

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19360058

研究課題名（和文） 近接場光による電磁場勾配の創成とナノ粒子群の一括パターンニング

研究課題名（英文） Electromagnetic field pattern generated by near-field light for nanoparticle patterning

研究代表者

濱口 哲也（HAMAGUCHI TETSUYA）

東京大学・大学院工学系研究科・特任教授

研究者番号：90345083

研究成果の概要：

本研究を通して、以下に示す成果を得た。

- (1) プリズムの全反射面に感光材料を塗布し、近接場光が当たった領域に電磁場を生じさせる物性法によって、微細な電磁場勾配を形成できた。また、感光材料として金属薄膜を成膜しておくこと、そこに生じる表面共鳴プラズモンによって金属薄膜近傍に特定の流れ場が生じさせることに成功した。
- (2) 上記の近接場光による電磁場勾配によって、ガラス基板上に金のナノ粒子を配列させることに成功した。また、基板上が流体で満たされているとき、金属薄膜の近傍の流れを微細な粒子のソーティングにも応用できる可能性を示した。
- (3) プリズム表面上の近接場光の強さを変えるために、プリズム表面上に 800nm ピッチの小さな溝状の凹凸を付した透明基板を貼り付けた。この凹凸はロール型の金型を用いてナノインプリント法で転写した。
- (4) 近接場光顕微鏡のカンチレバー先端にナノワイヤ構造を付与してその 1 面に金をスパッタリングで成膜したときにプラズモン共鳴によって電場強度が大きくなることが分かった。実験を通して、空間に何も無い場合に比べて、ナノワイヤを付けると 1.5 倍程度、さらにプラズモン効果が加わると 3 倍程度大きくなることを示した。この結果は FDTD 法によるシミュレーション結果と一致し、設計どおりの値を実現できた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2008 年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：情報機器設計、創造設計、情報装置技術
 科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学
 キーワード：ナノ・マイクロ加工

1. 研究開始当初の背景

光学素子やLSIの配線パターンニングをはじめ微小なパターンを必要とする機能素子のほとんどは、マスク加工、縮小露光、エッチング、薄膜形成などの技術で製造されている。紫外光以下の波長を必要とするさらに微細なパターンニングには、電子ビームやX線が用いられ、これらは総称してリソグラフィ技術と呼ばれる。リソグラフィのプロセスは工程数が多いので手間とコストがかかること、またその多くのプロセスのすべてを成立させるためにプロセス条件の調整に多大な開発時間を要するという問題がある。従来のリソグラフィ技術を用いず、最終目的である物質を平面上にパターンニングする技術があれば、ブレイクスルーとして加工プロセス全体を変革する可能性がある。最終目的の物質とは、配線ならば銅やアルミニウムの金属やカーボンなど、フォトニック素子ならば金属以外にガラスやポリスチレンのような樹脂材料などを用いることができる。

リソグラフィ技術に代わる微小パターン形成技術として、数nm～数10nmの粒径を持つ超微細粒子（以下、ナノ粒子と呼ぶ）を用いた技術が注目されている。目的とするパターンにこれを配列できれば、上記のブレイクスルーになりうると考える。

近年は粒子の生成技術が向上して、ポリスチレン、シリカ、酸化チタン、金、銀、白金など、様々な材質のナノ粒子を、粒径を制御して生成することができるようになっている。また、その表面に抗原抗体反応、蛋白結合、発光、包薬などを付与して、粒子を機能化することも可能になった。しかし現在主流の利用法は、水中に分散させて有機化学反応に用いるか、材料強化などの目的で樹脂等に混入させるにとどまり、空間的に制御してパターンを作るには至っていない。

レーザーの光圧や屈折を利用してマイクロオーダーの粒子を動かすメカニズムはこれまでに解明されているが、マイクロオーダーの粒子では配線幅に対して大きすぎることで、可視光では回折限界が存在することにより、微細なパターンニングには使用できないという問題もある。

つまり、リソグラフィ技術は工程数が多くコスト・時間がかかることが問題で、粒子配列技術は可視光を用いる限り空間分解能が上がらないことが問題である。

そこで、本研究ではこれら2つの問題を同時に解決する技術として、近接場光によって可視光の波長以下のパターンにナノ粒子を配列させて、それを転写することで微小パタ

ーンを形成する方法を提案する。微細な粒子に働く光の力（光力）は、散乱力（光の散乱によって生じる力）と、吸収力（光の吸収によって生じる力）と、勾配力（光の明暗の勾配によって生じる力）の総和で記述できるが、粒子径が光の波長以下の領域では、勾配力が支配的になることが知られている。したがって、全反射面からの距離に応じて指数関数的に減衰する近接場光の作る電磁場の勾配は、ナノ粒子を全反射面に吸着させることができる。また、近接場光はレーリーの回折限界を超えて光を絞ることが可能で、光の波長以下の分解能で微細パターンを創り出すことができる。

すでに原理の確認実験を通して、全反射プリズムの両側からそれぞれレーザーを入射して全反射面で干渉させて、ナノ粒子を配列させることに成功している。本研究では目的とする微細パターンを、回折格子や偏光フィルタなどの光学素子を想定して、さらに微細なパターン形成を目指す。また、配列した粒子を別基板に転写する技術もあわせて開発する。単に配列させるだけでは基板材質に限られる、あるいは1つのパターンを作るのに必要な工程数が従来どおりに多くなるという問題がある。これに対して、配列させたパターンを別基板に転写することができれば、決まったパターンを早く安く多くに作ることができる。つまり、近接場光の電磁場勾配を「型」として、成形品を大量生産することに等しい。そこで本研究では、パターンを形成して、それを転写する一連のプロセスを開発する。

ナノ粒子を配列させる他の研究例として、光ピンセットで1個～数個ずつハンドリングする方法や、水中に分散させて、乾燥時の表面張力で細密充填構造に凝集させる方法が用いられているが、大面積（たとえば1mm角）に目的とするパターン（たとえば400nmピッチのラインアンドスペース）に集積させることができる点において、本研究の提案は他の研究例より明らかに優れる。

また、電磁場勾配でナノ粒子を配列させるにあたり、空間における電磁場の強度分布を測定する必要がある。測定結果と加工結果との相関から、粒子配列の支配的なメカニズム、主要な設計パラメータを明らかにするためである。また粒子配列技術を光学素子の製造技術に適用することを考えているため、微細パターンの持つ光学特性（偏光遮蔽性、回折性など）を評価する必要もある。しかし、光学素子表面の形状やその近傍の電磁場の偏光、強度分布を測定するデバイスは存在し

ない。ファイバースコープ顕微鏡を用いて、形状と電磁場強度は測定できるが、偏光を測定するのは困難である。したがって、上記の問題を解決する測定デバイスも求められている。

2. 研究の目的

前述の背景を踏まえ、本研究では以下の3つを目的とする。

(a)近接場光による電磁場勾配の創成：

まずガラス基板の全反射面に近接場光によって可視光の波長以下の微細なパターンの電磁場勾配を作る。研究方法の項で詳説する諸々の手法を検討して、既に原理確認実験で成功した1 μ mのパターンをさらに微細化する。また、ナノ粒子を吸着・配列させるのに最適な入射光の強度は、数値計算によって設計する。

(b)ナノ粒子配列・転写：

近接場光による電磁場勾配によって、ナノ粒子をガラス基板に吸着させ、さらに別基板へ転写する。配列に必要なナノ粒子の前処理や、転写に最適な電磁場強度・勾配などを、計算と実験の両方から検討し、一連のプロセスを確立する。

(c)電磁場測定用の近接場光学顕微鏡の開発：

ガラス基板上における電磁場強度・偏光の空間分布を表面形状と同時に計測できる近接場光学顕微鏡を開発する。予備実験を通して、AFM カンチレバーの先端に微細開口を開けることで、電磁場の強度・偏光を検出することができるがわかっている。従来のAFMを利用して、3次元的に走査して、分布を計測するシステムを構築する。また、ノイズ低減と高分解能化を両立させるために、微細開口の形状を最適化する。

3. 研究の方法

まず、(1)近接場光による電磁場勾配の創成、(2)ナノ粒子配列・転写のための条件検討、という手順を踏んでナノ粒子のパターニングを行い、それと並行して(3)電磁場勾配を測定するための近接場光学顕微鏡の開発を進める。上記の設計・条件検討において、適宜電磁場の数値計算を行う。

(a)近接場光による電磁場勾配の創成：

まずガラス基板の全反射面に近接場光によって可視光の波長以下の微細なパターンの電磁場勾配を作る。具体的には、全反射面からもれ出る近接場光で電磁場勾配を作る。予備実験において可視光の干渉縞を全反射面に入射して、全反射面に近接場光のパターンを作っていたため、本研究ではさらなる微細化を目指して、全反射プリズムの反射面上にあらかじめ微細な凹凸を電子線描画で形

成しておいて、その上にガラス基板を置き、凸部分を通過してきた伝播光が近接場光を作る形状法、全反射面に感光材料を塗布しておき、近接場光が当たったところに静電気の電磁場を生じさせる物性法などを検討する。各手法によって作られた電磁場勾配は、(c)で開発した近接場光学顕微鏡で測定して評価する。

(b)ナノ粒子配列・転写：

近接場光による電磁場勾配によって、ナノ粒子をガラス基板に配列・吸着させ、さらに別基板へ転写するプロセスを確立する。配列させるナノ粒子は、まずは液中に分散させた状態で吸着させる。粒子を凝集させないように分散剤・界面活性剤等の混入や、最適な温度・pH 調整等の条件を検討する。ナノ粒子の材質による配列の傾向の違いから、配列のための電磁場設計指針をとって体系化する。

配列した粒子を別基板に転写させるには、別基板をあらかじめ帯電させておき、両基板を数100nm程度まで近接させることで実現可能と考える。帯電による基板表面の電磁場勾配、転写時の基板間距離などをあらかじめ数値計算によって見積もり、最適値を実験によって実証する。

(c)電磁場測定用の近接場光学顕微鏡の開発：

ガラス基板上における電磁場強度・偏光の空間分布を表面形状と同時に計測できる近接場光学顕微鏡を開発する。申請者はこれまでに、AFMのカンチレバーに図6のような微小な開口を開けることで、物体の表面形状と近傍電磁場の偏光・強度分布を測定することに成功している。カンチレバーの開口形状を変えることで偏光測定が可能になることにも成功している(図7)。現状の問題点は空間分解能が低いこととノイズが大きいことであり、これを解決するために微小開口の形状を最適化する。形状の決定は、まず最初に開口周辺の電磁場解析を行って上記の要求を満たすように形状を設計し、それを実際に加工して評価し、結果を設計にフィードバックする。これを繰り返して最適形状に近づける。カンチレバー先端の微小開口の加工には現有の集束イオンビーム装置を用いる。また、空間を3次元的にスキャンするために走査形プローブ顕微鏡を新たに購入し、微小開口カンチレバーを統合してシステムを構築する。

構築した近接場光学顕微鏡の評価は、既知の電磁場勾配・偏光分布を測定することで行う。またこの近接場光学顕微鏡は、(a)の近接場光による電磁場勾配の測定に用いる。

さらに、(a)電磁場創成、(b)ナノ粒子配列・転写を統合したナノ粒子の一括パターンニ

グ技術を、一連のプロセスとして評価する。本研究では偏光フィルタ・回折格子などの光学素子をターゲットに想定しており、上記プロセスによる試作を行う。試作した光学素子の出力を(c)近接場光学顕微鏡で測定し、ナノ粒子パターニングの微視的な構造や、加工誤差、計算誤差の影響等を評価して、ナノ粒子による微細構造設計のための知見を集約する。

4. 研究成果

まずはじめに、近接場光による電磁場勾配の創成、およびナノ粒子配列・転写のために、金属ナノ粒子のパターニング方法として、Si基板に塗布したシランカップリング剤の層をパターニングし、Auコロイド溶液に浸す方法を新たに開発した。この方法によって50nm四方のパッドを用いて、20nmのAu粒子を0個から4個の精度で位置制御することができた。それと並行して、電磁場勾配を測定するためにプラズモン導波路形プローブを用いたSNOMを開発し、作製したプローブの有効性を示した。また、上記の設計・条件検討において、FDTD法を用いて電磁場の数値計算を行った。

次に上記の手法を用いて、(1)近接場光による電磁場勾配の創成、(2)ナノ粒子配列・転写の実験による実証、それと並行して(3)ナノインプリントによる近接場光パターニング表面の創出、(4)電磁場勾配を測定するための近接場光学顕微鏡の開発を行った。その結果、以下に示す成果を得た。

(1)プリズムの全反射面に感光材料を塗布しておき、近接場光が当たったところに電磁場を生じさせる物性法によって、微細な電磁場勾配を形成した。また、感光材料として金属薄膜を成膜しておく、そこに生じる表面共鳴プラズモンによって金属薄膜近傍に特定の流れ場が生じさせることに成功した。

(2)上記の近接場光による電磁場勾配によって、ガラス基板上に金のナノ粒子を配列させることに成功した。また、基板上が流体で満たされているとき、金属薄膜の近傍の流れを微細な粒子のソーティングにも応用できる可能性を示した。

(3)プリズム表面上の近接場光の強さを変えるために、プリズム表面上に800nmピッチの小さな溝状の凹凸を付した透明基板を貼り付けた。この凹凸はロール型の金型を用いてナノインプリント法で転写した。

(4)近接場光学顕微鏡のカンチレバー先端にナノワイヤ構造を付与してその1面に金をスパ

ッターリングで成膜したときにプラズモン共鳴によって電場強度が大きくなることが分かった。実際にオリンパス製の原子間力顕微鏡のプローブを利用して、窒化珪素の表面に、アルミニウム(150nm厚)と金(50nm厚)をスパッターリングし、次にピラミッド状の先端をガラス製の回折格子上に滑らせて1辺200nmの開口を加工した。その後で長さ150nm、直径50nmのEBDナノワイヤを、開口の片端から伸ばし、その内側の1面に金(10nm厚)をスパッターリングした。このときの電場強度は、実験から、空間に何も無い場合に比べて、ナノワイヤを付けると1.5倍程度、さらにプラズモン効果加わると3倍程度大きくなることが分かった。この結果はFDTD法によるシミュレーション結果と一致し、設計どおりの値を実現できた。

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3件)

H. Suzuki, K. Nagato, S. Sugimoto, K. Tsuchiya, T. Hamaguchi, M. Nakao, Iterative imprint for multilayered nanostructures by feeding, vacuum forming, and bonding of sheets, J. Vac. Sci. Technol B, Vol. 26, 1753-1756, 2008, 査読有

Yuuki Sugiue, Hiroshi Morii, Keisuke Nagato, Kensuke Tsuchiya, Tetsuya Hamaguchi, and Masayuki Nakao, PHOTOCATALYTIC NANO-IMPRESSING USING DIRECT NEAR-FIELD OXIDATION, Proc. ASPE Annual meeting 2007, Vol. 42, 299-302, 2007, 査読無

Shuntaro Sugimoto, Hiroshi Morii, Keisuke Nagato, Kensuke Tsuchiya, Tetsuya Hamaguchi and Masayuki Nakao, PLASMON RESONANCE ENHANCED SCANNING NEAR-FIELD OPTICAL MICROSCOPE PROBES FOR SINGLE FLUORESCENT MOLECULE OBSERVATIONS, Proc. ASPE Annual meeting 2007, Vol. 42, 97-100, 2007, 査読無

[学会発表](計1件)

布川 亨、近接場光を用いたナノ・マイクロソーターに関する研究、精密工学会 2008年春季大会、2008/3/17、東京

6 . 研究組織

(1)研究代表者

濱口 哲也 (HAMAGUCHI TETSUYA)
東京大学・大学院工学系研究科・特任教授
研究者番号：90345083

(2)研究分担者

中尾 政之 (NAKAO MASAYUKI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：90242007

土屋 健介 (TSUCHIYA KENSUKE)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号：80345173

(3)連携研究者

なし