

平成 21 年 6 月 30 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18560701  
 研究課題名（和文）電子線誘起蒸着による金属間化合物ナノドットの作製  
 研究課題名（英文）Fabrication of intermetallic nanodots  
 using an electron beam induced deposition technique.  
 研究代表者  
 下条 雅幸 (SHIMOJO MASAYUKI)  
 埼玉工業大学・先端科学研究所・准教授  
 研究者番号:00242313

研究成果の概要：目的の場所へサイズや形状を制御して、ナノ構造を作製できる方法として電子線誘起蒸着法（EBID）がある。本研究では、Fe と Pt を含む原料を用いて EBID を行い、FePt 金属間化合物ナノ構造を作製することに成功した。また、このとき作製されたナノ構造物の純度が問題だったため、原料に水蒸気を混合する方法や無機系原料を用いた EBID 法を開発し、比較的純度の高いナノ構造を作製できた。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,600,000	0	1,600,000
2007 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	570,000	4,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：金属材料、ナノ材料、電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

近年、電子デバイスは年々微細化が進んでいる。デバイスのゲート長は100nmを切り、数10nmから数nmの領域に入ろうとしている<sup>1)</sup>。また、磁気記録媒体の記録密度もテラビット/平方インチ(10<sup>12</sup> bits/in<sup>2</sup>)を目指して研究開発が進められており、これには1ビットの大きさを10nm程度にする必要がある。このような観点から様々な微細加工技術が研究されている。従来のリソグラフィーとエッチングを組み合わせた手法でこれまで以上に電子デバイスを微細化する研究が進められているが、それ以外に様々なボトムアッ

プあるいはビルドアップ型と呼ばれる手法が研究されている。その中で、目的の場所へサイズや形状を制御して、ナノ構造を作製できる方法として電子線誘起蒸着(EBID)法がある。EBID法とは、目的の金属元素を含む有機金属化合物ガス(あるいは蒸気)を基板上に極少量流し、そこへ細く収束した電子線を照射することで、ガスを分解し、局所的に蒸着を行う方法である。電子線は直径1nm以下に収束することが可能であるため、ナノメートルの領域に限定した蒸着を行うことが可能である。また、電子線照射装置として電子顕微鏡を改造したものを使い、電子線照

射位置はコンピューターにより制御するため、蒸着する位置を事前の観察により選定し、所望の場所に狙いを定めて蒸着することができる。

これまで金属材料は、2種類以上の金属元素を用いて合金化や金属間化合物化することで、その機能を増やしてきた。本研究では、これをナノメートルサイズの材料にも適用して、EBID法により様々な機能を持ったナノ材料を作製する手法を提供しようと考えた。

様々な合金や金属間化合物を作製できれば、超伝導、耐酸化性、耐熱性、形状記憶効果などそれぞれの金属に応じた特性をナノドットやナノ構造物に付与できると考えられる。例えば、保持力の大きいL1<sub>0</sub>型FePtナノドットを作製できれば、超高密度磁気記録媒体を作製できる可能性がある。このように、金属間化合物などの化合物ナノドット配列技術は、記録密度の向上や量子効果を利用したデバイスなどナノテクノロジー技術の実用化に大きく貢献するものと考えた。

## 2. 研究の目的

まず、FeとPtなどの金属間化合物ナノ構造を作製することを目的とした。その後、作製されるナノ構造物には炭素等の不純物が含まれることが分かり、この純度が問題であると考えられるようになった。そこで、EBID法において作製されるナノ構造物の純度向上を目的として研究を行った。

## 3. 研究の方法

微小なプローブ径が得られる電子ビーム源として、電界放射型の電子銃を持つ加速電圧30kVの走査型電子顕微鏡(SEM)をEBIDに用いた。この電子顕微鏡のプローブ径は約4nm、プローブ電流は0.7nA、試料室の圧力は約 $2 \times 10^{-6}$  Paである。

このSEMに取り付けてある気体導入システムを用いて、電子顕微鏡試料室の基板近傍に室温で原料ガスを流した。基板にはイオンビームにより薄く加工したモリブデン(Mo)を用いた。電子ビーム照射位置および時間をパーソナルコンピュータ(PC)により制御することで大きさや形状を制御した堆積物を作製できる。また、電子ビーム照射位置を基板上から徐々に基板外へ移動させることで基板外に自立したナノワイヤーを作製することができる。この方法により、基板の縁から基板外へ長さ数100nm、太さ約30nmのナノワイヤーを作製した。自立ナノワイヤーを作製するのは、基板の影響を受けずに組成や結晶構造を解析できるためであり、ワイヤーが作ればドットも作れると考えている。

その後、堆積物の組成や構造を調べるため電子エネルギー損失分光器(EELS)および

エネルギー分散型X線分光装置(EDS)付きの透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察を行った。ここまでのSEM中での堆積およびTEM観察はすべて室温で行った。

## 4. 研究成果

一般にEBIDでFeやPtを堆積させるためには、それぞれ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ および $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Pt}$ を原料として用いる。まず、EBIDによりFeナノ構造物を作製し、その上に通常の方法でPtを蒸着し、その後熱処理をすることでFePt<sub>3</sub>金属間化合物ナノ構造を作製することに成功した。また、Feを含む原料とPtを含む原料を同時に用いてEBIDを行い、その後熱処理することで、FePt金属間化合物ナノ構造を作製することに成功した。しかし、これらのナノ構造物は、原料から混入する炭素を多量に含んでおり、純度の向上が今後の課題であると考えられた。

そこで次に、EBIDで作製したナノ構造物の純度を向上させるため、作製後に熱処理をする方法および作製時に原料に水蒸気を混合する方法について研究を行った。その結果、どちらの方法でも混入する炭素量を減らすことができた。特に水蒸気を混合する方法では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ構造物を作製することができた。

さらに純度を向上させるため、いくつかの方法を試した。それらの方法のうち、酸素プラズマやオゾンを用いた純度向上については、あまり効果が得られなかった。しかし、炭素を含まない、無機系原料であるPt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を用いたEBIDにおいて、純度の高いPtナノ構造物を作製できた。

これらの研究により、炭素の混入がほとんどないナノ構造物を自在な形状に作製できるようになった。FeやPt以外の合金については、更に研究が必要である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Furuya; Post-deposition processes for nanostructures formed by electron beam induced deposition with Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> precursor; Appl. Phys. A, 93, (2008), 439-442.

M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya; Formation of nanoscale platinum and iron oxide structures using electron beam induced deposition techniques; J. Phys. Conf. Ser., 100, (2008), 052016.

- W. Zhang, M. Shimojo and K. Furuya; Effect of dynamic precursor gas pressure on growth behavior of amorphous Si-C-O nanorods by electron beam-induced deposition; *J. Mater. Sci.*, 43, 6, (2008), 2069-2071.
- 下条雅幸, 竹口雅樹, 三石和貴、田中美代子、古屋一夫; 電子線誘起蒸着法研究; 機械の研究, 60, 9, (2008), 937-942
- M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya; Mechanisms of crystalline iron oxide formation in electron beam induced deposition; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 9B, (2007), 6247-6249.
- M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Furuya; Nanostructure fabrication by electron beam induced deposition with metal carbonyl precursor and water vapor; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 9B, (2007), 6183-6186.
- M. Tanaka, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Furuya and N. Koguchi; Electron beam induced deposition of Fe nanoparticles and thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 9B, (2007), 6243-6246.
- M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya; Fabrication of iron oxide nanostructures by electron beam induced deposition; *Mater. Sci. Forum*, 561-565, (2007), 1101-1104.
- R. Che, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Furuya; Field electron emission from single carbon nanorod fabricated by electron beam induced deposition; *J. Phys. Conf. Ser.*, 61, (2007), 200-204.
- W. Zhang, R. Che, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Furuya; Formation of Fe-Pt intermetallic phase in nanostructures by electron beam induced deposition and postdeposition alloying processes; *Surf. Interface Anal.*, 38, (2006), 1527-1529.
- M. Shimojo, M. Takeguchi, R. C. Che, W. Zhang, M. Tanaka, K. Mitsuishi and K. Furuya; Effects of heat treatment on electric properties of nanorods formed by electron beam-induced deposition; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 6B, (2006), 5509-5512.
- M. Shimojo, M. Takeguchi and K. Furuya; Formation of crystalline iron oxide nanostructures by electron beam induced deposition at room temperature; *Nanotechnology*, 17, (2006), 3637-3640.
- M. Takeguchi, M. Shimojo, R. Che and K. Furuya; Fabrication of nano-magnet on a piezo-driven tip in a TEM sample holder; *J. Mater. Sci.*, 41, (2006), 2627-2630.
- 竹口雅樹, 下条雅幸, 古屋一夫; 電子線誘起蒸着 (EBID) による磁性ナノ構造創製; 顕微鏡, 41, 2, (2006), 127-130
- [学会発表] (計 25 件)
- K. Furuya, M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Song; In-situ electron beam induced deposition for the fabrication of noble nanostructures; *Micro Science 2008*, 23-25 June 2008, London, UK.
- M. Shimojo, M. Song, H. Matsumoto, K. Makise, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya; Characterization of nanowires produced by electron beam induced deposition; 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9), 2-7 November 2008, Jeju, Korea.
- K. Furuya, M. Shimojo, M. Takeguchi, M. Song, K. Mitsuishi and M. Tanaka; Electron beam nanofabrication and characterization of iron compounds; 14th European Microscopy Congress (EMC 2008), 1-5 September 2008, Aachen, Germany.
- K. Furuya, M. Shimojo, M. Takeguchi, M. Song, K. Mitsuishi and M. Tanaka; Nanofabrication and characterization of iron compounds with focused electron beam; 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC1), 29-30 June 2008, Nagoya, Japan.
- M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya; Fabrication of iron oxide nanostructures by electron beam-induced deposition; The sixth pacific rim international conference on advanced materials and processing (PRICM-6), 6-8 November 2007, Jeju, Korea.
- M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Tanaka, K. Furuya; Formation of nanoscale iron and iron oxide structures using electron beam induced deposition techniques; *International Conference on Nano Science and Technology (ICN+T 2007)*, 2-6 July 2007, Stockholm, Sweden.
- M. Shimojo, R. C. Che, M. Takeguchi, M. Tanaka, K. Mitsuishi and K. Furuya; Effects of water addition to iron carbonyl on the formation of iron oxide nanostructures in electron beam-induced deposition; 19th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2006), 25-27 October

2006, Kamakura, Japan. Digest of Papers, p.184-185.

M. Takeguchi, R. Che, M. Shimojo and K. Furuya; Nanostructures fabrication by electron beam induced deposition with Fe(CO)<sub>5</sub> and H<sub>2</sub>O followed by thermal treatment; 19th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2006), 25-27 October 2006, Kamakura, Japan.

M. Tanaka, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Furuya and N. Koguchi; Electron beam induced deposition of Fe on STO; 19th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2006), 25-27 October 2006, Kamakura, Japan.

R. C. Che, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Furuya; Field emission from single nanorod fabricated by electron beam-induced deposition; International Conference on Nanoscience and Technology 2006 (ICN+T 2006), 30 July – 4 August 2006, Basel, Switzerland.

M. Shimojo, M. Takeguchi, W. Lu and K. Furuya; Formation of iron oxide nanorods using electron beam-induced deposition; Microscopy and Microanalysis 2006 (M&M2006), Vol. 12, Supp. 2, (2006), 700-701, 30 July – 3 August 2006, Chicago, Illinois, USA.

M. Takeguchi, M. Shimojo, R. Che and K. Furuya; Fabrication and characterization of magnetic nanostructures with different iron concentration; Microscopy and Microanalysis 2006 (M&M2006), Vol. 12, Supp. 2, (2006), 980-981, 30 July – 3 August 2006, Chicago, Illinois, USA.

M. Shimojo, M. Takeguchi, W. Lu and K. Furuya; Direct formation of oxide nanorods using electron beam-induced deposition; 16th International Microscopy Congress (IMC16), 3-8 September 2006, Sapporo, Japan, p. 1837.

M. Takeguchi, M. Shimojo, R. C. Che and K. Furuya; Electron holography characterization of nanostructures with different iron concentration formed by electron beam induced deposition; 16th International Microscopy Congress (IMC16), 3-8 September 2006, Sapporo, Japan

M. Tanaka, M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi and K. Furuya; Fabrication and observation of metal

nano-structures using an ultra-high vacuum transmission electron microscopy; 16th International Microscopy Congress (IMC16), 3-8 September 2006, Sapporo, Japan

R. C. Che, M. Takeguchi, M. Shimojo, W. Zhang and K. Furuya; Electron holography investigation on FePt alloy nanorod fabricated by electron beam induced deposition; 16th International Microscopy Congress (IMC16), 3-8 September 2006, Sapporo, Japan

R. C. Che, M. Takeguchi, M. Shimojo, W. Zhang and K. Furuya; Field electron emission from nanorods formed by electron beam induced deposition; 16th International Microscopy Congress (IMC16), 3-8 September 2006, Sapporo, Japan

他、国内会議発表 8 件

[図書] (計 1 件)

K. Furuya, M. Song, M. Shimojo (分担); In-situ ion and electron beam effects on the fabrication and analysis of nanomaterials; In-situ electron microscopy at high resolution, World Scientific Publishing, Singapore, (2008), Chapter 7, 229-258

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

触媒作用を有する塩化物と収束電子線を用的微細構造物の製造方法とその装置

下条雅幸、古屋一夫

物質・材料研究機構

第 4117380 号

2008.3.18

国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下条 雅幸 (SHIMOJO MASAYUKI)

埼玉工業大学・先端科学研究所・准教授

研究者番号 00242313

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

竹口 雅樹 (TAKEGUCHI MASAKI)

物質材料研究機構・ナノ計測センター・主幹

研究員

研究者番号 30354327