The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Spectroscopy and Processing of Individual Organic Microcrystals by a Scanning Near-field Optical Microscope
Author(s)	新妻, 潤一
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43525
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【69】

氏　　名	新妻潤一（にいつまじゅんいち）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　17142　号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学位論文名	Spectroscopy and Processing of Individual Organic Microcrystals by a Scanning Near-field Optical Microscope （走査型近接場光学顕微鏡による個別有機微結晶の分光と加工）
論文審査委員	（主査） 教授　伊藤　正 （副査） 教授　張　紀久夫　　教授　冷水　佐壽　　助教授　枝松　圭一

論文内容の要旨

大きさ200nm以下のペリレン微結晶の水分散液は、バルク結晶とは異なる特徴的な発光スペクトルを示すことが知られているが、そのサイズ効果の起源は不明である。本学位論文では走査型近接場光学顕微鏡（SNOM）を用い、個々のペリレン微結晶の発光とそのサイズ・形状を測定し、この現象の起源の解明に取り組んだ。また、近接場光と微結晶表面の相互作用を調べるため、近接場光照射により微結晶形状の加工を試みた。

まず、新たに直噴法という試料作製法を開発した。直噴法により、SNOM測定に適した試料を作製することに成功した。また微結晶の形状より面方位を特定することができた。

つぎに、この試料をSNOMで測定し、ペリレン微結晶の形状像と発光像とを回折限界を超えた空間分解能で観察した。また分光の結果、大きさ約200nmの単一ペリレン微結晶の発光はサイズ効果を示さないことが明らかになった。すなわち、単一微結晶と水分散液中の微結晶集合体の性質は必ずしも一致しないという重要な事実が判明した。このことから、分子由来の発光成分が水などの環境の影響を受けて特異な発光に寄与していることを議論した。

ペリレン微結晶の一部分に、ある時間近接場光を照射すると、直径約100nmの穴が加工された。穴の形成が照射光の波長および分極方向に依存することより、加工の直接の原因が光化学反応であることを解明した。近接場光による有機微結晶微細加工のメカニズムを明らかにしたことは応用の観点から意義深い。また加工の形跡のダイナミクスを調べ、加工端が速さ毎分約3nmで動いていることを微結晶において初めて見出した。さらに、直噴法で作製される二層構造微結晶に穴を開けると、厚さ20nmの微結晶内における光の閉じ込め効果が破られ、直径約80nmの発光スポットが現れた。これは形状と光学的性質を同時に変化させることによって達成された高密度光記録の新しい例である。

論文審査の結果の要旨

芳香族系有機物微結晶の水分散液は微結晶の大きさが200nm以下になるとバルク結晶とは異なる特徴的な吸収・発光スペクトルを示すことが知られているが、そのサイズ効果の起源については解明されていなかった。本論文では、走査型近接場光学顕微鏡（SNOM）を用いて個々のペリレン微結晶の発光スペクトルとそのサイズ・形状を同時に

測定し、この現象の解明に取り組んだものである。同時に、近接場光と微結晶表面の相互作用を通じて、近接場光照射により微結晶形状をナノスケールで加工することにも成功している。

まず、微結晶作製法として従来より用いられていた再沈法を改良し、直噴法を新たに開発し、SNOM 測定に適した試料を得た結果、ペリレン微結晶の形状像と発光像とを回折限界を超えた100nm 以下の空間分解能で観察することに成功した。また発光スペクトルの測定から、大きさ100～200nm の単一ペリレン微結晶の発光スペクトルはサイズ効果を示さないこと、すなわち大気中の単一微結晶と水分散液中の微結晶集合体とでは性質が異なることを明らかにした。このことは、分子由来の発光成分が周囲の環境の影響を受けて特異な形で発光スペクトルに寄与することを示している。

一方、ペリレン微結晶表面の一部分に一定時間にわたり近接場光を照射すると、直径約100nm の穴が加工できることを見出した。穴の形成速度が照射光の波長および分極方向に依存することから、ナノ加工の直接の原因が光化学反応であることを明らかにし、近接場光による有機微結晶表面の微細加工の可能性を示したことは応用の観点からも意義深い。また加工後の形状変化のダイナミクスを調べ、加工端が室温で速さ約 3 nm／分で移動しながら表面積を減少させるように加工形状を変化させることを初めて見出した。さらに、直噴法で作製される二層構造微結晶に穴を開けると、厚さ20nm の微結晶内における光の閉じ込めが破られ、直径約80nm の発光スポットが出現した。これは形状と光学的性質を同時に変化させることにより達成される新しいタイプの高密度光記録として注目される。

以上のように、近接場光学顕微鏡を用いて、ナノメートルサイズの有機微結晶のサイズと光学的性質との関係について新たな知見を得るとともに、近接場光を用いた光化学反応による微結晶表面のナノ加工に成功するなど、本論文は有機微結晶のナノスケールでの物性研究の発展に寄与するところが大きく、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。