

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：11101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13619

研究課題名(和文) 金属以外のナノ構造でも赤外吸収の増強は起こるのだろうか？

研究課題名(英文) Will enhancement of infrared absorption occur even with nanostructures other than metals?

研究代表者

島田 透 (SHIMADA, Toru)

弘前大学・教育学部・講師

研究者番号：40450283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属以外のナノ構造でも赤外吸収の増強現象が起こるかどうかを明らかにすることを目的として研究を行った。電子線リソグラフィ法を用い、シリコンの大面积ライン&スペースナノ構造の作製法の開発を行い、赤外吸収増強度の評価を行った。また、厳密結合波解析法により、赤外吸収増強度の理論的な見積りも行った。従来の金属ナノ構造と比べると赤外吸収の増強度は劣るものの、金属以外のナノ構造でも赤外吸収の増強が起こることを示唆する結果がえられた。この結果は、これまで金属の存在により、表面増強赤外吸収(SEIRA)の適用が制限されていた研究領域にも、SEIRAを展開させる道が開くものである。

研究成果の概要(英文)：Infrared absorption enhancement on non-metal nanostructures were studied in this research. The fabrication method of a large area line & space structure of silicon was developed by using the electron beam lithography technique. The line & space nanostructure of silicon was used for infrared absorption measurements. The theoretical enhancement factor of the infrared absorption was estimated by the rigorous coupled-wave analysis (RCWA) method. Although the factor of enhancement of infrared absorption is inferior to that of conventional metal nanostructures, it was suggested that the enhancement of infrared absorption occurs even in nanostructures other than metals. This result opens the way to using SEIRA also in research areas where the application of it was limited by the existence of metal so far.

研究分野：分光学

キーワード：表面増強赤外吸収 電子線リソグラフィ 増強機構 低次元 周期配列 厳密結合波解析

1. 研究開始当初の背景

表面増強赤外吸収 (SEIRA) は、金属ナノ微粒子や不連続金属薄膜の表面に吸着した分子が、異常に強い赤外吸収を示す現象として知られる。この赤外吸収の増強は、高感度な分光分析への利用が期待されている。また、増強光電場が新規な化学反応場を提供する可能性があることも報告され (低フォトンフラックスによる多光子吸収や双極子禁制遷移による反応開始など)、貴金属ナノ粒子集合体の重要性は益々高まっている。

赤外吸収の増強機構に関しては、表面増強ラマン散乱 (SERS) の類推から、自由電子の集団運動 (表面プラズモン共鳴) により、ナノ粒子近傍に閉じ込められた強い光電場によるものと主に考えられてきた。しかし、近年の研究から、非共鳴型の電磁気学的増強機構の存在も明らかとなってきた (Shimada 2016)。この電磁気学的増強機構では、赤外吸収の増強は、ナノ構造とその間隙における誘電率の違いにより説明される。このことから、赤外吸収の増強を生じさせるナノ構造の材質は、金属だけでなく、非金属でも起こる可能性が示唆され、実験による確認と実験結果に基づいた増強機構の検討が喫緊の課題であった。

<引用文献>

Toru Shimada, Hiroshi Nakashima, Yuta Kumagai, Yuta Ishigo, Masamichi Tsushima, Akihiko Ikari, and Yushi Suzuki, "What is the Key Structural Parameter for Infrared Absorption Enhancement on Nanostructures?", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, 2016, pp.534-541.

2. 研究の目的

本研究は、シリコンのライン&スペース構造に着目し、金属以外のナノ構造でも赤外吸収の増強現象が起こるかどうかを明らかにすることを目的とした。このため、本研究では、つぎの項目の研究を実施した。

- (1) 幅と間隔を制御したシリコンのライン&スペース構造大面積作製法の確立
- (2) 作製を行ったシリコンのライン&スペース構造の評価
- (3) シリコンのライン&スペース構造における赤外吸収増強の評価
- (4) 電磁場計算による赤外吸収増強の見積り

3. 研究の方法

(1) 幅と間隔を制御したシリコンのライン&スペース構造の大面積作製法は、電子線リソグラフィー法により行った。シリコンウエハ上にレジスト薄膜を作製した後、電子ビーム描画装置により微細パターンを描画し、描画したパターンをマスクとして、プラズマエッチング装置によりライン&スペース微細

構造の作製を行った。電子線リソグラフィーは、ナノテクノロジープラットフォーム事業の東京大学拠点の電子線描画装置 (アドバンテスト F7000S-VD02) と汎用性プラズマエッチング装置 (アルバック CE-300I) を用いて行った。

(2) 作製を行ったシリコンのライン&スペース構造の詳細な評価は、弘前大学機器分析センターの走査電子顕微鏡 (日本電子 JSM-7000F) および京都大学化学研究所の原子間力顕微鏡 (SII Nanocute) を用いて行った。

(3) シリコンのライン&スペース構造における赤外吸収増強の評価は、作製したライン&スペース構造にシランカップリングにより自己組織化単分子膜 (SAM) を作製し、京都大学化学研究所のフーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光装置 (Nicolet) を用いて赤外吸収測定により行った。

(4) 理論的な赤外吸収増強の見積りは、厳密結合波解析 (rigorous coupled-wave analysis: RCWA) 法により行った。RCWA 計算には、S⁴ (Stanford Stratified Structure Solver) を用いた。

4. 研究成果

(1) 作製法の確立を行ったシリコンのライン&スペース構造を図1に示す。ナノオーダーのライン&スペース構造が作製できたことが確認できる。

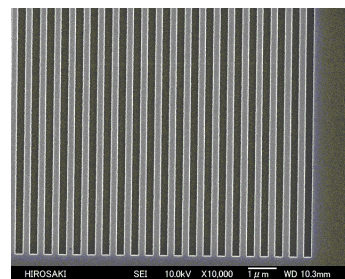


図1 作製を行ったシリコンのライン&スペースの走査電子顕微鏡 (SEM) 像。

(2) 広い領域 (14 mm × 16 mm) に作製を行ったライン&スペース構造に対し、ライン幅の評価を領域中心から距離の関数として評価を行った。ライン幅は1万倍で観察を行ったSEM像から決定を行った。この際、構造のピッチが設計値となるよう補正を行っている。ライン幅を250 nmとして設計し、構造の作製を行った場合の評価結果を図2に示す。縁の部分では設計通りの250 nmのライン幅で作製されているが、ライン幅の境界となる領域を除くそれ以外の場所ではライン幅が約170 nmとなっていることが分かった。これは中心付近で近接効果の影響を受け、描画電子線がオーバードーズとなってしまったためだと考えられる。

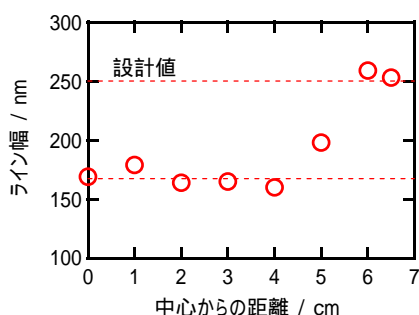


図2 ライン幅 250 nm で作製を行ったシリコンのライン&スペースの実測のライン幅。

(3) 作製したライン&スペース構造にシリコンカップリングにより自己組織化単分子膜 (SAM) を作製し、フーリエ変換型赤外分光装置を用いて赤外吸収測定を行った。ライン&スペース構造の作製に用いた電子線描画装置の制御プログラムのバグおよびレジスト試薬の不具合という想定外の事態が生じ、FT-IR 測定に用いるライン&スペース構造の作製に遅れが生じてしまった。このため、FT-IR 分光装置を用いた赤外吸収測定にも遅れが生じてしまい、現在も引き続き測定および解析を進めているところである。

(4) シリコンのライン&スペース (L&S) 構造だけでなく、四角柱 (SC) 周期配列構造に対しても、赤外吸収増強度の見積りを S^4 を用いて行った。比較検討するため、シリコンウエハ上の同様の金ナノ構造に対しても、赤外吸収増強度の見積りを行った。ライン幅 (四角柱の一辺) 500 nm、間隔 50 nm のときの計算結果を表 1 に示す。

表 1 RCWA により見積もった赤外吸収増強度

	Si	Au
L&S	4.7	76.9
SC	2.6	37.0

金ナノ構造のときと比べ増強度は劣るものの、シリコンのナノ構造でも赤外吸収の増強が起こることが理論計算により示された。

これまで、金属のナノ構造で生じると考えられてきた赤外吸収の増強が、金属以外のナノ構造でも生じることを示唆するものであり、今後はこのことを実験的に明らかにしていく。

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 1 件)

Toru Shimada, Takeshi Hasegawa, "Determination of equilibrium structures of bromothymol blue revealed by using quantum chemistry with an aid of multivariate analysis of

electronic absorption spectra", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 査読有, Vol.185, 2017, pp.104-110.

DOI: 10.1016/j.saa.2017.05.040

〔学会発表〕(計 17 件)

島田 透、プロモチモールブルー溶液の色変化、日本化学会第 97 春季年会、2018 年 3 月 21 日、日本大学 (千葉)

Toru Shimada、The key structural parameter for off-resonance enhancement of infrared absorption on periodic nanostructures、Colloquium on Physics and Photon science、2017 年 11 月 7 日、Gwangju Institute of Science and Technology (Korea)

藏 真奈、島田 透、屈折糖度計を利用したアルコール発酵の観察、日本理科教育学会 第 56 回東北支部大会、2017 年 11 月 3 日、山形大学 (山形)

島田 透、BTB 溶液に NaCl を加えたときの色変化、日本理科教育学会 第 56 回東北支部大会、2017 年 11 月 3 日、山形大学 (山形)

千葉 豪、中嶋 洋、石郷 侑汰、津島 将導、島田 透、鈴木裕史、RCWA を用いた Au アレイ上分子の赤外吸収増大シミュレーション、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 5 日、福岡国際会議場 (福岡)

島田 透、津島 将導、中嶋 洋、石郷 侑汰、熊谷 遊太、千葉 豪、鈴木 裕史、金ナノ四角柱周期配列における表面増強赤外吸収、平成 29 年度 日本分光学会年次講演会、2017 年 5 月 25 日、早稲田大学 (東京)

島田 透、中嶋 洋、熊谷 遊太、石郷 侑汰、津島 将導、碓 亜紀彦、鈴木 裕史、表面増強赤外吸収の増強機構と増強が起きる限界粒子サイズの検討、日本化学会第 96 春季年会、2017 年 3 月 19 日、慶應義塾大学 (神奈川)

千葉 豪、中嶋 洋、石郷 侑汰、津島 将導、島田 透、鈴木裕史、RCWA を用いた Au アレイ上 PAA の赤外吸収増大シミュレーション、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 15 日、パシフィコ横浜 (神奈川)

島田 透、石郷 侑汰、中嶋 洋、津島 将導、鈴木裕史、表面増強赤外吸収が生じるナノ構造のサイズ限界に関する研究、2016 年真空・表面科学合同講演会 第 36 回表面科学学術講演会 第 57 回真空に関する連合講演会、2016 年 11 月 29 日、名古屋国際会議場 (愛知)

藏 真奈、島田 透、屈折糖度計を利用したアルコール発酵の観察、日本理科教育学会 第 55 回東北支部大会、2016 年 11 月 5 日、弘前大学 (青森)

島田 透、長谷川 健、溶液の色に応じたプロモチモールブルーの分子構造、日本理科教育学会 第 55 回東北支部大会、2016 年 11 月 5 日、弘前大学（青森）

棚内 胡桃、島田 透、酸性領域におけるチモールブルー分子の構造変化、日本理科教育学会 第 55 回東北支部大会、2016 年 11 月 5 日、弘前大学（青森）

佐々木 昌彦、島田 透、レゴブロックを使用した安価な可視分光光度計の作製、日本理科教育学会 第 55 回東北支部大会、2016 年 11 月 5 日、弘前大学（青森）

津島 将導、中嶋 洋、石郷 侑汰、千葉 豪、島田 透、鈴木 裕史、表面増大赤外吸収現象が発現する金ナノ粒子サイズ最値の波長依存性、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日、朱鷺メッセ（新潟）

石郷 侑汰、中嶋 洋、津島 将導、千葉 豪、島田 透、鈴木 裕史、ナノ粒子配列によるバックグラウンド赤外吸収の SEIRA への影響、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日、朱鷺メッセ（新潟）

千葉 豪、中嶋 洋、石郷 侑汰、津島 将導、島田 透、鈴木 裕史、RCWA を用いた金ナノ粒子配列の赤外透過スペクトルシミュレーション、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 13 日、朱鷺メッセ（新潟）

棚内 胡桃、島田 透、チモールブルー水溶液における pH に応じた色と価数の対応、平成 28 年度化学系学協会東北大会化学教育研究協議会東北大会、2016 年 9 月 11 日、いわき明星大学（福島）

〔その他〕（計 2 件）

柿崎育子、島田 透、佐藤久美子、川口恵未、山本 歩、カシスに含まれる新規機能性成分の探索、2017 年 北東北女性研究者 研究・交流フェア、2017 年 9 月 15 日、ヒロロスクエア（青森）

島田 透、表面赤外吸収分光法における吸収増強度に対する基板の影響、平成 28 年度弘前大学若手・新任研究者支援事業採択者並びに青森ブランド価値創造研究採択課題の研究成果発表会、2017 年 3 月 2 日、弘前大学（青森）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島田 透 (SHIMADA, Toru)
弘前大学・教育学部・講師
研究者番号：40450283