

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01998

研究課題名（和文）金属ナノ周期配列による赤外吸収の非共鳴増強

研究課題名（英文）Non-resonant enhancement of infrared absorption by metal nano-periodic arrays

研究代表者

島田 透（Shimada, Toru）

弘前大学・教育学部・准教授

研究者番号：40450283

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：金属ナノ周期配列による赤外吸収の非共鳴増強を明らかにすることを目的に研究を行った。当初計画では、金属ナノ周期配列の大面积作製法の開発を東京大学において行う予定であったが、感染症拡大の影響により行動制限を受けたため、すでに作製法の開発に成功していた半導体ナノ周期配列（ライン&スペース構造）を増強基板とし研究を進めた。本研究で立ち上げを行った多角入射分解法（MAIRS法）により、構造に垂直な偏光の赤外線での吸収の増強が生じることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属のナノ構造や荒れた金属表面に吸着した分子の赤外線の吸収が増強される表面増強赤外吸収は、微量成分の高感度計測に増強効果を活用することが期待されている。赤外吸収の増強はこれまで金属のナノ構造表面で起こるものと考えられてきたが、本研究により半導体の周期配列構造においても起こることが明らかになった。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を展開する端緒となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify the non-resonant enhancement of infrared absorption by metallic nano-periodic arrays. The original plan was to develop a large-area fabrication method for metallic nano-periodic arrays at the University of Tokyo, but due to restrictions imposed by the spread of infectious diseases, the research proceeded using semiconductor nano-periodic arrays (line and space structures), for which a fabrication method had already been successfully developed, as the enhancement substrate. The multiple-angle incidence resolution spectrometry (MAIRS), which was introduced in this study, revealed that absorption enhancement occurs in the infrared light polarized perpendicular to the structure.

研究分野：分光学

キーワード：表面増強赤外吸収 非共鳴増強機構 多角入射分解分光法 ナノ周期配列 リソグラフィー

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属のナノ構造や荒れた金属表面に吸着した分子に赤外線を照射すると、分子による赤外線吸収が増強される(表面増強赤外吸収、Surface-Enhanced Infrared Absorption: SEIRA)。このような赤外吸収の増強は、高感度な分光分析への利用が期待されさまざまな研究が行われている。しかし、増強機構に関しては未解明な部分もあり、赤外線の増強吸収をさまざまな分野で応用していくためには、その増強機構の解明を目指す必要があった。

2. 研究の目的

これまでの研究において、SEIRAが金属のナノ構造表面だけでなく、非金属のナノ構造表面においても起こることを示唆する結果が得られた[1]。このため本研究では、金属表面で生じるSEIRAの説明でよく用いられる共鳴機構ではなく、これまで着目をされてこなかった非共鳴機構に着目し、赤外吸収の増強機構を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 広い領域を占める増強基板の作製法の開発とその作製

赤外線は可視光などと比べ波長が長いので、詳細な赤外吸収分光測定を行うには、増強の源となる金属ナノ構造を基板の広い領域に作製する必要がある。この作製法の開発と作製を、東京大学ナノテクノロジープラットフォームにおいて、超高速電子線描画装置(F7000S-VD02)および超高真空蒸着装置(Nakane Special)を用いて行うことを計画した。しかし、新型コロナウイルス感染症の拡大により行動制限を余儀なくされ、計画通りの十分な実験時間を確保することが困難な状況に見舞われた。このため、これまでの研究によって開発を進めてきた半導体ナノ構造作製法の高精度化に当初計画を変更し、非共鳴機構の解明を目指した大面積基板の作製を進めた。半導体ナノ構造の大面積作製は、東京大学ナノテクノロジープラットフォームの超高速電子線描画装置(F7000S-VD02)および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。半導体材料はシリコンとし、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アンドスペース微細構造の作製を行った。作製した基板の評価は走査型電子顕微鏡(Regulus 8230)を用いて行った。

(2) 作製した基板への試料薄膜の作製と膜厚の評価

作製したシリコンのラインアンドスペース微細構造基板の赤外線吸収における増強効果を評価するため、作製した基板上でのポリアクリル酸薄膜の作製を行った。薄膜作製にはスピンコーター(MS-B100)を用い、さまざまな濃度のポリアクリル酸エタノール溶液を用意することで膜厚の異なる薄膜の作製を行った。作製した薄膜の膜厚(基板表面存在量)を知るため、微細加工を行っていない平坦なシリコン基板上においても同様の薄膜作製を行い、膜厚測定と赤外吸収分光測定を行った。これにより、膜厚と吸光度との関係を表わす検量線の作製を行った。薄膜の膜厚評価は触針段差計(Dektak)を用い、赤外吸収分光測定はフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR iS50)を用いた。

(3) 多角入射分解分光測定装置の導入と立ち上げ

ナノ構造における赤外吸収の増強度は、ナノ構造に吸着した分子の環境によって異なることが考えられる。増強機構の解明には、分子吸着環境を識別した赤外吸収測定を行う必要がある。この測定に多角入射分解分光(Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry: MAIRS)測定が適用可能であると考え、この測定に必要なフーリエ変換型赤外分光光度計およびMAIRS測定ユニットの導入と装置の立ち上げを行った。MAIRS法は、試料への入射角度を変えながら赤外分光測定を行う手法であり、面内方向(基板に平行な方向: IP)と面外方向(基板と垂直な方向: OP)の振動スペクトルを取得することができ、ナノ構造の上面と側面に吸着した分子の識別が可能であると考えられる。導入したフーリエ変換型赤外分光光度計は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製のFT-IR iS50である。

(4) 微細加工基板上に作製した薄膜のMAIRS測定と増強度の検討

シリコンのラインアンドスペース微細構造基板上に作製したポリアクリル酸薄膜に対し、MAIRS測定を行った。測定を行ったポリアクリル酸薄膜は、1 g/L刻みで1 g/Lから10 g/Lまで用意したポリアクリル酸エタノール溶液を用いて、スピンコート法により作製した。MAIRS測定にはFT-IR iS50を用いた。測定は作製したラインアンドスペース微細構造のライン構造に平行に偏光した赤外光と垂直に偏光した赤外光のそれぞれに対して行った。また、比較対象として、微細加工を行っていない平坦なシリコン基板上においても同様の薄膜作製を行い、同様の測定条件でMAIRS測定も行った。測定で得られたスペクトルをもとにして増強度の検討を行った。

4. 研究成果

(1) 広い領域を占める増強基板の作製法の開発とその作製

これまでの研究によって開発を進めてきた半導体ナノ構造の大面积作製法の高精度化を行った。これまでの作製法をもとに、電子線描画時の電子線の照射量、レジストの膜厚、設計サイズ補正や二次電子の影響を詳細に検討した。ナノ微細加工を行ったシリコン基板の断面 SEM 像の一例を図 1 に示す。さまざまなライン幅やスペース幅のラインアンドスペース構造を設計し、ナノ微細加工を行ったものの SEM 像から構造を評価したところ、設計通りの加工が行えていることが確認できた。これまで設計した構造からのズレが問題となっていたが、本研究によって作製条件の詳細な検討により、この問題を解決した。

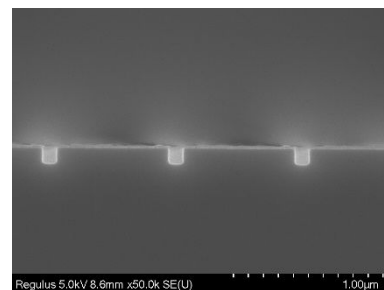


図 1 加工基板断面の SEM 像

(2) 作製した基板への試料薄膜の作製と膜厚の評価

触針段差計を用いて膜厚の計測を行うためには、作製した薄膜の一部を除去し、下地の基板を出す必要がある。いくつかの薄膜除去法を検討したところ、小さく切ったカプトンテープを剥がすことで下地を出す方法がきれいな段差の作製に有効であることが分かった。同じ薄膜試料の赤外吸収スペクトルと比較することで、膜厚と吸光度との関係を表わす検量線を得た。

(3) 多角入射分解分光測定装置の導入と立ち上げ

多角入射分解測定装置の立ち上げは、サーモフィッシャーサイエンティフィック社から FT-IR iS50 および MAIRS 測定ユニットを購入することで進めた。立ち上げ後に検出器の不具合と干渉縞の問題が生じた。新型コロナウイルス感染症の拡大により行動が制限される中、メーカーの技術者と協力しながら解決を試みた。MAIRS 法の立ち上げが完了したことの確認は、MAIRS 法による詳細な構造解析が報告されているペンタセン標準試料を用いて行った。当初計画より遅れが生じたものの、増強機構の解明に必要な MAIRS 測定が行える環境が構築できた。

(4) 微細加工基板上に作製した薄膜の MARIS 測定と増強度の検討

スピンコート法により作製したポリアクリル酸薄膜に対し MARIS 測定を行い、得られた赤外吸収スペクトルにおける ($C=0$) バンドのピーク強度に着目し解析を行った。ライン構造に平行な偏光で測定を行ったときの IP スペクトルのピーク形状や吸光度は、同条件で平坦基板上に作製した薄膜とよく一致するものであった(図 2)。これに対し、ライン構造に垂直な偏光で測定を行った場合には、ピーク形状はライン構造に平行な偏光の測定で得られたスペクトルや平坦基板の測定で得られたスペクトルとほぼ一致するものの、吸光度は高い値で観測された(図 2)。ライン構造に垂直な偏光で得られたスペクトルと平行な偏光で得られたスペクトルの差をとったところ、この差は膜厚の増加とともに増加していくものの、途中で横ばいとなることが分かった。このことは、赤外吸収の増強はナノ微細構造のスペース部分で生じており、膜厚の増加とともにこのスペースが埋めつくされ、増強効果が見られなくなることを意味しているものと考えられる。このことをもとにして増強度を見積もったところ、ライン幅 750 nm、スペース幅 100 nm のとき、約 3.5 倍の赤外吸収の増強が起きていることが明らかとなった。

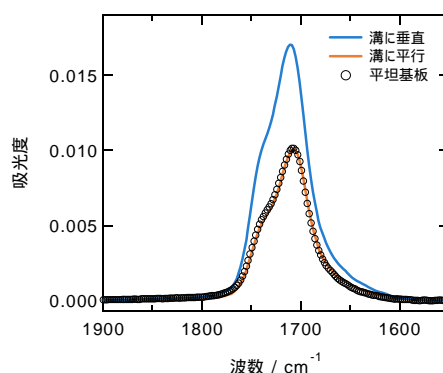


図 2 3 g/L の赤外吸収スペクトル

本研究では、これまで金属のナノ構造や荒れた金属表面で起こると考えられてきた SEIRA が、半導体のナノ微細構造でも起こることを実証することができた。このことはまさに、SEIRA には金属による共鳴増強機構だけでなく、非共鳴増強機構が寄与していることを示唆するものであると考えられる。今後はライン幅、スペース幅やスペース深さを変えたラインアンドスペース構造に対する測定や MAIRS 法による環境識別測定にも挑戦し、SEIRA における非共鳴機構の解明を目指す。

< 引用文献 >

[1] Toru Shimada, Hiroshi Nagashima, Yuta Kumagai, Yuta Ishigo, Masamichi Tsushima, Akihiko Ikari, Yushi Suzuki, What is the Key Structural Parameter for Infrared Absorption Enhancement, Journal of Physical Chemistry C, 120 巻, 2016, 534 - 541

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Toru Shimada, Kurumi Tochinaia, Takeshi Hasegawa	4. 巻 92
2. 論文標題 Determination of pH dependent structures of thymol blue revealed by cooperative analytical method of quantum chemistry and multivariate analysis of electronic absorption spectra	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1759-1766
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20190118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yuta Ishigo, Hiroshi Nakashima, Masamichi Tsushima, Toru Shimada, Yushi Suzuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Maximum Size Limit of Au Nano-particle Applicable for Surface Enhanced Infrared Absorption	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 No. 863
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-019-3140-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yushi Suzuki, Yuta Ishigo, Masamichi Tsushima, Hiroshi Nakashima, Toru Shimada	4. 巻 6
2. 論文標題 Simulation of Enhanced Infrared Absorption Spectra by Rigorous Coupled Wave Analysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 1050d7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/2059-1591/ab432e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 3件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 島田 透、棚内胡桃、長谷川 健
2. 発表標題 可視吸収分光法および量子化学計算を用いたチモールブルーの分子構造解析
3. 学会等名 平成31年度 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水戸部大地、島田 透、鈴木裕史
2. 発表標題 厳密結合波解析による表面増大赤外吸収における物理的表面第一層効果の検証
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田 透、棚内胡桃、長谷川 健
2. 発表標題 酸塩基指示薬チモールブルーの分子構造解析
3. 学会等名 2019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
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田 透、生田咲智、鈴木裕史、下赤卓史、長谷川 健
2. 発表標題 シリコンナノ溝構造における表面増強赤外吸収
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田 透、棚内胡桃、長谷川 健
2. 発表標題 量子化学計算を利用したチモールブルーの分子構造決定
3. 学会等名 日本理科教育学会 第58回東北支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田 透、生田咲智、鈴木裕史、下赤卓史、長谷川 健
2. 発表標題 シリコンのラインアンドスペース構造における表面増強赤外吸収
3. 学会等名 日本表面真空学会 東北北海道支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島田 透
2. 発表標題 チモールブルーとプロモチモールの色変化の比較
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toru Shimada
2. 発表標題 Surface-Enhanced Infrared Absorption in Periodic Nanostructures
3. 学会等名 Frontier of Surface Analysis by Advanced Vibrational Spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 生田咲智、鈴木裕史、島田 透
2. 発表標題 The thickness control of organic thin films for the evaluation of surface enhanced infrared absorption
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田 透、棚内胡桃、長谷川 健
2. 発表標題 水素イオン指数に応じたチモールブルー分子構造の決定
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島田 透
2. 発表標題 酸塩基指示薬プロモチモールブルーの色と分子構造
3. 学会等名 京都化学者クラブ(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島田 透
2. 発表標題 可視吸収分光の新展開 - ケモメトリックス法を用いたスペクトル解析 -
3. 学会等名 黒田・太田シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島田 透
2. 発表標題 プロモチモールブルー溶液に塩化ナトリウムを加えたときの色変化
3. 学会等名 平成30年度 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	長谷川 健 (Hasegawa Takeshi) (30258123)	京都大学・化学研究所・教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------