J111031

微細塑性加工による規則的ナノドットアレイ形成の Multi-Phase-Field シミュレーション

山中 晃徳^{*1}, 吉野 雅彦^{*2}

Multi-Phase-Field Simulation of Ordered Nano-dot Array Formation by Nano Plastic Forming

Akinori YAMANAKA^{*1} and Masahiko YOSHINO

^{*1} Graduate School of Mechanical and Control Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

Recently, metal nano-dots array with unique electro- and optical properties due to the localized surface Plasmon resonance have been used for various electromagnetic and biomedical devices. In order to improve their performance, it is essential to develop a new efficient fabrication method and to control morphology of the nano-dots array. In this study, the multi-phase-field simulation model is constructed to simulate formation of gold nano-dots array by our efficient fabrication method with the nano plastic forming (NPF) and annealing of gold thin-film. By the simulation method, we investigate effects of the grooves formed by the NPF and its pitch on the morphology of the gold nano-dots array.

Key Words : Nano-dots Array, Multi-Phase-Field Method, Nano Plastic Forming, Simulation, Self-assembly

1. 緒 言

直径が 100nm 以下の金属ナノ粒子(以後, ナノドットと呼ぶ)に光を照射すると,ナノドット表面の自由電子が光の電場に励起されて集団振動する局所表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR)が生じる. このナノドットが呈する LSPR により, ナノドット近傍では増強電場が発生し, 特定波長の光のみが吸収されるなどの特異な電氣的, 光学的特性を示す⁽¹⁾. 最近では, この LSPR を利用した太陽電池やバイオチップなど電気デバイス, 光学デバイス, 医療生体デバイスの研究開発が盛んに行われている. これらのデバイスの更なる高性能化, 高感度化のためには, デバイス素子として用いるナノドットの形態制御が非常に重要である. したがって, ナノドット形態を自在に制御可能で, 低コストかつ効率的にナノドットを作製できる方法の確立が求められている.

そこで我々は, ダイヤモンド工具の押込み加工である超微細塑性加工(Nano Plastic Forming; NPF)と金属薄膜の焼鈍を用いた新しいナノドット作製法を提案し, 石英ガラス基板上に NPF で格子状の微細溝列を作製することで, 直径 50nm 以下の規則配列した金ナノドットアレイを作製可能であることを実証した⁽²⁾. 本手法で作製したナノドットアレイを各種デバイスの素子に利用するためには, ナノドット形態を自在に制御することが必要である. しかしながら, 本手法においてナノドット形態を左右する因子は, 膜厚, NPF 条件, 焼鈍温度, 焼鈍時間など多岐にわたり, ナノドット形態に与える影響を実験のみで明らかにすることは難しい. そこで, 本研究ではナノドット作製条件の最適化手法として利用するため, Multi-Phase-Field(MPF)法を用いたナノドットの形成過程のシミュレーション法の構築を行う. 特に本稿では, 構築したシミュレーション法を用いて, NPF で作製する微細溝列やその間隔が金ナノドットアレイの形態に及ぼす影響を検討する.

2. Multi-Phase-Field 法

本研究において, ナノドット形成過程のシミュレーション法として用いる MPF 法は, 系の全自由エネルギーが

^{*1} 正員, 東京工業大学大学院理工学研究科機械制御システム専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

E-mail: ayamanaka@mes.titech.ac.jp

^{*2} 正員, E-mail: myoshino@mes.titech.ac.jp

時間とともに単調に減少し、平衡状態に至る過程において、微視組織の形態形成や界面移動を解析する方法である。本研究では、金薄膜の焼鈍によるナノドットの形成過程を解析するため、系の全自由エネルギーを次式で定義する⁽³⁾。

$$G = \int_V \left\{ \sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i}^3 \left(-\frac{a_{ij}^2}{2} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j + W_{ij} \phi_i^2 \phi_j^2 \right) \right\} dV \quad (1)$$

ここで、 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 はフェーズフィールド変数と呼ばれ、それぞれ空気、金薄膜、石英ガラス基板の存在確率である。すなわち、図1に示すように、各物質内では1、他の物質中では0、各物質間の界面で0から1へと滑らかに変化する変数である。また、 a_{ij} は勾配係数であり、各物質間の界面エネルギー γ_{ij} と $a_{ij} = (3\delta\gamma_{ij}/b)^{1/2}$ で関係づけられる定数である。したがって、右辺は金薄膜の表面エネルギーと金薄膜と基板間の界面エネルギーの総和に相当する。

各物質の形態の時間変化は、各フェーズフィールド変数の時間変化を解析することで追跡可能であるが、本研究では、金薄膜の形態変化のみを解析すれば良いため、 ϕ_2 についてのみ次式に示す時間発展方程式を数値解析する

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_\phi \nabla \left(\frac{\delta G}{\delta \phi} \right) \right) \quad (2)$$

ここで、 M_ϕ はフェーズフィールド変数の易動度であり、金の自己拡散係数 D_{Au} と $M_\phi = D_{Au} v_m / RT$ で関係づけられる。なお、基板については形態変化しないため、 ϕ_3 の値は固定し、 $\phi_1 = 1 - \phi_2 - \phi_3$ により求める。

3. シミュレーションモデル

本研究では、金薄膜の焼鈍過程の3次元シミュレーションを行う。解析領域の大きさは、 $640 \times 640 \times 80 \text{ nm}^3$ であり、一辺の長さが 2.5 nm の差分格子で分割する。さらに、図2に示すように解析領域の底面から順に、石英ガラス基板(図2は微細溝列を有する場合を示している)、その上に金薄膜、空気となるようにフェーズフィールド変数を初期配置する。本研究では、石英ガラス基板の厚さを 20 nm 、金薄膜の厚さを 10 nm とする。金薄膜の表面には、成膜時に生じる初期不整を想定し、ランダムで微小な凹凸を与える。本研究では、NPFにより基板表面に微細溝列を作製した場合と作製しない場合、さらに微細溝列の間隔を種々に変化させた場合についてのシミュレーションを行い、微細溝列がナノドット形態に及ぼす影響を検討する。なお、シミュレーションに用いた物性値等は文献(2)と同じである。

Fig.1 Definition of phase-field variables

Fig.2 Simulation model

4. シミュレーション結果と考察

図3に、NPFによる微細溝列を作製しなかった場合、すなわち通常金薄膜の焼鈍過程のシミュレーション結果を示す。微細溝列が存在しない場合には、金薄膜表面の初期凹凸がドット形態への変化の起点となるため、寸法や配列とともに完全にランダムな金ナノドットが形成されている。一方、図4のように石英ガラス基板の表面に間隔 71 nm の微細溝列を作製することで、寸法および配列が極めて規則的な金ナノドットアレイが作製可能である

ことがわかる。ただし、焼鈍時間を長くしすぎると隣り合うナノドット同士が融合し、規則性が失われてしまうことが示唆される。さらに、溝列の間隔を 320nm とした場合には、図 5 に示すように微細溝列に区切られた一つの領域内で複数の金ナノドットが形成し、規則的なナノドットアレイを作製することはできない。以上より、NPF で微細溝列を作製することは金ナノドットアレイの規則化に有効であるが、溝の間隔や焼鈍時間を適切に制御することがナノドットアレイの形態制御を行う上で非常に重要であることが確認できる。

Fig.3 Annealing process of gold thin-film without grooves.

Fig.4 Annealing process of gold thin-film with grooves. The pitch is 71 nm .

Fig.5 Annealing process of gold thin-film with grooves. The pitch is 320 nm .

7. 結 語

本研究では、我々の提案する NPF と焼鈍を用いた規則的なナノドットアレイ作製法において、ナノドット形態に及ぼす NPF 条件や焼鈍条件の影響を検討するため、MPF 法を用いたナノドットアレイ形成シミュレーションモデルを構築した。シミュレーション結果より、NPF で作製した微細溝列が規則的なナノドットアレイの形成に非常に重要な役割を果たし、適切な溝間隔や焼鈍時間を設定する必要があることが確認された。今後は、実験結果との比較を行い、所望のナノドットアレイの形態を得るための条件を定量的に予測可能とすることが課題である。

文 献

- (1) 岡本隆之, 梶川浩太郎, “プラズモニクス -基礎と応用”, 講談社, (2011).
- (2) 大澤裕樹, 山中晃徳, Willy Kurnia, 吉野雅彦, “超微細塑性加工と自己組織化による規則配列した金ナノドットアレイの創製”, 日本機械学会論文集 C 編, 第 77 巻, 第 775 号, (2011), pp. 1143-1153.
- (3) Takaki, T., Hirouchi, T. and Tomita, Y., “Phase-field Study of Interface Energy Effect on Quantum Dot Morphology”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, (2008), pp.2248-2253.