷数、 W は水の質量、 m は電解質の質量モル濃度、 ν は 1 mol の電解質から生じるイオンの物質質量を示す。これらの式から、平均活量係数 γ_{\pm} は

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + 2 \int_0^{m_i^{1/2}} \frac{\phi-1}{m^{1/2}} dm^{1/2} \quad (2.4.6)$$

成分 i の平均活量係数は

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm}(m_i) = & -|z_M z_X| A \phi \left[\frac{I_i^{1/2}}{1 + b I_i^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b I_i^{1/2}) \right] \\ & + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m_i \beta^{(0)} \\ & + \left(\frac{4\nu_M \nu_X}{\nu \alpha_1^2 I_i} \right) \beta^{(1)} \left[(-\alpha_1 I_i^{1/2} - 1) \exp(-\alpha_1 I_i^{1/2}) + 1 \right] \\ & + \frac{3(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} m_i^2 C \phi \quad (\nu = \nu_M + \nu_X) \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

で求めることができる。 α_1 はイオン強度に依存させるパラメータであり、陽イオンあるいは陰イオンのどちらかが 1 価であるときその値は 2 となる。 b は Pitzer 式でイオンの大きさに関する数で本系では 1.2 とする。

式(3.7)で用いるパラメータ $A\phi, \beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C\phi$ を Moller らによって提案された以下の式によって求める。[46]

$$\begin{aligned} \text{Parameter}(T) = & a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 \\ & + \frac{a_5}{T} + a_6 \ln T + \frac{a_7}{T - 263} + \frac{a_8}{680 - T} \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

この係数に代入する値は Christov らによってまとめられた数値を利用する。[46] これらの式によって得られた活量係数から活量を計算する。温度変化における活量を 22-55 wt%の濃度による違いと、ナノ粒子のレーザー加熱によって得られる温度分布に対する活量をプロットした図を Fig.2-4 に示す。

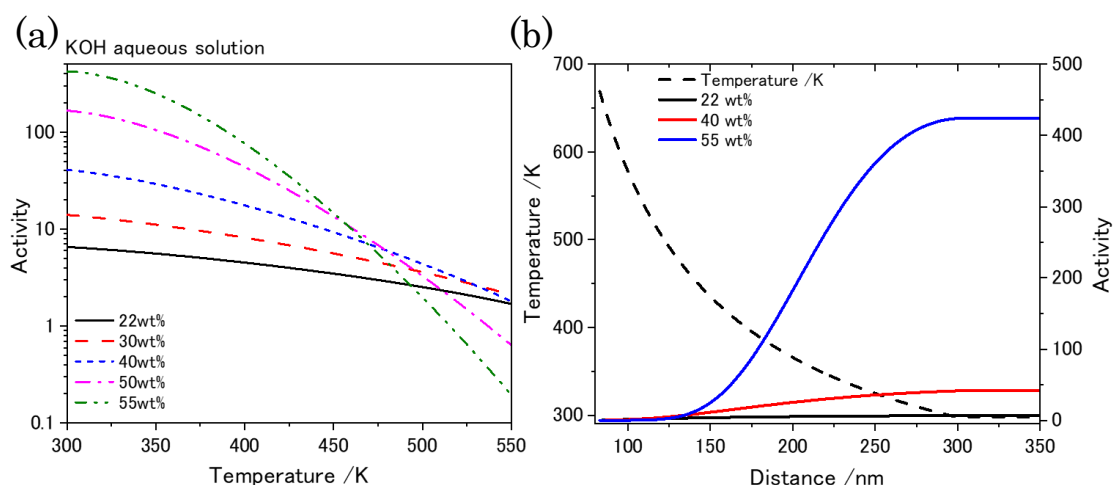


Fig.2-4 (a) Semilog graph of OH⁻ activity for temperature from 300 to 550 K.
 (b) Temperature distribution and activity at KOH aqueous solution dependence on distance from metal nanoparticle. KOH aq concentration is from 22 to 55 wt%.

Fig.2-4 (a)において、溶液温度 300 K における活量をみると、溶液の濃度が 22 wt% の場合 7 程度であるのに対し、55 wt% まで濃くすると 300 以上と急激に大きくなるのが分かる。そして温度が高くなるに従って、活量係数が小さくなるため全体的に活量は小さくなり、その溶液濃度が大きいほど減少が激しくなる。つまりナノ粒子近傍では、加熱状態よりも非加熱状態の方が OH⁻ の実効的な濃度が小さくなることを示している。ここで高温から低温度部分へ生じる温度勾配と、その勾配とは逆方向に濃度差による濃度勾配があり、元の溶液の濃度が大きいほど、急な勾配となる。従って温度差によってナノ粒子から離れる流れと、濃度差によってナノ粒子に向かってくる対流が起こると考える。

加水分解によりナノ粒子近傍に生成した生成物を拡散し、新たに反応するために必要となる OH⁻ や水を流入できる。さらに高温にしたとき溶液濃度が大きいほど活量の差は広がるため、本研究では高濃度のエッチング剤で実験を行うことで、より高速にエッチングを行うことが可能になると期待する。このように通常のもル濃度を用いる場合では見られなかった加熱状態のナノ粒子周囲の様子を知ることができる。

第3章 ガラス基板のエッチング実験準備及び評価方法

3.1 実験方法

1. 試料の作製

厚さ 0.137 または 0.5 mm のボロシリケートガラス (松浪硝子工業 Schott D263T) または合成熔融石英ガラス(信越石英 Viosil)、感光性ガラス(Foturan)、サファイアガラスをエッチングする材料として使用する。まず、基板洗浄用の溶液としてアンモニア水：過酸化水素水：純水を 1：1：1 の割合でビーカーに加える。使用する基板を溶液に浸漬しヒーターにより 90 分加熱した後、あらかじめ用意した純水に基板を投入し超音波洗浄機で 15 分間 1 セットのすすぎを 3 回行う。試料作製の直前にはガラス表面の有機物を除去するために、酸素プラズマによって 60 秒間処理を行う。直径 104 ± 5 nm の球形金ナノ粒子をスピncerターによりスピncerコートし、その上にシリコーンゴムシート(厚さ 0.2 mm)をスぺーサー(0.8 cm×0.8 cm)として配置する。エッチング溶液としてテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TCl, TBAOHaq, 40 wt%)水溶液や水酸化カリウム水溶液(関東化学, KOHq, 10-55 wt%)を滴下して、空気が入らないようにカバーガラスをのせてチャンバー構造とし試料とした。高 NA の対物レンズを用いる場合、作動距離により試料に使用しているスぺーサーでは、天井配置による実験を行うことができないため、スぺーサーを配置せず溶媒とする溶液を滴下し、カバーガラスをのせる。そして溶液が蒸発するのを防ぐために液型のシリコーンゴム(信越化学 PTV)をガラスの縁に塗布した。

2. 暗視野顕微鏡を用いた実験

暗視野光学顕微鏡(OLYMPUS IX-71)の実験セットアップを Fig.3-1 に示す。暗視野コンデンサーによってハロゲンランプを集光する。対物レンズからの暗視野画像はデジタルカメラ(Nikon Digital Sight DS-U1)へ、散乱光スペクトルは CCD 分光計(Acton SP-300i 及び Andor DU401-BR-DD)へ出力され、接続した PC へデータ転送する。波長 488 nm の連続波発振レーザー(CW レーザー COHERENT OBIS-488-LX-150)はビームエキスパンダーで平行光にし、対物レンズを通して集光照射する。ハロゲンランプから照射されたモニター光は暗視野コンデンサー内で反射し、対物レンズに直接入射しない角度で試料に入射される。そのため、金属ナノ粒子の様に観察対象が基板に比べ照明光を強く光散乱する場合、Fig.3-2 の様に 60 nm 以上の直径であれば単一粒子の特定が可能である。測定するナノ粒子を電動ステージ(SIGMA KOKI BIOS-105T)により移動させ選択する。選択した粒子の信号をピンホール(直径 5 μ m)で領域を制限することで単一の散乱光つまりナノ粒子を選別することができる。その粒子の信号を 10 倍対物レンズで集光して光ファイバーを通して分光器に入射される。金属ナノ粒子に CW レーザーを 60 倍(NA

0.70)の対物レンズまたは100倍(NA 1.3)の油浸対物レンズで集光照射する。照射前及び一定時間レーザー照射後の金属ナノ粒子の散乱光スペクトルをCCD測定する(Fig.3-3)。照射後の試料は純水で慎重に洗浄する。その後でガラス表面及び粒子を走査型電子顕微鏡(同立 SEM-4700)、集束イオンビーム(FIB)または(走査)透過電子顕微鏡(TEM 及びSTEM)で観察を行う。

3. 金属ナノ粒子の散乱スペクトル計算

CCD分光計から得られる散乱光スペクトルはFig.3-3 (S_1)のような信号で示される。このスペクトルには、ナノ粒子の散乱スペクトルの他に、照明光であるハロゲンランプのガラス基板による反射光等の情報が含まれている。そのため、金属ナノ粒子のみのスペクトル(S_2)を得るためには、以下のような式を用いて示す。

$$S_{NP} = \frac{S_1 - S_{back}}{Lamp} \quad (3.3.1)$$

背景の信号 (S_{back})はFig.3-3 (b) に示すスペクトルであり、ナノ粒子以外の反射光のスペクトルである。この S_{back} を測定した粒子のスペクトル (S_1)から引くことで、この実験系での金属ナノ粒子の散乱スペクトルを得ることができる。そして Lamp (Fig.3-3 (c))は光源に用いたハロゲンランプのスペクトルであり、計算によって得た粒子のスペクトルが光源の波長に依存したスペクトル分布にならないように処理すると、Fig.3-3 (d)のようなスペクトルを得ることができる。

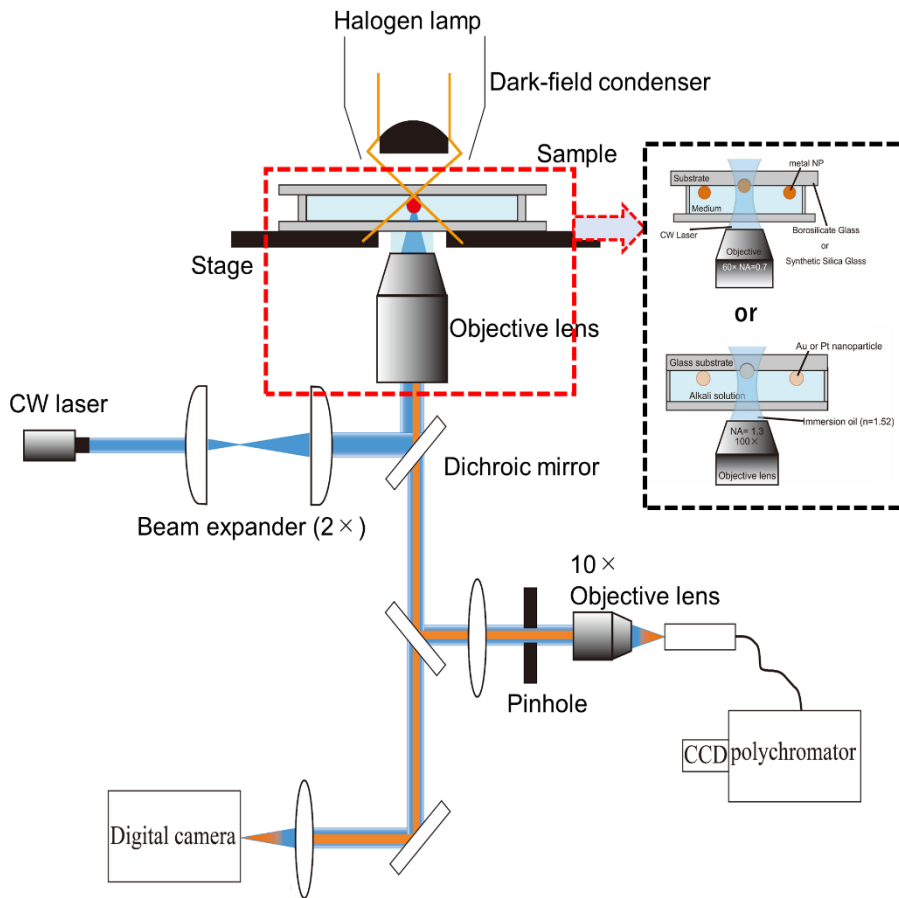


Fig.3-1 Experimental setup

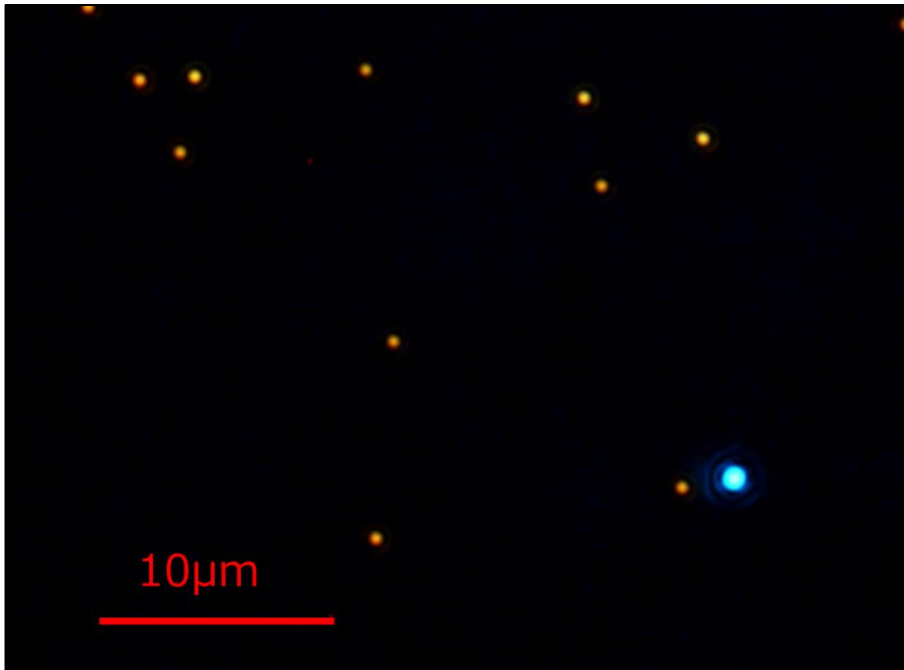


Fig.3-2 Dark field optical microscope image

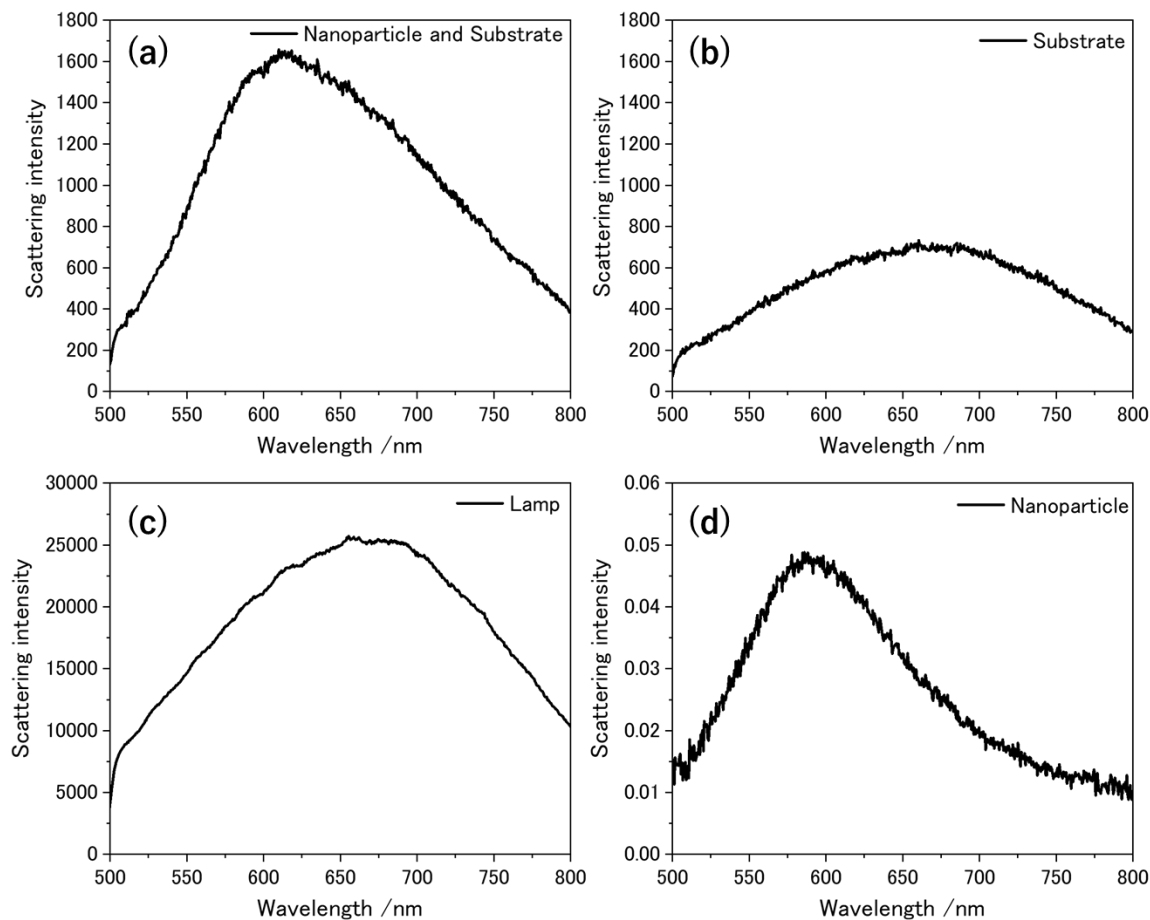


Fig.3-3 Scattering spectra of (a) S_1 : AuNP and reflection from substrate, (b) S_{back} : reflection from substrate, (c) Lamp and (d) S_{NP} : AuNP

4. 金属ナノ粒子

使用する金属ナノ粒子の分散液は購入したものと、提供していただいたものを使用する。金ナノ粒子は BBI solution から購入した状態の元々の粒子の TEM 画像を Fig.3-4 (a)に示す。歪な形状をした粒子などを均一にするため、パルスレーザーによるリシェイプを行った。[47] 分散液にプラズモンバンドの波長 532 nm の Nd:YAG レーザーを 90 分間照射する。するとナノ粒子の形状が、より真球に近い形で均一化される。リシェイプ操作により調製した分散液の TEM 画像と粒径分布を Fig.3-4 (b, c)に示す。またサイズや材料の異なった粒子を用いて実験を行うため、今回は直径約 40 nm から 150 nm の球形金属ナノ粒子分散液をそれぞれ用意する。また、金ナノ粒子に関して、三角プリズム形状の分散液や、アイランド粒子がガラスに規則的に配列したアイランド膜を使用する。そして金以外の材料として、白金の球形ナノ粒子の直径 150 nm 水分散液を用意する。

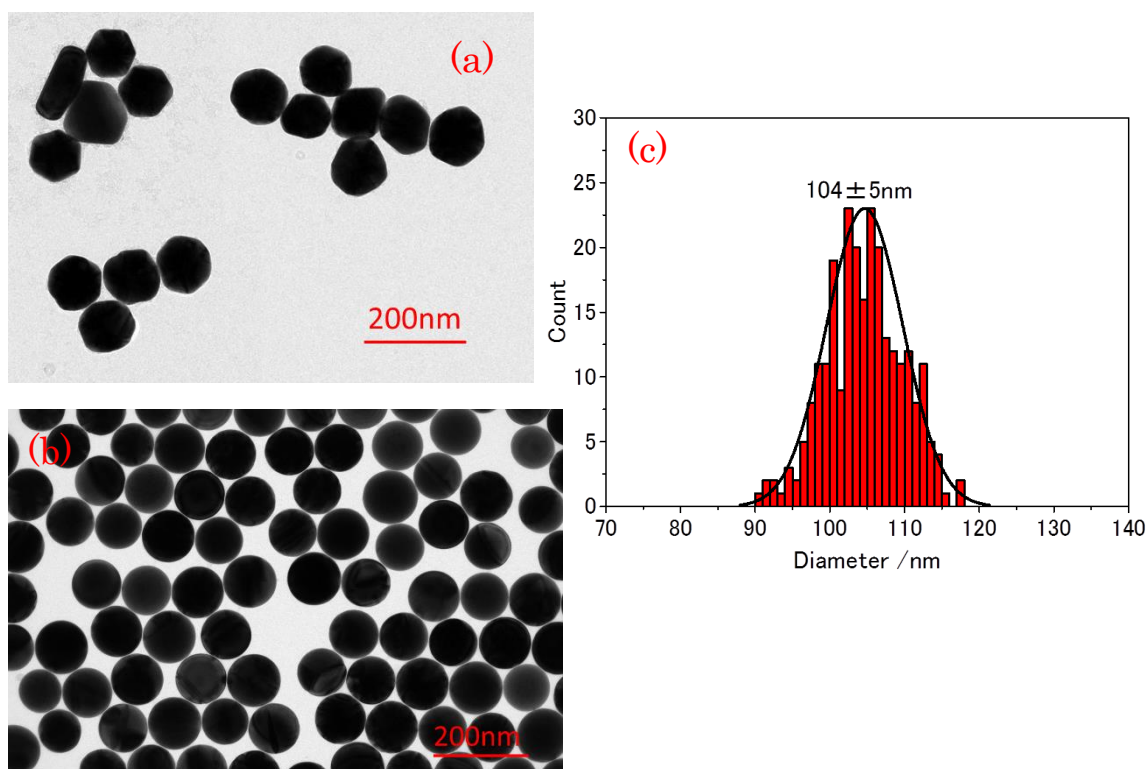


Fig.3-4 TEM images of (a) pristine AuNPs, (b) reshaped AuNPs and (c) AuNP histogram.

5. CW レーザースポット径の計算

金属ナノ粒子を加熱するために CW レーザーのガウシアンビームを集光照射する。レーザースポットは、光学顕微鏡に接続した CCD カメラ及びソフト(View)から暗視野画像を撮影する。レーザーのスポット径は、ガラス基板表面に集光した際のスポットを暗視野画像から輝度を解析し測定する。まず保存した画像を ImageJ に取り込み、プロファイルする。そしてプロファイルしたデータから、輝度分布をガウス関数でフィッティングすることで、半値全幅(FWHM)や直径を求めることができる。入射するレーザーパワーは、パワーメータ(OPHIR NOVAII)により測定する。また、FWHM から単位面積当たりのレーザー強度、ピークパワー密度を求める。式は付録①から導出した以下の式を用いる。付録②にレーザーの FWHM やスポットサイズを示す。この時、光学顕微鏡にはダイクロイックミラーが配置されているため、通過後のパワーの減少も考慮し、0.7 を I_p にかけた値を、金属ナノ粒子入射するピークパワー密度として使用する。

$$I_p = \frac{P \times 2.3546^2}{2\pi \times (FWHM)^2} \quad (3.5.1)$$

I_p : ピークパワー強度 P : 測定したレーザーパワー

FWHM : プロファイルにより得られたレーザーの半値全幅

3.2 形成したナノ穴の観測及び深さ測定方法

金属ナノ粒子を用いたエッチング実験による形成した穴の観察及びその深さを測定する方法を示す。浅い穴の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM)を用いて観察する、その結果は次章にて示す。ナノ穴の深さに関して、集束イオンビーム (FIB)による断面観察を行うことで測定することが可能である。まずナノ穴を形成したガラス基板に金や白金パラジウムを 30 秒程度スパッタリングし導電性を与える。表面を観察し、穴の 10 μm 手前を矩形状にミリングを行う。その後ミリングする位置を穴に近づけていき、壁面にナノ穴が露出するまで続ける。断面観察方法を Fig.3-5 及び付録④に示す。断面は基板に 30 度以上傾斜をかけて観察することで深さ観測を行うことができる。しかし 100 nm よりも浅い、基板表面に対して湾曲して形成した穴を観察する場合、穴を形成したナノ粒子

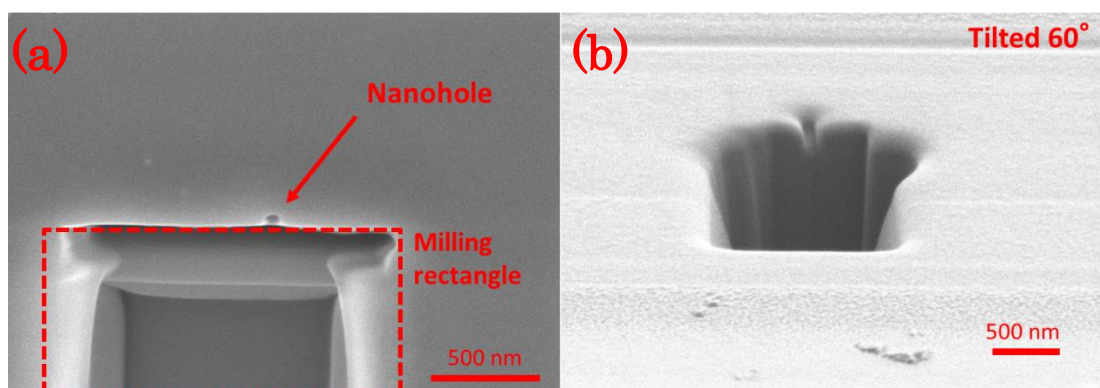


Fig.3-5 FIB images of glass surface (a) milled near nanohole and (b) observed at tilted 60 degree angle.

やその穴自体もミリングされるため、FIB によって深さを測定することは困難である。次に透過型電子顕微鏡(TEM)や走査透過型電子顕微鏡(STEM)による断面観察を行う。まずマッピングした暗視野画像(付録⑥)を元に試料を FIB により厚さ 300 nm 以下に切り出すことで、透過観察が可能になる。TEM グリッドにのせて観察を行う。観察するこ

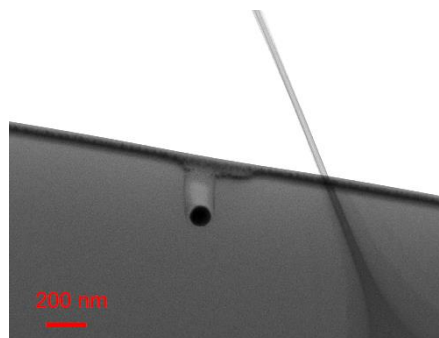


Fig.3-6 TEM image of a nanohole and AuNP.

とで得られる画像を Fig.3-6 に示す。画像上側が基板表面側であり、観察した穴の内径は使用した金属ナノ粒子と同じくらいの大きさであることが分かる。従来の方法では観察困難であった穴の深さや内径、ナノ粒子自体を同時に観察できたこの手法は FIB ミリングに対して試料の情報を詳細に得ることができる方法である。しかし、観察するための試料作製が容易ではないことや深さ情報のみを知りたい場合は、より簡便な手法が必要である。そこで FIB を用いることで、作製したナノ穴自体をミリングし比較的容易に深さ方向の距離を測定する手法を考案した。イメージ図と穴をミリングしたときの様子

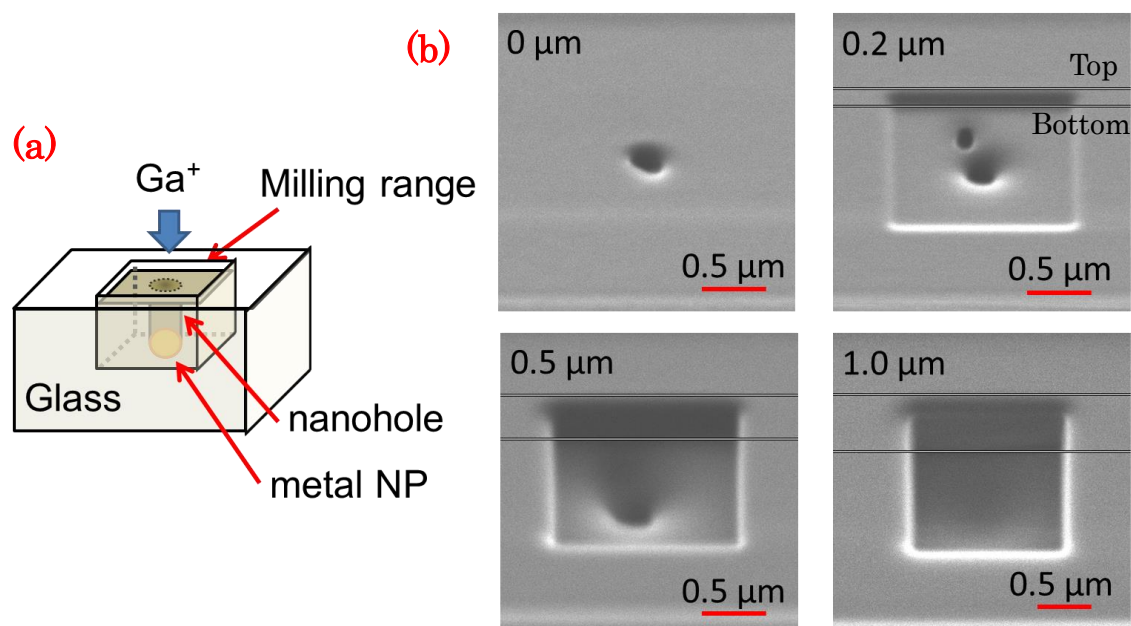


Fig.3-7 (a) Schematic view of FIB milling and (b) nanohole images for depth measurement and tilted 45 degree angle. Substrate: borosilicate glass.

を Fig.3-7 に示す。Fig.3-7 (a)形成した穴とその周囲を矩形状にミリングを行う。深さを測定する際、基板を 45 度または 60 度傾けた状態の画像を取得し、距離を測定する。Fig.3-7 (b)ボックス状にミリングされ、ナノ穴から凹みになりそして平滑になる様子が観察される。ミリングされて穴の凹みが消失し一様になった位置をナノ穴の最深部とし、基板表面までの距離をナノ穴の深さとする。TEM を用いた場合のような、穴の詳細な観察をすることはできないが、深さを知る方法としては、試料作製までの時間や測定時間も短縮できることから、簡素な測定方法である。

第4章 実験結果及び考察

4.1 金ナノ粒子を用いたナノ穴形成

1. 金ナノ粒子の散乱スペクトル測定

第2章より、周囲媒体の屈折率を変化させることで金属ナノ粒子の散乱スペクトルは変化することを述べた。本研究において、レーザー照射前後における金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定することは、ナノ粒子周囲の屈折率変化を観測することと等しいと考える。レーザー照射前後における金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定し、Mie理論により求めた計算結果と比較を行う。それらの図を Fig.4-1 に示す。Mie理論を用いた計算

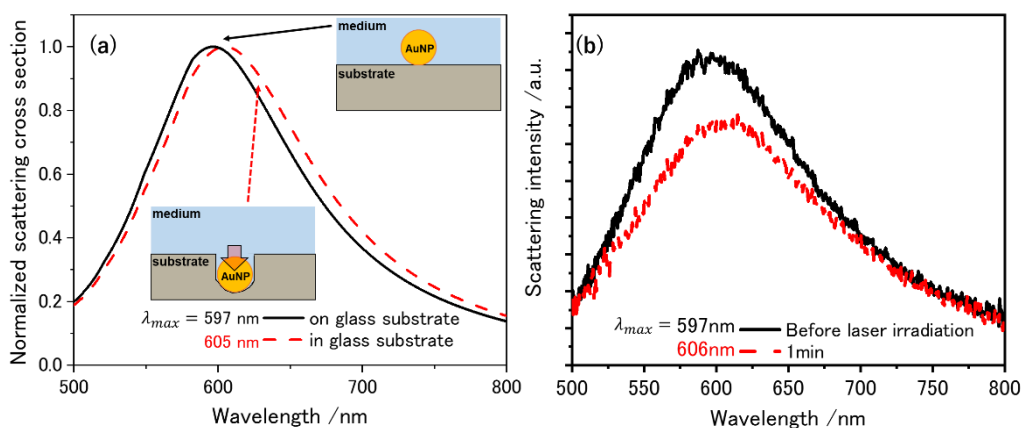


Fig.4-1 (a) Scattering cross section and (b) scattering spectra on and in glass substrate. Exposure time is 0 and 1min. Diameter of AuNP is 100 nm. Effective refractive index of medium is 1.43 and 1.47 (298 K).

では周囲媒体の屈折率を設定する必要がある。直径 100 nm の金ナノ粒子がエッチング溶液中でガラス基板上に配置されている場合、溶液と基板屈折率の比を 8 : 2 とした実効屈折率 1.43 ($1.41 \times 0.8 + 1.52 \times 0.2$)を用いることで、金ナノ粒子の散乱スペクトルピークと一致していることがわかる。(a)について、金ナノ粒子がガラス基板中に埋没する場合、周囲の媒体は基板の割合が大きくなるを考える。この時レーザー照射を1分間行った金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定すると、ピーク位置は 9 nm 程度長波長シフトすることが分かった(b, 点線)。また1分間照射した時のシフト量は 8 nm である。そして周囲媒体の実効屈折率を見積もると 1.47 ($1.41 \times 0.5 + 1.52 \times 0.5$)となり、8 nm 程度の長波長シフトを示す(a, 点線)。これらから、金ナノ粒子とガラスに形成したナノ穴との隙間に溶媒が入り込んでいると考える。次に、散乱スペクトルの強度に注目する。周囲媒体の屈折率増加によって、散乱スペクトル強度は大きくなることが知られているが、Fig.4-1(b)では強度が小さくなっている。レーザーの集光位置について散乱スペクトル測定を行っていることから、集光位置から離れる方向に粒子が移動したためであると考えられる。従って

散乱スペクトルを測定することで、ナノ粒子が埋没している様子を観察することができる。

2. 単一ナノ粒子を用いたナノ穴作製実験と観察及び評価

アルカリ水溶液を溶媒としたボロシリケートガラス基板上の単一金ナノ粒子に CW レーザーを 60 倍(NA0.7)の対物レンズで集光照射する。まずレーザーのピークパワー密度を $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ として直径 100 nm の金ナノ粒子に照射する。未照射の金ナノ粒子とレーザー照射後の基板の様子を、SEM を用いて観察した。その結果を Fig.4-2 に示す。

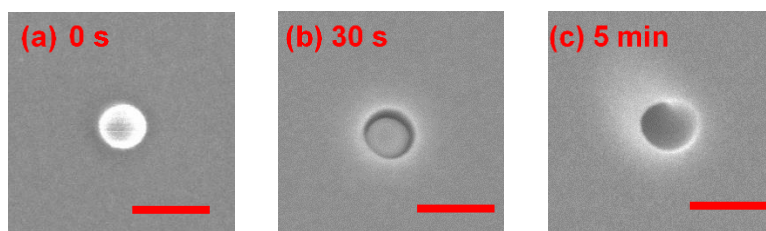


Fig.4-2 SEM images of AuNP and nanohole on glass substrate. Exposure time is (a) 0 s, (b) 30 s and (c) 5 min. (d) Cross-sectional image of nanohole. Diameter of AuNP is 100 nm. Scale bars are 200 nm.

レーザー照射後(b, c)について、レーザー照射前(a)の粒子及び基板を比較する。(a)について金ナノ粒子は基板上に見られるのに対し、(b)では基板内部に完全に埋没している。また、その単一穴の内径は、用いたナノ粒子の直径に近い大きさであることが画像から観察できる。よって 30 秒程度 CW レーザーを用いて集光照射することで、粒子直径(100 nm)以上の深さで且つ回折限界を超えた加工が可能であることを示している。(c)さらに 5 分程度レーザー照射を行うと、ナノ粒子及び穴の最低部は SEM による表面観察では確認することができない。そこで、AFM による深さ観察を行った(付録⑦)が、穴の内径が非常に狭小であるため最低部を観測することはできないことがわかった。ここで暗視野光学顕微鏡によってレーザー照射前後の金ナノ粒子の光散乱像を観察した結果を Fig.4-3 に示す。ハロゲンランプにより励起されたナノ粒子の散乱光を観察することができ、レーザーを照射することでガラス基板表面に対して水平方向へ粒子が移動し、新たに散乱体を形成していることを観測した。この散乱体は、屈折率が異なるため観察できるものであり、ガラス中に形成したナノ穴を示す。従って長時間レーザー照射を行う

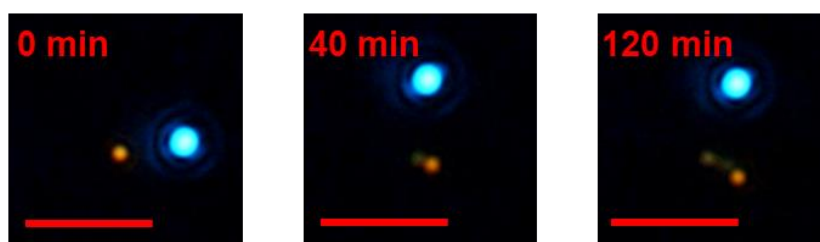


Fig.4-3 Dark field images of AuNP and nanohole on glass substrate. Exposure time is from 0 to 120 min. Scale bars are 5 μm . Diameter of AuNP is 100 nm.

と、さらに深く掘削すると同時に水平方向へもナノ穴を形成している。

次に、レーザーの照射時間に対する散乱スペクトルのシフト量 $\Delta\lambda$ を測定した。その結果を Fig.4-4 に示す。金ナノ粒子のレーザー照射前における散乱スペクトルのピーク

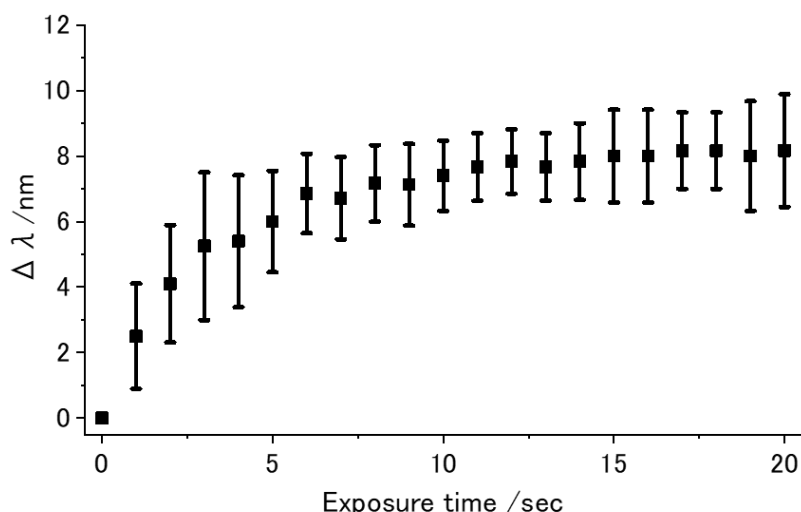


Fig.4-4 Spectral peak shift ($\Delta\lambda$) of AuNP scattering intensity in glass substrate. Laser exposure time is from 0 to 20 s.

位置を 0 nm とすると、集光照射を行うとすぐに長波長シフトする。さらに 10 秒程度照射を続けると $\Delta\lambda$ が 8 nm 以上大きくなり一定になることが分かった。この時の平均の $\Delta\lambda$ は 8 ± 1 nm である。このような結果は、レーザー照射した金ナノ粒子がガラス基板に完全に埋没することを示している。またナノ粒子は Fig.4-2(c)や Fig.4-3 から見るように、ガラス基板中をさらに進行しているため、用いたナノ粒子の散乱スペクトルの散乱強度を同時に観察することで、ナノ粒子のナノ穴掘削の様子を観測することができる。しかし形成する穴の深さを観測することは困難である。

続いてナノ穴の深さを測定した結果を Fig.4-5 に示す。深さ測定は、第 3 章にて示した(a)FIB による断面 SEM 観察、ミリング法、そして(b)TEM (STEM)による観察した結果を用いる。それぞれの観察結果において付録(⑤, ⑧, ⑨)にも示す。FIB ミリングによる深さ観察は、穴の経路などを観察することはできないが、簡便に深さを測定することができる。TEM による断面観察は、薄く試料を切り出すことで、経路や内径、粒子状態など詳細な観察を行うことができるが、他の観察方法と比べて非常に手間や時間を要する。FIB による断面 SEM 観察は、TEM 観察ほど詳細な情報を得ることはできないが、比較的容易に経路観察を行うことができる。レーザー強度 $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ を照射した時、形成できる穴の深さは照射時間に対して深くなるのが分かり、最大深さは $1.2 \mu\text{m}$ 程度である。また、深さ観察をすることで、形成することができる穴の深さは頭打ちになることが明らかになった。原因としてナノ粒子がレーザーの集光点から十分に離れたためであると考えられる。開口数(NA)が 0.7、60 倍対物レンズにおけるレーザーの焦点深度はおよそ $1 \mu\text{m}$ であり、形成する深さと近い値である。従って、ナノ穴をより深く形成す

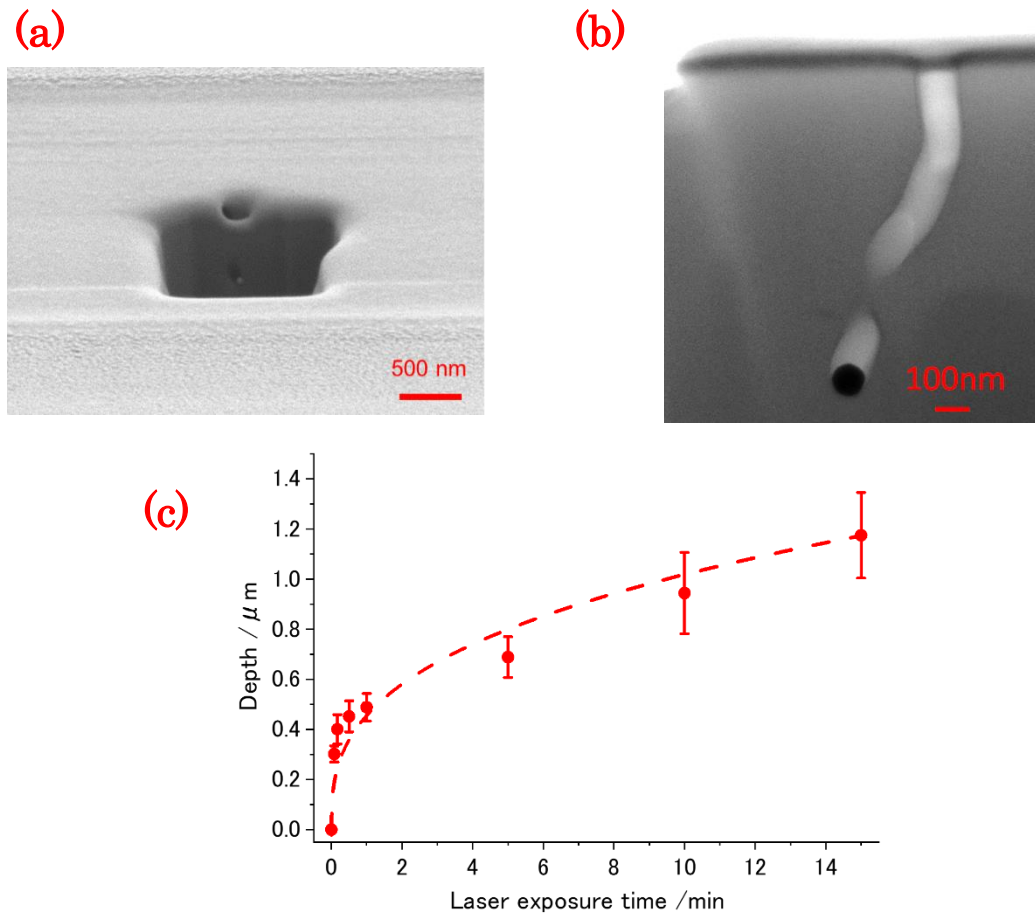


Fig.4-5 (a) SEM and (b) TEM image of cross section of nanohole (c) Nanohole depth formed on glass substrate. Laser exposure time for nanohole fabrication is from 0 to 15 min. Peak power density is $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. The depth is (a) $0.8 \mu\text{m}$ (tilted 60°) and $1.2 \mu\text{m}$.

るために

- ✓ レーザーの焦点深度を大きくするために、NA の小さな対物レンズを用いる
- ✓ 粒子が集光位置から移動した後も十分なエネルギーを与えるために、より大きなレーザー強度を照射する
- ✓ ナノ粒子のガラス基板中の移動を追従するために高NA の対物レンズを用いて集光照射を行う

といった方法を検討する。

3. 低 NA 対物レンズを用いたエッチング実験の検討

先述したように、ナノ粒子の深さ方向の進行は集光照射するレーザーの焦点深度に影響すると考える。焦点深度は、

$$n \times \frac{\lambda}{2 \times (NA)^2} \quad (4.1)$$

で表される。 λ は波長、 n は媒体屈折率、 NA は対物レンズの開口数である。開口数が 0.3 の対物レンズを用いて集光照射を行う場合、焦点深度はおよそ $2.8 \mu\text{m}$ であり、より深い穴を形成できると考える。10 倍対物レンズ($NA 0.3$)を用いた場合、集光したレーザーの半値全幅 (FWHM)は、およそ $6 \mu\text{m}$ である。この時、これまでと同様のピークパワー密度 $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ を入射するためには、100 倍以上のレーザーパワーが必要である。したがって、低い NA の対物レンズを用いて実験を行うことは、本系においては現実的ではない。

4. 金ナノ粒子温度におけるガラスエッチングへの影響

次に、照射するレーザーのパワーについて検討する前に、本系における加熱温度の影響を考える。レーザーパワーを大きくすると、照射されたナノ粒子とその周囲媒体の温

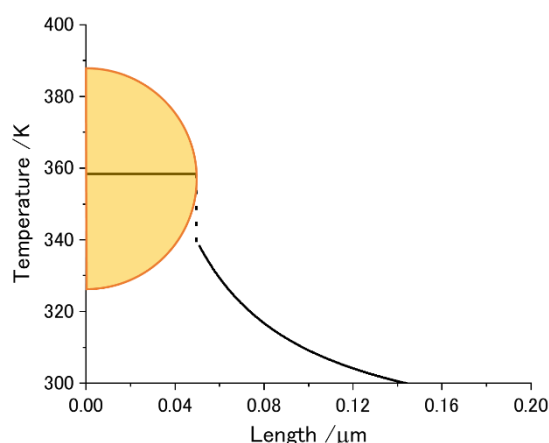


Fig.4-6 Temperature distribution by CW laser heating of AuNP. Particle diameter is 100 nm. Surrounding medium is water.

度がより高くなる。アルカリ溶液を用いたガラスのエッチングでは、加熱温度によりエッチングレートが異なることが知られている。ボロシリケートガラスの場合、バルクにおけるエッチングレートは、温度が 10 K 上昇するごとに 2 倍大きくなる。[41]本系のレーザー加熱について、定常加熱一次元熱伝導方程式を用いて $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ の場合の粒子温度を見積もることとした。その結果を Fig.4-6 に示す。ナノ粒子内部の温度は一定としている。金ナノ粒子と溶媒は熱伝導率の値が異なっているため、その界面には熱伝達の抵抗として界面熱抵抗が生じると考える。そのためナノ粒子と溶媒の界面では温度が等しくならず、本系で溶媒であるエッチング溶液の温度は、レーザーパワー $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ を入射したとき、粒子から 10 nm の位置では 330 K 程度であると見積ることができる。ボロシリケートガラス基板をエッチングするとき、その浸漬する溶液の温度に対してエッチング速度は直線的であることから、本研究についても温度をより高温にすることは有効であると考えられる。しかし、その際ナノ粒子周囲に存在している溶媒のスピンノードル温度を超えることで形成する溶液バブルを考慮する必要がある。

5. レーザー照射下におけるマイクロバブルの形成

照射するレーザーのパワー密度を大きくする際、溶液のバブル形成の有無を明確にすることは非常に重要である。より大きなピークパワー密度のレーザーを照射した時、金属ナノ粒子及び周囲媒体の温度が非常に高くなる。周囲溶媒の温度がスピノーダル温度を超えたとき溶液中に溶けている空気の気泡(バブル)を形成する。このバブルが生長しマイクロバブルとしてナノ粒子を取り囲むように形成すると、ナノ粒子から放出される熱エネルギーは周囲媒体に伝わりづらくなり断熱状態となる。結果としてナノ粒子の融点付近まで温度が上昇し、粒子の形状を保てなくなりバブルのキャビテーションによりナノ粒子が崩壊するといった現象が報告されている。[48] 本研究系において、溶媒を水として直径 100 nm の金ナノ粒子にレーザー照射を行った時、 $6.7 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ よりも大きなパワー密度を入射した時バブルを形成することが分かっている。まずバブルを形成する強度でレーザー照射した時のナノ粒子の様子を暗視野顕微鏡像で観察する。直径 150 nm の金ナノ粒子を用いた時、十分に大きなレーザーパワーを集光照射する。レーザー波長 488nm、ピークパワー密度 $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ における、溶媒を水と KOH 水溶液(55 wt%)で比

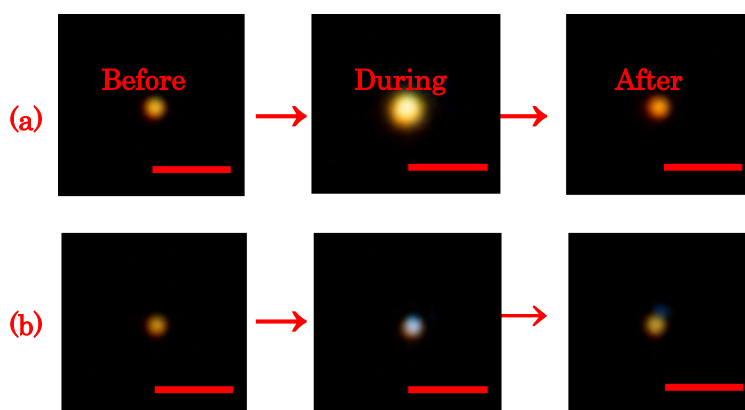


Fig.4-7 Dark field images of AuNP before, after and during laser irradiation. Peak power density is $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Surrounding medium is (a) water and (b) KOH aq. During the irradiation, (a) micro-bubble is generated and (b) glass substrate is drilled.

Scale bars are $2 \mu\text{m}$.

較した際の暗視野画像を Fig.4-7 に示す。まず溶媒が水の場合、十分な大きさのレーザー強度を照射するとすぐに大きな散乱体のマイクロバブルが発生し消滅する様子が観察される。またその照射中にはバブルの形成と消滅がしばらく繰り返される。レーザー照射後のナノ粒子の散乱光は、赤みがかった橙色に変化していることから、粒子の周りにバブル形成・消滅によって生成した微粒子が飛散していると考ええる。一方で KOH 水溶液の場合、水とは異なりマイクロバブルを形成しないことが分かった。周囲媒体の加熱によって、ナノ粒子がガラス基板を掘削したためであると考ええる。

6. 高 NA 対物レンズを用いたナノ加工

これまでの実験結果からパワー密度を大きくすることは、エッチング溶液中においてバブルを形成しないことから有効であることが分かり、また NA が小さい対物レンズを用いた方法は非常に大きなレーザーパワーを入射しなければならず困難である。そこで高 NA の対物レンズを用いて集光照射を行うことにより、細かくナノ粒子を追随し、高さ方向への進行を微調整することでより深いナノ穴の作製を試みる。NA 1.3 の 100 倍油浸対物レンズを使用し、KOH 水溶液(40 wt%)中で波長 488 nm の CW レーザーを $20 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ で集光照射した。3 時間程度レーザー照射し形成した穴の経路の暗視野画像を Fig.4-8 に示す。暗視野像は焦点位置を変えることで観察を行った。基板表面($0 \mu\text{m}$)の画

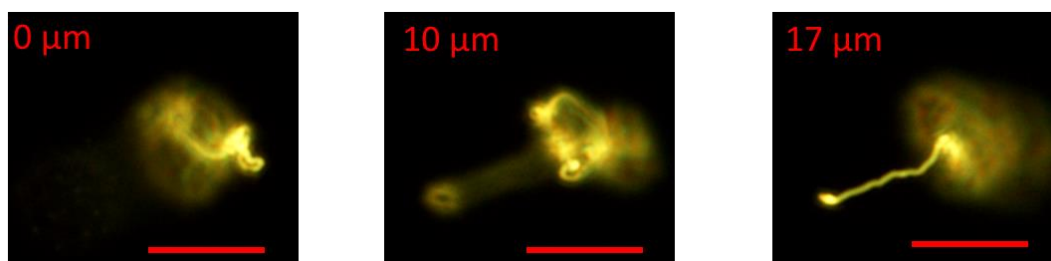


Fig.4-8 Dark field images of nanohole from 0 to $17 \mu\text{m}$ in depth direction. Maximum peak power density is $20 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ and exposure time is 3 hours. Medium: KOH aq(40wt%). Scale bars are $10 \mu\text{m}$.

像右側が穴の始まりであり、 $17 \mu\text{m}$ 下に穴の最低地点を確認することができる。基板中を掘削しているナノ粒子はレーザーの焦点位置から離れるように移動することが分かった。これまでの方法は、基板内部に焦点を合わせることは難しく連続的に粒子にレーザー照射をすることはできなかった。しかし NA を大きくすることでナノ粒子を追随して焦点位置を変化することが可能となり、効率的に加熱を行うことができると考える。3次元方向へのガラスのナノ加工が可能であることを見出した。

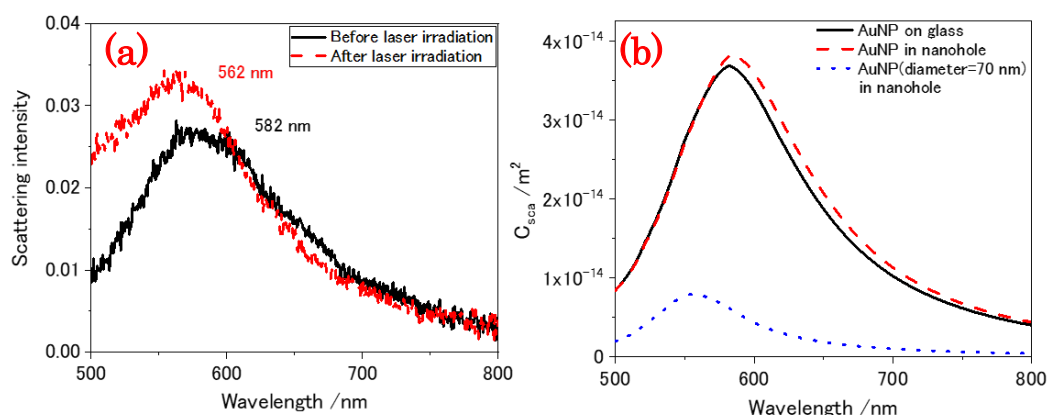


Fig.4-9 (a) Scattering spectra and (b) scattering cross section on and in glass substrate. Peak power density is $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Diameter of AuNP is 100 nm . Refractive index of medium is 1.43 and 1.47.

次に KOH 水溶液(55 wt%)中について、ピークパワー密度 $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ で直径 100 nm の金ナノ粒子にレーザー照射を行い、その前後における散乱スペクトルを測定し、また Mie 理論により散乱断面積を計算しプロットした。それらの図を Fig.4-9 に示す。(a)レーザー照射前後におけるスペクトルピークはそれぞれ 582 nm 及び 562 nm であり、照射後のピーク位置が 20 nm 程短波長側にシフトしている。KOH 水溶液中におけるレーザー照射であることから、局所加熱によりナノ穴を形成と同時にナノ粒子の粒径が小さくなったと考える。ここでどれくらい粒径が変化したか見積もる。(b)粒径が変化しないままガラス基板に埋没したとすると、 8 nm 程度シフトする。埋没するにもかかわらず 20 nm 程度短波長シフトするためには、粒径は約 70 nm まで小さくなると考える。この時、金ナノ粒子及び媒体の加熱によりバブルを形成することでアブレーションし、粒径が小さくなったと考える。金ナノ粒子の移動方向は溶液中に浮遊している場合、レーザーから受ける光圧によりガラス基板に押し付けられる方向に移動する。しかし穴を形成しているガラス基板中のナノ粒子の場合、ガラス基板中の金ナノ粒子は基板表面に対して鉛直方向だけでなく平行方向と 3 次元的方向に移動する。ナノ粒子の駆動力は周囲媒体の加熱によるエッチング溶液の熱対流であると考え。従って、ナノ粒子の移動方向を目的の方向にナノ粒子を制御することは本実験系では困難である。また、現状の問題として、上述したようなレーザー照射におけるナノ粒子の粒径減少が挙げられる。直径の大きな粒子を用いること、またより熱的耐久性の高い材料のナノ粒子を使用することで改善できると考える。そしてレーザースポットがドーナツ形状のビームを用いることでナノ粒子の移動方向を制限し、3 次元方向の移動を制御できると期待される。また深さ方向の移動を大きくするためにはトップハット形状のビームを用いることで加熱領域が粒子に対して一様となることで達成できると考える。

7. 金ナノ粒子のサイズや形状変化における加工実験

これまで、直径 100 nm の金ナノ粒子を用いたエッチング実験を行ってきた。この時形成する穴の大きさは、粒子直径の 1.3 倍程度の大きさであった。そこでまず、直径 40 nm や 60 nm の球形金ナノ粒子を用いた加工実験を行い、SEM 観察を行う。その結果を Fig.4-

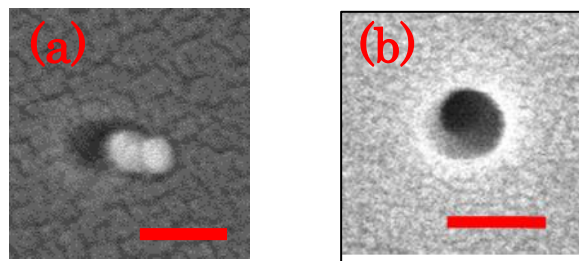


Fig.4-10 SEM images of nanohole and laser irradiated AuNP on glass substrate. Particle diameter is (a) 40 nm and (b) 60 nm . Laser exposure time is 5 min and peak power density is $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Scale bars are 100 nm .

10 に示す。NA 0.7 の対物レンズを用いて集光照射を行った。形状または大きさの異なる

る球形金ナノ粒子に対して NA の高い対物レンズを用いて集光照射を行う。まず、用いる金ナノ粒子の大きさが直径 100 nm と 150 nm の場合について形成する穴の速度を比較する。波長 488nm と 532 nm の CW レーザーを累計 15 分間照射し、その照射時間あたりに形成したナノ穴の深さを測定する。その結果を Fig.4-11 に示す。直径 100 nm の

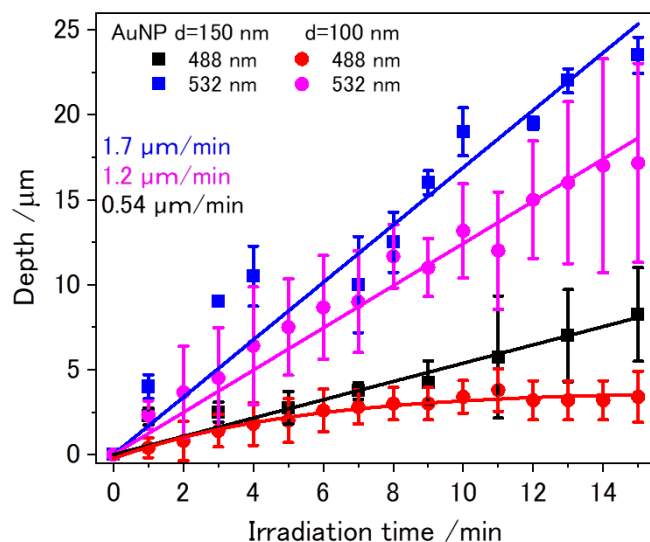


Fig.4-11 Nanohole depth formed using AuNP 100 nm (●) or 150 nm (■) of diameter. Laser wavelength is 488 nm or 532 nm and peak power density is 25 mW/μm². KOHaq concentration is 55 wt%.

金ナノ粒子を用いた場合、時間が経過するにつれて深さ方向へ進行しなくなることが分かる。それに対して直径 150 nm の金ナノ粒子を用いた場合、深さ方向へ約 0.54 μm/min の速度で進行し穴を形成する。これまでの実験と比較しても非常に高速であることが分

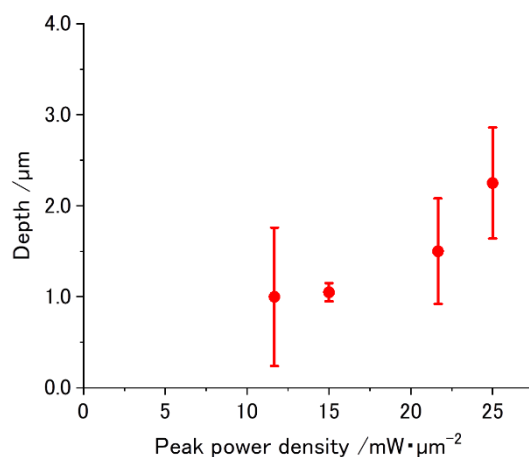


Fig.4-12 Nanohole depth as a function of Peak power density of laser. Peak power density of laser is from 12 to 25 mW/μm². Exposure time is 5 min. Medium is KOHaq(55wt%) and AuNP is 150 nm in diameter.

かった。また、レーザー波長は 488 nm よりも 532 nm の方が、エッチング速度が大きいことがわかる。ナノ粒子の吸収断面積は波長 532 nm の方が大きく、粒子温度が大きくなったためであると考え。そして、粒径の違いは形成した穴の内径が絶対的に大きくなったことや、用いたナノ粒子の吸収断面積が変化することで粒子温度が高くなり、エッチング速度が大きくなったと考える。またレーザー強度依存性についても考察する。入射するレーザー強度に対して形成した穴の深さを Fig.4-12 に示す。レーザー強度を大きくすることで深さ方向に形成する速度が大きくなることを示し、例えば波長 488 nm のレーザーをパワー密度 12 または 25 mW/μm² で照射したとき、形成速度はそれぞれ 0.2 μm/min と 0.54 μm/min である。この速度は直径 100 nm の粒子を用いた場合よりも高速である。そしてレーザー強度を大きくすると周囲媒体はより高温となり、加水分解が促進すると考える。次に球形ではなく、三角プリズム形状のナノ粒子を用いてガラス基板のエッチング実験を行う。三角形の一边が約 100 nm、厚さが 20 nm のプリズムナノ粒子を用い、レーザー強度 3.3 mW/μm² で入射する。三角プリズム粒子とレーザー照射後のガラス基板の SEM 画像及び断面観察結果を Fig.4-13 に示す。形成した穴と用

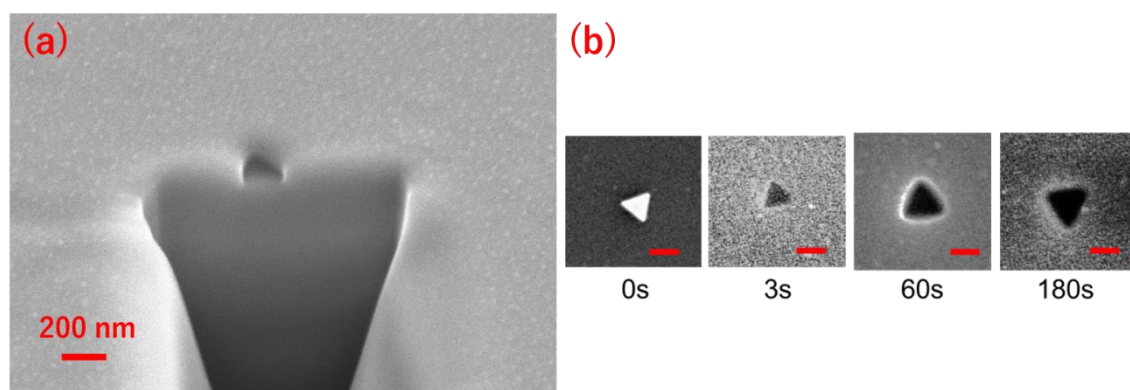


Fig.4-13 SEM images of (a) cross section and (b) laser-irradiated period-dependent of a 100 nm-side AuNT submerged in 40 wt% TBAOH. Peak power density using laser is 3.3 mW/μm². (b) Scale bars are 100 nm.

いた粒子の形状を比較すると、内径の角の先端は先細く鋭角である。用いたナノ粒子と同じ形状の穴の形成に成功した。照射した粒子は基板と接地した部分から基板を掘削することが分かった。基板洗浄によって埋没していたプリズム粒子は除去されたため、どの程度粒子が埋没しているか観察するために断面観察により形成した穴の深さを測定したところ、およそ 130 nm と完全に埋没する程度掘削できることが分かった。また、本研究で用いている三角プリズム粒子には、保護剤としてポリビニルピロリドン(PVP)が周囲に配位しているため、毛細管力により粒子と基板界面にはエッチング溶液が存在していると考え。これらの結果より、ナノ粒子周囲の局所加熱がガラス基板のエッチングに大きく寄与しており、接地している面からエッチングが始まると考える。

8. 金ナノ粒子アレイ構造を用いた多重照射ナノ加工

これまで、単一金ナノ粒子を用いたガラスのナノ加工実験を行ってきた。フィルター機能を有するためには、単一穴ではなく、無数の穴を形成する必要があると考える。しかしながら、先述した方法を用いた場合穴の形成速度は最大で $1.2 \mu\text{m}/\text{min}$ であることが分かっている。従って複数の穴を作製することはこれまでの方法では困難である。そこで、一度に複数のナノ粒子を加熱しガラスをエッチングすることで効率的な加工を行うことができると考える。従来のスピコート法によるナノ粒子の配置方法は、規則的配列は難しくまた被覆率も大きくないため、スパッタリング法によって得られた金ナノアイランド膜を利用して実験を行う。最初に直径 60 nm 、高さ 60 nm 、粒子間隔 100 nm

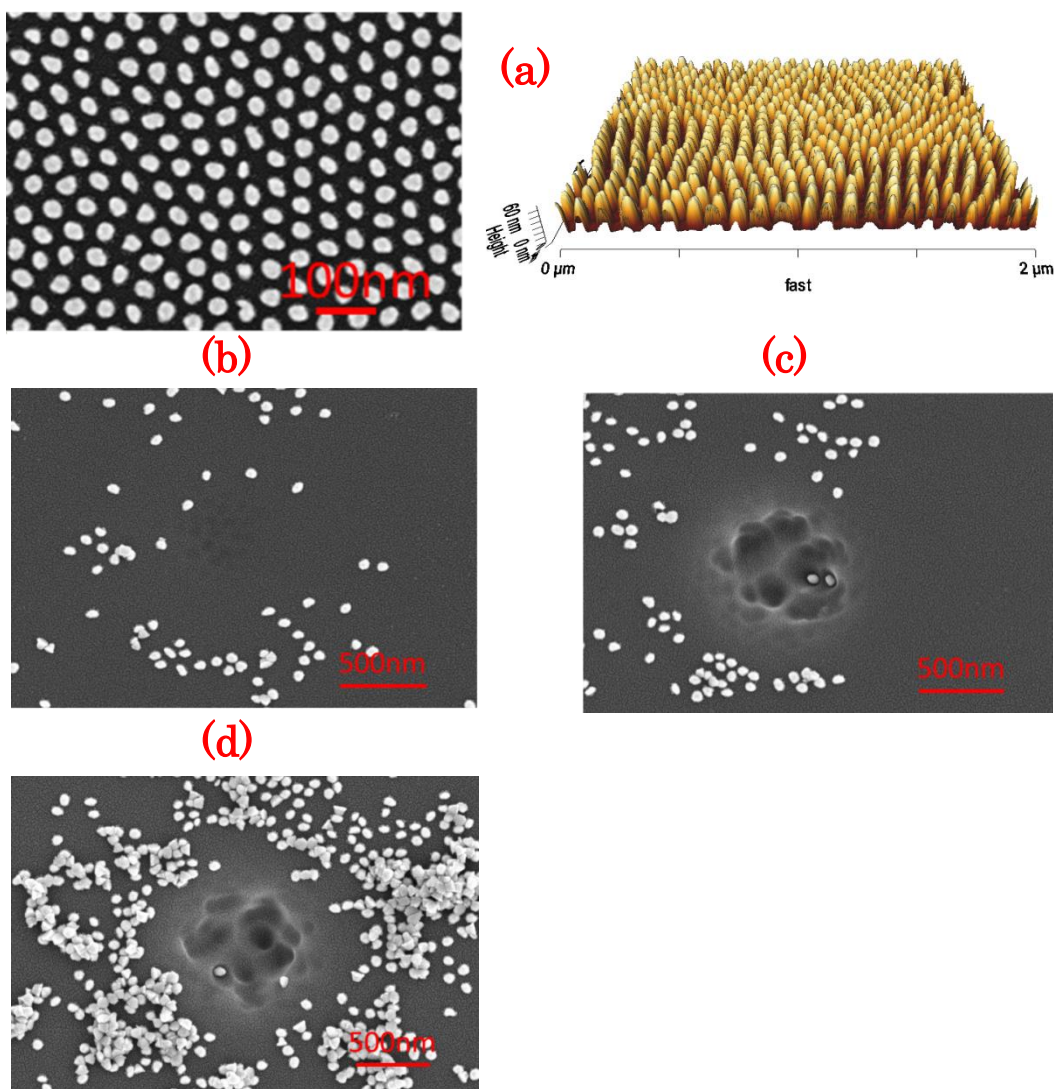


Fig.4-14 SEM images and measured by AFM of AuNP array (a) prepared the substrate and (b-d) after etched and washed. Laser irradiated AuNP arrays (5min) at peak power densities: (b) $0.8 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$, (c) $1.7 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ and (d) $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Medium is TBAOHaq (40 wt%).

のナノアイランド膜について KOH 水溶液(40 wt%)中で波長 488 nm の CW レーザーを、低倍率対物レンズを用いて集光照射する。ナノアイランド膜の SEM 像及び測定した AFM 像と、レーザー照射後の SEM 像を Fig.4-14 に示す。レーザー照射前の試料はアイランド粒子が規則的に配列している。照射後の表面は、照射部分だけでなく、非照射部分の粒子も基板から離れている。また、照射後の試料を洗浄する際、エッチング溶液に満たされた箇所全体の膜が遊離した。KOH 水溶液で満たしたことで基板表面のガラスが溶解し、密着性が小さくなったと考える。照射部分のガラス基板はアイランド粒子毎に穴を形成しておらず、広い範囲で窪みを形成していることが分かった。複数の粒子の加熱領域が重なり合い、照射部分全体がエッチングされたと考える。次にアイランド粒子とガラス基板の密着性を上げるために、チタン膜をガラス基板に蒸着しその上にアイランド膜を作製した。照射後の SEM 画像を Fig.4-15(a)に示す。照射部分のチタン膜が剥離し、ガラス基板が露出している。照射部分についてエッチング溶液がガラスと膜の界面に入り込んだためであると考えられる。チタン膜によりナノアイランド膜は洗浄後も残存するため、エッチング溶液に対して耐性があることが分かった。しかしながら、そしてガラス基板のナノ加工を阻害するため、チタン膜を使用せずナノ粒子またナノアイランド粒子の粒子間隔を大きくして調製し、さらに加工を試みる。粒子間隔を 500 nm 程度としてレーザー照射を行った結果を Fig.4-15(b)に示す。照射した範囲の粒子は、ガラス基板との密着性が小さくなり剥離しているが、中心に数個の粒子が埋没している様子

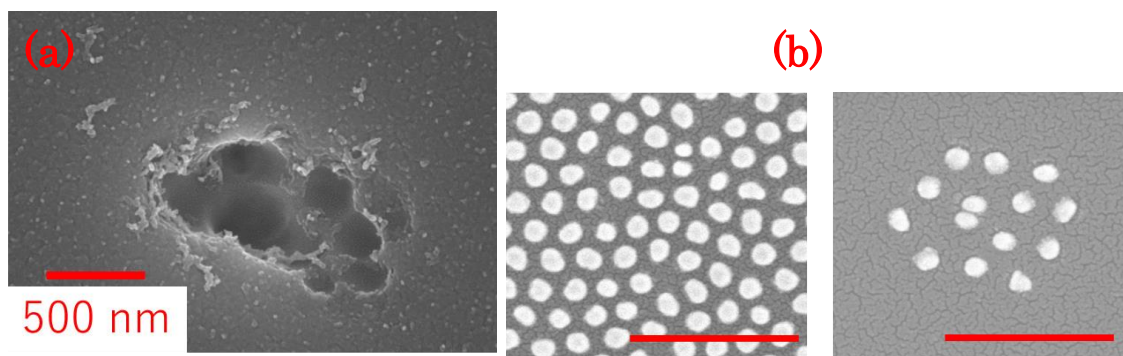


Fig.4-15 SEM images of laser irradiated Au nanoparticle array. Peak power density of illuminated laser: $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. Medium is KOH aq (20 wt%).

AuNI array is on (a) Ti membrane and (b) glass. Scale bars are 500 nm.

を観察することができる。照射時間は1時間以上であることやナノ粒子が基板から離れてしまうため、現状多重照射によるナノ穴を作製することは困難であり集光照射するためのパワー密度やエッチング溶液をさらに調製する必要がある。

4.2 白金ナノ粒子を用いたナノ穴形成

1. 白金ナノ粒子の特性

まず金ナノ粒子と白金ナノ粒子の熱特性と光学特性の違いをいくつか示す。金及び白金のバルク状態での融点はそれぞれ 1337 K、2041 K である。[47, 49] また、直径 150 nm の金及び白金ナノ粒子において、Mie 理論により計算した吸収断面積 C_{abs} を Fig.4-16 に示す。金ナノ粒子は LSPR によるピークが見られるが、白金ナノ粒子の吸収・及び散乱断面積は可視光域ではブロードな値である。例えば金及び白金ナノ粒子について、波長 488 nm の吸収断面積はそれぞれ 3.22×10^{-14} 、 $2.31 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ である。この値を一次元熱伝導方程式に当てはめると、Fig.4-17 のような温度分布を得ることができる。波長 488 nm のレーザーを $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ のレーザー強度でそれぞれ同じ大きさのナノ粒子に入射し

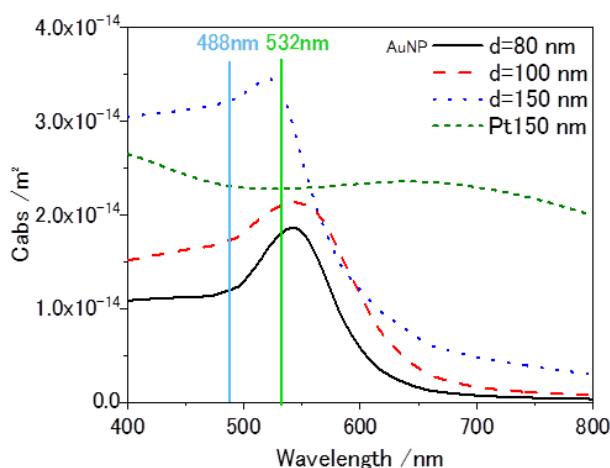


Fig.4-16 Calculated absorption cross section (C_{abs}) of nanoparticle in water from Mie theory. Refractive index of medium is 1.33.

たとき、粒子温度は金ナノ粒子 1581 K 白金ナノ粒子 1357 K と見積もられる。白金は金

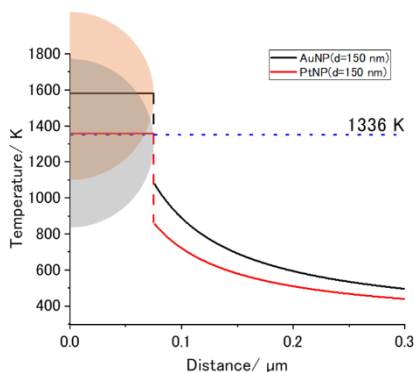


Fig.4-17 Temperature distribution by CW laser heating of a nanoparticle. Particle diameter is 150 nm. Surrounding medium is water. Particle temperature of Au and Pt is 1581 K and 1357 K, respectively. [47, 49]

と比べて 230 K 程度低くなり金ナノ粒子よりも低温でのエッチングが予想され、また白金は融点が高いことから、使用できるレーザー強度も幅広くなることが期待される。

2. 白金ナノ粒子による貫通穴作製実験

白金ナノ粒子のレーザー照射によりナノ穴を作製する。KOH 水溶液(40 wt%)中でピークパワー密度 $20 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ を、100 倍対物レンズ(NA 1.3)を用いて集光照射する。ナノ穴作製後、経路を観察するために穴の焦点位置を変えて撮影した明視野画像を Fig.4-18 に示す。レーザー照射は合計 8 時間照射した。穴の部分はガラス基板よりも屈折率が小さいため、暗点として観測することができる。レーザーの焦点位置を、白金ナノ粒子を追跡するように操作することで深さ方向にナノ穴を形成した。エッチング溶液側のガラス基板表面を $0 \mu\text{m}$ から反対側の表面 $137 \mu\text{m}$ まで穴の経路を観察でき、貫通穴の作製に成功した。

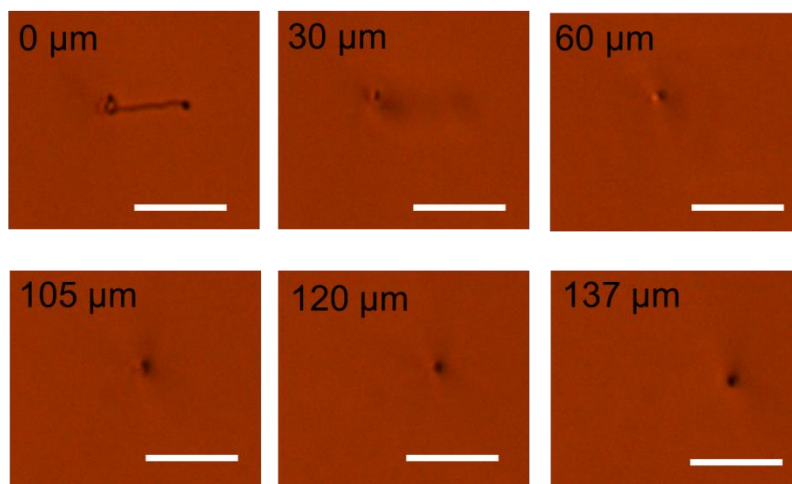


Fig.4-18 Bright field images of a through-hole from 0 to $137 \mu\text{m}$ in depth direction. The laser irradiates $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ at peak power density and 8 hours. Etching solution is KOHaq (40wt%). Scale bars are $10 \mu\text{m}$.

3. エッチング溶液の濃度依存性

バルク状態のガラスではエッチング溶液の濃度により、エッチング速度が異なることが知られている。溶液中の OH^- の濃度が大きいと時間当たりにエッチングできる量が大きくなる。例えばボロシリケートガラスをエッチングする場合、処理時間に対する加工長さは線型的である。そしてエッチング溶液の温度が一定の時、濃度が大きくすると、指数関数的に加工長さが大きくなる。[50] 本実験系のような局所的な加工においても濃度による加工速度が変化すると考える。白金ナノ粒子を用い、エッチング溶液である KOH 水溶液の濃度を調製してエッチング実験を行う。照射するレーザーのピークパワー密度を $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ として 5 分間照射したときの深さを測定する。その結果を Fig.4-19 に示す。濃度が大きいほどエッチングする速度が大きくなり、指数関数的に変化することが分かった。最大濃度 55 wt% とした時、照射時間 5 分当たり深さ方向に $8 \mu\text{m}$ 程度掘

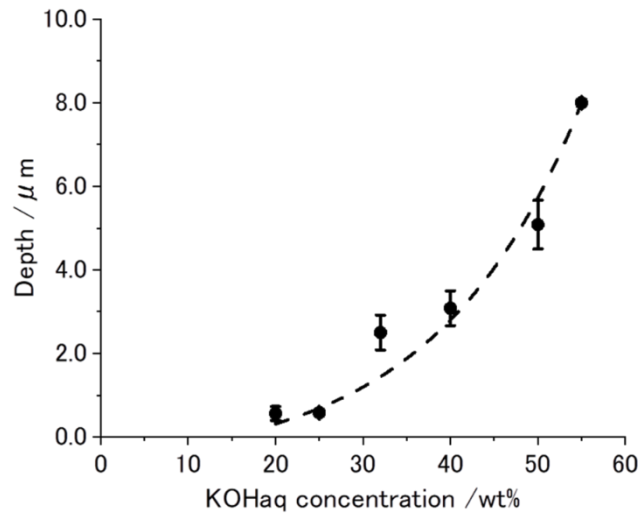


Fig.4-19 Nanohole depth on borosilicate glass as a function of KOH concentration from 20 to 55 wt%. Peak power density of irradiated laser is $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ and exposure time is 5 min. Diameter of PtNP is 150 nm.

削できる。このエッチング速度は、一般的な HF 水溶液(50 wt%、300 K)を用いたエッチング速度と同程度である。[51] また反対に濃度が小さいと白金ナノ粒子は深さ方向にほとんど移動しないだけでなく、水平方向への移動距離も小さくなることが分かった。エッチング溶液の低濃度化による加工速度の低下に加えナノ粒子はレーザースポットから離れず溶液バブルを形成することで、目的の加工を行うことは困難であると考えられる。従ってナノ粒子の大きさ程度の加工やアスペクト比の大きなナノ加工を行うためには、エッチング溶液の濃度が大きくすることで達成でき、本手法においてガラス基板にナノ加工を行うためには、エッチング溶液中での加熱が必要不可欠であると考えられる。

4. ナノ穴深さのレーザー強度依存性

金ナノ粒子を用いた場合同様、レーザーのパワー密度を変化させると形成する穴の深さは変化すると考える。直径 150 nm の白金ナノ粒子について、KOH 水溶液の濃度を 40 wt%とし、波長 488 nm の CW レーザーを 9.8 から $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ までのパワー密度を 5 分間照射したときのナノ穴の深さを Fig.4-20 に示す。およそ $9.8 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 程度のレーザー強度を集光照射したとき、ナノ穴を形成したが深さ方向にはほとんど進行しなかった。しかしパワー密度が $15 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 以上で穴の深さが急激に大きくなった。ここで同じ粒径の金ナノ粒子を用いた結果と比較すると、白金ナノ粒子のほうがレーザー強度に対する穴の深さは小さいことが分かる。吸収断面積が白金ナノ粒子の方が小さいため周囲媒体へ伝達する熱エネルギーが金ナノ粒子よりも小さくなる。一方で金ナノ粒子はレーザー照射により粒径が小さくなり、深さ方向に進行しない。従って白金ナノ粒子を用いる実験では Fig.4-18 に示したように、KOH 水溶液の濃度を大きくすることで、大きなレーザー強度においてもナノ加工が可能であり、より長距離なナノ穴形成が実現できるこ

とを発見した。

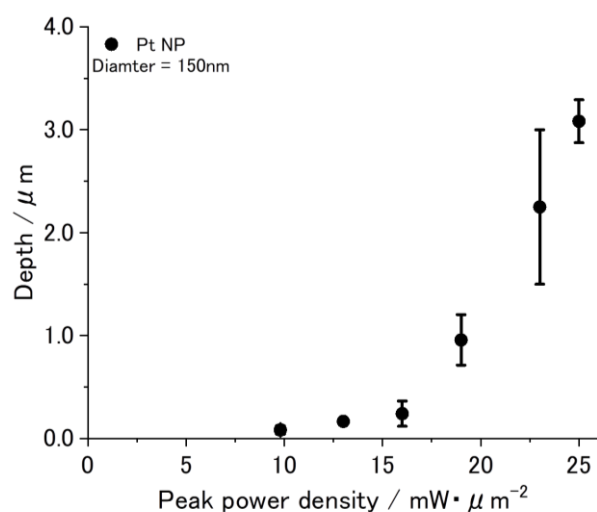


Fig.4-20 Nanohole depth on borosilicate glass as a function of peak power density of irradiated laser from 9.8 to 25 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$. KOH aq concentration is 55 wt% and exposure time is 5 min. PtNP is 150 nm in diameter.

次に、レーザー照射を累計 15 分間行い、照射時間あたりに形成したナノ穴の深さを測定する。作成したグラフを Fig.4-21 に示す。照射時間に対して線型的に穴を形成していることが分かった。金ナノ粒子を用いた場合と同様の傾向であるが、傾きは白金ナノ粒子のほうが高速である。これらの結果から、本実験系のように大きなピークパワー密

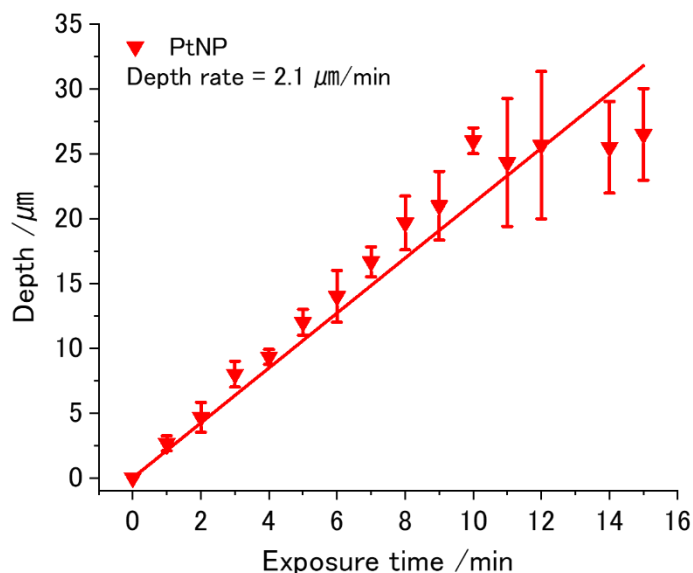


Fig.4-21 Nanohole depth on borosilicate glass as a function of exposure time of laser from 0 to 15 min. Peak power density is 25 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ and KOH aq concentration is 55 wt%. Diameter of PtNP is 150 nm.

度のレーザーを照射する場合、より高融点な材料のナノ粒子を用いることで、高速なナノ加工を実現できる。

5. ガラス基板中の白金ナノ粒子への CW レーザー照射における挙動

次にナノ加工を制御するためにはどのような工夫が必要か考察するために、ガラス基板にあらかじめ白金ナノ粒子を埋没させ CW レーザーを照射した際の粒子の挙動を観察する。基板上及び基板内部の金属ナノ粒子は、レーザーを照射したとき集光位置から

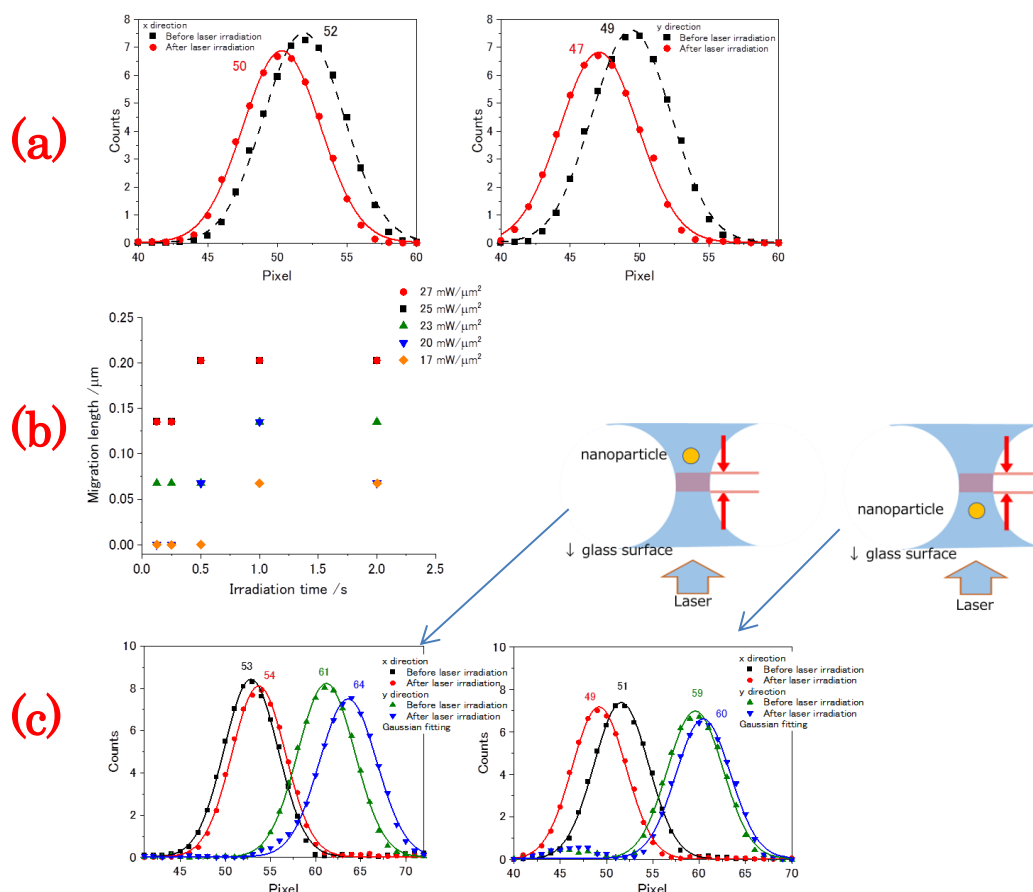


Fig.4-22 (a) Fitted scattering intensity of a PtNP in glass substrate for horizontal to glass surface. Exposure time is 1 s. (b) Migration length for irradiation time. (c) Fitted scattering intensity of PtNP defocus irradiation in glass. Peak power density is 25 $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ and KOH concentration is 55 wt%. Diameter of PtNP is 150 nm.

離れるように移動する。基板上及び比較的浅い穴を形成したナノ粒子は、その基板自体との密着性がエッチング溶液により小さくなるため、時間経過により溶液中へブラウン運動により浮遊するといった挙動を示す。それに対して基板内部を掘削しているナノ粒子は、レーザーの集光位置から離れるように移動しながら穴を形成し、またレーザーが照射されていない時、ナノ粒子の位置は変化しない。まずレーザーの光圧による影響を

考える。水中にある直径 150 nm の白金ナノ粒子に、波長 488 nm の CW レーザーを 25 mW/μm² のパワー密度で照射した場合、そのレーザーから受ける散乱力の桁は 10⁻¹² である。この力の大きさは溶液を浮遊しているナノ粒子をガラス基板上に押し付けるためには十分であるが、基板内部の白金ナノ粒子に対しても、光の散乱力が働くかどうか確認する。レーザーから受ける散乱力がナノ粒子の移動方向に影響するのであれば、3次元での加工制御をレーザーの焦点位置を操作することによって実現することができる。深さ方向に 3 μm 程度掘削した状態の白金ナノ粒子に、メカニカルシャッターを用いて波長 488 nm の CW レーザーを露光照射する。ナノ粒子の位置観測は、焦点位置から離れるとナノ粒子の輝度が小さくなることを利用し、暗視野画像の輝度を ImageJ とガウシアンフィッティングにより解析しレーザー照射による挙動を観察する。(付録⑩) その結果を Fig.4-22 に示す。(a)移動距離は基板表面に対して水平方向への移動はガウシアンフィッティングのピーク位置の変化によって測定し、スケールバーによって校正する。深さ方向は輝度の変化により観測し、(b)照射するレーザーの強度によって移動量が異なるか確認する。メカニカルシャッターの開口時間を 0.125 から 2 秒まで変化させる。レーザー強度が大きい場合、短時間の開口に対しても粒子の移動距離は大きく、レーザー強度が小さいと長時間レーザーを照射しても移動量は小さいことが分かる。この移動距離は最大でおよそ 0.2 μm (3 ピクセル)であり、集光照射しているレーザーの半値半幅(0.25 μm)と同じくらいの大きさであることが分かった。また、付録⑪にレーザースポットからの距離に対するパワー密度とナノ粒子の中心の位置をプロットした結果を示す。20 mW/μm² 以上のパワー密度のレーザーを照射した時、ナノ粒子はどのパワー密度においても同じような地点で停止することが分かる。(c)そしてレーザーの集光位置をナノ粒子に対して深さ方向にデフォーカス照射した。集光位置に着目すると、どちらにデフォーカス照射をしたとしても、集光位置から離れるような挙動を示すことが分かった。これらの結果から、ガラス基板中でナノ穴を形成している白金ナノ粒子について、レーザーから受ける散乱力は粒子の移動への寄与は非常に小さく、ナノ粒子はナノ穴内の毛細管力や加熱による対流によって移動すると考える。

4.3 様々な透明基板のナノ加工検討

これまで主にボロシリケートガラスについてエッチング実験を行ってきた。他のガラス基板として、合成石英ガラスと感光性ガラス、サファイアガラス基板について検討する。合成石英ガラスを基板として、直径 100 nm の金ナノ粒子に波長 488 nm のレーザーをパワー密度 3.3 及び 5.1 mW/μm² で、照射時間における形成した穴の断面 TEM 観察及び深さをプロットした結果を Fig.4-23 に示す。ボロシリケートガラスを用いた Fig.4-5 と比較すると、ナノ穴は形成するもののその深さは非常に浅いことが分かった。これは合成石英ガラスの熱伝導率がボロシリケートガラスよりも高く、粒子温度が低くなった

ためであると考え。レーザー強度やエッチング溶液である KOH 水溶液の濃度を変化させた時に形成した穴の深さを測定する。直径 150 nm の白金ナノ粒子に波長 488 nm のレーザーを最大 $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ のパワー密度で照射した結果を Fig.4-24 に示す。高濃度、高レーザー強度下におけるエッチング速度はボロシリケートガラスとほぼ同じ速度であることが分かった。また、レーザー強度を変化させたとき、照射時間 5 分として形成する穴の深さも、ボロシリケートガラスと同じ挙動を示した。

そして感光性ガラスにおいても、同様にエッチングできることを SEM 観察により確

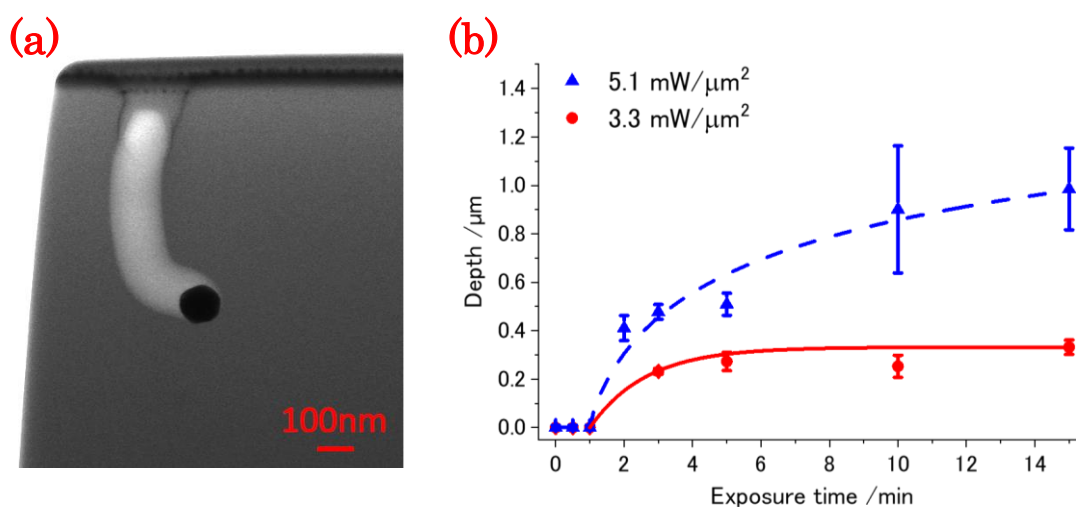


Fig.4-23 (a) TEM image of nanohole and (b) nanohole depth formed on synthetic fused silica. Laser exposure time for nanohole fabrication is from 0 to 15 min. The depth is 0.6 μm and peak power density is $5.1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$.

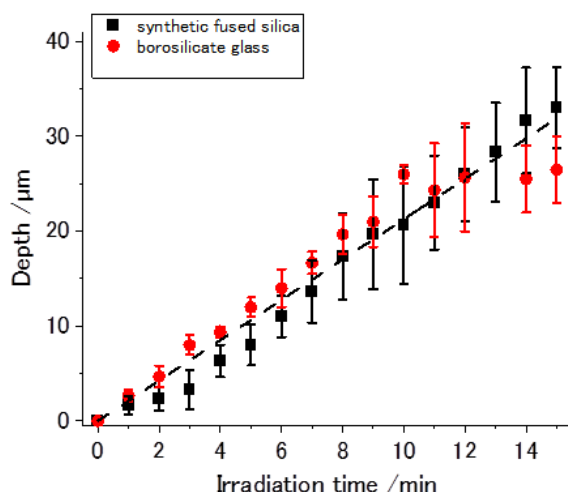


Fig.4-24 Nanohole depth on synthetic fused silica as a function of exposure time of laser from 0 to 15 min compared by borosilicate glass. Peak power density is $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ and KOH aq concentration is 55 wt%. Diameter of PtNP is 150 nm.

認した(付録⑩)。一方でサファイアガラスを基板として用いた場合、エッチング溶液の濃度やレーザー強度を大きくしても穴を形成することはできないことが分かった。サファイアガラスは他のアモルファスガラスに比べて化学的耐性が高いこと、熱伝導率が非常に大きいことからナノ加工を行うためには粒子周囲のエッチング溶液だけでなく加工する基板自体も十分に加熱し続ける必要があると考える。

4.4 エッチングメカニズムと加工制御の検討

金属ナノ粒子がガラス基板中を移動する時、穴を遡るように移動せずガラスをエッチングする方向に進行する。この時、ナノ粒子と周囲媒体の温度はレーザーのピークパワー密度が $25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ とすると 600 K 以上になっていると予測し、基板中ではバブルを形成しないことを確認している。従って、狭小なナノ穴中において局所的に高温状態を生成・維持することができる本実験系では、溶媒が高温高圧層である亜臨界流体になると考える。水における温度に対するイオン積の値が報告されている。[52] 亜臨界流体は超臨界流体よりもわずかに低温で気体状態の流体拡散性と液体状態の溶解性を併せ持つ状態である。また、純水のイオン積は室温で -14 であり高温になると徐々に大きくなるが、臨界点付近で急激に小さく -22 程度になるため、 OH^- の濃度が非常に大きくなる。[53-55] レーザー強度を大きくした時急激にエッチング速度が大きくなる現象はこのような高温層を形成し、溶解度も大きくなると考える。この予測を裏付けるため、まず開けた状態であるガラス基板上に配置したナノ粒子にレーザー照射した時の様子を観察した。Fig.4-9 に示したように、基板上の金ナノ粒子に高強度のレーザーを照射した時粒径が小さくなる。次にガラス基板を KOH 水溶液に浸漬し、電気炉によって加熱し

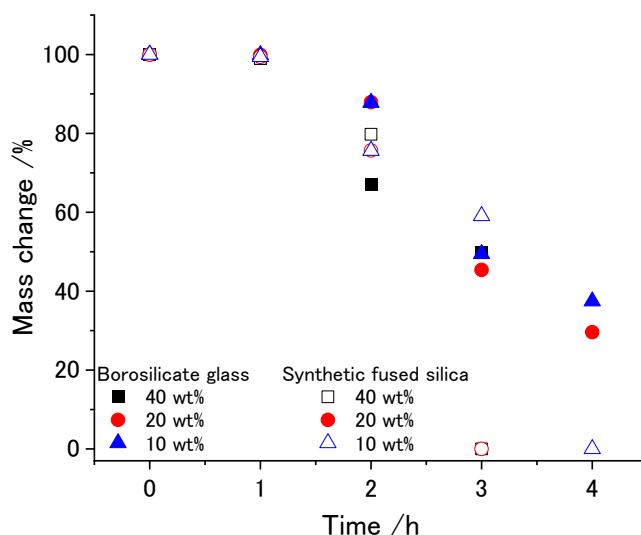


Fig.4-25 Mass change rate of glass substrate. Heating time is from 0 to 4 hours and temperature is 773 K in electric furnace. Etching solution is KOH aq (10-40 wt%).

エッチングを行う。ボロシリケートガラス及び合成石英ガラスの加熱時間における重量

変化率を Fig.4-25 に示す。電気炉内を 773 K に設定し、高圧用反応器に入れ最大 4 時間加熱する。この容器内の圧力は 15 MPa 程まで大きくなり、この時の溶液温度は 610 K 程度になると考える。重量変化率はボロシリケートガラスよりも合成石英ガラスの方がエッチング速度は大きく、エッチングしやすいことが分かった。容器内部は高温高圧状態を維持することができ、エッチング溶液の臨界点まで近づくことでエッチング速度の高速化ができたと考える。

これらの結果から、ナノ穴中のエッチング溶液はナノ粒子のレーザー照射により、狭小な領域での加熱によって亜臨界状態となりイオン積の急激な変化、溶解度の増加を引き起こすことで高速な局所エッチングを実現することができると考える。しかしながら、3次元加工を行うために CW レーザー照射による制御は困難である。

第 5 章 結言

基板上に配置した金属ナノ粒子をエッチング溶液中で CW レーザーを集光照射することで、ナノ粒子近傍を局所的に加熱することで、その場ナノ加工を行うことに成功した。また、その形成した穴の深さ観察、断面作製による経路観察を実現し、またその観測方法の簡便にした。そして加工を行うために用いる金属ナノ粒子の形状やサイズに依存したナノ穴の作製に成功した。穴の内径は用いるナノ粒子の 1.3 倍程度である。そして照射するレーザーの強度やエッチング溶液の濃度を大きくすることでより深い穴を形成することができた。金ナノ粒子を用いた場合、直径が大きな粒子を用いることで加工速度が大きくなることが分かった。またレーザー強度を大きくするとバブル形成により粒径減少を確認されるが、より高融点な白金ナノ粒子では粒径変化は観察されず、最大で $2.1 \mu\text{m}/\text{min}$ とさらに高速な掘削を実現した。また、金アイランド膜のレーザー照射によるエッチングは粒子同士の加熱領域が重なることで、レーザーの照射スポットが全体的に加工されることを示した。ボロシリケートガラスに加え、感光性ガラスや合成石英ガラスにおいてもナノ穴の作製に成功したが、サファイアガラス基板は十分に加熱することができないためナノ穴形成を確認することはできなかった。狭小な領域における加熱により、合成石英ガラスがボロシリケートガラスと同等の速度でエッチングできることを発見した。ナノ穴中の金属ナノ粒子にレーザーをデフォーカス照射することで、ナノ粒子はレーザーの集光位置から離れるように移動し、基板表面に対して水平方向の移動距離は、最大でレーザーの半値半幅程度であることが分かった。ガラスのバルクにおけるエッチングは、亜臨界状態のような高温高压状態にすることで合成石英ガラスの加工速度が大きくなることが分かった。従って、ナノ穴中でのナノ粒子の駆動力は熱による対流であり、活量変化による濃度勾配と亜臨界状態によるイオン積の増大によって高速な加工を実現していると考ええる。そして、金属ナノ粒子を埋没することができれば、サファイアガラス基板といった本手法において加工が困難であった材料についても加工可能であると期待する。しかしながら、移動方向を 3 次元的に制御することは困難である。より大きな金属ナノ粒子を用いて加工を行うことやトップハット形状やドーナツ形状のビームを用いることでナノ粒子が形成する温度分布を基板に対して水平または垂直方向に制御することができると考える。

■ 謝辞

本研究の遂行そして論文の作成にあたり、終始暖かい激励、適切なお指導、ご教示を賜りました徳島大学大学院先端技術科学教育部 教授 原口雅宣先生に心より深謝の意を表します。

本論文の審査にあたり、適切なお指導、ご教示を賜りました徳島大学大学院先端技術科学教育部 教授 古部昭広先生、徳島大学大学院大学院理工学研究部 特任教授 北田貴弘先生、及び、徳島大学大学院社会産業理工学研究部 准教授 コインカー パンカジ マドゥカー先生に深謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、研究指導協力者として光学顕微鏡観察やシミュレーションにおいて、親身に、また丁寧なお指導、ご教示賜りました徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 准教授 岡本敏弘先生に心より感謝いたします。

本研究遂行にあたり、日頃より有益なお討論ご助言を賜りました 徳島大学 ポスト LED フォトニクス研究所 特任准教授 矢野 隆章先生、並びに特任講師 山口堅三先生に心より感謝いたします。

本研究第4章の実験に用いた試料をご提供いただくとともに有益なお助言をいただいた島根大学大学院総合理工学研究科 准教授 辻剛志 博士、並びに愛知工業大学 工学部 機械システム工学科 准教授 近藤 敏彰 博士に心より感謝いたします。

著者が異動する前の指導教官であり、研究者としての生き方や本研究を行うきっかけを与えて下さり、学位取得に向けて様々なお指導、ご教示賜りました 群馬工業高等専門学校専攻科 特命教授 橋本修一先生に心より感謝いたします。

本研究第3章の実験に用いた試料測定だけでなく、日頃より有益なお討論ご助言賜った 徳島大学技術専門職員 技術支援部常三島技術部門 技術員 菅野智士 氏に心より感謝いたします。

本専攻 光科学/光工学基礎研究室、並びに光ナノ材料物性研究室各位には研究遂行にあたり日頃より有益なお討論ご助言をいただいた。ここに感謝いたします。

最後に、著者をあたたかく応援してくれた両親に心より感謝いたします。

本研究は科研費（17K05005）の助成を受けたものである。

■ 参考文献

- [1] Hoda Ilkhani et al., *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2019, 282, 675
- [2] R. Osellame, *Laser Photonics Rev.*, 2011, 5, 3, 442
- [3] Y. Ito, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 113, 061101
- [4] K. Sugioka and Y. Cheng, *Appl. Phys. Rev.*, 2014, 1, 041303
- [5] S. Kiyama et al., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 11560
- [6] E. N. Glezer et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, 7, 18
- [7] B. Hillig., *Symposium sur la rèsistance mècanique du verre, P.*, 1962, 295
- [8] M. Watanabe et al. *J. Appl. Phys.*, 1998, 37, L1527
- [9] M. Pousti et al., *Analyst*, 2018, 00, 1
- [10] J. Fritzsche et al., *Nano Lett.*, 2016, 16, 7857
- [11] M. Kim et al., *Lab Chip*, 2009, 9, 311
- [12] Y. T. Chen et al., *Optics & Laser Technology*, 2005, 37, 271
- [13] A. Shakhov et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 27467
- [14] L. J. de Vreede et al., *Nano Lett.*, 2015, 15, 727
- [15] Y. Osaka et al., *Nanoscale*, 2016, 8, 18187
- [16] L. J. Steinbock *ACSNANO*, 2013, 7, 12, 11255
- [17] H. Yu Chan et al., *ECS Journal of Solid State Sci and Tech.*, 2019, 8, 1, 18
- [18] R. Delmdahl et al., *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 2014, 21, 53
- [19] C. E. J. Cordonier, *Langmuir*, 2017, 33, 14571
- [20] L. Brusberg et al., *Physics Procedia*, 2012, 39, 548 – 555
- [21] J. Tong, *IEEE Transactions On Components, Packaging And Manufacturing Technology*
- [22] Johnson and Christy 1972, Werner et al. 2009 , <https://refractiveindex.info/>
- [23] Z. Qin et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1191
- [24] Haes AJ, Chang L, *J. Am. Chem. Soc.*, 127:2264–71
- [25] Haes AJ, Chang L, *J. Fluoresc.* 14:355–67
- [26] Van Duyne RP., 2004., *Molecular plasmonics. Science*, 306:985–86
- [27] Kelly KL, Coronado E, Zhao L, *Schatz GC.*, 2003
- [28] K. L. Kelly et al., *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 668
- [29] L. Jauffred et al., *Chem. Rev.*, 2019, 119, 8087
- [30] Xiaohua Huang *J. Adv. Res.*, 2010, 1, 13
- [31] Baffou G et al., *Laser and Photonics Reviews*, 2013, 7, 171
- [32] Baffou G et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104, 1–4.
- [33] K. Metwally, et al., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 28586
- [34] M. Pfiffer et al., *Opt. Express*, 2017, 25, 5, 4607

- [35] P. MCMTLLA et al., *American Mineralogist*, 69, 622444
- [36] N. Fukata et al., *Appl. Phys. Letters*, 2003, 83, 3495
- [37] K. Awazu et al., *J. Appl. Phys.*, 2003, 94, 6243
- [38] 葛生 伸 工業調査会 石英ガラスの世界
- [39] Q. Ruan et al., *Nanoscale*, 2016, 8, 6514
- [40] H.Y. Chen et al., *ACSNANO*, 2011, 5, 8223
- [41] S. T. Bashir, *J. Mater. Sci.*, 2018, 53, 1710
- [42] Holmes H. and Mesmer R., *J. Chem. Thermodynamics*, 1998, 30, 311
- [43] Pitzer K. S., *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 2, 268
- [44] Pitzer K. S. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984, 13, 1
- [45] Moller N., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52, 821
- [46] C. Christov et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68, 6, 1309
- [47] D. Warner et al., *Langmuir*, 2013, 29, 1295
- [48] Setoura, K et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 26938
- [49] A. Samadi et al., *Nanoscale*, 2018, 10, 9097
- [50] S. T. Bashir et al., *J. Mater. Sci.*, 2018, 53, 1710
- [51] G. A. C. M. Spierings, *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, 6261
- [52] W. L. Marshall et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, 10, 2, 295
- [53] P. Karásek et al., *Lab Chip*, 2015, 15, 311
- [54] T. Mizuno, *Zairyo-to-Kankyo*, 1998, 47, 298
- [55] G. J. Bignold et al., *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67, 2419

■ 付録

① レーザーのピークパワー強度 I_0 [W/m²]

位置 z の光軸に、垂直な面上の半径 r を持つ円を通過するパワーを P とするとき、ガウシアンビームの P は以下のように表される

$$P(r, z) = P_0 [1 - \exp(-2r^2/\omega^2(z))] \dots \dots (S.1)$$

ビーム中心から距離 z の点におけるピークパワー強度は、半径 r の円を通るパワー $P(r, z)$ を、その円の面積 πr^2 で割ったものの極限を用いて計算する

つまり

$$I(r, z) = \frac{P(r, z)}{\pi r^2} \dots \dots (S.2)$$

$$\rightarrow I(0, z) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{P(r, z)}{\pi r^2} \dots \dots (S.3)$$

これを計算すると、

$$\begin{aligned} I(0, z) &= \frac{P_0}{\pi} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{[1 - \exp(-2r^2/\omega^2(z))]}{r^2} \\ &= \frac{P_0}{\pi} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{[-(-4r/\omega^2(z)) \exp(-2r^2/\omega^2(z))]}{2r} \\ &= \frac{2P_0}{\pi \omega^2(z)} \dots \dots (S.4) \end{aligned}$$

$z=0$ のとき、 $w(0)(=w_0)$ はビームウエストでのスポットサイズであり、 $I(0,0)(=I_0)$ はビームウエストの中心における照射強度であるため、

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi w^2(0)} \dots \dots (S.5)$$

となる。一方レーザーのパワー強度 $I(r)$ は以下の式で表される

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \dots \dots (S.6)$$

ガウシアンビームの強度がちょうど半分になるときの幅を半地全幅(FWHM)といい、そのときの $I(\text{FWHM}/2)$ は $0.5I_0$ になるため

$$I\left(\frac{\text{FWHM}}{2}\right) = I_0 \exp\left[-\frac{2\left(\frac{\text{FWHM}^2}{4}\right)}{w^2}\right] = 0.5I_0 \dots \dots (S.7)$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln\left\{\exp\left[-\frac{2\left(\frac{FWHM^2}{4}\right)}{w^2}\right]\right\} \dots\dots(S.8)$$

$$w^2 = \frac{2FWHM^2}{4\ln 2} \dots\dots(S.9)$$

式(S.9)を式(S.5)に代入すると、

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{5.112P_0}{2\pi FWHM^2} \\ &= \frac{(2.3546)^2 P_0}{2\pi (FWHM)^2} \dots\dots(S.10) \end{aligned}$$

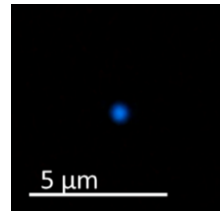
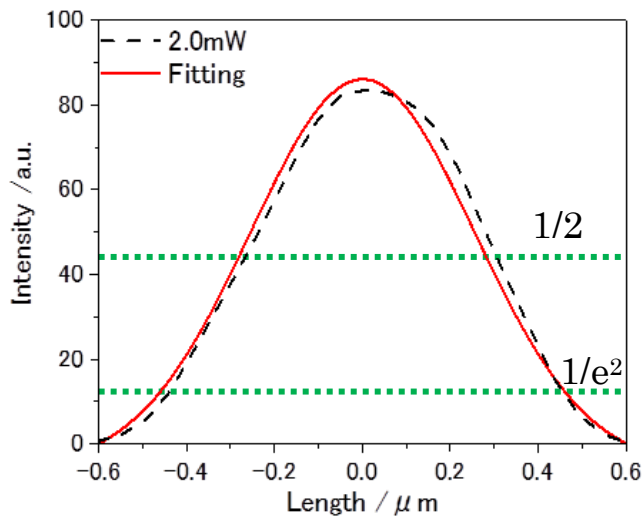
となる。

② レーザーフィッティングから FWHM とレーザー半径の計算

60倍(NA 0.7)対物レンズを用いてレーザー波長 488 nm を集光照射した時の FWHM とレーザー直径、暗視野顕微鏡像

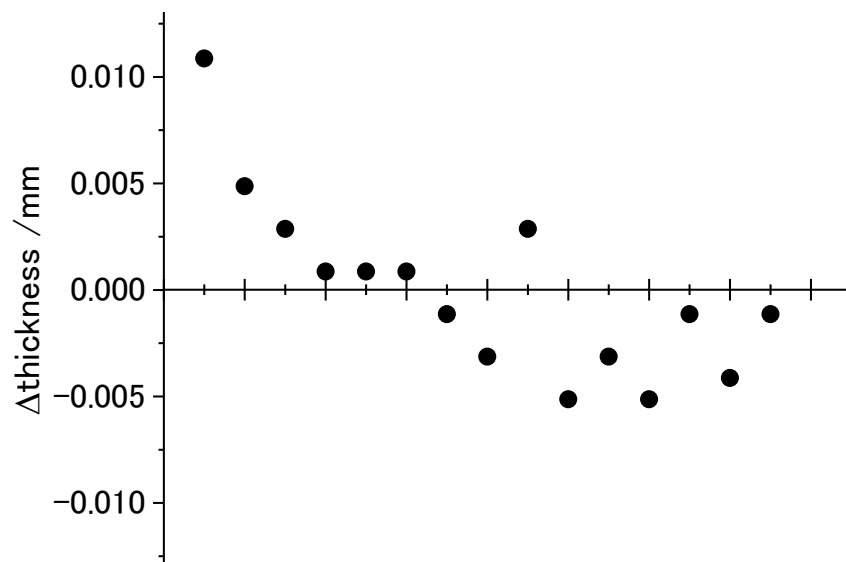
FWHM = 0.6 μm

Laser diameter = 0.96 μm



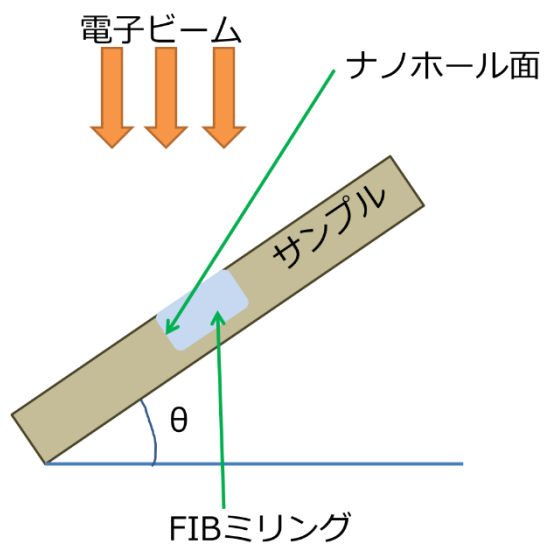
- ③ カバーガラス(ボロシリケートガラス)の厚さ
洗浄後のカバーガラスについて厚さ測定

Thickness: 0.139 ± 0.004 mm

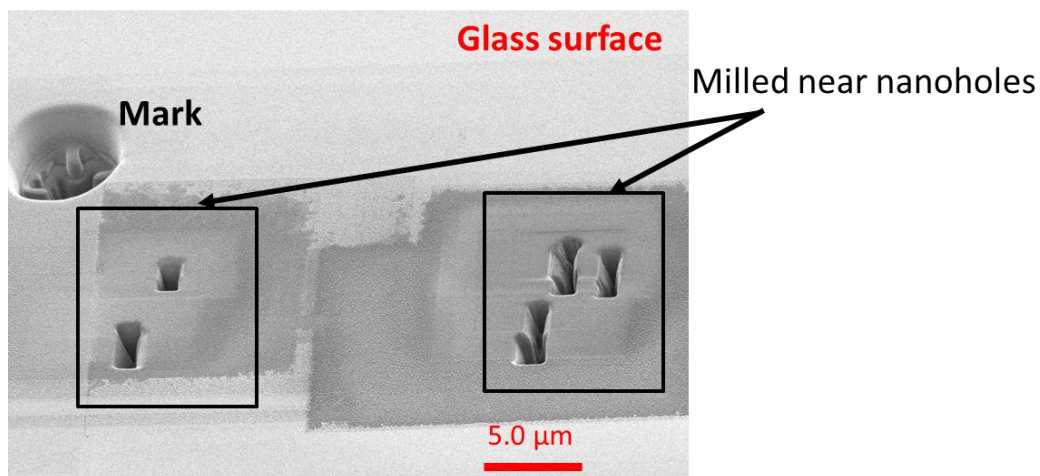


- ④ FIB でミリングした試料の SEM 観察 (tilted θ)

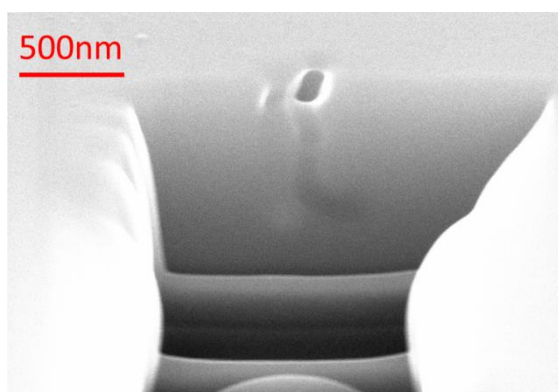
- 試料観察方法



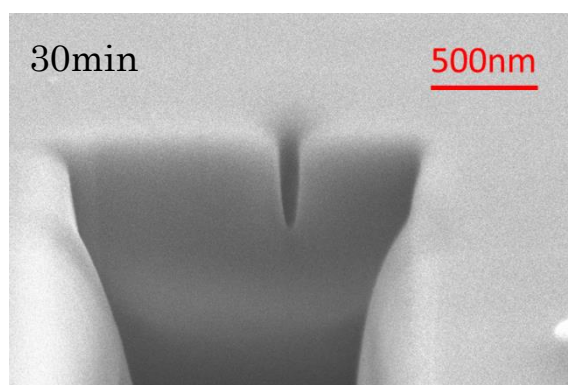
- 形成したナノ穴に対する断面作製



⑤ エッチング実験により形成したナノ穴の断面 SEM 観察

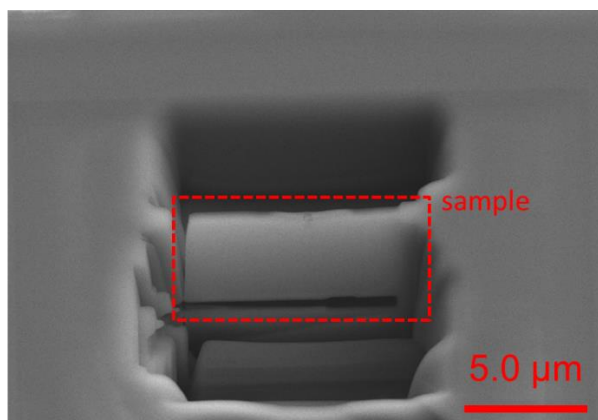
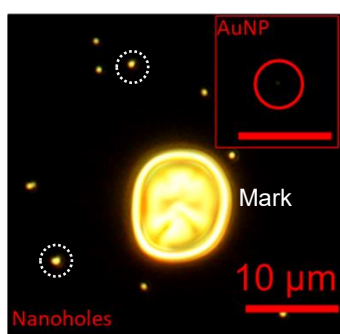


基板: ボロシリケートガラス
 レーザー強度: $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$
 照射時間: 5 min
 用いるナノ粒子: AuNP
 観察角度: 45°
 溶媒: TBAOHaq (40 wt%)

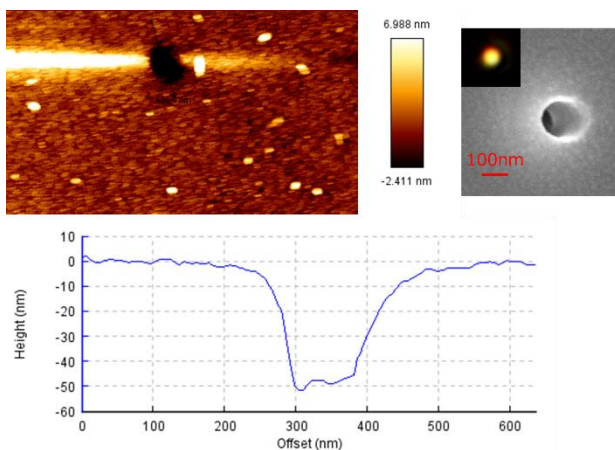


基板: ボロシリケートガラス
 レーザー強度: $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$
 照射時間: 30 min
 用いたナノ粒子: AuNT
 観察角度: 45°
 溶媒: TBAOHaq (40 wt%)

- ⑥ TEM 観察を行うための試料作製過程
暗視野画像によるマッピング及び FIB による観察対象切り出し



- ⑦ ナノ穴の AFM 観察



基板: ボロシリケートガラス
レーザー強度: $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$
照射時間: 5 min
溶媒: TBAOHaq (40 wt%)
金ナノ粒子 ($d=100 \text{ nm}$)

⑧ FIB ミリングによるナノ穴の深さ観察

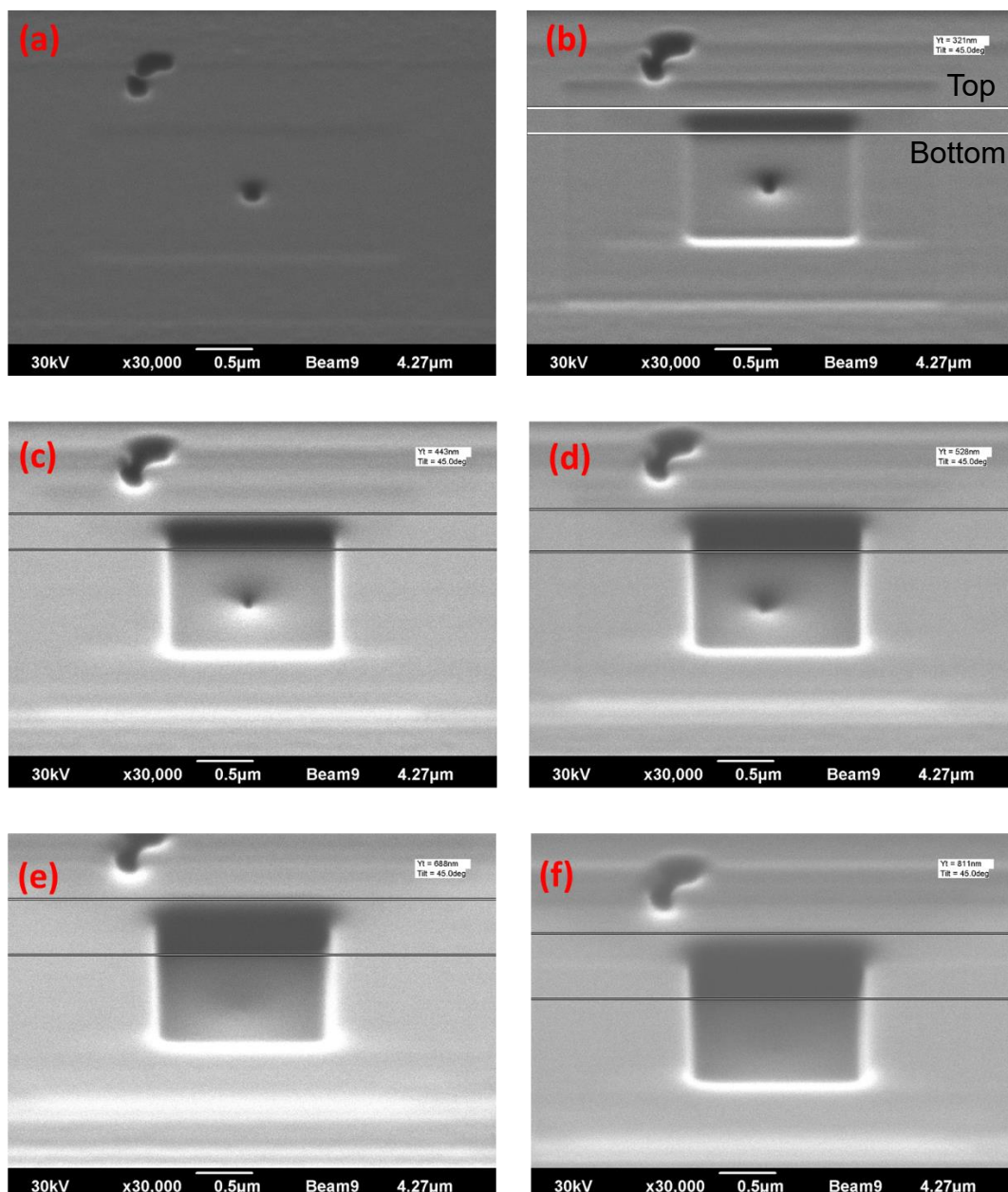
基板: ボロシリケートガラス

レーザー強度: $3.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$

照射時間: 5 min

溶媒: TBAOHaq (40 wt%)

球形金ナノ粒子($d=100 \text{ nm}$)



⑨ TEM(STEM)による断面観察

- 金ナノ粒子(d=100nm)

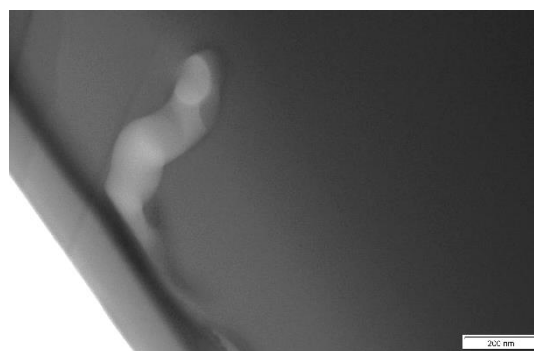
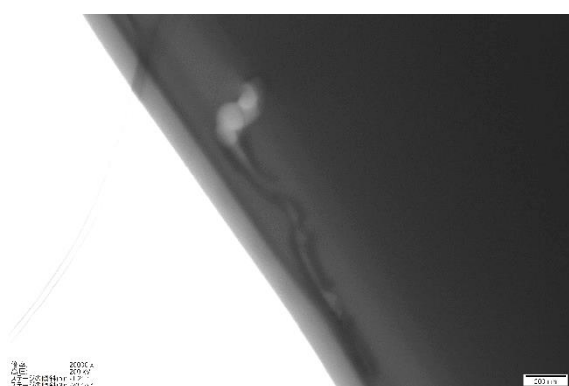
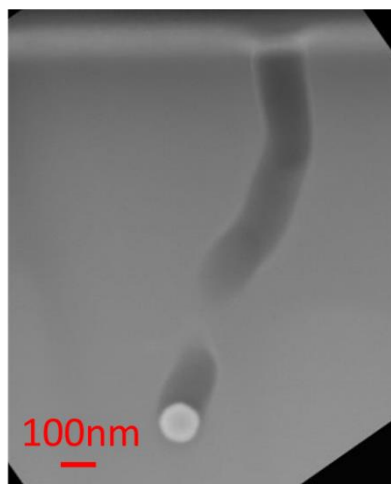
基板: ボロシリケートガラス

レーザー波長 488 nm

レーザー強度: 3.3 mW/μm², 25 mW/μm²

溶媒: TBAOHaq 40 wt%

レーザー照射時間: 20 min, 1h



- 基板: 合成石英ガラス

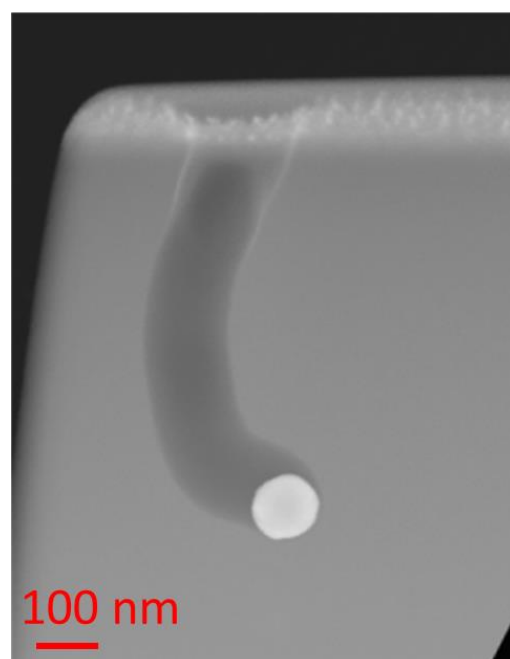
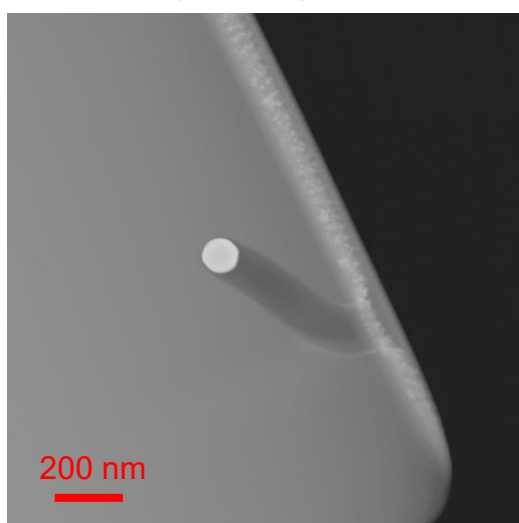
レーザー波長 488 nm

レーザー強度: 5.1 mW/μm²

溶媒: TBAOHaq (40 wt%)

レーザー照射時間: 5 min

金ナノ粒子(d=100 nm)



- 白金ナノ粒子($d=150\text{ nm}$)

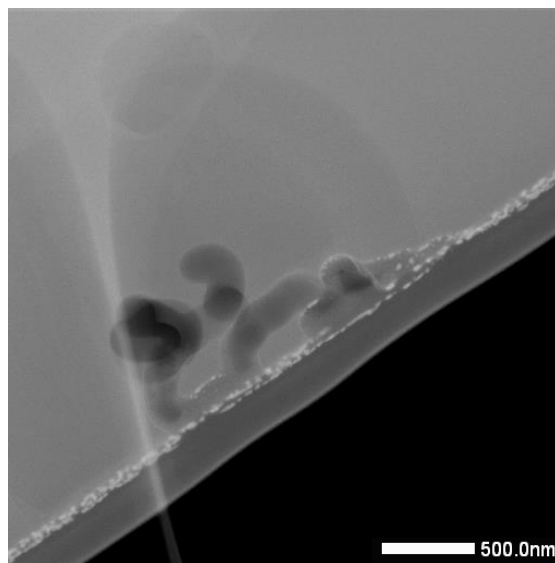
基板: ボロシリケートガラス

レーザー波長 488 nm

レーザー強度: $25\text{ mW}/\mu\text{m}^2$

溶媒: KOHaq 40 wt%

レーザー照射時間: 5 min



⑩ 感光性ガラス加工実験

- 金ナノ粒子($d=100\text{ nm}$)

基板: 感光性ガラス

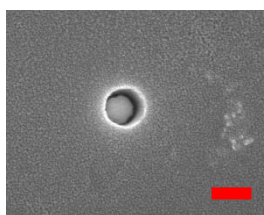
レーザー波長 488 nm

レーザー強度: $3.3\text{ mW}/\mu\text{m}^2$

溶媒: TBAOHaq (40 wt%)

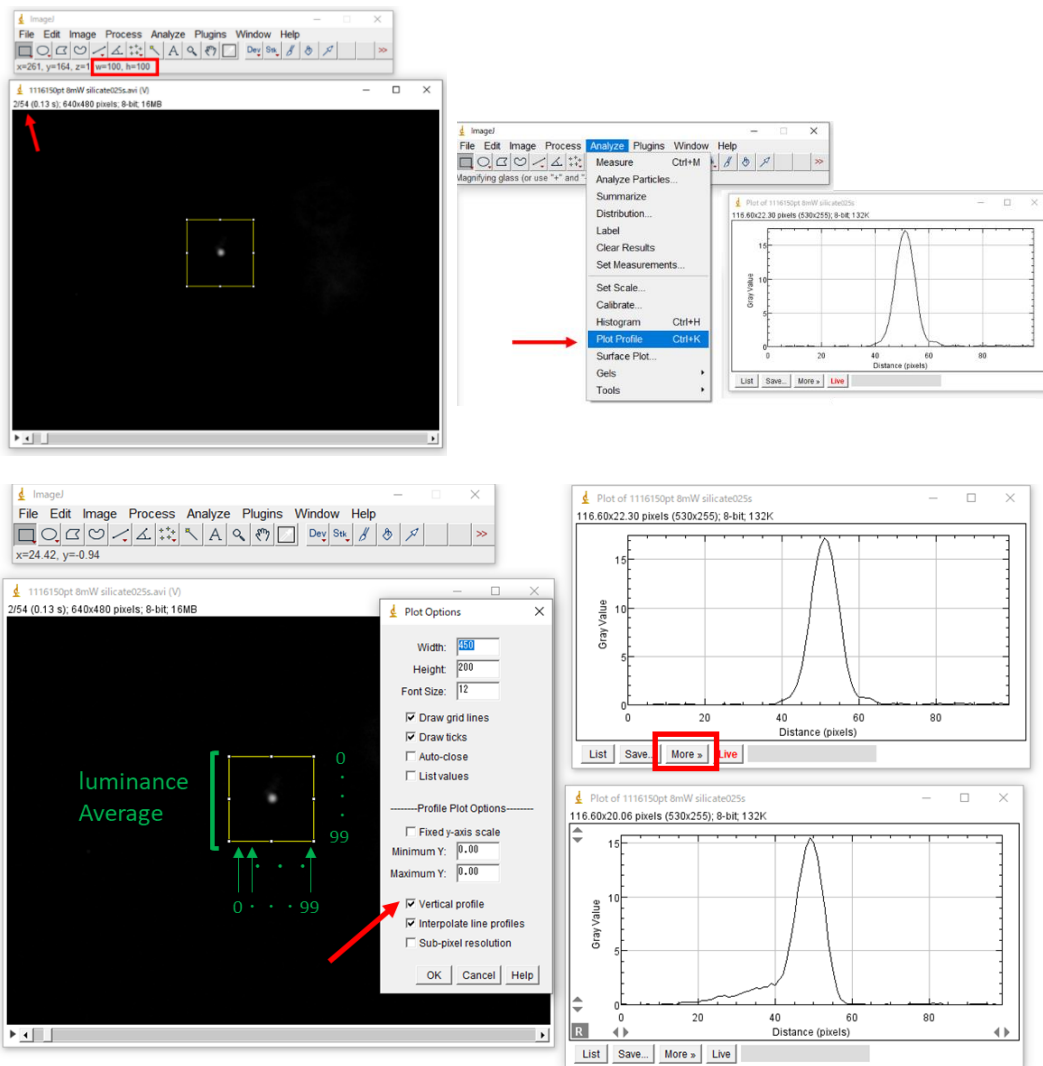
レーザー照射時間: 5 min

スケールバー: 200 nm

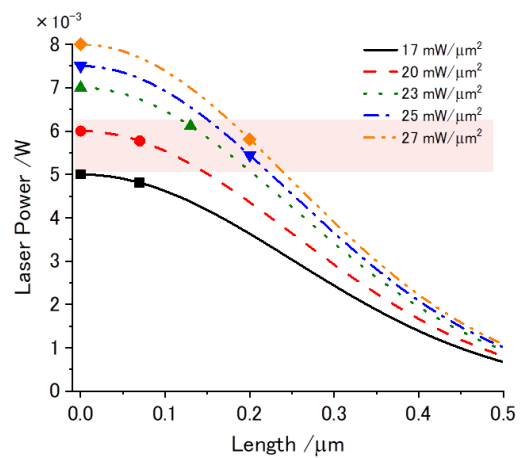


⑪ 粒子位置観測

まず、ナノ粒子にレーザー照射した動画を ImageJ で開く。この時取り込んだ動画は画像としてスタックされる。測定したい範囲を選択し、“Plot Profile”によって横方向の値に対する輝度の平均値を測定する。縦方向に対する輝度の平均値はオプションの“Vertical Profile”にチェックする(本研究のように画像の中に輝度の高いものが少ない場合有用である)。この動画の解像度の時、スケールバーから 148 ピクセルが $10\text{ }\mu\text{m}$ であることが分かっている。



- ⑫ ナノ粒子の移動距離
 白金ナノ粒子($d=150\text{ nm}$)
 基板: 合成石英ガラス
 レーザー波長 488 nm
 レーザー強度: $17\text{--}27\text{ mW}/\mu\text{m}^2$
 溶媒: KOHaq (55 wt%)
 レーザー照射時間: 2 s



ナノ粒子の中心位置をパワー密度ごとにプロットした。

■ 研究業績一覧

論文発表

主論文

Yuki Osaka, Satoshi Sugano and Shuichi Hashimoto :
Plasmonic-heating-induced nanofabrication on glass substrates, *Nanoscale*, Vol.8,
No.42, 18187-18196, 2016.

講演発表

国際会議

Yuki Osaka, Satoshi Sugano, Toshihiro Okamoto, Shuichi Hashimoto and Masanobu
Haraguchi:
Fabrication of nano through-hole in glass substrate using LSP excited by CW laser
irradiation
The 12th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNFO12), Xiamen, China,
Jun. 2019.

Yuki Osaka, Satoshi Sugano and Shuichi Hashimoto :
Laser-induced fabrication of nanoholes on glass substrates exploiting gold
nanoparticles,
LPM 2017 Programs and Technical Digest, 94, Toyama, Jun. 2017.

Yuki Osaka, Issei Aibara and Shuichi Hashimoto :
Plasmonic-heating-induced nanofabrication using gold nanoparticles,
Abstracts: Molecular Plasmonics 2017, 11, Jena, Germany, May 2017.

国内発表

大坂勇貴, 菅野智士, 岡本敏弘, 橋本修一, 原口雅宣 :
プラズモン加熱によるガラスの CW レーザー加工,
第 16 回プラズモニクスシンポジウム, 2019 年 6 月. 大阪

大坂 勇貴・菅野 智士・橋本 修一・原口 雅宣 :
プラズモン加熱を用いたガラス表面へのナノ孔作製と観察方法の開拓
光化学討論会、2018.9.5 兵庫県西宮市

大坂 勇貴、菅野 智士、橋本 修一：

ガラスの CW レーザー加工における金ナノ粒子の利用

レーザー学会第 513 回研究会「新レーザー技術」2017.12.4 鳥取県米子市

大坂勇貴, 菅野 智士, 橋本 修一：

プラズモン加熱を用いたガラスへのナノホールの作製,

2017 光化学討論会講演要旨集, 2017 年 9 月. 仙台

支部 研究会

大坂 勇貴、菅野 智士、橋本 修一：

プラズモン加熱によるガラスのナノ孔作製

レーザー学会中四国支部関西支部連合若手学術交流会 2017.12.2 香川県高松市