

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月29日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710087

研究課題名（和文） 粒子間隔を制御可能なナノ粒子配列技術

研究課題名（英文） Nanogap-controllable Arrangement of nanoparticles

研究代表者

菅野 公二（SUGANO KOJI）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20372568

研究成果の概要（和文）：ナノメータスケールの溝パターンをテンプレートとした Template-Assisted Self-Assembly 手法によって、粒子二量体構造の粒子間隔を 10nm から 60nm まで 10nm 毎に高精度に制御できる技術を構築した。ナノスケール溝へのセルフアセンブルの際に問題となる粒子間反発力を電解質添加によって抑制し、90%程度の高収率で粒子間隔が制御された粒子二量体構造を作製することに成功した。

研究成果の概要（英文）：I developed the highly-precise arrangement technique of nanoparticles, which can control the nanoscale gap between two particles from 10 to 60 nm, by Template-Assisted Self-Assembly using the nanoscale template trenches. In this study, by solving the problem of electrostatic repulsive force between particles by the addition of electrolyte, I achieved high assembly yield of around 90 % for the gap-controllable nanoparticles dimer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ構造科学

キーワード：クラスター・微粒子，プラズモン共鳴

1. 研究開始当初の背景

金や銀のナノスケール構造は局在プラズモン共鳴を発現するため、表面増強ラマン分光（SERS：Surface Enhanced Raman Spectroscopy）による化学分析に期待されている。近年では、金・銀ナノ構造を用いたプラズモン光導波路や負の屈折率を有するメタマテリアル等の様々なナノフォトニクスデバイスが提案されている。

局在プラズモン共鳴は、入射光の光電場振動とそれによる金属ナノ粒子内自由電子の

集団的振動が共鳴することで、ナノ構造周りに光が局在し、巨大な光電場が生じる現象である。この特性は金や銀等の材料およびナノ構造のサイズ・形状に強く依存する。さらに、複数のナノ構造が近接して並んでいる場合、ナノ構造間の電磁場相互作用によって局在プラズモン共鳴特性は大きく変化する(4)。上述のナノデバイスはこのナノ構造間相互作用を利用している。SERSでは数十nm程度の二つのナノ構造が近接した構造を用いることで高感度な化学分析を可能とする。この

配列と平行な方向に偏光された入射光を用いることで近接した部分の光電場強度はおおよそ 104 倍程度に増強される。この巨大な電場増強によって、微弱なラマン散乱光を増強することができる。また、プラズモン光導波路や負の屈折率を有するメタマテリアルの例においては、ナノ構造の間隔を制御し、プラズモン共鳴を相互作用させることでデバイスとして機能する。そのため、間隔を高精度に制御してナノ構造配列を作製することがデバイスの特性を制御するために重要となる。

上記のようなナノ構造を作製するためには主に電子ビームリソグラフィとリフトオフを用いたプロセスが用いられる。しかし、電子ビームリソグラフィを用いたプロセスはプロセス時間・コストに問題を有する。一方で、ナノ粒子を用いたセルフアSEMBルは、上記の問題を解決する有用な手段として期待されている。ナノ粒子のセルフアSEMBル手法の中には溶液中でのナノ粒子間相互作用を制御することで稠密に配列された構造等、ある“模様”を容易に作製することができるが、ある目的に適した任意の構造を有する配列を作製することができない。

上記の問題を解決するため、我々はこれまでに、ナノスケールのトレンチ構造にナノ粒子を捕捉し、自由度の高いナノ粒子配列を実現する Template-Assisted Self-Assembly (TASA) とこれによって作製したナノ粒子配列の別基板への転写の二つを組み合わせたナノ構造作製技術を開発してきた。TASA に用いるナノトレンチ構造は電子ビームリソグラフィを用いるがこの基板は繰り返し使用可能であり、低コストなプロセスが可能となる。しかし、上述のようなデバイス構造にとって最も重要な要素であるナノ粒子間隔の制御は未だ実現されていなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ナノスケールトレンチ構造を用いた TASA において円形パターンのトレンチの間隔を変化させることでナノ粒子間隔を制御する手法の確立を目的とする。

3. 研究の方法

(1) アSEMBル方法

本研究で用いる TASA 法の概要を図 1 に示す。TASA ではまず、ナノトレンチ構造を有するテンプレート基板とガラス基板の間にコロイド溶液を充填する。両基板は表面が親水性であるため、メニスカスが形成される。ナノ粒子は毛細管力によってメニスカスの端に集められ、気液界面において粒子に働く界面張力によって基板に押し付けられる。コロイド溶液が乾燥する過程において、メニスカスが後退しナノトレンチ構造を通過する際

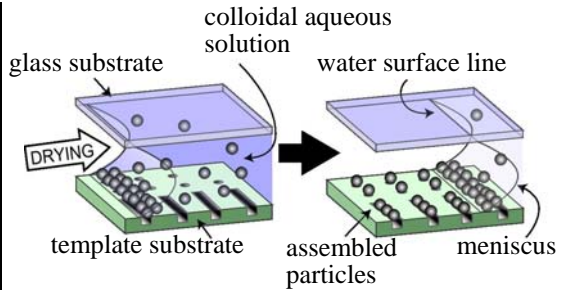


図 1 ナノ粒子基板上配列作製のための Template-Assisted Self-Assembly (TASA) 方法

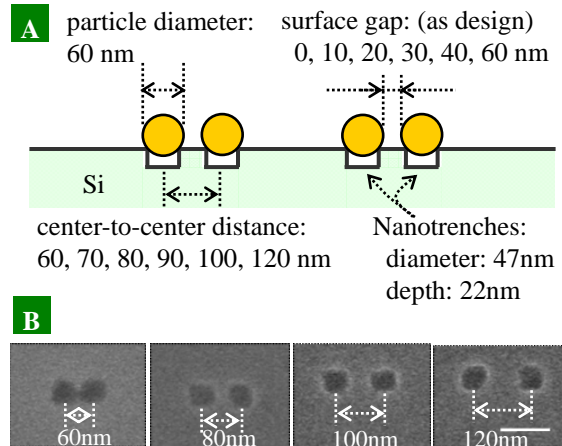


図 2 ナノトレンチテンプレート. A) トレンチ断面図の概要. B) SEM 画像. スケールバーは 100nm.

に界面張力によって粒子がトレンチに捕捉される。本実験では、平均直径 60 nm の金ナノ粒子コロイド溶液を用いた。測定ゼータ電位は -45.1 mV であった。これは表面が負に帯電していることを示しており、この負電荷による静電反発力によって液中で良く分散している。コロイド粒子の濃度は $25.4 \mu\text{M}$ に調整した。

(2) テンプレート基板

テンプレート基板はシリコン (Si) 基板から作製される。ナノトレンチ構造は電子ビームリソグラフィと Si ドライエッチングによって作製される。本実験では、図 2 に示すように円形のトレンチ 2 つが中心間距離を変えてナノトレンチペアを形成しており、このペアがアレイ状に配置されている。中心間距離の設計値は 60, 70, 80, 90, 100, 120, 300 nm とした。トレンチ中止間距離の設計値は設計値が 80, 100, 120 nm の場合、それぞれ 79, 100, 121 nm であり、トレンチの直径と深さの測定値平均はそれぞれ 47 nm, 22 nm であった。

4. 研究成果

(1) アSEMBル収率

図 3 にアSEMBル収率の実験結果を示す。この結果は、トレンチ中心間距離を 60, 80,

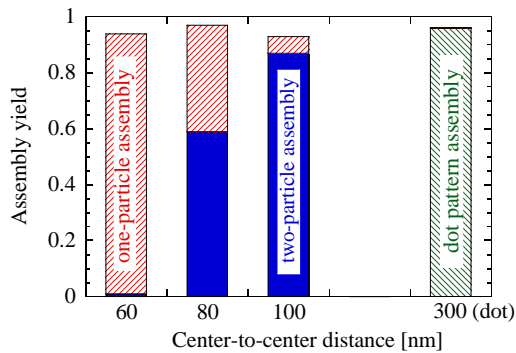


図3 粒子1つまたは2つがナノトレンチペアにアセンブルされた収率

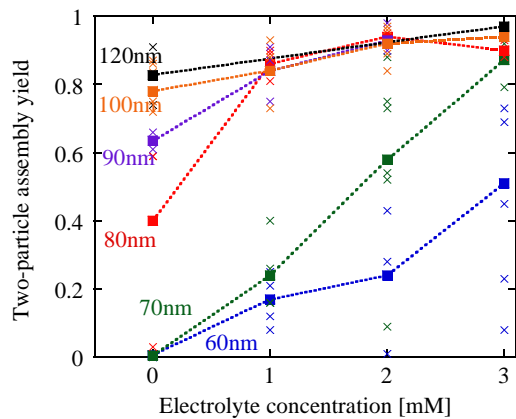


図4 トレンチ中心間距離と電解質濃度による2粒子アセンブル収率

100, 300 nm としたときに、円形トレンチペアに1つのみ粒子のみがアセンブルされた収率と2つの粒子がアセンブルされた収率(2粒子アセンブル収率)を表している。すべての条件において、少なくとも1粒子がアセンブルされた収率はトレンチ中心間距離に関わらず、95%を超えた。しかしながら、完全な2粒子アセンブル収率はトレンチ中心間距離が減少するに従い大幅に減少した。これは溶液中で粒子表面が負に帯電していることによる粒子間の静電反発力が原因だと考えられる。

(2) 電解質添加によるアセンブル収率

ここで、添加した電解質の濃度を0, 1, 2, 3, 4 mM とし、アセンブル実験を行った。電解質濃度4 mMではバルク状態で凝集が発生しなかったが、メニスカスの端に粒子が集まった際に高濃度となり、またポテンシャル障壁が小さいため、粒子凝集が見られた。電解質濃度0~3 mMでの結果を図4に示す。

図4によると、電解質濃度が上がるにつれて2粒子アセンブル収率は増加した。電解質濃度0 mMでは、トレンチ中心間距離に60, 70 nmにおいて2粒子アセンブル収率がほぼ0であったが、中心間距離が長くなるにつれて収

率が上昇した。電解質濃度1 mMでは80~120 nmのすべての中心間距離において2粒子アセンブル収率が0.8を超え、高い収率を示した。その後、電解質濃度を上げるとわずかに上昇した。電解質濃度3 mMでは、70~120 nmの中心間距離において0.87以上の高い収率を示した。中心間距離70 nmでは2粒子アセンブル収率が電解質濃度上昇とともにほぼ線形に増加した。

図5にトレンチ中心間距離60, 70, 80, 90 nmのテンプレートに電解質濃度3 mMでアセンブルしたサンプルのSEM写真を示す。粒子

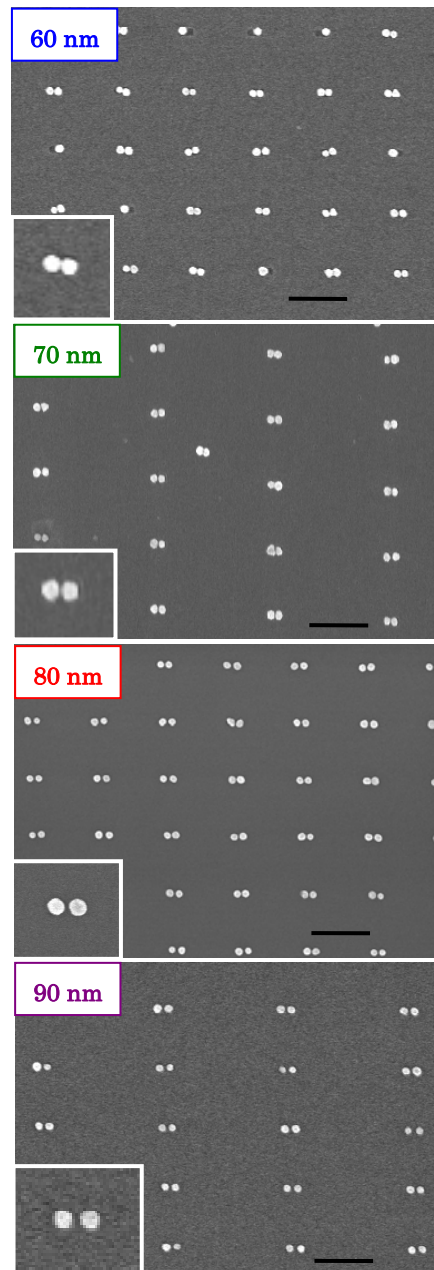


図5 アセンブルされた粒子のSEM画像(トレンチ中心間距離60, 70, 80, 90 nm, 電解質濃度3 mM). スケールバーは500 nmを示す。

ペア構造がアレイ状に形成できていることがわかる。SEM 写真からトレンチ径，トレンチ中心間距離，アセンブル粒子中心間距離，アセンブル粒子表面間隔を測定した結果を表1に示す。粒子中心間距離は設計値80, 100, 120 nm において，それぞれ75, 99, 119 nm となった。また，表面間隔は設計値20, 40, 60 nm において，それぞれ13, 36, 56 nm となった。これらの結果より，本研究の手法によって，高精度な位置決めおよび粒子中心間距離の制御が可能であることを実証した。

(3)まとめと今後の展望

ナノ粒子のセルフアセンブルを用いた基板上配列技術において，これまでに国内外で実現できていなかったナノ粒子間隔の制御を可能とした。今後，作製したナノ粒子配列の光学的特性およびSERS特性を明らかにし，化学センサへの応用を行う。

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)

- ① Koji Sugano, Takashi Ozaki, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Fabrication of gold nanoparticle pattern using combination of self-assembly and 2-step transfer, Sensors and Materials, 査読有, 23 巻, 2011, 263-275.

[学会発表] (計10件)

- ① K. Sugano, et al., Fabrication of nanogap electrodes by gold nanorod growth on substrate, The 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, March 5-8 2012, Kyoto
- ② 菅野公二, 他, ナノトレンチテンプレートを用いたナノギャップ制御可能なナノ粒子セルフアセンブリ, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2011年9月27日, 東京.
- ③ 菅野公二, 他, ナノギャップ電極の作製に向けた金ナノロッドの基板上成長, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 日本化学会, 2011年9月7日, 京都.
- ④ 菅野公二, 高感度化学センサに向けたナノ粒子配列技術, 化学工学会粒子・流体プロセス部会粉体プロセス分科会粉体工学会先端微粒子ハンドリング講演会, 2011年9月7日, 京都.
- ⑤ 菅野公二, MEMS技術を用いた金属ナノ粒子の合成と基板上への配列技術, 第98回溶接学会マイクロ接合研究会, 2011年9月2日, 京都.
- ⑥ 菅野公二, 他, 高速脈動混合マイクロ流

体デバイスを用いた金ナノ粒子の合成, 平成23年度電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会, 2011年7月1日, 東京.

- ⑦ 菅野公二, 他, ナノトレンチを用いた高精度・高収率金ナノ粒子セルフアセンブル, 平成23年度電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会, 2011年7月1日, 東京.
- ⑧ K. Sugano, et al., High-speed pulsed mixing with high-frequency switching of micropump driving and its application to nanoparticle synthesis, The 16th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems, June 5-9, 2011, Beijing, China.
- ⑨ K. Sugano, et al., Nanogap controllable self-assembly of gold nanoparticles using nanotrench template, The 16th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems, June 5-9, 2011, Beijing, China.
- ⑩ K. Sugano, et al., High-speed Pulsed Mixing with High-frequency Switching of Pumping from Three Inlet Microchannels, The 6th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Feb. 20-23 2011, Kaohsiung, Taiwan.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://www.nms.me.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野公二 (SUGANO KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20372568

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし