

スパッタ法による 10^{12} /平方インチ級 高密度 Au ナノ粒子の形成と粒子の規則配列性の向上

Formation of high-density Au nanoparticles with an areal particle density of 10^{12} /inch² and improvement in arrangements of order of Au particles by sputtering method

千葉工業大学 工学部 電気電子情報工学科¹信州大学 工学部 情報工学科²○安川 雪子¹, 劉 小晰², 森迫 昭光²Chiba Inst. Tech.¹, Shinshu Univ.²○Yukiko Yasukawa¹, Xiaoxi Liu², Akimitsu Morisako²

E-mail: yukiko.yasukawa@p.chibakoudai.jp

【緒 言】金属ナノ粒子は、オプトエレクトロニクスやセンサ、高活性触媒、表面プラズモン効果を利用した新奇物理現象の開拓など、工学的にも基礎学術的観点からも注目されている。エレクトロニクス分野の著しい発展に伴い、微細で均一な粒子径の達成、精密な組成制御や粒子の極めて等間隔な規則配列などがナノ粒子合成技術に要求されている[1]。更にナノ粒子は、量子ドット作製時の下地テンプレートやガスセンサ膜の気体吸着量増加を目的とした表面積拡大などの構造材料としても活用されている[2, 3]。

我々はこれまでに、マグネトロンスパッタ法により微細で超高密度な Au ナノ粒子の自己組織化構造を基板上に形成する研究を行ってきた[4]。DC マグネトロンスパッタ法による Au ナノ粒子の形成では、粒子の微細化と均一粒子径の達成、粒子の規則配列の精度に歩留りがあり、これらの克服が重要な課題となっていた。そこで本研究では RF マグネトロンスパッタ法によって Au ナノ粒子を作製し、DC および RF スパッタ法による Au ナノ粒子の微細構造を比較した。

【実 験】基板として熱酸化シリコンを用い、DC および RF マグネトロンスパッタ法で Au ナノ粒子の作製を試みた。Ar 雰囲気下で 0.49 W/cm^2 の電力密度にて Au をスパッタした。またこの際、スパッタ時の基板温度(T_s)を室温から 500°C まで変化させて試料を作製した。X 線回折法(XRD)、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて Au ナノ粒子を評価した。また表面形態像を ImageJ で画像処理することにより、Au ナノ粒子の粒子径ならびにナノ粒子の面密度を統計的に算出した。

【結 果】DC マグネトロンスパッタ法では、 T_s が室温および 50°C の試料については Au はナノ粒子化せず薄膜状となった。 $T_s \geq 100^\circ\text{C}$ では平均粒子径が $\sim 18 \text{ nm}$ の Au 粒子が自己組織化的に形成したが、粒子形状と粒子の規則配列性は不均一であった。一方 RF マグネトロンスパッタ法で作製した試料については、室温 $\leq T_s \leq 350^\circ\text{C}$ で自己組織化的に Au 粒子が形成し、その平均粒子径は約 3 nm と、DC マグネトロンスパッタ法で作製した粒子より微細で高密度であった。またナノ粒子の形状も均一であった。DC および RF マグネトロンスパッタ法で作製した Au 粒子径の T_s 依存性を図 1a に示す。図 1b には、作製した試料を 1 平方インチ当りに換算した際の Au ナノ粒子の個数、すなわち Au ナノ粒子の面密度を示している。DC マグネトロンスパッタ法では $0.9 \sim 1.3$ テラ($=10^{12}$)/平方インチ、RF マグネトロンスパッタ法では $6.4 \sim 12$ テラ/平方インチの超高密度な Au ナノ粒子を得た。しかしながらいずれの試料に関しても、各 Au ナノ粒子の精密配置、すなわち粒子の規則配列性の改善が必要であることが明らかとなった。

そこでこれを克服するために、 $T_s = 100^\circ\text{C}$ で RF マグネトロンスパッタ法により Au ナノ粒子を基板上に形成後、Ar 雰囲気下において基板を 500°C で加熱して規則配列性の向上を試みた結果を図 2a、2b に示す。図 2b より粒子の規則配列には顕著な改善が見られなかった。そこで基板に Ta を下地として薄膜状に堆積させ、図 2a、2b の試料と同条件にて Au 粒子を作製した結果を図 2c、2d に示す。粒子形成後の加熱処理による粒子径($\sim 7 \text{ nm}$)の増大が確認され、面密度が約 5.3 テラ/平方インチと低下したものの、Ta を下地に用いることにより、Au 粒子の配列制御性が向上した(図 2d)。これは Ta を下地にすることによって基板の欠陥や転位などの効果を緩和した上で、Au が表面張力により自己組織化的に粒子化した結果であると考えられる。

【参考文献】

- [1] R. Nötzel et al., *Nature*, **392** (1998) 56.
- [2] Q. Wan et al., *Applied Physics Letters*, **81** (2002) 3281.
- [3] N. Le Hung et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **151** (2010) 127.
- [4] Y. Yasukawa, X. Liu, and A. Morisako, *Gold Bulletin*, **46** (2013) 153.

【謝 辞】本研究の一部は一般財団法人 信州大学工学部若里会のご支援により行われた。また微細構造の観察は、独立行政法人 物質・材料研究機構にて微細構造解析プラットフォーム事業のご支援を受けた。

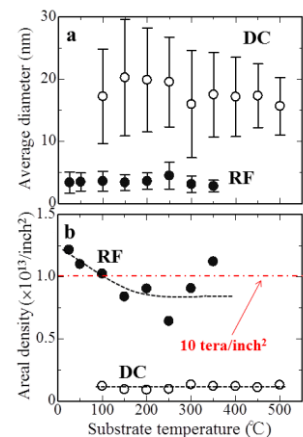


Fig. 1 Average diameter of Au particles (a) and areal density of particles (b) concerning the substrate temperature.

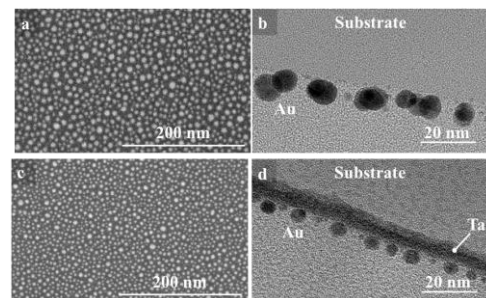


Fig. 2 SEM surface images of Au particles (a and c) and corresponding TEM cross-sectional images (b and d).