

令和 4 年 4 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21129

研究課題名(和文)電子状態操作による反応領域選択型マルチスケール固相反応プロセスの創出

研究課題名(英文) Design of a novel multi-scale solid phase reaction process by electronic state control

研究代表者

佐藤 和久 (Sato, Kazuhisa)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号：70314424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、内殻電子励起による化学結合切断と局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による格子変調との協奏効果を利用して、新規マルチスケール固相反応プロセス創出を試みた。照射電子(75keV)のドーズ量が閾値以下の場合(約 10^{23} 乗 e/m^2 程度)、波長532nmのレーザー照射によりLSPRによると考えられるCu、Auの格子面間隔の膨張(0.1-0.7%)が観察されたが、金属シリサイドは形成されなかった。一方、ドーズ量が閾値を超えると(約 10^{26} 乗 e/m^2 程度)、電子照射のみで金属シリサイドが形成された。固相反応の進行にはアモルファスSiO₂の解離によるSi供給が必要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

電子励起による原子移動を利用することにより、熱処理では進行し得ない固相反応が常温で進行する場合がある。本研究では、電子励起とともに局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による格子変調を協奏的に組み合わせ原子移動を活性化し、常温で化合物を自在に形成する新規固相反応プロセスの創出を試みた。電子励起とLSPRとの協奏効果を直接検証するには至っていないが、電子励起による酸化物の解離が固相反応の起点と考えられることなど、反応プロセス確立に必要な要件等が明らかになりつつある。反応領域をナノからサブミリメートルまでマルチスケールに選択できる点が本提案手法のユニークな特徴であり、広範な分野への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We attempted to produce a novel multi-scale solid phase reaction process by combining electronic excitation and localized surface plasmon resonance (LSPR). When the dose of the irradiated electron (75 keV) is below the threshold (about 10 to the 23rd power e/m^2), lattice expansion of Cu and Au nanoparticles, possibly induced by LSPR, was detected during the laser irradiation with wavelength of 532nm, while metal silicide was not formed. On the other hand, when the dose exceeds the threshold (about 10 to the 26th power e/m^2), metal silicide was formed only by 75 keV electron irradiation. It was found that supply of Si by dissociation of amorphous SiO₂ is indispensable for the progress of the interfacial solid phase reaction.

研究分野：材料科学、電子顕微鏡学

キーワード：内殻電子励起 局在表面プラズモン 格子変調 固相反応 電子状態

1. 研究開始当初の背景

無機固体材料において、合金化、規則化、相分離など固相反応の平衡は、温度や構成成分の活量などの状態変数により決定され、反応が進行する方向は反応の自由エネルギー変化 ΔG の符号により決定される。したがって、熱処理(annealing)が固相反応制御の根幹となる。しかしながら、電子励起に起因する原子移動を利用すると、熱処理では生じない固相反応(ギブス自由エネルギー変化 ΔG が正の固相反応)が進行する場合があることが近年明らかになってきた。例えば、原子の弾き出しを伴わない低エネルギー電子照射により、Pt/アモルファス(a-)SiO_x界面でPt₂Si形成が進行する[1]。研究代表者らは、エネルギー可変な放射光(80、140、680eV)を用いて軌道選択的な電子励起を試みた結果、Pt₂Si形成にはSi2p準位(2p_{1/2}: 100eV、2p_{3/2}: 99eV)の電子を励起する必要があること(80eV光子照射ではPt₂Siは形成されない)、内殻電子励起による解離生成物であるSi原子がPt₂Si形成に寄与すると考えられることを実験的に明らかにした[2]。これは、電子状態の直接操作が、実現可能な無機固相反応の対象を拡大し、新材料創製を実現する可能性を有することを示している。電子または放射光照射領域のみに化合物を選択的に形成できる、ナノからマイクロメートルオーダーでの反応領域選択性もユニークな特徴である。

同様に、局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)を利用すると、温度を変化させることなく格子変調を誘起することが可能である。LSPRは金属ナノ粒子に可視光から近紫外光領域のレーザー光を照射することにより発生し、実際にAgやCuナノ粒子では格子が膨張する(=格子軟化)ことが判明している[3]。しかしながら、材料科学分野でLSPRを積極的に利用した固相反応や微細組織制御は未開拓である。

このような背景のもと、内殻電子励起による原子移動とLSPRによる格子変調とを協奏的に組み合わせ、電子状態を直接操作して実現可能な無機固相反応の対象を拡大し、反応領域選択性を活かして新材料創製の礎となる新しいマルチスケール固相反応プロセスの創出に挑戦することを目指す本研究計画を立案するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、内殻電子励起による化学結合切断とLSPRによる格子変調との協奏により、“電子状態を直接操作”して実現可能な無機固相反応の対象を拡大し、さらに反応領域選択性を活かして、新材料創製の礎となる新規マルチスケール固相反応プロセスを創出することを目的とする。

3. 研究の方法

アモルファス(a-)SiO₂薄膜中に包埋したCu及びAuナノ粒子試料は、大気中劈開した単結晶NaCl(001)基板に電子ビーム蒸着装置を用いてSiO₂→Cu(またはAu)→SiO₂の順に逐次蒸着することにより作製した。比較のため、a-SiO₂/Pt/a-SiO₂薄膜、a-Al₂O₃/Cu/a-Al₂O₃薄膜試料も作製した。作製した試料の微細組織観察と電子照射には透過電子顕微鏡Hitachi H-800(加速電圧75-200kV、波長405nmレーザー搭載)ならびにH-7000(加速電圧75-125kV、波長532nmレーザー搭載)を用い、画像はCCDカメラを用いて記録した。本実験に用いたレーザー出力は405nm光が30-90mW、532nm光が36-90mWである。図1に本研究費にて導入し、TEMに設置した405nm半導体レーザーの外観を示す。レーザー照射時には、TEM試料ホルダーを鏡筒内でレーザー入射側に45度傾斜させることにより、試料薄膜表面にレーザーを照射する。



図1. TEMに設置した半導体レーザーの外観。

4. 研究成果

(1) レーザー照射による格子面間隔の変化

粒径10nmサイズのCuナノ粒子に、電子顕微鏡内にて室温で波長405nmのレーザー光(出力30-90mW)を照射したが、Cu(111)面間隔に変化は見られなかった。レーザー照射・像観察中の照射電子(75keV)のドーズレートは $1.5 \times 10^{21} \text{e/m}^2 \text{s}$ である。粒径5nmサイズのCuナノ粒子の場合にも同様に変化はなかった。一方、この5nmサイズCuナノ粒子試料に波長532nmのレーザー光(出力36mW)を照射すると、室温で(111)面間隔が0.14%増加した。レーザーOFFにより、面間隔は元の値に回復した。レーザー照射・像観察中の照射電子(75keV)のドーズレートは $1.4 \times 10^{22} \text{e/m}^2 \text{s}$ である(レーザー照射中のドーズ量は 10^{23}e/m^2 のオーダー)。図2にレーザー照射前後での明視野TEM像と電子回折強度プロファイルを示す。制限視野電子回折図形にはa-SiO₂によるハローリングとCuによるDebye-Scherrerリングが観察された。Cuナノ粒子は約570nm付近に吸収ピークを持つこと[4]、405nmレーザー光では格子面間隔の変化は検出されなかったことから、532nmレーザー光照射による格子面間隔の変化はLSPRの発現に起因すると考えられる。532nmレーザーを出力90mWで照射した場合にも、0.14%の(111)面の膨張が観察され、36mWでの照射時よりも顕著な粒成長が生じた。レーザー照射により、ナノ粒子組織に凝集が見られることから、レーザー照射による温度上昇の影響が懸念される。線膨張係数を用いて

Cu(111)面間隔の変化を温度に換算すると、0.14%の膨張は約 87K の温度上昇に相当することが判明した。レーザー照射前後で観察視野において温度変化に起因する試料ドリフト等は確認できなかったが、粒成長には局所的な温度上昇が関与しているものと推察される。このように、レーザー照射により格子面間隔の膨張が検出されたが、Cu シリサイドは形成されなかった。同様に、 α - Al_2O_3 薄膜に包埋した 7nm サイズの Cu ナノ粒子試料においても、532nm レーザー照射により室温で 0.9%の(111)面間隔の増加が観察された。レーザーOFF により、面間隔は元の値に回復した。

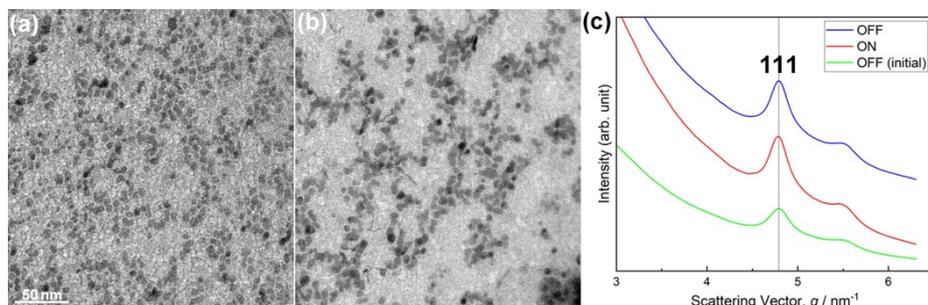


図 2. α - $\text{SiO}_2/\text{Cu}/\alpha$ - SiO_2 薄膜の TEM 観察結果. (a)532nm レーザー照射前, (b)照射後. (c)電子回折強度プロファイル. レーザー照射により, Cu(111)面間隔が 0.14%増加.

粒径 10nm サイズの Au ナノ粒子に、室温で波長 405nm のレーザー光(出力 30-60mW)を照射したが、Au(111)面間隔に変化は見られなかった。粒径 5nm サイズの Au ナノ粒子においても同様に変化はなかった。この試料に室温で波長 532 nm のレーザー光(出力 36mW)を照射したが、面間隔に変化は見られなかった。一方、532 nm のレーザー光を出力 90mW にて照射したところ、(111)面間隔が最大 0.7%増加した。Au ナノ粒子は約 520nm 付近に吸収ピークを有すること[4]、405nm レーザー光では格子面間隔の変化は検出されなかったことから、532nm レーザー光照射による格子変調は LSPR の発現に起因すると考えられる。図 3 にレーザー照射前後での明視野 TEM 像と電子回折強度プロファイルを示す。制限視野電子回折図形には α - SiO_2 によるハローリングと Au による Debye-Scherrer リングが観察された。Au ナノ粒子の場合には、Cu よりも顕著な面間隔の拡張が発現したが、レーザー照射前後においてナノ粒子組織には粒成長はほとんど見られない(図 3(b))。線膨張係数に基づき計算すると、0.7%の面間隔膨張は 1197K もの温度上昇に相当するが、図 3(b)に示すようにナノ粒子組織に変化がないことから、レーザー照射による温度上昇は無視しうる程度と結論できる。平衡状態図上で Cu-Si 系は化合物を形成し、Au-Si 系は相分離する。レーザー照射によるナノ粒子組織の凝集の有無は、このような熱力学的な因子が関与しているものと推察される。なお、レーザー照射により Au(111)面間隔の膨張が検出されたが、Au シリサイドは形成されなかった。

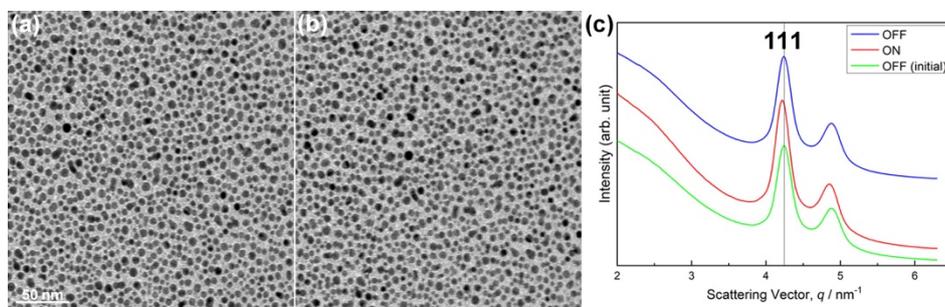


図 3. α - $\text{SiO}_2/\text{Au}/\alpha$ - SiO_2 薄膜の TEM 観察結果. (a)532nm レーザー照射前, (b)照射後. (c)電子回折強度プロファイル. レーザー照射により, Au(111)面間隔が 0.7%増加.

以上、Cu、Au ナノ粒子ともに吸収ピークに近い 532nm レーザー照射により格子面間隔は変化するが、ドーズ量 $10^{23}\text{e}/\text{m}^2$ 程度の電子照射では金属シリサイドは形成されることが判明した。以下に示すように、高いドーズレートによる電子照射では金属シリサイドが形成されることから、界面固相反応の進行に必要なドーズ量には閾値が存在すること、 α - SiO_2 (あるいは α - Al_2O_3)の解離による Si(あるいは Al)の供給が不可欠であることが判明した。

(2) 電子照射による構造変化

α - SiO_2 薄膜に包埋した 5nm サイズの Cu ナノ粒子試料に室温で 75keV 電子照射(ドーズレート: $1.7 \times 10^{24}\text{e}/\text{m}^2\text{s}$)を行うと、300s の照射で $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ 相が生成した(ドーズ量: $5.0 \times 10^{26}\text{e}/\text{m}^2$)。90K で 75keV 電子照射(ドーズレート: $3.4 \times 10^{23}\text{e}/\text{m}^2\text{s}$)を行うと、300s の照射で $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ 相生成がより顕著に進行した(ドーズ量: $1.0 \times 10^{26}\text{e}/\text{m}^2$)。図 4 に 90K における電子照射前後での制限視野電子回折図形と回折強度プロファイルを示す。As-depo.試料では、図 2(c)に示した試料と同様の傾向を示したが、本試料では α - SiO_2 によるハローリングと Cu による Debye-Scherrer リングに加えて、図 4(a)の矢印で示す位置に弱い回折リングが観察された。この反射は面間隔から、 $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ に由来すると考えられる。すなわち、as-depo.試料において Cu/SiO_2 界面にシリサイド層が形成されていた可能性が考えられる。75keV 電子照射により、電

子回折図形は図 4(b)に示すように大きく変化した。このように低温においても化合物形成が進行したことから、 $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ 相の形成が非熱的なプロセス、すなわち、電子励起によるものであることを示している[6]。

同様に、 $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ に包埋した 7nm サイズの Cu ナノ粒子試料に 75keV 電子照射(ドースレート: $5.5 \times 10^{23} \text{e/m}^2 \text{s}$)を行うと、1.8ks の照射で Cu_9Al_4 相が生成した。75keV 電子照射では、Cu、Si、Al の弾き出し損傷は生じないことから[5]、内殻電子励起により SiO_2 が解離し、生成した Si あるいは Al が Cu と反応して化合物を形成したと考えられる。本研究により、アモルファス SiO_2 (あるいは SiO_x ($x \approx 1.5$))だけでなくアモルファス Al_2O_3 も電子励起により解離することが判明した。アモルファス SiO_2 やアモルファス Al_2O_3 は汎用性の高い材料であるが、比較的低エネルギーの電子照射により容易に分解することから、TEM 観察に際して注意が必要と言える。

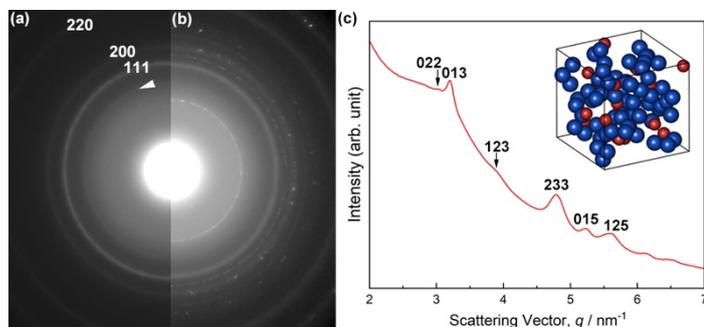


図 4. a- SiO_2 /Cu/a- SiO_2 薄膜の制限視野電子回折図形. (a)as-depo., (b)75keV 電子照射後, (c)電子回折強度プロファイルと $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ の結晶構造の模式図(青が Cu 原子、赤が Si 原子を表す). 観察・照射温度は 90K.

続いて、Pt-Si 系との比較で Au-Si 系について検討した。Au-Si 合金は相分離系であり、平衡状態図上では相互に固溶度はほとんどないが、準安定 Au-Si 化合物形成に関する多数の研究報告例がある[7, 8]。そこで、上記と同様の手法を用いて、準安定 Au シリサイドの形成を試みた。a- SiO_2 薄膜に包埋した 7nm サイズの Au ナノ粒子に室温で 75keV 電子照射(ドースレート: $5.8 \times 10^{23} \text{e/m}^2 \text{s}$)を行うと、900s の照射で Au-Si 化合物が生成した(ドース量: $5.2 \times 10^{26} \text{e/m}^2$)[9]。以上のような酸化物の分解による金属シリサイド形成反応は当初 Pt/ SiO_x 系で見出されたが[1, 2]、本研究の結果、その適用範囲は Pt/ SiO_x 系に限定されるものではないことが明らかとなった。金属ナノ粒子とアモルファス酸化物薄膜とを組み合わせる系において、金属シリサイドは通常熱処理では形成されない。実際に Pt/ SiO_x 系、Au/ SiO_2 系において、電子顕微鏡内にて試料加熱ステージとヒーターコントロールユニットを用いて加熱その場観察を行い、室温から 573K までの温度範囲において金属シリサイドが生成しないことを確認している。

以上のように、照射電子のドース量が閾値以下の場合(約 10^{23}e/m^2 程度)、波長 532nm のレーザー照射により LSPR に起因すると考えられる格子面間隔の膨張が観察されたが、金属シリサイドは形成されなかった。一方、ドース量が閾値を超えると(約 10^{26}e/m^2 程度)、電子照射のみで金属シリサイドが形成された。これらの結果は、金属(Cu、Au、Pt)/アモルファス酸化物(SiO_2 または Al_2O_3)界面での固相反応進行には、アモルファス酸化物の解離による Si(あるいは Al)の供給が必要であることを示している。

(3) パルスレーザー照射による構造形態変化

a- SiO_x 薄膜に包埋した Pt ナノ粒子試料は、電子励起反応により金属シリサイド $\alpha\text{-Pt}_2\text{Si}$ を形成する[1, 2]。電子照射(25-200 keV)、光子照射(140eV、680eV)ともに $\alpha\text{-Pt}_2\text{Si}$ が形成され、他の Pt-Si 化合物は形成されない。この a- SiO_x /Pt/a- SiO_x 薄膜に室温でパルスレーザー照射(波長 400nm、繰り返し周波数 100kHz、パルス幅 120fs、出力 64mW)を行ったところ、顕著な粒成長とともに $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ が形成された。図 5 にパルスレーザー照射前後での明視野 TEM 像と制限視野電子回折図形、照射後の電子回折強度プロファイルを示す。出力の高いパルスレーザー照射により局所的に急激な温度上昇あるいは融解が生じたものと推察される(SiO_2 の融点: 1983K、Pt の融点: 2041K)。

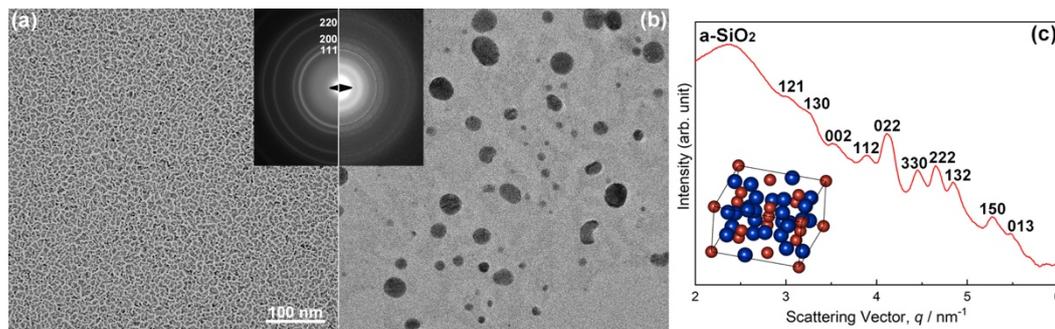


図 5. a- SiO_2 /Pt/a- SiO_2 薄膜の TEM 観察結果. (a)as-depo.試料, (b)パルスレーザー照射後, (c)電子回折強度プロファイル. 左下挿入図は $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ の結晶構造の模式図(青が Pt 原子、赤が Si 原子を表す).

前述したように、Pt/a-SiO_x系において通常の熱処理(この場合、融点以下)ではPtシリサイドは形成されないが、局所的な高温環境を経由することにより、a-SiO_xが解離してPt₁₂Si₅が形成されたと考えられる。すなわち、反応メカニズムの違いから、パルスレーザー照射では電子励起により生成するα-Pt₂Siとは異なる化合物Pt₁₂Si₅が生成した。本研究の結果、Pt/a-SiO_x系において形成されるPtシリサイドの種類は反応プロセスに依存することが判明した。類似の事例として、アモルファス合金の結晶化過程が挙げられる。すなわち、その結晶化過程と生成相には昇温速度等の速度論的因子が大きく影響することが知られている。金属/アモルファス酸化物薄膜系において形成される金属シリサイドの形成メカニズムには未解明な点が残されており、今後さらなる研究が必要である。

本研究の遂行にあたり、レーザー照射実験では畑中修平氏(大阪大学超高压電子顕微鏡センター技術職員)の協力を得た。また、本研究の一部は、大学院生の太田和弥氏(大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻)との共同研究による。

<引用文献>

- [1] J. -G. Lee et al. *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 194307.
- [2] K. Sato et al. *Acta Mater.* **154** (2018) 284.
- [3] 和田拓也、大阪大学工学部卒業論文 (2015 年度).
- [4] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995).
- [5] K. Urban, *Phys. Stat. Sol. (a)* **56** (1979) 157.
- [6] K. Sato and H. Mori, *ACS Omega* **6** (2021) 21837.
- [7] A. Hiraki et al. *Appl. Phys. Lett.* **18** (1971) 178.
- [8] E. S. Tasci et al., *Acta Mater.* **58** (2010) 449.
- [9] 太田和弥、大阪大学大学院工学研究科修士論文 (2021 年度).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Sato and H. Mori	4. 巻 6
2. 論文標題 Athermal Solid Phase Reaction in Pt/SiO _x Thin Films Induced by Electron Irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 21837-21841
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.1c03604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 H. Yasuda, K. Sato, S. Ichikawa, M. Imamura, K. Takahashi and H. Mori	4. 巻 11
2. 論文標題 Promotion in solid phase reaction of Pt/SiO _x bilayer film by electron-orbital-selective-excitation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 894-898
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0ra07151j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤 和久、松下 隼也
2. 発表標題 TaSe ₂ の長周期構造と構造欠陥に及ぼすTi添加効果
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑中 修平、土屋 汰朗、市川 修平、佐藤 和久、山崎 順
2. 発表標題 超高速電子顕微鏡を用いたTi305の光誘起相転移その場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 和久、森 博太郎
2. 発表標題 電子照射によるPt/SiO _x 界面での -Pt ₂ Si形成
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 薄井 洸樹、Sun Haiming、市川 聡、市川 修平、畑中 修平、佐藤 和久
2. 発表標題 AuTe ₂ スパッタ薄膜の極微構造と相変態
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田 和弥、市川 修平、畑中 修平、佐藤 和久
2. 発表標題 電子照射によるAu-Si準安定化合物の形成
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土屋 汰朗、畑中 修平、市川 修平、佐藤 和久
2. 発表標題 パルス電子顕微鏡を用いたTi ₃ O ₅ 光誘起相転移の時間分解その場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤和久
2. 発表標題 超高圧電子顕微鏡を活用した材料組織変化の高速その場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会関西支部特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 和久
2. 発表標題 合金ナノ粒子における短範囲規則構造と規則-不規則変態
3. 学会等名 ナノ学会 ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020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
---------	---------