

平成 31 年 4 月 10 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04903

研究課題名(和文)電子線を用いたナノ粒子パターニング技術の開発

研究課題名(英文)Patterning technique for nanoparticles using a focused electron beam

研究代表者

下条 雅幸(Shimojo, Masayuki)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：00242313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：電子線を用いてナノ粒子を基板に固定する際の電子照射条件を検討した。Au粒子および基板中に入射した電子の動きを、モンテカルロ法によりシミュレートし、実験結果と比較することで、粒子が固定される範囲は基板中で散乱した電子が到達する範囲で決まることが分かった。よって、微細な構造を作製するためには、加速電圧を下げるのが有効であることが示された。

また、エレクトロクロミック現象を起こす機能を持った無機ナノ粒子でも同様の手法で固定できることが分かった。これにより、微細かつ複雑なパターンを作製することに成功した。このとき、エレクトロクロミック機能を壊さないためには、照射電荷量が重要であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の半導体集積回路において内部の基板に回路等のパターンを作製するにはリソグラフィー法が使われている。この方法では、基板上に薄膜を作製した後、レジストの塗布、マスクを用いてパターンの露光、現像、エッチング、さらにレジストの除去という多数の工程が必要である。本研究では、ナノ粒子を基板上に並べた後、所望の形状に電子線を照射、洗浄するだけで、目的のパターンを作製することができる。これにより、パターン作製に要する工程を減らすことができる可能性があり、簡便にプラズマ共鳴やエレクトロクロミズム現象を利用するパターンを作製することができる。

研究成果の概要(英文)：The conditions of electron irradiation were investigated to fix nanoparticles on a substrate. By simulating the motion of electrons incident on a Au particle and the substrate by the Monte Carlo method, it is suggested that the range in which the particles are fixed is determined by the range in which the electrons are scattered in the substrate. As the scattering range greatly depends on the accelerating voltage of the electrons, it is effective to lower the accelerating voltage in order to produce a fine pattern.

In addition to metal nanoparticles, it is also found that even inorganic nanoparticles can be fixed in the same manner. We have succeeded in producing a fine and complex pattern of inorganic nanoparticles, which have an electrochromic property. It is found that the electron dose is important, in order not to break the electrochromic function of the inorganic nanoparticles.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：ナノ粒子 パターニング 電子線 金ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

金(Au)や銀(Ag)のナノ粒子やナノロッドにおいて顕著になる局在表面プラズモン共鳴(Localized surface plasmon resonance, LSPR)が注目されている。一般にレンズを用いた場合、アッペの式で表わされる回折限界があり、光の波長程度までしか集束できない。しかし、このLSPRでは、回折限界以下の領域に光のエネルギーを閉じ込め、これを利用することで、ナノフォトニック素子や回路を作製できる可能性がある[1]。このLSPRは、利用するAuやAgのサイズや形状、粒子間距離に非常に敏感である。リソグラフィーを利用してLSPRを起こさせる構造を作製した研究もあるが、リソグラフィーでは、作製されたナノ構造の表面の平滑さが十分ではなく、波の散乱による減衰が大きくなってしまいう問題点がある。よってLSPRの研究は、溶液プロセスで作製したナノ粒子やナノロッドなどを含むコロイドを利用する方法が主流となっている[1]。しかし、コロイド溶液を基板の上に滴下する方法では、一般にナノ粒子やナノロッドの配置がランダムになってしまう。これを所望の配置にできれば、プラズモン導波路やナノフォトニック回路等を作製することができると考えられ、ナノ粒子やナノロッドを目的の位置に固定できる手法が望まれている。

そこで、申請者の専門である電子線に着目した。申請者はこれまで、電子線誘起蒸着と呼ばれるナノ構造作製法を研究してきた。これは、基板の上に有機ガスをごく少量流し、集束した電子線を照射することで、ガスを分解・堆積させるものである。電子線はナノメートルオーダーに集束することができるため、ナノサイズの堆積物を作製できる。また、電子線照射位置を制御することで、ナノワイヤーやナノリング等、任意の形状を作製できる。

一般にコロイド溶液中のナノ粒子は、凝集を防ぐために有機物分子でおおわれている。よって、ガスを意図的に流すことなく、電子線の照射で有機物が分解し、炭素が堆積すると考えた。そこで、本研究における粒子配列の作製方法の模式図を図1に示す。この方法は3段階からなっている。

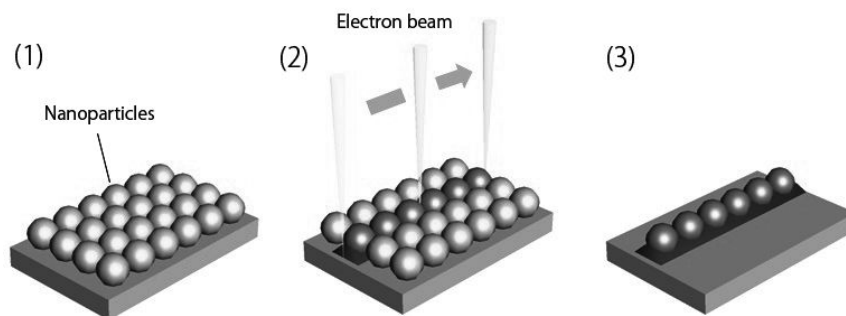


図1 電子線を利用した粒子配列作製方法の模式図

まず、基板の上にナノ粒子を2次元的に配置し(第1段階)、所望の粒子に電子線を照射する(第2段階)。その後、基板を洗浄することで、電子線を照射した粒子だけが基板に残る(第3段階)。電子線照射の結果、Au粒子とSi基板の間にアモルファス炭素が堆積し粒子が固定される。この方法で直径50nmのAu粒子を1列に固定した予備実験において、1列にはなっているが、間隔が一定しておらず、数ミクロンの長さまでしか作製できていなかった。これには2つの原因が考えられた。1つ目は、第1段階の配置が完全ではなく、隙間があいていたこと、2つ目は、電子線の照射量が少なく、固定が完全ではなかったことである。

<引用文献>

[1] 「金ナノテクノロジー - その基礎と応用-」、春田正毅監修、シーエムシー出版

2. 研究の目的

第1段階でチオール基を持つ単分子膜を用いており、微小な領域ではうまく配置できているが、少し広い範囲で見ると島状に配置していて不完全である。また、チオールを用いるとAu粒子との結合が強固であり、第3段階で未照射の粒子が残ってしまう問題点もある。また、第2段階では、照射条件が定まっておらず、多くの場合、1列にならず、太い幅で固定されてしまう。そこで本研究では、第1段階の2次元配置の精度向上、第2段階の電子線照射条件の最適化、第3段階の洗浄方法の検討を行う。

3. 研究の方法

目的欄に記載した3段階のそれぞれにおいて、問題点が明らかとなっている。第1段階では粒子が広い範囲にわたって2次元的に密に並ばないこと、第2段階では狙った範囲よりも広い範囲で固定される場合があることと、逆にまばらにしか固定できない場合があること、第3段階では不要な粒子が完全に除去できないことである。第1および第3段階では主に化学的な手法で、第2段階については物理的なパラメータを系統的に検討することで、これらの問題点を一つずつ解決していく計画である。

4. 研究成果

第1段階に関して、密度の異なる2つの液体の界面にAuやAgナノ粒子を単粒子膜として並べて、それを基板に移し取る方法[2]を用いて、最密に近い配置で並べることができた。また、11-アミノ-1-ウンデカンチオールを用いることで、凝集せず適度に分散した配置も作り出すことができた。

第2段階については、Au粒子および基板中に入射した電子の動きを、モンテカルロ法によりシミュレートした。これを実験結果と比較した。これにより、粒子が固定される範囲は基板中で反射した電子が到達する範囲で決まることが明らかとなった。よって、微細な構造を作製するためには、加速電圧を下げるのが有効であることが示された。この結果は、発表論文 や学会発表 等にて発表した。

この成果を用いて、例えば、直線状やらせん状など任意の形状に配列を作ることができるようになった。この例を図2に示す。完全に1列とはいかないが、2~3列の幅の線を作製できた。

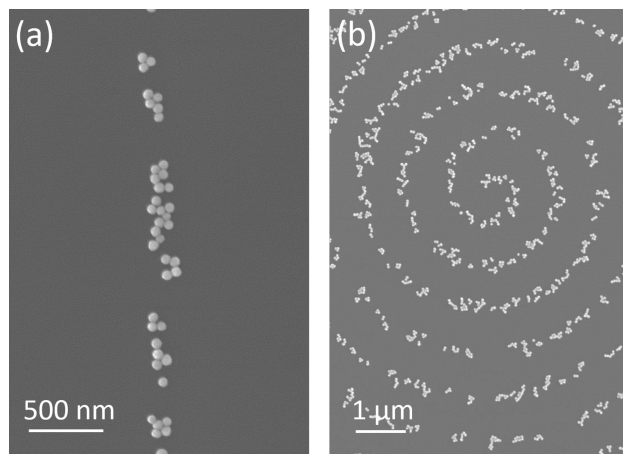


図2 直径 50nm の Au ナノ粒子(a)直線上や(b)らせん状に配置した例

また、当初の目的を超えて、金属ナノ粒子だけでなく、エレクトロクロミック現象(電圧負荷による可逆的な色調変化)を起こす機能を持った無機ナノ粒子も同様の手法で固定できることが分かった。これにより、微細かつ複雑なパターンを作製することに成功した。このとき、エレクトロクロミック機能を壊さないためには、適切な照射電荷量が重要であることが分かった。この結果は、発表論文 や学会発表 他で発表した。この例を図 3 に示す。このように、微細なパターンが作製でき、色調が変化していることが分かる。

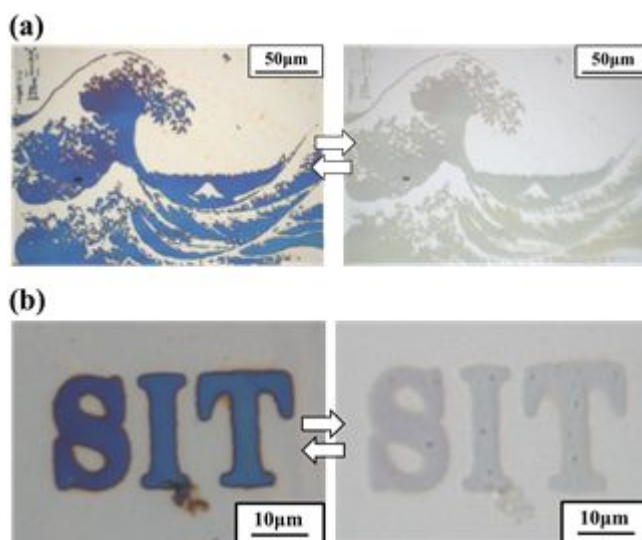


図3 エレクトロクロミック・ナノ粒子を(a)浮世絵および(b)文字状にパターンニングした例

< 引用文献 >

[2] M. Suzaki et al, Jpn. J. Appl. Phys. pt. 2, 43, (2004), L554.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 2 件)

D. Morioka, T. Nose, T. Chikuta, K. Mitsuishi and M. Shimojo; Fixation mechanisms of nanoparticles on substrates by electron beam irradiation; Beilstein J.

Y. Katori, Y. Suzaka and M. Shimojo; Maskless micropatterning of electrochromic nanoparticles using a focused electron beam; J. Vac. Sci. Technol. B, 37, (2019), 031204, 査読有. doi:10.1116/1.5080754

(学会発表) (計 10 件)

Y. Katori, Y. Suzaka and M. Shimojo; Micro-patterning of electrochromic Prussian Blue particles using focused electron beam irradiation; 7th International Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing (FEBIP 2018), 10-13 July 2018, Modena, Italy.

D. Morioka, T. Noriki, M. Shimojo and K. Mitsuishi; Fixing mechanism of gold nanoparticles using focused electron beam irradiation; 6th Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing (FEBIP 2016), 6-8 July 2016, Vienna, Austria. (**Best Poster Award 受賞**)

香取友樹、高鹿雄介、野中悠太郎、下条雅幸; 電子線照射を利用した機能性ナノ粒子のマスクレスパターンニング; 第 43 回日本顕微鏡学会関東支部講演会、(2019)、東京、2019.3.16. (**最優秀ポスター賞受賞**)

香取友樹、須坂祐輔、下条雅幸; 電子線照射を利用したプルシアンブルー粒子のパターンニングにおける照射電荷量の検討; 日本金属学会 2018 年秋期 (第 163 回) 講演大会、(2018)、仙台、2018.9.19-21.

香取友樹、須坂祐輔、下条雅幸; 電子線照射を利用したプルシアンブルー粒子のパターンニング方法の開発; 第 74 回日本顕微鏡学会学術講演会、(2018)、久留米、2018.5.29-31.

下条雅幸; 収束電子ビームを用いたナノ構造作製; 表面技術協会第 137 回講演大会、(2018)、東京、2018.3.12-13. (**依頼講演**)

香取友樹、須坂祐輔、下条雅幸; 電子線照射を利用したプルシアンブルー粒子のパターンニング方法の開発; 表面技術協会第 137 回講演大会、(2018)、東京、2018.3.12-13.

築田大輝、下条雅幸; Si 板上への Ag ナノ粒子の固定方法の開発; 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会、(2017)、札幌、2017.9.6-8.

築田大輝、能勢智裕、森岡大地、三石和貴、下条雅幸; 電子照射を用いた Au ナノ粒子の固定における基板の材質の検討; 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会、(2017)、札幌、2017.5.30-6.1.

森岡大地、乗木貴宏、下条雅幸; 電子照射を用いた金ナノ粒子パターンニングにおける粒子固定メカニズムの検討; 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会、(2016)、仙台、2016.6.14-16.

6. 研究組織

(1) 連携研究者

連携研究者氏名: 梶川浩太郎

ローマ字氏名: Kotaro Kajikawa

所属研究機関名: 東京工業大学

部局名: 工学院 電気電子系

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 10214305