

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04895

研究課題名（和文）反応性固相ディウェッティングによるナノホール形成と構造制御

研究課題名（英文）Fabrication of nanoholes in the ceramic substrates by reactive solid-state dewetting of metal thin films

研究代表者

内藤 宗幸（Naito, Muneyuki）

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：10397721

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、熱処理に伴い金属ナノ粒子が熱酸化Si膜内部に分散する過程において形成されるナノホールについて原子間力顕微鏡法や透過電子顕微鏡法などを用いて調べた。その結果、熱処理保持時間の増加に伴い形成されるナノホールの長さが増加し、ナノホール径はナノ粒子のサイズや結晶構造によって変化することを見出した。これらの結果から、熱処理条件やナノ粒子の粒子径および金属の種類を適切に選択することでナノホールの径や長さの制御が可能であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体材料に形成されたナノホールは、ナノ空間における化学反応場やナノツール作製のモールド材などとしての利用が期待されている。ナノホール形成に金属ナノ粒子を用いる本手法は、従来のナノホール作製法と比較してプロセスの簡素化・低コスト化が期待できるが、形成されるナノホールのサイズ制御が課題とされる。本研究で得られたナノホール径およびナノホール長制御に関する知見は、ナノホールの高次構造制御に寄与すると考えらえる。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we investigated the formation process of nanoholes in the thermally-oxidized Si substrate using atomic force microscopy in combination with cross-sectional transmission electron microscopy. The nanoholes were obtained by thermal annealing-induced depression of metal nanoparticles which are formed by the solid-state dewetting of metal thin films. The length and diameter of nanoholes increase with increasing annealing time and sizes of nanoparticles, respectively. In addition, it was confirmed that the crystal structure of nanoparticles affects the diameter size. These results indicate that the length and diameter of nanoholes can be controlled by the annealing conditions and appropriate choice of metal nanoparticles.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノホール 金属ナノ粒子 透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

固体表面に形成されたナノホールや薄膜の貫通孔は物理吸着および化学吸着の場として作用し、DNA シーケンシングや電極材料、触媒などとして多方面で応用されている。さらに、センサー材料やメモリ材料などの電子デバイスやバイオデバイスなど新規ナノデバイスへの展開も検討されている。このようなナノメートルサイズの細孔形成手法として、陽極酸化法や電子線リソグラフィ法などが挙げられるが、従来法に比べ、低コストで簡便かつ高精度の細孔作製技術の確立が求められている。本研究課題では、細孔形成技術創製につながる物理現象として、反応性固相ディウェッティングに注目した。

基板上などに形成された連続薄膜は熱力学的に不安定な準安定状態であり、加熱等のエネルギー付与によって薄膜中の原子の拡散が活性化されると、膜内にポイドが形成されることで不連続膜となり、やがてアイランドやロッド、ワイヤー状のナノ構造体が形成される。こうした現象は、薄膜物質の融点よりも十分低い温度で固相状態のまま進行することから、固相ディウェッティングと呼ばれる。固相ディウェッティングでは膜厚などをパラメータとして、数 nm から数 100 nm のナノ構造体を作製することが可能であり、このようなナノ構造体がディウェッティング過程において基板との反応を伴う場合、特に反応性固相ディウェッティングと呼ぶ。

反応性固相ディウェッティングの報告例として、Si-Ge 薄膜/SiO₂系における Si-Ge ナノ結晶と SiO₂ の界面反応などがある。我々も SiO₂ 上の Si 単結晶薄膜や Ge 多結晶薄膜の固相ディウェッティングについて調べ、ディウェッティングによって形成されるナノ結晶が SiO₂ 膜に沈降する現象ならびにメカニズムについて報告している。さらに、熱酸化 Si 基板上での Fe 薄膜の固相ディウェッティングについても調査し、ディウェッティングにより形成された Fe ナノ粒子が基板内部に沈降し、それに伴いナノホールが形成される現象を見出した。しかし、このようなナノホール形成のメカニズムについては不明な点が多い。固相ディウェッティングにより形成されたナノ構造体やナノホールの極微構造ならびにホール形成過程を調べ、ナノホール形成メカニズムを明らかにすることで、基板表面や薄膜に細孔を導入する新たなナノ加工技術の確立が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、薄膜からナノ構造体が自発的に形成される固相ディウェッティング現象を利用して、セラミックス基板表面に形状・サイズ・配列が制御されたナノホールを形成する技術の確立することである。ディウェッティング過程で形成されたナノ構造体が基板と固相状態で反応する反応性固相ディウェッティングによって基板表面に直径数 nm ~ 数 10nm サイズのナノホールが形成される。このようなナノホールの形成メカニズムを明らかにするため、原子間力顕微鏡法や走査電子顕微鏡法による表面ナノ構造解析を行うとともに、透過電子顕微鏡法を用いてナノ構造体の局所構造、基板物質との界面構造、ナノホールの形成過程を原子レベルで調査する。さらに、固相ディウェッティングにより形成されるナノ構造体の組織制御を行うことで、デバイス応用につながる高品質ナノホール構造材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

本研究では電子ビーム蒸着法を用いて、膜厚 5 nm ~ 20 nm の金属連続薄膜を作製した。蒸着金属として Fe、Co および Ni を選択し、基板には表面に 500 nm または 1 μm の熱酸化膜を有する Si (001) 単結晶ウェハを用いた。蒸着中の基板温度は室温とし、成膜速度は 0.1 nm/s ~ 0.2 nm/s とした。また、薄膜の膜厚制御には水晶振動子を用いた。得られた試料は赤外線ランプ加熱法により真空下 (~10⁻⁴ Pa) で室温から 1100 °C まで昇温したのち、一定時間保持した。保持時間は最大で 120 分とした。蒸着試料および熱処理試料の形態、構造評価は原子間力顕微鏡法 (AFM)、透過電子顕微鏡法 (TEM)、電子回折法により行い、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた。

4. 研究成果

図 1 は、蒸着試料の (a) AFM 像及び (b) 断面 TEM 像である。得られた AFM 像から表面粗さを評価する指標である二乗平均平方根粗さ (Rq) を求めたところ、Fe: 0.48 nm、Co: 0.20 nm、Ni: 0.26 nm であり、いずれの試料においても Rq < 1 nm となる極めて平坦な表面を形成していることが分かった。また、断面 TEM 観察の結果、熱酸化 Si 膜表面において蒸着物質は連続薄膜を形成しており、膜厚はいずれも約 5 nm であることが確認された。また、電子回折実験及び EDS の測定結果から、熱酸化 Si は Si と O の原子比が約 1 : 2 のアモルファス膜であることを確認した。

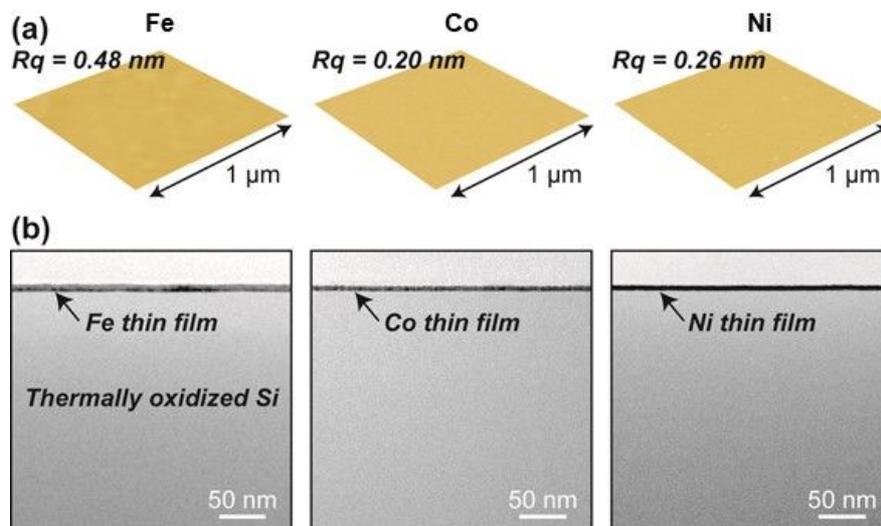


図 1 . 電子ビーム蒸着法により熱酸化 Si 膜上に作製した Fe、Co および Ni 連続薄膜の (a) AFM 像および (b) 断面 TEM 像 . 蒸着金属は左から Fe、Co、Ni .

図 2 (a、b) は熱酸化 Si 膜上に Fe、Co および Ni を蒸着後、1100 °C で 30 min 熱処理した試料の AFM 像とその拡大像である。いずれの試料でも基板表面に複数の穴が形成されていることが確認された。また、Ni を蒸着した試料では、図 2 (b) に矢印で示すように形成された穴の周囲に深さ約 30 nm の窪みの形成が確認された。Ni は固相ディウエットングにより基板表面に沿って伸長しているナノ粒子が形成され、その後、熱酸化 Si 膜内部へ沈降するが、1100 °C 付近まで昇温されることで固相ディウエットングがさらに進行し、ナノ粒子の形状を球体へと変えながら熱酸化 Si 膜内に沈降する。そのため、初期段階で沈降した箇所が窪みとして観察されると考えられる。

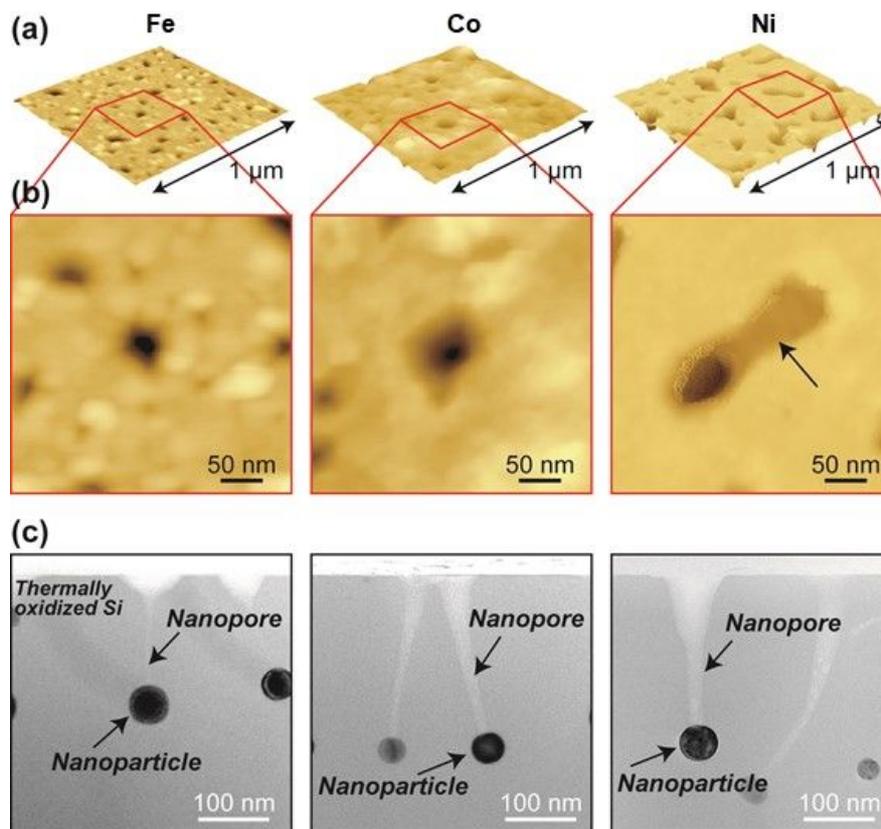


図 2 . 1100 °C、30 分間熱処理した試料の (a、b) AFM 像および (c) 断面 TEM 像 . 蒸着金属は左から Fe、Co、Ni .

図 2 (c) は熱処理試料の断面 TEM 像であり、Fe、Co 及び Ni ナノ粒子が熱酸化 Si 膜内にナノホールを形成しながら分散していることが確認された。このとき、ナノ粒子は熱酸化 Si 膜表面から Si 基板に向かって分散していたが、やや斜め方向に分散している粒子や、方向を徐々に変えながら分散する粒子が多数確認された。熱酸化 Si 膜表面からナノ粒子先端までの移動距離を分散距離とし、熱処理保持時間増加に伴い、Fe、Co 及び Ni ナノ粒子が熱酸化 Si 膜内部へと分散した距離の平均値を図 3 に示す。

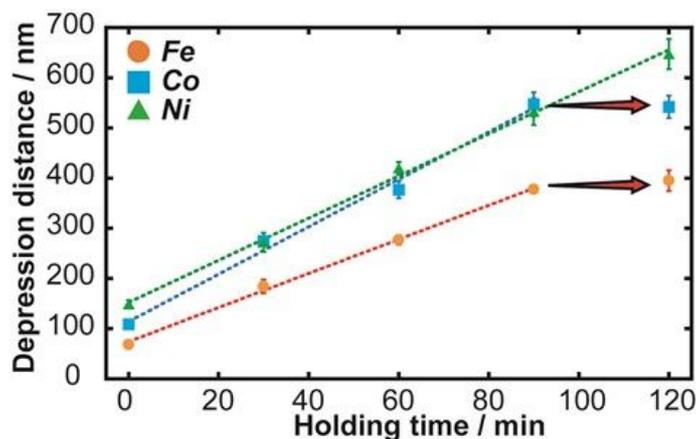


図 3 . 熱処理保持時間増加に伴う Fe、Co および Ni ナノ粒子の分散距離の変化 . 破線は最小二乗法により求めた回帰直線 . 熱処理温度は 1100 °C とした .

保持時間 0 min ~ 90 min では、いずれの金属ナノ粒子も保持時間増加に伴い分散距離が増加した。このとき保持時間とナノ粒子分散距離は比例関係にあることが確認された。Fe、Co 及び Ni ナノ粒子について、最小二乗法により回帰直線を求め、その傾きから分散速度を調べたところ、Fe: 3.4 nm/min、Co: 4.9 nm/min、Ni: 4.3 nm/min であり、金属種によって差異が見られた。また、保持時間 90 min ~ 120 min では、矢印で示すように Fe および Co ナノ粒子の分散が停止していることが確認された。Co の場合、分散の停止は熱処理に伴いナノ粒子が揮発したことに起因する。120 min 熱処理試料内では大部分の Co ナノ粒子が消失していた。一方、Fe ではナノ粒子の分散停止後もナノ粒子が消失しないことが確認された。Fe ナノ粒子の分散停止は粒子表面が SiO₂ 膜により被覆されたためであると考えられる。

図 4 (a) は Ni ナノ粒子が熱酸化 Si 膜に分散することで形成されたナノホールである。ナノホールの径を複数箇所測定したところ深さ方向に向かって徐々に小さくなり、やがて一定になることが明らかとなった (図 4 (b))。Fe および Co についても同様に、ナノ粒子の分散が進むとナノホール径は一定値を示した。熱酸化シリコン膜に分散したナノ粒子は球体に近い形状を有していたが、金属ナノ粒子とナノポアが接する領域は平坦であり、それぞれの結晶の安定面である(110)面や(111)面などに対応するファセットが形成されていた。これらのファセットの幅とナノホール径はほぼ等しく、結晶面がエネルギー的に安定であるほどナノホール径が大きくなることが分かった。

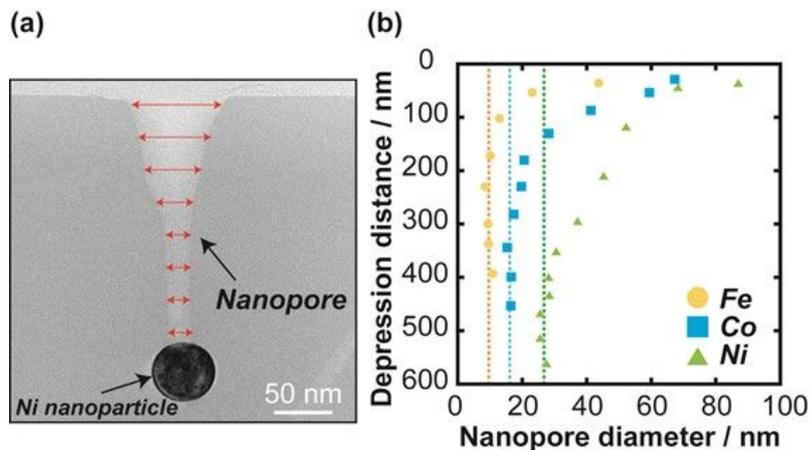


図 4 . (a) 熱酸化 Si 膜に分散したナノ粒子の断面 TEM 像と (b) 分散距離の増加に伴うナノホール径の変化 . 破線はナノホール径が一定となったときの値を示す .

以上の結果から、熱処理条件やナノ粒子の粒子径および金属の種類を適切に選択することでナノホールの径や長さの制御が可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 立溝 優羽, 内藤 宗幸
2. 発表標題 金属ナノ粒子を用いた固体ナノポアの作製とサイズ制御
3. 学会等名 応用物理学会（第80回秋季学術講演会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 立溝 優羽, 内藤 宗幸
2. 発表標題 熱酸化SiへのFeナノ粒子の分散とナノポア形成過程
3. 学会等名 応用物理学会（第67回春季学術講演会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 立溝 優羽、内藤宗幸
2. 発表標題 熱酸化Siへの金属ナノ粒子分散に伴うナノポア形成
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 立溝 優羽、内藤宗幸
2. 発表標題 SiO ₂ 薄膜へのNiナノ粒子の分散とナノポア形成
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------