

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288107

研究課題名(和文)空間選択的アクティブ表面形成と印刷エレクトロニクスの融合による機能性ナノ構造形成

研究課題名(英文)Combining area-selective preparation of active surfaces with the inkjet technology to form functional nanostructures

研究代表者

平尾 一之(Hirao, Kazuyuki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90127126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：金ナノ粒子の大きさ、形状、集積の制御は、ナノ分析や、センサー等に重要である。シリコン基板の表面に集束イオンビームを照射後、同基板上に塩化金酸水溶液を滴下すると照射部に選択的に金ナノ粒子が成長する。この我々が偶然見いだしたシリコン基板上での新たな局所選択的無電解法に関し、その主な金成長機構を明らかにすることに成功した。さらに、同手法とインクジェット法を組み合わせることにより金の成長をさらに制御することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Gold nanostructures have attracted increasing attention because of their size-dependent properties including Localized surface plasmon resonance. Localized surface plasmon resonance is, for example, important for surface enhanced Raman spectroscopy and sensors. Tailoring the size, the shape, and the integrated structure of gold nanostructures is necessary to utilize such properties efficiently. We demonstrated that gold nanostructures selectively grow on focused ion beam (FIB)-irradiated areas of a silicon substrate when the substrate is exposed to pure HAuCl₄ solution. We revealed the main mechanism of this new area-selective electroless deposition. We also combined the area-selective deposition with the inkjet technology to further control the growth of gold.

研究分野：無機構造化学

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

1. 研究開始当初の背景

シリコン基板の表面に集束イオンビーム (FIB) を照射後、同基板上に塩化金酸水溶液を滴下すると照射部に選択的に金ナノ粒子が成長する。これは、当時我々が見いだしたシリコン基板上での局所選択的無電解法である。同手法では FIB の代わりに超短パルスレーザー、あるいはダイヤモンドペンを用いることができる。金ナノ粒子の大きさ、形状、集積の制御は局在表面プラズモン共鳴の利用等に重要であり、同手法はレジストや電解、フッ化水素酸、シランカップリング剤のいずれも使用しない新たな選択肢である。当研究課題には大きく二つの目的があった。一つは、(1) まだ不明な部分が多かった同手法における金属成長メカニズムの解明であり、もう一つが (2) 同手法とインクジェット法を組み合わせることにより金属の成長をさらに制御することである。

2. 研究の目的

(1) 金属成長機構の解明

当時、FIB 照射部からの電子供給により溶液中の金イオンが還元されること、FIB 照射により形成されるシリコンの結合欠陥 (シリコンダングリングボンド) が電子の供給源らしいことを報告していたが、その詳細、たとえばシリコンダングリングボンドのみで金成長のすべてを説明できるか等、未解明な部分が多く残っていた。そこでそれらを解明することを目的とした。

(2) インクジェット併用法

上記の手法において、塩化金酸水溶液の滴下にスポイトを用いる場合、たとえば 5 mm 角のシリコン基板では滴下された液滴が基板表面全体を覆うため同一基板上に複数の照射部を設けても各照射部に基本的に同じ構造が成長する。しかし、たとえば 10 pL 用インクジェットカートリッジによる吐出微小液滴は、液滴直径が 25 μm 程度であるため、理想的には数 10 μm 角ごとに金属の種類、大きさ、形状の異なる金属構造を作製することが可能となる。金属の種類に関してはカートリッジを変える必要があるが、金属の大きさや形状に関しては、微小液滴を吐出するインクジェットを用いれば溶液の金属イオン濃度を変えずに反応する金属イオン数を制限することができるため、金属の成長初期段階で反応を停止することや液滴数により成長を制御することによって大きさや形状をデザインできる可能性がある。なお、通常のインクジェット法で金属の配線を形成する場合、インクは金属ナノ粒子の分散液であるが、我々のインクジェット併用法では、それとは異なり、金属イオンの分散溶液を使用し、インクの大きさよりも非常に小さい FIB 照射部のみに金属を直接成長させるものである。

インクジェット併用法に関する本研究課

題の目的は、実際に同手法を用いた場合の金属成長の制御性を検証することである。もう一つは、金成長量の定量評価により金成長機構の詳細を理解することである。以前のインクジェットを併用しない実験では金の成長が速く、FIB 照射部全体を金ナノ粒子集合体が覆うため解析が難しく、その成長量を定量的に評価する良いアイデアがなかった。そこでインクジェット併用法により金の成長を成長初期段階で停止することにより電子顕微鏡写真の画像処理により金の成長を定量的に評価することを考えた。

3. 研究の方法

以下に、代表的な実験についてのみ述べる。

(1) 金属成長機構の解明

①核生成過程

結晶性 Si 基板 (5 mm 角) 表面の 5 μm 角領域に FIB を照射し、塩化金酸溶液をスポイトで基板表面全体に滴下した。ここで、塩化金酸溶液とは、塩化金(III)酸四水和物を種々の溶媒に分散させたものであり、溶媒としては水、エタノール等のプロトン性溶媒と、非プロトン性溶媒であるジメチルスルホキシドである。塩化金酸溶液を基板に滴下後 1 分後に基板をエタノールで洗浄し、室温乾燥後、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。この実験ではシリコンダングリングボンドが溶液中の金イオンに電子を供給するには溶媒分子の関与が必要であることを予測したため実施した。

②成長過程

上記 2. (2) の最後に説明した通り、研究課題実施当初、金の成長量を定量的に評価するアイデアがなかったが、インクジェットを用いる方法とは別に、成長した金構造を FIB により切断して断面を得ることで、成長した金体積を見積る方法を考えついた。そこで、FIB 照射したシリコン基板に塩化金酸水溶液を滴下し、エタノールによる洗浄までの時間を変化させて、同手法により金成長量を見積った。

(2) インクジェット併用法

結晶性 Si 基板 (5 mm 角) 表面の 5 μm 角領域に FIB を照射し、塩化金酸溶液をスポイトで基板表面全体に、あるいは実験用インクジェットプリンターで FIB 照射部に滴下した。ここで、塩化金酸溶液とは、塩化金(III)酸四水和物をエチレングリコール (EG) と純水の混合溶媒 (重量比 9:1) に溶かしたものであり、FIB 照射基板への溶液滴下は溶液調製後 10 時間以内に行った。この 10 時間の意味については後述する。液滴滴下 40 秒後に基板をエタノールで洗浄し、室温乾燥後 SEM 観察を行った。さらに、SEM 画像解析により照射部に成長した Au 原子数を算出した。また、液滴中の Au イオン数は、プリンターの場合には 100 万滴の、スポイトの場合には 1 滴

の吐出液滴重量から算出した。ただし、塩化金酸水溶液はインクジェットによる吐出に適した粘度・表面張力をもたないことが判明したため、今回、溶媒として純粋な水ではなく、EG と水の混合溶媒を用いた。また、銀についても同様の実験を行った。

4. 研究成果

(1) 金属成長機構の解明

本研究課題の実施により、我々の手法での金属成長機構の骨子が明らかになった。金を例として説明すると、FIB 照射部で選択的に金ナノ粒子が成長する理由は、シリコンと塩化金酸水溶液のフェルミ準位（電子の化学ポテンシャル）の差にある。シリコン基板表面には自然酸化膜が存在する。その自然酸化膜が FIB 照射等により局所的に取り除かれたシリコン表面から金イオンに電子が供給され金ナノ粒子が成長する。金ナノ粒子の形成機構は核生成過程と成長過程で異なる。まず、核生成過程では、自然酸化膜除去により生じるシリコンダングリングボンドが水分子との結合を伴って金イオンに電子を与える ($3\text{Si}\cdot + \text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Si-OH} + \text{Au} + 3\text{H}^+$)。ここで、「 $\text{Si}\cdot$ 」は4本の“手”のうち「 \cdot 」で示した1本がダングリングボンドで、残りの3本は他のシリコン原子と結合している、シリコン表面のシリコン原子を表わしている。同核生成反応により生じたシリコンと金の界面により、“ダム”が決壊し、シリコンの電子が同界面を通過して塩化金酸水溶液に流れ出すことで金ナノ粒子がさらに成長する。シリコンと溶液のフェルミ準位の差を利用する原理のため、例えば塩化金酸水溶液の代わりに硝酸銀水溶液を用いると銀ナノ粒子が成長するが、硝酸ニッケル水溶液を用いてもニッケルナノ粒子は成長しない。この現象は、半導体、金属ナノ粒子、金属塩溶液の組み合わせからなる界面での現象であり、半導体物理と溶液化学が絡み合う系である。今後、基礎的な研究を通して、金属ナノ粒子成長の観点から同分野に新たな知見を提供できるように現在も研究を進めている。また、応用的にも研究が進んでおり、現在、シリコン製の原子間力顕微鏡用探針先端に金や銀のナノ構造を成長させることに成功しており、ナノラマン分光用の新たな探針作製法として京都大学センターオブイノベーション (COI) プロジェクトにて堀場製作所と共同で研究開発を進めるに至っている。

(2) インクジェット併用法

図1では、FIB 照射部に成長した析出金 (Au) 原子数を、滴下した塩化金酸溶液の濃度 ($5.0 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) に対してプロットした結果であり、スポイト、プリンターそれぞれを用いた場合について示した。いずれの濃度においても、析出 Au 原子数はプリンターを用いた場合の方がスポイトを用いた場合よりも少なかった。また、どちらの場合も 5×10^{-3}

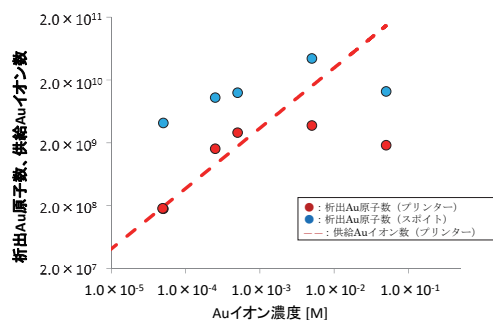


図1. FIB 照射部での析出金 (Au) 原子数 (●: プリンター、●: スポイト) と塩化金酸溶液濃度の関係。---: プリンター吐出微小液滴中の金 (Au) イオン数

M以下では Au イオン濃度の増加とともに Au 析出量が増加し、それ以上の濃度では析出量が減少する傾向がみられた。ちなみに、プリンターを用いた場合、 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以下では、一滴中のすべての Au イオンが 40 秒の反応時間内に Au^0 に還元されたこともわかった。以上の結果は、プリンターを用いることで、成長をより精密に制御できることを示唆している。なお、スポイトを用いた場合の析出 Au 原子数は、液滴中の Au イオン数の約 $3 \times 10^{-4}\%$ に過ぎない。

今回用いた EG-水混合溶媒では、EG による Au^{3+} の還元が懸念されるが、調製した塩化金酸溶液を FIB 照射シリコン基板に滴下するまで蛍光灯などの光にさらさない工夫が重要であることがわかった。たとえば $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の塩化金酸溶液を蛍光灯下に室温で放置した場合と、溶液の入った瓶をアルミホイルで完全に覆って放置した場合について、 Au^{3+} に由来する遷移の吸光度の時間変化をプロットした結果、蛍光灯下では、約 2 時間で大半の Au^{3+} が還元されたのに対し、アルミホイルで瓶を覆った場合は、3 日間放置しても Au^{3+} の残存割合を 90% 以上に留めることができることがわかった。なお、アルミホイルで蛍光灯の光を遮断した場合、調製 Au イオン濃度が高くなるにつれて還元速度が減少する傾向も得られたことから、図1の結果とあわせて考えると、 5×10^{-4} から $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ の塩化金酸溶液が制御性の良い濃度であると結論付けられる。

上記では金イオンについての例を示したが、銀イオンについてもインクジェット併用法にて銀ナノ構造を成長させることができた。今回使用した実験用インクジェットプリンターは、さまざまな溶液への耐性がある使い捨てタイプのカートリッジを採用しているため、たとえば塩化金酸のような強酸を吐出する上で重要な選択であった。しかし、同プリンターには同じ場所で連続して吐出するためには1回目の吐出後に一度、既定の位置にカートリッジが戻る必要があることがわかった。既定の位置に戻ったのち再び同じ吐出場所に戻る際にも FIB 照射部のような微小

な領域での実験においては位置のずれが問題となった。さらに、微小液滴となることで液滴の乾燥速度が上がるのが問題となり、液滴吐出後の洗浄や、同じ場所での複数吐出実験で制約が見つかるなど、今後の展開における課題も抽出した。今回の研究課題の実施により、インクジェット併用法において、成長制御性に関する基本的な知見を得ることに成功した。

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 4 件)

① Masayuki Nishi, Daisuke Teranishi, Hiroki Itasaka, Masahiro Shimizu, and Kazuyuki Hirao, Silver Growth on AFM Tip Apexes from Silver Nitrate Solutions Triggered by Focused-Ion-Beam Irradiation, MRS Advances, 査読有 2016, 5 pages
DOI:10.1557/adv.2016.415

② Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Masahiro Shimizu, and Kazuyuki Hirao, Area-selective Electroless deposition of gold nanostructures on SiC using focused-ion-beam preprocessing, MRS proceedings, 査読有 1748 (2015) mrsf14-1748-ii11-02, 6pages
DOI:10.1557/opl.2015.74

③ Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, and Kazuyuki Hirao, Role of solvent in direct growth of gold nanostructures at the interface between FIB-amorphized silicon and Au ion-containing solution, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53 (2014) 06JF06, 5 pages
DOI:10.7567/JJAP.53.06JF06

④ Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, Masashi Watanabe, Himanshu Jain, and Kazuyuki Hirao, Selective growth of gold nanostructures on locally amorphized silicon, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 122 (2014) 543-546
DOI:10.2109/jcersj2.122.543

[学会発表] (計 20 件)

① Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Masahiro Shimizu, and Kazuyuki Hirao, Area-Selective Electroless Deposition of Gold Nanostructures with Various Morphologies on Silicon Assisted by Focused Ion Beam Irradiation, 229th ECS Meeting (口頭発表), 2016 年 6 月 1 日, San Diego (USA)

② 西 正之, シリコン - 溶液直接界面形成が誘起する金属ナノ構造成長とその応用 (依頼公演)、次世代レーザープロセッシング技術

研究組合平成 28 年度第 1 回公開セミナー、2016 年 5 月 31 日、京都大学 (京都府・京都市)

③ 板坂 浩樹、西 正之、清水 雅弘、平尾 一之、シリコンナノ探針先端への局所選択的無電解金ナノ構造成長 (口頭発表)、粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会、2016 年 5 月 24 日、京都工芸繊維大学 (京都府・京都市)

④ 板坂 浩樹、西 正之、清水 雅弘、平尾 一之、SiC 基板表面での局所選択的無電解 Au ナノ構造成長 (口頭発表)、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月 16 日、早稲田大学 (東京都・新宿区)

⑤ Masayuki Nishi, Daisuke Teranishi, Hiroki Itasaka, Masahiro Shimizu, and Kazuyuki Hirao, Silver Growth on AFM Tip Apexes from Silver Nitrate Solutions Triggered by Focused-Ion-Beam Irradiation (口頭発表), MRS Fall Meeting & Exhibit, 2015 年 11 月 30 日, Boston (USA)

⑥ 板坂 浩樹、西 正之、清水 雅弘、平尾 一之、集束イオンビーム照射 Si 表面における無電解 Au ナノ構造成長 (ポスター発表、優秀ポスター発表受賞)、日本化学会第 5 回 CSJ 科学フェスタ、2015 年 10 月 14 日、タワーホール舟堀 (東京都・江戸川区)

⑦ 西 正之、平尾 一之、シリコン - 溶液界面での電子移動を利用した局所選択的金属ナノ構造成長 (招待講演)、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月 16 日、富山大学 (富山県・富山市)

⑧ Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Masahiro Shimizu, and Kazuyuki Hirao, Area-selective electroless deposition of gold on AFM tip apexes for tip-enhanced Raman spectroscopy (ポスター発表), Single-Molecule Microscopy and Spectroscopy: Faraday Discussion, 2015 年 9 月 14 日-15 日, London (UK)

⑨ 板坂 浩樹、西 正之、清水 雅弘、平尾 一之、新規無電解法による Si 基板局所表面への Au ナノ構造成長 (口頭発表)、第 10 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、2015 年 7 月 24 日、京都大学 (京都府・宇治市)

⑩ 森川 真理絵、西 正之、板坂 浩樹、清水 雅弘、平尾 一之、FIB 照射部 Si 表面での無電解 Ag ナノ構造成長とインクジェット法による成長制御 (口頭発表)、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月 18 日、岡山大学 (岡山県・岡山市)

⑪ Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Masahiro Shimizu, and Kazuyuki Hirao, Area-Selective Electroless Deposition of Gold Nanostructures on

SiC Using Focused-Ion-Beam Preprocessing, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014年12月4日, Boston (USA)

⑫ 西 正之、平尾 一之、集束イオンビーム照射 Si 表面での無電解金属ナノ構造成長メカニズム、2014 年度セラミックス総合研究会、2014 年 11 月 13 日、松島一の坊（宮城県・宮城郡）

⑬ 西 正之、Si 基板表面での局所選択的金属ナノ構造成長とそのメカニズム（招待講演）、日本セラミックス協会関西支部第 16 回若手フォーラム、2013 年 10 月 25 日、京都の関西セミナーハウス（京都市・京都市）

⑭ 西 正之、Si 基板の局所アモルファス化を利用した金属ナノ構造パターン形成（招待講演）、第 131 回ニューガラス研究会、2013 年 10 月 24 日、大阪キャッスルホテル（大阪府・大阪市）

⑮ 西 正之、平尾 一之、局所誘起アモルファス Si 表面での選択的金属ナノ構造成長（口頭発表）、2013 年度セラミックス総合研究会、2013 年 11 月 14 日、ホテルウェルシーズン浜名湖（静岡県・浜松市）

⑯ Eri Nakamura, Masayuki Nishi, Hiroki Itasaka, Tomoyo Matsuoka, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, and Kazuyuki Hirao, Selective Growth of Ag Nanostructures on FIB-induced Amorphous Silicon, 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference（ポスター発表）2013 年 11 月 8 日、ロイトン札幌ホテル（北海道・札幌市）

⑰ Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, and Kazuyuki Hirao, Patterned Growth of Gold Nanostructures on Silicon via Reaction between Induced Silicon Dangling Bonds and Protic Solvent, 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference（口頭発表）, 2013 年 11 月 7 日、ロイトン札幌ホテル（北海道・札幌市）

⑱ 西 正之、局所誘起アモルファス Si 表面での選択的金属ナノ構造成長（招待講演）、第 10 回低温合成研究会、2013 年 11 月 13 日、京都大学（京都府・京都市）

⑲ Hiroki Itasaka, Masayuki Nishi, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura, Masashi Watanabe, Himanshu Jain, and Kazuyuki Hirao, Selective growth of gold nanostructures on external field-induced amorphous silicon surface, The 10th MicRO Alliance Meeting and Nanomics Symposium（ポスター発表、Best Poster Award）, 2013 年 11 月 22 日、京都大学（京都府・京都市）

⑳ 板坂 浩樹、西 正之、平尾 一之、FIB 誘起アモルファス Si 表面での Au ナノ構造成長メカニズム、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 18 日、慶應義塾大学（神奈川県・横浜市）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

①

名称：ラマン散乱光測定装置、探針及び探針の製造方法

発明者：板坂 浩樹、西 正之、平尾 一之、奥野 義人、中田 靖、中庸行

権利者：国立大学法人京都大学、株式会社堀場製作所

種類：特許

番号：特願 2016-50026

出願年月日：2016 年 3 月 14 日

国内外の別：国内

②

名称：探針の製造方法及び探針

発明者：西 正之、平尾 一之、板坂 浩樹、奥田 晃士、森川 真理絵、中田 靖、中庸行

権利者：国立大学法人京都大学、株式会社堀場製作所

種類：特許

番号：特願 2015-043766

出願年月日：2015 年 3 月 5 日

国内外の別：国内

〔その他〕

①天王寺高校の生徒約 20 名の研究室訪問対応での研究紹介（スーパーサイエンスハイスクール指定校としての行事の一つ）2016 年 8 月 9 日、京都大学（京都府・京都市）

② Masayuki Nishi and Daisuke Teranishi, A Snake on a Nanopyramid (Science As Art), MRS Fall Meeting & Exhibit, 2015 年 11 月 30 日-12 月 4 日, Boston (USA)

③ 板坂 浩樹、西 正之、清水 雅弘、平尾 一之、中田 靖、中庸行、AFM チップ先端に咲く Au ナノフラワー（顕微鏡写真展）日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月 18 日-20 日、岡山大学（岡山県・岡山市）

④ホームページ等

研究室：<http://www1.kuic.kyoto-u.ac.jp>
平尾 一之（京都大学教育研究活動データベース）：

<https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/pE1zU>

西 正之（京都大学教育研究活動データベース）：

<https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/oX1hY>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾 一之 (HIRAO, Kazuyuki)
京都大学・大学院工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号：90127126

(2) 研究分担者

西 正之 (NISHI, Masayuki)
京都大学・大学院工学(系)研究科(研究院)
・講師
研究者番号：50402962