

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：24201
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2012～2015
課題番号：24510179
研究課題名(和文) ナノサイズの多孔ゲルマニウム表面の形成と触媒機能を付与する表面修飾プロセス開発

研究課題名(英文) Formation of nano-porous structures on Ge surfaces and development of surface modification processes of such surfaces as a catalytic function

研究代表者
柳澤 淳一 (Yanagisawa, Junichi)
滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：60239803
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、半導体基板表面への集束イオンビーム(FIB)照射により特異的なナノ構造(Geにおけるナノ多孔構造、InSbにおけるナノ突起構造)の構造や形状が制御して形成できることを明らかにした。また、得られる構造がFIB照射パラメータにより変化することを明らかにするための知見を得ることができた。一方、スパッタリング法で形成した金属チタン薄膜を酸素プラズマで酸化して二酸化チタンを得る、という本研究で提案したプロセスを、これらのナノ構造を持つ基板表面に適用することで、光触媒機能の発現と機能性の向上が期待できる結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Control of formation of anomalous nano-structures on semiconductor surfaces, such as nano-porous structures on Ge and nano-cone structures on InSb surfaces, using focused ion beam (FIB) irradiations was studied in the present work. Knowledge that those structures are affected by FIB irradiation parameters was also obtained. On the other hand, we have proposed the oxidation process of metallic Ti thin films, which are formed by a sputtering method, using oxygen plasma. Using this plasma oxidation process to Ti films formed on nano-structured surfaces, we have obtained the results which suggest the improvement of the photocatalytic effects of such materials.

研究分野：半導体プロセス工学

キーワード：ナノ多孔構造、ナノ突起構造、集束イオンビーム、半導体基板表面、ゲルマニウム、インジウムアンチモン、プラズマ酸化、接触角

1. 研究開始当初の背景

(1) 我々は、ゲルマニウム (Ge) 単結晶ウエハ表面に、100 keV のエネルギーでガリウム (Ga) イオンを照射すると、イオン照射された部位の表面は隆起し、そこには直径 100 nm 程度以下の多孔 (ポーラス) 形状をした、あたかもナノサイズのスポンジ状の構造が形成されることを見出してきた (引用文献①)。その典型的な例を図1に示す。この現象は、

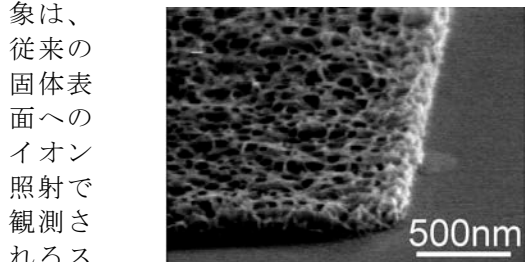


図1. Ge 表面へのイオン照射で形成した隆起した多孔構造

従来の固体表面へのイオン照射で観測されるスパッタエッチング、スパッタ原子の再付着、イオン注入などの単純な現象とは大きく異なり、いろいろな要因が組み合わさったことによる、たいへん特異的で興味深い現象である。同じような構造は Ge の他に InSb や GaSb のような半導体結晶表面に高エネルギーのイオン照射を行なった場合に形成されることが知られているが、このような構造の形成メカニズムは明らかにされていなかった。

(2) 一方、応用の面から考えると、表面が隆起し、多孔構造であるために比表面積が極端に大きなこの構造は、応用へのポテンシャルはたいへん大きいことが期待できる。例えば、表面を反応の場を用いる触媒反応の母材や、異物・反応生成物・生物試料などの分離のための3次元的なマイクロ (ナノ) フィルタのような機能性の高い部材への適用が考えられる。そのためには、このような構造の形成メカニズムを明らかにするとともに、それらが制御性・再現性ともに良く作製できるようにすることが必須である。

(3) このような背景のもと、イオン照射による表面隆起・ナノサイズの多孔構造の形成メカニズムを明らかにすることが重要であると考えた。加えて、Ge、InSb、GaSb などの限られた種類の材料だけではなく、触媒として活性な、例えば Ti 系の材料で多孔構造を作製することや、基板のごく限られた局所的な領域にのみ多孔構造を形成し、マイクロ流路に埋め込むためのプロセス開発まで視野に入れた研究も重要と考え、本研究の提案に至った。

2. 研究の目的

(1) 高エネルギーイオンビーム照射によってナノメートルサイズの特異な表面構造の形成が報告されている Ge、InSb、GaSb 基板表面に対し、イオンビーム照射条件によりどのようなナノ構造が形成されるか、また、それらがどのように制御性良く形成されるかを明らかにすることを第1の目的とする。

(2) ナノ構造が大きな比表面積を持つ場合、ここでは触媒への応用を目指し、この表面全体を高機能性の材料でコーティングすることを考える。具体的には、光触媒として最も一般的である酸化チタン (TiO_2) での表面コーティングを行なうが、 TiO_2 を直接用いてのコーティングは困難と予想されるため、まず金属 Ti での表面コーティングを行ない、その後の酸化プロセスによる TiO_2 でのコーティング方法を提案し、検討する。

(3) 金属 Ti を酸化するプロセスで TiO_2 が得られるかどうか、また、得られた TiO_2 が光触媒として機能するかどうかの基礎特性を明らかにするため、平坦な金属 Ti 膜にプロセスを適用して確認する。

3. 研究の方法

(1) イオンビーム照射には、加速電圧 90 kV の集束ガリウム (Ga) イオンビーム (GaFIB) を用いる。ビーム径は約 100 nm であるため、例えば $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の広い領域全面への照射は FIB を走査することで実行する。FIB 走査のパラメータとしては、ビーム滞在時間 (dwell time)、インクリメント値、走査繰り返し回数、ビーム電流値、を変化させて照射を行なう。基板には、Ge、InSb、GaSb の各ウエハを用いる。ナノ構造の形成は、走査電子顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた観察で確認する。

(2) 半導体 Ge 表面に形成されたナノ多孔構造への金属 Ti 修飾の方法としては、電子ビーム蒸着およびプラズマコーティングを試みる。コーティングの様子については SEM 観察により評価する。

(3) 金属 Ti の酸化については、酸素プラズマ中への表面曝露による方法を新たに試みる。プラズマ発生はマイクロ波の導入により行ない、マイクロ波の投入電力、試料室の酸素圧力、プロセス時間、をパラメータとして制御し、各プラズマ条件による Ti の酸化を試みる。酸化の確認は X線回折 (XRD) により評価する。また、加工された表面の光触媒機能については、水滴を表面に滴下したときの接触角を測定することで評価を行なうこととする。

4. 研究成果

(1) Ge、InSb、GaSb への FIB 照射効果の比較

図 2 に、Ge、InSb、GaSb 各基板に同じ照射条件で FIB 照射したときに形成された表面の SEM 像(表面垂直方向から 70° 傾けた方向から観察)を示す。各写真の左上部分が FIB 照射部であり、その他の平坦な部分が未照射基板表面である。

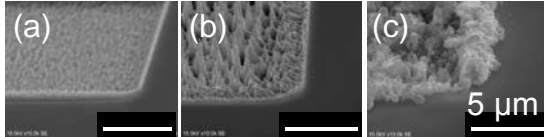


図 2. (a)Ge、(b)InSb、(c)GaSb 基板に 90 keV の GaFIB を $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 照射して形成した表面ナノ構造。

(a) の Ge 基板では、これまでの結果と同様に FIB 照射部にナノサイズのスポンジ状の多孔構造が形成されていることが確認できる。この照射量では、表面の隆起とエッチングのちょうど境界付近の照射量となっていることも再現できた。

一方、(b) の InSb 基板では、FIB 照射部にナノ構造が形成されているが、Ge とは異なり、剣山のような新奇の構造が形成されたことが確認できる。

これに対し、(c) の GaSb 基板では、FIB 照射部が全体的にエッチングされているが、その表面はかなり不規則で複雑な凹凸構造を示すことが観察された。

これらの結果から、本研究では、比較的規則性が見られる Ge に形成されたナノ多孔構造と InSb に形成されたナノ突起構造に着目し、FIB 照射方法による構造や形状の制御を試みることにした。

(2) Ge ナノ多孔構造の制御

図 3 に、FIB 走査時のビーム滞在時間を 0.5、1、2、4、8 μs とした場合に、走査回数を変えることで照射量を 3×10^{16} 、 7×10^{16} 、 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ としたときに観察された Ge 表面の SEM 像(表面垂直方向から観察)を示す。このときのイオンビーム電流は 250 pA で行なった。

図より、ビーム滞在時間を固定した場合、照射量が増えるに従ってナノ多孔構造の孔径が大きくなり、孔を形成するネットワークが太くなることがわかった。一方、ビーム照射量を固定した場合にはビーム滞在時間が大きくなると孔径が小さくなることがわかる。さらに、イオンビーム電流を 1.2 nA で行なった場合でも同様の傾向が確認されたが、同じビーム滞在時間、照射量で比較した場合、形成されるナノ多孔構造の孔径が小さくなることも示された。

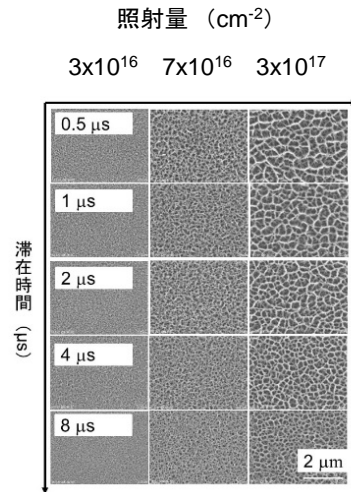


図 3. Ge 表面上に形成されるナノ多孔構造のビーム滞在時間および FIB 照射量依存性。

これらの結果より、Ge 表面に形成されるナノ多孔構造の形状は、FIB の照射条件(ビーム滞在時間(=走査速度)、照射量(=繰り返し回数)、ビーム電流)により制御して形成することが可能であることが示された。

(3) InSb への FIB 照射で形成されるナノ構造

次に、InSb 基板の上の異なる面積の領域に同じ条件で FIB 照射を行なって形成されたナノ構造の SEM 像(表面垂直方向から 70° 傾けた方向から観察)を図 4 に示す。また、それらの領域の $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の領域あたりに形成された突起の個数も示す。

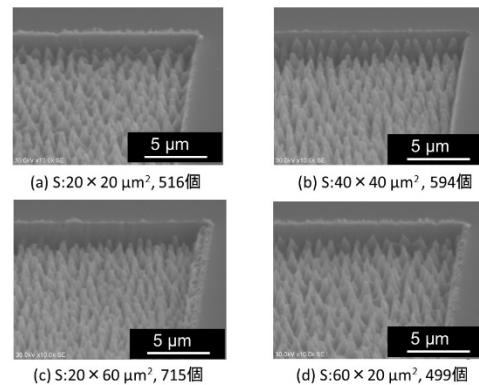


図 4. InSb 基板の上に 90 keV の GaFIB を $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 照射して形成した表面ナノ突起構造の SEM 像。個数は $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ あたりの突起の数。

図より、FIB の照射領域が異なるだけで形成されるナノ突起の密度が異なることが確認される。FIB の走査は同じ条件で行なっているため、照射領域の違いは、図 4(a)から(c)

になるに従って、加工表面上のある 1 点に着目した場合、1 回の走査中に集束されたイオンビームが通過して再度ビーム照射が始まるまでの時間が異なること（この場合は(a)から(c)に従って長くなる）に対応する。これにより、ビーム照射後にスパッタされた原子が表面上を移動する時間と、次にイオンビームが照射されるまでの時間間隔に大きく影響を受けて突起の形成が行なわれることが示唆される。一方、図 4(a)と(d)を比較すると、FIB 走査を繰り返すときの走査間隔にはほとんど影響を受けないことが示された。

これらの結果より、FIB 照射によりナノ構造が形成される過程において、ビーム照射間隔が 1 つの重要なパラメータになることが新たにわかった。これは、ナノ構造の形成メカニズムを明らかにする上で重要な指針となりうる。

(4) Ge ナノ多孔構造の Ti による表面修飾

Ge 表面への FIB 照射により形成されるナノサイズの多孔構造を、その大きな比表面積を利用して触媒効果の増強に利用すべく、表面を光触媒材料でコーティングする方法について検討した。本研究では最も良く用いられる二酸化チタン (TiO_2) で表面全体を覆うことを目指した。 TiO_2 は粉末状であり、そのまま微細な構造にコーティングすることは困難であるため、ここではまず金属 Ti で微細構造の表面を覆い、その後に酸化する方法を試みた。

通常用いられる真空蒸着法では、蒸発源に面している表面のみに蒸着物質が異方的に付着するため、多孔構造のネットワーク全体をコーティングすることはできない。そのため、蒸着物質が等方的に表面に到達すると期待できるスパッタリング法を用いて、金属 Ti の形成を試みた。結果を図 5 に示す。

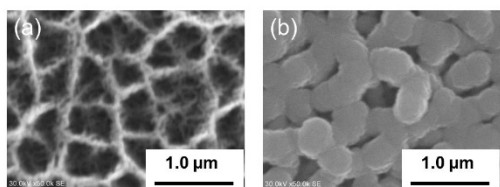


図 5. Ge 表面上に形成したナノ多孔構造にスパッタリング法により金属 Ti を (a) 10 nm、(b) 200 nm 成膜したときの多孔構造の変化。

この結果より、ナノ多孔構造のネットワークが、裏側にまで等方的に太っていることが確認された。また、プロセス時間を制御することで、ネットワークの太さも制御することも確認できた。

(5) 酸素プラズマによる Ti 表面の酸化

光触媒効果を示す TiO_2 には、アナターゼ型とルチル型の構造が知られている。ここでは低温で安定なアナターゼ型を得るために、基板を加熱することなく酸化することが期待できる酸素プラズマによる Ti の酸化を試みた。プラズマ照射室への酸素ガス流量を 20 sccm、真空度を 50 Pa、プラズマ形成のための高周波出力が 10 W の下でプロセス時間を 0.5 - 2 h で酸化を行なった試料の XRD スペクトルを図 6 に示す。

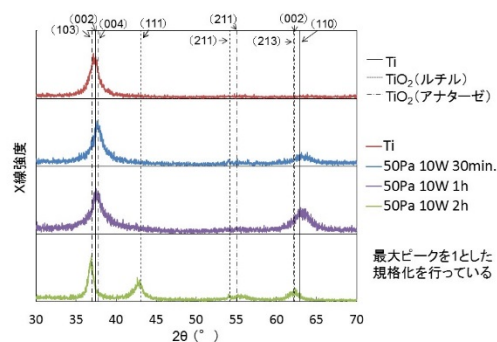


図 6. 金属 Ti 薄膜に酸素ガス濃度 50 Pa、マイクロ波電力 10 W で 30 分、1 時間、2 時間のプラズマ処理した表面の X 線回折スペクトル。

図より、プロセス時間が 1 時間と 2 時間とでは、スペクトルに大きな変化が観測された。すなわち、酸化時間が 2 時間の試料では、金属 Ti のピークがなくなり、ルチルまたはアナターゼ型の TiO_2 のピークのみとなった。この試料では、両者の構造が混在した状況であるが、少なくとも金属 Ti 膜を酸素プラズマに長時間曝露することで、酸化が促進されることが確認できた。

(6) 酸化 Ti 表面の光触媒機能の評価

(5) で得られた酸化膜について、光触媒の効果を確かめるために表面に水滴を滴下し、紫外線を照射したときの接触角の変化を測定した。結果を図 7 に示す。

図より、2 時間の酸化で得られた酸化膜については、水滴を滴下した直後の接触角が、他の試料に比べて 10° 以上小さくなっており、この時点で親水性が発現されていることがわかった。なお、10 W で 2 時間、酸素プラズマに表面が曝されたため、プラズマ中のイオンが表面に衝突するなどして表面荒れが起こり、接触角に影響を及ぼしている可能性が考えられたため、これらの表面の凹凸形状を AFM により測定し、平均表面荒さ (Ra) を評価した。酸化前の金属 Ti 表面の Ra が 0.72 nm だったのに対し、30 分、1 時間、2 時間酸化した試料の Ra は、それぞれ 2.16、2.06、1.20

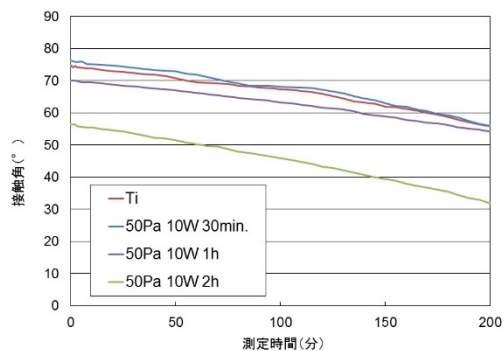


図 7. 図 6 で示した試料表面における水滴の接触角の紫外線照射下での時間変化。

nm であり、酸化後の表面は荒れることがわかった。一般に表面の微細な凹凸は撥水性（接触角が大きくなる）となることが知られているが、平坦性の良い酸化前の金属 Ti 表面よりも、荒れの程度が小さい 2 時間の酸化を行なった試料表面での接触角が小さくなっていることから、今回の試料での表面荒れが水滴の接触角に影響を及ぼすことはないことが示された。

TiO₂ の光触媒効果として報告されている超親水性は確認できなかったが、金属 Ti の酸素プラズマによる酸化により、親水性を示す表面が得られたことが確認できた。

(7) まとめ

本研究では、半導体基板表面への FIB 照射により特異的なナノ構造 (Ge におけるナノ多孔構造、InSb におけるナノ突起構造) が制御して形成できることを明らかにした。また、FIB 照射方法により得られる構造が変化することの違いを明らかにするための知見を得ることができた。一方、スパッタリング法で形成した金属 Ti 薄膜を酸素プラズマで酸化して TiO₂ を得る、という本研究で提案したプロセスを、これらのナノ構造を持つ基板表面に適用することで、光触媒機能の発現と機能性の向上が期待できる結果が得られたと結論づけることができる。

<引用文献>

- ① J. Yanagisawa, K. Takarabe, K. Ogushi, K. Gamo, and Y. Akasaka, "Nano-porous structure formations on germanium surfaces by focused ion beam irradiations", J. Phys.: Condens. Matter 19, 445002 (2007).

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① 山田将司、柳澤淳一、“酸素プラズマを用いた金属チタンの酸化による光触媒材料

の形成”、応用物理学学会関西支部平成 27 年度第 3 回講演会、2016 年 2 月 5 日、大阪府立大学 (大阪府、堺市)。

- ② 山田将司、松井祐斗、山田逸成、柳澤淳一、“シリコンおよび窒化シリコン膜表面への低エネルギーガリウムイオン照射効果”、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 14 日、名古屋国際会議場 (愛知県、名古屋市)。
- ③ 山田将司、柳澤淳一、“Control of Size and Shape of Nano-Porous Structure Formed on Ge (110) Surface by High-Energy Focused Ga Ion Beam Irradiation”、第 27 回マイクロプロセス・ナノテクノロジー国際会議、2014 年 11 月 6 日、ヒルトン福岡シーホーク (福岡県、福岡市)。

[その他]

ホームページ等

<http://www.e.usp.ac.jp/~edvw/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳澤 淳一 (YANAGISAWA, Junichi)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号： 60239803