

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19510116
 研究課題名 (和文) X線光電子分光によるナノ・サブナノ粒子の深さ方向のサイズ評価および状態分析
 研究課題名 (英文) Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy to Characterization of Nano- and Subnano-particles Embedded in Dielectric Matrices
 研究代表者
 高廣 克己 (TAKAHIRO KATSUMI)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
 研究者番号：80236348

研究成果の概要：

本研究では、X線光電子分光法を用いて、マトリックス中に埋め込まれたナノメートルサイズさらにはサブナノメートルサイズの超微粒子のサイズ評価と存在状態の分析を目指して、基礎研究を行った。まず、基板上に Au ナノ粒子を生成し、広い粒子サイズ範囲において、サイズと価電子帯幅の関係を見出した。次に、得られた関係を用いて、マトリックス中に埋め込まれた Au クラスタ・超微粒子のサイズ評価を行い、透過型電子顕微鏡の結果と良く一致することを確認し、本手法の有用性を示すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：放射線物性

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：(1) ナノ材料 (2) 光電子分光 (3) イオン注入 (4) 量子ビーム

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子は、バルク物質とは大きく異なる物理的性質を有することから、その特長を生かした新規デバイス作製が考えられている。特に、金属および半導体のナノ粒子が分散した誘電体は、3次の光学非線形性を利用した光スイッチ、クーロンブロッケード現象を利用した単電子デバイスへの応用が期待されている。光スイッチや単電子デバイスなどの実用的なデバイス作製においては、ナノ粒子を

誘電体中に埋め込むことが必須である。誘電体中にナノ粒子を埋め込む方法として、ゾル・ゲル法などの化学的手法や同時蒸着法、同時スパッタ法、イオン注入法などの物理的手法が挙げられる。何れの作製法においても、単一サイズのナノ粒子をいかに高濃度に埋め込むかが課題となっている。さらには、深さ方向のサイズ・濃度均一性もデバイス作製にとって重要となる。つまり、誘電対中のナノ粒子のサイズと濃度の3次元制御が重要な

課題である。その重要課題に向けて、種々の実験条件（パラメータ）のもとでナノ粒子を作製し、深さ方向に対してサイズ分布と濃度を計測して、最適な作製条件を見出す努力がなされている。ここで、ナノ粒子サイズを評価する方法として、一般に、光吸収法、X線回折法、電子顕微鏡観察が用いられている。

しかし、光吸収やX線回折法では、深さに対して平均的な粒子サイズしか評価することができない。また、粒子サイズ2 nm以下のナノ粒子に対しては、スペクトル形状に変化が観測されないこと（光吸収）、線幅が広すぎて回折線が認められないこと（X線回折線法）、などの問題が指摘されている。一方、透過型電子顕微鏡を用いる方法では、断面観察を行うことにより、深さ方向のサイズを直接測定することができる。しかし、この方法では、断面観察用の試料作製に多大な労力を必要とする。さらに、サブナノ粒子が低濃度（数原子パーセント程度以下）に分散した状態では、それを観察することが極めて困難となる。こうした背景から、誘電対中のナノ・サブナノ粒子に対して、深さ方向に、高感度・迅速・正確・高再現性を有するサイズ評価法の開発・確立が急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、X線光電子分光法（XPS）を用いて、マトリックス中に埋め込まれたナノメートルサイズさらにはサブナノメートルサイズの超微粒子（以降それぞれ、「ナノ粒子」および「サブナノ粒子」とよぶ）のスペクトルを計測し、ナノ・サブナノ粒子特有のスペクトル形状から、深さ方向に対して、迅速かつ正確に、それらの粒子のサイズおよび粒子の存在状態（粒子と粒子周囲の欠陥との相互作用など）を評価する方法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 基板上的 Au および Pt ナノ粒子について、粒子サイズと XPS スペクトルの相関を得るための実験を行った。ナノ粒子が基板上に生成される場合、その成長過程は基板表面の欠陥に大きく影響されることに着目した。イオン照射によりグラファイト上およびフラーレン薄膜上に欠陥を生成することで、種々の欠陥密度を有する基板を用意し、その基板上に、スパッタ蒸着法を用いて Au または Pt ナノ・サブナノ粒子を作製した。次に、それらの XPS 内殻準位および価電子帯スペクトルを計測した。

(2) XPSによる深さ方向のサイズ評価のために、イオン注入法を用いて、SiO₂基板中に Au ナノ・サブナノ粒子を生成した。また、XPSによる状態分析のために、イオン注入法を用いて、SiO₂基板中に Ag ナノ粒子を生成した。

XPSによる分析の他、透過型電子顕微鏡およびX線回折によるキャラクタリゼーションを行った。

4. 研究成果

(1) 種々の欠陥密度を有するグラファイト上に Au および Pt ナノ粒子を生成し、XPS スペクトル変化を調査した。図 1 には、未照射グラファイト（HOPG）および 1 keV Ar⁺イオンを $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 照射したグラファイト（irr.-HOPG）上の Pt および Au ナノ・サブナノ粒子について、XPS 4f 結合エネルギーのバルク値からシフト量を表したグラフである。グラフでは、スパッタ蒸着量に対する XPS 4f シフト量がプロットしてある。Au、Pt ナノ粒子ともに、未照射 HOPG 上のナノ粒子に比べて、照射 HOPG 上のナノ粒子の方が、同一蒸着量でのシフト量が大きく、より微小なナノ粒子が生成していることが分かる。

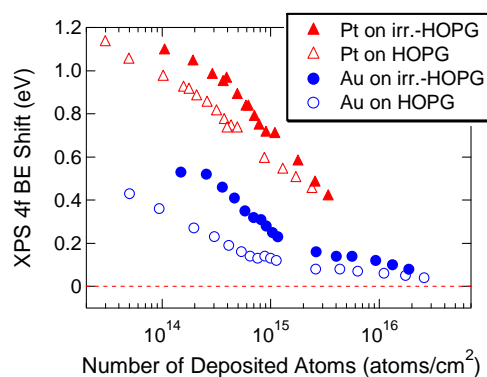


図 1: Au/HOPG (○), Au/照射-HOPG (●), Pt/HOPG (△) and Pt/照射-HOPG (▲)に対する XPS 4f 内殻準位結合エネルギーのバルク値からのシフト量の蒸着量依存性。

Au ナノ粒子に対しては、これまで、XPS 4f シフト量と粒子サイズの関係が求められている。しかし、本研究の目的とする透明誘電体中に埋め込まれたナノ粒子では、分光器と試料のフェルミ準位の不一致等により、正確な 4f シフト量を求めることができない。そこで、本研究では、5d 価電子帯幅が、粒子サイズに依存することに着目した。4f シフト量-サイズの関係が既知であるので、4f シフト量-5d 価電子帯幅の関係が分かれば、5d 価電子帯幅からサイズを見積もることができる。

図 2 は、種々の照射量 (0, 0.3, 1.5, 6.0, $60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) で照射したグラファイト表面にスパッタ蒸着で作製した Au ナノ粒子に対して、XPS 5d 価電子帯幅と平均粒子サイズ D の逆数をプロットしたグラフである。図 2 に見られるように、 $1/D = 0.1 \sim 1.2 \text{ nm}^{-1}$ 、つまり $D = 0.8 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲で、XPS 5d 価電子帯幅と $1/D$ には、直線関係が成り立つことが分かる。最小自乗法により回帰曲線を求め、平均

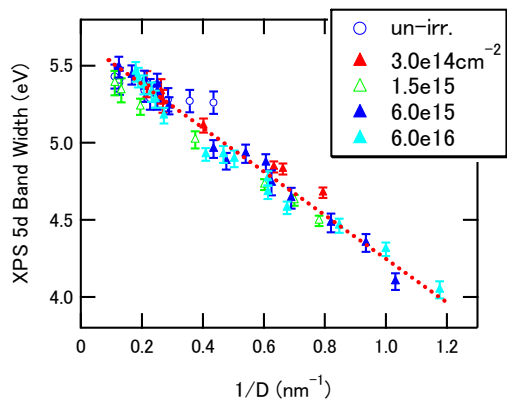


図 2: 種々の照射量で照射したグラファイト上に作製したナノ粒子の平均粒子サイズと XPS 5d 価電子帯幅の関係。

粒子サイズ D (nm) と価電子帯幅 W (eV) において、 $D = 1.33/(5.63 - W)$ なる関係式を導き出すことができた。種々の照射量で照射したグラファイト基板を用いることにより、このような広いサイズ範囲において、平均粒子サイズと XPS 5d 価電子帯幅との関係を求めることが可能であった。

(2) 上記 (1) で求めた関係式を用いて、透明誘電体 SiO_2 に埋め込まれた Au ナノ・サブナノ粒子のサイズを評価した。Au イオン注入により作製した $\text{SiO}_2(\text{Au})$ 試料を 0.8 keV- Ar^+ でスパッタリングを行い、深さ方向に XPS スペ

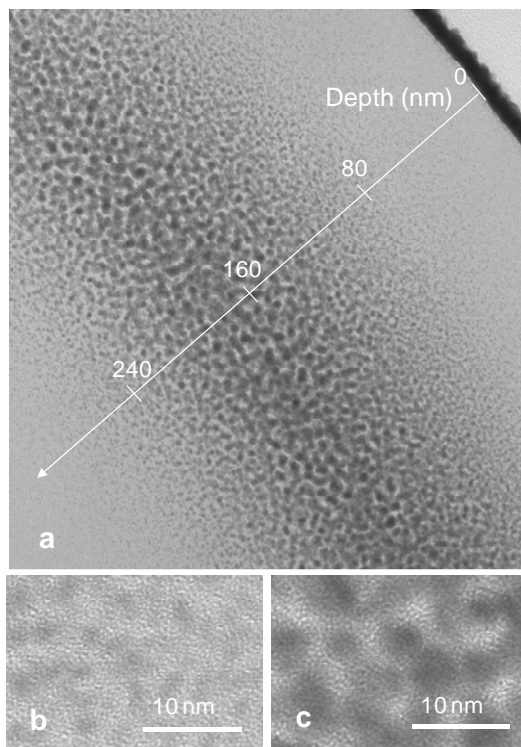


図 3: (a) 深さ 0–300 nm, (b) 深さ約 250 nm, (c) 深さ約 160 nm における $\text{SiO}_2(\text{Au})$ 試料の透過型電子顕微鏡断面観察写真。

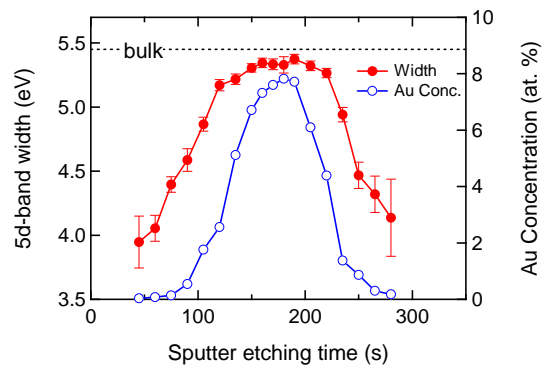


図 4: スパッタ時間 (深さに相当) に対する Au 濃度分布 (○) および XPS Au 5d 価電子帯幅 (●)。

クトルを計測した。 $\text{SiO}_2(\text{Au})$ 試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 断面観察写真を 図 3 に示す。深さに依存した粒径の Au ナノ粒子が生成していることが分かる。

図 4 は、図 3 と同じ試料について、スパッタ時間 (深さ) に対する Au 濃度分布と XPS Au 5d 価電子帯幅をプロットしたものである。Au 濃度と価電子帯幅の間には、強い相関が認められる。このように、Au 濃度に応じて、ナノ粒子のサイズが変化することが分かる。

次に、TEM の結果と XPS から得られたサイズ評価の結果を比較する。図 4 から各深さに対して、5d 価電子帯幅 W が求められ、(1) で導き出した関係式 $D = 1.33/(5.63 - W)$ を用いて、Au 粒子サイズを計算した。図 5 には、XPS および TEM から得られた Au ナノ粒子サイズの深さ分布を表す。TEM で観察可能であった深さ 75–250 nm において、両者の結果は、誤差の範囲内で一致する。さらに、深さ 0–75 nm の表面近傍、および深さ 250 nm 以上の飛程終端近傍においても、XPS では Ag 信号を計測可能であり、価電子帯幅から見積もった粒子サイズは、1 nm 以下であった。このように、TEM では観察困難となるサブナノ粒子に対しても、XPS を用いるとサイズの評価が可能であった。

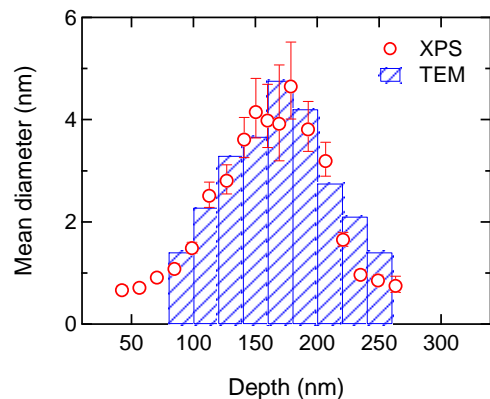


図 5: 深さ方向の Au ナノ粒子サイズ。XPS (赤丸) と TEM (ハッチ) の比較。

(3) Agナノ粒子をSiO₂/Si基板中に作製し、XPSオージェパラメータ解析を用いて、深さ方向のAgナノ粒子の状態分析(Ag原子価とサイズ)を試みた。図6は、スパッタ時間(深さ)に対して、Ag濃度とAgオージェパラメータをプロットしたグラフである。深さ160 nm近傍において、Ag濃度は16 atomic %に達する。断面TEM観察により、この深さには、直径30 nm程度のAgナノ粒子が生成していることを確認した。そのAgナノ粒子に対して、AgオージェパラメータはバルクAgの値と等しく、Agナノ粒子は酸化していないことが分かった。また、SiO₂/Si界面近傍に、直径2 nm程度のAgナノ粒子が整列していることを確認した。SiO₂/Si界面近傍におけるAgオージェパラメータは、バルクに比べて、0.2~0.5 eV小さい値であった。あらかじめ求めたAg粒子サイズとAgオージェパラメータの関係から、Ag粒子サイズを2.7 nmと評価した。これは、断面TEM観察の結果と良く一致する。Ag₂Oのオージェパラメータは、Agに比べて大きいことが知られている。本研究では、いずれもバルクAgに比べて小さい値が得られたことから、Agナノ粒子はAg⁰の状態であることが分かった。

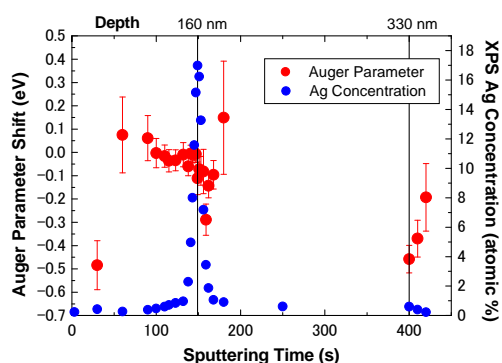


図6: スパッタ時間(深さに相当)に対するAg濃度(青丸)およびXPS Agオージェパラメータ(赤丸)。

以上のように、ナノ粒子に対して、価電子帯幅の測定やオージェパラメータの解析により、サイズの評価および状態分析が可能であり、本手法の有用性を示した。本研究を通じて、誘電対中のナノ・サブナノ粒子に対して、深さ方向に、高感度・迅速・正確・高再現性を有するサイズ評価法と状態分析法を開発することができた。本手法の確立に向けて、さらなる発展が期待できる。

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 2件)

- (1) K. Takahiro, S. Oizumi, K. Morimoto, K. Kawatsura, T. Isshiki, K. Nishio, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, "Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy to Characterization of Au Nanoparticles Formed by Ion Implantation into SiO₂", Applied Surface Science, 査読有, (2009, 掲載確定)
- (2) K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto "Ion-Induce Self-organized Ripple Patterns on Graphite and Diamond Surfaces" Applied Surface Science, 査読有, (2009, 掲載確定)

[学会発表] (計 9件)

- (1) 高廣克己, 森本圭一, 大泉信之助, 一色俊之, 西尾弘司, 永田晋二 "イオン注入によるAuナノ粒子生成とX線光電子分光を用いた粒径測定" 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月30日, 筑波大学 (茨城県つくば市)
- (2) 森本圭一, 安田賢司, 高廣克己, 永田晋二, "イオン照射炭素表面上へのAuおよびPtナノ粒子生成" 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年3月30日, 筑波大学 (茨城県つくば市)
- (3) K. Morimoto, S. Yasuda, K. Takahiro, S. Nagata, "XPS Study on Au and Pt Clusters Deposited on Graphite with and without Ion Irradiation" International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月11日, 早稲田大学 (東京都新宿区)
- (4) Y. Minakuchi, K. Takahiro, F. Nishiyama, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, "Auger Parameter Analysis of Ag and Cu Nanoparticles Formed by Sputter Deposition on Non-conductive Substrates" International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 2008年11月11日, 早稲田大学 (東京都新宿区)
- (5) K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto, "Ion-Induce Self-organized Ripple Patterns on Graphite and Diamond Surfaces" 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4),

- 2008年10月28日, 島根県松江市
- (6) K. Takahiro, S. Oizumi, K. Morimoto,
K. Kawatsura, T. Isshiki, K. Nishio, S. Nagata,
S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto,
“Application of X-ray Photoelectron
Spectroscopy to Characterization of Au
Nanoparticles Formed by Ion Implantation
into SiO₂”
4th Vacuum and Surface Sciences Conference
of Asia and Australia (VASSCAA-4),
2008年10月28日, 島根県松江市
- (7) K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura,
S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi,
H. Naramoto,
“Ripple Formation on Graphite and
Diamond Surfaces by Ion Irradiation”
第18回日本MRS学術シンポジウム,
国際セッション, 2007年12月9日,
日本大学駿河台キャンパス
(東京都千代田区)
- (8) K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura,
S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi,
H. Naramoto
“Ion-induced Self-organized Ripple Patterns
on Graphite and Diamond Surfaces”
9th Int. Conf. on Atomically Controlled
Surfaces, Interfaces and Nanostructures,
2007年11月14日,
東京大学駒場キャンパス
(東京都目黒区)
- (9) K. Takahiro, S. Oizumi, K. Kawatsura,
T. Isshiki, K. Nishio, S. Nagata,
S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto,
“Application of X-ray Photoelectron
Spectroscopy Characterization of Au
Nanoparticles Formed by Ion Implantation
into Al₂O₃ and SiO₂”
9th Int. Conf. on Atomically Controlled
Surfaces, Interfaces and Nanostructures,
2007年11月14日,
東京大学駒場キャンパス
(東京都目黒区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高廣 克己 (TAKAHIRO KATSUMI)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号: 80236348

(2) 研究分担者 (2007年度)

永田 晋二 (NAGATA SHINJI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 40208012

(3) 連携研究者 (2008年度)

永田 晋二 (NAGATA SHINJI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 40208012