

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360065

研究課題名(和文) 機械的加工と自己組織化を併用した規則配列ナノドットアレイの効率的製造法

研究課題名(英文) Efficient method for ordered nano dot array fabrication by combination of machining and self-organization process

研究代表者

吉野 雅彦 (Yoshino, Masahiko)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40201032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、数10nmレベルの金ナノドットアレイを製造するための低コストで効率的なプロセスを開発することを目的としている。本研究では以下の3つの成果を得た。本研究により、超微細塑性加工法によるパターニングと焼鈍による自己組織化により直径10nmレベルの金ナノドットアレイを創出できることを示した。パターニングにナノインプリント法を用いることにより効率的にナノドットアレイを作製できることを示した。ナノドットアレイの光学的特性を評価し、工業的応用の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：This project aimed to develop efficient processes at a low cost to produce the gold nano dot array having 10nm level. The conclusions obtained from the project is the following three. Nano-dot arrays with a diameter of smaller than 100nm can be produced by a combination process of patterning by the nano plastic forming and self-organization by annealing. It is efficient to employ the nanoimprinting process to groove grid patterning in order to improve productivity of nano dot arrays. It was shown that nanodot arrays exhibit unique optical properties, and the potential for industrial applications as biosensors was shown.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：マイクロナノデバイス 機械工作・生産工学 先端機能デバイス ナノ材料 精密部品加工 自己組織化 光学特性

1. 研究開始当初の背景

基板表面に直径10nmレベルの超微細なドットを並べたナノドットアレイは物質中の電子や光子との相互作用を起こすことが知られており、量子ドット太陽電池、量子ドットレーザー、パターンドメディア、バイオセンサーなど次世代デバイスへの応用が期待されており、その効率的製造技術が求められる。しかし現在一般的に利用されているEBリソグラフィ法は高価格な設備や煩雑な作業が避けられず、低コストで高効率なナノドットアレイ創成法を実現することは困難である。一方申請者は、超微細塑性加工と自己組織化を組み合わせた簡便な方法により金属ナノドットアレイが製造できることを示した。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノドットアレイを製造するための低コストで高能率なプロセスを開発する。さらにその光学的応用を示す。

3. 研究の方法

以下の3つの課題について検討を行った。
 規則的なナノドットアレイの作製技術の検討
 ナノドットアレイ製造法の効率化
 規則的なナノドットアレイの機能評価

4. 研究成果

規則的なナノドットアレイの作製技術の検討

(1) 超微細塑性加工装置の開発

本プロセスは、石英ガラス基板に金薄膜をスパッタコーティングする、そこに超微細塑性加工装置でナイフエッジ工具を押し付け微細格子溝を加工する、その石英ガラス基板を電気炉で焼鈍する、という3段階の処理からなる。コーティングした金薄膜に微細格子溝を加工するために図1左に示す超微細塑性加工装置を開発した。本装置は超精密精密X-Yステージおよび精密Zステージにより構成されている。動作は、コンピュータプログラムで制御されており、任意の荷重、任意の位置に押し込み加工することが出来る。図1右に示す単結晶ダイヤモンド製ナイフエッジ工具を用い、最小75nm間隔の微細格子溝を加工することが出来ることを確認した。

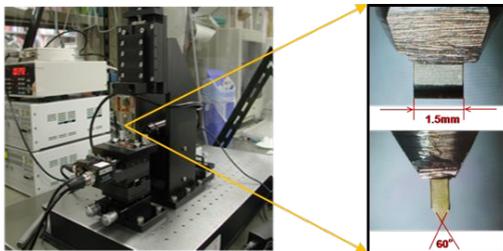
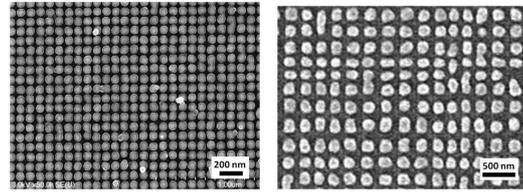


図1 超微細塑性加工装置およびナイフエッジ工具

(2) 超微細塑性加工と焼鈍によるナノドットアレイの作製

石英ガラス基板に金薄膜をスパッタコーティングした。そこに超微細塑性加工装置で間隔1μm以下の微細格子溝を加工し、電気炉で焼鈍す

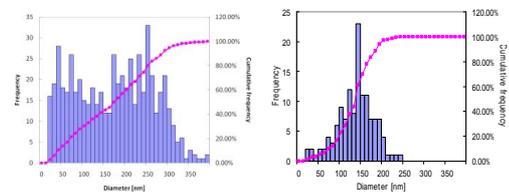
ることにより、図2に示すような様々な寸法の金ナノドットアレイを作製できることを示した。



75nm 150nm
 図2 作製した金ナノドットアレイの例

(3) 自己組織化機構の検討

ナノドットの生成に及ぼす影響因子を明らかにするため、種々の基板材料(石英ガラス、水晶、シリコン、サファイヤ)およびコーティング材料(Au,Pt,Ag)を用い、格子溝を加工しない場合について、膜厚、焼鈍条件が金属ナノドットの凝集形態に及ぼす影響を検討した。例えば図3に石英ガラス基板とシリコン基板に作製したナノドット径分布を示すが、コーティング材料、焼鈍条件が同じであってもドット径分布が明らかに異なっている。



(a)石英ガラス基板 (b)シリコン基板
 図3 焼鈍で凝集したナノドット径分布

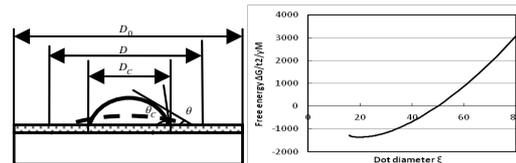


図4 理論モデルと自由エネルギーの変化例

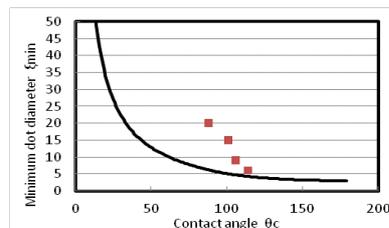


図5 接触角 θ_c に対する最小ドット径の変化

この原因を理論的に検討した。図4左に幾何学的モデルを示すが、焼鈍により凝集中の金属ナノドットの表面エネルギー、金属と基板の界面エネルギー、基板の表面エネルギーより系の全自由エネルギーを求め、ドットの凝集に伴いどのように自由エネルギーが変化するかを理論的に導き出した。図4右に計算より求めたドット径に対する自由エネルギーの変化の例を示す。これより自然に凝集する場合の最小ドット径 d_{min} が基板と金属の接触角 θ_c に依存することを示し、図5に示すように θ_c の増大に伴い d_{min} が減少することを明らかにした。

(4) 三次元ナノドットアレイの開発

基板に二次元状に配列した金ナノドットアレイにSiO₂を、さらに金をコーティングし、焼鈍することにより多層のナノドットアレイを作製する方法を検討した。SiO₂膜の厚さ、金薄膜の厚さ、焼鈍条件をプロセスパラメータとし、これらが第2層目のナノドットアレイの凝集状況に及ぼす影響を明らかにした。これらのパラメータを最適化することにより規則性の高いナノドットアレイが第2層目に作製出来ることを示した。さらにこのプロセスを繰り返すことにより、多層のナノドットアレイを作製できることを示した。図6に4層積層した三次元ナノドットアレイのSEM像および断面画像を示す。

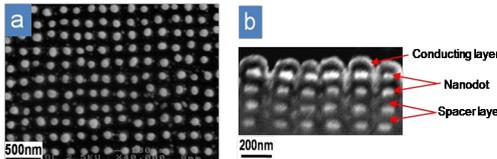


図6 三次元ナノドットアレイの例

二層のナノドットアレイを作製し、図7に示すようにReactive Ion Etching (RIE)でSiO₂をエッチングすると、2つの金属を誘電体膜(SiO₂)で隔てたMIM構造が出来ると考えられる。図8左に自己組織化で作製した二層の金ナノドットアレイのFE-SEM像を示す。二段目の金ナノドットが一段目のナノドットアレイの上に規則的に配置していることが判る。図8右は、このナノドットアレイをCHF₃とO₂を反応ガスとしてRIEにてエッチングしたものである。ドット間のSiO₂が除かれDoP (Dot on Plate)構造が作製されている。

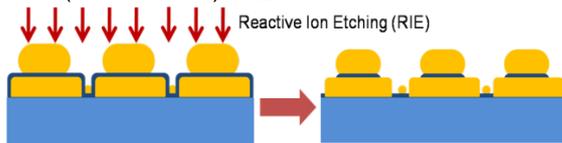


図7 RIEを利用したMIM構造の作製法

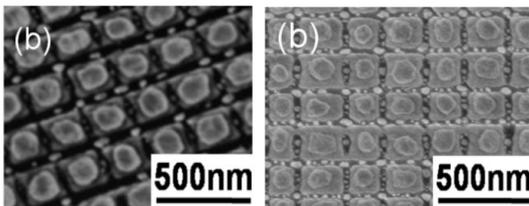


図8 二層ナノドットアレイとDoP構造のSEM像

ナノドットアレイ製造法の効率化

(1) ナノインプリントによる規則配列ナノドットの製造法の開発

超微細塑性加工の工程を効率化するためにナノインプリントを利用する方法を検討した。格子状の突起を有するナノインプリント用薄膜モールドを作るため、図9に示すように、超微細塑性加工で格子溝の母型を作り、そこにTiN膜とNiめっきをし、その膜を剥離することで凹凸の反転した薄膜モールドを作製する方法を試みた。図10左に作製した薄膜モールドのAFM画像を示す。格子間隔800nmの微細構造が作製できていることが確認できる。次いでこのモールドを石英ガラ

ス基板にコーティングした金薄膜に押付け、焼鈍を行った。図10右にこれにより得られたナノドットアレイを示す。このようにナノインプリントを利用することによりナノドットアレイの製造プロセスを効率化することが出来る。

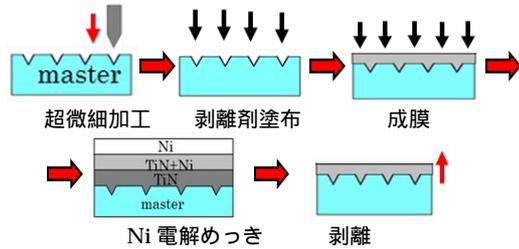


図9 TiN薄膜モールドの作製方法

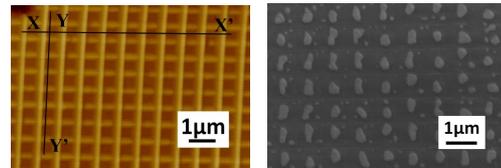


図10 薄膜モールドの微細構造と焼鈍により生成した金ナノドットアレイ

(2) プラスチック膜を基板とするナノドットアレイの製造法

図11に示すプラスチックフィルムへ転写する方法を検討した。ここではまず 格子溝を加工した石英基板を用意し、そこに 金薄膜をコーティングし、焼鈍によりナノドットアレイを作製する。次いでエポキシなどの溶融プラスチックを塗布し、硬化後プラスチック膜を剥離する。金ナノドットアレイはプラスチック膜に付着するので、基板を再度のコーティングに用いることが出来る。

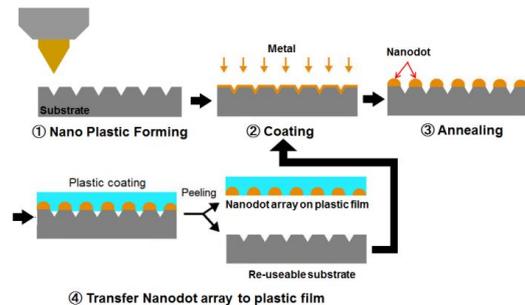


図11 プラスチック膜ナノドットアレイの製造法

まずナノドットのプラスチック膜への転写率に及ぼす焼鈍温度およびプラスチック材種の影響を検討した。図12に焼鈍温度に対するナノドットの転写率の変化を示す。これよりエポキシが転写率が高いことが判る。焼鈍により金ナノドットの凝集形態が変化し、またエポキシの種類により粘性が異なりことにより、ナノドットの転写率が焼鈍温度および材種により異なることが判る。

次いで格子溝を加工した基板にコーティングする金薄膜の厚さがナノドットアレイの凝集形態に及ぼす影響を調べた。図13に膜厚に対する平均ドット径および標準偏差、さらにRAE(ドット配列の誤差)の変化を示す。この例では膜厚が12nmのときにドット径のばらつきが最も小さく、ま

たドット配列の誤差も小さいことが判る。規則性の高いナノドットアレイを製造するためにはそれぞれの条件に応じ膜厚の最適化が必要である。

図14に種々の押し込み荷重で格子溝を加工した石英ガラス基板を用いて生成したナノドットアレイのFE-SEM像を示す。押し込み荷重が0.6N以下のときはドット配置およびドット径に規則性がないことが判る。これは格子溝が浅く、金属膜がそこで分離できなかったものと考えられる。押し込み荷重が0.8N~1.2Nのときは直径がほぼ均一な金ナノドットが規則的に配列している。図14右下に格子溝を加工していない石英ガラス基板上に生成したナノドットを示すが、格子溝のある場合と比べてドット径が不均一でその配置も不規則なことがわかる。基板に適切な格子溝を加工することにより規則的なナノドットアレイが作製できることが判る。

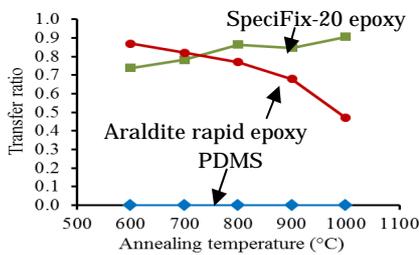


図12 ナノドットの転写率に及ぼす焼鈍温度およびプラスチック材種の影響

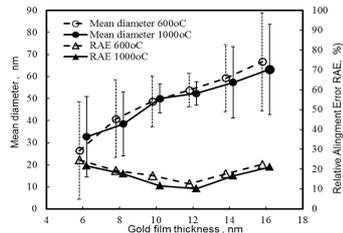


図13 Au膜厚に対する平均ドット径およびRAEの変化

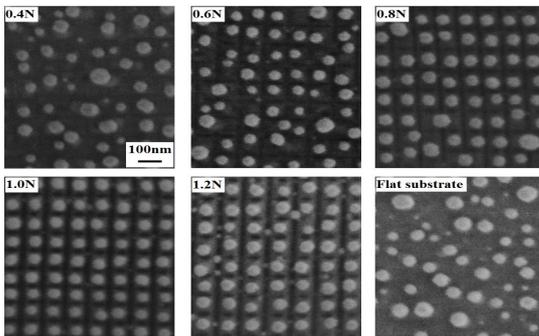


図14 微細格子溝を加工した基板に生成した金ナノドットアレイのFE-SEM像

以上の知見に基づきプロセス条件を最適化し、図11に示した製造プロセスを検討した。図15に微細格子溝を加工した石英ガラス基板にコーティングした金薄膜、焼鈍により自己組織したナノドットアレイ、エポキシ膜に転写した金ナノドットアレイ、ドットを剥離した基板を示す。同じ基板を繰り返し使用しても同様にナノドットアレイが生成され、エポキシ膜に金ナノドットアレイが転写できることが確認できる。本プロセスでは基板に微

細溝を加工するのに時間が掛かるが、一度作った基板を何度も利用できるので、低コストでナノドットアレイを効率的に製造することが出来る。

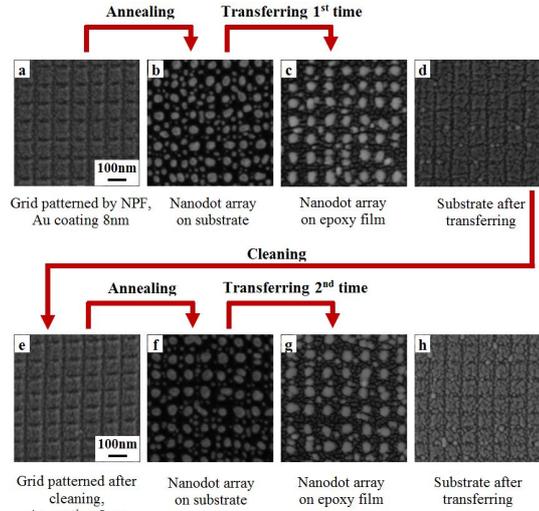


図15 本製造プロセスの実施例

規則的なナノドットアレイの機能評価

(1) 光学特性の検討

石英基板上に作製した金ナノドットの消散スペクトルを図16に示す光ファイバ式可視分光光度計にて分析した。

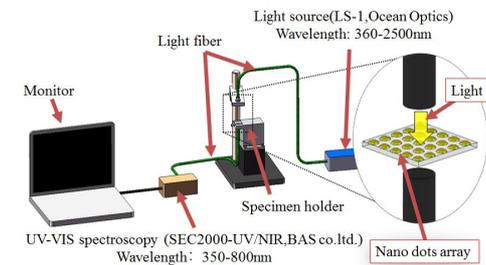


図16 光ファイバ式分光光度計

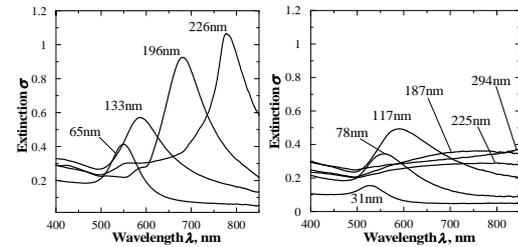


図17 金ナノドットの消散スペクトル

図17左に様々なドット径の金ナノドットアレイの消散スペクトルを示す。金ナノドットアレイでは鋭いピークが表れ、ドット径が大きくなるに従いそのピークが長波長側に変化している。それに対し図17右にランダムナノドットランダムドットの消散スペクトルを示すが、ピークが鈍く不明瞭になっている。この吸収スペクトルのピークは入射光と金属の電子が共鳴する局在表面プラズモン共鳴(LSPR)によるものであり、その共鳴周波数はドット径に依存する。共鳴周波数に一致する波長において強い吸収が生じるため、ナノドットアレイでは明瞭なピークが表れ、またドット径によりピーク波長を調整することが出来る。

一方ランダムドットでは様々な大きさのドットが混在するため明瞭なピークが表れない。

(2) バイオセンサーへの応用

LSPRの周波数はドット周囲の媒体の屈折率に依存することが知られている。この特性を利用してバイオセンサーへの応用が期待されている。そこで屈折率の変化による消散スペクトルのピーク波長の変化を検討した。まずドット径が133nmおよび196nmの金ナノドットアレイを作製し、そこに屈折率の異なる各種溶媒(水、エタノール、ジメチルスルホキシド、アニソール)を滴下し、分光光度計で消散スペクトルを測定した。図18にピーク値を1に無次元化した消散スペクトルを示す。左図が133nm、右図が196nmのナノドットアレイである。屈折率の増大に伴いピーク波長が長波長側に移動することが判る。すなわち屈折率の変化を消散スペクトルのピーク波長の変化により検出できることが判る。ドット径196nmのナノドットアレイの方が屈折率の変化によるピーク波長の変化が大きく(208nm/RIU)、屈折率の変化の検出感度が高いことが判る。ドット径、形状、材質等を最適化することにより高感度なセンサーとして利用できると期待される。図19にタンパク質(BSA)をドット径218nmのナノドットアレイに吸着させたときの消散スペクトルの変化を示す。タンパク質の吸着によりピーク波長が約10nm変化しており、消散スペクトルの変化よりタンパク質の検出が可能なが判る。

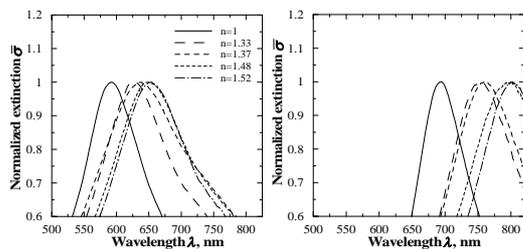


図 18 屈折率変化による消散スペクトル変化

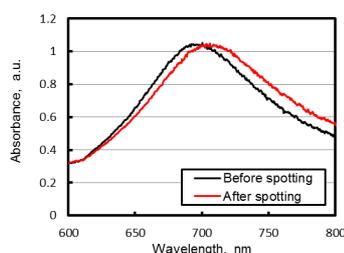


図 19 タンパク質の付着によるナノドットアレイの消散スペクトルの変化

DoP 構造のナノドットアレイの SERS (Surface-enhanced Raman scattering) 効果を調べた。図 8 で示した DoP に、20 μ L の NBA 液(10 μ M)を滴下し、乾燥させた後、ラマン分光分析を行った。比較のため単層のナノドットアレイおよび金コーティング膜についても同様に NBA 液を滴下しラマン分光分析を行った。図 20 にラマン分光データを示すが、単層のナノドットアレイでは SERS 効果が表れているが金コーティング膜では全く見られない。それに対して DoP

構造では単層のナノドットアレイの 10 倍以上の SERS 効果が表れている。今後、さらなる高感度化が必要であるが、本研究で開発した金属ナノドットアレイが、様々な光センサーデバイスに活用できることが示された。

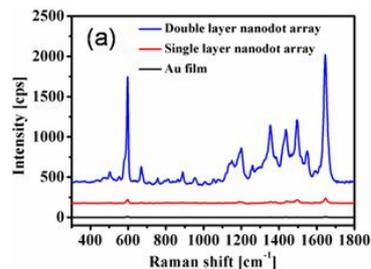


図 20 NBA 液のラマン分光分析

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 7 件)

- 1) Zhenxing Li, Masahiko Yoshino, Akinori Yamanaka, Regularly-formed three-dimensional gold nanodot array with controllable optical properties, J. Micromech. Microeng, 24, (2014) 045011 [査読有]
- 2) Truong Duc Phuc, Masahiko Yoshino, Akinori Yamanaka, Takatoki Yamamoto, Effects of Morphology of Nanodots on LSPR property, Int. J. of Automation Technology, Vol.8 No.1 (2014), p74-82 [査読有]
- 3) Zhenxing Li, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, A New Process to Fabricate Three Dimensional Ordered Nano Dot Array Structures by Nano Plastic Forming and Dewetting, Key Engineering Materials Vols. 523-524 (2012) pp 627-632 [査読有]
- 4) Li Zhenxing, Masahiko Yoshino, Akinori Yamanaka: Fabrication of three dimensional ordered nanodot array structures by thermal dewetting method, Nanotechnology, 23 (2012) 485303 [査読有]
- 5) Masahiko Yoshino, Hiroki Osawa, Akinori Yamanaka: Effects of process conditions on nano-dot array formation by thermal dewetting, Journal of Manufacturing Processes, 14, 4 2012, 478-486. [査読有]
- 6) Masahiko Yoshino, Willy Kurnia, Akinori Yamanaka, Takashi Matsumura: Modification of Surface Properties by Roller Nano/Micro-Imprinting Processes, Steel Research international special edition 10th ICTP 2011,(2011), 1008-1013 [査読有]
- 7) Akinori Yamanaka, Hiroki Osawa, Masahiko Yoshino: Optical Properties of Ordered Metal Nano-dots Alloy Fabricated by Nano Plastic Forming and Annealing, Steel Research international special edition 10th ICTP 2011,(2011), pp.997-1001 [査読有]

(学会発表) (計 20 件)

- 1) Zhenxing Li, Masahiko Yoshino, Rapid fabrication of ordered plasmonic nanostructures: from nanoblocks to nanorods, ICOMM2014, 26B4-13, 2014/3/26 -3/28, Nanyang Technological University, Singapore [査読有]
- 2) 吉野雅彦, Truong Duc Phuc, 寺野 元規: パターニングした基板を用いた焼鈍法による金属ナノドットアレイの作製法, 2014 年度精

- 密工学会年春季大会学術講演会講演論文
集、(2014)、pp.941-942、2014/3/18-3/20
東京大学【査読無】
- 3) 李振星, Dao Duy Thang, 長尾 忠昭, 吉野
雅彦: 積層型金属ナノ構造アレイを用いた
表面増強ラマン散乱, 第 61 回応用物理学
会春季学術講演会 講演予稿集, p.3-173.
2014/3/17-3/19, 青山学院大学【査読無】
 - 4) 吉野雅彦, Truong Duc Phuc: 焼鈍法により
生成した金属ナノドットの形態とその LSPR
特性, 機機械学会第 5 回マイクロナノ工学シ
ンポジウム講演論文集, (2013-11)
2013/11/5-11/7 東北大学【査読無】
 - 5) 吉野雅彦, 永松明浩, 二宮峻: 金属ナノドット
アレイの光学的特性, 日本機械学会 2013
年度年次大会講演論文集 CD, J112032,
2013/9/9-9/11, 岡山大学【査読無】
 - 6) 吉野雅彦, Truong Duc Phuc, 山中晃徳, 山
本貴富喜: プラスチック板上に配列したナノド
ットアレイの効率的製造法, 精密工学会平
成 25 年春季講演会, (2013), pp.303-304,
2013/3/13-3/15 東京工業大学【査読無】
 - 7) 保土田亮, 三田正弘, 吉野雅彦: 精密切削
による金属ナノドットアレイ作製用モールド
の開発, 精密工学会平成 25 年春季講演会,
(2013), pp.301-302, 2013/3/13-3/15 東京
工業大学【査読無】
 - 8) Zhenxing Li, Masahiko Yoshino, Akinori
Yamanaka, Optical properties of multilayer
ordered gold nanodot array fabricated by
thermal dewetting method, The First CIRP
Conference on Biomanufacturing, (2013)
pp.42-46, 2013/3/4-3/6, University of Tokyo,
Japan【査読有】
 - 9) Zhenxing Li, Akinori Yamanaka, Masahiko
Yoshino: A New Process to Fabricate Three
Dimensional Ordered Nano Dot Array
Structures by Nano Plastic Forming and
Dewetting, ICPE2012 2012/11/26, 淡路夢
舞台国際会議場【査読有】
 - 10) 吉野雅彦, 保土田亮, 永松明浩, 山中晃徳:
光学機能表面のための金属ナノドットアレイ
の効率的製造法, 日本機械学会, 第 9 回 生
産加工・工作機械部門講演会, (2012),
pp.171-172, 2012/10/27-10/28, 秋田県立
大学【査読無】
 - 11) 吉野雅彦, 山中晃徳, 李振星: 焼鈍法による
三次元ナノドットアレイの作成, 日本機械学
会第 4 回マイクロナノ工学シンポジウム講演
論文集, (2012), OS2-2-1, 2012/10/22
-10/24, 北九州国際会議場・西日本総
合展示場【査読無】
 - 12) 吉野雅彦, 山中晃徳, 李振星: 焼鈍法による
金属ナノドット凝集におけるドット寸法の制御
因子, 2012 年精密工学会秋期大会学術講
演会講演論文集, (2012), M36, pp.903-904.
2012/9/14-9/16 九州工業大学【査読無】
 - 13) 吉野雅彦, Li Zhenxing, 山中晃徳: 焼鈍法に
よる金属ナノドットアレイの凝集機構, 2012
年度機械学会年次大会講演論文集, (2012),
J164032, 2012/9/9-9/12, 金沢大学【査読無】
 - 14) 永松明浩, 吉野雅彦, 山中晃徳, 山本貴富
喜: 超微細塑性加工により作製した金属ナノ
ドットアレイのバイオセンシングへの応用,
平成 24 年度塑性加工春季講演会講演論
文集, (2012) 311-312, 2012/6/7-6/9, コマツ
ウェイ総合研修センタ【査読無】
 - 15) Masahiko Yoshino, Hiroki Osawa, Akinori
Yamanaka: Effects of Process Conditions on
Nano-dot Array Formation by Thermal
Dewetting, ICTMP5 (2012) NAMRC40-7740,
2012/6/4-6/8, University of Notre Dame,

INDIANA, USA【査読有】

- 16) 吉野 雅彦, 大澤 裕樹, 山中 晃徳: 焼鈍
法による金属ナノドットアレイの生成に及ぼ
す影響因子, 2012 年精密工学会春季大会
学術講演会講演論文集, p.35-36, 2012
/3/14-3/16, 首都大学東京【査読無】
- 17) Zhenxing Li, Akinori Yamanaka, Masahiko
Yoshino: Fabrication of multilayer ordered
metallic nano-dot arrays by nano plastic
forming and thermal dewetting process, 2012
年精密工学会春季大会学術講演会講演論
文集, p.63-64, 2012/3/14-3/16, 首都大
学東京【査読無】
- 18) Masahiko YOSHINO, Masao KOBAYASHI,
Akinori YAMANAKA: Development of
nanostructured foil mold for roller nano
imprint process, LEM21, (2011), 3250,
2011/11/8-11/10, 埼玉【査読有】
- 19) Zhenxing Li, Akinori Yamanaka, Masahiko
Yoshino: Fabrication of multilayer nano dot
array structures by combination of coating,
nano plastic forming and annealing process,
Proceedings of 4th Asian Workshop on
Nano/Micro Forming Technology, (2011)
29-30, 2011/10/26-10/29, 豊橋【査読有】
- 20) 山中 晃徳, 吉野 雅彦: 微細塑性加工によ
る規則的ナノドットアレイ形成の
Multi-Phase-Field シミュレーション, 日本機
械学会 2011 年度年次大会 CD, J111031,
2011/9/11-9/14, 東京工業大学【査読無】

〔その他〕

ホームページ <http://www.yocky.mes.titech.ac.jp/kenkyuzoyosei.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉野 雅彦 (Yoshino Masahiko)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 40201032

(2) 研究分担者

松村 隆 (Matsumura Takashi)
東京電機大学・工学部・教授
研究者番号: 20199855

(3) 研究分担者

梅原 徳次 (Umehara Noritsugu)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70203586

(4) 連携研究者

山本 貴富喜 (Yamamoto Takatoki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教
授

研究者番号: 20322688

(5) 連携研究者

山中 晃徳 (Yamanaka Akinori)
東京農工大学・大学院工学府・准教授
研究者番号: 50542198