慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	ナノ高強度散乱近接場光プロセスによる表面機能光学素子の開発
Sub Title	Nanoprocessing of surface photonic elements with high intensity scattered near-field excited by femtosecond laser
Author	小原, 實(Obara, Minoru) 斎木, 敏治(Saiki, Toshiharu) 津田, 裕之(Tsuda, Hiroyuki) 寺川, 光洋(Terakawa, Mitsuhiro)
Publisher	
Publication year	2014
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2013.)
JaLC DOI	
Abstract	微小構造からの散乱近接場光は局在し、フェムト秒レーザー励起光強度より増強近接場強度となり、ナノプロセシングが可能となる。本研究は、照射方式、散乱体構造・サイズ、プロセス基板の種類から、近接場特性とアブレーション特性を明らかにした。プラズモニック散乱とMie散乱近接場の特徴を明確にした。散乱増強近接場光とともに、散乱遠方場光を使った表面微細周期構造の作製とその作製メカニズムを解明した。 An enhanced near-field scattered from nanostructures is localized to the nano-scale zone, and is then used for nano-ablation processing of a variety of advanced functional materials. This report presents theoretically and experimentally the characteristics of near-field and nano-ablation in terms of femtosecond laser polarization, irradiation angles, scattering structures, scattering materials, work materials. Near-fields from plasmonic scattering and Mie scattering are clearly explained. In addition to the enhanced near-field processing, the mechanism of surface ripples formed by the interference of the incident femtosecond laser and the scattered far-field light is well explained by using the 3D FDTD method. The nano-patterned surfaces fabricated these methods can potentially be used for surface photonic devices.
Notes	研究種目：基盤研究(B) 研究期間：2011～2013 課題番号：23360161 研究分野：工学 科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_23360161seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２６　年　　５　月　１４　日現在

機関番号：３２６１２
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2011～2013
課題番号：２３３６０１６１

研究課題名（和文）ナノ高強度散乱近接場光プロセスによる表面機能光学素子の開発

研究課題名（英文）Nanoprocessing of surface photonic elements with high intensity scattered near-field excited by femtosecond laser

研究代表者
小原　實（Obara, Minoru）

慶應義塾大学・理工学部・名誉教授

研究者番号：９０１０１９９８

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　15,400,000円、（間接経費）　　4,620,000円

研究成果の概要（和文）：微小構造からの散乱近接場光は局在し、フェムト秒レーザー励起光強度より増強近接場強度となり、ナノプロセシングが可能となる。本研究は、照射方式、散乱体構造・サイズ、プロセス基板の種類から、近接場特性とアブレーション特性を明らかにした。プラズモニック散乱とMie散乱近接場の特徴を明確にした。散乱増強近接場光とともに、散乱遠方場光を使った表面微細周期構造の作製とその作製メカニズムを解明した。

研究成果の概要（英文）：An enhanced near-field scattered from nanostructures is localized to the nano-scale zone, and is then used for nano-ablation processing of a variety of advanced functional materials. This report presents theoretically and experimentally the characteristics of near-field and nano-ablation in terms of femtosecond laser polarization, irradiation angles, scattering structures, scattering materials, work materials. Near-fields from plasmonic scattering and Mie scattering are clearly explained. In addition to the enhanced near-field processing, the mechanism of surface ripples formed by the interference of the incident femtosecond laser and the scattered far-field light is well explained by using the 3D FDTD method. The nano-patterned surfaces fabricated these methods can potentially be used for surface photonic devices.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：ナノプロセシング　ミー散乱　表面プラズモニック散乱　散乱近接場・遠方場　フェムト秒レーザー　表面周期構造　FDTD法

１．研究開始当初の背景

レーザーナノ分光に長パルスレーザー励起プラズモン共鳴表面増強ラマン分光（SERS: Surface Enhanced Raman Spectroscopy：表面増強ラマン分光）とSNOM(Scanning Near-field Optical Microscopy：走査型近接場光顕微鏡)の研究報告は多い。しかし、局在高強度・超高速・近接場をナノ表面物質制御プロセシングに用いる研究はほとんどなかった。研究代表者らは、金属微粒子・誘電体微粒子をフェムト秒レーザー励起すると、非伝搬性の近接場光の増強領域がナノスケールで局在することに着目し、伝搬光のフェムト秒レーザープロセシングを超える技術、すなわち、さらなる微細加工に向けたナノ光プロセシング過程の研究を先駆的に開拓してきた。研究代表者らは、金属微粒子を金属基板上に、２次元アレー単層配列すると、単一微粒子とは全く異なった近接場が発生することを理論的に明らかにした。アレー配列では単一金属微粒子由来のプラズモンが結合し、モードを形成するためである。この研究は、研究代表者らの先駆的な研究で端緒についたばかりであった。さらに研究代表者らは誘電体微粒子のMie 散乱由来の増強近接場ナノプロセスの基礎研究も開始していた。

２．研究の目的

本研究の目的は、２次元アレー微粒子をフェムト秒レーザーで励起制御し、基板への周期ナノ構造体作製の基礎過程を解明し表面機能光学素子開発の基盤技術を構築することである。具体的には、（１）金属微粒子による局在増強電磁場分布が基板表面鏡像電荷にも起因することを実験的・理論的に検証する。誘電体微粒子では、Mie 散乱過程の増強近接場発生のサイズパラメータ依存性を解明する。（２）このナノ構造作製手法を各種材料基板へ発展させる。（３）微粒子配置を用いなくても、材料表面に微細周期構造が自己組織化過程で作製できることを散乱理論から解明する。

当該プロセシングで作製できる表面周期構造は、表面プラズモン支援ナノレーザー、メタマテリアル、プラズモニック基板による遠方場光制御、構造色などへの応用が期待される。

３．研究の方法

（１）実験的には、中心波長 800 nm のフェムト秒レーザーを、アブレーション閾値近傍のフルエンスで、材料基板に照射し、作製された表面ナノ構造をSEM で観察する。

（２）理論的には、各種微粒子を材料基板に配置した系にフェムト秒レーザーを照射した系の電磁界分布（近接場、遠方場）を、3次元 FDTD 法（有限差分時間領域法）で解析する。計算した電磁界分布は、実験結果との比較で、検証された。

４．研究成果

興味深い成果は沢山得られた。そのうち主要な成果を記載する。

（１）半導体微粒子による高強度近接場光発生

金微粒子と Si 微粒子近傍に発生する近接場光特性を計算する手法である有限差分時間領域法（FDTD 法）を用いて、Mie 散乱理論から 800 nm のフェムト秒レーザーに対する最適粒子径を求めた結果、金微粒子は粒子径 200 nm、Si 微粒子は粒子径 800 nm の時に高効率に近接場光が発生することが分かった。

（２）誘電体球による近接場光増強効果

照射光のパラメータを変化させる技術として、表面プラズモンの励起に伴い金微小球周囲に発生する近接場光の基板表面における増強度の共鳴波長を選択する手法を開発した。基板が高屈折率であるほど、長波長側へ共鳴波長はシフトする。金微小球で励起はできないモードで、共鳴 Mie 散乱の高屈折率誘電体球を用いることで、近接場効率を金微小球よりも高くできることが分かった。その結果、金微小球を用いた時に高い光増強度が得られない低屈折率の基板においても高い光増強度が得られた。

（３）誘電体球を用いたナノパターニング

Mie 散乱の共鳴状態での屈折率および直径の微小球を用いることで、同直径の様々な屈折率の微小球の中で最大増強度および最小径に近い集光径を得られることが分かった。磁気四重極子モード散乱によって共鳴する波長 400 nm の半分の大きさの直径 200 nm のアモルファス TiO_2 球を用いることで、直径 100 nm 以下の小径の明確なナノホールが低屈折率基板においても作製できた。

さらに、2 次元周期配列した微小球アレーを用いた高密度ナノホールアレープロセスにおいて、2 次元微小球アレーの最適屈折率が単一微小球の場合の共鳴 Mie 散乱条件と異なることを明らかにした。最適屈折率の微小球アレーを用いることで、高いコントラストの高密度ナノホールアレーのプロセスが実現できることを明らかにした。

（４）斜方向励起金微粒子アレーによるプロセシング

レーザー照射された Si 基板上の単一金微粒子は、微粒子中のプラズモン電荷と基板中の鏡像電荷が電磁気的に結合するため、基板と粒子との接点付近に高強度近接場光が発生する。その光強度は基板に対して垂直に入射した場合、入射光強度の概ね 500 倍に達する。一方、粒子アレーが配置されている基板に対して垂直入射を行うと、近接した粒子表面において逆符号のプラズモン電荷が向かい合う。そのため基板中の鏡像電荷との結合

が弱くなり、基板上での近接場光強度は弱くなる。これは微粒子の間隔が近づく程に顕著であり、粒子が完全に接触している場合は入射光強度の 36 倍にまで減少する。

基板に対して p 偏光で斜方向光入射すると、このプラズモン結合が抑制できる。金微粒子アレー配置に対して p 偏光入射の場合、粒子表面のプラズモン電荷が向かい合わず、プラズモン間の電磁気的な結合は弱くなる。そのため、基板中の鏡像電荷との結合が相対的に強くなり、単一粒子と同等の光強度を得ることができる。

実験で直径 200 nm の近接した金微粒子に対してナノホールパターニングすると、計算結果から予測できるナノホールが作製された。粒子間距離が短い場合はナノホールサイズが小さくなり、200 nm 以上の粒子間隔では、均一なナノホールが作製できることが示された。

（5）金属ナノ突起パターニング

新規散乱体として、超回折限界の周期および直径を有するナノホールアレーテンプレートを用いることで、極めて小径で高密度な金属ナノ突起のパターニング技術を提案し実証した。表面プラズモンの効果によりナノホール内にて増強場が形成され、ナノホール部にて金属ナノ突起の作製が観察できた。対向基板を配置して高フルエンス照射することで、金属ナノ突起構造先端からのナノ粒子の飛散を観測することができた。

（6）任意散乱構造を用いた表面周期構造制御

半導体と金属基板上において空間制御性の高い周期構造作製を目指し、表面プラズモンと Mie 散乱の遠方場を制御する実験および理論計算を実施した。フェムト秒レーザーを照射した時、金ナノ粒子から表面プラズモン遠方場が発生し入射レーザー光と干渉する結果、Si 基板表面に周期構造が作製できることを実験で実証した。 表面プラズモン遠方場と Mie 散乱の遠方場を発生させる散乱ナノ構造をレーザー照射前に基板上に配置することで、散乱構造由来の周期構造が作製できる光強度分布を設計できることが分かった。金属基板と Si 基板上の金ナノ構造だけでなく、ナノリッジ構造と溝構造を配置することで高強度遠方場を発生できることを示した。以上の結果から、表面プラズモンポラリトンに加えて、Mie 散乱遠方場も周期構造形成の起源となることが示された。

（7）高空間周波数表面周期構造の作製

通常の表面周期構造が作製できるフルエンスより低いフルエンスでフェムト秒レーザーをマルチパルス照射した時、基板表面に作製できる高空間周波数表面周期構造のメカニズムは解明されていなかった。高空間周波数表面周期構造作製の初期過程の実験的表面観察と、初期表面粗さによる Mie 散乱遠方場光と照射レーザー光との干渉で生じる空間的な光強度分布を計算し、その干渉場の強度分布に対応したナノアブレーションによって高空間周波数表面周期構造は成長・作製できることを示した。すなわち、基板に表在する欠陥の Mie 散乱由来で高空間周波数表面周期構造が実験的に生成できることが分かった。この作製メカニズムは、理論解析で説明できた。

（8）フェムト秒レーザーによる電子励起効果

フェムト秒レーザーをナノサイズの散乱体に照射して発生する散乱光の増強近接場光を用いると、伝搬光の回折限界以下のナノアブレーション加工が出来る。さらに散乱光の遠方場光と入射光を干渉させることで空間制御性の高い表面周期ナノ構造が作製出来る。本研究では、フェムト秒レーザー誘起散乱光を用いた Si ナノプロセスにおいて、フェムト秒レーザー照射時に Si 基板中の自由電子密度(N_e)の変化に伴う近接場・遠方場の時間発展を 3 次元 FDTD 法により計算した。フェムト秒レーザー励起により、Si の N_e は増加して徐々に金属様(metal like)になる。この励起 Si の散乱場が Mie 散乱由来からプラズモニック散乱由来へ遷移する様子を明らかにした。さらに、明瞭な表面周期構造作製のための最適な Ne、およびレーザー強度を提示した。さらに散乱場の振る舞いを誘電関数の観点から説明した。

以上の成果の詳細は、次に示す英文論文誌並びに著名な国際会議で報告した。

5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 11 件）

(1) G. Obara, H. Shimizu, T. Enami, E. Mazur, M. Terakawa, M. Obara, “Growth of high spatial frequency periodic ripple structures on SiC crystal surfaces irradiated with successive femtosecond laser pulses,” 査読有, Optics Express 21, 2013, 26323-26334, DOI: 10.1364/ OE.21. 026323

(2) H. Shimizu, G. Obara, M. Terakawa, M. Obara, “Evolution of femtosecond laser-induced surface ripples on lithium niobate crystal surfaces,” 査読有, Applied Physics Express 6, 2013, 112701/1-3, DOI: 10.7567/ APEX.6.112701

(3) T. Enami, G. Obara, M. Terakawa, M. Obara, “Electron excitation effect on scattering near-field and far-field ablation material processing by femtosecond laser irradiation,” 招待論文 査読有, Applied Physics A, 114, 2014,

253-259, DOI 10. 1007/s00339-013-8096-2
(4) K. Hirano, H. Shimizu, T. Enami, M. Terakawa, M. Obara, N. N. Nedyalkov, P. A. Atanasov, “Plasmonic nanometric optical tweezers in an asymmetric space of gold nanostructured substrates,” 査読有, Journal of Nanotechnology in Diagnosis and Treatment, 1, 2013, 2-10, DOI: /10.12974/2311-8792. 2013.01.01.1
(5) R. Nikova, N. Nedyalkova, P.A. Atanasova, M. Terakawa, H. Shimizu, and M. Obara, “Tuning the optical properties of gold nanostructures fabricated on flexible substrates,” 査読有, Applied Surface Sciences, 264, 2013, 779-782, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.125
(6) T. Honda, M. Terakawa, M. Obara, “Photocatalytic nano-optical trapping using TiO_2 nanosphere pairs mediated with Mie scattered near-field,” 査読有, Applied Physics B, 111, 2013, 117-126, DOI: 10.1007/s00340-012-5314-0
(7) N.N. Nedyalkov, R. Nikov, A.Og. Dikovska, P.A. Atanasov, G. Obara, and M. Obara, “Laser annealing of bimetal thin films: A route of fabrication of composite nanostructures,” 査読有, Applied Surface Sciences, 258, 2012, 9162- 9166, DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.12.023
(8) M. Terakawa, S. Takeda, Y. Tanaka, G. Obara, T. Miyanishi, T. Sakai, T. Sumiyoshi, H. Sekita, M. Hasegawa, P. Viktorovitch, M. Obara, Enhanced localized near field and scattered far field for surface nanophotonics Applications,” Progress in Quantum Electronics,”総説論文, 査読有, 36, 2012, 194-271, DOI: 10.1016/ j.pquantelec. 2012.03.006
(9) T. Miyanishi, M. Terakawa, M. Obara, “High intensity near-field generation for silicon nanoparticle arrays with oblique irradiation for large-area high throughput nanopatterning,” 査読有, Applied Physics B, 107, 2012, 323-332, DOI: 10.1007/s00340-012-4995-8
(10) G. Obara, N. Maeda, T. Miyanishi, M. Terakawa, N. N. Nedyalkov, M. Obara, Plasmonic and Mie scattering control of far-field interference for regular ripple formation on various material substrates,” 査読有, Optics Express, 19, 2011, 19093-19103 DOI: 10.1364/ OE.19.019093
(11) G. Obara, Y. Tanaka, N. N. Nedyalkov, M. Terakawa, M. Obara,” 査読有, Applied Physics Letters, 99, 2011, 061106/1-3, DOI: 10.1063/1.3624925

〔学会発表〕(計 22 件)

(1) 発表者：小原豪, “Growth evolution of high spatial frequency LIPSS on SiC crystal surfaces,” SPIE Photonics West 2014, 2014 年 2 月 3 日, San Francisco, CA, USA
(2) 発表者：清水九史, “Spot size dependence of LIPSS formation threshold using femtosecond laser,” SPIE Photonics West 2014, 2014 年 2 月 4 日, San Francisco, CA, USA
(3) 発表者：清水九史, “レーザー誘起表面微細周期構造生成閾値のスポットサイズ依存性,”レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会, 2014 年 1 月 22 日, 北九州国際会議場, 北九州市
(4) 発表者:江並平, “Plasmonic scattering of near-field and far-field by femtosecond laser irradiation,” 12th International Conference on Laser Ablation (COLA), 2013 年 10 月 7 日, Ischia, Italy
(5) 発表者：寺川光洋, “Control of localized near field and long-range plasmon polaritons for nanophotonics,” 招待講演, Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies 2013 (FLAMN-13), 2013 年 6 月 25 日, St. Petersburg, Russia
(6) 発表者：小原豪, “Periodic surface nanopatterning controlled with preformed scattering structures excited by femtosecond laser irradiation,”SPIE Photonics West 2013, 2013 年 2 月 4 日, San Francisco, CA, USA
(7) 発表者：清水久史, “Direct observation of early stages of surface ripples formation on $LiNbO_3$ substrate,” SPIE Photonics West 2013, 2013 年 2 月 3 日, San Francisco, CA, USA
(8) 発表者：寺川光洋, “Nanotemplate-assisted fabrication of nanoneedle/ nanoprotrusion array and nano-periodic surface ripple,” 招待講演, 31st International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics 2012 (ICALEO 2012), 2012 年 9 月 25 日, Anaheim, CA, USA
(9) 発表者：小原豪, “Control of coherent long-range plasmon polaritons excited by a femtosecond laser for nano periodic surface patterning,” International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T 2012), 2012 年 7 月 25 日, Paris, France
(10) 発表者：寺川光洋, “Localized near field and scattered far field for surface photonics,”招待講演, 14th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON'12), 2012 年 7 月 3 日, Coventry, UK
(11) 発表者：小原豪, “Nonlinear optical effect of nano periodic surface patterning using coherent long-range surface plasmon

polaritons excited by femtosecond laser," The 8th Asia Pacific Laser Symposium (APLS 2012), 2012年5月29日, 黄山, 中国
(12)発表者：平野広大, "Enhanced near field properties of gold nanoparticle pairs for size selective trap," SPIE Photonics West 2012, 2012年1月26日, San Francisco, CA, USA
(13) 発表者：藤村一郎, "High aspect ratio of near-field nano-lens for deep nano-crater patterning," SPIE Photonics West 2012, 2012年1月24日, San Francisco, CA, USA
(14) 発表者：前田直輝, "Direct observation of surface plasmon far field for regular surface ripple formation by femtosecond laser irradiation of silicon wafer," SPIE Photonics West 2012, 2012年1月24日, San Francisco, CA, USA
(15) 発表者：小原豪, "Plasmonic control of far-field interference for regular ripple formation on various material substrates irradiated by femtosecond laser," SPIE Photonics West 2012, 2012年1月24日, San Francisco, CA, USA
(16) 発表者：田中悠人, "Template-assisted metal nanoneedle/nanoprotrusion array fabrication at a sub-diffraction-limited scale," SPIE Photonics West 2012, 2012年1月23日, San Francisco, CA, USA
(17) 発表者：小原實, "Far-field and near-field surface ablation patterning with coherent plasmon polaritons excited by a femtosecond laser,"招待講演 11th International Conference on Laser Ablation (COLA2011), 2011年11月15日, Playa Del Carmen, Mexico
(18) 発表者：田中悠人, "Plasmonic and nanoplasmonic resonance scattered near-field nanoprocessing," 11th International Conference on Laser Ablation (COLA2011), 2011年11月17日, Playa Del Carmen, Mexico
(19) 発表者：宮西智也, "Uniform nanohole patterning by high intensity near field ablation with nanoparticle arrays obliquely irradiated with femtosecond laser," 11th International Conference on Laser Ablation (COLA2011), 2011年11月17日, Playa Del Carmen, Mexico
(20) 発表者：小原豪, "1D and 2D arrays formation on the silicon surface by controlling coherent surface plasmon polaritons far-field excited by a femtosecond laser," 11th International Conference on Laser Ablation (COLA2011), 2011年11月17日, Playa Del Carmen, Mexico
(21) 発表者：田中悠人, "Scattered near-field nanopatterning," European Materials Research Society 2011 Spring Meeting (E-MRS), 2011年5月12日, Nice, France
(22) 発表者：小原豪, "Periodic ripple formation on the silicon surface by controlling surface plasmon polariton excited by a femtosecond laser," European Materials Research Society 2011 Spring Meeting (E-MRS), 2011年5月12日, Nice, France

〔図書〕（計1件）
M. Terakawa, M. Obara, Pan Stanford Publishing Pte Ltd., Ultrafast Laser Processing: From Micro- to Nano-scale, Chapter 7: Nanoablation using nanosphere and nanotip, 2012, 27 pages

〔産業財産権〕
○出願状況（計0件）
○取得状況（計0件）

〔その他〕
ホームページ等　なし

6．研究組織
(1)研究代表者
小原　實（OBARA MINORU）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：90101998

(2)研究分担者
斎木　敏治（SAIKI TOSHIHARU）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：70261196

津田　裕之（TSUDA HIROYUKI）
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：90327677

寺川　光洋（TERAKAWA MITSUHIRO）
慶應義塾大学・理工学部・専任講師
研究者番号：60580090

(3)連携研究者
なし