

論文の内容の要旨

論文題目

走査型電子顕微鏡を用いた一次元ナノ構造体の成長過程のその場観察に関する研究

氏名 糟谷 圭吾

はじめに

現在、ナノワイヤやナノチューブといった一次元ナノ構造体が注目を集めている。これら一次元ナノ構造体は微細形状を有するとともにバルク状態と異なった特異な物性を示すことから、将来のナノデバイス開発において有用な構成要素になると期待されている。一次元な構造体は一般的に真空環境下で化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD 法)によって合成される。例えば、酸化タングステンナノワイヤは直径 20nm 程度で長さ $1\mu\text{m}$ の構造をもち、スパッタ膜やバルクのタングステンを酸素源とともに加熱することで合成することができる。また、単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube: SWNT)は Fe、Co、Ni などの金属触媒を炭素ガス雰囲気下で加熱することで合成できる。

これまでに様々な一次元ナノ構造が研究されているが、その成長過程は調べる方法が少ないことから未解明のままであった。一次元ナノ構造の形状や物性を制御してナノデバイスを開発するためには、この成長過程を解明する必要がある。成長過程を調べる一つの方法として電子顕微鏡を用いて成長過程での構造の変化を直接観察する“その場観察”が挙げられる。これまでに特殊改造した環境型の透過電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いて、いくつかの一次元ナノ構造の成長過程が報告されている。しかしながら、このような特殊改造した電子顕微鏡は汎用的なものではなく、観察例は限られていた。

研究の目的

本研究では、従来の SEM を用いて一次元ナノ構造の成長過程を観察するための局所 CVD 装置を開発し、その有効性を示すために酸化タングステンナノワイヤと SWNT の成長過程を観察した。開発した局所 CVD 装置を用いることで、これまで未解明であった多くの一次元ナノ構造の成長過程を容易に観察することができる。

局所 CVD 装置の開発

図 1 に開発した局所 CVD 装置を示す。本装置は SEM 内で観察を行いながら一次元ナノ構造を CVD 法で合成する。そのために、熱電子の放出を抑えた試料の加熱と最小限の導入量での反応ガス供給という二つの機能を実現する。CVD 法では試料を加熱する必要があるが、高温になった試料やまわりの装置部品は熱電子を放出する。この熱電子は SEM の電子検出器の SN 比を低下させ観察を困難にする。そこで、本装置では試料自身に直流電流を印加することで試料をジュール熱で加熱した。本方法により試料のみが目的の温度になり、試料以外の装置部分の不必要な温度上昇が抑えられる。よって放出される熱電子量は低減される。また、試料から放出される熱電子量も試料を小さくすることで、表面積に比例して減少させることが出来る。CVD 法では加熱と同時に反応ガスを供給することが必要になる。しかし、SEM を用いてリアルタイムで成長過程を観察するためにはチャンバ圧力を低く抑えなければならない。そこで、本装置では試料近傍に設置した内径の細いノズルから反応ガスを試料表面に供給した。これにより、最小限のガス導入量で基板上に CVD に必要なガス圧力を実現する。これらの加熱とガス供給方法を用いることで、開発した局所 CVD 装置は 1000 °C までの試料の加熱と 10 Pa までのガス供給を実現しながらの成長過程のリアルタイムでの観察が可能である。一方、CVD 法で 10 Pa 以上の圧力が求められる場合、試料の加熱を続けながら反応ガスの供給と SEM 観察を断続的に行うことで、成長過程をその場観察することが出来る。

酸化タングステンナノワイヤの成長過程の観察

開発した局所 CVD 装置を用いて酸化タングステンナノワイヤの成長過程をリアルタイム観察した。実験の手順は以下ようになる。試料として W(200 nm)と Cr(50 nm)をスパッタした熱酸化膜(1 μm)つきシリコン基板(7×2×0.5mm)を用いた。これを局所 CVD 装置の電極に接続して SEM(Hitachi S-4000 加速電圧 30 kV)内に設置し、 1.3×10^{-3} Pa までディフュージョンポンプで減圧した後に観察を始めた。内径 0.3 mm のノズルから 0.03 sccm の酸素ガスを供給しながら、試料のシリコン基板に電流を印加し 660°C まで約 10 分で加熱し、その後温度を維持した。本実験での基板表面の観察点での酸素分圧は 2×10^{-3} Pa と見積もられる。

図 2 に観察された酸化タングステンナノワイヤの成長過程を示す。成長の初期段階では、20 から 30 nm 程度の粒子が基板表面に現れる。この粒子は時間とともに長くなり、ナノワイヤとなった。ナノワイヤの過程で一様の方向を向かって成長をしていった。しかし、それぞれのナノワイヤの成長方向はランダムであった。図 3 に代表的なナノワイヤの長さの時間変化を示す。ナノワイヤは時間とともに徐々にその長さを伸ばすが、その成長速度は次第に減少していき、一定時間後に一定の長さで成長を終えた。それぞれのナノワイヤで成長速度や最終的な長さは異なっていた。最大の成長速度は 2.4 nm/s で最大の長さは 1100 nm であった。図 4 に一定の領域内のナノワイヤの本数の時間変化を示す。ここでは、 $1.8 \times 2.4 \mu\text{m}$ の領域内の 50 nm 以上の長さになったものについて計測した。ナノワイヤの本数は時間とともに増加していったが、ここでも本数の増加速度は減少していった。図 5 に根元から太くなったナノワイヤの過程を示す。いくつかのナノワイヤはその長さが一定になった後に、根元から太くなりベルト状の構造を形成した。

本実験で観察されたナノワイヤの成長初期に観察された粒子は、他の研究で予想されていた成長初期の核生成に対応すると考えられる。また図 5 で示したベルト構造は合成条件によって細い

ナノワイヤとともに現れることが知られている。本観察結果によって、これらベルト構造は十分な合成時間後にナノワイヤが太ることで形成されることがわかった。さらに、このベルト構造が根元から太って成長していったことは、いくつかの研究で提案されているが、一度合成されたナノワイヤにそってナノワイヤが成長をしていくという二次成長モデルと一致する結果である。ナノワイヤの成長に要する時間を定量的に評価するために著者らは以下の一次の時間に関する飽和を表す式、 $L=L_0[1-\exp(-(t-t_0)/\tau)]$ をナノワイヤの時間変化に当てはめた。ここで、 L と L_0 はナノワイヤの長さで最終的な飽和長さ、 t と t_0 は時間と成長の開始時間、そして τ は成長に要する時間を代表する時定数である。図6に21本のナノワイヤについて計測した時定数 τ の分布図を示す。この結果、時対数の平均は1300秒であり、標準偏差440 secのばらつきをもつことがわかった。

単層カーボンナノチューブの成長過程の観察

局所CVD装置を用いてSWNTの成長過程を観察した。なお、SWNTのCVD合成には高い反応ガス圧力が必要となることから観察は断続的に行った。実験の手順は以下のようになる。SWNTの合成のための触媒として、Fe/Co微粒子を担持したゼオライトを用いた。このゼオライトを表面に分散させた熱酸化膜つきシリコン基板を局所CVD装置の電極に接続し、SEM内に設置し、 1.3×10^{-3} Paまで減圧した。ノズルから4.1 sccmのエタノール蒸気を導入しながら、試料を810℃まで約5分間で加熱、その後5分間反応を続けた。反応後、ガスの導入を止め、SEMでの観察を行った。試料は一定温度で加熱したまま、5分間のガス導入と観察を計3回行うことで、SWNTの成長過程を断続的に観察した。観察点でのエタノール蒸気分圧は40 Paと見積もられる。

図7に観察されたSWNTの成長過程を示す。SWNTはゼオライト上に合成され、そのまわりの基板表面に広がっているのがわかる。なお、この基板表面のSWNTは電子線誘起電流と呼ばれる、SWNTと基板の電気抵抗の差によって生じる像で観察している。図7から断続的な合成を繰り返した結果、基板表面に新たなSWNTが成長しているのがわかる。一方で、一度合成されたSWNTはその長さや基板上での形状を変えていない。ごく稀にSWNTが長さを伸ばしたり消えるのが確認できたが、その割合は述べ95本のうち3本ほどであった。

局所CVD装置の考察

以上の実験結果から、開発した局所CVD装置を用いて一次元ナノ構造の成長過程をその場観察できることが確認された。設置する試料や導入する反応ガスを変更することで様々な一次元ナノ構造の観察することができる。また、従来その場観察するために必要であった特殊改造した環境型電子顕微鏡を必要せず、従来のSEMでその場観察を可能にすることから成長過程を調査を容易にし、将来の一次元ナノ構造の成長メカニズムの解明に役立つと考えられる。

おわりに

本研究では、従来のSEMを用いて一次元ナノ構造の成長過程を観察するための局所CVD装置を開発し、これを用いて酸化タンゲステンナノワイヤと単層カーボンナノチューブの成長過程を観察した。開発した局所CVD装置は次の二つの機能を有する。一つは熱電子を抑えた試料の

加熱、一つは最小限の導入量での反応ガス供給である。酸化タングステンナノワイヤの観察では、成長速度や本数の増加速度、成長の時定数など未解明であった成長過程が明らかになった。また、表面での核生成やベルト構造の二次成長など、成長メカニズムを示唆する現象が確認された。一方、単層カーボンナノチューブの観察では合成のたびに新たな SWNT が成長するものの、一度合成された SWNT は成長せず、形状を変化させないことがわかった。本装置を用いることで他の一次元ナノ構造の成長過程も同様に観察することが可能であり、今後の一次元ナノ構造の成長過程の解明に有用であると考えられる。

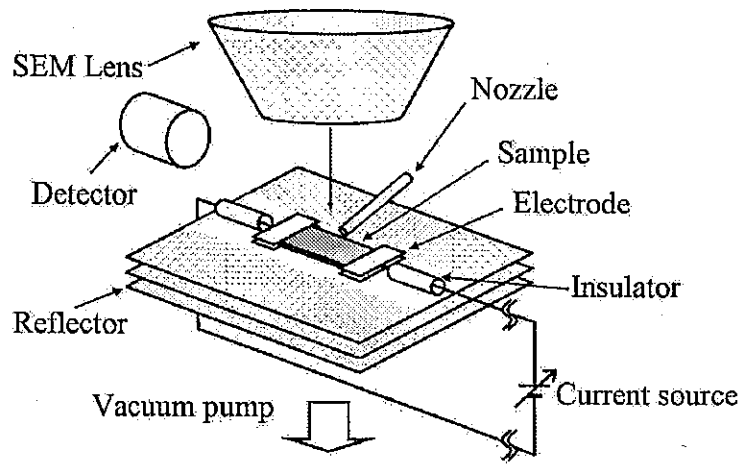


图 1

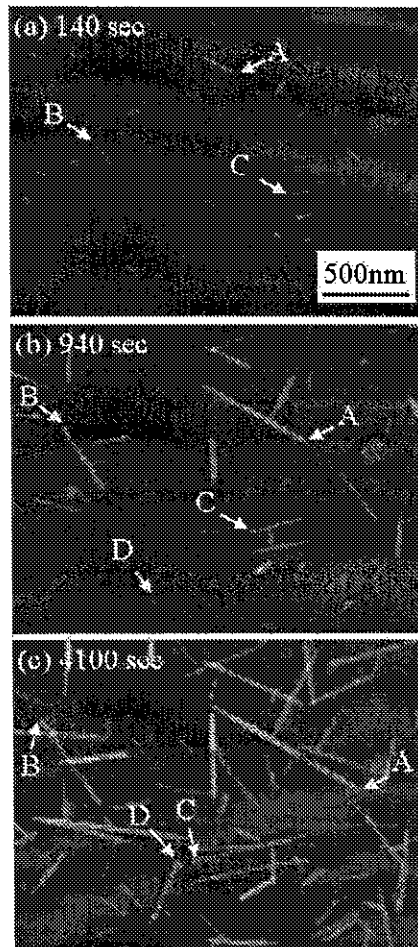


图 2

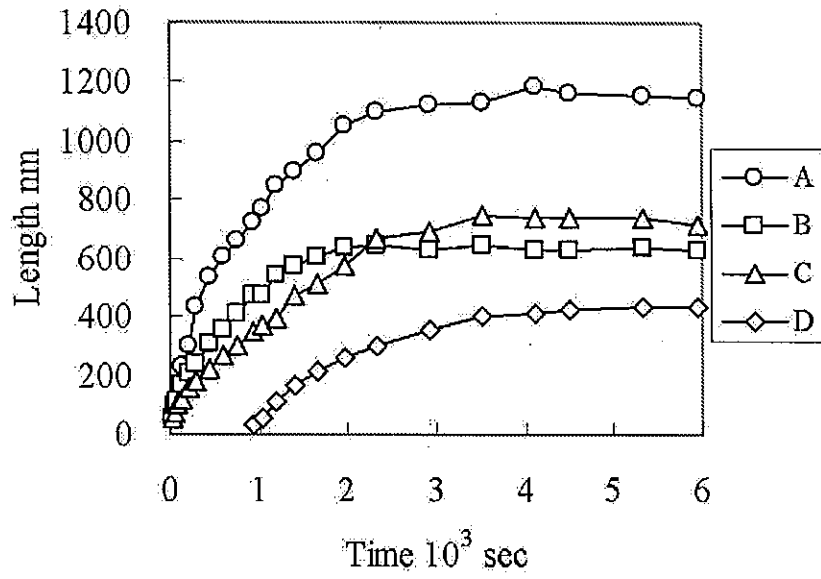


图 3

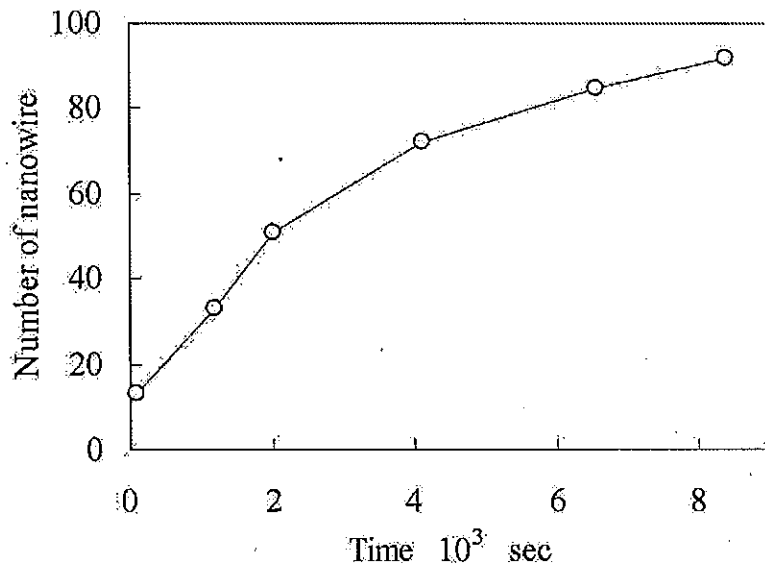


图 4

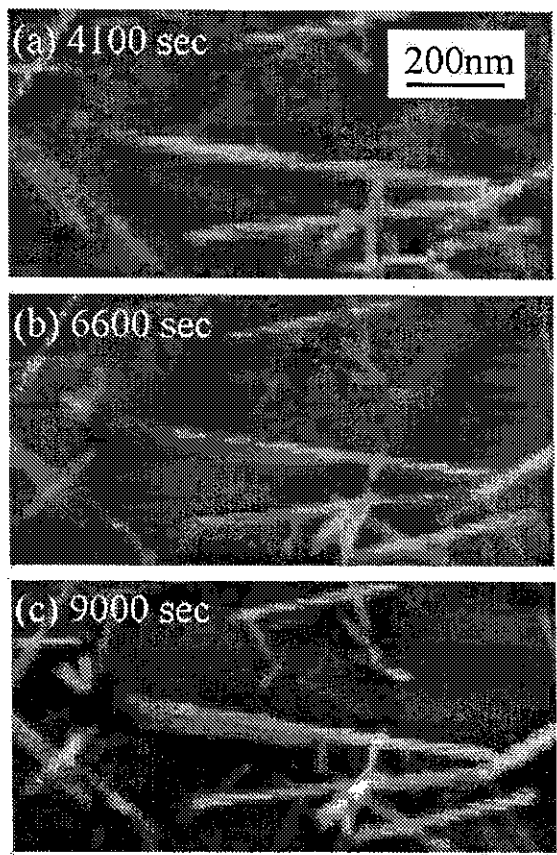


图 5

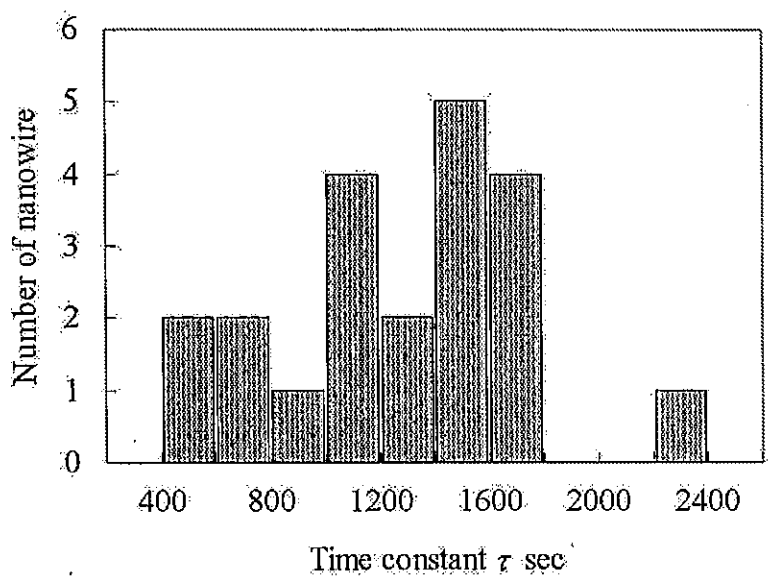


图 6

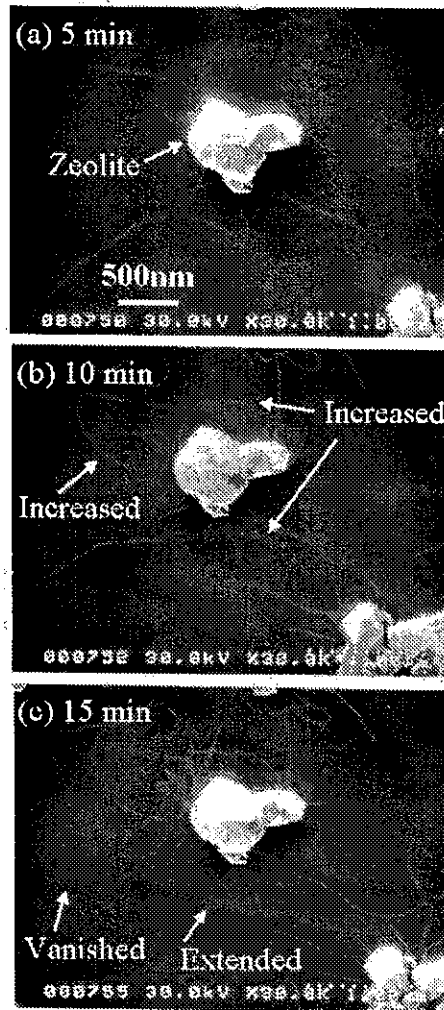


图 7