

金ナノロッドアレイの微細パターン化

山田 勝実^{*1} 幅野 啓^{*2} 星 陽一^{*3}

Fine pattern formation of Au nano-rod array membrane

Katsumi Yamada^{*1} Akira Habano^{*2} Yoichi Hoshi^{*3}

Polycarbonate porous membranes were immobilized on the Si wafer surface after a plasma treatment. It was found that this solid-solid bonding showed a strong adhesion without permeation of electrolyte solution into the both solid interface. Since this polycarbonate membrane worked as the template for an electrochemical formation of the Au nano-rod, the pattern formation of Au nano-rod array membrane was realized by using of the solid-solid bonding.

緒言

我々の研究室では、Martin らの開発したテンプレート法を改善して、多孔質膜の表面や空孔内部に無電解メッキや電解析出により金ナノ構造を作成してきた^{1,2)}。それらの中には、無数の金ナノロッドが金薄膜から垂直に立ち並ぶ膜状態となっているものもある。反射基板、集電体として働くため、我々はこれらのナノ構造膜をエレクトロクロミック表示、光電変換などに応用して研究を行ってきた。その結果、導電性高分子のエレクトロクロミック表示では、応答性と耐久性の両方を同時に改善できた^{3,4)}。

金属ナノ粒子には、球状やロッド状のものが知られている。特にロッド状ナノ粒子は、長軸方向と短軸方向の寸法が異なっており、長軸に対する短軸の長さの比率をアスペクト比として形状を表現できる。私たちが作成した金ナノロッドアレイ膜の金ナノロッドも、10:1 から 100:1 の大きなアスペクト比を有している⁵⁾。

金ナノロッドの表面に導電性高分子を薄膜として固定化することで、膜内部での光の進行と電荷移動の方向を直交化でき、薄膜化した上で強い着色を得ることができる。また、エレクトロクロミズムのような電気化学反応において機能物質の薄膜化によって、電荷（電子・正孔）および物質（対イオン）の膜内で移動距離を短くすることになり、反応を短時間で終わらせることができる⁶⁾。

前述のテンプレート法は、ポリカーボネート多孔質膜あるいは陽極酸化アルミナ多孔質板を鋳型としてだけではなく、ナノ構造を配置固定し、さらに機能を利用するための基板としているために、英文では「membrane-based synthesis」と呼ばれている。そのため、すでにパターン化されている基板上に、ナノ構造を構築する方法としては考えられていなかった。このことが、テンプレート法で構築されるナノ構造の応用の幅を狭めていたともいえる。今後、金ナノロッドアレイ膜を用いたエレクトロクロミック表

示素子の実現には、電極のパターン化が必要となる。ここでは、化学リフトオフリソグラフィ技術にヒントを得て、パターン化された金ナノロッドアレイ構造を固い金属基板表面上へ構築できる一つの方法について紹介する⁷⁻⁹⁾。

方法

一部を除きほとんどの試薬（和光純薬）は、市販品をそのまま用いた。テンプレートとして、空孔直径 200 nm で膜厚 10 μm のポリカーボネート(PC)膜（ポアテイクス）を用いた。PC 膜の片面に金を RF スパッタリング（サンヨー電子）で厚み 150 nm の薄膜として形成した。また、マスクを介したスパッタリングにより、金のパターン形成を行った。PC 膜とシリコンウエハーを接着するために、アルカンチオール結合分子として、11-mercaptoundecanol triethyleneglycol ether（同仁堂化学）を用いた。アルカンチオール-エタノール溶液（30 mM）に、金膜を固定化した PC 膜を 10 時間浸した。エタノールで数回洗浄後、自然乾燥した。1 cm×1 cm に裁断済みシリコンウエハーを酸素プラズマ処理した。条件としては、酸素ガス圧が 1.3 Pa（酸素流量 100 sccm）、高周波は 13.56 MHz、電力は 20 W、誘起バイアス基板電位は -50 V において、5 分間の処理を行った。処理した面と、PC 膜のアルカンチオール面を圧着し、1 時間静置した。シリコンウエハーの PC 膜を固定化した面に、開口を作ったメッキテープを貼り付け、裏面は完全にテープで覆った。亜硫酸金イオン（10 mM）を含む電解溶液に 1 時間浸してから、ポテンショスタット（プリンストンアプライドリサーチ）を用いて -1.0 V（vs.Ag-AgCl）の定電位電解モードで 90 分間還元した。ナノロッドを露出させるために、クロロホルムで PC 膜を溶解除去し、自然乾燥した。表面の反射スペクトルは、ファイバースコープ付き分光光度計（オーシャンオ

*1 東京工芸大学工学部生命環境化学科 教授 *2 東京工芸大学工学部生命環境化学科 卒業生

*3 東京工芸大学工学部電子機械学科 教授

プティクス)を用いて、基板に対して垂直方向から照射し、正反射する光を検出した。走査電子顕微鏡(SEM、日本電子、日立)で表面観察を行った。

結果および考察

大面積のパターニングや生産性の点から、半導体加工技術(フォトリソグラフィ)で代表的に用いられる

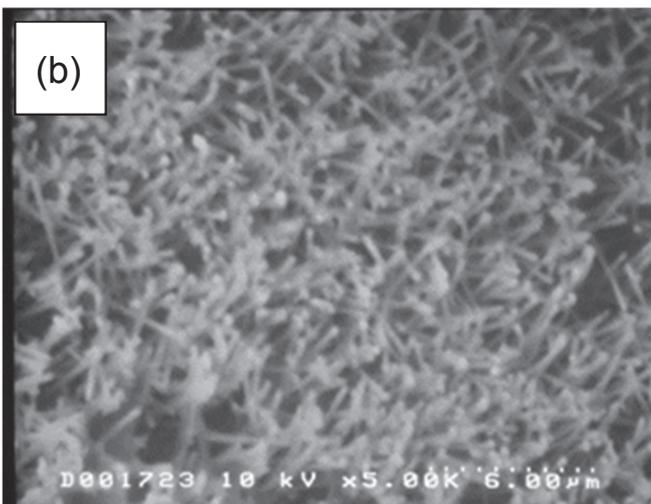
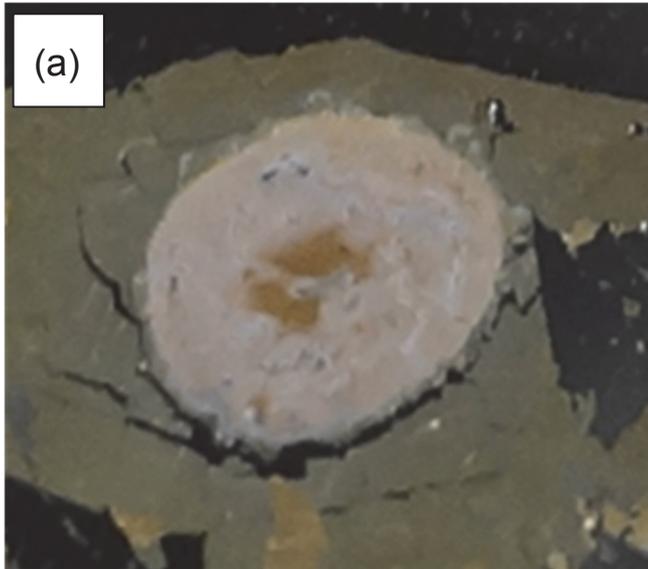


Fig. 1 Optical image of the product on the Si wafer (a). SEM image of the product on the Si wafer (b).

シリコンウエハーを、ナノ構造を構築する基板として選択した。今回使用したシリコンウエハーは磷を少量ドープされたもので、電気伝導性はほとんどない。したがって、シリコンウエハーから電気を流して、金ナノロッドを電解析出することはできない。そこで、PC膜の片側に金をスパッタリングで製膜し(厚み150 nm以上)、それを電極として電解を行うことにした。

まず、PC膜のアルカンチオールを固定化した面とプラズマ処理を行ったシリコンウエハーを圧着させた。一時間待った後、パンチ穴を設けたテープと穴のないテープで

PC膜とシリコンウエハーを挟み込み、電解用電極を作成し、電解液に1時間浸してから、定電位電解を90分間行った。

その結果、シリコンウエハー上にパンチ穴と同じ形状の析出物が得られた。析出物の写真とSEM画像をFig. 1(a)(b)に示した。析出物は、平滑な金とは明らかに異なるオレンジ色を呈していた。SEM画像には、ロッド状の表面形状が認められた。ロッド状析出物の太さは数百 nm であり、テンプレートの空孔直径の大きさに一致することが明らかとなった。さらに、析出部分の反射スペクトルの測定を行った。その結果をFig. 2に示した。従来方法で作成した

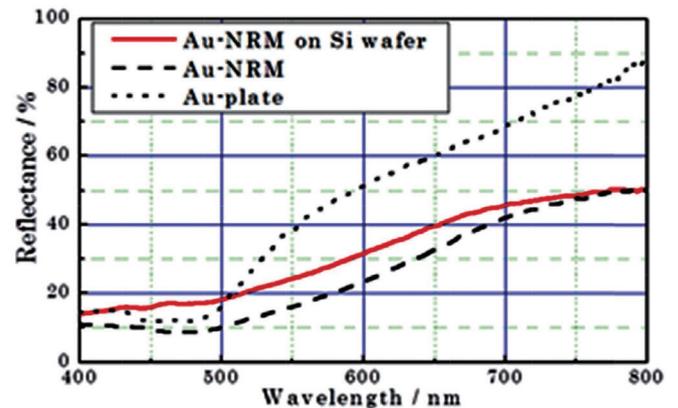


Fig. 2 Reflective spectra of the product (Au-NRM) on the Si wafer (solid line), conventional Au-NRM (broken line) and Au smooth surface plate (dotted line).

金ナノロッドアレイ膜と類似した形状のスペクトルが得られている。500 nm よりも長波長域の成分は、金ナノ構造のプラズモン散乱を含んでいるものと考えられる。



Fig. 3 Optical images of metal mask and sputtered Au pattern on the PC membrane.

これらのことから、テンプレート膜とシリコンウエハーの密着は良好であり、隙間への電解液の回り込みはほとんど

見られなかったと考えられる。

表示素子用途を考えているため、パターンニングは細かくても数十から数百マイクロンの解像度があれば十分と考えた。そこで、市販のレーザーカット金属パズルを、金スパッタリングのマスクとして用いて、PC 膜に金膜のパターン形成を行った。その結果を Fig. 3 に実際に用いた金属パズルとともに示した。PC 膜には、太さが約 0.4 mm の櫛状の金パターンが形成された。その後、先ほどと同様な手順で、金の電解析出処理を行い、PC 膜を取り除いた。その結果、シリコンウエハー上に残ったものの写真を Fig. 4(a) に示した。通電された部分のみに、オレンジ色の析出物が

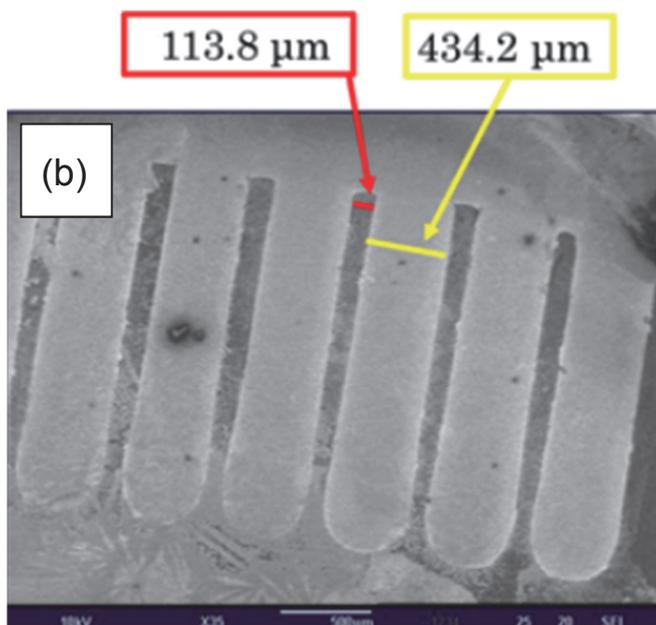
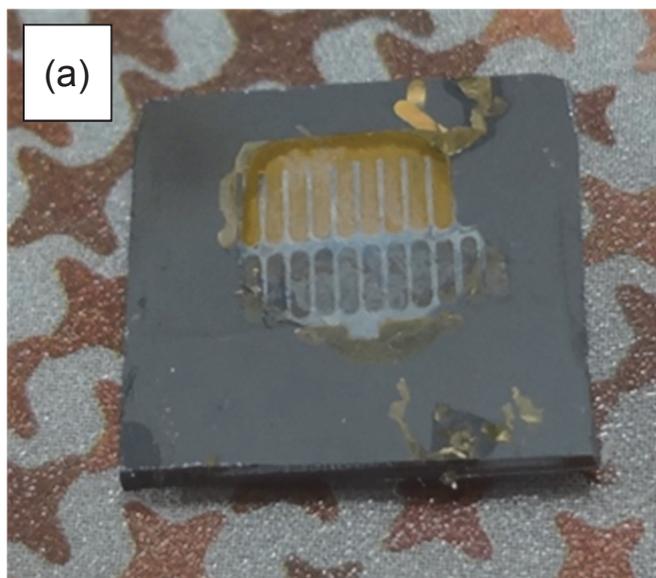


Fig. 4 Optical image of the product on the Si wafer (a). Low magnification SEM image of the product on the Si wafer (b).

得られた。Fig. 4(b)の低倍率 (35 倍) SEM 画像から、櫛の部分には約 0.43 mm、隙間部分は 0.11 mm の幅を持っていることが確認された。

本研究により、テンプレート法により得られる金ナノ構

造をサブミリ精度でパターン形成した状態でシリコンウエハー上に固定化できた。PC 膜とシリコンウエハーの固体-固体間接着を実現するために、金とシリコンの両方に化学結合を形成する特殊な線状分子を用いた。用いたアルカンチオール (11-mercaptoundecanol triethyleneglycol ether) の化学構造を Fig. 5 に示した。

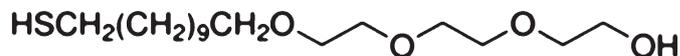


Fig. 5 Chemical structure of 11-mercaptoundecanol triethyleneglycol ether.

一方の末端に、金と自己組織化するメルカプト基、もう一方の末端に水酸基を有したアルカンチオールである。水酸基末端は、大気中シリコン表面のシラノールとのシラン

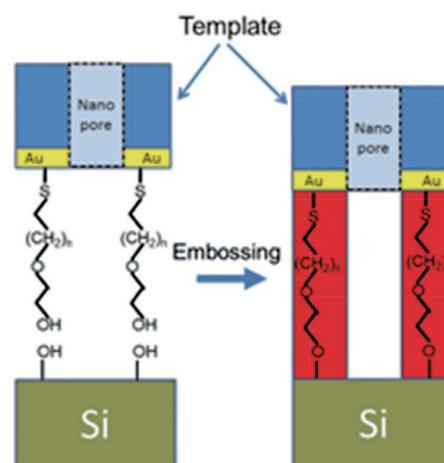


Fig. 6 Schematic diagrams of the solid-solid bonding between alkanethiol modified PC membrane and plasma processed Si wafer.

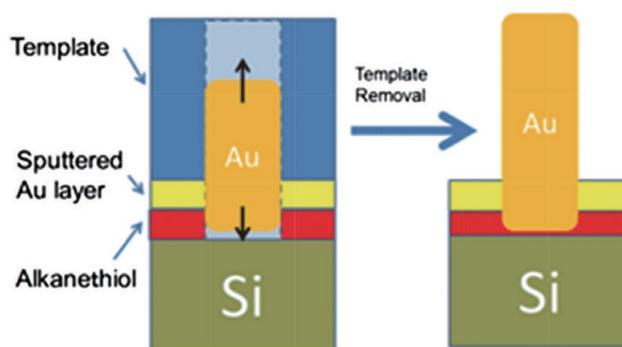


Fig. 7 Schematic diagrams of the cross section of PC membrane on the Si wafer during Au deposition and the cross section of Au nano-rod on the Si wafer after removing PC membrane.

カップリングを形成する目的で用いられる。ここでは、シリコンウエハーを酸素プラズマ処理して、活性の高いシラノールを形成させる。実際形成された化学結合に関しては現在も調査中であり、推測の域を出ないが、上の模式図(Fig. 6)に固体-固体間の接着機構を示した。PC 膜側からの水

酸基末端およびシリコンウエハー上の水酸基同士でシランカップリング反応が起こり、二つの固体間に共有結合が生じているものと考えられる。Fig. 7の左図には、シリコンウエハー上に固定化されたPCテンプレート膜の空孔内部での、金ナノロッドの形成の様子を示している。さらに、同右図ではテンプレートを除去した状態の模式図を示しており、スパッタした金膜は電解液に接触しないため電解が進まず約150 nm薄膜のまま残留している。通常の方法で作成した金ナノロッドアレイ膜の下地金膜は、電解還元され数ミクロンまで厚みを増した状態となっており、ロッドの固定化には十分な強度を有しているものと考えられる。150 nmの膜厚で長さ数ミクロンのロッドを支えられるとは考えられず、アルカンチオールによる化学結合が効果的に機能していることが推察される。PC膜とシリコンウエハーの接着では、酸素添加なしでの紫外線照射でも試みているが、十分な密着性を確保するに至っていない。今後は、PC膜とシリコンウエハー間に形成されている化学種の同定や接着の強度の計測を行う予定である。

まとめ

アルカンチオール修飾した金/PC膜と酸素プラズマ処理したシリコンウエハーを圧着させた状態で金の電解析出を行い、金ナノロッドアレイ構造を下地金膜を介してシリコンウエハーに形成できた。また、マスクを介した金薄膜のパターン形成を行い、パターンと同じ形状の金ナノロッドアレイ膜をシリコンウエハー上に形成できた。以上の金ナノロッドアレイ膜のパターン形成により、情報表示やエネルギー変換等への展開が期待される。

参考文献

- 1) C.R.Martin, *Science*, **266** (1994)1961.
- 2) K.Yamada, R.Gasparac, C. R. Martin, *J.Electrochem.Soc.*, **151** (2004), 14.
- 3) K.Yamada, K.Seya, G.Kimura, *Synth.Met.*, **159** (2009) 188.
- 4) G.Kimura, K.Yamada, *Synth.Met.*, **159** (2009) 914.
- 5) K.Yamada, J.Sone, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12** (2012) 403.
- 6) Y.Mizukoshi, K.Yamada, *Bulletin of the Society of Photography and Imaging of Japan*, **24** (2014) 12.
- 7) W.-S.Liao, S.Cheunkar, H.H.Chao, H.R.Bednar, P.S.Weiss, A.M.Andrews, *Science*, **337** (2012) 1517.
- 8) V.Sunkara, D.-k.Park, Y.-K.Cho, *RSC Adv.*, **2** (2012) 9066.
- 9) J.Wu, N.Y.Lee, *Lab Chip.*, **14** (2014) 1564.