

令和元年6月11日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05933

研究課題名(和文) 金属イオン水溶液/シリコン界面での無電解金属ナノ構造成長機構の解明

研究課題名(英文) Mechanism of electroless deposition of metal nanostructures at a metal ion solution/silicon interface

研究代表者

西 正之(NISHI, Masayuki)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：50402962

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)：シリコン基板表面に集束イオンビーム(FIB)を照射後、塩化金酸水溶液を接触させると照射部に選択的に金が成長する。この現象のメカニズムを理解する目的で飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて金成長後のシリコン表面を分析した結果、金成長に伴いFIB照射部周辺において数10マイクロメートル以上にわたり非常に薄いナノメートル級の酸化膜厚増を確認した。

本手法を用いて市販の原子間力顕微鏡用探針の先端に選択的に金ナノ粒子を成長させた。その際、塩化金酸水溶液に塩化ナトリウムを加えることで金ナノ粒子の成長をさらに制御した。同探針を用いてナノスケールでのラマン分光測定にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

基板上に金を形成する手法の一つであるシリコン基板への無電解金メッキでは、局所選択的であるかどうかに関わらず、いつもフッ化水素酸が使用されてきた。本手法はフッ化水素酸を使用しない単純な反応系を用いており、本手法における金の成長機構を理解することは半導体/溶液界面での現象をより深く理解することにつながる。

ナノスケールでのラマン分光測定法であるチップ増強ラマン分光は材料開発や現象理解に有用なツールである。しかし、現状は探針の性能に課題があるため普及には至っていない。本成果は探針開発における新たな視点を与える。

研究成果の概要(英文)：Gold grows area-selectively on focused-ion-beam (FIB)-irradiated areas of silicon surfaces in response to exposure of the silicon to chloroauric acid. To understand the mechanism of this phenomenon, we used time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). TOF-SIMS showed that slight increase in the thickness of silicon oxide layer, less than 1 nm, occurs on the non-irradiated surface from FIB-irradiated region up to 50 μm . This explains 90% of the total amount of gold that grew for two hours on 10 μm square FIB-irradiated area.

We applied our method to growth of gold at the tip apex of commercially available probes for atomic force microscopy. The growth of gold was tailored to probes for tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) by adding sodium chloride to chloroauric acid. In fact, TERS imaging was successfully performed at the spatial resolution of 10 nm for carbon nanotubes on gold thin film.

研究分野：無機材料化学

キーワード：金ナノ粒子 無電解 シリコン 集束イオンビーム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金ナノ粒子は光と相互作用して自身の近傍で光の電場を増強することができる。この特徴を活かして金ナノ粒子は微量分子センシングなどに利用される。金ナノ粒子による光電場増強はどんな波長の光に対しても起きるわけではなく、金ナノ粒子の大きさや形状、集積状態に応じて増強可能な波長が変化する。そのため、金ナノ粒子の大きさ、形状、基板上への集積の制御が応用上重要となる。

基板上に金を形成する手法の一つであるシリコン基板への無電解金メッキでは、局所選択的であろうがなかろうが、以前は必ずフッ化水素酸が使用されてきた。フッ化水素酸は人体への腐食作用がある毒物である。近年、当研究グループは、フッ化水素酸を使用しない局所選択的な無電解金メッキ法を報告した。同手法では、シリコン基板表面に集束イオンビーム (FIB) や超短パルスレーザーを照射後、同基板表面に塩化金酸水溶液を接触させると、照射部に選択的に金が成長する。本手法は偶然観察した現象をもとに発展した経緯があり、金成長メカニズムの一部はまだ明らかになっていないが、金成長メカニズムの理解はさらなる金成長制御や半導体/溶液界面での現象理解に重要である。

シリコン上に局所選択的に金を成長させる本手法の具体的な応用先として、原子間力顕微鏡 (AFM) と顕微ラマン分光装置を組み合わせたチップ増強ラマン分光 (AFM-based TERS) 用の探針作製が挙げられる。TERS では金や銀による光の電場増強効果を利用することで、個々のナノ材料がどのような物質・化学結合状態からなっているのか、そしてそれらが空間的にどのように分布しているのか、を調べることができる。顕微ラマン分光装置でも材料がどのような物質・化学結合状態からなっているのか、そしてそれらが空間的にどのように分布しているのか、を調べることができるが、TERS のように細かく調べることはできない。したがって TERS は材料開発や現象理解に貢献することが期待される。しかし、実情として専用探針の性能に課題があるため、普及には至っていない。

2. 研究の目的

(1) 金成長後のシリコンの状態とその分布

以前の研究の結果、金成長は FIB 等の照射により自然酸化膜が除去されたシリコン表面から電子が溶液中の金イオンに移動することで生じることが明らかになった。核生成は、ダングリングボンドと呼ばれるシリコンの欠陥が水と反応しながら電子を供給し、核生成後は電子の化学ポテンシャルの違いを駆動力にシリコン中の電子が核生成した金を通して溶液中に移動する。金成長量は (少なくとも塩化金酸水溶液との接触時間が 1 秒以上では) 核生成過程ではなく成長過程で決まる。しかし、成長過程において電子供給後のシリコンの状態とその分布が未解明であった。そこで本研究では、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) を用いて電子供給後のシリコンの状態とその分布を明らかにすることを目的とした。

(2) 金成長におよぼす照明の影響

これまで金成長実験は、天井に蛍光灯がある一般的な実験環境で行ってきた。ただし、シリコンはバンドギャップが近赤外領域にある半導体であるため、蛍光灯下で伝導電子が増加し金成長量に影響を与えることが予想される。実際、学会発表で光の影響について質問を受ける機会が何度かあった。そこで本研究では、金成長に対する光の影響を調べることを目的とした。

(3) チップ増強ラマン分光用探針の作製

標準的な市販の AFM 用探針はシリコン製であり、FIB は探針先端のような局所領域に照射することが可能であるため、当研究グループの手法を用いて AFM 用探針先端に金を成長させることができる。実際、試した結果、直径 500 nm 程度の花弁状の金が成長した。TERS だけではなく AFM の観点からも花弁状のような複雑な構造ではなく単純で、さらに小さな金を成長させる必要があった。そこで本研究では、AFM 用探針先端に成長させる金のサイズ・形状を制御することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 金成長後のシリコンの状態とその分布

N 型シリコン表面に 10 μm 角領域の FIB 照射部を形成し、同基板の表面に塩化金酸水溶液を 2 時間接触させ、その後基板をエタノールで洗浄した。塩化金酸水溶液との接触時間に関しては数秒でも FIB 照射部全体を覆うが、2 時間の接触時間で金を十分に大きく成長させて比表面積を下げることで金全体に対するシリコンとの接触割合を下げ、洗浄の際にエタノールを強く吹き付けることで金を FIB 照射部から剥離した。剥離後、FIB 照射部を含む 50 μm 角領域に対し、深さ方向 TOF-SIMS 測定を行った。解析では、FIB 照射部を通るラインを (測定時間と対象とするシグナルの強度の観点から) 2 μm 角に分割し、各領域でシリコンイオンのシグナル強度に対する酸素イオンのシグナル強度比の深さ方向プロファイルから酸化膜の厚みを評価した。

(2)金成長におよぼす照明の影響

シリコン基板表面の 5 μm 角領域に FIB を照射後、塩化金酸水溶液を垂らして 10 min 放置し、純水およびエタノールで洗浄した。蛍光灯の光が金成長量におよぼす影響を調べるために、スタンド型の蛍光灯直下で反応させた場合と、できる限り光を遮断した環境下で反応させた場合を比較した。試料間で光量を一定に保つため、波長 400 nm にセットしたパワーメーターの値を参考値として用いた。洗浄後、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、FIB による金構造の断面出しを行い、金成長量 (金構造の厚み) を評価した。

(3)チップ増強ラマン分光用探針の作製

市販のシリコン製 AFM 用探針先端に FIB を照射して、探針を塩化金酸水溶液に 60 秒間浸漬させ、大気乾燥した。その後、探針を SEM で観察した。また、上記水溶液に塩化ナトリウムを加えたもので同様の操作を行い、塩化ナトリウムを加えていない場合と成長した金の大きさ・形状を比較した。塩化ナトリウムを加えて作製した探針を用いて、カーボンナノチューブ及びアゾベンゼンチオール自己組織化単分子膜を金薄膜上で TERS 測定し、探針の性能を評価した。

4. 研究成果

(1)金成長後のシリコンの状態とその分布

FIB 未照射のシリコン表面では塩化金酸水溶液との接触の有無によらず酸化膜の厚みは 1 nm であった。一方、FIB 照射後に塩化金酸水溶液と接触させ金成長を行い、金を剥離させたシリコン表面では、酸化膜の厚みは、FIB 照射部では 4 nm、FIB 照射部のシリコン表面方向の周辺部では徐々に薄くなるが、50 μm 角の測定領域全体に広がっていることがわかった。なお、FIB 照射のみ、および FIB 照射後、水に接触した場合でもこのような変化はほとんどなかった。また、AFM 観察・解析も行ったが、Si の溶解は確認できなかった。そこで FIB 照射部での 4 nm の酸化膜の形成に伴う実際の Au 成長量への寄与を概算したところ、10%弱であったことから、FIB 照射部周辺の広範囲にわたる非常に薄い酸化膜の形成が Au 成長量に大きく寄与していることが示唆された。

(2)金成長におよぼす照明の影響

真性および低ドーパ量の N 型では、共に蛍光灯の光により金成長量が約 1.5 倍強に増加すること、低ドーパ量の N 型での金成長量が真性での金成長量よりもわずかに多いことが確認された。しかし、高ドーパ量の N 型では蛍光灯の光による金成長量の増加は確認されなかった。また金成長量は蛍光灯の光の無い条件における真性での金成長量よりも少ないことがわかった。高ドーパ量の N 型で蛍光灯の光による金成長量への影響が確認されなかったことについては、高ドーパ量の N 型では金成長に使われる伝導電子が十分に存在するため光による伝導電子の増加による寄与はほとんどない、と捉えることができるように思われたが、光が無い場合での真性での金成長量と比べても金成長量が少ないという結果と矛盾する。今回、その理由についていくつか検証を行ったが解明には至らなかった。

(3)チップ増強ラマン分光用探針の作製

純粋な塩化金酸水溶液を用いた場合、金イオン濃度によって 500~1000 nm 程度の大きさの金 (図 1(a)) が成長したのに対し、塩化ナトリウムを加えた溶液では、金イオン濃度が上記と同程度でも大きさが 100 nm 程度で、また形状も比較的単純な金が成長した。(図 1(b))。塩化ナトリウムを加えて作製した探針を用いて TERS 測定を行った結果、カーボンナノチューブの TERS イメージング測定に成功し、空間分解能は少なくとも 10 nm を達成できたことがわかった。また、アゾベンゼンチオール自己組織化単分子膜の測定から増強因子 10 の 5 乗を得た。

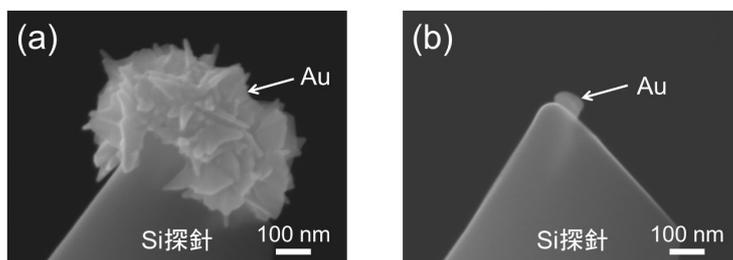


図 1. AFM 探針先端に成長した金ナノ構造

(a) 塩化ナトリウムなし、(b) 塩化ナトリウムあり

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi^{*}, Masahiro Shimizu, Yoshito Okuno, Shinsuke Kashiwagi, Nobuyuki Naka, and Kazuyuki Hirao, “Nanoscale Raman imaging with nanogold-topped AFM probes fabricated by area-selective electroless deposition,” *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 165, 2018, D711-D715
DOI : 10.1149/2.0561814jes

Masayuki Nishi, “Focused-ion-beam-enabled electroless growth of gold nanoparticles on silicon,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, 126, 2018, 614-624
DOI : 10.2109/jcersj2.18042

〔学会発表〕(計 7 件)

西 正之、「私が FIB を使用した理由：シリコン表面での局所選択的な金ナノ構造成長とその体積評価」、依頼講演、京都産学共同研究拠点「知恵の輪」先端光加工プロジェクト 京都レーザーテックオープンデイ「集束イオンビーム・走査電子顕微鏡加工観察装置セクション」、2019 年 1 月 28 日、京都大学大学院工学研究科イノベーションプラザ棟（京都府京都市）

Masayuki Nishi, “Focused-Ion-Beam-Enabled Electroless Metal Deposition on Silicon and Fabrication of Probes for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy,” 招待講演、国際会議、CIMTEC2018 14th International Ceramics Congress、2018 年 6 月 4 日～8 日、Perugia, Italy

則松 和良、西 正之^{*}、板坂 浩樹、ビスバル ヘイディ、清水 雅弘、平尾一之、「シリコン-塩化金酸水溶液界面での金成長機構：ToF-SIMS によるシリコン表面分析」、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、2019 年 9 月 19 日～21 日、神戸大学（兵庫県神戸市）

板坂 浩樹、西 正之^{*}、清水 雅弘、奥野 義人、柏木 伸介、中 庸行、平尾 一之、「金ナノ構造の局所選択的無電解成長によるナノラマン分光探針の作製」、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 3 月 17 日～19 日、日本大学（東京都千代田区）

Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi^{*}, Masahiro Shimizu, Yoshito Okuno, Shinsuke Kashiwagi, Nobuyuki Naka, and Kazuyuki Hirao, “AFM-probe apex-selective electroless deposition of gold and nano-Raman imaging,” 国際会議, RSC Tokyo International Conference 2016, 2016 年 9 月 8 日～9 日、幕張メッセ（千葉県千葉市）

西正之^{*}、奥田晃士、板坂浩樹、清水雅弘、平尾一之、「金ナノ構造成長から考察するシリコン-塩化金酸水溶液直接界面での電子移動」、日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム、2016 年 9 月 7 日～9 日、広島大学（広島県東広島市）

Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi^{*}, Masahiro Shimizu, Yoshito Okuno, Nobuyuki Naka, and K. Hirao, “Electroless Deposition of Nanogold at the Silicon AFM Tip Apex for Tip-enhanced Raman Spectroscopy,” 国際会議, NFO-14, The 14th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics, and Related Techniques, 2016 年 9 月 4 日～6 日, アクトシティ浜松（静岡県浜松市）

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/7000008457/>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。