

# 卒業論文要旨

## 電解研磨法によるプラズモニック探針の作製と評価

### Fabrication and Evaluation of Plasmonic Probes by Electrochemical Etching

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1250032 大町 天生

#### 1. 研究目的と背景

金属に光を照射すると、金属内部の自由電子が光電場に応答して集団的に振動するプラズマ振動が発生する。特に金属がナノ粒子である場合は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる局所的に誘起されるプラズマ振動によってナノ粒子の近傍で強い電場が誘起される。このような光電場の増強は、センサー<sup>(1)</sup>や光触媒<sup>(2)</sup>、太陽電池<sup>(3)</sup>など、多様な光機能デバイスへの応用が進められており、次世代技術の鍵となる現象として注目されている。

一方、基礎研究においても局在表面プラズモン共鳴は様々な分野で活用されている。特に走査プローブ顕微鏡(SPM)の分野では、原子レベルで鋭利化した金属探針の先端付近でLSPRを誘起することにより、サブナノスケールの空間分解能を持つラマン分光が実現している<sup>(4)</sup>。このような局所分光計測では、探針先端における光電場をいかに効果的に増強させるかが極めて重要であり、そのためには探針の材料(主に金や銀)の選定だけでなく、先端形状を制御も不可欠である。プラズモニック探針の材料として広く用いられる金の場合、探針の作成法には直流電解研磨法<sup>(5-6)</sup>が一般的に採用されている。しかし、直流電解研磨法では研磨条件によっては探針形状の均一性や再現性に課題が残ることが指摘されている<sup>(7-10)</sup>。そこで本研究では、金探針の作成法として新たに交流電源を用いた電解研磨法を導入し、その有効性を検証することを目的とした。具体的には、交流電解研磨の条件として2種類の終了しきい値電流(以後、電流しきい値)を設定し、得られる探針の形状を評価した。また、本手法と従来の直流電解研磨法との比較を行った。

#### 2. 実験手順

図1に本実験で用いた電解研磨装置の模式図を示す。電解

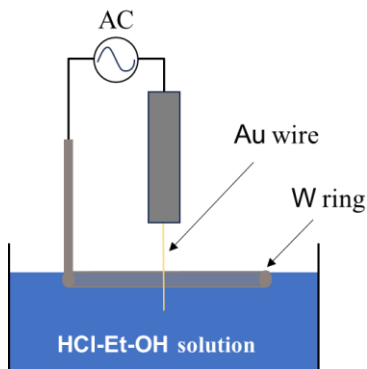


Fig1. Schematic of the AC electrochemical etching system.

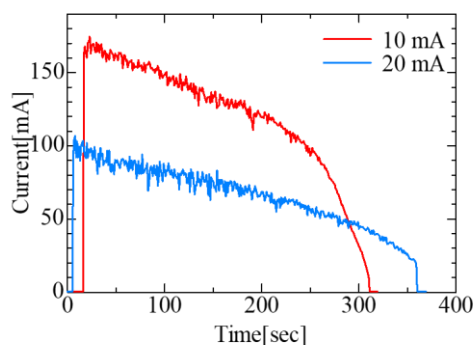


Fig2. Etching current as a function of time (Au tip).

研磨装置は先行研究<sup>(6)</sup>を参考にして、2電極方式を採用した。一方の極にはタングステン(W)製のリング(線径3 mm, 直径15 mm)、他方の極には電解研磨の対象である金ワイヤ(線径0.3 mm)を用いた。電解液には塩酸(25%)とエタノールを体積比19.4:15.6で混合した溶液を使用した。電解時はWリングを溶液に接触させて表面張力による膜を形成し、金ワイヤをWリングの中心で液面下約3 mmまで浸した。交流電圧は2.5 Vに設定し、印加中は電流値をモニターした。研磨終了後に交流電圧の印加を停止するための電流しきい値は10 mAと20 mAの2条件に設定した。作製した金探針の形状は走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、得られた画像から先端の曲率半径とハーフコーンアングルを評価した。

#### 3. 実験結果：金探針の作製結果

##### 3.1 電解研磨中の電流時間変化

図2に、それぞれ電流しきい値を10 mA(赤)、20 mA(青)に設定した際の電流-時間特性を示す。電流しきい値が10 mAの場合、電流値は研磨開始直後に170 mAまで急激に上昇し、その後穏やかに減少する。しかし、その減少速度は時間の経過と共に徐々に増大し、最終的に10 mAに到達した。一方、電流しきい値が20 mAの場合においても、研磨開始時の電流値や研磨時間に違いがあるものの、同様の電流-時間特性が再現よく観察された。

##### 3.2 金探針の形状

図3は電流しきい値を10 mA[図3a-b]および20 mA[図3c-d]に設定して作製した金探針をSEMで観察した結果を示している。図から、電流しきい値の違いが探針先端の形状に影響を与えていることが確認できる。特に、電流しきい値が20 mAの場合よりも10 mAの場合の方が、より鋭利な先端形状を有していることが明らかとなった。

このような先端形状の違いを定量的に評価するために、作

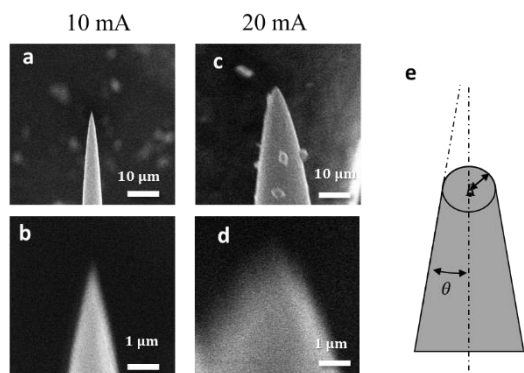


Fig3. images of Au tip fabricated with current threshold of (a), (b) 10 mA and (c), (d) 20 mA. (b) and (d) are magnified image of (a) and (c), respectively. (e) Schematic of the tip apex, representing showing tip radius ( $R$ ) and half cone angle( $\theta$ ).

成した複数の探針の SEM 画像をもとに、図 3(e)で定義される先端曲率半径  $R$  およびハーフコーンアングル  $\theta$  を評価した。表 1 に解析結果をまとめる。表より電流しきい値が 20 mA の場合は、曲率半径が  $R = 252 \sim 288$  nm、またハーフコーンアングルが  $\theta \cong 19^\circ$  であるのに対して、電流しきい値が 10 mA の場合は  $R = 36 \sim 78$  nm および  $\theta = 9 \sim 14^\circ$  と評価され先端が先鋭化されていることが示された。特に、電流しきい値が 10 mA の場合に得られた  $R = 36$  nm の探針は、先行研究<sup>6)</sup>で報告されている直流電解研磨法で得られた探針の曲率半径  $R \sim 30$  nm と同程度である。

#### 4. 考察：電流のしきい値が探針先端の形状に与える影響

本研究では、交流電解研磨において設定した電流しきい値が探針の先端形状に及ぼす影響を明らかにした。その要因を考察するために、研磨中の電流の時間変化(図 2)に着目した。研磨時間に伴う電流の減少は、研磨の進行によって金ワイヤの表面積(有効研磨領域)が減少することを意味する。しかし、図 2 に示す電流の挙動は、W 探針の直流電解研磨時に観察される挙動(図 4)とは異なる。W 探針の場合、電流値は電解研磨の開始直後から一定の速度で減少し、研磨終了直前に急落する。この急落は、研磨によってタングステンワイヤの一部が細くなり、最終的に切断されることを示唆している。一方、

Table1. Summary of tip radius ( $R$ ) and half cone angle ( $\theta$ ) of Au tips fabricated with different current thresholds.

current threshold $I_{th}$	tip ID	tip radius $R$	half cone angle $\theta$
10 mA	Au01	78 nm	$14^\circ$
	Au02	36 nm	$9^\circ$
20 mA	Au03	252 nm	$19^\circ$
	Au04	288 nm	$19^\circ$

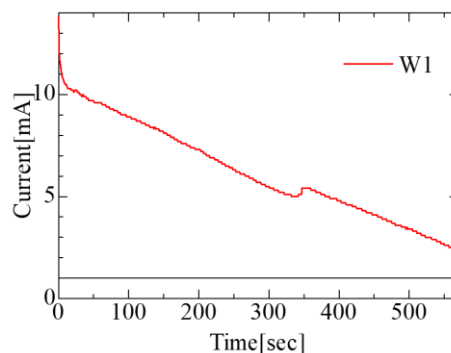


Fig4. Etching current as a function of time (W tip).

本研究で実施した金ワイヤの場合、電流の急落は確認されなかったことから、電流値が電流しきい値に到達するまでワイヤは切断されない。この状況では、電流しきい値を 20 mA とする場合よりも 10 mA とする場合のほうが、研磨終了まで先端をより先鋭化できると結論できる。

#### 5. まとめと今後の展望

本研究では、効果的な電場増強作用を示すプラズモニック探針の作成を目的とし、交流電解研磨法を用いた金探針の作成を試みた。2つの電流しきい値で作製した金探針を比較した結果、電流しきい値が小さい場合、曲率半径およびハーフコーン角の値も小さくなり、より鋭利な探針が得られることを確認した。さらに、直流電解研磨による W 探針の作製結果とも比較し、研磨時の電流とワイヤ表面積の関係について考察を行った。今回の実験では、2つの電流しきい値の条件のみを対象としたが、今後さらに研磨条件を系統的に変化させることで、最適な探針の作製条件の確立が期待される。

#### 文献

- (1) A. Haes and R. V. V. Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10596 (2002).
- (2) N. C. Jeong, C. Prasittichai, and J. T. Hupp, *Langmuir* **27**, 14609 (2011).
- (3) K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1676 (2008).
- (4) Z. Zhang, S. Sheng, R. Wang, and M. Sun, *Anal. Chem.* **88**, 9328 (2016).
- (5) B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, and Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16950 (2018).
- (6) B. Ren, G. Picardi, and B. Pettinger, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 837 (2004).
- (7) M. M. Jobbins, A. F. Raigoza, and S. A. Kandel, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 036105 (2012).
- (8) Y. Khan, H. Al-Falih, Y. Zhang, T. K. Ng, and B. S. Ooi, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 063708 (2012).
- (9) B.-F. Ju, Y.-L. Chen, and Y. Ge, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 013707 (2011).
- (10) L. Bartolini, A. Poletti, R. Marks, E. Verlato, F. Paolucci, S. Rapino, and C. Albonetti, *J. Appl. Electrochem.* **51**, 551 (2021).