

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 17 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560727

研究課題名（和文） 電子線誘起蒸着法による酸化物ナノ構造の作製とその物性評価

研究課題名（英文） Fabrication of oxide nanostructures using electron beam induced deposition and their physical properties

研究代表者

下条 雅幸 (SHIMOJO MASAYUKI)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：00242313

研究成果の概要（和文）：目的の金属元素を含む有機金属化合物ガスを基板上に極少量流し、そこへ細く収束した電子ビームを照射することで、ガスを分解し、局所的に蒸着を行う方法は電子線誘起蒸着（EBID）法と呼ばれ、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有望な方法である。本研究ではこの方法を利用して、酸化物や金ナノ構造を作製する方法を確立し、特にモリブデン酸化物ナノ構造については光伝導特性について検討した。

研究成果の概要（英文）：Electron beam induced deposition (EBID) is one of the promising techniques to produce position-controlled nanometer-sized structures with high flexibility in their shape. In this process, an organometallic compound gas or vapor is decomposed by electron beam and the non-volatile part of the decomposed gas is deposited on substrates. In this research, oxide and gold nanostructures were fabricated using EBID and the photoconductive properties were studied on molybdenum oxide nanostructures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：ナノプロセス、ナノワイヤー、ナノセンサー

1. 研究開始当初の背景

近年、様々なナノ構造作製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、目的の元素を含む有機金属化合物あるいは有機化合物ガス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する。それにより固体成分が基板上に堆積し、他の揮発性の部分は真空排気

される。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。このとき、電子線照射装置として電子顕微鏡を改造したものを用い、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。電子線照射位置を固定しておけば、基板に垂直に伸びたロッドを、照射位置をゆっくり移動させる

とその軌跡に沿ってワイヤーを作製できる。また、基板上から基板の外へ移動すると自立したワイヤーが作製できるため、空中配線も可能であり、将来のナノデバイスやナノセンサー作製に非常に有望な技術であると考えている。申請者は、科学研究費補助金（課題番号 1856070、平成 18～20 年）により、Fe および Pt を含む 2 種類の原料ガスを同時に使用することで金属間化合物のナノドット作製を試みた。その結果、L1₀ 型 FePt 金属間化合物の生成には成功した。しかし、FePt ナノ粒子がアモルファス炭素に覆われた状態になっていた。このように、EBID で生成するナノ構造物は炭素を含みアモルファス構造であることが多いことが分かっている。しかし、実用上では高純度の結晶であることが必要な場合も多い。そこで、ナノ構造物に混入する炭素量を減少させる目的で、原料ガスに水蒸気等を混合する方法を試みている。これまでに申請者は、鉄カルボニル蒸気に水 (H₂O) 蒸気を混合したものを原料ガスとして用いることにより、炭素を含まない結晶の Fe₃O₄ ナノ構造物を作製できることを見出した。これは、電子線の照射により、水分子が分解され、酸素ラジカルが生成し、炭素と結合して CO あるいは CO₂ となることにより、炭素が除去されたと考えられる。

さらに、最近の予備的な実験でモリブデンカルボニル (Mo(CO)₆) 蒸気に酸素 (O₂) を混合したものを原料として、EBID を行うと酸化モリブデン (MoO_x) ナノ構造物を作製でき、これが半導体であり光センサーとして動作することが明らかとなった。このように、EBID を用いて酸化物半導体ナノ構造物を作製したのは、世界で初めてである。このような経緯から、酸化物ナノ構造物を作製するときの EBID 条件やそのナノ構造の物性を検討することは、今後の半導体デバイスやナノセンサーの作製に大きく貢献するものと考えた。

2. 研究の目的

この MoO_x ナノワイヤーに関して、作製方法（組成や結晶性の制御）と物性（光センサーやガスセンサーとしての動作）との関係を系統的に調べる。応用としては、光特性を用いてナノ光センサーのアレイ化、微小領域での光通信素子、さらにトランジスターや発光ダイオードの微細化などが考えられる。また、ガス分子の吸着により抵抗が変化することを利用すると、ナノガスセンサーの他、分子吸着という観点で見ると DNA チップへの応用等も可能性があると考えている。

これまでに EBID で酸化物を作製できているのは Fe₃O₄ と MoO_x だけである。しかし、酸化モリブデン以外にも半導体特性を示す物質

は多数存在し、特性は当然異なる。現在、有機金属化合物を用いた化学気相成長法 (MO-CVD) 用に、様々な元素を含む有機金属化合物が市販されている。それらを用いて EBID を行うと、それぞれに含まれている元素が堆積する。しかし多くの場合、炭素を大量に含んだナノ構造物が生成することが分かっている。そこで、Mo と Fe 以外の元素について EBID で炭素を効率よく除去する方法や酸化物を作製する手法を検討する。

3. 研究の方法

EBID 法は、所望の場所に所望の形状でナノ構造物（ナノドット、ナノワイヤーなど）を作製できる有望な方法である。申請者らは、Mo(CO)₆ を原料として O₂ を混合することで、酸化モリブデン (MoO_x) ナノワイヤーを作製でき、これが光に対して応答することを見出した。しかし、組成や結晶性などに関する検討は不十分である。そこで、酸化モリブデンナノワイヤーについて、作製方法と物性について調べた。MoO_x 以外の酸化物の作製を目指した。そのために、EBID 時に混入する炭素を減らす方法、効率よく酸化物にする方法を検討した。しかし、これに関してはあまり純度が向上しなかった。そこで、純度の高い金ナノ粒子を化学的手法で作製して、それを目的に沿って EBID 法を用いて配置する手法を考えた。

4. 研究成果

まず、通常のリソグラフィ法で基板上に電極を作製した。その電極間をつなぐように EBID でナノワイヤーを作製した。これの電極間に電流を流し、電圧を測定することで、ナノワイヤーの電気伝導特性を測定した。図 1 に作製したナノワイヤーの例を示す。

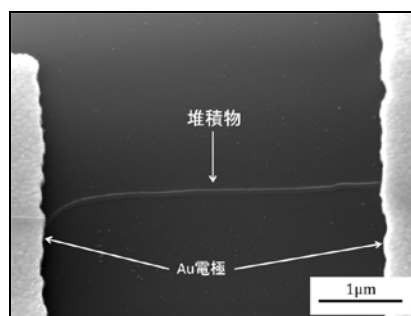


図1 EBID で作製したナノワイヤー

まず、EBID で酸化モリブデンナノワイヤーを作製するときの条件について検討した。モリブデンカルボニルのみを原料とした場合の電流—電圧特性を図 2 に示す。グラフは直線的であり、作製されたナノワイヤーは金属的な電気伝導特性を示すことが明らかとなった。

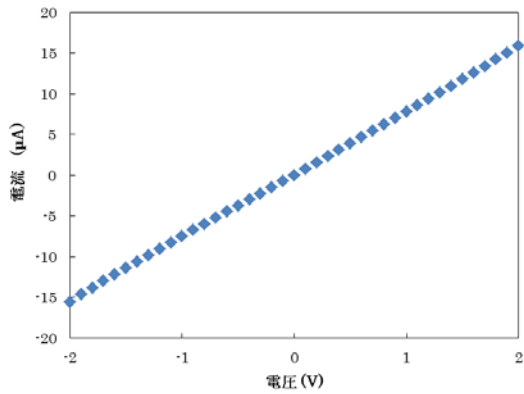


図2 モリブデンカルボニルで作製したナノワイヤーの電流-電圧特性

図3に、測定した電流-電圧特性に対する原料ガスの組成の影響を示す。モリブデンカルボニルに酸素を混合したものを原料とした場合には、その比率が1:1から1:3の範囲で、すべて半導体的な電気伝導特性を示し、また光照射によってその電気伝導率が変化する特性があった。よって、ガスの混合比による大きな影響はなく、ナノサイズの光センサーとして利用可能であることが明らかとなった。

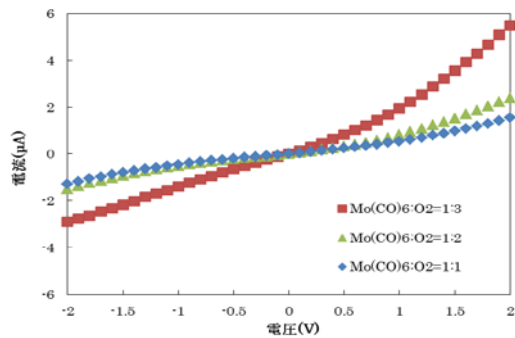


図3 原料ガスの組成と電流-電圧特性

また、これまでは光伝導性を得るためにはナノワイヤーを結晶化するための熱処理が必要だと考えられていた。図4非晶質酸化モリブデンナノワイヤーの光照射による伝導特性の変化を示す。このように、光照射によって電流が増加し、非晶質の状態でも光伝導性があることが明らかとなった。モリブデン酸化物のガスセンサーとしての動作も検討したが、その結果については割愛する。

つぎに、フェナントレンを原料として炭素を蒸着する研究を行った。EBIDで蒸着した炭素試料についてマイクロラマン分光により結合状態を調べた結果を図5に示す。

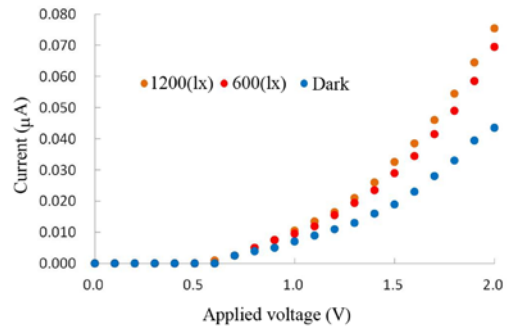


図4 非晶質酸化モリブデンナノワイヤーの光伝導特性

このスペクトルの解析から、この炭素はダイヤモンドライクカーボンであることが明らかとなった。また、化学的手法で作製した金ナノ粒子を基板に分散し、その中の1つを覆うようにEBIDで炭素の極薄い膜を作製し、その後、他のナノ粒子を洗い流す方法で、目的の粒子だけを基板に残す技術を確認した。この結果を図6に示す。この手法を用いると、EBIDの純度の低さを問題とせずナノ構造を作製できると考えられる。よって、金ナノ粒子を用いた光プラズモンセンサーの作製に貢献できると考えている。

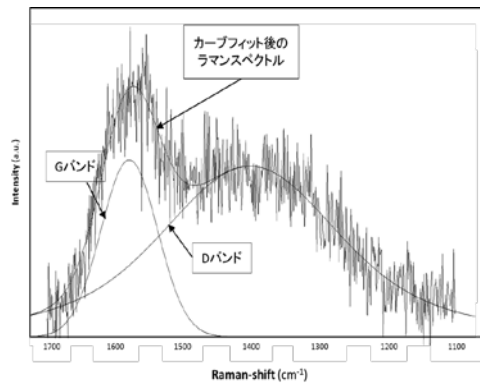


図5 EBIDで作製した炭素のラマンスペクトル

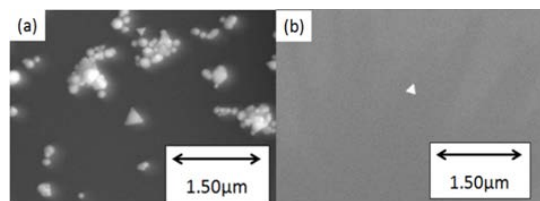


図6 化学的に作製した粒子のうち、1つをEBIDで固定した例

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7件)

①O. Kuraishi, D. Tanaka, M. Shimojo and K.

Kajikawa; Optical and electrical Kerr effects in polydiacetylene nanoparticle submonolayer probed by surface plasmon resonance spectroscopy; *J. Phys. D*, 45, (2012), 235105、査読有
doi:10.1088/0022-3727/45/23/235105

②X. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, P. Wang, P. D. Nellist, A. I. Kirkland, M. Tezuka and M. Shimojo; Three-dimensional observation of SiO₂ hollow spheres with a double-shell structure using aberration-corrected scanning confocal electron microscopy; *J. Electron Microsc.*, 61, 3, (2012), 159-169、査読有
doi: 10.1093/jmicro/dfs039

③T. Yamaguchi, H. Okawa, K. Hashimoto, M. Shimojo and K. Kajikawa; Phase of the electric field localized at surface-immobilized gold nanospheres determined by second-harmonic interferometry; *Phys. Rev. B*, 83, (2011), 085425、査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.085425

④X. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi and M. Shimojo; Application of scanning confocal electron microscopy to nanomaterials and the improvement in resolution by image processing; *Mater. Sci. Forum*, 675-677, (2011), 259-262、査読有
doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.675-677.259

⑤D. Tanaka, H. Karube, M. Shimojo and K. Kajikawa; Micropatterning of polydiacetylene nanoparticle monolayer based on ultraviolet or electron beam polymerization; *Appl. Phys. Express*, 4, (2011), 121604、査読有
DOI: 10.1143/APEX.4.121604

⑥Y. Uchiho, M. Shimojo, K. Furuya and K. Kajikawa; Optical response of gold-nanoparticle-amplified surface plasmon resonance spectroscopy; *J. Phys. Chem. C*, 114, (2010), 4816-4824、査読有
doi: 10.1021/jp910438q

⑦Y. Uchiho, M. Shimojo and K. Kajikawa; Electro-optic effect and optical rectification in gold nanoparticles immobilized above a gold surface; *J. Phys. D*, 43, (2010), 495101、査読有
doi:10.1088/0022-3727/43/49/495101

[学会発表] (計 7 件)

①M. Shimojo, K. Mitsuishi and M. Takeguchi; Deposition of magnetic and photoconductive nanostructures; 4th Focused Electron Beam

Induced Processing Workshop (FEBIP 2012), 20-21 June 2012, Zaragoza, Spain、招待講演

②下条雅幸、三石和貴、竹口雅樹; 電子顕微鏡を利用したナノ構造作製; 表面技術協会ナノテク部会第46回研究会、(2012年8月7日)、東京

③Y. Uchiho, M. Shimojo and K. Kajikawa; Optical rectification and electro-optic effect of plasmonic metamolecule; 5th International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP5), 15-20 May 2011, Busan, Korea

④田中大輔、倉石央騎、下条雅幸、梶川浩太郎; PDA ナノ結晶の光・電子線リソグラフィ; 第58回応用物理学関係連合講演会、(2011年3月24-27日)、神奈川

⑤X. B. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi and M. Shimojo; Application of scanning confocal electron microscopy to nanomaterials and the improvement in resolution by image processing; 7th International Forum on Advanced Material Science and Technology (IFAMST-7), 26-28 June 2010, Dalian, China.

⑥倉石央騎、田中大輔、下条雅幸、梶川浩太郎; 表面プラズモン共鳴を利用したPDAナノ結晶のKerr効果の測定; 第71回応用物理学学会学術講演会、(2010年9月14-17日)、長崎

⑦下条雅幸、牧瀬圭正、三石和貴、竹口雅樹; 電子線誘起蒸着により作製した酸化モリブデンナノワイヤーの光伝導特性; 日本顕微鏡学会 第66回学術講演会、(2010年5月23-26日)、201、名古屋

[図書] (計 1 件)

①M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, M. Tanaka and K. Furuya; Nanofabrication using electron beam induced deposition technique; *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa ed., American Scientific Publishers, USA, (2011), Volume 17, 209-230

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下条 雅幸 (SHIMOJO MASAYUKI)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号: 00242313

(2) 連携研究者

三石 和貴 (MITSUISHI KAZUTAKA)

物質材料研究機構・量子ドットセンター・

主幹研究員

研究者番号: 40354328