

論文の内容の要旨

論文題目 金薄膜への電子線照射によるナノ粒子形成に関する研究

氏名 小島 靖彦

金属ナノ粒子はその特異的な性質から注目を集め、各分野への応用が広がってきた。たとえば、磁気記録分野においては、媒体に磁性粒子を2次元に配列させ、粒子1つを1ビットとして記録するパターンドメディアの研究が、プラズモニクス分野においては局在表面プラズモンを利用したセンサ、導波路などの研究が行われている。また、金属ナノ粒子などの微細構造物は、カーボンナノチューブを成長させるための触媒としても利用されている。今後、これら技術が実用化されていくためには、デバイス上に配列された金属ナノ粒子を形成するための、生産に対応した加工技術が必要となってくる。

金属ナノ粒子を基板上に形成する加工技術の1つとして、**Dewetting**現象を利用した加工方法が考えられている。**Dewetting**現象とは、エネルギー的に不安定な液体薄膜が安定化するプロセスである。一般的には、液体薄膜が割れてホール（基板が露出した領域）が形成され、それらが広がることにより液体薄膜の凝集が起これ、最終的に液滴が形成される。この現象は、均一な薄膜が必要とされるコーティング膜や潤滑膜においては望ましくはないが、この現象を利用してナノメートルサイズの液滴（ナノ粒子）を自発的に形成・配列することが可能となる。

本研究では、酸化膜を有するシリコン基板上もしくは合成石英基板上に成膜した金薄膜を、集束電子線を照射することによって熔融し、粒径と粒子間隔に関して規則性のある無数の金ナノ粒子を有する機能化表面を、**Dewetting**現象を利用して自発的に形成させる新しい技術を開発した。これに、電子線の走査およびステージ移動を組み合わせることで、粒径と粒子間隔に関してナノスケールの精度を保ちつつ、数十ミリメートル角の広い面積に至るまで金ナノ粒子を有する機能化表面を短時間で創る技術を開発・実証した。

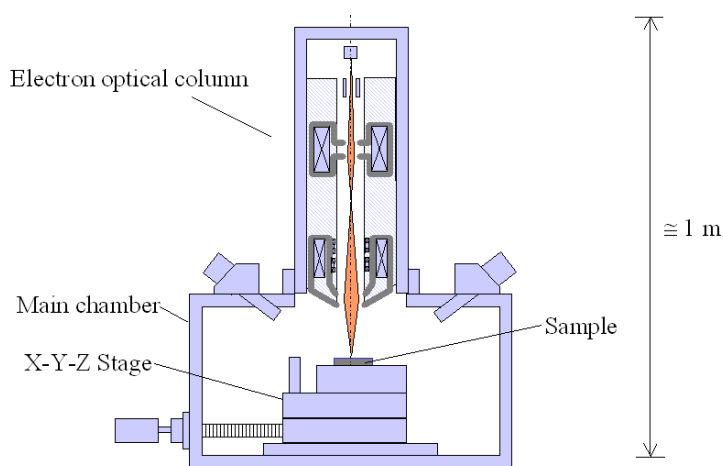


図1 電子線ナノ粒子形成装置。

研究ではまず、モンテカルロ法による熱源シミュレーションおよび差分法による熱伝導シミュレーションを行い、金薄膜からの金ナノ粒子形成に最適な電子線照射条件を明らかにした。この結果を参考に平滑な SiO_2/Si 基板上的のナノ粒子形成における実験条件を定めた。

次に、金ナノ粒子形成用の装置“電子線ナノ粒子形成装置”の開発を行った。図 1 に開発した装置の概観図を示す。本装置により、局所的な領域から大面積にわたっての金ナノ粒子形成が可能となった。

続いて、熱伝導シミュレーションの結果を参考に、平滑な SiO_2/Si 基板上的の厚さ 2.5-30 nm の金薄膜に電子線を照射して金ナノ粒子形成実験を行い、形成に必

要な電子線照射条件を明らかにした。また、金ナノ粒子の粒子径、粒子間距離および粒子密度について統計分析を行い、これらが膜厚と相関があること、すなわち膜厚によって制御できることを明らかにした。膜厚 10 nm 以下の条件では、粒子間距離は膜厚の 2 乗に比例して増加する傾向が見られ、これにより、本条件で形成される金ナノ粒子は **Spinodal dewetting** を契機とするものであると考えた。図 2 に平滑な SiO_2/Si 基板上的の金薄膜への電子線照射により形成した金ナノ粒子の SEM 観察画像を示す。

さらに、金ナノ粒子の位置、粒子密度を制御するための新しいプロセスを提案し、実証した。成膜と電子線照射を繰り返す粒子形成法では、金ナノ粒子の密度を制御できると、同一領域に直径の大きく異なる粒子を混在させて形成できることを示した。基板表面に形成した微細構造物を利用した粒子形成法では、最大で粒子密度 250 Gdot/in^2 の金ナノ粒子の 2 次元配列の形成に成功した。また、このふたつの方法を組み合わせることにより、2 次元配列した金ナノ粒子の密度を高めるプロセスを提案し、一部の領域においてはその形成に成功した。図 3 は、基板表面の微細構造物を利用した粒子形成法を用いて、実際に SiO_2/Si 基板に形成した金ナノ粒子の 2 次元配列である。基板には、格子状にホールが形成されている。基板上的のホールおよび金ナノ粒子の間隔はそれぞれ (a) 300 nm、(b) 100 nm およ

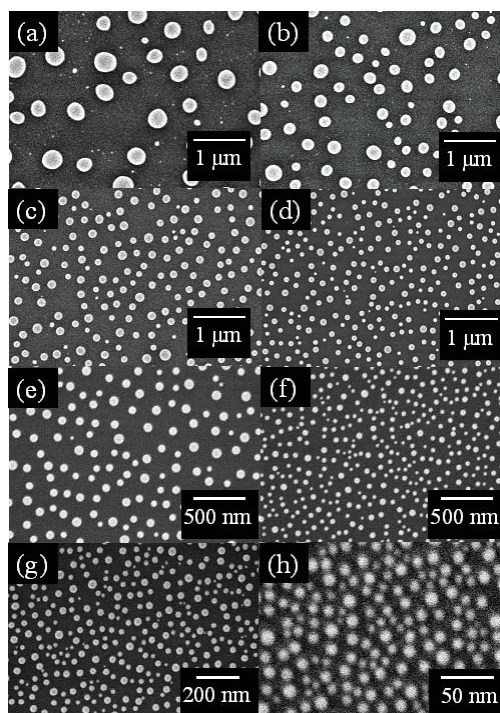


図 2 金薄膜への電子線照射により形成した金ナノ粒子の SEM 観察画像。照射前の金の膜厚はそれぞれ、(a) 30 nm、(b) 20 nm、(c) 15 nm、(d) 10 nm、(e) 7.5 nm、(f) 5 nm、(g) 3.7 nm、(h) 2.5 nm。

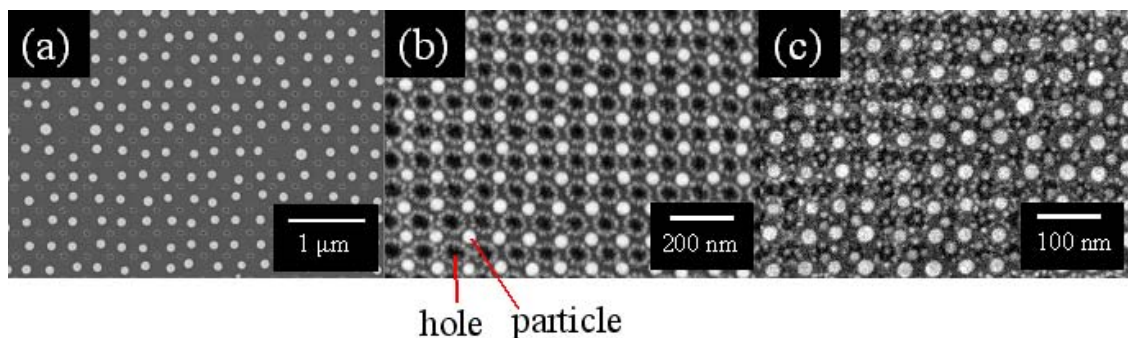


図3 金薄膜への電子線照射により形成した金ナノ粒子の2次元配列。

び(c) 50 nm である。粒子密度は(a) 7 Gdot/in²、(b) 65 Gdot/in²および(c) 250 Gdot/in²に対応する。

そして最後に、合成石英基板上的 20mm × 20mm の領域に電子線を照射して金ナノ粒子を形成し、光学素子を作成した。図4の(a)は金ナノ粒子を形成した合成石英基板（光学素子）の全体写真である。図4の(b)は形成した金ナノ粒子の SEM 観察画像である。作成した光学素子については吸光度の測定を行い、金薄膜とは著しく異なる、局在表面プラズモン共鳴による吸収帯を確認した。これにより光学センサへの応用の可能性を示した。またここでは、素子作成に際して電子線の走査およびステージ移動を組み合わせしており、これによって、粒径および粒子間隔に関してナノスケールの精度を保ちつつ、20mm × 20mm の大面積におけるナノ粒子形成と配列を制御できることを示した。

以上の結果は、本研究により開発したナノ粒子形成法の実用性の高さを示す。今後、高機能表面形成技術として、また次世代の微細加工技術として活用されていくことが期待される。

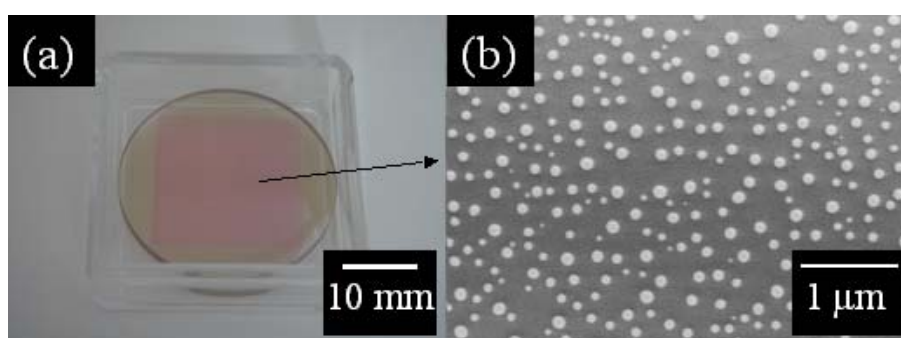


図4 合成石英基板上的 20 mm×20 mm の正方形領域に電子線照射により形成した金ナノ粒子。電子線照射前の金の膜厚は 10 nm。