

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 12 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390032

研究課題名(和文)電子線誘起蒸着を用いたナノ粒子の選択的固定によるプラズモニック回路の作製

研究課題名(英文) Fabrication of plasmonic circuits by the selective immobilization of nanoparticles using a focused electron beam-induced deposition technique

研究代表者

下条 雅幸 (SHIMOJO, Masayuki)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：00242313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：表面プラズモン共鳴を利用して光回路や導波路を作製できることが理論的に予測されている。それを実現する手段として、金などのナノ粒子を意図的に配列する方法がある。しかし、ナノ粒子を意図的な場所に並べることは容易ではない。そこで、基板上に粒子を意図的に配置する手法の開発を目的として本研究を行った。本手法は、基板上に金ナノ粒子を2次元的に配置し、必要な粒子を基板に固定し、不要な粒子を除去するという3段階で構成されている。この各段階について条件の検討を行い、ナノ粒子配列方法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Plasmonic circuits and waveguides are theoretically predicted and attracting much attention. To realize them, it is necessary to arrange gold nanoparticles intentionally on a substrate. However, placing nanoparticles at intended positions is a challenging issue. In this research, we propose a three-step technique, i.e., (i) gold nanoparticles are arranged two-dimensionally on a substrate, (ii) particular nanoparticles are immobilized on the substrate, and then (iii) the unfixed nanoparticles are removed. The experimental conditions at each step are investigated.

研究分野：工学

キーワード：ナノ粒子 配列 プラズモン 電子線

1. 研究開始当初の背景

金(Au)や銀(Ag)のナノ粒子やナノロッドにおいて顕著になる表面プラズモン共鳴 (Surface plasmon resonance, SPR) が注目されている。一般に光に対してレンズを用いた場合、アッペの式で表わされる回折限界があり、光の波長程度までしか集束できない。しかし、この SPR では、この回折限界以下の領域に光のエネルギーを閉じ込め、これを利用することで、ナノフォトニック素子や回路を作製できる可能性がある。この SPR は、利用する Au や Ag のサイズや形状、粒子間距離に非常に敏感である。リソグラフィを利用して SPR を起こさせる構造を作製した研究もあるが、リソグラフィでは、作製されたナノ構造の表面の平滑さが十分ではなく、波の散乱による減衰が大きくなってしまいう問題点がある。よって SPR の研究は、溶液プロセスで作製したナノ粒子やナノロッドなどを含むコロイドを利用する方法が主流となっている。しかし、コロイド溶液を基板上に滴下する方法では、一般にナノ粒子やナノロッドの配置がランダムになってしまい、回路を作製することは困難である。粒子を所望の配置にできれば、プラズモン導波路やナノフォトニック回路等を作製することができると考えられ、ナノ粒子やナノロッドを目的の位置に固定できる手法が望まれる。

2. 研究の目的

表面プラズモン共鳴を利用したナノスケールの光回路や導波路に関する研究が注目されている。これらに関する従来の研究では、Au または Ag ナノ粒子を用いたものが多い。このようなナノ粒子はコロイド溶液として供給されている。しかし、基板上にナノ粒子を含むコロイド溶液を滴下・分散させた場合、一般に粒子はランダムな配置になってしまい、光の導波路などの特定の回路を作ることは困難である。本研究では、電子線を利用して、ランダムな配置ではなく、意図的に機能的な配列のナノ粒子構造体を作製し、光導波路や光トランジスタなどのプラズモニック回路の開発を目指すものである。

まず Au ナノ粒子を基板上に 2 次元的に配置する。次に、SPR 回路作製に必要な粒子に対して、電子線誘起蒸着法により炭素をごく薄く蒸着することで、その粒子を基板上に固定する。その後、基板を超音波洗浄することで不要なコロイド粒子を除去する。場合によってはこの操作を繰り返す。これにより、所望の粒子のみを残した形状を作製することができると考えられる。

3. 研究の方法

本手法では、基板上へナノ粒子を 2 次元的に配置 (第 1 段階)、必要とする粒子の電子

線による固定 (第 2 段階)、不要な粒子の除去 (第 3 段階) の 3 つの段階がある。それぞれ各段階において問題点があるため、それらについて系統的に検討した。

4. 研究成果

① 第 1 段階における粒子配置方法の検討

金ナノ粒子や基板に対して化学的な修飾を施すことにより、より理想的な 2 次元配置を目指した。本研究では 2 通りの方法を試みた。

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いて、エポキシ基が露出し自己組織化した反応性単分子膜を基板表面に作製した。次に、アミノエタンチオールを用いて、アミノ基が露出した反応性単分子膜を Au ナノ粒子表面に作製した。これらのエポキシ基とアミノ基がアミノ-エポキシ架橋反応によって結合することで Au 粒子が基板上に配置された。図 1 に、このアミノ-エポキシ法により Si 基板上に配置した Au ナノ粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。

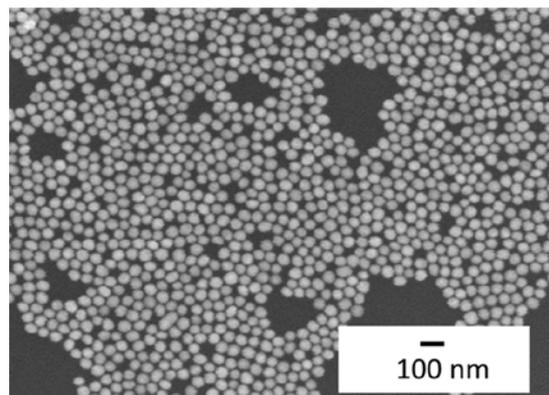


図 1 アミノ-エポキシ法により配置した Au 粒子

部分的に密に配置できているが、粒子がない部分も存在していた。また、低倍で観察すると、粒子が密になっている領域が島状に分布していた。

図 2 にアミノウンデカンチオールを用いて Au 基板上に配置した Au 粒子の SEM 像を示す。Au 基板上に、アミノウンデカンチオールのメルカプト基が結合したものを作製し、そこへ Au コロイド溶液を加えることで、アミノ基と Au 粒子が結合する。

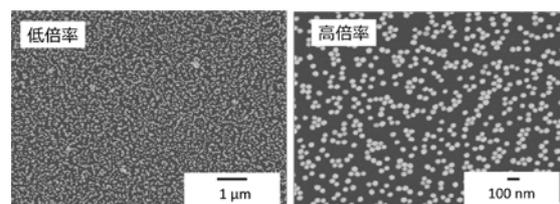


図 2 アミノウンデカンチオールを用いて配置した Au 粒子

この場合は最密配置にはなっていないが、大きな空白領域もなく、比較的均一に配置できていた。これら2通りの方法はどちらも長所と短所があるため、さらなる検討が必要である。また、これらはそれぞれ特徴があるため、用途によって使い分けることも考えられる。

②第2段階における固定メカニズムの検討

第2段階における粒子の固定メカニズムについて検討した。

粒子に電子線を照射することで基板に固定した。その基板を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。その結果を図3に示す。また、ラマン分光分析により計測した結果を図4に示す。

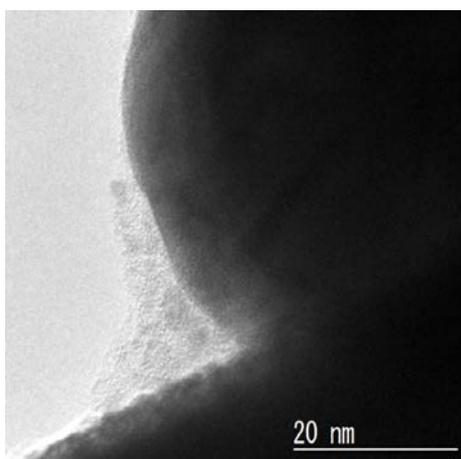


図3 粒子周囲のTEM像

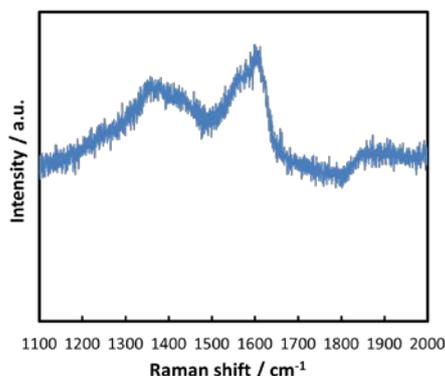


図4 電子線照射した基板のラマン分光分析

ラマン分光の結果より、電子線を照射した基板にはアモルファスの炭素が存在することが明らかとなった。またTEM像から、粒子と基板の隙間や粒子上にアモルファスの物質が存在していることが分かった。これにより、粒子周囲に存在していた有機物が電子線により分解され、アモルファスの炭素として堆積することで粒子が固定されると考えられた。

③パターンニング結果

アミノ-エポキシ法により Au 粒子を配置した基板に、電子線を直線状に走査し、その後洗浄した試料のSEM像を図5に示す。

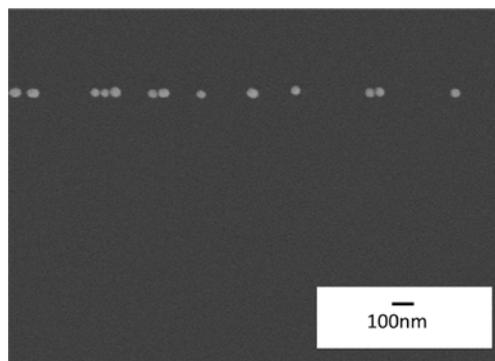


図5 直線状に並んだ Au ナノ粒子

このように、直線状に粒子が残り、他の粒子は除去されたことがわかる。

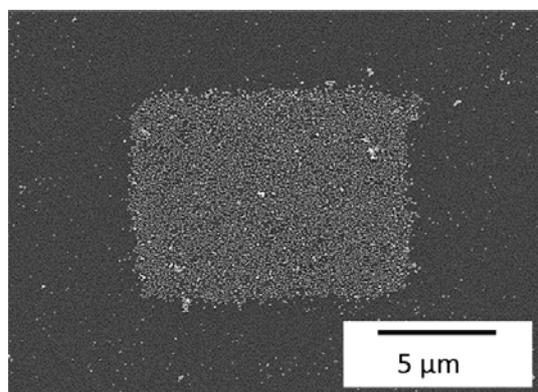


図6 アミノウンデカンチオールを用いて配置した Au 粒子を四角形状に固定した例

図6にアミノウンデカンチオールを用いて配置した Au 粒子を四角形状に固定した例を示す。電子線はプログラムにより自在なパターンで照射できるため、直線だけでなく、四角形など様々な形状に固定することができる。

このように粒子の2次元的配置、電子線照射による固定、不要粒子の除去の3段階を経ることで、Au粒子の所望の場所への配置を達成することができた。

しかし、図5において、粒子の間隔にばらつきがある。これは第1段階をアミノ-エポキシ法で行ったときに、粒子の存在しない領域があったためと考えられ、第1段階の方法に改善の余地がある。また、図6においては、電子線を照射した四角形の外側でも残っている粒子がある。また、粒子が固定された領域は、実際に照射した面積よりも大きくなってしまっている。よって第3段階における不要粒子の除去方法や第2段階で固定範囲を決める条件は改善・検討の余地がある。今後は、これらの問題点についてさらに検討する予定である。

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 5 件)

①T. Noriki, S. Abe, K. Kajikawa and M. Shimojo; Patterning technique for gold nanoparticles on substrates using a focused electron beam; Beilstein J. Nanotechnol., 6, (2015), 1010-1015、査読有. DOI:10.3762/bjnano.6.104

②Y. Ebihara, R. Ota, T. Noriki, M. Shimojo and K. Kajikawa; Biometamaterials – Black ultrathin gold film fabricated on lotus leaf; Sci. Rep., 5, (2015), 15992、査読有. DOI: 10.1038/srep15992

③Y. Yonenaga, R. Fujimura, M. Shimojo, A. Kubono and K. Kajikawa; Random laser of dye-injected holey photonic-crystal fiber; Phys. Rev. A, 92, (2015), 013824、査読有. DOI: 10.1103/PhysRevA.92.013824

④K. Makise, K. Mitsuishi, M. Shimojo and B. Shinozaki; Microstructural analysis and transport properties of MoO and MoC nanostructures prepared by focused electron beam-induced deposition; Sci. Rep., 4, (2014), 5740、査読有. DOI: 10.1038/srep05740

⑤R. Fujimura, R. Zhang, Y. Kitamoto, M. Shimojo and K. Kajikawa; Modeling of semi-shell nanostructures formed by metal deposition on dielectric nanospheres and numerical evaluation of plasmonic properties; Jpn. J. Appl. Phys., 53, (2014), 035201、査読有. <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.035201>

[学会発表] (計 10 件)

① M. Shimojo; Fabrication of nano-structures using focused electron beams; 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2015), 26-31 March 2015, Nagoya, Japan. (招待講演)

②R. Hamada, M. Tanaka, K. Iakoubovskii and M. Shimojo; Effects of water vapor on the structure and composition of the deposits produced by electron beam induced deposition; 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and

Nanomaterials (ISPlasma 2015), 26-31 March 2015, Nagoya, Japan.

③乗木貴宏、梶川浩太郎、下条雅幸; Au ナノ粒子の配置と電子線照射によるパターンニング法; 日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)大会、(2015)、福岡、2015.9.16-18.

④乗木 貴宏、梶川浩太郎、下条 雅幸; 電子線照射を用いた Au ナノ粒子のパターンニング法; 日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会、(2015)、京都、2015.5.13-15.

⑤乗木貴宏、下条雅幸; 単分子膜を作製した Au ナノ粒子への電子線照射の影響; 日本金属学会 2015 年春期(第 156 回)講演大会、(2015)、東京、2015.3.18-20.

⑥T. Noriki and M. Shimojo; A patterning technique for gold nanoparticles on silicon substrates using focused electron beams; 5th Workshop on Focused Electron Beam Induced Processing (FEBIP 2014), 22-24 July 2014, Frankfurt, Germany.

⑦乗木貴宏、下条雅幸; 反応性単分子膜を用いた Au ナノ粒子配列法における粒径の影響; 日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会、(2014)、名古屋、2014.9.24-26.

⑧乗木貴宏、阿部翔吾、下条雅幸; Au ナノ粒子の二次元配列と電子線照射による粒子の固定; 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会、(2014)、千葉、2014.5.11-13.

⑨乗木貴宏、阿部翔吾、下条雅幸; Au ナノ粒子の配列制御および固定; 日本金属学会 2014 年春期(第 154 回)講演大会、(2014)、東京、2014.3.21-23.

⑩阿部翔吾、下条雅幸; 電子線照射による金ナノ粒子の固定; 日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会、(2013)、金沢、2013.9.17-19.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下条雅幸 (SHIMOJO, Masayuki)
芝浦工業大学・工学部・教授
研究者番号: 00242313

(2) 連携研究者

梶川浩太郎 (KAJIKAWA, Kotaro)
東京工業大学・総合理工学研究科・教授
研究者番号: 10214305