

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760012

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子から成る人工誘電体の合成と物性評価

研究課題名(英文) Synthesis and evaluation of artificial dielectrics consisting of metal nanoparticles

研究代表者

佐藤 井一 (SATO SEIICHI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：90326299

研究成果の概要(和文):

メルカプトコハク酸で表面修飾された金ナノ粒子を水溶液表面で集合させ、単結晶配列金ナノ粒子格子を作製した。得られた金ナノ粒子格子の光学誘電率は、構成粒子の粒径を変化させることで5から11まで変化することを確認した。また、金ナノ粒子をアモルファス状に押し固めた材料の電気伝導度は、構成粒子の粒径を変化させることで3.0 S/cm から500 S/cm まで変化した。この電気伝導率の温度係数は $1.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり、バルク金の温度係数よりも一桁小さかった。本研究で得られた金ナノ粒子格子あるいは金ナノ粒子アモルファス体は、発熱による熱暴走を防ぐバラスト抵抗、もしくは、電子回路の高集積化の際のゲート材料として有望である。

研究成果の概要(英文):

Mercaptosuccinic acid monolayer protected gold nanoparticles were self-assembled into single crystal arrangements at aqueous solution surfaces. The permittivity of the nanoparticle lattices was varied between 5 and 11 by altering the component nanoparticle size. Randomly packed gold nanoparticle films showed the conductivities between 3.0 and 500 S/cm, and their temperature coefficients were $1.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, which was one order of magnitude smaller than that of bulk gold. These materials are potentially useful for electronic applications such as ballast resistances, which suppress thermal runaway of electronic devices, and gate materials for increasing device density.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学 工学基礎・応用物性 結晶工学

キーワード：金ナノ粒子、自己集合、3次元超格子、光学誘電率、電気伝導度、温度依存性

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子がランダムに分散された粒状金属(GM)膜は金属含有量を高くするに従い通常の誘電体では得られない特異な物理

的性質(例えば ゼロもしくは負の温度係数を有する電気伝導率、高い比誘電率、高い非線形電気感受率など)を示すようになる。ところが従来のGM膜では、金属含有量が高くなる

と金属微粒子どうしの接触に伴う電気抵抗の著しい低下が生じ、広範囲なデバイス応用が妨げられてしまう。研究代表者は以前、イオンビームスパッタ法で作製されたパラジウム(Pd)ドーピング SiO₂ 薄膜の高解像電子顕微鏡観察を行ったところ、5%ほどのPd含有量であれば、Pdはナノメートルサイズの孤立粒子として絶縁体内に分散されるが、10%を超えると一部でPd微粒子どうしのつながりが観察されるようになり、20%ほどになると、つながっていない微粒子を見つける方が困難な状況になることを確認した[Thin Solid Films 343-344, 119 (1999)]。もし、GM膜内で直径10 nmの全ての球形微粒子が間隔2 nmをあけて孤立して配置されたとすると、金属含有量は40%ほどにまで高められることになり、High-k材料やバラスト抵抗として魅力的である。

研究代表者は絶縁性の有機単分子層で覆った金属微粒子を格子配列化させることにより、ナノ粒子を構成要素とする単結晶を作製することに成功し、年々、質の向上に努めてきた(図1)。これらのナノ粒子格子では内部の金属ナノ結晶どうしが絶縁性の表面単分子層で隔離されており、従来のGM膜で成し得なかった高密度での孤立金属ナノ粒子の含有が可能となる。

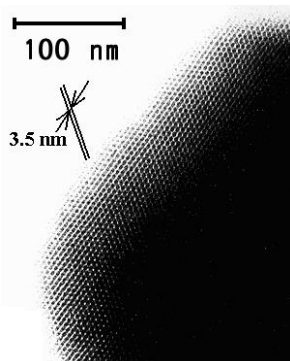


図1. 金ナノ粒子の格子配列(TEM像)

2. 研究の目的

本研究は、金属ナノ粒子から成る人工誘電体の作製とその物性を明らかにすることを目的とする。研究代表者はここ数年、1 nm以下の絶縁性有機単分子層で覆われた金属ナノ粒子を格子配列させ、その質を高める工夫を続けてきた。本研究で作製する金属ナノ粒子集合体は、膜内の金属含有率を高くしても隣接する金属粒子どうしが接触することがないために、高い金属含有率でありながら高い電気抵抗を示す材料として、バラスト抵抗やHigh-k材料などに期待できる。

3. 研究の方法

テトラクロロ金酸(HAuCl₄)をメルカプト

コハク酸(MSA)を含む溶液内で還元することにより、MSAの単分子層で保護された金ナノ粒子を化学合成した。金ナノ結晶の平均直径の制御は、HAuCl₄量に対するMSAのモル比を変化させることにより可能であった。得られた金ナノ粒子を純水中に分散させ、そこへ加える電解質の種類、濃度、さらに溶液温度を調節することにより、金ナノ粒子を気液界面において格子配列させた。

作製された試料の構造評価には、透過型電子顕微鏡(TEM)や高分解能走査型電子顕微鏡(HRSEM)を使用した。ナノ粒子が単結晶状に配列した場合には、通常の単結晶と同様にファセットが明確に現れることから(図2)、数μmに成長した段階で、光学顕微鏡による観察で集合物が単結晶配列か否かの見当をつけ、光学顕微鏡観察で脈のある試料についてのみTEMもしくはHRSEMによる観察に回すことで、実験の労力を大幅に軽減しながら効率的に実験を進めた。

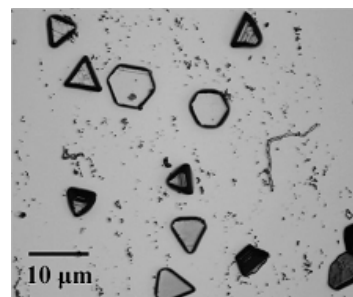


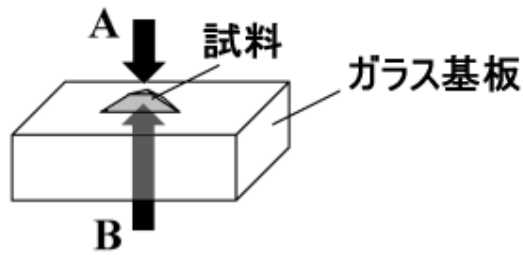
図2. 金ナノ粒子格子の光学顕微鏡像

得られた金ナノ粒子結晶の基礎物性評価として、屈折率、誘電率、電気伝導度とその温度特性を調べた。電気伝導度の温度依存性は、液体ヘリウム温度まで冷却可能な低温プローバを用いて調べた。

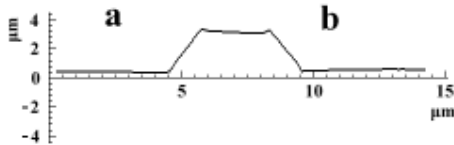
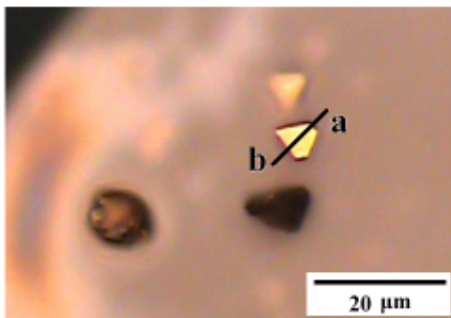
4. 研究成果

上記方法で作製された金ナノ粒子格子は、ナノ粒子がhcp構造に配列することが確認された。金ナノ粒子格子の電気的性質を調べるために、金ナノ粒子格子を数ミクロンにまで成長させ、それらを多数集めて薄膜状にした。この試料の電気伝導を室温から低温(20 K)にかけて四端子法により測定した。試料の電流電圧(I-V)特性は、室温から20 Kの全ての領域で通常の金属と同様にオームの法則に従った。伝導度は約500 S/cmと半導体領域であったが、温度の低下とともに伝導度が若干上昇するという金属的な温度変化を示した。次に、レーザー顕微鏡を用いて金ナノ粒子格子の屈折率を測定し(図3)、誘電率を求めた。得られた誘電率と構成ナノ結晶サイズとの関係を図4に示す。図に示すように、誘電率の値はMaxwell-Garnet理論の予想値に近

い値となった。



A



B

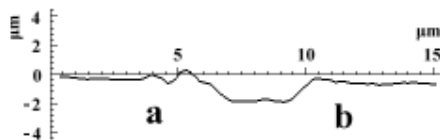


図 3. レーザー顕微鏡による試料の屈折率（光学誘電率）評価の一例。試料側からの観察(A)により得られた高さや基板側からの観察(B)により得られた高さの違いから、屈折率を求めた。

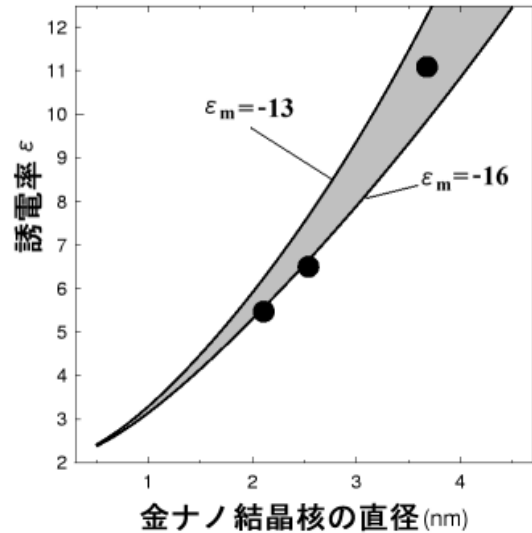


図 4. 構成ナノ粒子の粒径変化に伴う光学誘電率の変化。点が実験値であり、曲線は Maxwell-Garnet 理論に基づく計算結果。使用した入射光の波長 ($\lambda = 685 \text{ nm}$) における金の誘電率 (ϵ_m) の報告値にバラツキがあるため、それらの報告値の両極端である -13 と -16 を用いて計算し、その曲線間を塗りつぶした。

2010 年度に行った実験では、格子成長中の金ナノ粒子分散液を常に新しいものになるように交換することで、 $50 \mu\text{m}$ 以上の単結晶配列金ナノ粒子格子を作製することに成功した(図 5)。この金ナノ粒子格子に銀ペーストと金属線により電極をつけ、電気伝導度の評価を試みたが、現在に至っても再現性の良いデータを得られていない。これは電極と試料との接触に問題があるためと考えられる。現在、インクジェット法による銀ペースト電極の作製を検討中である。

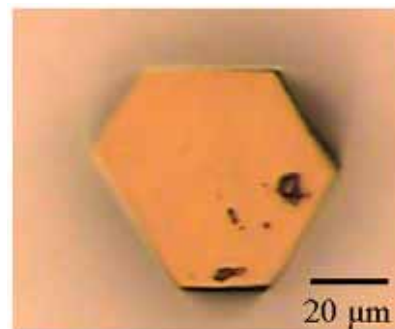


図 5. $50 \mu\text{m}$ 程にまで成長した金ナノ粒子格子の光学顕微鏡像

この実験と並行して、MSA 単分子層で覆われた金ナノ粒子の集合体を密に押し固めることで、金ナノ粒子のアモルファス集合体を作製し(図 6) その電気伝導を四端子法で測定した(図 7)。この材料の室温における電気伝導率は、構成ナノ結晶の直径が 3.8 nm

から 7.0 nm へと変化するに従い、3.0 S/cm から 500 S/cm へと変化した。電気伝導率の温度係数は $1.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり、バルク金の温度係数よりも一桁小さかった。この温度係数の小ささは、ほとんどの伝導電子の散乱が MSA と金ナノ結晶との界面で生じたためと考えられる。



図 6. MSA 修飾金ナノ粒子粉末を 600 kg/cm^2 の圧力で直径 1.3 cm、厚さ 0.4 mm に押し固めた試料。

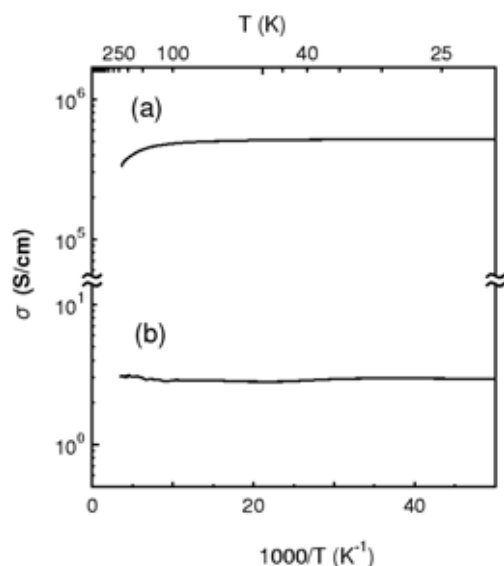


図 7. 電気伝導度の温度依存性：(a) バルク金、(b) 金ナノ粒子アモルファス集合体（構成ナノ結晶の平均直径は 3.8 nm）。

本研究により、MSA で表面修飾された金ナノ粒子から成る誘電体は次の特徴を有することが明らかになった：(1) 電気伝導度の絶対値が半導体領域にあり、その温度変化は非常に小さい（ナノ粒子格子の温度変化は金属的である）；(2) 構成要素である金ナノ結晶のサイズを調節することで誘電率を設計できる。(1)の特徴は、発熱による熱暴走を防ぐバラスト抵抗として有望である。(2)の特徴は、電子回路の高集積化の際のゲート材料として期待できる。

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 2 件)

S. Sato, T. Ito, K. Kimura, Refractive index regulation of gold nanocrystal superlattices by varying the nanocrystal size, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 49, 2010, pp. 06GJ05-1 ~ 06GJ05-3.

S. Sato, A. Matsuda, T. Sugimoto, K. Kimura, Structural and electrical characterization of three-dimensional superlattices of organic monolayer protected gold nanocrystals, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, 2011, pp. 01BH01-1 ~ 01BH01-3.

〔学会発表〕(計 2 件)

S. Sato, T. Ito, K. Kimura, Refractive Index Regulation of Gold Nanocrystal Superlattices by Varying the Nanocrystal Size, Microprocesses and Nanotechnology 2009 (札幌市, 2009 年 11 月 18 日).

S. Sato, A. Matsuda, T. Sugimoto, K. Kimura, Structural and Electrical Characterization of Three-Dimensional Superlattices of Organic Monolayer Protected Gold Nanocrystals, International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (富山市, 2010 年 6 月 23 日).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/funct_mat1/Site_1/Contents.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 井一 (SATO SEIICHI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：90326299

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：