

熱 CVD 法によるシリカナノリボン形成と
リボン上へのシリコン量子ドット形成の試み

平成 29 年度
三重大学大学院
工学研究科 博士前期課程
分子素材工学専攻
レーザー光化学研究室
小川 高司

第1章 序論

1	序論	1
1.1	ナノ材料と次元	2
1.2	2次元ナノ材料	3
1.3	ナノ材料の次元の変遷	4
1.4	本研究の概要と目的	4

第2章 シリカナノリボンの形成

2.1	序論	6
2.1.1	シリカナノワイヤーの形成	6
	レーザー蒸発法によるシリカナノワイヤーの形成	6
	熱蒸着法によるシリカナノワイヤーの形成	7
	ゾルゲル法によるシリカナノワイヤーの形成	8
	Vapor – Liquid – Solid 成長機構	9
2.1.2	シリカナノチューブの形成	10
	溶液法によるシリカナノチューブの形成	10
	In situ テンプレート法によるナノチューブ形成	11
	Ge-Si 混合ターゲットへのレーザーアブレーション法によるナノチューブ構造の形成	12
2.1.3	多孔質シリカナノ材料の形成	13
	liquied – crystal templating 法による多孔質ナノ構造体の形成	13
	多孔質ナノ粒子の形成	14
2.1.4	2次元シリカナノ材料の形成	15
	ゾルゲル転写法によるらせん状シリカナノ構造体の形成	15
	触媒成長プロセスによるグラッシーシリカナノリボンの形成	17
2.2	シリカナノリボンの形成	18
2.2.1	実験方法	18
2.2.2	典型的条件におけるリボン形成の検討	20
	実験方法	20
	結果と考察	20
	構造評価	20
	ナノリボン形成に至るまでの反応系の変化	26
	ナノリボンの形成段階の検討	29
	ナノリボンの成長メカニズム	30

2.2.3 ナノリボンの形成条件の検討	36
ナノリボン形成における温度条件の検討	36
ナノリボン形成における熱処理時間の検討	38
ナノリボン形成における原料の種類の検討	40
原料の種類の検討(金属塩化物)	40
原料の種類の検討(ニッケル化合物)	43
原料の種類の検討(シリコンウエハ代替)	45
シリカナノリボンの効率的合成の検討	50
CO ₂ 雰囲気下でのナノリボンの形成	50
あといれ法によるナノリボンの形成	52
形態の異なるリボンの比較と検討	55
多角形粒子の比較	58
ガスフローなしで実験した場合	59
大量合成の検討	61
NiCl ₂ ・6H ₂ O の量の検討	61
より大きな内径の石英細管を用いた場合の検討	63
雰囲気ガスの検討	65
窒素雰囲気	65
アルゴン・水素混合ガス雰囲気	66

第 3 章 Si 量子ドット形成の試み

3.1 序論	69
3.1.1 シリコン量子ドットとは	69
3.1.2 パルスプラズマ法によるシリコン量子ドット形成	69
3.1.3 不均化反応によるシリコン量子ドット形成	70
3.1.4 熱分解法によるシリコン量子ドット形成	71
3.1.5 溶液法によるシリコン量子ドット形成	72
3.1.6 リボン上へのシリコン量子ドット形成の試みとねらい	74
3.2 実験、結果と考察	75
3.2.1 不均化によるシリコン量子ドット形成の試み	75
高真空熱処理によるシリコン量子ドット形成の試み	75
アルゴン・水素ガス混合中熱処理におけるシリコン量子ドット形成の試み	76
まとめ	77
3.2.2 マグネシウムを用いたナノリボン還元を試みについて	78
マグネシウム粉末の量の検討	78

マグネシウム還元における処理温度の検討	80
マグネシウム還元の時間の検討	81
マグネシウム還元の原料の位置の検討	87
アルゴン・水素混合ガス中におけるマグネシウム還元処理	89
酸化マグネシウム除去の試み	91
高真空熱処理による酸化マグネシウム除去の試み	91
塩酸を用いた酸化マグネシウム除去の試み	93
第4章 総括	
4.1 シリカナノリボンの形成	95
4.2 シリコン量子ドット形成の試み	95
参考文献	97
謝辞	99

第 1 章

序論

1.1 ナノ材料と次元

物質の最表面の原子の電子状態と内部の原子の電子状態は異なり、バルクの材料においては内部の原子の電子状態が反映されているが、ある次元において大きさの寸法が 1–100 nm であるナノ材料においては、表面原子の割合が無視できなくなり、表面原子の電子状態の割合が大きくなるからバルクの物質とは異なる電子状態を有することになる。物質の性質を決定するのは多くの場合、その電子状態であるから、ナノ材料はバルクの物質とは異なる性質を有するとされている。

ナノ材料の持つ空間的な広がりはその形状によって様々であり、0 次元のものにはナノ粒子、量子ドットなどが、1 次元のものにはナノワイヤー、ナノロッド、ナノチューブなどが、2 次元のものにはナノシート、ナノリボンなどが存在する。これらの構造体は広がりの方以外では電子の動く空間が制限され、量子閉じ込めの効果が働くことがよく知られている。0 次元のナノ材料では 3 次元の閉じ込めが、1 次元のナノ材料では 2 次元の閉じ込めが、2 次元のナノ材料では 1 次元の閉じ込め効果が働き、閉じ込めの程度によって物質の持ちうるエネルギー状態が離散的になることがよく知られている(図 1. 1)[1]。

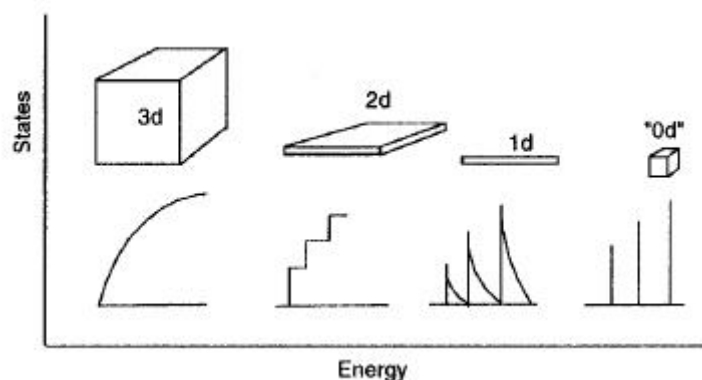


図 1.1：ナノ材料の空間的な広がりエネルギーの離散化の程度を示した模式図[1]

次項では特に 2 次元ナノ材料について述べる。

1.2 2次元ナノ材料

2次元ナノ構造体は大別して、分子構造が2次元的に広がっているものからなる構造体と、構成する分子構造自体は2次元的な広がりをもっていないもののその形成法により2次元構造に形成されているものの2つが存在する。

前者においてはグラフェン[2]や MoS_2 [3]、BN[4]、P(黒リン)[5]に代表されるような、分子構造に2次元的な広がりがある分子からなるナノ構造体がよく知られている。2次元ナノ構造体の合成の研究は特に盛んであり、これらの材料をもとにした物理、化学分野での様々な応用が期待されている[6]。

また、これらの原子膜研究における潮流は単一種の原子膜の合成、物性の解明から、異種原子膜のヘテロ接合による多機能化、協奏機能化へと移りつつある。グラファイト、 MoS_2 、BN等はVan der Waals力の相互作用で原子層どうしが結合した層状構造をしており、これらの膜を単離、剥離、または成長させ異種原子膜を積層させたVan der Waalsヘテロ構造は精力的に研究されている[7]

構成する分子構造が2次的であるシリコン系2次元ナノ材料においては、シリセン[8]、シリセンの層状化合物である CaSi_2 [9]、有機シリセン[10]などがよく知られている。シリセンの分子構造はSiの111面に対応する結晶面のハニカム構造の一層のシート状構造(図1.2(a))であり、 CaSi_2 はシリセンの層間にCaが挿入された構造(図1.2(b))になっている。有機シリセンはシリセンのシリコン原子と有機分子鎖の間に結合を形成し、配向した有機鎖がシリセンの相関に位置するような構造(図1.2(c))をとっている。

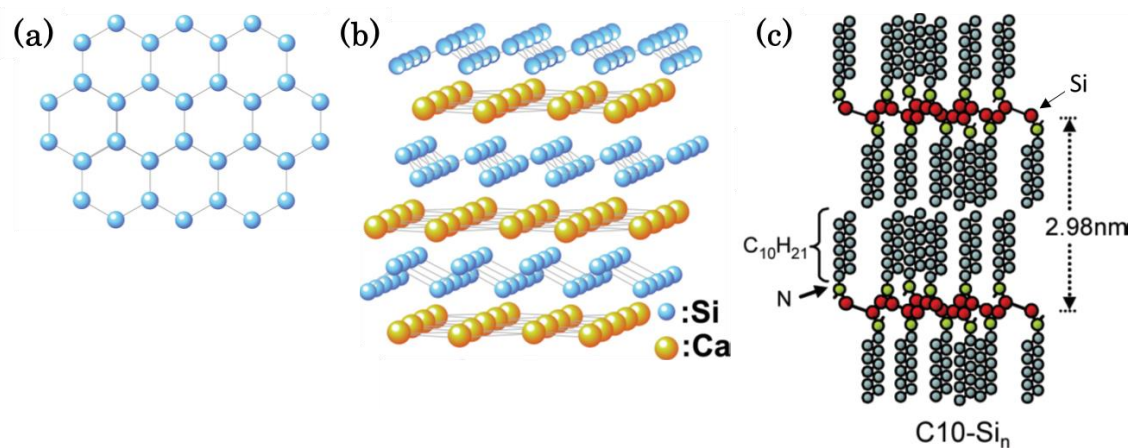


図 1.2 : (a)シリセンの模式図と(b) CaSi_2 の模式図[9]、(c)有機シリセンの模式図[10]

近年では前述した分子構造が 2 次元的な広がりを持つもの以外の材料も、結晶成長や触媒成長によって 2 次元ナノ構造へとかたち作られている。これらの材料は一般に結晶成長や触媒成長によって 2 次元構造へと形成されている。Zhang らによって形成された NiSi ナノベルト[11]は結晶成長であり、Shi らによって形成されたシリコンナノリボン[12]は結晶成長、一方で Wei らによって形成されたシリコンナノベルト[13]は触媒成長であった。

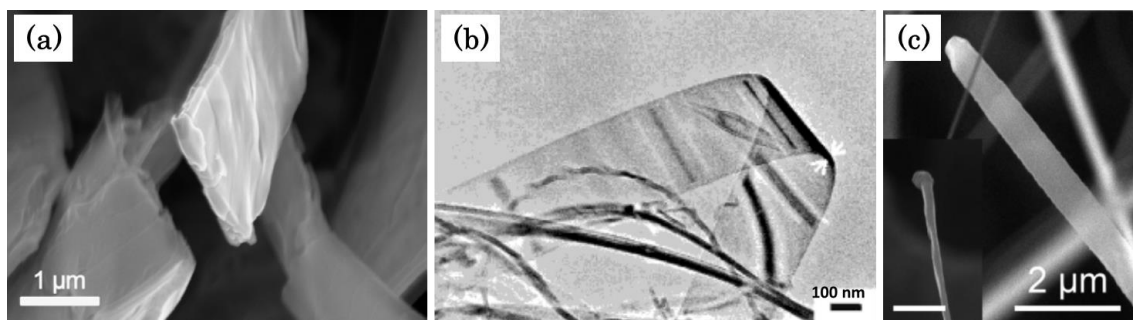


図 1.3 : (a)NiSi ナノベルトの SEM 像[11]、(b)Si ナノリボンの TEM 像[12]、(c)Si ナノベルトの SEM 像[13]

1.3 ナノ材料の次元の変遷

ナノエレクトロニクスにおいては 2 次元方向の集積が限界を迎えており、今後は 3 次元方向の集積化が課題となっている。回路を 3 次元方向の集積するにあたって、その構成材料を 3 次元的な広がりを持つものから 2 次元的な広がりを持つものへと進展させていくことが求められている[14]。

1.4 本研究の概要と目的

本研究ではニッケル化合物内包カーボンナノチューブ[15][16]の形成実験の過程でシリカナノリボンが形成されることを見出した。本論文ではシリカナノリボンの形成と物性評価、効率的形成法の検討、およびシリカナノリボンの応用を目的としたリボン上へのシリコン量子ドット形成の試みについて述べる。

第 2 章

シリカナノリボンの形成

2.1 序論

シリカナノ材料においては、ナノ粒子やナノワイヤー、ナノチューブ、多孔質シリカなどがよく知られている。一般にこれらの材料は発光素子[17]や薬物徐放用途[18]、他のナノ構造体との複合材料[19]としての応用が期待されている。

2.1.1 シリカナノワイヤーの形成

酸化ケイ素系ナノワイヤーの形成にはレーザーアブレーション法、CVD 法、ゾルゲル法などの手法が報告されている。

レーザー蒸発法によるシリカナノワイヤーの形成

レーザー蒸発法による SiO_x ナノワイヤーの形成は Yu らによって報告されている[17]。Yu らは Si 粉末に対して SiO_2 (20wt.%) および Fe (8wt.%) 粉末を混合して形成したターゲットを電気炉内に設置し 20 mTorr まで減圧したのち、850°C まで 4 時間加熱した後、さらに 1200°C で 20 時間加熱し、その後 Ar ガスを内圧 100 mTorr で流しながら波長 248 nm のエキシマーレーザーでレーザー照射を行うことで直径約 15 nm のナノワイヤーを形成した。形成されたナノワイヤー(図 2.1)は非晶質であり、Si : O 比は 1 : 2 であった。

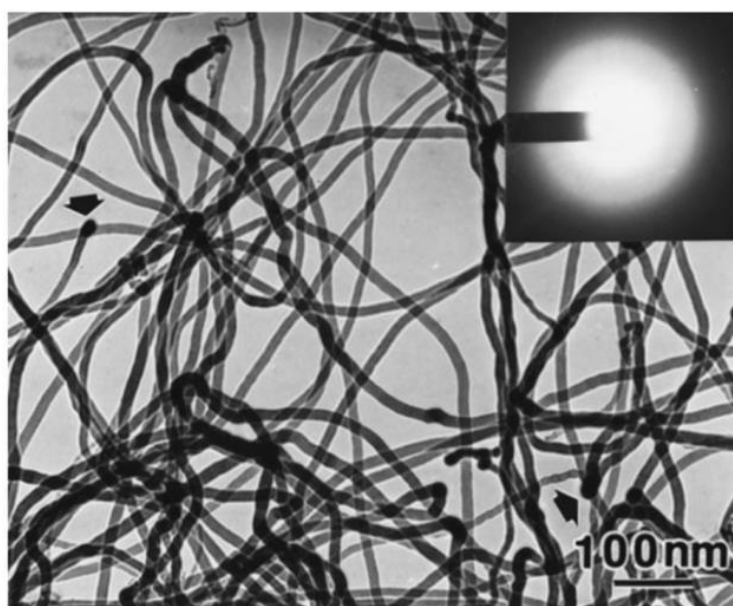


図 2.1 : レーザー蒸発法によって形成されたシリカナノワイヤー[17]

熱蒸着法によるシリカナノワイヤーの形成

Chen らは熱蒸着法によりシリカナノワイヤーを形成した[20]。石英基盤を蒸留水中で超音波洗浄し、6 M の NaOH 溶液中で 15 分間洗浄した。この基板をエタノールおよび蒸留水で洗浄したあと空气中で乾燥させ、0.005 M の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ に浸すことにより薄膜の触媒層を堆積させた。電気炉の蒸留側にシリコン粉末を設置し、下流側に触媒コーティングした基板を設置した。炉内を 1373 K に保ち Ar ガス雰囲気中で 30 分間反応させた。生成物の TEM 像を図 2.2 に示す。生成物は、Fe 粒子を有する直径約 20 nm、長さ 15–70 μm のナノワイヤーであった。EDX によりナノワイヤーからは Si と O が検出された。また、ナノワイヤーの SAED ではアモルファス構造を示すハローパターンを示していた。以上のことから生成物はアモルファス構造のシリカナノワイヤーであることが示された。

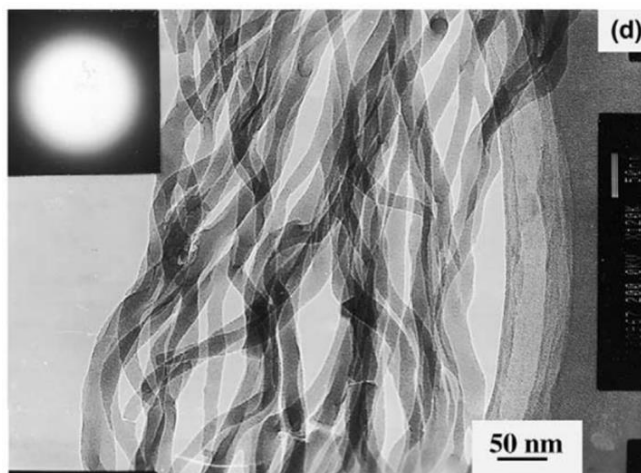


図 2.2：熱蒸着法によって形成されたシリカナノワイヤーの TEM 像と SAED 像[20]

ゾルゲル法によるシリカナノワイヤーの形成

Zhang らはゾルゲル法によってシリカナノワイヤーを形成した[21]。この論文では、18 mL の水に 0.27 mL の HCl を加えて作製した塩酸中に、52 mL の TEOS と 115 mL のエタノールを加えて作製した TEOS 溶液を加え、室温から 50℃ の温度範囲で数日間エージングしゾルを得たのち、このゾルに細孔を形成した陽極酸化アルミナ膜を浸し、空气中で 1 日間、200℃ で加熱しゲルを得て、その後、陽極酸化アルミナ膜を H_2PO_4 と CrO_3 と H_2O からなる薬品液で取り除いて最終的にナノワイヤーを形成している(図 2.3(a))。また前駆体ゾルのエージング条件を変えることによりバンブーライク構造のナノファイバーを形成することにも成功している(図 2.3 (b))。

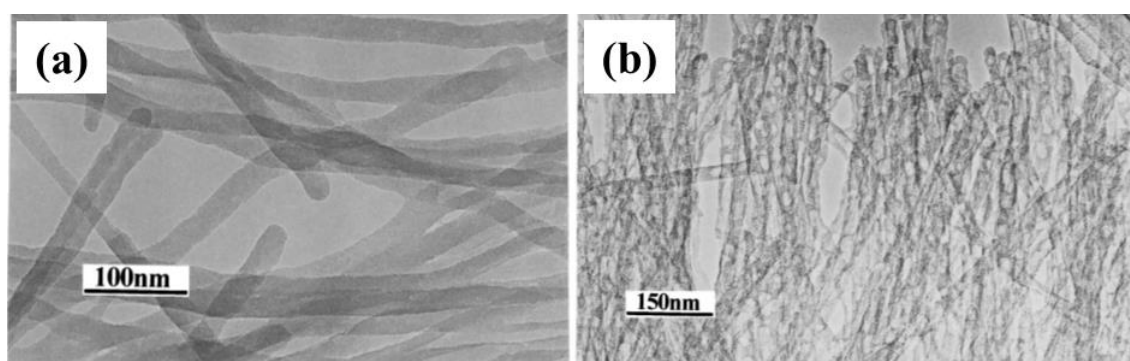


図 2.3 : ゾルゲル法によって形成された(a)シリカナノワイヤーと(b)バンブーライク構造のナノファイバー[21]

Vapor-Liquid-Solid 成長機構

ナノワイヤーの熱的プロセスにおける成長の機構はしばしば VLS 成長機構によって説明される。VLS 機構は、ケイ素ウィスカーの成長機構として、Wagner と Ellis によって提唱されている[22]。図 2.4 は VLS 機構の模式図である。この機構ではまず Si 原子が触媒となる粒子(この場合は金ナノ粒子)に取り込まれ、合金液滴を形成する。さらに Si 種が Au-Si 合金液滴に供給されることで、過飽和状態に達した Si が表面で核を形成し、析出することでナノワイヤーが成長する。このように、Wagner と Ellis はこれらのシリコン種の 3 つの状態の変化(気相(Vapor)から供給、触媒液(Liquid)滴中で拡散しながら過飽和、触媒表面で固体(Solid)となって析出という 3 つの状態変化からナノワイヤーの成長メカニズムを説明した。

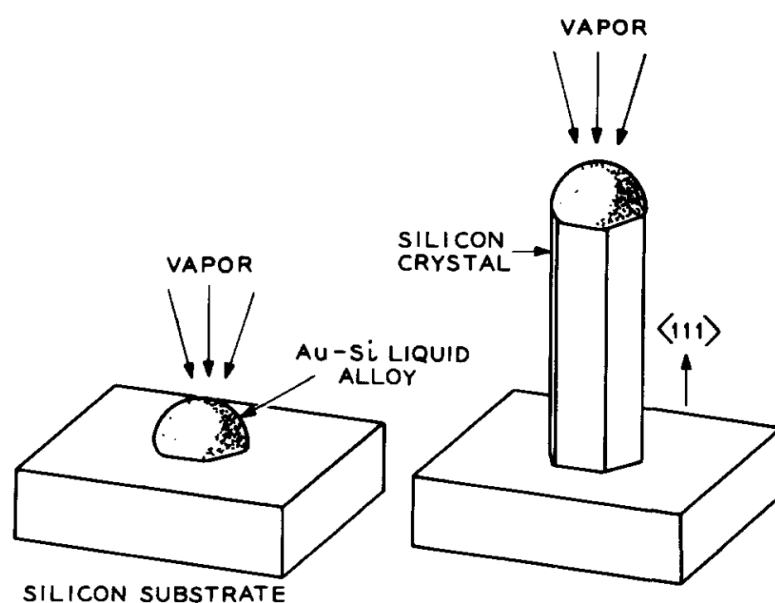


図 2.4 : VLS 成長機構の模式図[22]

2.1.2 シリカナノチューブの形成

チューブ状構造体は基本構造が 2 次元構造である材料として見れば比較的新しい構造体といえる。ナノチューブ構造体はその管壁の薄さに比例して比表面積が増加するため、触媒担体としての用途に関していえばナノ粒子やナノワイヤーなどと比較しても有力な構造体である。シリカナノチューブの形成には大別して、ゾルゲル法による形成とナノワイヤー、ナノロッドなどを利用したテンプレート的手法による形成がある。また、当研究室では Ge-Si 混合ターゲットへのレーザーアブレーション法によるナノチューブ構造の形成に成功している。

溶液法によるシリカナノチューブの形成

溶液法によるシリカナノチューブの形成については Hidenori らによる報告がある[23]。シリカゲルチューブは 7.3 g の TEOS を 0.2 g の酒石酸と 0.6 g の水を含む無水エタノール 50 mL 中に溶解させ、この溶液を 30 分間放置したのち、28% のアンモニア水を 20 mL 加えたのち、15–20 分静置することで形成されている(図 2.5 (a))。四角いナノチューブと丸いナノチューブが形成されており、四角いナノチューブは外径が 0.8–1.0 μm で長さが 200–300 μm (図 2.5 (b))、丸いナノチューブは外径が 0.05–0.1 μm で管壁の厚さは 0.015–0.3 μm (図 2.5 (c))であった。

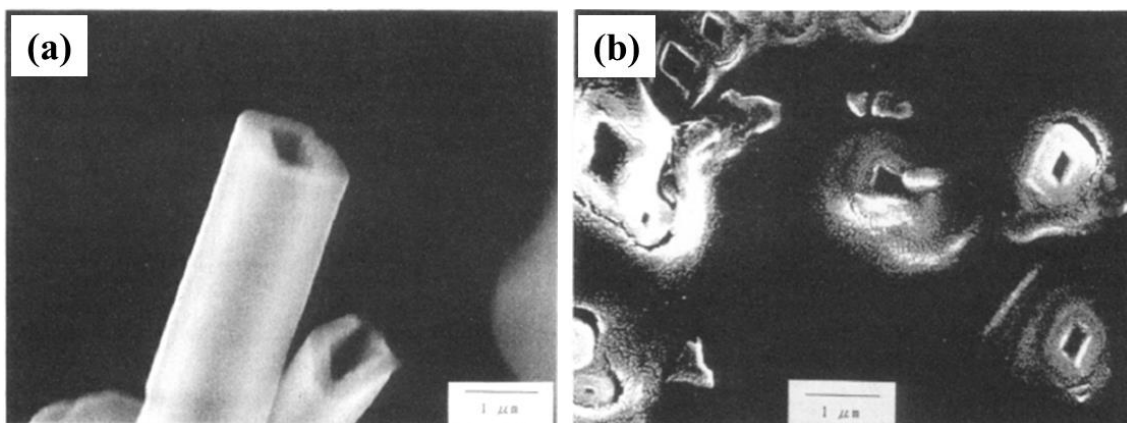


図 2.5 : 溶液法で形成された(a)四角いナノチューブ、(b)丸いナノチューブ[23]

In situ テンプレート法によるナノチューブ形成

In situ テンプレート法によるシリカナノチューブ形成は Shen らによって報告されている[24]。この手法では、ZnS 粉末 0.1 g、SiO 粉末 1 g、GaN 粉末 0.1 g を炭素るつぼにいれ、縦型炉の中央に配置し流量 200 sccm のアルゴンガス下で、1450°C または 1300°C で熱処理することによってナノチューブが形成されている。これらのナノチューブ成長は Ga を触媒として ZnS が成長したのち、外側に SiO が蒸着しシェルを形成したあと、ZnS ナノワイヤーが蒸発し、ナノチューブが形成される(図 2.6(a))。熱処理後にナノチューブ内部に ZnS 結晶の存在が確認されている(図 2.6 (b))ことからこの形成メカニズムは支持されている(図 2.6 (c))。

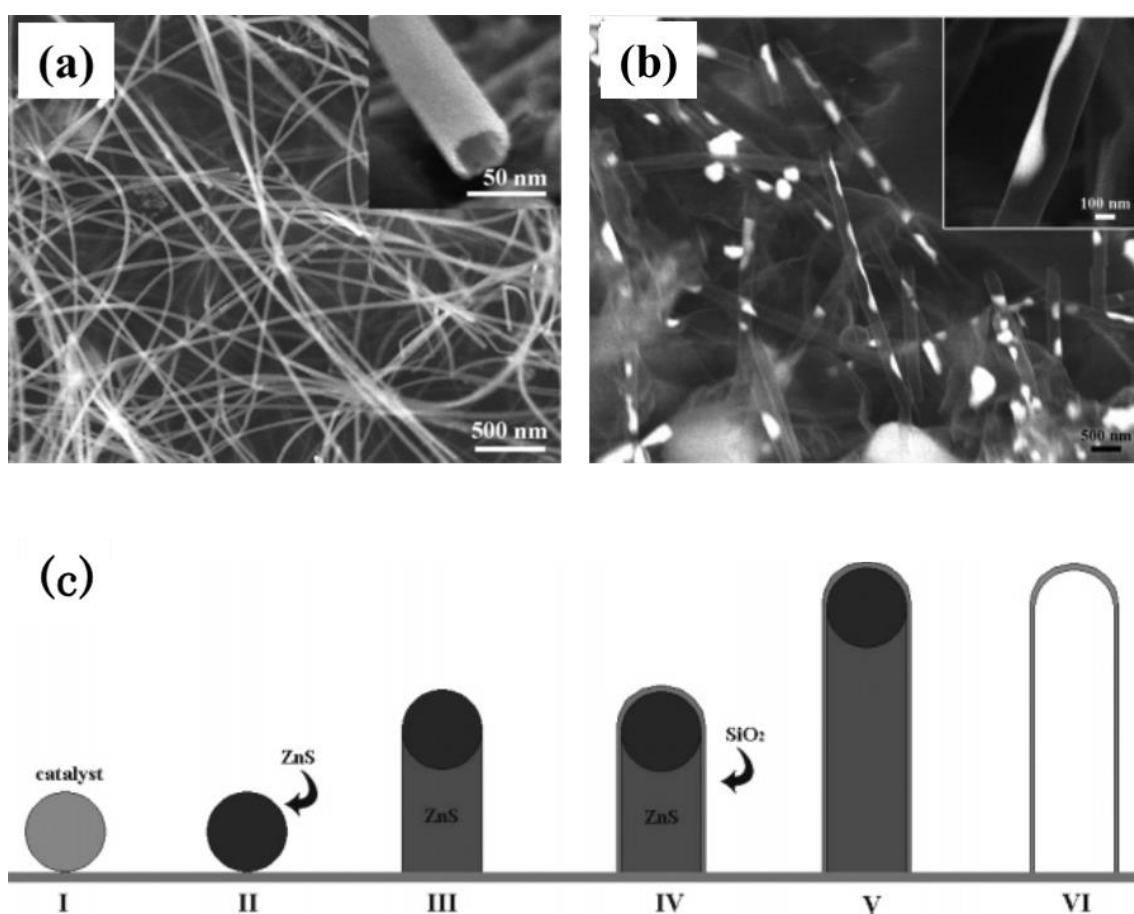


図 2.6 : In situ テンプレート法によって形成されたナノチューブの(a)SEM 像、(b)ナノチューブ内に残った ZnS と(c)予想される形成メカニズム[24]

Ge・Si 混合ターゲットへのレーザーアブレーション法によるナノチューブ構造の形成

レーザーアブレーション法によるナノチューブの形成は小崎らによって報告されている[25]。レーザーアブレーション法では Ge : 95 at.%、Si : 5 at.%の混合粉末を乳鉢と乳棒を用いて 15 分間かけて混合した後、10 MPa で加圧して直径 13 mm 厚さ 5 mm のペレットに整形し、0.9 MPa の Ar ガス下で連続発振 Nd:YAG レーザー装置(LEE LASER 製 SERIES 800 Nd:YAG LASER SYSTEM 定格最大出力 500 W)を用いて室温でレーザー光をチャンバー内のターゲットへ照射することによって形成されている。レーザー照射後にチャンバー内に堆積した試料のうち、3 割程度がナノチューブであり、ナノチューブの外径は 29 nm、管壁の厚さは 5 nm 程度、長さは 5 μm 程度であった。また、ナノチューブの先端の球状粒子は(a)楕円型または(b)球状であった。

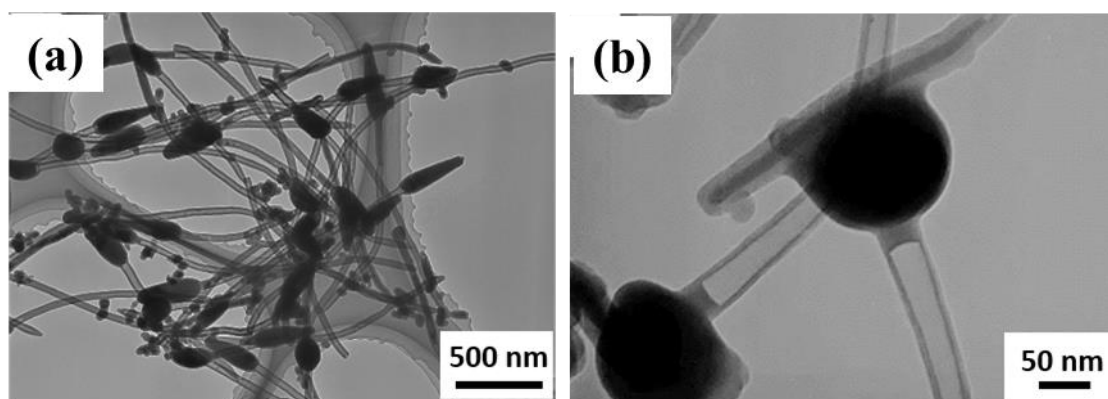


図 2.7 : レーザーアブレーション法によって形成されたシリカナノチューブの TEM 像
先端粒子が(a)楕円型のナノチューブと(b)球状のナノチューブ[25]

2.1.3 多孔質シリカナノ材料の形成

これまでは 1 次元異方性を持つシリカナノ材料の形成について述べた。本項では、特に多孔質シリカに代表されるような 3 次元異方性をもつシリカナノ材料について述べる。

liquied-crystal templating 法による多孔質ナノ構造体の形成

多孔質の SiO_x 材料については Kresge らによって、liquied-crystal templating 法を用いた形成法が報告されている[26]。この手法では極性基をもつ界面活性剤からなるシリンダー状ミセルを、シリケートと反応させることで表面を転写し、その後か焼することによって形成される(図 2.8)。この報告において形成された多孔質シリカ:MCM-41 は 30\AA の管径のシリンダー状構造が 40\AA 間隔でならび、ハニカム構造を形成している。また、これらの管径やシリンダー構造の間隔は、テンプレートとして用いる界面活性剤の有機鎖の長さを調節することでサイズ制御可能であるとされている。

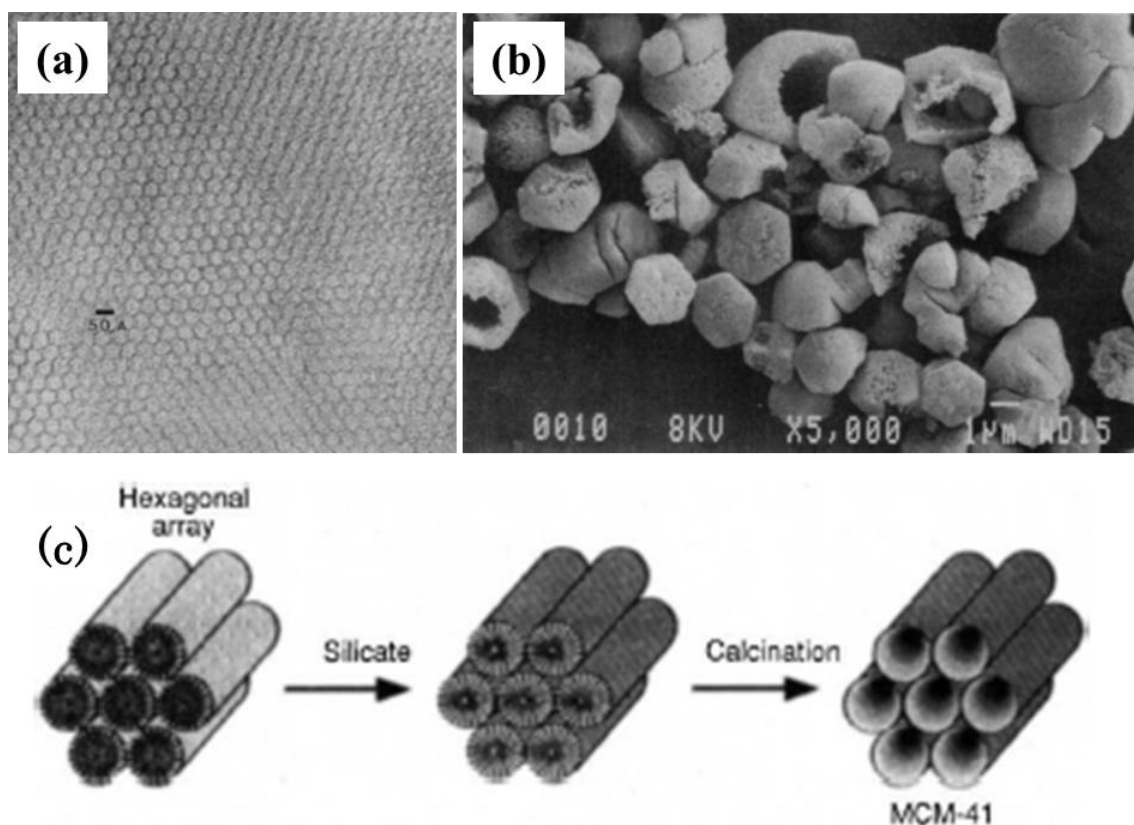


図 2.8 : liquied-crystal templating 法によって形成された多孔質シリカナノ構造体の(a)ハニカム構造を示す断面の TEM 像、(b)SEM 像と(c)形成メカニズムの模式図[26]

多孔質ナノ粒子の形成

また多孔質の SiO_x ナノ粒子の形成は Slowing らによって報告されている。Slowing らは liquid-crystal templating method を改良することで直径 50–300 nm まで制御可能な、管径 2–6 nm のシリンダー状構造からなる捩れた管束のハニカム構造の多孔質 SiO_x ナノ粒子の形成に成功している(図 2.9 (a)(b))。 SiO_x は表面の化学修飾が容易であるため表面の官能基化が容易であり、内部にハニカム構造の管状の構造を持つことから、これらの特性を生かしたドラッグデリバリーへの応用が期待されている[18]。

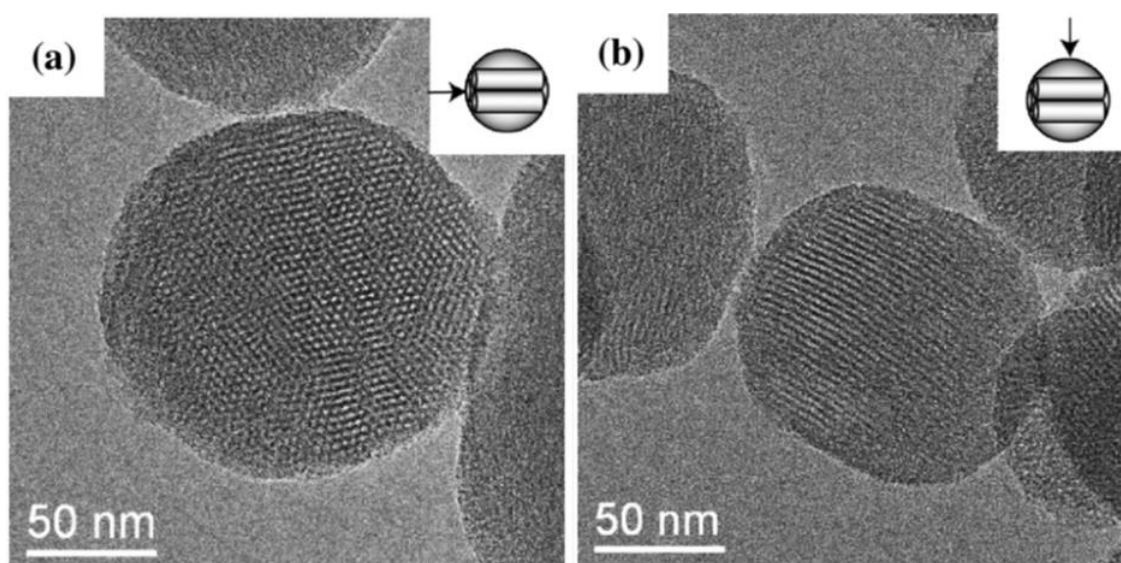


図 2.9 : 異なる角度から観察された多孔質シリカナノ粒子の TEM 像[18]

2.1.4 2次元シリカナノ材料の形成

近年は従来のシリカナノ材料とは異なる次元、形状異方性を有するシリカナノ材料の研究が盛んである。本項では2次元異方性のシリカナノ材料の形成例について述べる。

ゾルゲル転写法によるらせん状シリカナノ構造体の形成

ゾルゲル転写法によるらせん状シリカナノ構造体の形成は Jung らによって報告されている[27]。Jung らによって形成されたらせん状ナノシリカは、自己組織化によってらせん状構造を成した有機物のゲルを鋳型として SiO_x 前駆体を転写し、その後焼することによって形成される(図 2.10)。このらせん状ナノシリカはらせん状構造特有のキラリティを有しておりキラル有機リガンドを用いない不斉合成を可能にするとされている。また、らせん状構造のピッチや内径を制御することによって様々な不斉合成に対応する反応場を提供することができると提案されている。

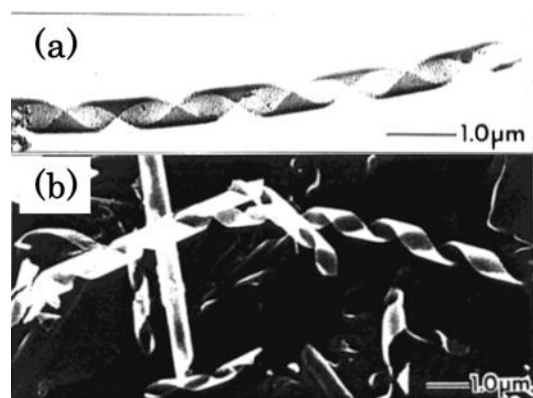


図 2.10 : ゾルゲル転写によって形成されたらせん状シリカナノ構造体[27]

これらのらせん状構造のサイズ制御に関しては、その後の Okazaki らによる研究[28]によって目覚ましい進歩がある。Okazaki らによれば、現在のところ、ピッチが平均 69.4 nm 間隔で外径が平均 33.6 nm で SiO_x の層の厚みが平均 3.5 nm 程度であるらせん状構造(図 2.11 (a))と、ピッチが平均 58.6 nm 間隔で外径が平均 29.1 nm で SiO_x の層の厚みが平均 2.9 nm 程度であるツイストリボン(図 2.11 (b))の形成が可能であることが示されている。これらのゾルゲル転写法によるシリカナノ材料の形成は、複数の工程と長大な処理時間が必要であり、かつ、らせん状ナノシリカの形状が鋳型となる有機物ゲルの構造に大きく依存するものの、均一なシリカナノ材料の形成に非常に有用である。

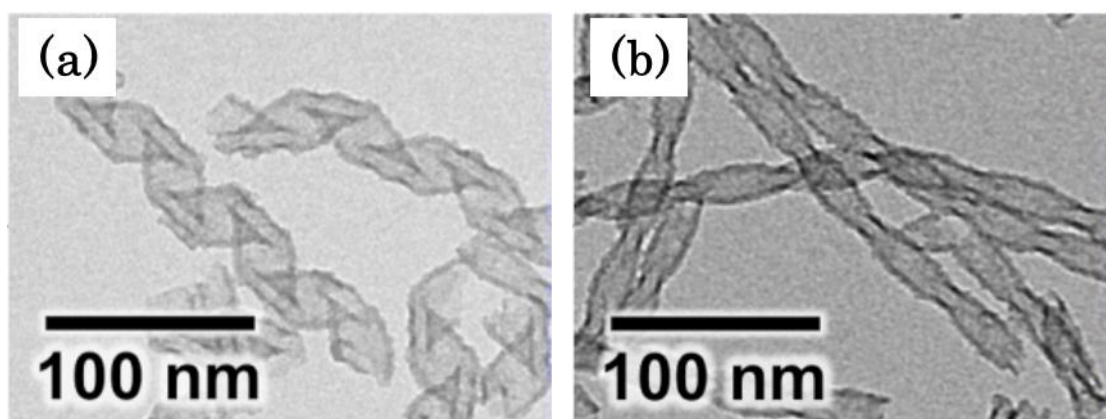


図 2.11 : 改良されたゾルゲル転写法により形成された(a)らせん状シリカナノ構造体と(b)シリカツイストリボン[28]

触媒成長プロセスによるグラッシーシリカナノリボンの形成

熱的プロセスによる 2 次元状シリカナノ材料の形成に関しては、Wang らによって、Cr-S 系を触媒とした芝状に成長するグラッシーシリカナノリボンの形成が報告されている [29]。このグラッシーシリカナノリボンはクロムの膜を蒸着した SiO_2/Si 基板を硫黄雰囲気中で熱処理することによって形成される(図 2.12 (a))。

グラッシーシリカナノリボンの形成に関しては、ロッド状の Cr-S 粒子を触媒とした成長メカニズムが提案されている。また、このグラッシーシリカナノリボンは SiO_x の酸素欠陥に起因する強い青色波長のカソードルミネッセンスを示しており(図 2.12 (b))、発色剤としての応用が提案されている。また電子線に対し過敏であり、電子線によって構造が変化することからナノマニピュレータとしての応用が提案されている。加えて、広い表面積と独特の形状を有していることから太陽光電池の光反射の抑制と熱の放射冷却に有用ではないかと提案されている。

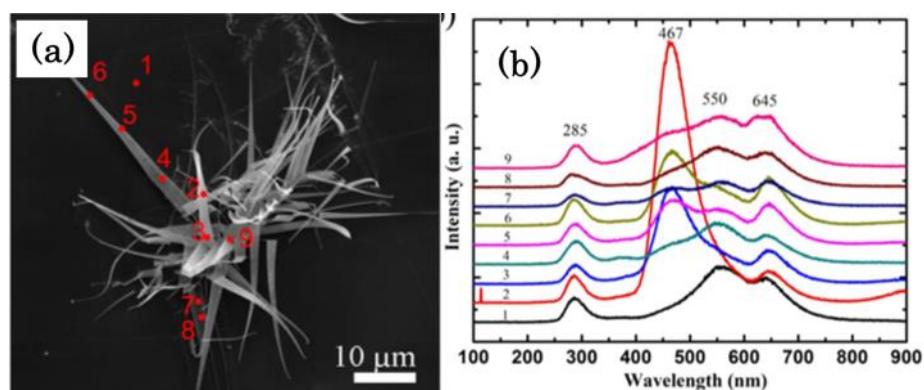


図 2.12 : グラッシーシリカナノリボンの(a)SEM 像と部位によって異なる(b)カソードルミネッセンス[29]

本研究の概要

本研究ではニッケル化合物内包カーボンナノチューブ形成実験の過程で、シリカナノリボンが形成されることを見出した。第 2 章ではシリカナノリボンの形成と構造評価、シリカナノリボンの効率的形成の試みとシリカナノリボンの成長メカニズムの考察、シリカナノリボンの効率的合成について述べる。

2.2 シリカナノリボンの形成

2.2.1 実験方法

本研究におけるナノリボンの形成には原料を適切に配置した反応容器が重要であるためまず反応容器の仕込みについてのべる。原料は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の粉末とシリコンウエハを、反応容器は片方を閉じた内径 4 mm 石英細管を用いた。図 2.13 のように石英細管に $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末をいれ、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から 2 cm 離れた位置にシリコンウエハをおき、これを電気炉内部に設置した。このとき $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末が電気炉の中央に位置し、石英細管の開放端が上流を向くように設置した (図 2.14)。



図 2.13 : 反応容器内の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とシリコンウエハの配置を示す光学写真

実験装置として図 2.14 のような、電気炉、チャンバーとして用いる石英管、真空排気用のポンプとキャリアガス流入用のフロー装置からなるマスフローCVD 装置を用いた。キャリアガスはアルゴン、アルゴン・水素混合ガス(岩谷産業(株)製ティグメイト、Ar : 97%、 H_2 : 3%)、窒素または二酸化炭素を用いた。チャンバー内をポンプによって真空排気したのちキャリアガスを流入させ、1 気圧を超えたところで弁を開放し下流側にリークした。電気炉を目的の温度まで昇温させ、内部が目的の温度に達したところから、所定の時間温度を一定に保ち、熱処理を行った。また、一連の処理が完了するまで、ガス流量を一定に保ちながらキャリアガスをながしつづけた。

以下に示すように処理温度、キャリアガスの種類などの実験条件や、原料の配置などの実験手法を適宜変えて実験を行った。一連の実験結果から典型的条件を、キャリアガスをアルゴンガスとし、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.05 g、シリコンウエハ 3×5 mm、熱処理温度 900°C 、熱処理時間 60 分かつ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末とシリコンウエハの距離を約 2 cm としたものに設定した。

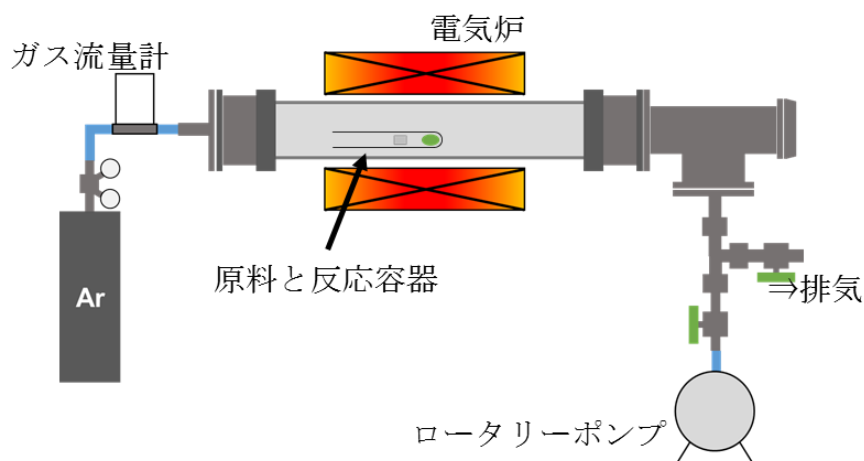


図 2.14：実験装置の模式図

生成物の評価には走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)および制限視野回折(SAED)、X線回折(XRD)、X線光電子分光法(XPS)を用いた。

i) SEM

SEM ステージ上にカーボンテープを貼り、その表面に生成物を適量貼り付け、観察用試料を作製した。機器は日立製作所、S-4800、加速電圧 5–10 kV、または、日立製作所、TM-3000 を用いた。

ii) TEM および SAED

得られた生成物をエタノールまたは蒸留水中に超音波分散装置を用いて分散させ、TEM グリッド上に適量滴下し、十分乾燥させ、観察用試料を作製した。機器は日立製作所、H-7000、加速電圧 100 kV、または、JEOL、JEOL-1011、加速電圧 80 kV を用いた。

iii) XRD

試料ホルダーに専用の粘土を用いてカバーガラスを固定し、両面テープをカバーガラスにはりつけ、テープのもう片面に試料を固着させて分析を行った。機器は Rigaku 製、Ultima IV を用いた。X 線源には CuK α (波長 1.541836 Å)を用いた。

iv) XPS

直径約 7 mm の円状にカットした銅板上にエタノール中に分散させた試料を滴下し、乾燥させた。このとき、斜めから見たときに銅板の金属光沢が見えなくなるまで試料を滴下した。機器は島津製作所、ESCA3400 を用いた。また、X 線を照射した際に試料表面の凹凸や半導体酸化物の絶縁性により試料表面に不均一帯電がおこり、本来とは異なる位置に結合エネルギーが検出されてしまうため、測定結果に対し、適宜ピークシフトを行った。

2.2.2 典型的条件におけるリボン形成の検討

実験方法

原料と反応容器の配置を図 2.15 のように定めた。原料には $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末 0.05 g と $3 \times 5 \text{ mm}$ にカットしたシリコンウエハを、反応容器には内径 4 mm の片方を閉じた長さ 100 mm の石英細管を用いた。

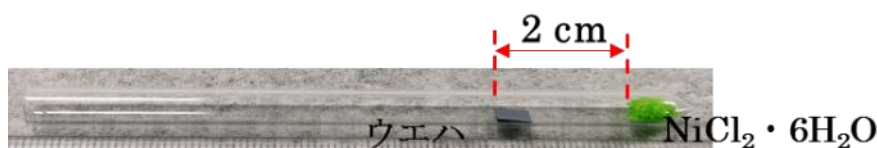


図 2.15 : 原料と反応容器の光学写真

反応容器を電気炉の中央に設置し、真空排気ポンプを用いて炉内を 20Pa 以下に真空排気したあとアルゴンガスを流し入れ、内圧が 1 気圧になったところで下流側の弁を開放した。その後、一連の処理が終わるまでアルゴンガスの流量は 300 sccm に保った。続いて、電気炉を 900℃まで昇温させ、1 時間温度を保ったまま熱処理を行った。昇温に要した時間は 27 分、熱処理終了後に室温まで降温させるのに要した時間は 45 分であった。典型的条件の実験条件を表 2.1 に示す。

表 2.1 : 実験条件

原料	シリコンウエハ, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	900℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm

結果と考察

《構造評価》

熱処理前後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.16)。熱処理後は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに黒と灰色の綿状生成物が残っていた。また、ウエハ周りには金属光沢のある箔状の蒸着物が付着しており、ウエハは $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に近い側が黄土色の金属光沢を呈しており、凹凸のある表面を形成していた。

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解と蒸着を利用した金属ニッケルナノ構造体の形成は Chan らによって報告[30]されており、また、金属を塩素ガスによって腐食し金属塩化物の揮発によって基盤から金属を回収する方法は細井らによって報告されている[31]ことから、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の

熱分解と気体の発生、反応容器内への蒸着は十分起こりうると考えられる。

また金属とシリコンの金属・シリコン界面における合金化は一般的な現象であり、シリコンウエハの表面が粗い凹凸を形成していることは、蒸着したニッケルとシリコンの合金化による侵食とニッケルの再蒸着に由来すると考えられる。

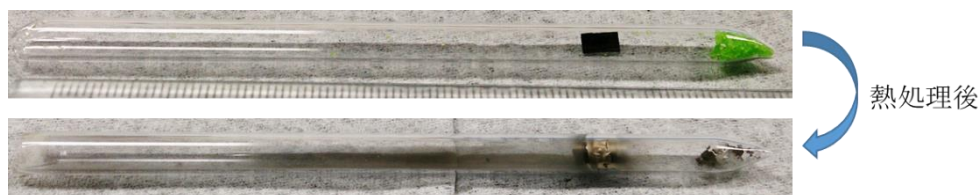


図 2.16：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真(a)熱処理前(b)熱処理後

生成物の SEM 像を示す(図 2.17)。熱処理後のウエハは荒い凹凸の表面を形成していることがわかった。これらの表面構造には一貫性がないため、全体の表面形態を代表する SEM 像を示すことが難しいが、一般に直方体状の物質が折り重なったようなエッジの出た表面構造、あるいはアメーバ状の形態を形成していた。ウエハ周りの蒸着物も前述のような直方体状の物質が折り重なったような表面構造を形成していた。これらの表面構造を成している化合物、結晶構造の同定はできていないが、黄土色の金属光沢を示しており、金属化合物のような幾何学的形態を有していることから、これらの表面構造は金属ニッケル、ニッケル酸化物またはニッケルシリサイドなどから成ると考えられる。

綿状生成物の SEM 像からはリボン状の構造体、または強いコントラストを示す粒子を確認することができた。いずれの視野でもチャージアップによるノイズの影響が大きく SEM では明確な像をとることが困難であった。

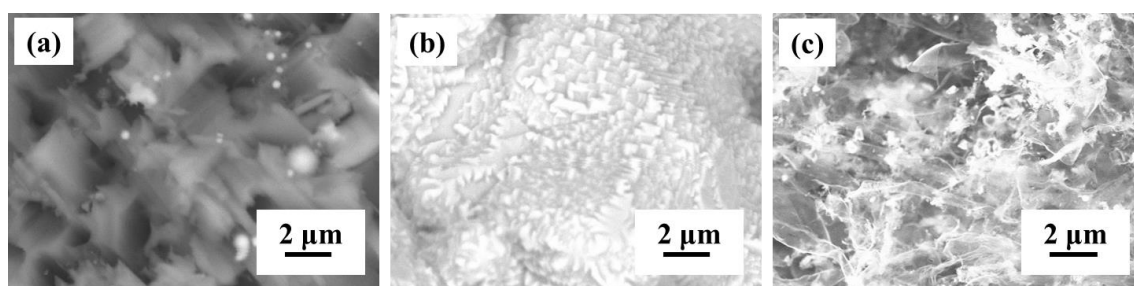


図 2.17：生成物の SEM 像(a)ウエハ表面、(b)ウエハ周りの蒸着物、(c)綿状生成物

綿状生成物の TEM 観察ではリボン状構造と多角形の粒子、その他の二次元構造体が確認できた(図 2.18(a))。その他の二次元構造体についてはいくつか構造にパターンがあるが、形状が複雑で一般的なモデルを考えることができないので、便宜上、綿状生成物を上記のように 3 つに分類した(図 2.18 (b))。リボン、多角形粒子、その他の 2 次元構造体のいずれにおいても結晶性試料にみられるような回折コントラストが確認できなかったため、これらの構造体は結晶性が低いか、アモルファス構造をとることが示唆される。

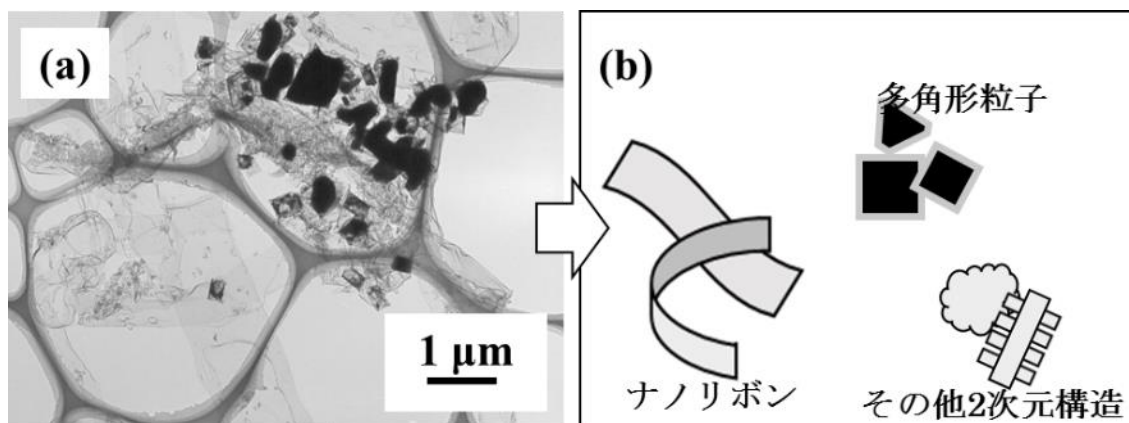


図 2.18 : 綿状生成物の(a)TEM 像と(b)生成物の模式図

また、TEM 像よりナノリボンの厚さ、長さ、幅を測定した。ナノリボンの厚さは 5–12 nm であり、長さは 2–9 μm であることがわかった。幅については分布図(図 2.19)も作成した。ナノリボンの幅は 150 nm–1.2 μm であり、分布の中央は 600–700 nm であった。

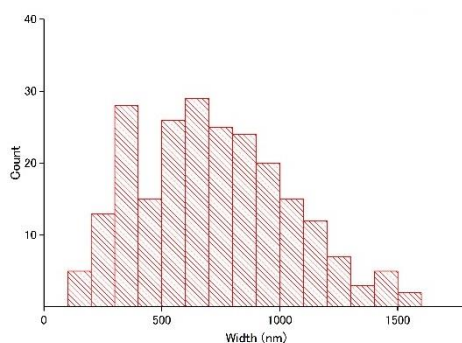


図 2.19 : ナノリボンの幅の分布図

次にナノリボンと多角形粒子について SAED 解析を行った。リボンの SAED はハローパターンを示しているためリボンはアモルファス構造をとることがわかった(図 2.20(a)(a'))。一方で、多角形粒子の SAED は赤の半円で示す金属ニッケルの回折リングと一致したため、多角形粒子は金属ニッケルの結晶構造を持つことがわかった(図 2.20 (b)(b'))。また、多角形の粒子単独では十分な回折像を得られなかったため、多角形の粒子そのものの結晶性は低いことが示唆される。

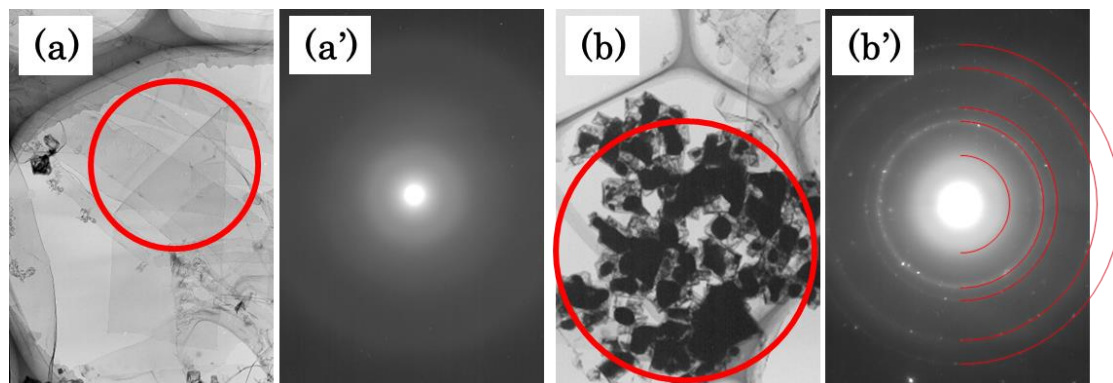


図 2.20 : ナノリボンの(a)TEM 像と対応する(a')SAED、多角形粒子の(b)TEM 像と対応する(b')SAED

綿状生成物を図 2.21 に示すように、両面テープに貼り付けたカバーガラスの上に固定して XRD パターンを測定した(図 2.22)。XRD パターンからは金属ニッケルの回折(低角側から 44.405° (111)、 51.743° (200)、 76.215° (220)、 92.718° (311))のみを特定することができた。アモルファス SiO_2 のブロードなピークは 20° 付近に出るが、この測定法では両面テープに由来する低角側のブロードなピークが出るため、アモルファス SiO_2 を特定することができない。

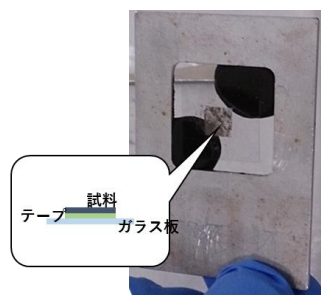


図 2.21 : XRD の測定法の光学写真と模式図

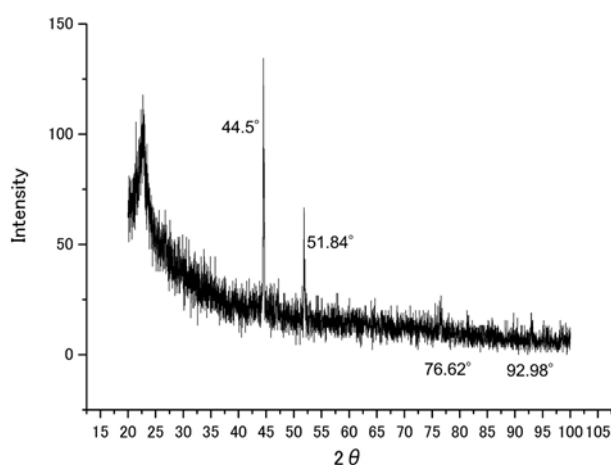


図 2.22 : 綿状生成物の XRD

綿状生成物をエタノール中に分散させたのち、銅板に滴下して測定試料を作製した。また、チャージアップによるエネルギーシフトを考慮して測定結果の全体のスペクトルを -1.9 eV シフトさせた。Si 2p 軌道付近のスペクトルでは SiO_2 に由来する 103.4 eV のピークがみられ、O 1s 軌道付近のスペクトルでは SiO_2 に由来する 533 eV のピークがみられたことから生成物の最表面の組成は SiO_2 であることが示唆される。また、O 1s 軌道付近の 529.6 eV のスペクトルのピークは酸化された銅板に由来すると考えられる。XRD では金属ニッケルの存在が明らかになっているにもかかわらず、XPS では Ni 2p 軌道付近にスペクトルのピークが見られない理由としては多角形の粒子が 20 nm 程度の SiO_2 の層で覆われていることが挙げられる(図 2.24)。XPS の X 線の進入深さは $1\text{--}3 \text{ nm}$ であるから、ニッケルの粒子

が全てこのような厚さ 20 nm 程度の SiO_2 の層で覆われていた場合、測定結果に Ni のスペクトルのピークは検出されない。

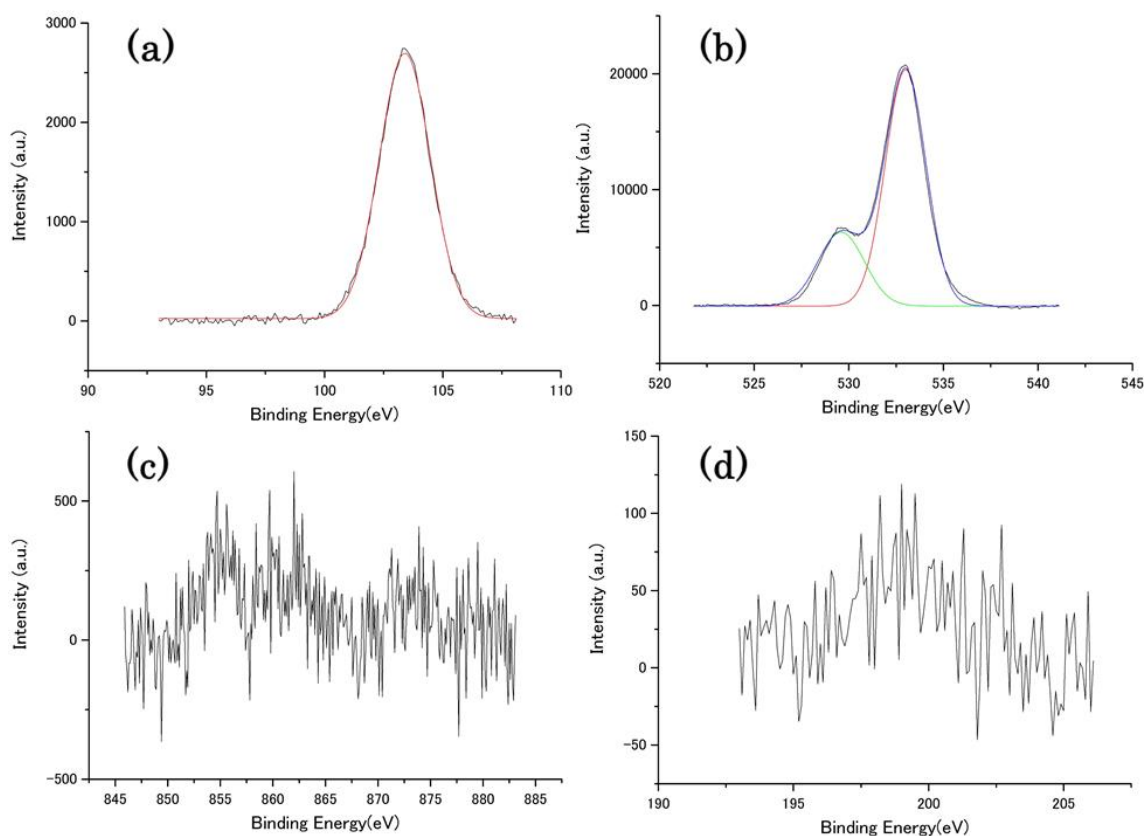


図 2.23：綿状生成物の XPS(a)Si 2p 軌道付近のスペクトル、(b)O 1s 軌道付近のスペクトル、(c)Ni 2p 軌道付近のスペクトル、(d)Cl 2p 軌道付近のスペクトル

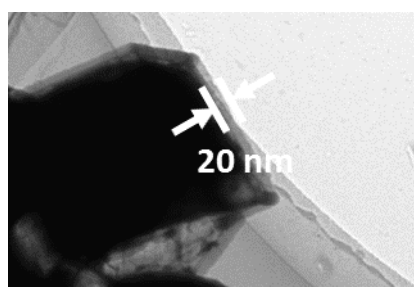


図 2.24：多角形粒子の高倍率の TEM 像

以上の構造評価から生成物として、アモルファス構造のシリカナノリボン、外部が SiO_2 の層で覆われた金属ニッケルの多角形の粒子、アモルファス構造で SiO_2 からなるその他の 2 次元構造体を得られたことがわかった。次項よりナノリボンの成長メカニズムについて検討を行う。

《ナノリボンの形成に至るまでの反応系の変化》

硫黄雰囲気下での Cr-S 系を触媒としたグラッシーシリカナノリボンの形成については Wang らによる報告があるが、これらのナノリボンは厚さが 22 nm 以上であり、本研究で得られたような厚さ 20 nm 以下の 2 次元構造の熱的プロセスによる形成は前例がないため、その形成メカニズムについては十分に検討を行う必要がある。本項では、各温度において作製した試料の SEM 観察により反応場の変化を検討した。

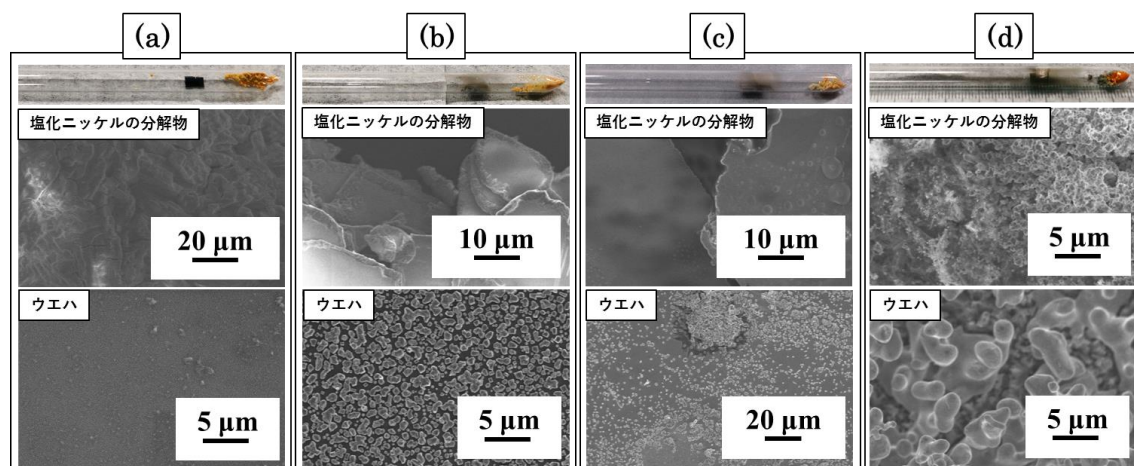


図 2.25：目的の温度まで昇温させたのち直ちに温度を下げて作製した試料の光学写真と SEM 像(a)600°C、(b)700°C、(c)800°C、(d)900°C

図 2.25 の各温度で作製した試料は、リボンの形成の形成実験と同様に原料を配置した反応容器を炉内に設置し、電気炉を目的の温度まで上げた後、ただちに温度を下げる方法で作製した。またキャリアガスには Ar ガスを用い、流量は 300 sccm とした。

600°Cにおいてはウエハ上に堆積物がある様子が確認できる。熱処理前のウエハは平坦で清浄な表面を有しているためこれらの堆積物は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解と蒸着によって形成されたと考えられる。

700°Cではウエハ上に 1–3 μm の粒子が多数形成されていることが確認でき、光学写真ではウエハ周りの石英管内壁に金属光沢のある蒸着物が形成されていることから、盛んに $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解と堆積が進行していると考えられる。

800°Cではウエハ表面に侵食のようなものが発生している様子が確認できる。これらの侵食は塩化物ガスによるウエハ表面のエッチングと、シリコンと金属ニッケルの合金化によって起こると考えられる[32][33]。シリカナノリボンの形成にはシリコン系ガスが必須であるから、ナノリボン形成の際にはこのようなウエハ表面の侵食から SiO やシリコン塩化物系気体、あるいはニッケルとシリコン原子を含む気体が発生し、石英細管内を漂って $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに到達すると考えられる。

発生するシリコン系気体種の特定は In-situ FTIR を利用することによって特定できる可

能性がある[34]が、機器都合のため本研究ではこれらの機器を利用することができなかった。また、シリカナノリボンに含まれる酸素は、反応容器内に吸着していた酸素や水と水の分解によって生じた酸素含有気体によってまかなわれると考えられる。

900℃に達した時点では $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物が 200 nm から 1.5 μm の多角形粒子に置き換わっている様子が確認できる。また、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物は 900℃以上の温度でも直ちには分解されず、反応終了までゆっくりと分解されているような挙動をとることがわかった。このことから $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物は発生しているニッケル系気体の蒸気圧に依存して分解されているのではなく、近傍の気体状物質と相互作用しながらゆっくりと分解されニッケル系気体を発生させていると考えられる。言い換えれば、ナノリボン形成の際には定常状態の反応場が形成されていると予想した、ということである。

また、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のアルゴンガス中における分解温度は 890℃であるから、900℃においてはこのような多角形の粒子が形成されることが考えられる。また、これらの多角形の粒子は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物付近のみで形成されているため、多角形粒子の形成はある化学状態の表面にのみ選択的に起きている可能性が高い。

これらの粒子の SAED 解析を行ったところ、Slack によって報告されている NiO の結晶構造[35]とよく一致したため、これらの粒子は NiO の結晶構造を持つことがわかった(図 2.26)。

多角形粒子が形成された直後と、反応が終了したあとの金属ニッケルの結晶構造をもつ多角形粒子とでは化学組成と結晶構造が変化しているから、反応終了までに、多角形粒子の化学組成と結晶構造を変えるなんらかのプロセスが存在していることが予想される。

また、これらの多角形粒子を詳細に観察したところ、多角形粒子の外殻と内部のコントラストの強い部分との間に空乏がある様子が確認できた。これらの空乏は、900℃で形成されていた結晶構造の変化に伴い、体積が変化することによって形成されていると考えられる。900℃における実際の多角形粒子の結晶構造は、TEM 観察時の結晶構造とは異なることが予想されるため、多角形粒子の 900℃における結晶構造とその変化については今後も検討していく必要がある。

900℃において、さらに加熱を継続するとシリカナノリボンが形成される。シリカナノリボンは前述の多角形の粒子の形成直後に形成されていることから、これらの多角形粒子はリボンの形成メカニズムに関与している可能性が高い。

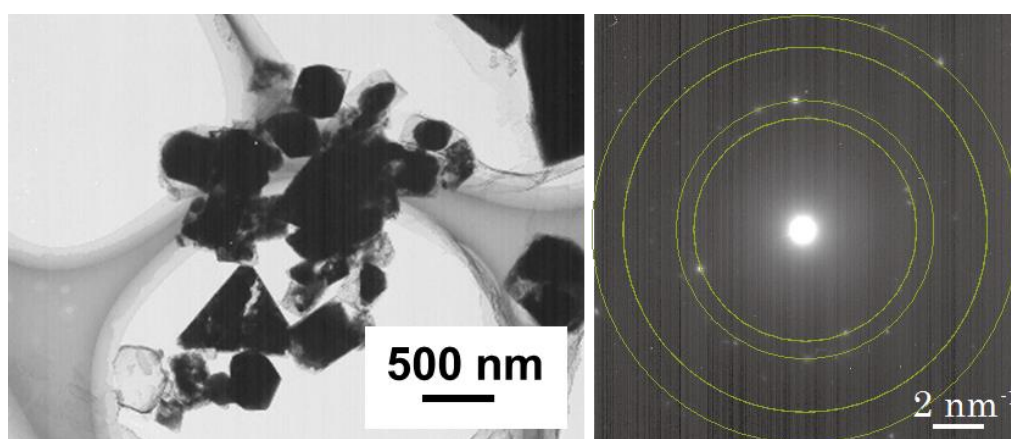


図 2.26 : 900℃まで昇温後に直ちに温度を下げる方法で作製した多角形粒子の TEM 像と対応する SAED(黄緑色の円は Slack らによって報告されている NiO の多結晶の回折リング像を示したもの)

本項ではシリカナノリボンの形成に至るまでの系の状態の変化を考察した。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は 600℃以上で揮発し、ウエハとその付近の石英管内壁に堆積し、800℃以上ではウエハ表面を侵食する。また $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物は 900℃以上でも直ちには分解されず、反応終了までゆっくりと分解しているような挙動をとることがわかった。シリカナノリボンの形成に必要なシリコン系気体は、ウエハの侵食部分から発生し、石英細管内を漂い、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物表面で反応し、最終的にシリカナノリボンを形成していると結論付けた。

次項ではリボンの形成メカニズムについて検討を行う。特にリボンの形成メカニズムをその形成段階と触媒成長メカニズムに分けて考察を行った。

《ナノリボンの形成段階の検討》

熱処理時間を変化させて作製した試料の TEM 像を図 2.27 のように並べ、それぞれ模式図のようなリボンの成長段階を予想した。(図 2.27 (a)のような楕円が同一平面で連なったような構造のリボン(以下、便宜上うろこ状構造とする)は、どの熱処理時間の段階でもごくわずかではあるが形成されており、典型的なリボン状構造のナノリボンが主として生成していることには留意していただきたい。)

リボン状構造の形成は、うろこ状構造から出発し、単一のうろこ状構造がそれぞれ独立して広がる(図 2.27(b))ことによって最終的にリボン状構造が形成される(図 2.27 (c)(d))。単一のうろこ状構造は楕円型に広がっており、中心には成長核のような部分を確認できる。また、同一面内に存在する楕円の伸長方向はすべて同じであった。

2 次元的な等方成長が起きた場合、形成されるのは真円とその中心にある成長核であるが、ナノリボンの成長段階においてはそのような真円は確認されず、すべて楕円状構造をなしていた。このことは通常起こりうるシリカの 2 次元的等方成長に対し、さらに、押し出しや引き伸ばしの力が働いたことを示唆している。楕円状構造の形成に寄与する押し出しや引き伸ばしの力の原因については断定できる要因を示すことができないが、単一うろこ状構造が同一面内に複数存在していることから、それぞれのうろこ状構造が独立して広がることによって斥力が発生しお互いに押し出すようなメカニズムを予想している。

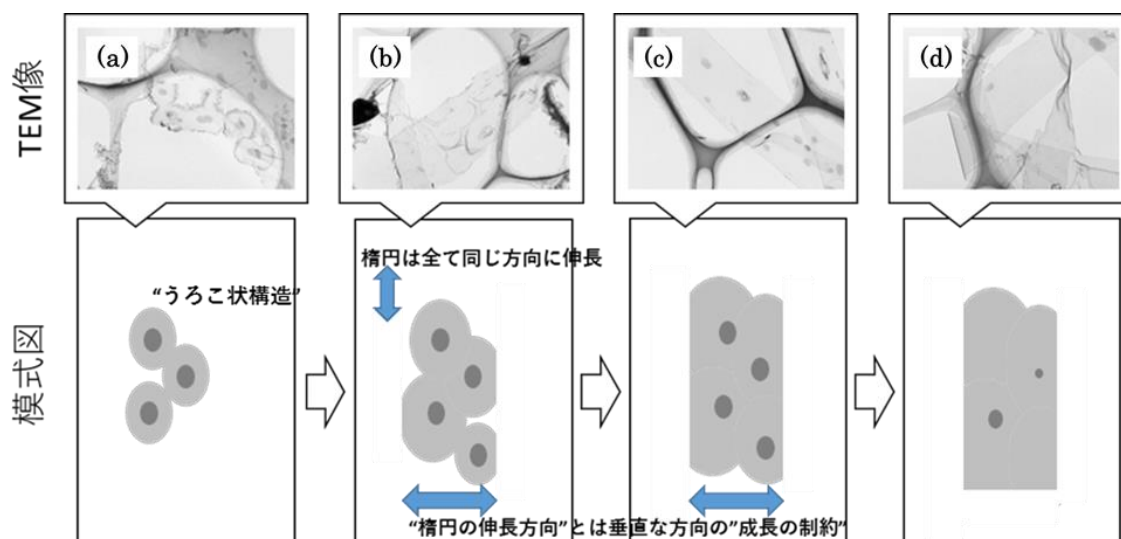


図 2.27：予想されるナノリボンの形成段階の模式図

また、楕円の伸長方向とは垂直な方向に成長が制限されていることから、リボンの成長メカニズムにおいてなんらかの成長方向の制約が起きていることが示唆される。この現象の検討については次項で述べる

《リボンの成長メカニズム》

リボンの成長メカニズムについて考えられるメカニズムは、主に以下の3つである。

1. 結晶性 Si ナノリボンが成長したのち、酸化されてアモルファスシリカナノリボンを形成する。
2. 先にニッケルシリサイドナノベルトが形成されたのち、ナノベルトを鋳型として酸化シリコン膜が析出し、その後塩素ガスによってニッケル部分が除去されアモルファスシリカナノリボンが形成される。
3. 多角形の粒子の面を触媒としてアモルファスシリカナノリボンが形成される。

1 については、ナノリボンの厚さを考慮すれば、成長メカニズムとしては考えにくいことがわかる。酸化膜を伴うシリコンナノリボンの形成については Shi らによる報告がある[12]。Shi らによって形成されたシリコンナノリボンは全体の厚さが 15 nm 程度であり 3–25 nm 程度の異方性の酸化膜を形成している。また、Wei らによってもシリコンナノベルトの形成が報告されているが、こちらは触媒成長によって形成されており[13]、その厚さは 20–60 nm と、本研究で形成されたシリカナノリボンより厚い。本研究で形成されたシリカナノリボンは厚みが 5–12 nm であるため、酸化される前提ではシリコンリボンの厚さは少なくとも 5–12 nm 以下でなくてはならない。シリコンの融点は 1414°C でありギブス・トムソン効果[36]を考慮すると、寸法が 10 nm を下回るシリコンナノ材料の熱的プロセスによる形成は難しいため、結晶成長によってシリコンナノリボンが形成されたのち、酸化されてシリカナノリボンを形成するプロセスは現実的ではない。

2 に関しては、Zhang らによる、厚さが 120–180 nm で幅が 1–5 μm のニッケルシリサイドナノベルトの形成の報告がある[11]。Zhang らの形成したニッケルシリサイドナノリボンは自然酸化によって SiO_2 が分離している(図 2.28 (b))ことから、ニッケルシリサイドナノベルトを鋳型としたシリカナノリボンの形成は比較的起こりやすいプロセスと考えられる。しかしながら、鋳型に沿って成長した場合、シリカの”うろこ状構造”の2次元的方向成長が起こるのみで前項で観察されたような楕円状のうろこ状構造の形成を説明することができないため、本論文では形成メカニズムの候補の一つとしてとどめるに至った。

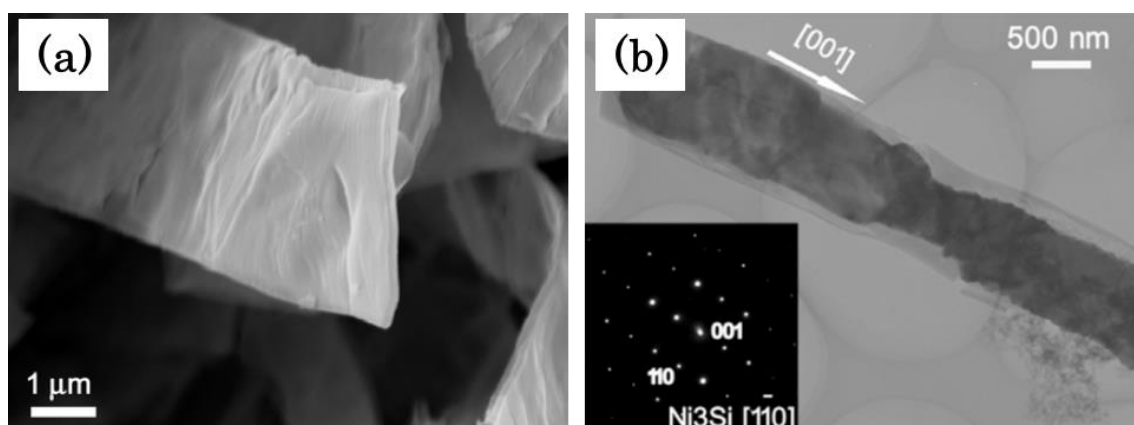


図 2.28: Zhan らによって形成されたニッケルシリサイドナノベルトの(a)SEM 像、(b)TEM 像

3 のプロセスは本研究におけるシリカナノリボンの形成においては有望な候補である。実際のところ、後述するアルゴン・水素混合ガス雰囲気でのシリカナノリボンの形成では多角形粒子が形成されず、シリカナノリボンも形成されなかったため、多角形粒子の形成はリボンの成長メカニズムにおいて重要な過程である可能性が高い。

また、前述の 900℃までの昇温のみを行った試料で形成されていた多角形粒子の辺の長さ と 900℃の熱処理で形成されるナノリボンの幅分布は近い分布を取ることがわかっている (図 2.29)。多角形粒子を触媒としてナノリボンが成長した場合、多角形粒子の辺の長さ と ナノリボンの幅は近い分布をとらなければならないので、これらが近い分布を取るとはナノリボンの多角形粒子を触媒とした成長メカニズムの存在を示唆している。また、900℃到達時に形成された多角形粒子の辺の長さ(図 2.29(b))がナノリボンの幅(図 2.29(a))よりやや小さい分布をとることは、900℃到達時の多角形粒子は形成された直後であり、十分な時間熱処理した場合と比べて成長時間が短いために、比較的小さな多角形粒子が形成されていることに起因すると考えられる。

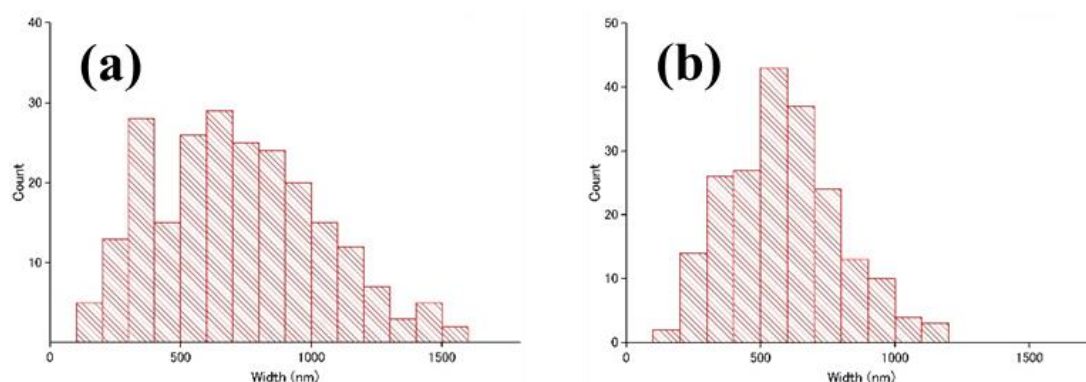


図 2.29 : (a)ナノリボンの幅分布と(b)多角形粒子の辺の長さ分布

加えて、うろこ状構造を面内にもつ、粒子内の空隙が顕著である多角形粒子を観察した。TEM 像(図 2.30(a))の赤枠内の多角形粒子について、スケッチを作成し、図内に示した a 軸を回転軸として上面が手前側に来るように 90 度回転させた構造を推測し、模式図を作成した(図 2.30(b))。

ナノリボンはうろこ状構造から出発し、うろこ状構造が広がることによって最終的にリボン状に形成されている(図 2.27)から、このようなうろこ状構造を面内にもつ多角形粒子の存在は多角形粒子の面を触媒としたナノリボンの成長メカニズムを示唆する。また、うろこ状構造を面内にもつ多角形粒子は図 2.30(c)に示すような段階を経て形成されていると考えられる。以上のことから、ナノリボンの成長メカニズムとして多角形粒子の面を触媒とした成長メカニズムを提案する。

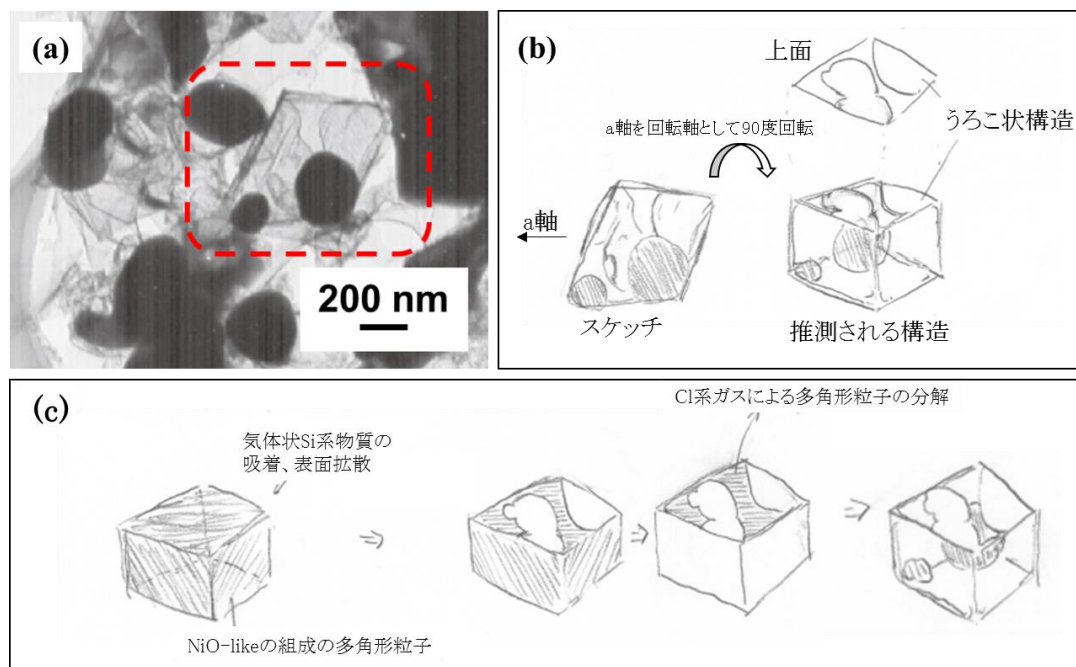


図 2.30：うろこ状構造を面内にもつ、粒子内の空隙が顕著である多角形粒子の(a)TEM 像、(b)スケッチおよび推測される構造、(c)形成過程を示した模式図

多角形粒子の面を触媒とした成長メカニズムの模式図を図 2.31 に示す。図 2.31 (a)(b)では形成された多角形粒子の面内に吸着した気体状シリコン系物質が拡散し、ある程度飽和したところで核生成とうろこ状構造の成長が起こることを説明している。ニッケルシリサイド系における酸化シリコン膜の形成は一般的な現象であり[37–39]、Mayer らによって行われた実験条件ではその厚さは 0.5–5 nm 程度であることが示されている[37]。この値は本研究で形成されたシリカナノリボンの厚さに近いと、本研究で形成されたシリカナノリボンも局所的にはニッケルシリサイド系を介して形成されている可能性が高いと考えられる。

またニッケルシリサイド系におけるシリコンの拡散は遅い[37]ため、吸着したシリコン系物質は内部まで拡散せず表面でのみ拡散すると考えられる。さらに、形成されるナノリボンの厚さと、触媒粒子の面が曲率をもたないことを考慮した場合、触媒表面に吸着した後のシリコン系物質の拡散状態は液相より固相であると考えたほうが現実的である。後述する950℃におけるナノリボン形成の実験では SiO_x のVLS成長が起こっていることを意味するナノワイヤーがわずかながら形成されており、この反応系においては、950–900℃の温度領域がVLS・VSS成長の競合のしきい値になっている可能性は高い。

以上のことから、本項で提案するリボンの形成メカニズムは気体状のシリコン系物質が触媒表面において固相で拡散し、酸化膜として2次元成長を開始するVSSメカニズムであること結論づけた。

図2.31(c)では、多角形粒子の同一面内で、複数の箇所からシリカの核生成と2次元成長が起こることによりシリカの平面構造が押し出され最終的にリボン状に形成されることを説明している。この際、押し出される方向が一方向のみに制限されることで、押し出しの力が一方向にはたらき、通常であれば真円を形成するシリカの平面構造がひきのばされ、楕円状のうろこ状を形成する。また、平面構造の押し出しに伴って、押し出しの方向とは垂直な方向では平面の成長が制限され、最終的にリボン状に形成される。上述のような、シリカの平面構造が触媒表面から押し出される”すべり現象”が起こりうるかどうかは検討する必要がある。”すべり現象”が起こる要因については、前述のシリカの連続的核生成と2次元成長による相互押し出し、と、熱振動による触媒面からの脱離を提案する。

熱振動による触媒面からの脱離は、カーボンナノチューブのキャップの触媒表面からの脱離に関しては、Ratyらによって提案されている[40]。Ratyらによる報告ではFe–C界面についてのみ言及されているが、 SiO_x -多角形粒子表面でも同様に起こるのではないかと考えた。このような熱振動による触媒面からの脱離は、カーボンナノチューブのキャップ形成と脱離同様に、”すべり現象”のごく初期の過程においては重要な要因となっている可能性がある。

図2.31(d)(e)では、リボン成長の鈍化に伴い、多角形粒子のその他の面でもシリカの析出が起こり、粒子表面が覆われ、気体状のシリコン系物質の供給が停止し、ナノリボンの成長が停止する過程を説明している。この過程については、TEM観察の結果からも起こりうることが示唆されている。

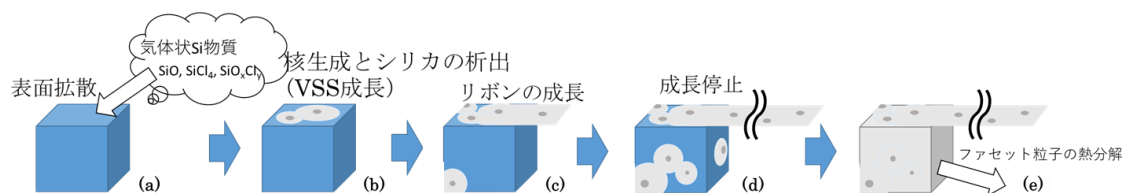


図 2.31：予想される多角形粒子の面を触媒とした成長メカニズムの模式図

リボンの触媒成長の痕跡と考えられる TEM 像を図 2.32 に示す。外殻が直方体状の構造の痕跡を示しており、内部にコントラストの強い粒子が残っている様子が確認できる。このことは、多角形粒子そのものはリボンの成長が停止した後、何らかの作用によって分解されていることを示唆している。

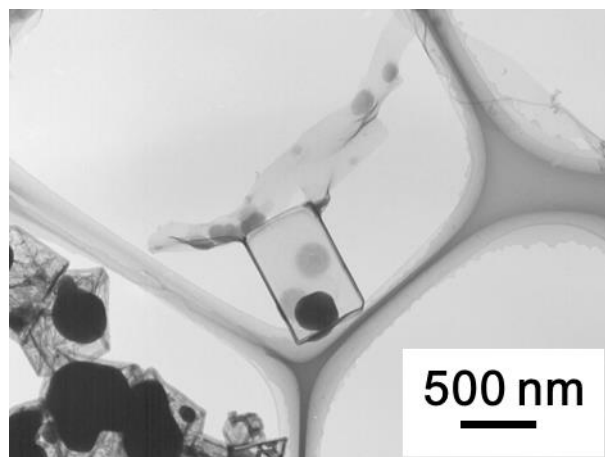


図 2.32：リボンの触媒成長の痕跡と考えられる構造の TEM 像

次に、その他の 2 次元構造体の形成について検討を行う。2 次元構造からなるリボン状でないこれらの構造体が、不定形の粒子から伸びている様子を図 2.33 に示す。これらの像からは不定形の粒子表面からシート状構造が伸びている様子が観察できる。リボンが生成している粒子の痕跡(図 2.32)とくらべ粒子の形態はアメーバ状または不定形であり、直ぐで平坦な面を形成していない。これらの粒子はナノリボンの形成を触媒するような平面を有していないために、明確なリボン状構造ではなく、その他の 2 次元構造の形成を促すものと考えられる。言い換えれば、これらのシリカの平面構造がリボン状構造を形成するかどうかは、触媒となる粒子が平坦な平面を有しているかどうかによって決まる、ということである。

また、カーボンナノチューブのような炭素系材料であれば、反応場において不定形かつ不安定な炭素構造は酸化によって CO_2 へと変化し、系外へ排出されるが、本研究で形成されるシリカナノ構造体は熱的に安定であり、気化しないため、これらの構造体は残存したままになる(図 2.34)。

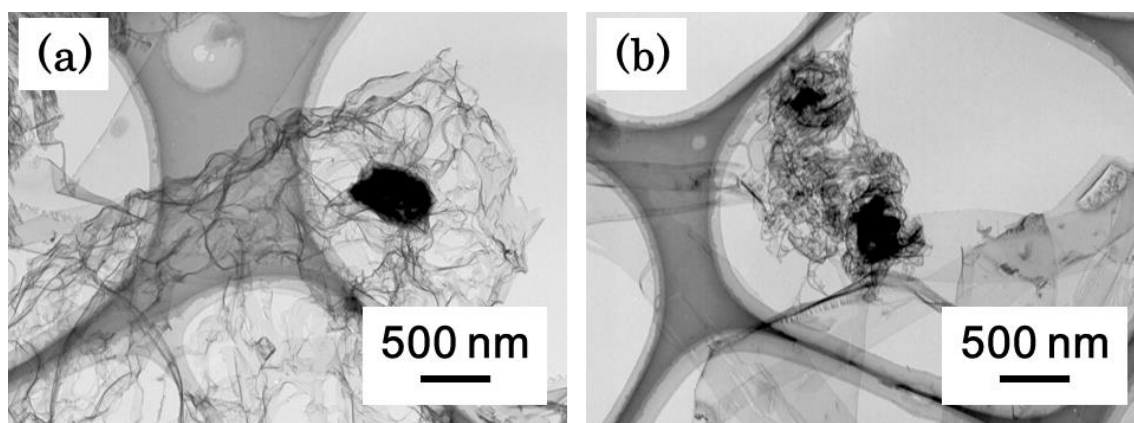


図 2.33：その他の 2 次元構造体とその触媒と考えられる不定形の粒子(a)シート状構造と粒子、(b)凝集した構造と粒子

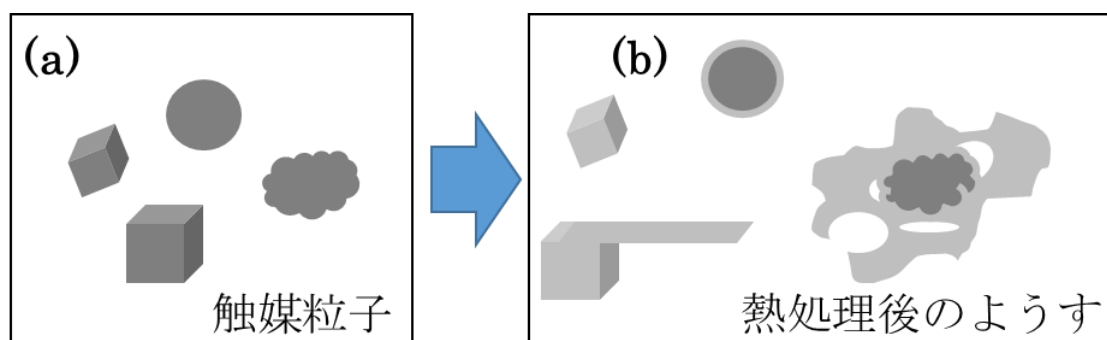


図 2.34：様々な形状の粒子が 2 次元構造の形成を触媒するときの模式図(a)粒子が形成された直後、(b)熱処理後のようす

本項ではシリカナノリボンの多角形粒子を触媒とした成長メカニズムを提案した。シリカナノリボンの成長メカニズムとして 3 つの候補を上げ、リボンの成長段階と照らし合わせた上で、多角形粒子による触媒成長メカニズムを有力な候補として述べた。厚さ 10 nm 前後であるナノリボンの熱的プロセスによる形成は前例がなく、今後も検討を続けていく必要がある。

次項からは様々な条件で形成したナノリボンの形態観察の結果と、各実験条件の変化がリボンの形成に与える影響について考察する。

2.2.3 ナノリボンの形成条件の検討

各実験条件がナノリボン形成に与える影響を検討するために、各種実験条件を変化させてナノリボン形成を行った。本項では特に温度条件、熱処理時間、原料の種類、原料の量、反応容器の大きさや雰囲気ガスなどに注目して検討を行った。

《ナノリボン形成における温度条件の検討》

シリカナノリボンの形成に最適な温度を検討するため、熱処理時間を変化させて各種実験を行った。温度条件とその他の条件を表 2.2 に示した。昇温に要した時間は 850℃で 22 分、900℃で 27 分、950℃で 33 分であった。

表 2.2 : 実験条件

原料	シリコンウエハ, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	850, 900, 950℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm

熱処理後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.35)。850℃ではウエハの表面が凹凸を形成しており、金属光沢のある蒸着物が堆積していた。また、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物は緑色の粉末状であった。900℃と 950℃ではウエハの表面は凹凸を形成しており、その周りの石英管内壁には金属光沢のある蒸着物が堆積していた。ウエハを回収し SEM 観察を行った。また、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに残った灰色の綿状生成物を回収し SEM 観察または TEM 観察を行った。

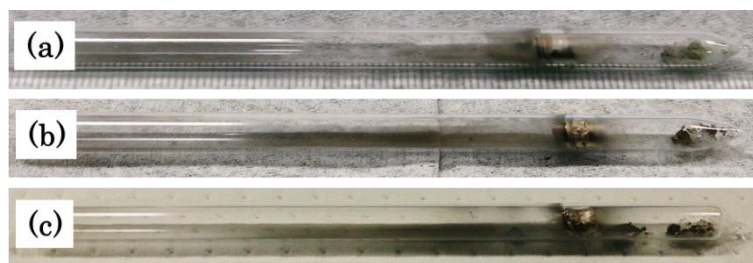


図 2.35 : 熱処理後の原料と反応容器の光学写真(a)850℃、(b)900℃、(c)950℃

900℃または 950℃で熱処理した後のウエハと綿状生成物の SEM 像を示す(図 2.36)。ウエハ側ではアメーバ状の構造が形成されているほか、図 2.36 (a')(b')のようなナノワイヤーが形成されていることがわかった。

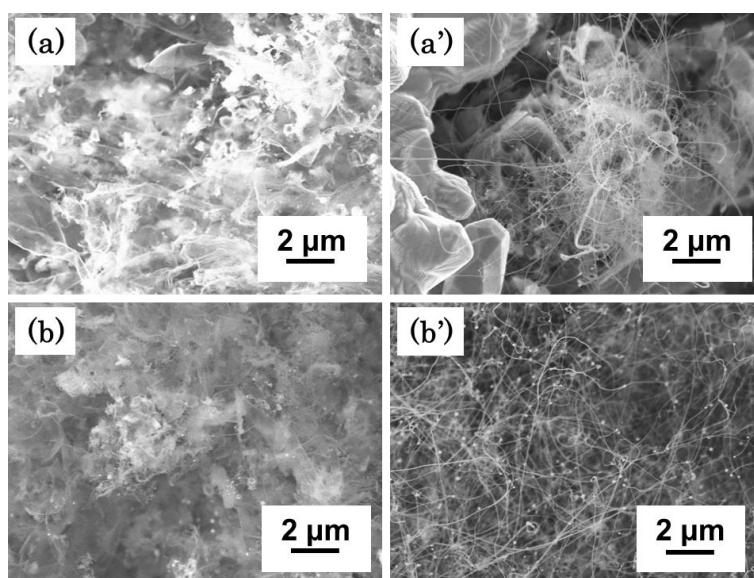


図 2.36 : 綿状生成物とウエハの SEM 像(a)900℃綿状生成物と(a')ウエハ、(b)950℃綿状生成物と(b')ウエハ

950℃においてウエハ側で形成されていたナノワイヤーの TEM 像と SAED を示す(図 2.37)。ナノワイヤーの SAED はハローパターンを示しているため、ナノワイヤーがアモルファス構造をとることがわかった。ナノワイヤーは目的の生成物でなく、その組成を特定しなかったが、このような系で形成されるアモルファスナノワイヤーはシリカから成ることが多いため、これらのナノワイヤーはアモルファス構造のシリカナノワイヤーであると予想される。

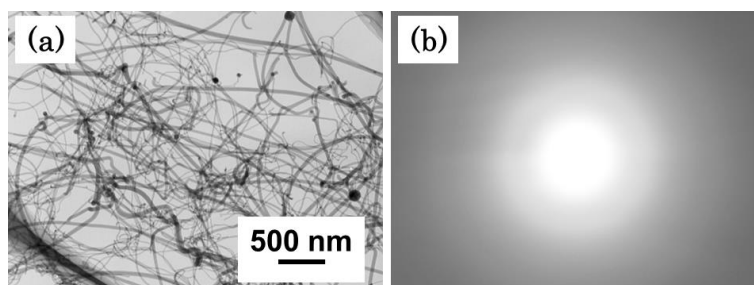


図 2.37 : 950℃でウエハ上に形成されたナノワイヤーの(a)TEM 像と(b)対応する SAED

900℃と950℃で形成されたナノリボンのTEM像を示す(図 2.38)。900℃と950℃で形成されるナノリボンの形態に差異は見られなかった。950℃では $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物側でもナノワイヤーが形成されているため、950℃以上ではシリカナノリボンの生成効率が低下すると予想される。また、850℃ではナノリボンは形成されなかった。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解温度は 890℃であるため、850℃では $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物が揮発するのみで、ナノリボンの触媒となる多角形粒子が形成されなかったのではないかと考えられる。以上のことから本手法におけるリボンの最適温度は 900℃であるとした。

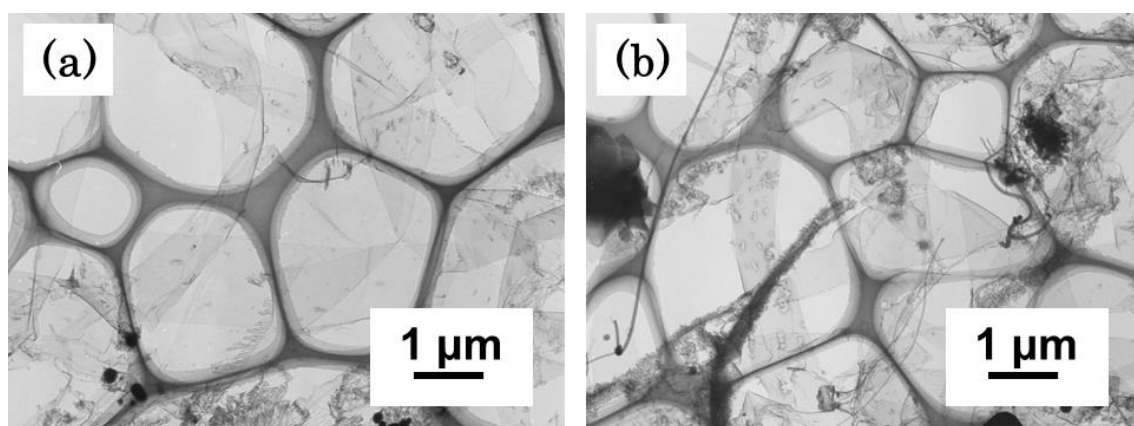


図 2.38 : ナノリボンの TEM 像(a)900℃、(b)950℃

《ナノリボン形成における熱処理時間の検討》

シリカナノリボンの形成に最適な時間を検討するため、熱処理時間を変化させて一連の実験を行った。熱処理時間とその他の条件を表 2.3 に示した。

表 2.3 : 実験条件

原料	シリコンウエハ, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	900℃
熱処理時間	15, 30, 60, 120 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm

15 分以上熱処理を続けた場合は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物がすべて黒から灰色の綿状生成物に置き換わっていた。このことから、この条件においては $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解物は 15 分の間でほとんどが分解されていることがわかった(図 2.39)。



図 2.39 熱処理後の原料と反応容器の光学写真(a)15 分(b)30 分(c)60 分(d)120 分

また、熱処理を 15 分以上行っても生成物の形態に劇的な差異は見られなかったため、シリカナノリボンは比較的短時間の間に形成されることがわかった。さらに長時間熱処理を行ってもリボンの生成効率に劇的な変化は見られなかったため、典型的条件で行う熱処理時間は 60 分とした。

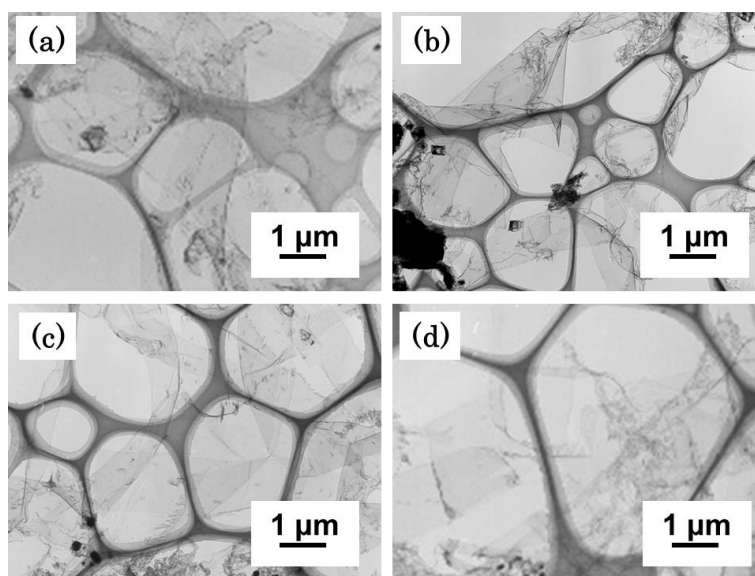


図 2.40 綿状生成物の TEM 像(a)15 分、(b)30 分、(c)1 時間、(d)2 時間

《ナノリボン形成における原料の種類を検討》

シリカナノリボンの形成に最適な原料を検討するため、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代わりに塩化物またはニッケル化合物を用いて各種実験を行った。原料には毒性が低く比較的扱いやすいものを用いた。また、典型的条件で用いていた<100>シリコンウエハの代わりに<111>シリコンウエハまたはシリコン粉末を用いて各種実験を行った。

<原料の種類を検討(金属塩化物)>

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を原料として用いた場合では、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解によって生じた気体状物質とシリコンウエハとの相互作用によって、最終的にシリカナノリボンが形成されることがわかっている。本項ではニッケル系物質と塩化物ガスの役割明らかにするため、あるいは、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替原料の発見を目的として、原料にシリコンウエハと金属塩化物を用いて実験と検討を行った。実験条件を表 2.4 に示す。

表 2.4：実験条件

原料1	シリコンウエハ
原料2	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)または $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g)
温度	850℃または900℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar：300 sccm

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を原料として用いた場合

熱処理後の反応容器と原料の光学写真を示す。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合とは異なり、ウエハ周りの石英管内壁には箔状の蒸着物は確認できなかった。熱処理後は $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに白色の粉末が残っていた。この白色粉末を回収し、TEM 観察を行った。

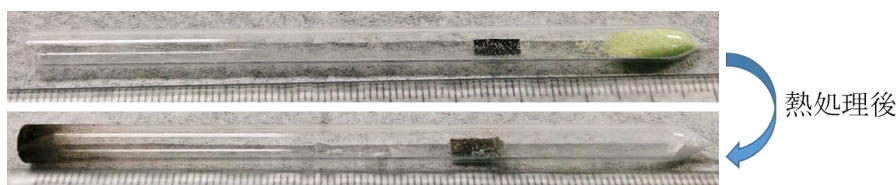


図 2.41：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分解物の白色粉末の TEM 像を図 2.42 に示す。900℃においては、原料に $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、形成されるのは図 2.42(a)のようなアメーバ状構造がほとんどであった。一方で図 2.42(b)のようなシート状構造もごく僅かであるが形成された。

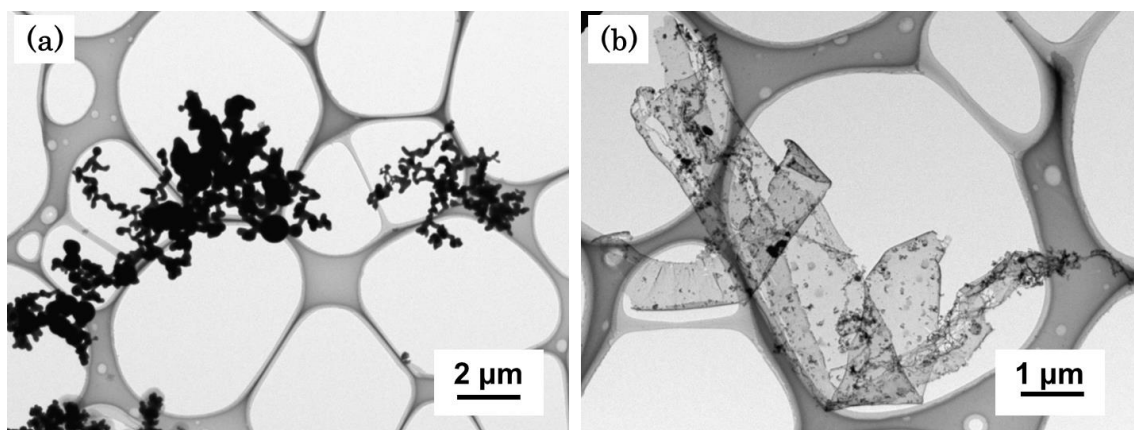


図 2.42：白色粉末の TEM 像(a)アメーバ状構造(b)シート状構造

また温度条件も考慮して 850℃で同様に熱処理を行った。850℃では図 2.43 (b)のようなシート状構造に近いものが形成されていたが、図 2.43 (a)で示すように、生成物に一貫性が見られず特徴的な生成物が得られなかったため、850℃ではナノリボンは形成されないと結論付けた。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合に、ナノリボンが形成されなかった理由としては、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の熱分解温度が 105℃と低く、電気炉が目的の温度に達するまでに $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のほとんどが分解され、シリカナノリボンが成長するような反応場が形成されなかったであろうことが挙げられる。

この問題については、後述のあといれ法や加圧による蒸気圧の制御などにより改善が見込める可能性があるが、本研究では追加の実験は行わなかった。

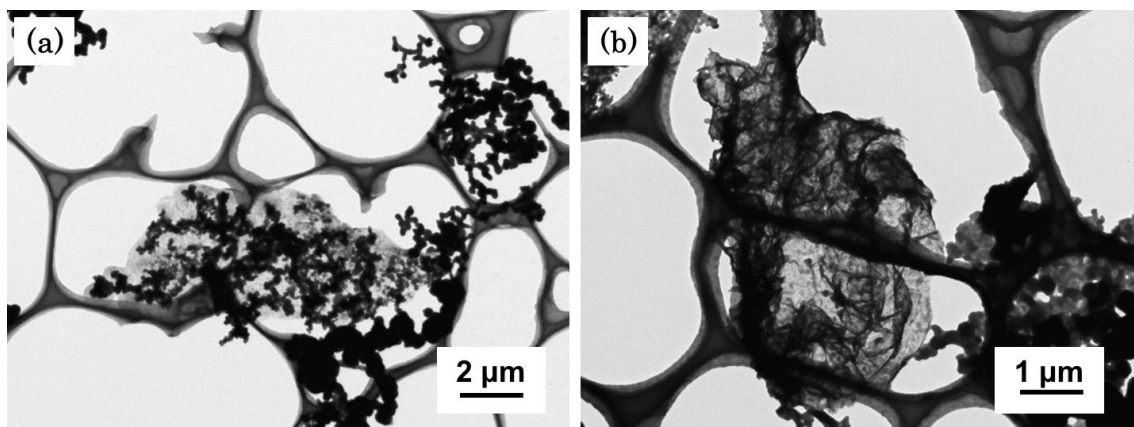


図 2.43：850℃で処理した $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分解物の TEM 像

CoCl₂・6H₂O を原料として用いた場合

熱処理後の反応容器と原料の光学写真を示す(図 2.44)。NiCl₂・6H₂O を用いた場合とは異なり、ウエハ周りの石英管内壁には箔状の蒸着物は確認できなかった。CoCl₂・6H₂O の置かれていたところには青色の固体がのこっており、その付近の石英管内壁に白色の固体が付着していた。この白色固体を回収し、TEM 観察を行った。

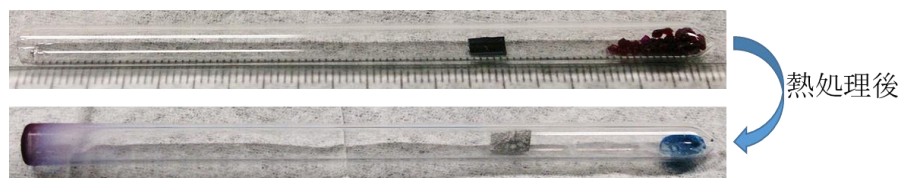


図 2.44 : 熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

石英管内壁に付着していた白色固体の TEM 像を示す(図 2.45)。一貫性のある生成物の像は得られなかったものの、図 2.45(a)(b)(c)のような特徴的な生成物が得られていることが分かった。CoCl₂・6H₂O の昇華点は 500℃であるので 500℃を温度が越えたあたりから徐々に昇華し、これらの構造体を形成するものと考えられる。(c)ではシート状構造形成されていることがわかったが、NiCl₂・6H₂O を原料に用いたときに形成されるようなリボン状の構造は確認できなかった。CoCl₂・6H₂O を用いた場合では、NiCl₂・6H₂O を用いたときに形成されるような多角形粒子が形成されないため、リボン状構造体が得られないのではないかと考えられる。

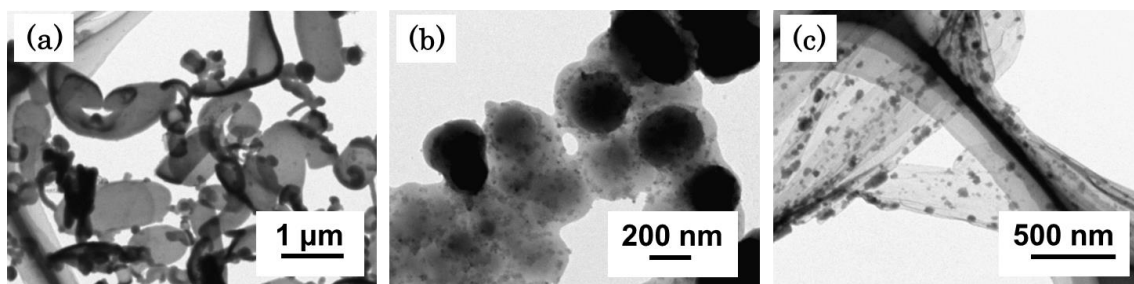


図 2.45 : 白色固体の TEM 像

金属塩化物を使った一連の実験ではナノリボンは形成されなかった。これらの金属塩化物は常圧での分解温度または昇華温度が低く、900℃におけるシリコンナノリボンの形成には適さないといえる。また FeCl₂・4H₂O や CoCl₂・6H₂O を使った場合ではウエハ周りの金属光沢のある蒸着物は形成されていないことから、これらの金属塩化物を使った場合では、シリコンウエハ表面の侵食によるシリコン系気体状物質の発生が起こりにくかったものと考えられる。

<原料の種類の検討(ニッケル化合物)>

原料に含まれる塩化物ガスの役割を検討するため、あるいは $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代替原料発見を目的として、ニッケル化合物を用いて実験を行った。実験条件を表 2.5 に示す。

表 2.5 : 実験条件

原料1	シリコンウエハ
原料2	$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g) または $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{NiS}_4$ (0.1 g)
温度	850℃ または 900℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm

$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を原料として用いた場合

熱処理前後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.46)。熱処理後は $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに灰色の固体が残っていた。また、ウエハ表面は滑らかな平面構造のままであり、ウエハ周りの石英管内壁には蒸着物は堆積していなかった。灰色の固体を回収し、TEM 観察を行った。

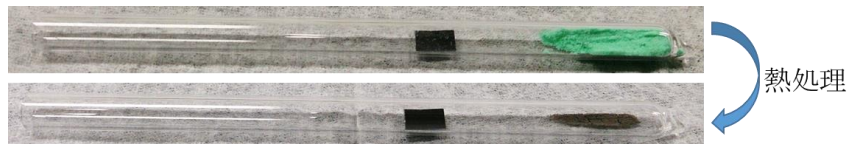


図 2.46 : 熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

灰色固体の TEM 像を示す(図 2.47)。TEM 観察ではリボン状構造は確認できず、試料から剥離したと思われる結晶性コントラストを示す粒子のみが観察された。熱処理後の光学写真からも原料が熱分解したのち再蒸着したような痕跡は確認できなかったため、 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた熱処理では、 $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が単に分解され、酸化物を形成したのみの可能性が高い。

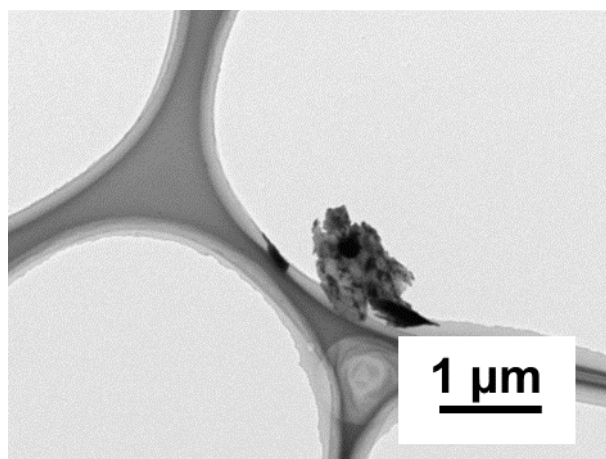


図 2.47：灰色固体の TEM 像

ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル(II) ($C_{18}H_{36}N_2NiS_4$) の場合

熱処理前後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.48)。熱処理後は反応容器内壁に炭素系の蒸着物とおもわれる黒色物質が堆積していた。また、反応容器内には表面が黒く変色したウエハと黒色の粉末が残っていることが確認できた。黒色粉末を回収し、TEM 観察をおこなった。

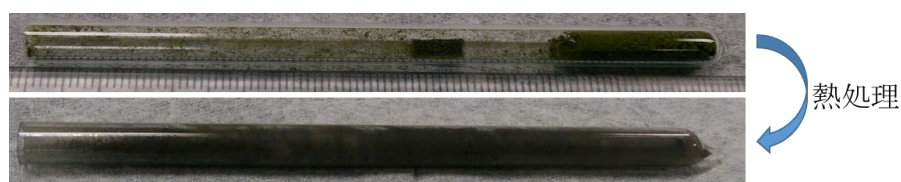


図 2.48：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

黒色粉末の TEM 像を示す(図 2.49)。TEM 観察では 50 nm–1 μm の粒子表面からシート状構造が生成している様子が観察できた。金属ニッケルはグラファイトの形成を触媒しやすいため、このようなシート状構造が、シリカのシートではなく、グラファイトから成ることも考えられる。しかしながら、この実験ではこのシート状構造がグラファイトであるか、シリカのシートであるか、もしくはその他のシート状構造であるかを特定することができなかった。

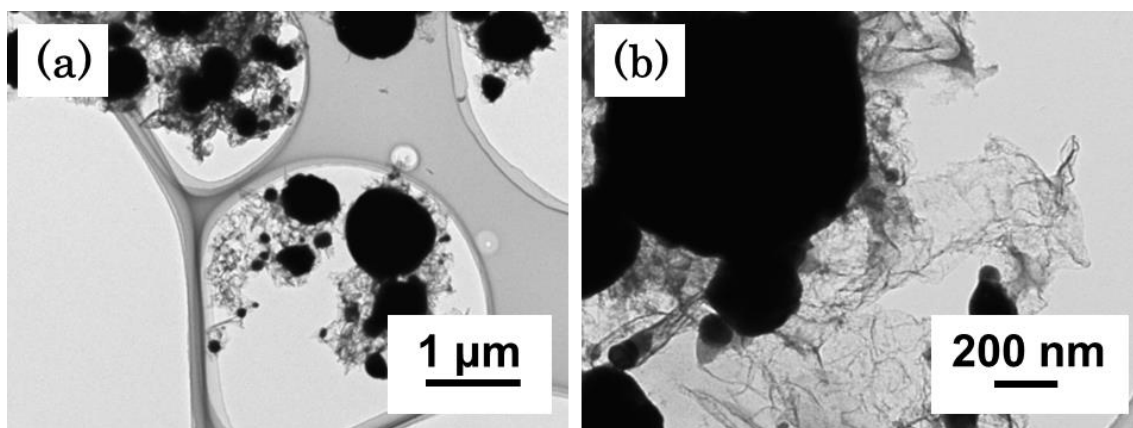


図 2.49：黒色粉末の TEM 像(a)粒子(b)粒子の詳細な像

ニッケル化合物を用いた実験では、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて熱処理した際にみられるような、原料の分解と気体状ニッケル物質の再蒸着の挙動を確認することができなかった。いいかえれば、本項でおこなった一連の実験で、ニッケル化合物が加熱によって徐々に分解し、その後、再蒸着するような挙動を示したのは $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を原料に用いたときのみであった。したがって、シリカナノリボン形成の反応場における塩化物の主要な役割はニッケルとともに揮発して気体状のニッケル系物質を発生させることであると考えられる。

その他の役割としては、酸化されたウエハ表面を塩化物ガスがエッチングすることによってニッケルの蒸着を起こりやすくしている(しかしながら、金属ニッケルはシリコンウエハの酸化膜を容易に貫通してニッケルシリサイドを形成する[39]ため、酸化ウエハ表面のエッチングに関しては、あまり意味が無いとも考えられる。)ことや、塩化物ガスそのものがウエハ表面で反応しシラン塩化物を発生させることで、シリカナノリボンの形成に寄与していることなどが予想されるが、本項の検討では明らかにすることができなかった。

<原料の種類検討(シリコンウエハ代替)>

シリカナノリボンの形成に際して、ウエハ表面における侵食から気体状のシリコン系物質が発生し、シリカナノリボンの前駆体となっている可能性がある、と述べたのは前述のとおりである。これらの予測に関して、シリコン源としてのシリコンウエハの役割と侵食現象の与える影響について考察するため以下の実験を行った。実験条件を表 2.6 に示す

表 2.6：実験条件

原料1	<111>シリコンウエハまたはシリコン粉末 酸化させたシリコンウエハ
原料2	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	900°C
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar：300 sccm

酸化シリコンウエハを原料として用いた場合

シリコンウエハの表面に起こる侵食現象がシリカナノリボンの形成に与える影響を検討するため、あらかじめ表面を酸化させたシリコンウエハを用い、実験を行った。反応には空气中で2時間、1000°Cで熱処理し、表面を酸化させたシリコンウエハを用いた。

熱処理前後の原料の光学写真を示す(図 2.50)。熱処理後は $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに黒から灰色、または緑白色の綿状生成物が残っていた。またウエハ周りの石英管内壁には金属光沢のある蒸着物が堆積していた。綿状勢生物を回収し TEM 観察を行った。ウエハとその周りの蒸着物については SEM 観察を行った。



図 2.50：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

綿状生成物の TEM 像を示す(図 2.51)。部分的に構造が変化しているものの、典型的条件で得られたようナリボンと同様のリボンが得られた。

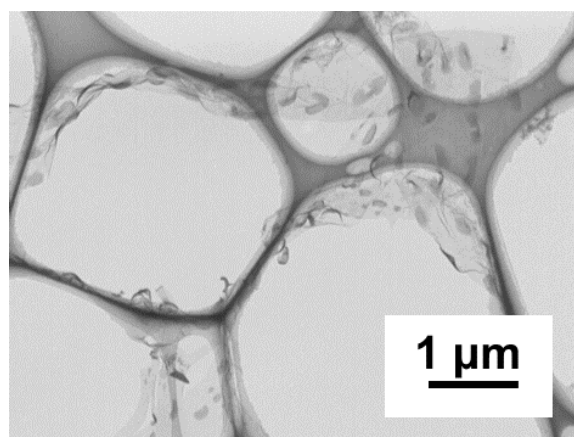


図 2.51：綿状生成物の TEM 像

ウエハとその周りの石英管内壁の蒸着物の SEM 像を示す(図 2.52)。ウエハの表面は(a)のような形態であった。(a)では厚さ 120–190 nm のシート状構造がウエハ表面から剥がれているような様子が観察できた。これらのシート状構造は事前に酸化することで形成されていた酸化膜が、ウエハ表面の侵食に伴い、ウエハから剥離することで形成されていると考えられる。これについては、ウエハ表面で得られたシート状構造の厚さが 120–190 nm であるのに対し、綿状勢生物で形成されているナノリボンの厚さが 5–12 nm と、大きく異なるから、ナノリボンの形成とは異なるメカニズムで形成されているであろうことも考慮すると妥当な解釈である。

ウエハ表面の侵食を防ぐ目的で酸化膜を形成し、侵食現象の影響を検討する実験を行ったが、金属ニッケルはシリコンウエハの酸化膜を容易に貫通してニッケルシリサイドを形成するため、目的に沿った結果を得ることができなかった。侵食現象の有無とその影響についての検討は困難であることがわかったので、以降では表面状態の異なるシリコン源を用いて実験を行った。

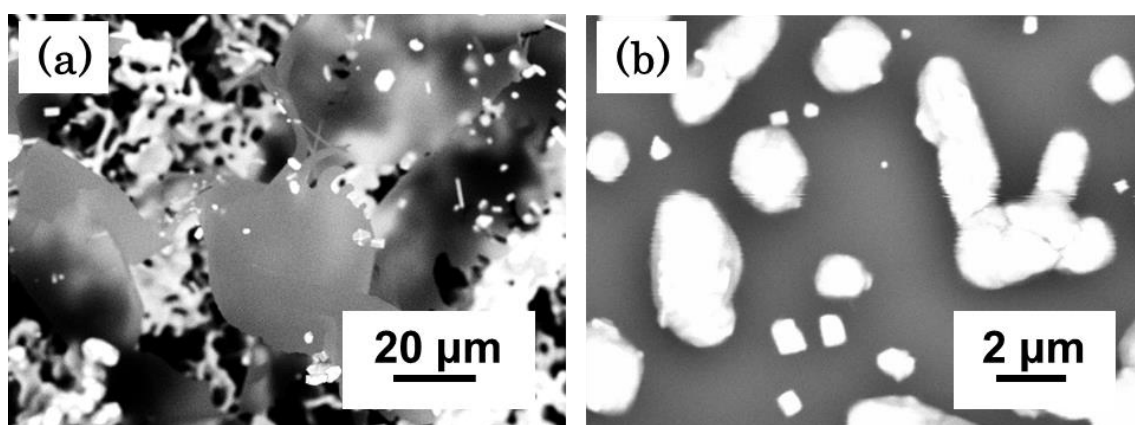


図 2.52：ウエハとその周りの石英管内壁の蒸着物の SEM 像(a)ウエハ表面、(b)石英管内壁の蒸着物

<111>シリコンウエハ

典型的条件では<001>シリコンウエハを 3×5 mm にカットしたものを用いていたが、それとは結晶面の向きが異なる<111>ウエハを使って実験を行った。

熱処理前後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.53)。NiCl₂・6H₂O の置かれていたところに残った灰色から緑白色の綿状生成物を回収し、TEM 観察を行った。<111>シリコンウエハとその周りの石英管内壁には金属光沢のある蒸着物を回収し SEM 観察をおこなった。

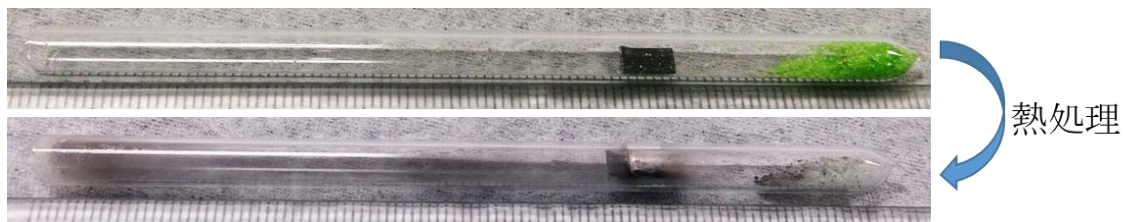


図 2.53：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

綿状生成物の TEM 像から、典型的条件で得られているようなナノリボンが得られていることがわかった。

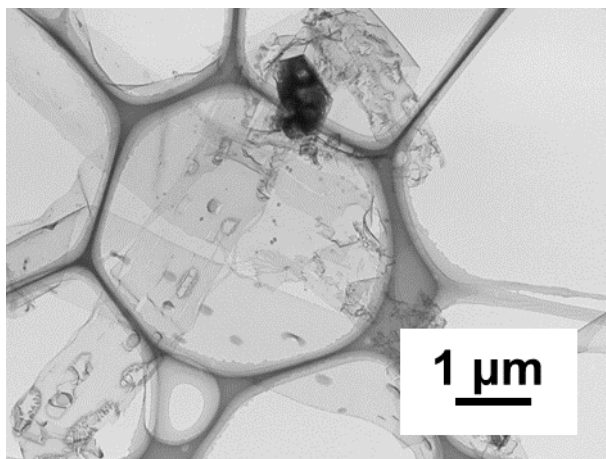


図 2.54：綿状生成物の TEM 像

<111>ウエハとその周りの石英管内壁の蒸着物の SEM 像を示す。シリコンウエハの表面は粗い凹凸を形成しており、典型的条件と同じようにウエハ表面で侵食が起きていることがわかった。ウエハ周りの堆積物は 5–30 μm の粒塊を形成していることがわかった。これらの蒸着物は金属光沢を呈しているので、金属ニッケル、ニッケルシリサイド、酸化ニッケルなどから成ると予想される。<111>ウエハを用いた場合でも顕著なウエハの表面の侵食を確認できたため、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解によって生じた気体状ニッケル物質の再蒸着によるウエハ表面のエッチング、侵食は結晶方位に依存しないと考えられる。

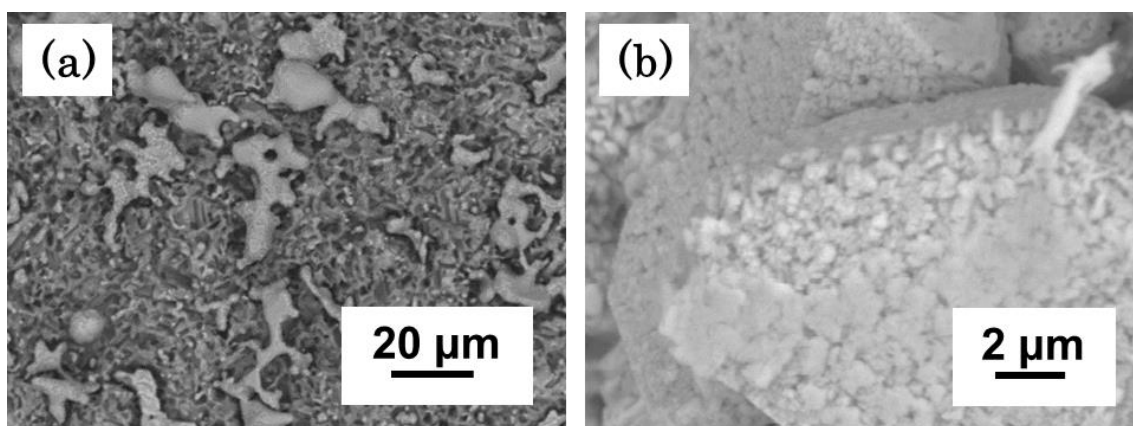


図 2.55 : (a)ウエハと(b)その周りの石英管内壁の蒸着物の SEM 像

シリコン粉末を原料として用いた場合

ウエハ表面の侵食現象はウエハの結晶方位に依存しないことが分かったため、より安価なシリコン粉末を用いて同様に実験を行った。



図 2.56 : 熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

熱処理前後の原料の光学写真を示す。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところには黒色の綿状物質が残っていた。また、シリコン粉末を置いた位置のうち一部で石英管内壁に金属光沢のある蒸着物がみられた。黒色の綿状生成物を回収し、TEM 観察を行った。

黒色の綿状生成物の TEM 像ではリボン状構造と外殻が多角形の粒子を確認することができた(図 2.57)。シリコン粉末を用いた場合でもリボン状構造を得ることはできたが全体の収量はシリコンウエハを使った場合とくらべて少ないように感じられた。これは試料が粉体であり石英管が静電気を帯び易いために粉末の位置決めが困難であり、試料回収の際に未反応のシリコン粉末などの不純物が混入し易いためであると考えられる。今回行った実験では典型的条件とくらべ収量が少なかったものの、Si 粉末をペレット成型するなどしてシリコン原料の正確な位置決めを行えば収量が改善される余地がある。

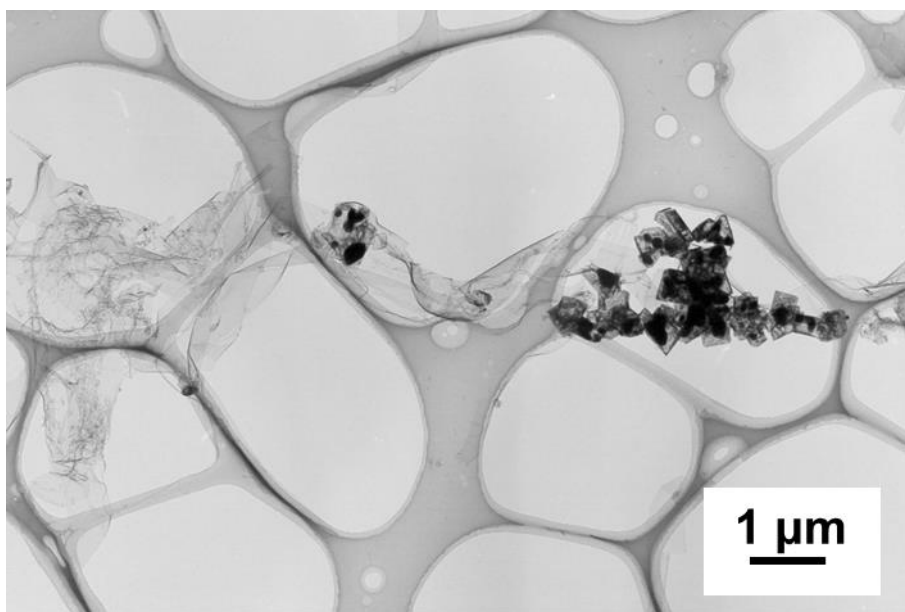


図 2.57：綿状生成物の TEM 像

代替シリコン原料を使った一連の実験ではいずれの条件でもリボン状構造が形成されていた。ウエハ表面の侵食の有無がシリカナノリボンの形成にどのような影響を与えるかは明らかにできなかったが、ナノリボンが形成される条件ではシリコン源の周りに、金属光沢のある蒸着物が堆積することが経験則的にわかった。これらの金属光沢のある蒸着物はシリコン源まわりに選択的に堆積していることから、シリコン源付近では局所的に蒸着物が堆積するような反応場が形成されていると考えられる。このような局所的に形成される反応場はシリカナノリボンの形成に有利な影響を与えている可能性が高い。

《シリカナノリボンの効率的合成の検討》

典型的条件で得られるシリカナノリボンの純度(ナノリボン数/全体の構造体数)は 6 割程度であったため、さらなる効率的合成を目的として各種実験を行った。

<CO₂ 雰囲気下でのナノリボンの形成>

Ni-Si 系での CO₂ ガスによる SiO ガスの発生とナノ構造体の形成は Carter らによる報告がある[33]。本実験ではこの CO₂ ガスによる効率的な SiO ガスの発生に着目して、雰囲気ガスを CO₂ ガスに変更して実験を行った。実験条件を表 2.7 に示す。

表 2.7 : 実験条件

原料	シリコンウエハ, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	900°C
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	CO_2 : 300 sccm

熱処理前後の原料の光学写真を示す(図 2.58)。ウエハ周りの石英管内壁には褐色の蒸着物が僅かに堆積しておりウエハ表面は凹凸を形成していた。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに残った灰色から暗緑色の綿状生成物を回収し TEM 観察を行った。

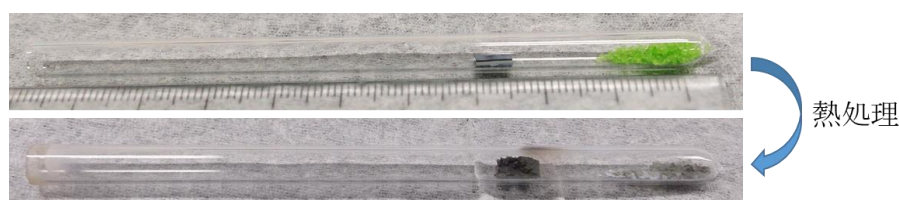


図 2.58 : 熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

綿状生成物の TEM 像を示す。綿状生成物の TEM 観察では、典型的条件で形成されるリボンより分厚いナノリボンが形成されていることが分かった。TEM 像よりリボンの厚さを測定したところ値域は 15–27 nm であった。TEM 観察においてもまっすぐに伸びたりボン状構造がよく観察されたため、典型的条件のナノリボンと比べて厚く、剛直なりボンが形成されていることがわかった。またリボンのうち 4 割は完全なりボン状構造を形成しておらず、図 2.59 (b)で示すような相互接続している楕円状構造からなる特徴的なうろこ状構造を形成していた。また、多角形粒子に関しては厚さ 30 nm 程度のシェルを形成していることが分かった(図 2.59 (c))。

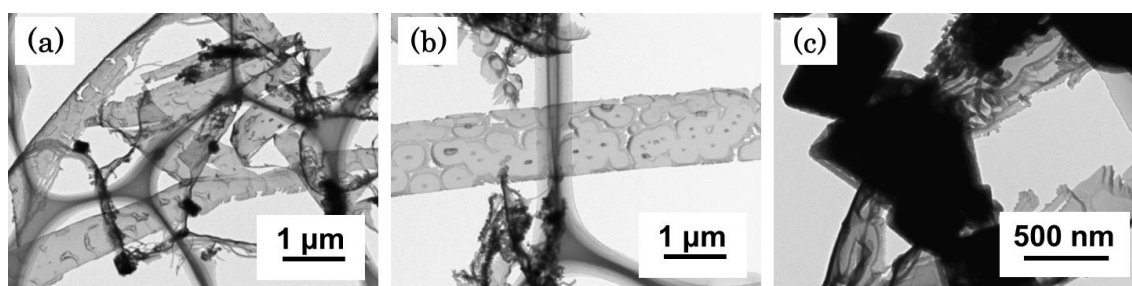


図 2.59 : 綿状生成物の TEM 像(a)代表する像(b)うろこ状構造のリボン(c)多角形粒子

<あといれ法によるナノリボンの形成>

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とシリコンウエハの相互作用を検証した実験の結果から、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は少なくとも 600°C 以上から徐々に分解し、目的の温度に達するまでにいくらか消費されていることがわかった。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解開始からシリカナノリボンの形成までに失われる $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の量を抑えることができれば、シリカナノリボンの収率、収量の改善が期待できるはずである。

しかしながら電気炉の昇温速度には限界があり、通常の方法では急激に昇温することができないため、電気炉の昇温後に炉の下流側から操作棒を使って反応容器を導入する方法で原料の温度を急激に上げて実験を行った。あといれ方式の操作棒をつかった導入の模式図を図 2.60 に示す。また、昇温時に水和水の脱離によって発生する水蒸気の影響を考慮して、あといれする温度を 800°C と 900°C にした。実験条件を表 2.8 に示す。

表 2.8 : 実験条件

原料	シリコンウエハ, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	900°C
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm
方法	900°C であといれ, 800°C であといれ

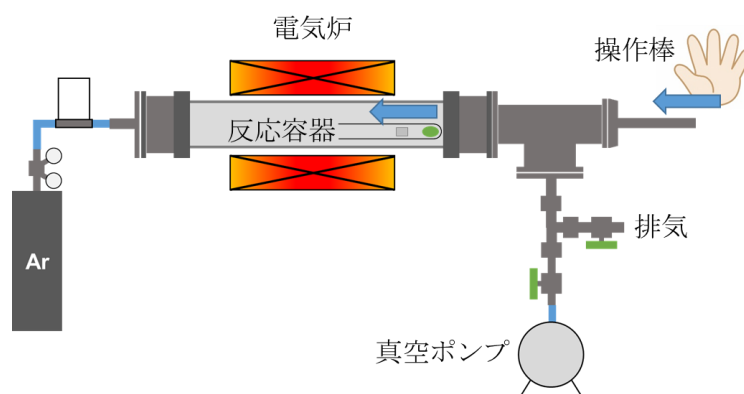


図 2.60 : 装置の模式図(下流側に操作棒を設置した。)

熱処理後の原料と反応容器の光学写真をそれぞれ示す(図 2.61)。いずれのあといれ温度であってもウエハ周りの石英管内壁に灰色の蒸着物が確認でき、ウエハ表面は粗い凹凸を形成していた。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていた位置に残った緑色または黒色の綿状生成物を回収して TEM 観察を行った。



図 2.61：熱処理後の原料と反応容器の光学写真(a)800℃あといい、(b)900℃あといい

あといい方式によって形成されたナノリボンは典型的条件のナノリボンより幅が広いことがわかった。TEM 像から 900℃で形成されたナノリボンの幅の分布を取ったところ、図 2.63 に示すような分布であることがわかった。値域は 200 nm–3.4 μm であった。ナノリボンの幅が顕著に増大した理由については後に検討する。

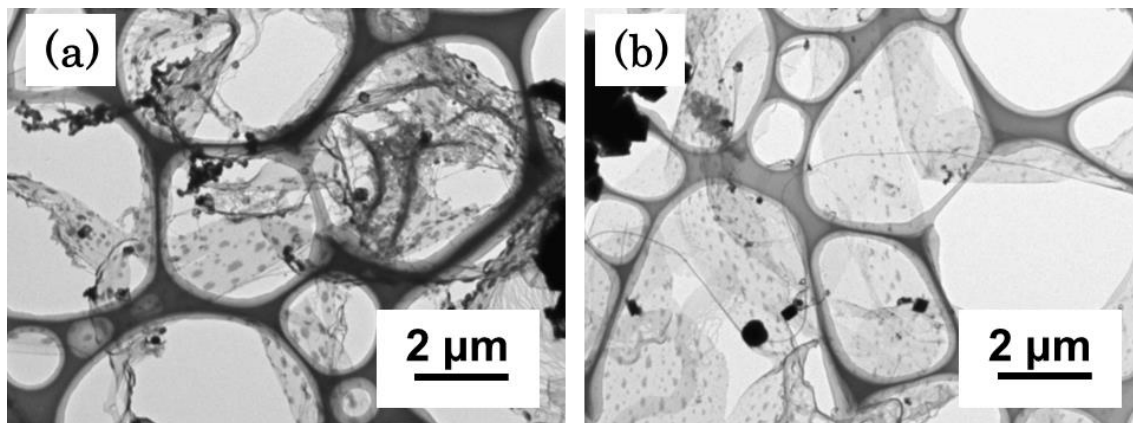


図 2.62：綿状生成物の TEM 像

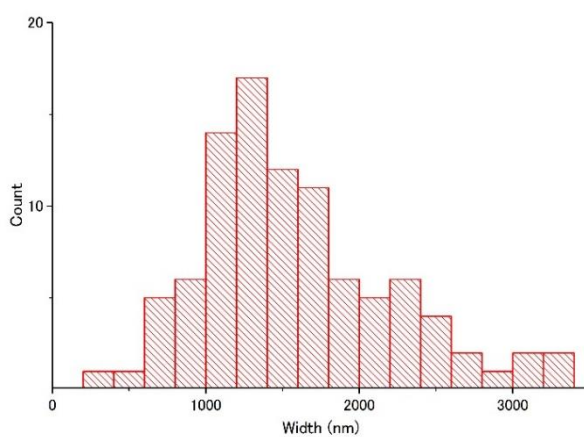


図 2.63：形成されたナノリボンの幅の分布図

また、いずれのあといれ温度でもリボンの構造が部分的に分厚くなっているような様子が確認できた。これらの部分的に分厚くなっている部分の詳細な像が図 2.64(a)である。特に 900℃であといれした場合では特徴的な構造を形成していた。この部分的に分厚い箇所は中央の一部が突出しており、ちょうど、突出した部分からリボン状構造に対して花卉が広がるような構造をしている。端的に言えば、これらのリボンは立体的な花柄をもつ花柄リボンである(図 2.64(b)(c))。これらの花柄構造を形成するメカニズムは本研究では解明することができなかったが、均一に分散した花柄の部分にはナノリボンに均一に触媒を担持するうえで有用な効果をもたらす可能性があり、ナノリボンの形成メカニズムの解明にも関連して、今後も検討していく必要がある。

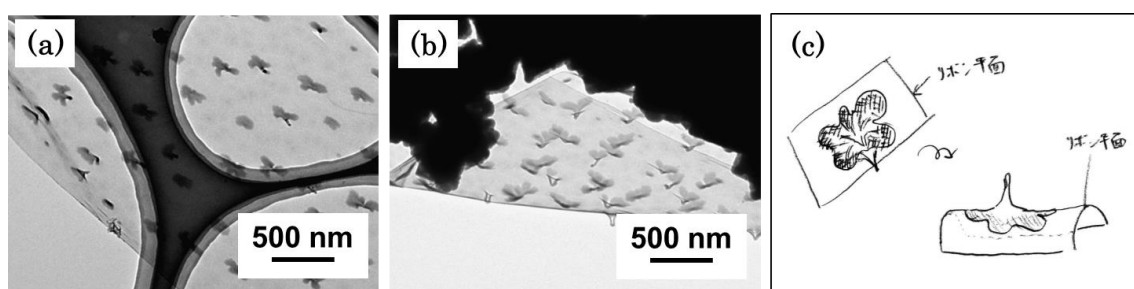


図 2.64 : 900℃で形成されたナノリボンの(a)高倍率の TEM 像、(b)斜めから見たときの像と(c)模式図

また、これらの花柄リボンの花柄にあたる部分は十分な時間、高真空熱処理を行うことで、ある程度除去することができる(図 2.65)。図 2.65 に示した試料は 900℃であといれして花柄リボンを形成したあと 1000℃で 4 時間、高真空熱処理を行って作製した。

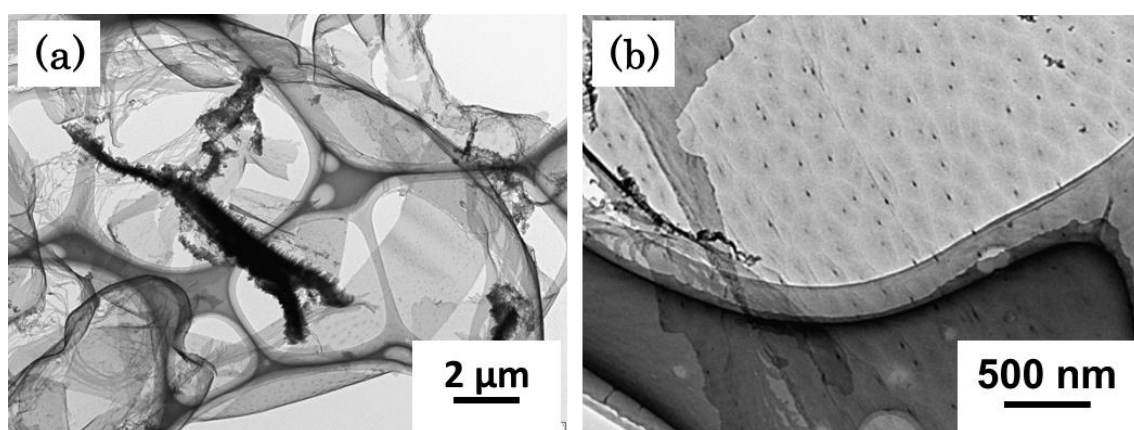


図 2.65 : 高真空熱処理後の綿状生成物の(a)TEM 像(b)高倍率の像

ナノリボンの効率的形成を検討する過程で、厚さや幅の異なるナノリボンが形成できることがわかった。ナノリボンの効率的合成は本実験では達成されなかったが、これらのナノリボンの形成法はナノリボンの応用の応用研究を行ううえで幅広い展望をもたらす可能性がある。

《形態の異なるリボンの比較と検討》

ナノリボンの効率的形成を検討する過程で、手法によっては、厚さや幅の異なるリボンが形成されることを見出した。これらのリボンの形態の差異が現れる要因については検討すべきである。本項では、これらの形態の異なるナノリボンをそれぞれ比較し、これらの形態の差異が現れる要因について検討を行った。

<比較対象>

典型的条件で形成されたナノリボン

900℃あといれ法で形成されたナノリボン

CO₂ 雰囲気中で形成されたナノリボン

<着目点>

うろこ状ナノリボンの詳細な形態観察を特に、リボンの幅、うろこ状構造の長軸の長さ、うろこ状構造の密度、通常のリボンとうろこ状構造が顕著であるリボンの比に着目して行った。また、それぞれの数値は TEM 像から測定した。

測定方法を図 2.66 に、測定結果を表 2.9 に示す。ナノリボンのうろこ状構造の密度とうろこ長軸の長さに注目すると、CO₂ 雰囲気と典型的条件のナノリボンではあまり差がないことがわかる。前述の成長メカニズムにおいて、リボンの押し出しの力がうろこ状構造の密度に比例する、と仮定する(図 2.67)と、CO₂ 雰囲気下ではナノリボンの厚さが増加する現象を説明することができる。

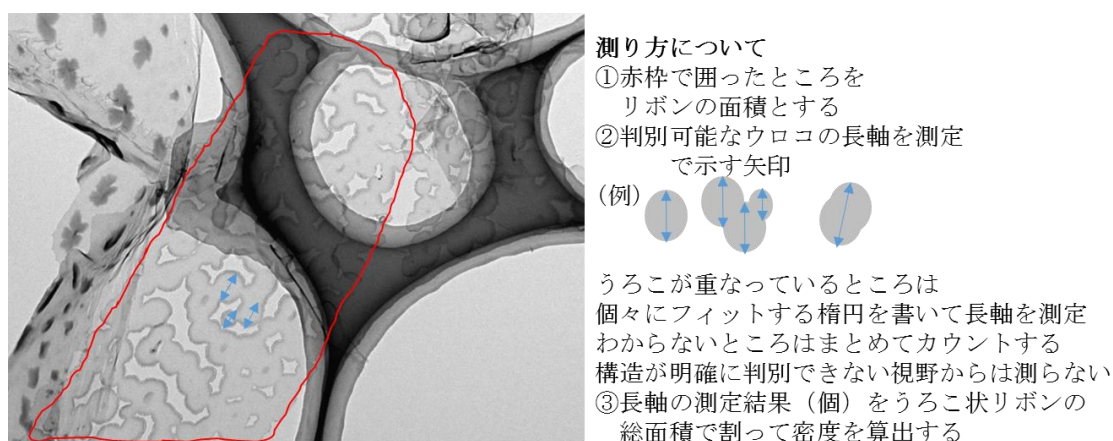
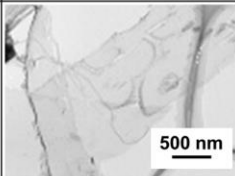
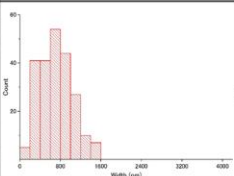
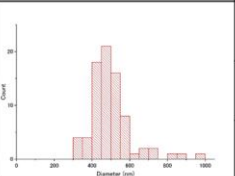
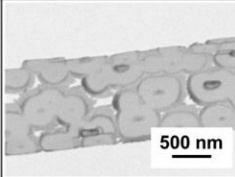
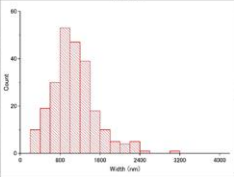
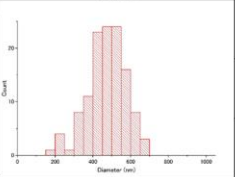
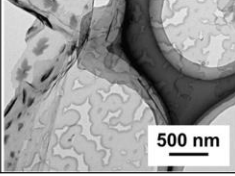
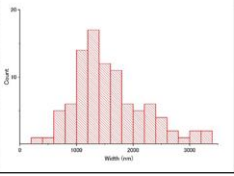
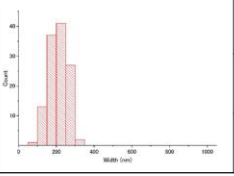


図 2.66：うろこ状構造の中の単一の楕円構造の測定法

表 2.9 : 各実験条件での、うろこ状構造リボンについてまとめた表

	TEM像	リボン幅分布	うろこ長軸長さ分布	他
通常条件				リボン純度 リボン数: 粒子以外の構造体数 = 51:49
				リボン形状 通常: うろこ状 = 90:10
				うろこ状構造密度 4.2 うろこ(個)/ μm^2
CO ₂ 雰囲気				リボン純度 リボン: 粒子以外の構造体数 = 51:49
				リボン形状 通常: うろこ状 = 62:38
				うろこ状構造密度 5.1 うろこ(個)/ μm^2
あといいれ法				リボン純度 リボン: 粒子以外の構造体数 = 84:16
				リボン形状 通常: うろこ状 = 98:2
				うろこ状構造密度 18.4 うろこ(個)/ μm^2

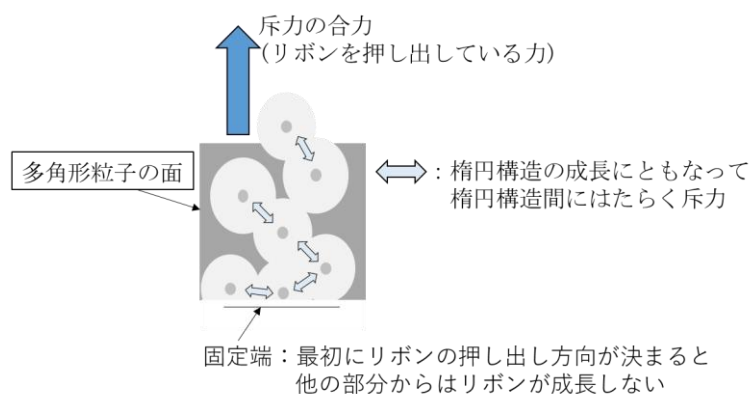


図 2.67 : 予想されるリボンの押し出しのメカニズム

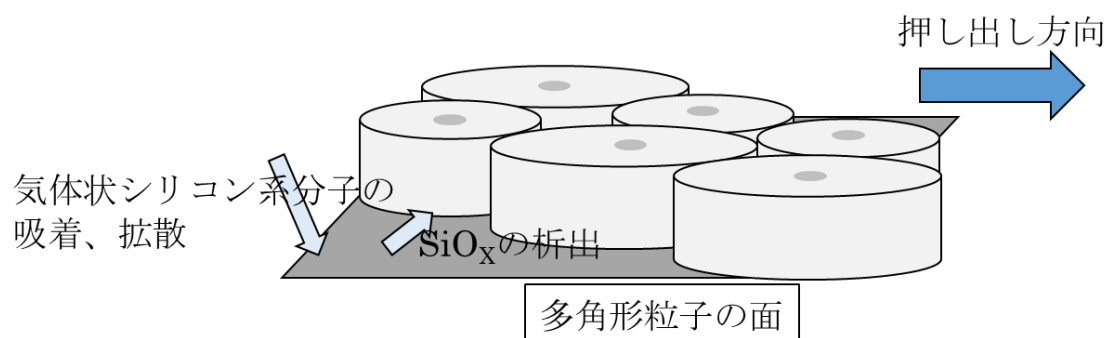


図 2.68 : CO₂ ガス中におけるリボン成長の模式図

CO₂ 雰囲気中ではニッケルシリサイド表面での SiO₂ ガス発生が起こりやすい[33]ため、気体状のシリコン系物質が供給され易い環境にあるといえる。しかしながらうろこ状構造の密度は大きく変わらないため、リボンの押し出しの力は典型的条件のそれとあまりかわらないと考えられる。したがって、CO₂ 雰囲気で形成されるナノリボンは、典型的条件のナノリボンとくらべ、押し出しの力に対し、より多くの気体状シリコン系物質が供給され、より厚いナノリボンが形成されていると予測される(図 2.68)。

一方、あといれ方式で作製したナノリボンのうろこ状構造の密度とナノリボンの幅は典型的条件のものと比較すると密度で 4 倍、幅で 2 倍程度大きくなっていることがわかる。また、うろこ状構造の長軸の長さは 2 分の 1 程度であった。このことは、あといれ方式で形成されるナノリボンの成長段階においては、典型的条件のナノリボン形成時と比べて、多数の小さなうろこ状構造が同時に成長していることを示唆している。

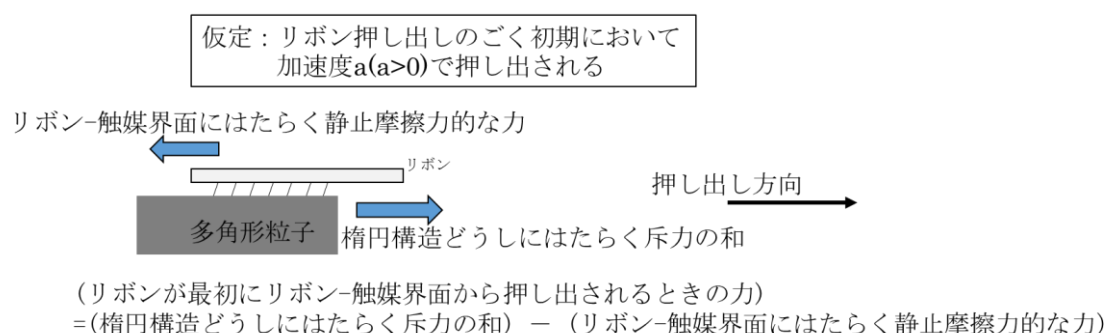


図 2.69：リボンの成長初期における、シリカ平面の触媒面内からの押し出しの模式図

ここで一旦話題を変えて、この段落においては、ナノワイヤーの成長の様子からナノリボンの成長の様子を予想することとする。ナノワイヤー形成の際に、ナノワイヤーが成長する初期においてはナノワイヤーの成長速度がきわめて速く、一旦ナノワイヤーが析出した後は、ゆっくりとナノワイヤーが成長するということはよく知られている[49](図 2.70)。この現象は、最初にナノワイヤーが成長し始めるには、過飽和・析出による大きなエネルギーが必要であり、その後は前駆体が供給されれば比較的低いエネルギー状態であっても析出がつづくという解釈によって説明されている。本研究では、ナノリボン形成においても特にナノリボンが触媒粒子面内から押し出されるごく初期においては同様の成長速度の変化があると仮定して考察を行う。

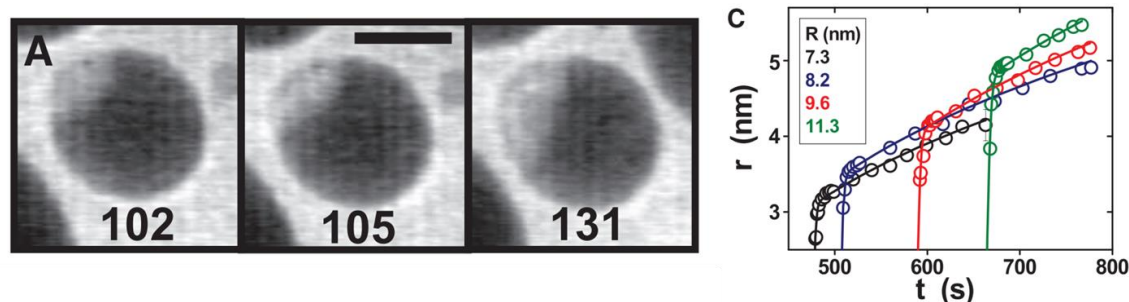


図 2.70 : 金触媒表面から SiO_x が析出していることを示す In-situ TEM 像とナノワイヤーの成長速度を示す図[49]

成長中のナノリボンの面と触媒粒子表面の間にはたらく静止摩擦力的な力の総和がその接触面積に比例すると仮定する(図 2.69)。あといれ方式で形成されるナノリボンの幅は典型的条件のその 2 倍であるので、面積にして 4 倍であり、この力の総和は 4 倍になる、と考えられる。あといれ方式で形成されるうろこ状構造の密度が 4 倍以上あるのでこのリボンが押し出される力は典型的条件のそれと比べて 4 倍程度大きくなる(と仮定している)。したがって、あといれ方式で形成されるナノリボンの面積あたりに働く押し出しの力は典型的条件のそれとほぼ同じであり、このような極端に幅が大きなりボンであっても、前述したような面触媒成長メカニズムで形成されうると考えられる。逆に言えば、幅の広いナノリボンの成長においては、だえん状構造の密度がある程度高くなければリボンの成長初期においてシリカ平面の面内からの押し出しが起こらずリボンが成長しないということである。

いったんシリカ平面の面内からの押し出しがおき、成長初期よりいくらか遅い速度でリボンが成長するときは、その加速度 a は $a < 0$ であるから、だえん構造どうしにはたらく斥力の和は小さくともよく、結果的には成長の中盤～終盤においてリボンの成長速度はゆっくりになると予想される。

《多角形粒子の比較》

本研究で形成されるナノリボンは多角形粒子の面を触媒として異方成長すると提案したのは前述のとおりである。このメカニズムによれば、多角形粒子の辺の長さとナノリボンの幅には相関関係がなくてはならない。本項ではナノリボンとナノリボンが形成される直前に形成される多角形粒子の寸法を TEM または SEM 像より測定し、比較を行った。また幅が異なるナノリボンについても検討を行うため、典型的条件のものと、あといれ方式のものについて測定と比較を行った。あといれ方式で形成される多角形粒子に関しては、反応容器を導入したのち 5 分ほど待機し、その後温度を下げる方法で作製した。

典型的条件またはあといれ法で形成したナノリボンの TEM 像とナノリボンの幅、多角形粒子の SEM 像と多角形粒子の辺の長さ分布を示す(図 2.71)。ナノリボンの幅分布と多角形粒子の辺の長さ分布を比較すると、値域が少し異なるものの、分布の山の位置は近い位置にあることがわかる。あといれ方式で形成される多角形粒子においても同様の傾向がみられた。ナノリボンの幅が顕著に増大する系においても多角形粒子の大きさが同様に大きくなることが示された。この結果はナノリボンの多角形粒子の面を触媒とした成長メカニズムを支持する。

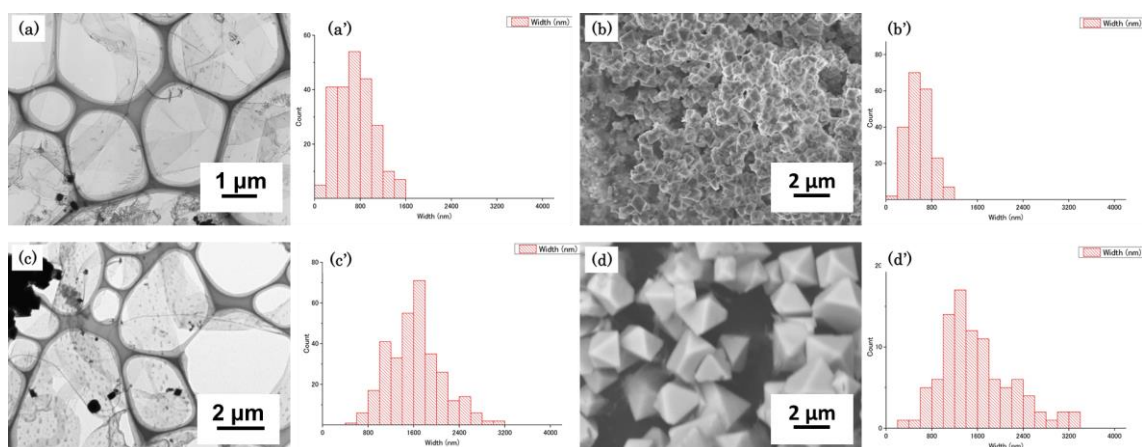


図 2.71：典型的条件で形成したナノリボンの(a)TEM 像と(a')幅分布、900℃到達時に形成されている多角形粒子の(b)SEM 像と(b')辺の長さ分布、あといれ法で形成されたナノリボンの(c)TEM 像と(c')幅分布、あといれ法で熱処理時間 5 分までに形成される多角形粒子の(d)SEM 像と(d')辺の長さ分布

《ガスフローなしで実験した場合》

一連の実験の結果から、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から発生した気体とシリコンウエハが相互作用し、新たに発生した気体によってシリカナノリボンの形成が促されているらしいことがわかった。典型的条件ではアルゴンガスフローを行っていたが、アルゴンガスフローによって系外へ流出する前駆体の気体を少なくできれば、シリカナノリボンの効率的な形成が可能になるのではないかと考え、反応炉内部をアルゴンガスで置換したのち、ガスフローを止め、下流側の弁をあけ、熱処理を行った。また水和水の分解による水蒸気の発生を考慮して、昇温前と昇温後でそれぞれフローを停止して実験を行った。実験条件を表 2.10 に示す。

表 2.10 : 実験条件

原料	シリコンウエハ, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	900°C
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
充填ガス	Ar(1気圧)
方法	昇温前にArフロー停止, 800°CでArフロー停止

熱処理前後の原料と反応容器の光学写真をそれぞれ示す(図 2.72)。熱処理後はウエハが凹凸を形成しており、ウエハ周りの石英管内壁には金属光沢のある蒸着物がみられた。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに残った黒または白色の綿状生成物を回収し TEM 観察を行った。



図 2.72 : アルゴンガスフローなしで熱処理した原料と反応容器の光学写真(a)最初からフローなし(b)800°Cからフローなし



図 2.73 : エタノールに超音波分散させたのち、静置した試料の光学写真(a)最初からフローなし(b)800°Cからフローなし

また、これらの綿状生成物はエタノール中で超音波分散したのちも、綿状に凝集する傾向があった(図 2.73)。図 2.73 (a)(b)では灰色の綿状物質が凝集していることがわかる。また、このような凝集の傾向はリボンやシート状構造の割合が高いときに見られることが経験則的にわかっている。

綿状生成物の TEM 像ではどちらの条件でもリボン状構造、あるいはシート状構造を確認することができた。また多角形粒子の外殻と内部の粒子との間にみられる空隙は典型的条件のものと同く顕著であった。

また、アルゴンガスフローを止める段階に関しては、生成物に顕著な差異が見られなかった。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水和水の脱離による水蒸気の発生が、ナノリボン形成に悪影響を与えると予想して 2 つの実験を行ったが、これらの実験では際が見られなかったことから、ナノリボン形成の際に水蒸気は大きな影響を与えないことが示唆される。

これらの実験では典型的条件でみられるような明確な構造のナノリボンを得ることができなかったが、シート状構造は多数形成されていることから、ナノリボンのような形状異方性を必要としない場合には、2 次元シリカナノ材料の形成の手法として有用な手法であると考えられる。

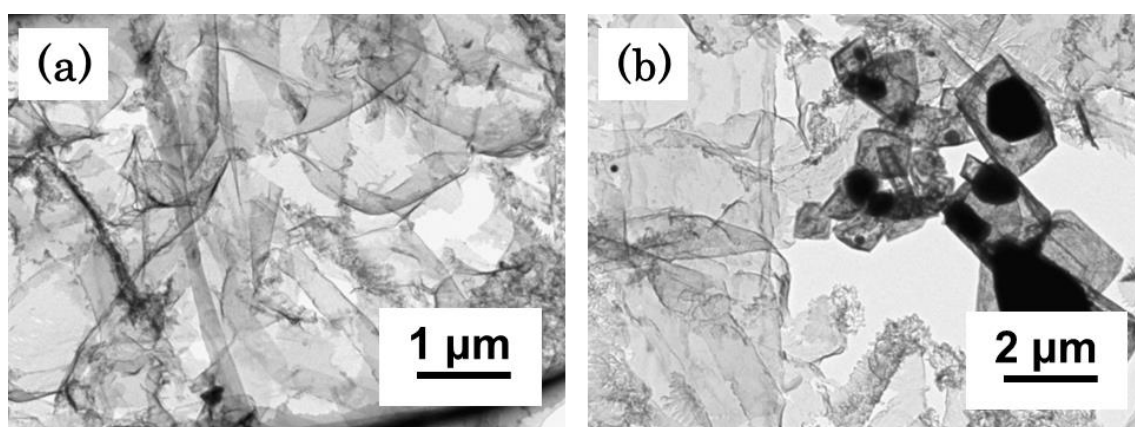


図 2.74 : (a)最初からフローなし(b)800℃からフローなし

《大量合成の検討》

実験一回当たりの収量の増加を目的としてシリカナノリボンのスケールアップ合成を試みた。反応容器には内径 4 mm または内径 7.5 mm の石英細管を用いた。また、シリコン源にはシリコンウエハまたはペレット成型したシリコン粉末を用いた。

<NiCl₂・6H₂O の量の検討>

一連のナノリボン形成の実験から、ナノリボンは NiCl₂・6H₂O の近傍に選択的に形成されていることがわかったため、単純に NiCl₂・6H₂O の量を増やせば、シリカナノリボンの収量が増大するのではないかと考え実験を行った。実験条件を表 2.11 に示す。

表 2.11：実験条件

原料1	シリコンウエハ,
原料2	NiCl ₂ ・6H ₂ O(0.05, 0.1, 0.2 g)
反応容器	内径4 mm石英管
温度	900℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar：300 sccm

熱処理後の原料と反応容器の光学写真を示す。ウエハは凹凸を形成しており、その周りの石英管内壁には金属光沢のある蒸着物がみられた。NiCl₂・6H₂O の置かれていたところののこった綿状生成物は NiCl₂・6H₂O の量が増大するにつれて灰色から緑白色に変化する傾向があることが分かった。NiO は緑色を呈するので、反応系がニッケルリッチになることで、NiO が形成されやすくなり、綿状生成物が緑白色を呈するようになるものと考えられる。また、得られた綿状生成物の質量はどの条件でも 1 mg 程度であったため、収量の劇的な改善は認められなかった。



図 2.75：熱処理後の原料と反応容器の光学写真(a)0.05 g、(b)0.1 g、(c)0.2 g

綿状生成物の TEM 像をそれぞれ示す(図 2.76)。NiCl₂・6H₂O が 0.05 g の場合と 0.1 g の場合では顕著な違いは確認できなかったが NiCl₂・6H₂O が 0.2 g のときはナノリボンが部分的に分厚くなっているような様子が確認できた。

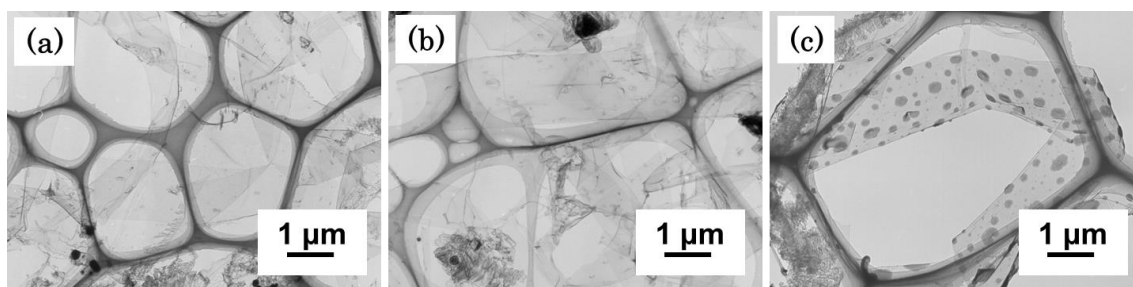


図 2.76：綿状生成物の TEM 像(a)0.05 g、(b)0.1 g、(c)0.2 g

<より大きな内径の石英管を用いた場合の検討>

本項ではシリカナノリボンのスケールアップ合成を試みた。反応容器に内径 7.5 mm の石英細管を用い、反応系の体積の増加を考慮して使用する $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の量を増やした。実験条件を表 2.12 に示す。また、シリコン源として 6 mm×9 mm にカットしたシリコンウエハまたはペレット状に成形したシリコン粉末を用いた。

表 2.12：実験条件

原料1	シリコンウエハまたはシリコン粉末
原料2	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.175 g)
反応容器	内径7.5 mm石英管
温度	900℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar：300 sccm

熱処理前後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.77)。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに残った灰色の綿状生成物を回収し、TEM 観察を行った。

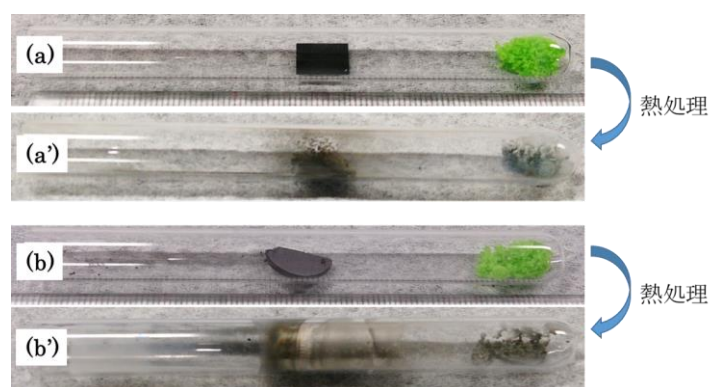


図 2.77：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真、シリコンウエハを用いた場合の(a)処理前と(a')処理後、ペレット成型したシリコン粉末を用いた場合の(b)処理前と(b')処理後

TEM 観察ではどちらの実験においてもリボン状の構造体が得られていることがわかった。ペレット成型したシリコン粉末を原料としてナノリボンを形成した場合は図 2.78 (b')のような特徴的な表面構造を形成していた。本項におけるナノリボンの単純なスケールアップによる大量合成の検討では、反応系の大型化によってある程度、まとまった量で合成できることが示された。

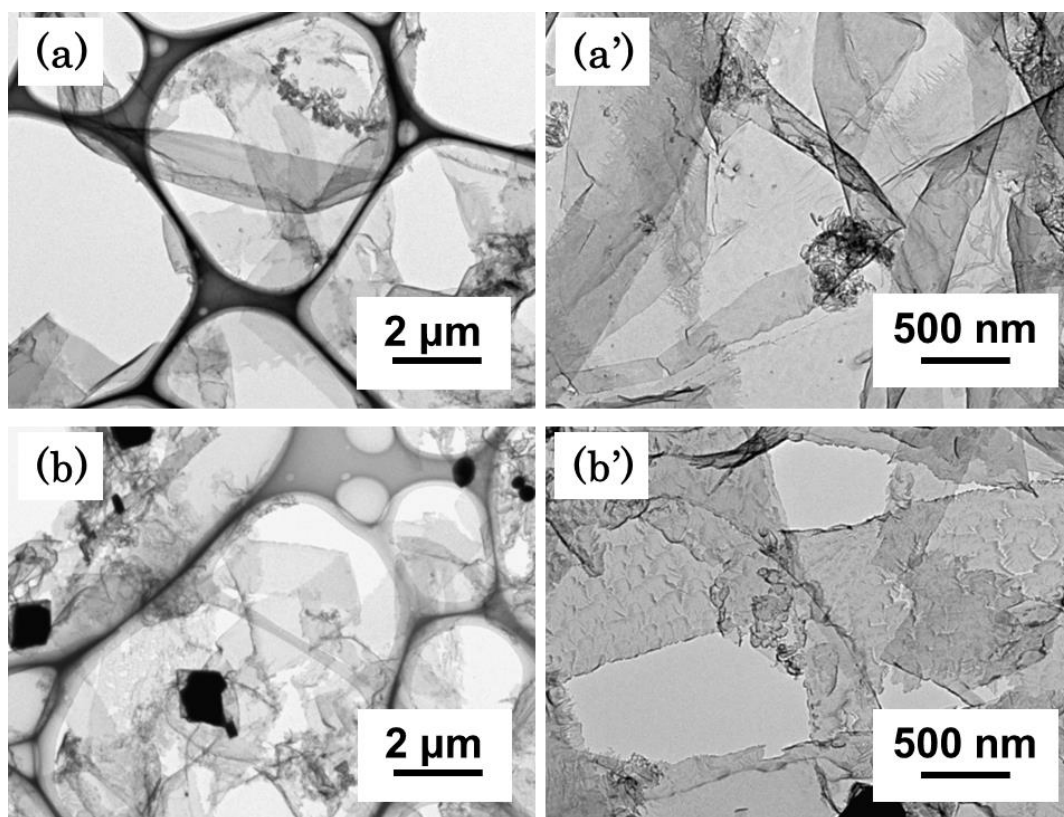


図 2.78：綿状生成物の TEM 像、シリコンウエハを用いた場合の(a)低倍率の像と(a')高倍率の像、ペレット成型したシリコン粉末を用いた場合の(b)低倍率の像と(b')高倍率の像

《雰囲気ガスの検討》

雰囲気ガスを変えて実験を行った。実験条件を表 2.13 に示す。

表 2.13：実験条件

原料	シリコンウエハ, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
温度	900°C
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	ティグメイト($\text{Ar} : 97\%, \text{H}_2 : 3\%$) : 500 sccm または、 N_2 : 300 sccm

<窒素雰囲気>

熱処理後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.79)。ウエハは表面に凹凸を形成しており、ウエハ周りの石英管内壁には金属光沢のある蒸着物が確認できた。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていた位置に残った緑白色の綿状生成物を回収し、TEM 観察を行った。

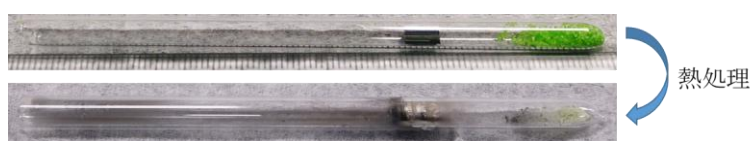


図 2.79：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

綿状生成物の TEM 像を示す。窒素雰囲気でもアルゴンガス中で形成されたナノリボンと同様のナノリボンが形成された。またナノリボンへの窒素ドーピングの可能性を考慮して XPS 測定を行った。

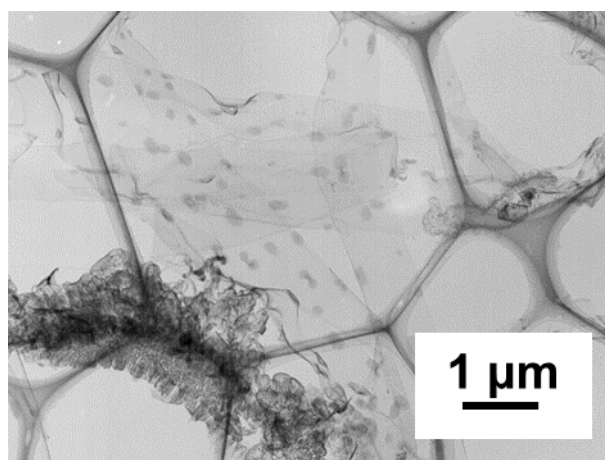


図 2.80：綿状生成物の TEM 像

綿状生成物の XPS を示す(図 2.81)。また、チャージアップによるエネルギーシフトを考慮して測定結果の全体のスペクトルを-2.5 eV シフトさせた。典型的条件と同じように、Si 2p 軌道付近では 103.4 eV の、O 1s 軌道付近では 533 eV の、それぞれシリカに由来するスペクトルのピークがみられた。Ni 2p 軌道付近にスペクトルのピークが見られない傾向も同様であった。また N 1s 軌道付近にはスペクトルのピークが見られなかった。このことからこの方法では XPS で検出されるほどのナノリボンへの窒素ドーピングは起こらなかったものと考えられる。

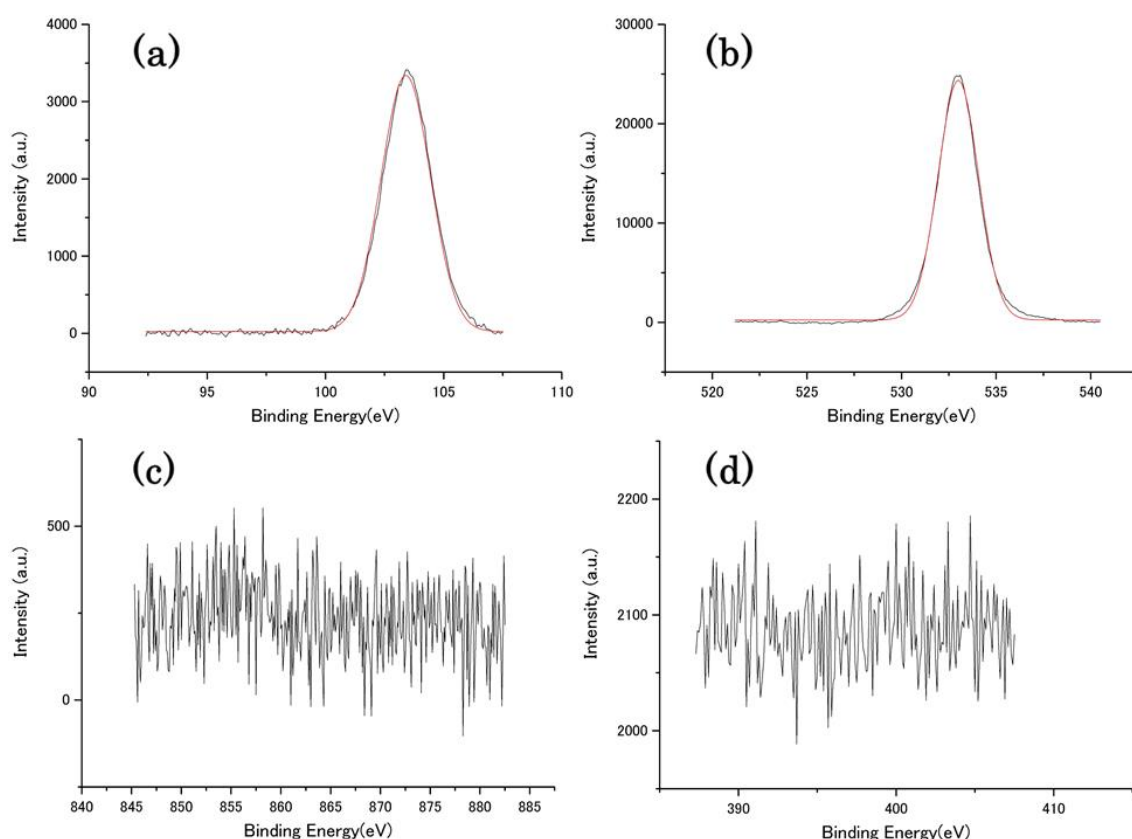


図 2.81：綿状生成物の XPS スペクトル(a)Si 2p 軌道付近、(b)O 1s 軌道付近、(c)Ni 2p 軌道付近、(d)N 1s 軌道付近のスペクトル

<アルゴン・水素混合ガス(Ar : 97%、H₂ : 3%)雰囲気>

熱処理後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 2.82)。ウエハは表面に凹凸を形成していた。典型的条件とは異なり、金属光沢のある蒸着物はウエハ周りの石英管内壁ではなく NiCl₂・6H₂O の置かれていたところとウエハの置かれていた位置の間に堆積していた。NiCl₂・6H₂O の置かれていた位置に残った灰色の綿状生成物を回収し、TEM 観察を行った。

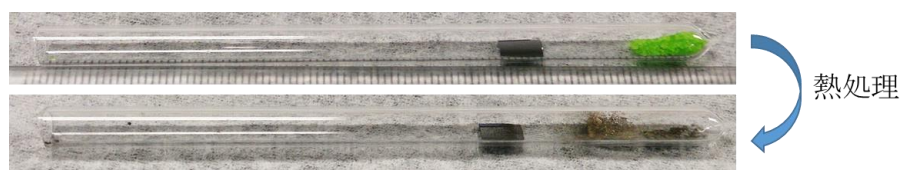


図 2.82：熱処理前後の原料と反応容器の光学写真

TEM 観察からはナノリボンが形成されていないことがわかった。一方で、近傍に 2 次元シートを纏った球状粒子がしばしば確認できた(図 2.83 (a))。これらの粒子の詳細な観察により、このシート状構造はこれらの粒子の表面から伸びている様子が確認できた(図 2.83(b)(c))。

アルゴン・水素混合ガス中でナノリボンが形成されず、近傍にシート状構造を纏った粒子が形成される理由については不明である。これについては、金属光沢のある蒸着物がウエハと $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の間に選択的に堆積していることから、アルゴン・水素混合ガスに含まれる水素ガスがその還元作用によりウエハと $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の間に存在する気体状ニッケル系物質と気体状シリコン系物質を安定化させ、多角形粒子の形成を阻害している可能性あるのではないかと考えられる。

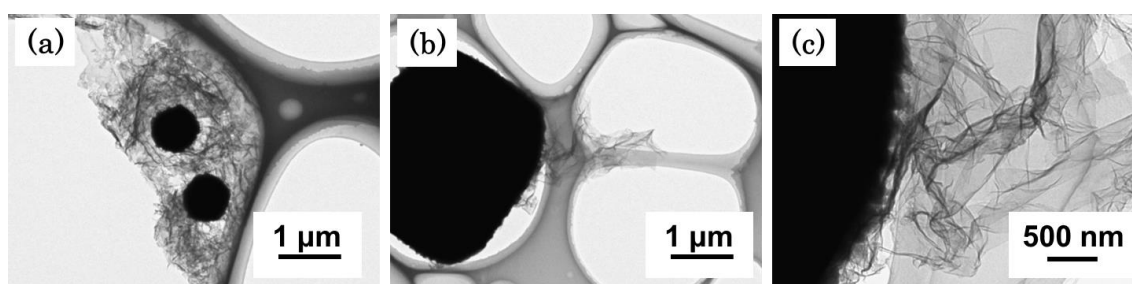


図 2.83：綿状生成物の TEM 像(a)近傍にシート状構造を纏った粒子、(b)シート状構造が表面から成長している粒子と(c)その高倍率の像

本実験においては、ナノリボンは形成されていなかったものの、シート状構造が粒子の面から伸びている様子が観察できた。これらの粒子表面からのナノシートの成長は、ナノリボン形成における多角形粒子表面を触媒としたシリカの 2 次元成長が起こりうることを示唆している。

第 3 章

リボン上へのシリコン量子ドット形成の試み

3.1 序論

3.1.1 シリコン量子ドットとは

シリコン量子ドットとはシリコン原子からなる直径 1–10 nm の粒子であり、量子閉じ込め効果が働くことによって、離散化したエネルギーのバンドギャップに応じたフォトルミネッセンスを示すことが知られている。これらのフォトルミネッセンスは量子ドットのサイズによって変化し、調整が可能である。現在のところ、これらの量子ドットは太陽光電池やバイオイメーキング、ディスプレイ、光触媒などへの応用が期待されている。また、シリコン量子ドットの形成にはパルスプラズマ法による形成や不均化反応による形成、溶液中での形成、熱分解法による形成などの手法が存在する。以下ではそれぞれの形成法について紹介する。

3.1.2 パルスプラズマ法によるシリコン量子ドット形成

パルスプラズマ法によるシリコン量子ドットの形成は Oda ら[41]、Otohe ら[42]による報告がある。この方法ではプラズマセル中でシランガスを分解し生成したナノ結晶シリコンを基板上に堆積させる方法でシリコンナノ結晶を形成している。この方法ではシランプラズマ中に水素ガスパルスを導入して、シリコンナノ結晶の核生成と結晶成長過程を分離することによって形成されるナノ結晶シリコンの粒径を 8 ± 1 nm に制御することに成功している。

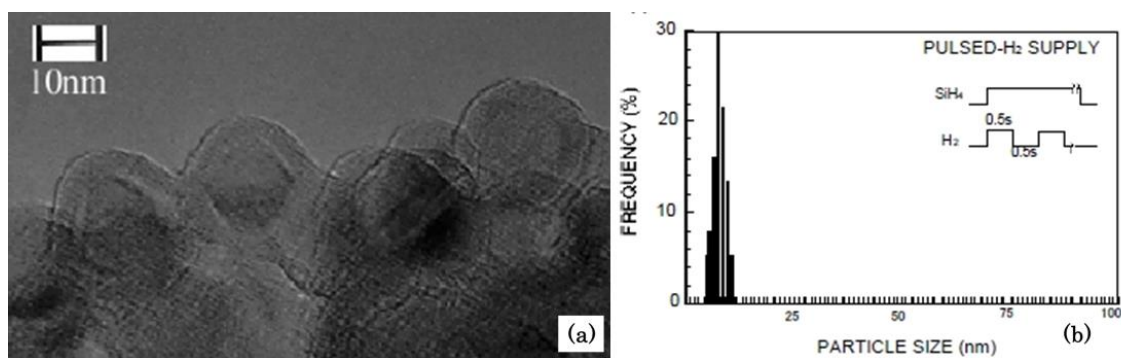


図 3.1 : パルスプラズマ法によって形成されたシリコン量子ドットの TEM 像と直径分布 [41][42]

3.1.3 不均化反応によるシリコン量子ドット形成

不均化によるシリコン量子ドットの形成は Mamiya らによる報告がある[43]。不均化法では、純度 99.9%の細かく砕いた SiO 粉末を 1 t/cm² の圧力で約 8 mm のペレットに成型し、このペレットを流量 30–100 mL のアルゴンガス下で、900–1400 °C 縦型 MoSi₂ 炉に導入し 30 分以上過熱した後、室温で冷却することでシリコン量子ドットを形成している。この手法では、1000–1300 °C の処理温度によって 1–3 nm から、20–40 nm の様々な直径のシリコンナノ結晶が形成された(図 3.2)。

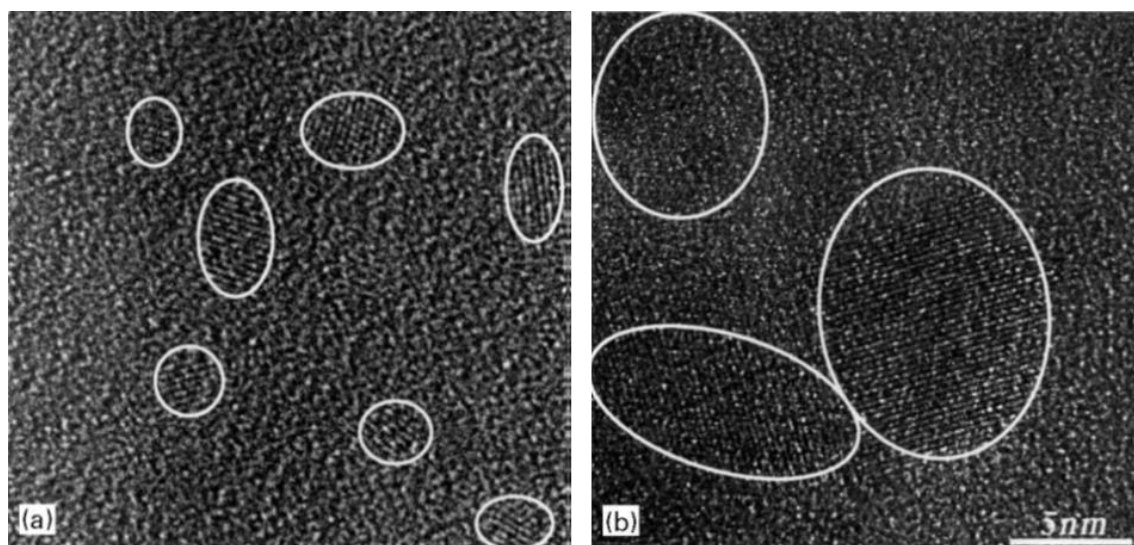


図 3.2: 不均化法によって形成されたシリコン量子ドットの HR-TEM 像(a)1000°Cで形成されたもの、(b)1300°Cで形成されたもの[43]

3.1.4 熱分解法によるシリコン量子ドット形成

熱分解法によるシリコン量子ドットの形成は Hessel らによる報告がある[44]。熱分解法では、保存溶液から取り出された Hydrogen Silsesquioxane を石英るつぼ内で、4% H_2 と 96% N_2 の混合ガス下で、500–1100°C の温度範囲内で 1 時間加熱したあと、得られた暗色固体を乳鉢で粉砕し、蒸留水中でガラスビーズとともに振とうし、分散しやすくした後、粉末を回収し、49%HF 溶液 : H_2O : エタノールの 1 : 1 : 1 溶液に 0.3 g を加え、1.5 時間攪拌してシリカマトリックスを除去してナノ結晶性 Si-SiO₂ 量子ドットを形成している。形成された Si-SiO₂ 量子ドットは直径約 3.41 nm であり(図 3.3(a))、その処理条件によって顕著なフォトルミネッセンスを示す(図 3.3(b))。

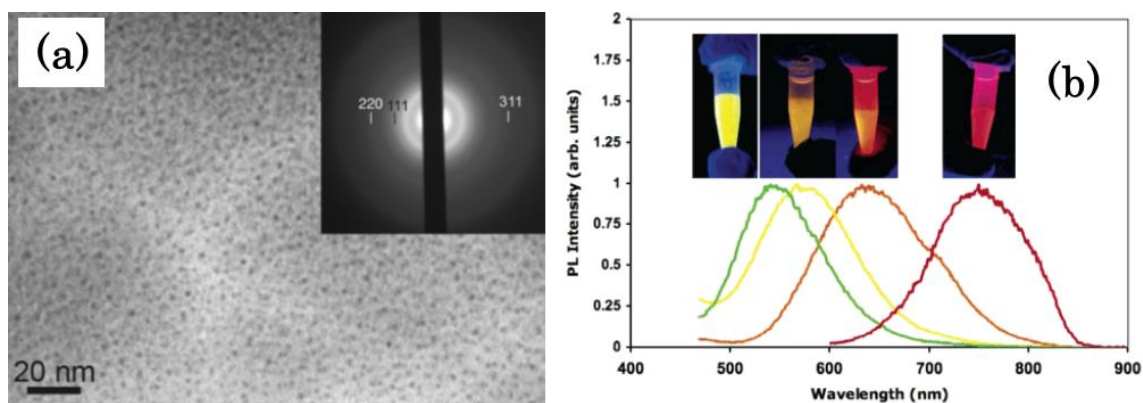


図 3.3 : Si-SiO₂ 量子ドットの(a)TEM 像と(b)フォトルミネッセンス[44]

3.1.5 溶液法によるシリコン量子ドット形成

シリコンナノクラスターの形成

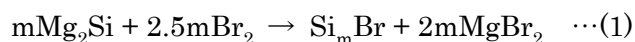
マグネシウムシリサイドを前駆体とした、溶液法によるシリコン量子ドット形成については Pettigrew らによる報告がある[45]。この手法では、最初にマグネシウムフレークとシリコン粉末を 750℃で 3 日間加熱し、銀青色のケイ化マグネシウムを調整し、これらの微粉末を n-オクタンまたは 1,2-ジメトキシエタン中での臭素を加えて懸濁させ、シリコンナノクラスターを形成した。

溶媒が n-オクタンのときは 60 時間室温で 0.54 mL の臭素を吹き込みながら加熱還流したあと、溶媒と臭素を減圧下で除去し、シリコンナノクラスターを形成した。また、溶媒が 1,2-ジメトキシエタンのときは、-50℃の冷却下で 0.20 mL の臭素を吹き込み、その後室温まで温め、19 時間還流しシリコンナノクラスターを形成した。

シリコンナノクラスターの表面修飾

n-オクタンを溶媒として用いた場合では、さらに n-オクタン 100 mL を加え、n-BuLi 3.26 mL を加えてシリコンナノクラスターの表面をブチル基で修飾し、溶媒を減圧下で取り除いたあと、1 M 塩酸で塩を除去し、HPLC グレードのヘキサン 30 mL を加えてナノ粒子を抽出した。

1,2-ジメトキシエタンを溶媒として用いた場合では、上記の反応器を-50℃に冷却し、BuLi 2.5 mL を加え、混合物を室温まであたためた後、n-BuOH 4 mL を加え、30 分間攪拌し、その後減圧下で溶媒を除去し、さらに HPLC グレードのヘキサン 30 mL を加え、1 M 塩酸 200 mL を加えて塩を除去しながらナノ粒子を抽出した。



この手法では上記の(1)式においてシリコンナノクラスターが形成されたあと、最終的に(2)の式によってブチル基末端のシリコン量子ドットを作成している。これらの溶液法で形成されたシリコン量子ドット(図 3.4(a)(b))はその作製法によって異なるフォトルミネッセンスを示す(図 3.4(c))。

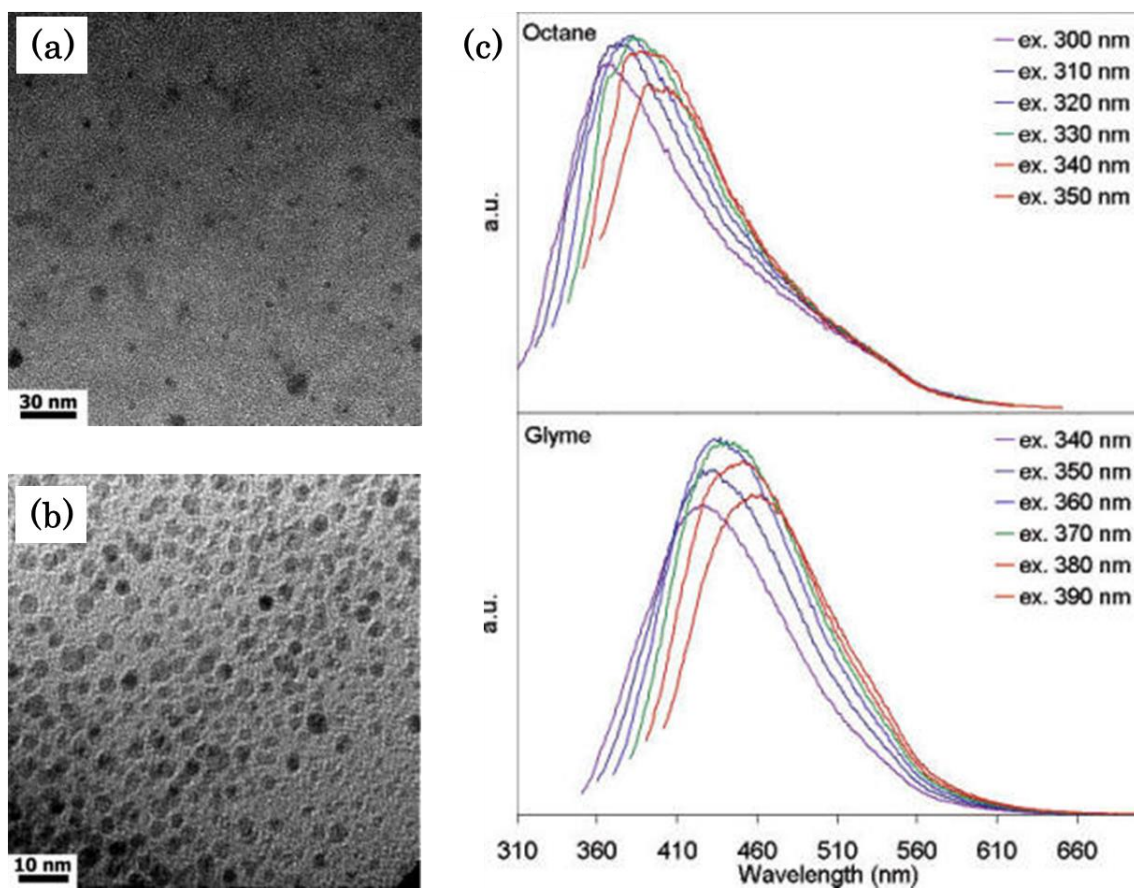


図 3.4 : 溶液法で形成されたシリコン量子ドットの TEM 像(a)n-オクタン中、(b)1,2-ジメトキシエタン中および(c)フォトルミネッセンス[45]

3.1.6 リボン上へのシリコン量子ドット形成の試みとねらい

シリカナノ材料に関連した研究では、既にいくつかの優れた特性をもつナノ材料が合成されている。薬物徐放を目的としたナノ多孔質体の形成は Slowing らによる報告[18]が、酸素欠陥に起因する強いルミネッセンスを示すナノ粒子の形成については Hessel らによる報告が[44]、触媒担体などへの応用では Tamoto ら[19]、Nelson ら[46]などによる報告があり、本研究で形成されたシリカナノリボンを応用する上で、これらの特性をさらに上回ることは、現段階では、難しいと考えられるため、シリカナノリボンの特長を考慮したうえで以下の検討を行った。

本研究で形成されたシリカナノリボンの特長は 2 次元異方性とその厚さ、熱的プロセスを経て形成されることに起因する耐熱性である。これらの特長を活かすため、本研究では、シリコン量子ドット作製するための基質、またはシリコン量子ドットを担持する担体としての応用を考え、各種実験と検討を行った。本研究で形成されたシリカナノリボンの厚さは 5–12 nm であるから、リボンの形状を維持したまま、リボン内部を部分的に還元すれば、直径が 12 nm 以下のシリコンナノ結晶の形成が容易になるはずである(図 3.5(a))。加えて、リボン構造を維持したままリボンの内部または表面にシリコン量子ドットを形成すれば 2 次元配向した量子ドット群の作製が可能である(図 3.5(b))。

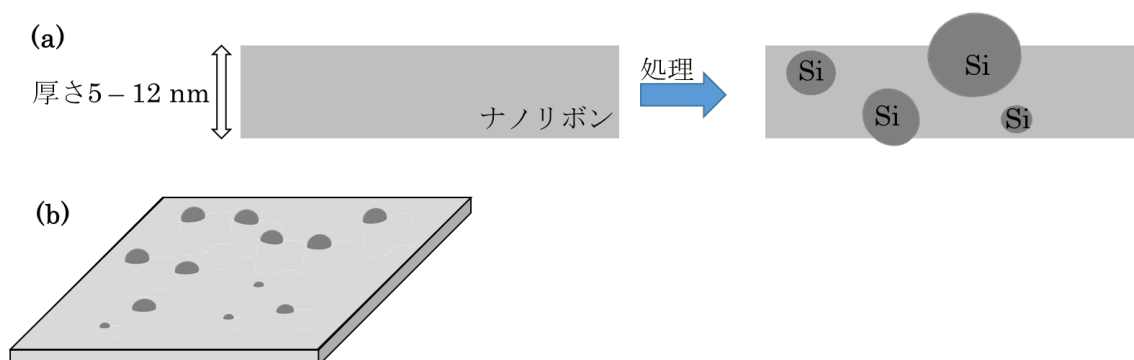


図 3.5: 本研究におけるシリコン量子ドット群形成の発想(a)シリカナノリボン内の成長大きさが制限されたシリコン量子ドット(b)2 次元配向シリコン量子ドット群の形成

本研究ではリボン内部またはリボン表面へのシリコン量子ドットの形成法として、不均化法による量子ドット作製とマグネシウム還元による量子ドット作製の 2 つの方向性から検討を行った。

3.2 実験、結果と考察

3.2.1 不均化によるシリコン量子ドット形成の試み

SiO_x の不均化によるシリコン量子ドットの形成には Mamiya らによる報告がある[43]。Mamiya らは SiO 粉末を使ってバルクの反応場で様々な直径のシリコンナノ結晶を作製したが、本研究で合成されたナノリボン厚さが 5–12 nm であるからナノリボン内部で SiO_x の不均化を起こすことができれば、直径 12 nm 以下の、より限られた大きさの量子ドットの作製が可能である。本項ではシリカナノリボンの高真空熱処理、または、アルゴン・水素混合ガス(岩谷産業(株)製ティグメイト、Ar : 97%、H₂ : 3%)中での熱処理による、SiO_x の不均化を経由したシリコン量子ドットの形成を試みた。

《高真空熱処理によるシリコン量子ドット形成の試み》

実験

典型的条件でシリカナノリボンを形成したのち、反応容器からウエハとその周りの金属光沢のある蒸着物をスパチュラで取り除いたものを、高真空熱処理チャンバー内に設置し、1000℃で 1 時間、高真空熱処理を行った。実験条件を表 3.1 に示す。

表 3.1 : 高真空熱処理条件

原料	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物
温度	1000℃
熱処理時間	60 min
内圧	高真空

結果と考察

高真空熱処理後の綿状生成物の光学写真を示す(図 3.6)。高真空熱処理後は灰色であった綿状生成物がより暗い灰色に変化していた。処理後の綿状生成物を回収し、TEM 観察を行った。



図 3.6 : 高真空熱処理後の綿状生成物と反応容器の光学写真

高真空熱処理後の綿状生成物の TEM 像を示す。高真空熱処理後であっても、ナノリボンの構造に顕著な変化はみられなかった(図 3.7)。高真空熱処理後のリボンの SAED(図 3.7 右上挿入図)はハローパターンを示しており、高真空熱処理では不均化によるナノ粒子の形成が起こらなかったものと考えられる。

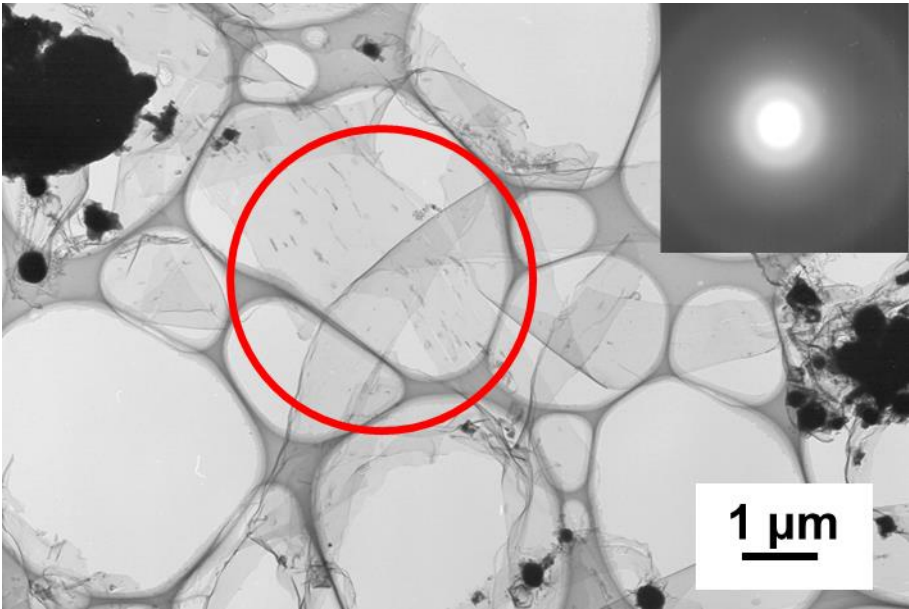


図 3.7：綿状生成物の TEM 像と SAED 像およびその制限視野(赤い円)

《アルゴン・水素混合ガス中熱処理におけるシリコン量子ドット形成の試み》

実験

典型的条件でシリカナノリボンを形成したのち、反応容器からウェハとその周りの金属光沢のある蒸着物をスパチュラで取り除いたものを、電気炉内に設置し、流量 500 sccm のアルゴン・水素混合ガス(Ar: 97%, H₂:3%)中、1040℃で 4 時間、熱処理を行った。実験条件を表 3.2 に示す。

表 3.2：実験条件

原料	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物
温度	1040℃
熱処理時間	240 min
内圧	1 atm
ガス流量	アルゴン・水素混合ガス(Ar：97%, H ₂ ：3%)：500 sccm

結果

アルゴン・水素混合ガス中で熱処理した前後では綿状生成物の見た目の変化はみられなかった。綿状生成物を回収し、評価を行った。

アルゴン・水素混合ガス中で熱処理した綿状生成物の TEM 像を示す(図 3.8)。アルゴン・水素混合ガス中で熱処理した後であってもナノリボンの形態におおきな変化はみられなかった(図 3.8(a))。また、詳細な観察においてもリボン表面付近にナノ粒子が形成されているような様子は観察できなかった。熱処理後のナノリボンの SAED パターン(図 3.8 右上はめ込み図)はハローパターンを示しており、アルゴン・水素混合ガス中の熱処理では不均化によるナノ粒子の形成は起こらなかったものと考えられる。

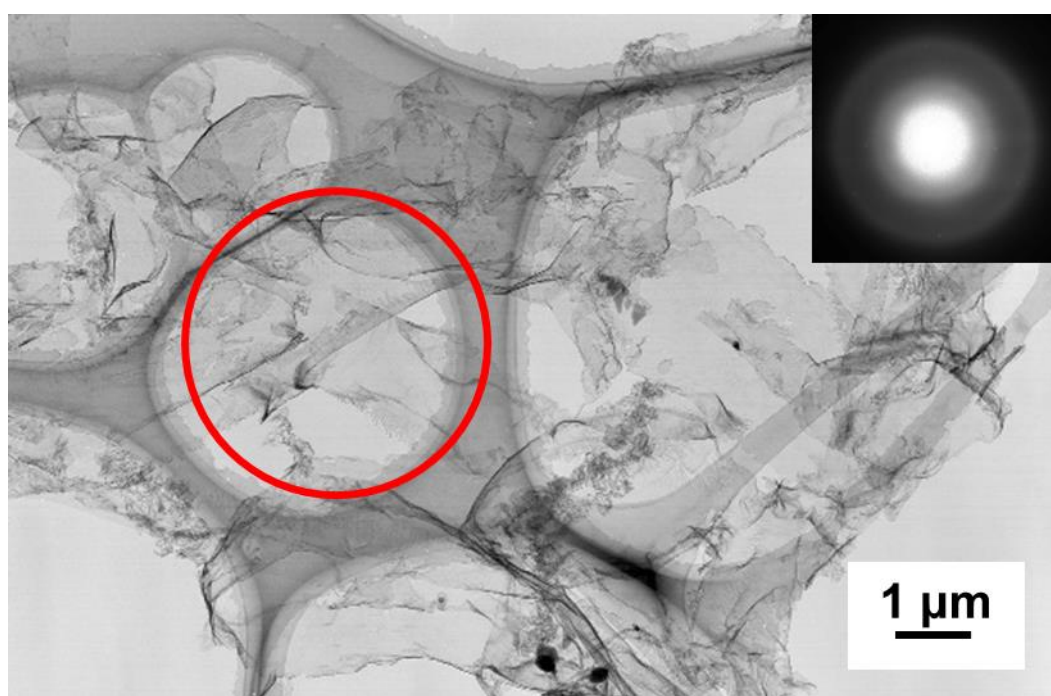


図 3.8 : 綿状生成物の TEM 像と SAED 像およびその制限視野(赤い円)

《まとめ》

不均化によるシリコンナノ結晶の形成は通常 SiO_x ($1 < x < 2$) 中で起こるとされている。熱処理による不均化反応が起こらなかったことから、ナノリボンの組成は SiO_2 に近いのではないかと予想される。ナノリボン内部における不均化反応によるシリコン量子ドットの作製は達成し得なかったため、次にマグネシウムとの熱処理によるナノリボンの還元処理を試みた。

3.2.2 マグネシウムを用いたナノリボン還元の試みについて

マグネシウムによる直接還元の手法はマグネシウムの酸化傾向が非常に高いことを利用している。マグネシウムはアルカリ土類金属に属し反応性が高く、チタン酸化物の還元にも用いられるため、比較的低温でのシリカ還元の手法としても有望であるといえる。また、マグネシウムを用いたシリカの還元による Si 量子ドットの作製については松本らによる報告がある[47]。この手法では Mg 粉末と靱殻から抽出したシリカ粒子の混合粉末を熱処理することによって Si 量子ドットが形成されており、その処理条件によって PL 特性が変化することがわかっている。シリカの還元によるシリコン量子ドットの作製は上記のような前例があるため、本研究では、特に、ナノリボン構造を維持したままその表面にシリコン量子ドットを形成することで、2次元に整列したシリコン量子ドットを形成し、これらの物性を明らかにすることを目的とした。

典型的条件でシリカナノリボンを形成したのち、反応容器からウエハとその周りの金属光沢のある蒸着物をスパチュラで取り除いた。この反応容器に Mg 粉末をいれ、所定の温度と時間、アルゴンガスまたはアルゴン・水素混合ガス中で熱処理を行った。以下、マグネシウムを用いた熱処理をマグネシウム還元と表記する。

《マグネシウム粉末の量の検討》

実験

マグネシウム還元における最適なマグネシウム粉末の量を検討した。用いるマグネシウム粉末の量はそれぞれ 10, 1, 0.25 mg とした。また、0.25 mg のマグネシウムの秤量については、マグネシウム粉末(実際には長辺が 0.2–1 mm 程度の顆粒状)の一粒あたりの平均質量から 2 粒のマグネシウム粉末が 0.25 mg であるとした。実験条件を表 3.3 に示す。

表 3.3 : マグネシウム還元条件

原料1	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物
原料2	マグネシウム粉末(10, 1, 0.25 mg)
温度	600℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm

結果と考察

マグネシウム還元を行った生成物の光学写真を（図 3.9）。石英管内壁には黒または褐色の蒸着物が付着していた。また、処理後の綿状生成物はいずれも橙または褐色の綿状粉末であった。

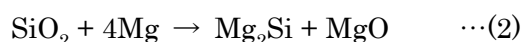


図 3.9：マグネシウム還元後の試料の光学写真

マグネシウム粉末の量を変えてマグネシウム還元を行った生成物の TEM 像と高倍率の像、SAED パターンをそれぞれ示す。10 mg の条件ではナノリボンの表面に大きな粒状の物質が堆積している様子が顕著であった(図 3.10(a)(a'))。1 mg、0.25 mg の条件では高倍率の像で、ナノリボンの表面に小さな粒子が生成している様子が観察できた(図 3.10(b')(c'))。0.25 mg の条件では表面に粒子が堆積しているリボンとそうでないリボンがそれぞれ独立して存在していた。このことからマグネシウム還元の際には少なくとも 1 mg 以上のマグネシウム粉末を用いる必要があることが分かった。表面に粒子が形成されているナノリボンの SAED パターンでは、いずれの条件でも Mg_2Si と MgO に由来する他結晶のリングの回折パターンが得られた。シリカとマグネシウムの反応は以下のように示される[48]。



また、マグネシウムが過剰であるときは



本実験では(2)の反応により Mg_2Si が形成されたと考えられる。本研究では(1)の反応によってシリコン量子ドットを形成することを目的としているので引き続き他の実験条件を変えながら検討を行うことにした。

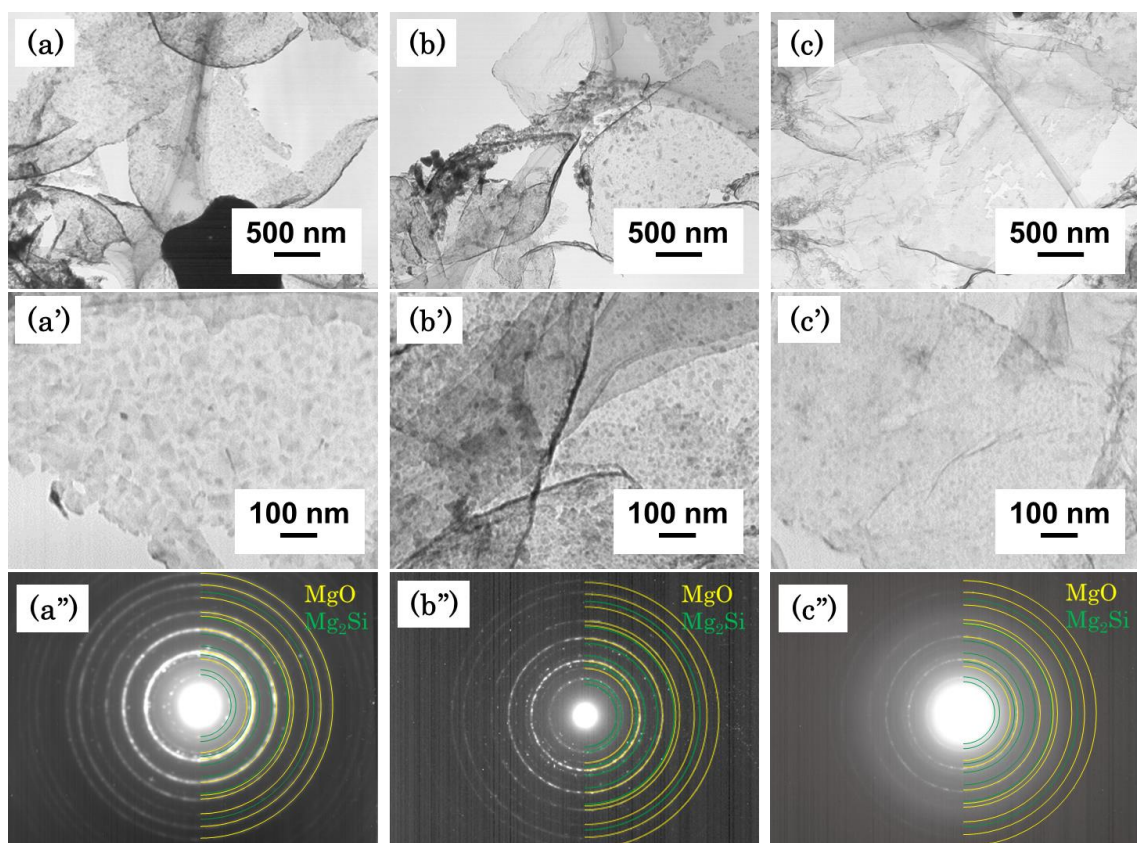


図 3.10 : マグネシウム粉末 10 mg のときの(a)TEM 像、(a')高倍率の像と(a'')SAED、マグネシウム粉末 1 mg のときの(b)TEM 像、(b')高倍率の像と(b'')SAED、マグネシウム粉末 10 mg のときの(c)TEM 像、(c')高倍率の像と(c'')SAED

《マグネシウム還元における処理温度の検討》

マグネシウム還元における処理温度依存性を検討するため、処理温度を変えて実験を行った。処理温度は 500、600、700℃とした。実験条件を表 3.4 に示す。

表 3.4 : マグネシウム還元条件

原料1	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物
原料2	マグネシウム粉末(1 mg)
温度	500, 600, 700℃
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm

マグネシウム還元後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 3.11)。どの温度条件においても石英管内壁に黒から褐色の蒸着物が堆積しており、処理後の綿状生成物は橙色または褐色であった。綿状生成物を回収し TEM 観察を行った。

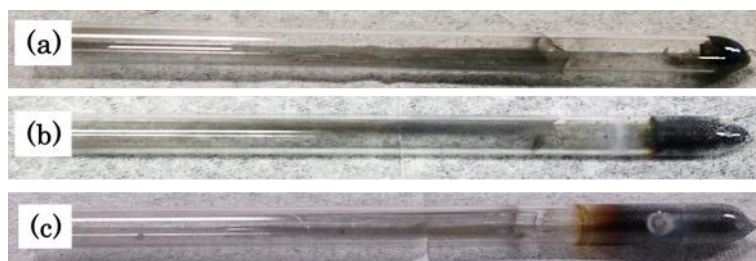


図 3.11 : マグネシウム還元後の試料の光学写真

マグネシウム還元後の綿状生成物の TEM 像と SAED を示す(図 3.12)。SAED では、どの温度条件でも MgO と Mg_2Si に由来する回折がえられたためリボン上または内部にこれらの結晶構造が形成されていることが分かった。

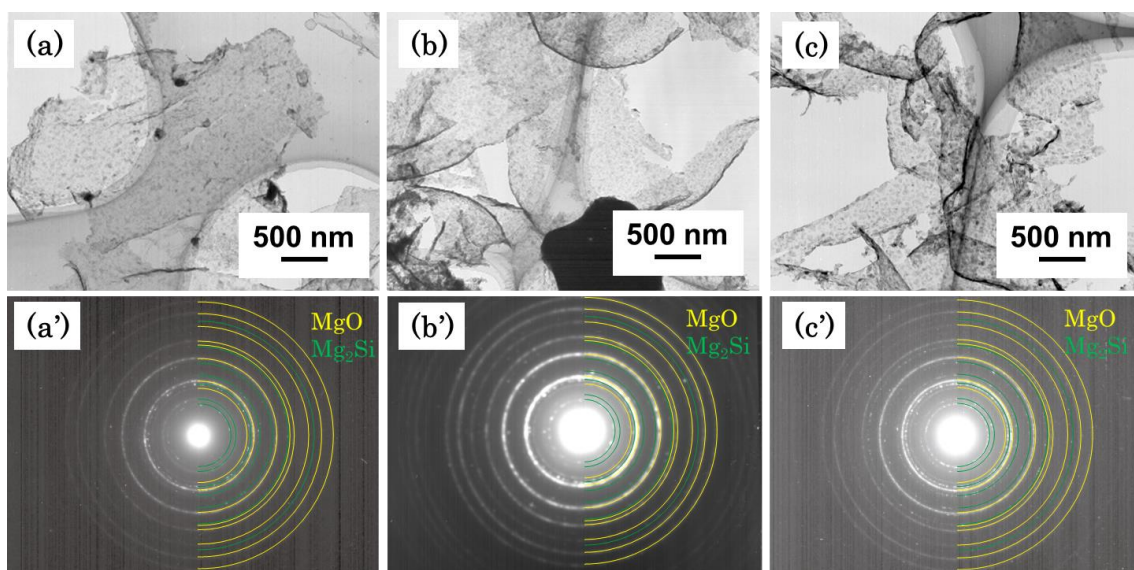


図 3.12: マグネシウム還元後の試料の処理温度が 500°C のときの(a)TEM 像(a')SAED、 600°C のときの(b)TEM 像(b')SAED、 700°C のときの(c)TEM 像(c')SAED

《マグネシウム還元の時間の検討》

マグネシウム還元の時間依存性について検討するため時間条件を変えてマグネシウム還元を行った。またマグネシウム粉末は 1 mg または 10 mg 使用した。実験条件を表 3.5 に示した。

表 3.5 : 実験条件

原料1	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物
原料2	マグネシウム粉末(1 mgまたは 10 mg)
温度	600°C
熱処理時間	1, 2, 3, 4 時間
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm

マグネシウム還元後の原料と反応容器の外観はこれまでのマグネシウム還元後の試料とほぼ同じであった。石英管内壁には黒から褐色の蒸着物が堆積していた。処理後の綿状生成物は橙または褐色であった。また、熱処理時間を変えても試料の外観に顕著な変化はみられなかった。

マグネシウム還元後の綿状生成物の TEM 像と高倍率の像、SAED パターンをそれぞれ示す(図 3.13)。SAED 解析により、用いたマグネシウム粉末が 1 mg のとき、処理時間が 1 時間では Mg_2Si と MgO が形成されており、2 時間では Mg_2Si と Si さらに MgO が、3 時間以降では Si と MgO が形成されていることが明らかとなった。

一方で 10 mg のマグネシウム粉末を用いた場合では 3 時間処理した試料においても Si の回折が見られなかった(図 3.14)。また 10 mg でマグネシウム還元したリボン上には大きな粒塊が形成されており、小さな粒子が得られていなかったため、本実験における最適な Mg 粉末の量は 1 mg であるとした。

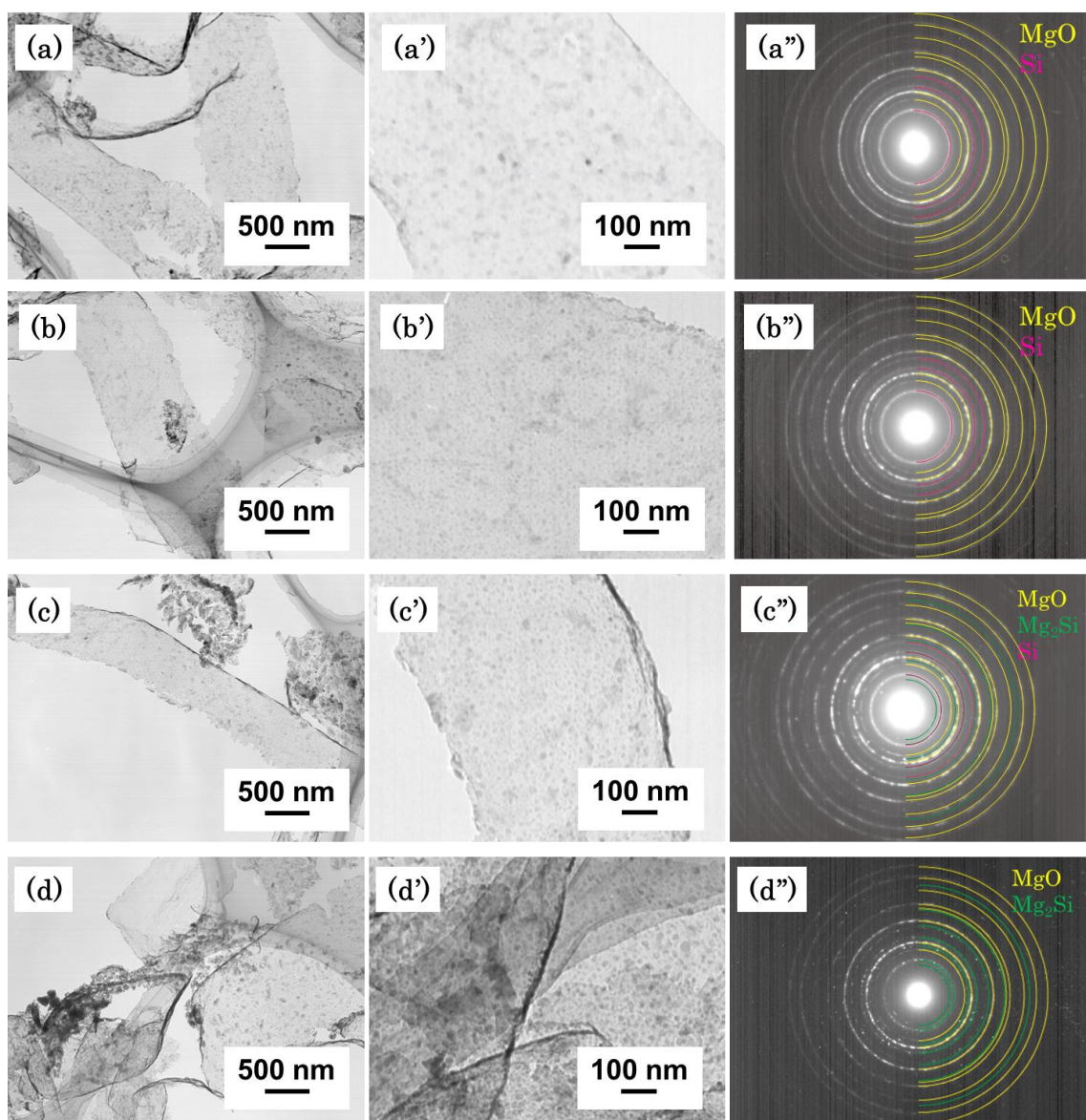


図 3.13 : マグネシウム粉末 1 mg、処理時間 4 時間のときの(a)TEM 像、(a')高倍率の像と (a'')SAED、処理時間 3 時間ときの(b)TEM 像、(b')高倍率の像と(b'')SAED、処理時間 2 時間のときの(c)TEM 像、(c')高倍率の像と(c'')SAED、処理時間 2 時間のときの(c)TEM 像、(c')高倍率の像と(c'')SAED

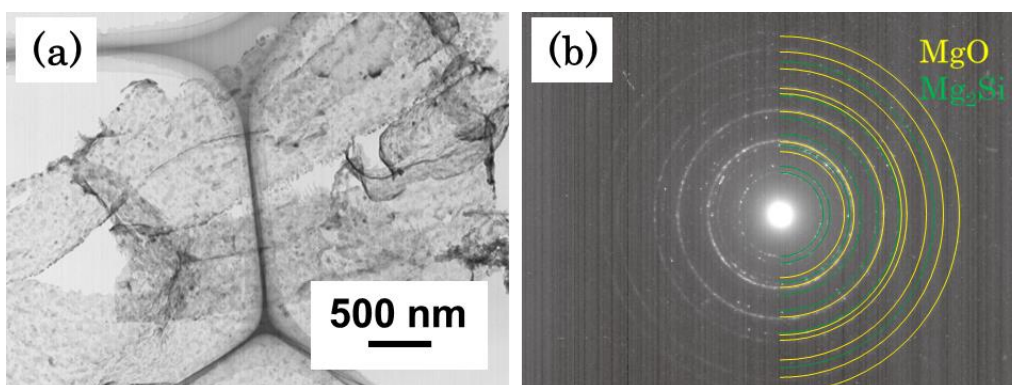


図 3.14 : マグネシウム粉末 10 mg、熱処理時間 3 時間のときのマグネシウム処理後の綿状粉末の(a)TEM 像と(b)SAED

次に熱処理時間が 1、2、3、4 時間のときにリボン上または内部に形成されている粒子の直径を TEM 像からはかりとり、直径の分布図(図 3.15)を作成した。また、処理後のリボンには大別して、直径約 50–100 nm の大きな粒塊の堆積したリボンと、直径 30 nm 以下の小さな粒子のみが堆積したリボンが存在しているが、大きな粒塊が付着しているナノリボンは小さな粒子を区別して測定することが難しいので、大きな粒塊の付着したリボンを測定対象から除外し、小さな粒子の付着したナノリボンについてのみ直径の測定を行った。

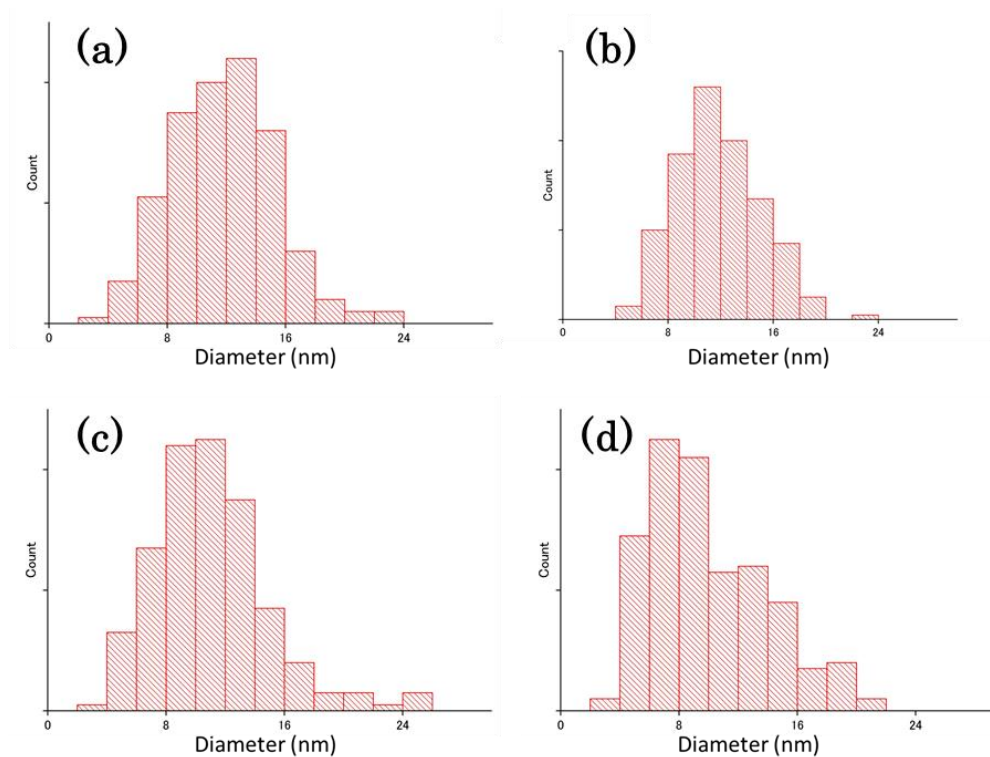


図 3.15 : リボン上に形成されたナノ粒子の直径分布、熱処理時間 : (a)4 時間(b)3 時間(c)2 時間(d)1 時間

熱処理時間が長いとき、リボン上に形成されるナノ粒子は大きくなる傾向があることが分かった。これについては、気相などからマグネシウムが供給されることによってリボン上のケイ化マグネシウムまたは酸化マグネシウムの粒子が大きくなっているためであると考えられる。また、一定時間熱処理を行うことで、ケイ化マグネシウムの存在を示す回折に加え、シリコン結晶の回折が出始めることから、シリコン結晶の生成は、ケイ化マグネシウムの相分離によって起こるのではないかと予想される。次に熱処理時間が 3 時間のときに形成されるナノ粒子の暗視野観察による特定を行った。

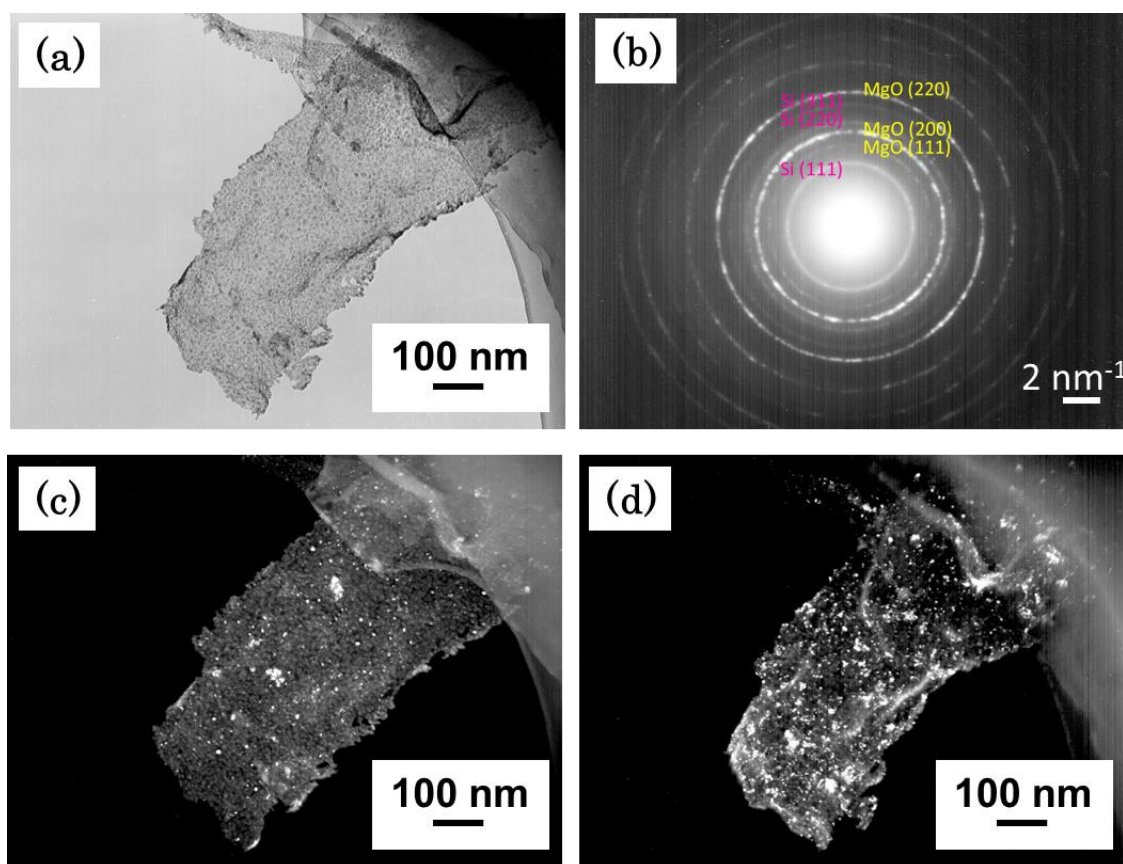


図 3.16:3 時間マグネシウム還元処理をしたナノリボンの(a)明視野像と(b)SAED、(c)Si(111)に等価な回折に対応する暗視野像と(d)MgO(220)に等価な回折に対応する暗視野像

Si(111)と等価な面に対応する回折からなる回折リングのうちの一部の回折から暗視野像を結像したところ、図 3.16(c)のような像が得られた。また、MgO(220)と等価な面に対応する回折からなる回折リングのうちの一部の回折から暗視野像を結像したところ、図 3.16(d)のような像が得られた。これらの結果からナノリボン上にはシリコン結晶の粒子と酸化マグネシウムの結晶の粒子が混在していることが分かった。結晶の混在の状態については現状では明らかにすることができないが、シリコン結晶はケイ化マグネシウムが形成された後に形成されることからシリコン結晶の近傍には少なくとも酸化マグネシウムが存在し、

シェル構造のような外殻を部分的に形成しているのではないかと考えられる。

次に熱処理時間が 3 時間のときのマグネシウム還元後の試料の XPS を測定した。

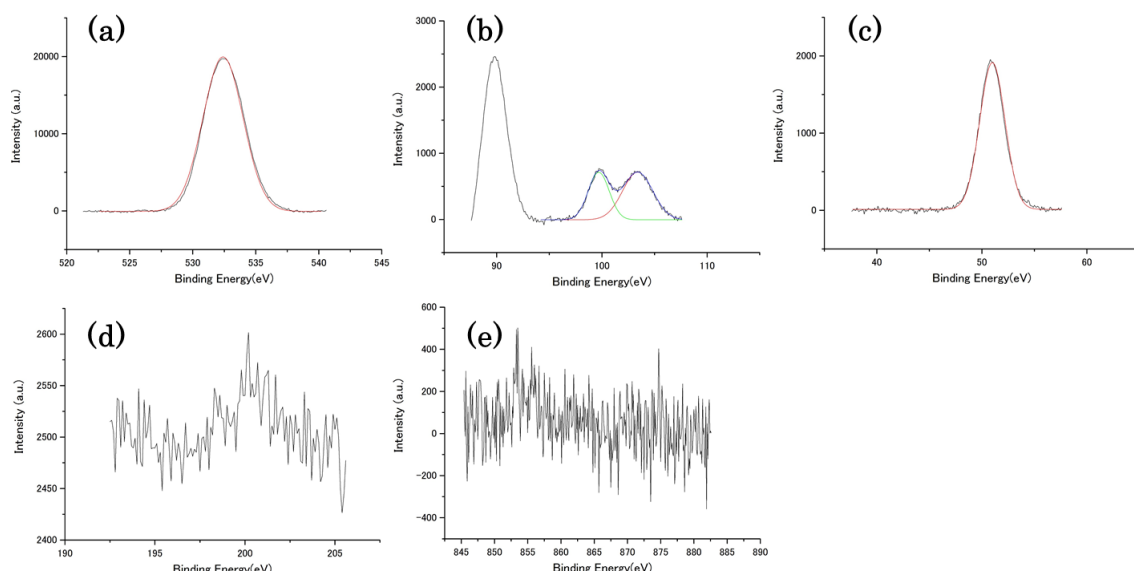


図 3.17：熱処理時間が 3 時間のときのマグネシウム還元後の試料の XPS

(a)O 1s 軌道付近のスペクトル、(b) Si 2p 軌道付近のスペクトル、(c)Mg 2p 軌道付近のスペクトル、(d)Cl 2p 軌道付近のスペクトル、(e)Ni 2p 軌道付近のスペクトル

試料の XPS を図に示す。また、チャージアップによるエネルギーシフトを考慮して測定結果の全体のスペクトルを -2.4 eV シフトさせた。O 1s 軌道付近のスペクトルでは SiO_2 に由来する 532.4 eV のブロードなピークが、Si 2p 軌道付近のスペクトルでは SiO_2 に由来する 103.4 eV のピークと Si に由来する 99.6 eV のピークが、Mg 2p 軌道付近のスペクトルでは MgO に由来する 51.0 eV のピークがみられたことから、試料の最表面には SiO_2 と Si、MgO が存在すると考えられる。この結果は SAED による結晶構造の評価と照らし合わせても妥当な解釈である。Si 2p 軌道付近における 90 eV 付近のスペクトルは Mg 1s 軌道に由来している。また、Cl 2p 軌道付近や Ni 2p 軌道付近にはスペクトルの顕著なピークは見られなかった。

本項におけるマグネシウム還元では、その処理時間によってナノリボン表面付近で結晶構造が変化することが示された。マグネシウム粉末を 1 mg 用いた場合では 2 時間以上、処理を行った際に Si 結晶が形成され始め、3 時間の処理までに Mg_2Si の結晶構造が消失し、リボン表面に MgO と Si の直径 $4\text{--}24$ nm のナノ結晶がリボン表面付近に形成される。

《マグネシウム還元の原料の位置の検討》

マグネシウム還元によってシリカナノリボン上にシリコンナノ結晶が形成されていることは前述のとおりである。しかしながらマグネシウムがどのようにリボン表面に堆積しナノ粒子を形成しているかは不明であった。本項ではマグネシウムをシリカナノリボンから離れた位置におき、マグネシウム還元中におけるマグネシウムの挙動を検討するとともに得られた生成物の物性評価を行った。

実験

典型的条件でシリカナノリボンを形成したのち、反応容器からウエハとその周りの金属光沢のある蒸着物をスパチュラで取り除いた。マグネシウム粉末 10 mg をナノリボンから約 2 cm 離れた位置に置き、熱処理を行った。実験条件を表 3.6 に示す。

表 3.6 : マグネシウム還元条件

原料1	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物
原料2	マグネシウム粉末(10 mg)
温度	600℃
熱処理時間	1時間
内圧	1 atm
ガス流量	Ar : 300 sccm
方法	マグネシウム粉末と綿状生成物を離れた位置におく

結果と考察

マグネシウム還元前後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 3.18)。マグネシウムの置かれていた位置から石英細管の閉端にかけて、反応容器内壁に黒から褐色の蒸着物が堆積している様子がみてとれた。また、マグネシウムから遠い位置になるにつれて蒸着物は褐色に変化していた。処理後に褐色に変化していた綿状生成物を回収し TEM 観察を行った。

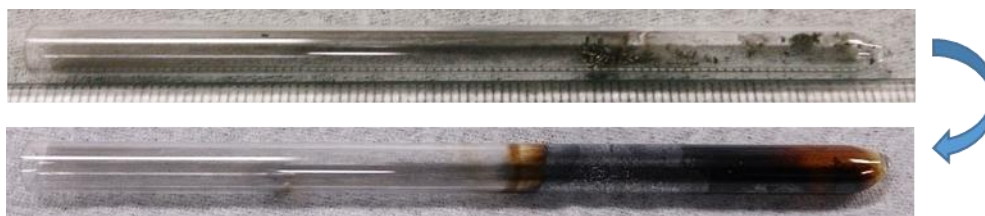


図 3.18 : マグネシウム還元処理前後の試料の光学写真

処理後の綿状生成物の TEM 像と高倍率の像、SAED パターンを示す(図 3.19)。高倍率の像ではナノリボン上に粒子が形成されている様子が確認でき、SAED パターンは他結晶の Si と MgO の回折リングとよく一致したため、リボン上にシリコンまたは酸化マグネシウムのナノ結晶が形成されたことがわかった。

マグネシウム粉末を離れた位置に置いた場合であってもリボン上に MgO が蒸着しており、かつ石英管内壁に黒から褐色の蒸着物がみられることから、マグネシウム還元においては、熱処理中にマグネシウムのうちいくらかは気化し、リボン上へ蒸着していると考えられる。

また、シリカの還元におけるケイ化マグネシウムを経由したシリコンの生成はシリコンリッチのときケイ化マグネシウムよりシリコンの生成が有利になるため、マグネシウムをナノリボンから離れた位置においてマグネシウム還元を行った場合、リボン表面ではシリコンリッチな反応場が形成されるものと考えられる。また、リボン上に形成されるナノ結晶の幅分布をとったところ、直径は 2–22 nm であり、分布の中心が 8–10 nm に位置することがわかった(図 3.19(d))。ナノリボンとマグネシウム粉末 1 mg を同じ位置において 3 時間熱処理を行って形成したナノ粒子の直径分布の中心は 10–12 nm であるから、この原料配置でのマグネシウム還元は、今までの条件よりやや小さなシリコンナノ粒子の形成が可能である。しかしながら、石英管が静電気を帯び易く、冬場では、マグネシウム粉末の位置決めが非常に困難であるので、時期によってはこの手法は再現が難しく、今後改善すべきである

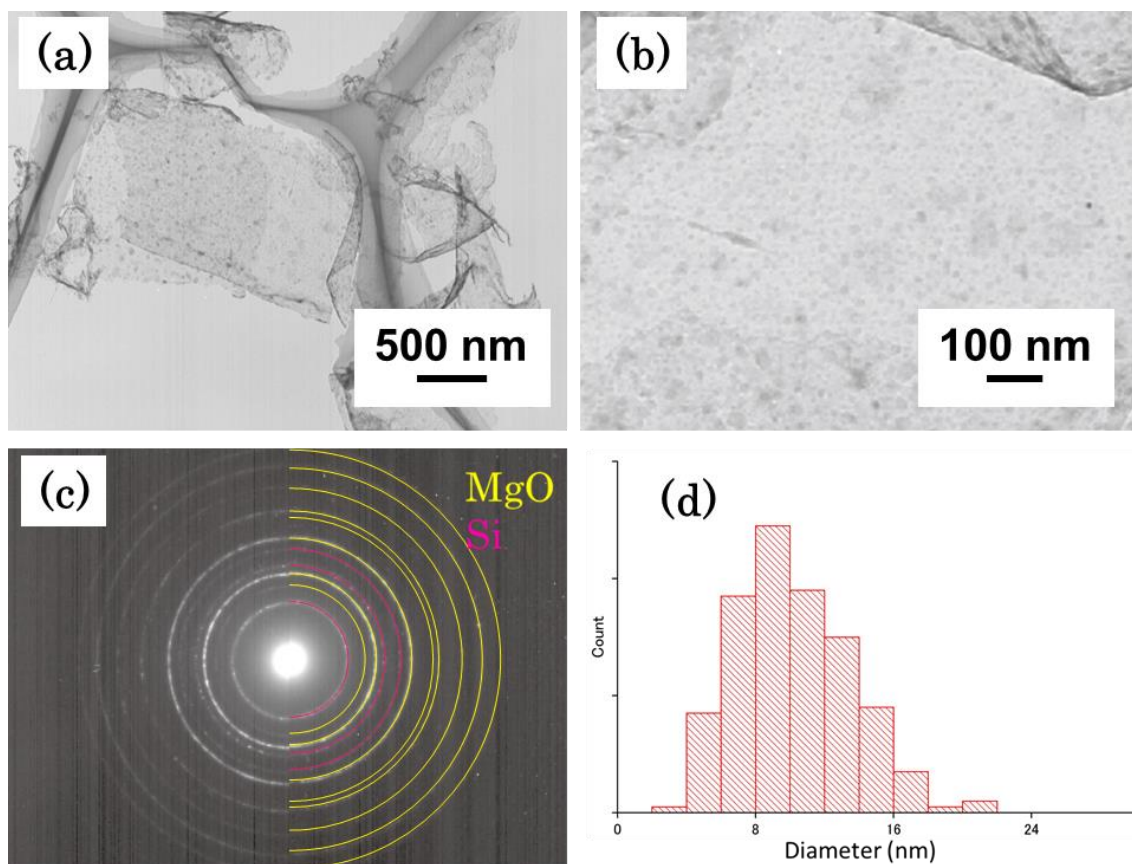


図 3.19 : マグネシウム還元処理後の試料の(a)TEM 像と(b)高倍率の像、(c)SAED と(d)リボン上に形成されていたナノ粒子の直径分布

《アルゴン・水素混合ガス中におけるマグネシウム還元処理》

実験

よりナノリボンが還元されやすい条件におけるナノリボンのマグネシウム還元とその影響を検討するためアルゴン・水素混合ガス雰囲気中での処理を行った。実験条件を表 3.7 に示す。

表 3.7 : マグネシウム還元条件

原料1	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物
原料2	マグネシウム粉末(10 mg)
温度	600°C
熱処理時間	60 min
内圧	1 atm
ガス流量	アルゴン・水素混合ガス(Ar : 97%, H ₂ : 3%) : 500 sccm

結果と考察

マグネシウム還元前後の原料と反応容器の光学写真を示す(図 3.20)。石英管内壁に黒から褐色の蒸着物が堆積している様子がみてとれた。また、処理後の綿状生成物は褐色に変化していた。綿状生成物を回収し、TEM 観察を行った。



図 3.20 : マグネシウム処理後の試料の光学写真

綿状生成物の TEM 像と SAED を示す(図 3.21)。TEM 観察では、通常のアルゴンガス雰囲気における処理で得られる生成物とアルゴン・水素混合ガス雰囲気における処理で得られる生成物との間に大きな差異は見られなかった。またナノリボンの SAED は Mg₂Si と MgO の回折と一致したため、ナノリボン上にこれらの結晶構造が形成されたことがわかった。これについてはアルゴンガス中でマグネシウム還元されたナノリボンと比較しても同様である

本実験では還元されやすい雰囲気中でのマグネシウム還元における効率的なシリコンナノ結晶の作製を試みたが、今回行った条件ではアルゴン・水素混合ガス中におけるマグネシウム還元によって得られた生成物とアルゴンガス中で得られた生成物との間で差異は見られなかった。これについては、本研究におけるケイ化マグネシウムを経由したシリコンナノ結晶の形成は、リボン表面付近の固相中で起こり気相に存在する H₂ はシリコンの還元にはほとんど寄与しないために、効率的なシリコン結晶の形成につながらなかった結果ではないかと考えられる。

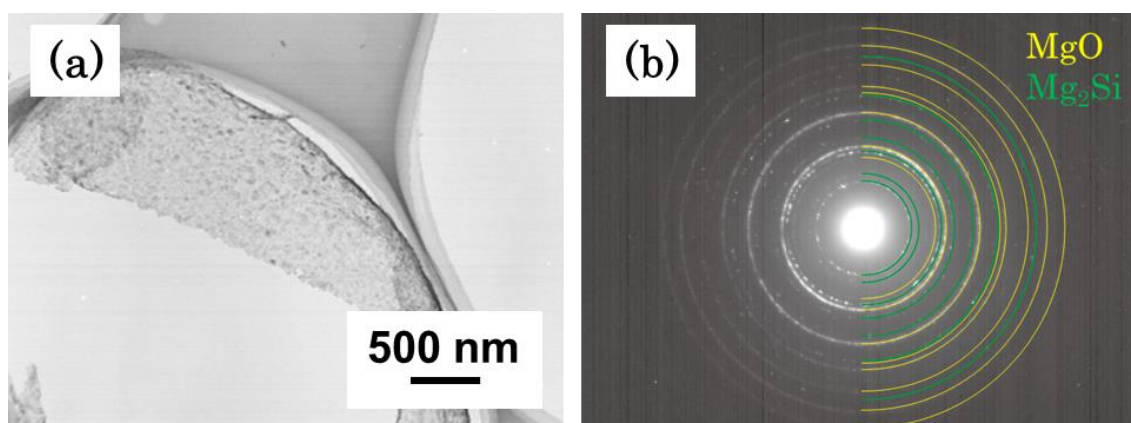


図 3.21 : 処理後の試料の(a)TEM 像と(b)SAED

《酸化マグネシウム除去の試み》

3.2.2 項では、リボン表面付近へのシリコンまたは酸化マグネシウムのナノ結晶の形成が可能であることが示された。本実験で形成されたシリコンナノ結晶の物性をあきらかにするためには、酸化マグネシウムを選択的に除去しシリコンナノ結晶を担持したナノリボンを作製することが必要不可欠である。そのため、本項では高真空熱処理と塩酸処理による酸化マグネシウムの除去を試み、これらの効果について検討を行った。

<高真空熱処理による酸化マグネシウム除去の試み>

高真空熱処理では金属化合物が容易に気化することが知られている。本項では酸化マグネシウム除去のために、マグネシウム粉末 1 mg、熱処理時間を 3 時間としてマグネシウム還元を行った試料を石英ボートに取り出したあと、高真空熱処理し、その効果を検討した。高真空熱処理時間は 2 時間、熱処理温度は 1000、800、600℃とした。実験条件を表 3.8 に示す。

表 3.8 : 真空熱処理条件

原料	典型的条件で熱処理した後の綿状生成物を マグネシウム粉末1 mg、熱処理時間3時間、熱処理温度600℃、 アルゴンガス雰囲気下で処理した残渣
温度	1000℃
熱処理時間	2時間
内圧	高真空

高真空熱処理後の試料の光学写真を示す(図 3.22)。熱処理前は褐色または橙色であった綿状生成物が高真空熱処理後はいずれの条件においても灰色または黒色を呈していた。



図 3.22 : 高真空熱処理後の試料の光学写真、(a)処理温度 1000°C、(b)処理温度 800°C、(c)処理温度 600°C

高真空熱処理後の試料の TEM 像と SAED を示す(図 3.23)。いずれの温度条件においても処理後のリボンはリボンの構造をある程度維持していた。一方でその結晶構造は処理温度によって変化することがわかった。処理温度が 600°C のときは Si と MgO に由来する多結晶回折リングを特定することができた。処理温度が 800°C のときは Si と MgO に由来する多結晶回折リングを特定することができたが、それ以外の回折点については結晶構造を特定することができなかった。また、1000°C においても多結晶の回折点がみられたが、回折点どうしが近い位置にあり、その数が多すぎたため、該当する結晶構造の組み合わせを特定することができなかった。

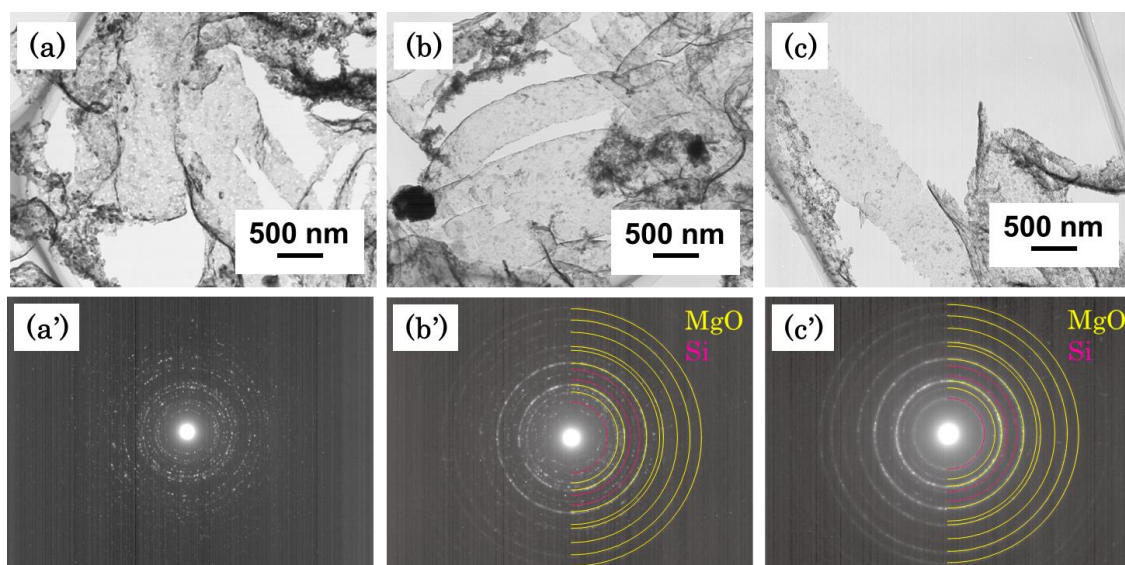


図 3.23 : 高真空処理後の試料の TEM 像と SAED、処理温度 1000°C(a)TEM 像(a')SAED、処理温度 800°C(b)TEM 像(b')SAED、処理温度 600°C(c)TEM 像(c')SAED

高真空熱処理によって新たに形成される結晶構造の組み合わせは特定することができなかったものの、MgO に由来する回折が消失するまでに未確認の結晶構造が形成されはじめ、同時に Si の結晶構造に由来する回折ピークが消失し始めることが明らかになった。したがって高真空熱処理では MgO の選択的除去ができないことがわかった。次に溶液中における

酸化マグネシウムの選択的除去の検討を行う。

<塩酸を用いた酸化マグネシウム除去の試み>

マグネシウム粉末 1 mg、熱処理時間を 3 時間としてマグネシウム還元を行った前試料とし、実験一回分の試料を目的の濃度の塩酸溶液 1 mL に 24 時間以上液浸した。用いた塩酸の濃度は 1.25 mol/L または 0.1 mol/L であり、液浸後の溶液の pH はそれぞれ pH=1、pH=8 になった。処理後の溶液の光学写真を示す(図 3.24)。

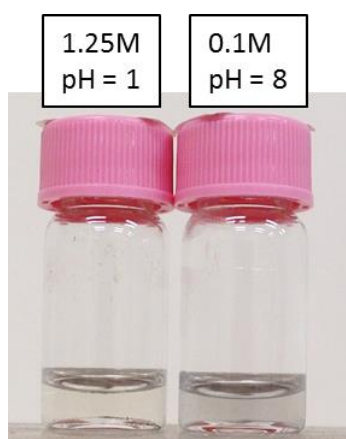


図 3.24 : 24 時間以上液浸したあとの溶液の光学写真

液浸後の溶液は pH=1 になったものでは黄色、pH=8 になったものでは灰色を呈していた。この溶液を TEM グリッドに直接滴下し、十分に乾燥させたのち、TEM 観察を行った。

pH=1 となった溶液では幅が 10 μm 以上のシート状構造が形成されていた(図 3.25(a))。これらのシート状構造については、溶液が TEM グリッドと反応して形成された、または、溶液中でこれらのシート状構造が形成されたなどと予想されるが、実際のところは、どのタイミングで形成されたのか、どのような形成メカニズムで形成されたのかは一切不明である。本研究では時間が足りなかったためにこれらのナノシートについてこれ以上の分析を行うことができなかった。

pH=8 となった溶液では縮れたシート状構造が観察できた(図 3.26(b))。このシート状構造は、ちょうど紙をまるめたあとと広げたような構造をしていた。ナノシート部分の SAED はどちらの pH の場合でもハローパターンを示していたため、これらのシート状構造上にはマグネシウム還元によって形成されたナノ粒子が残っていないことがわかった。

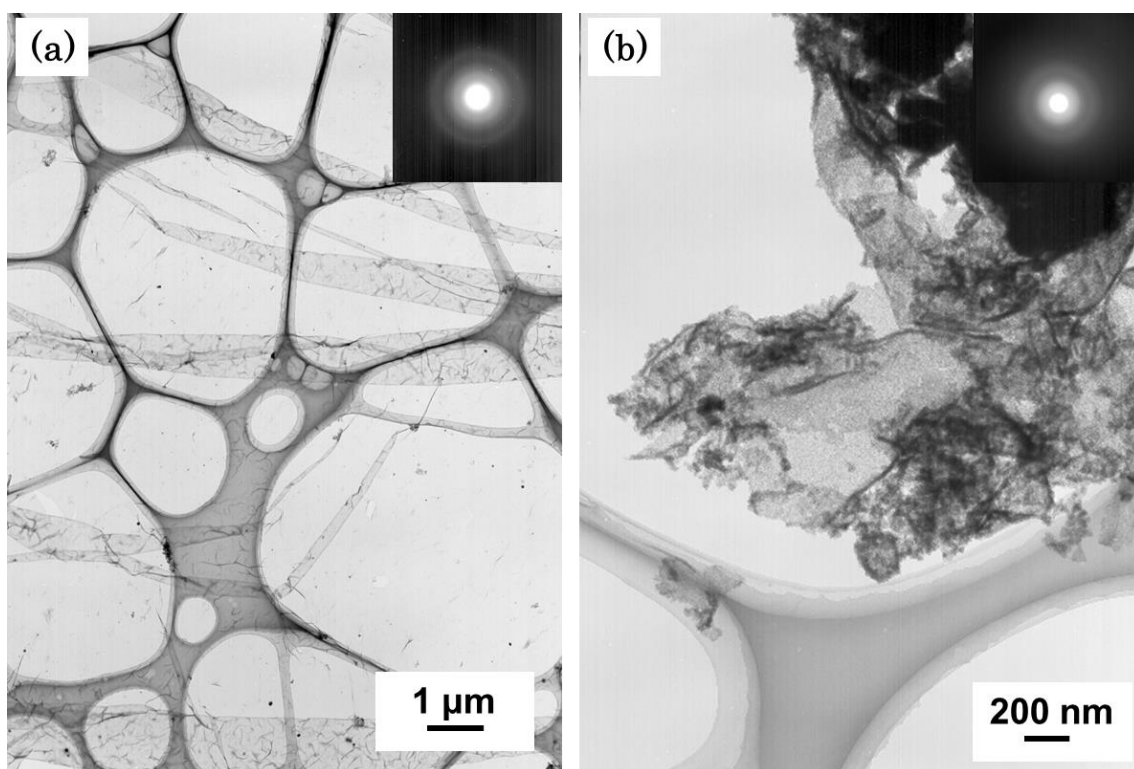


図 3.25: 液浸後の試料の pH=1 の溶液の(a)TEM 像とシート状構造の SAED(挿入図)、pH=8 の溶液の(b)TEM 像とシート状構造の SAED(挿入図)

《まとめ》

残念ながら、本項でもリボン上の酸化マグネシウムの選択的除去を果たすことができなかった。ナノリボン上に形成されたシリコンナノ結晶群の特性は未解明であり、これらの解明のためにも適した酸化マグネシウムの除去法を検討していく必要がある。

第 4 章 総括

4.1 シリカナノリボンの形成

本研究では厚さ 5–12 nm、幅 150 nm–1.2 μm 、長さが 2–9 μm であるリボン状のシリカナノ構造体の形成に成功した。このシリカナノリボンは内径 4 mm の片方を閉じた石英細管内に $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末とシリコンウエハを約 2 cm 離して入れ、流量 300 sccm のアルゴンガスまたは窒素雰囲気下で、900°C で 15 分程度熱処理することによって形成される。シリカナノリボンは熱処理後に $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の置かれていたところに残った黒から白色の綿状物質として得られる。綿状物質にはリボン状構造以外に、シリカのシェルをもつ多角形のニッケル系物質の多角形粒子と、リボン状構造以外の 2 次元構造からなるその他の物質が含まれる。さらに、これらの構造体の詳細な観察から多角形粒子表面を触媒としたシリカナノリボンの成長メカニズムを提案した。

シリカナノリボンの効率的形成の検討では、効率形成法は確立されなかったものの、形成法によって、形状や大きさの異なるナノリボンの形成が可能であることがわかった。原料のあといれ方式で形成されたシリカナノリボンは幅が 200 nm–3.4 μm と、典型的条件で形成されたナノリボンより幅が増大しており、 CO_2 雰囲気下で形成されたナノリボンの厚さは 15–27 nm と典型的条件で形成されたナノリボンより厚さが増大していることが分かった。また、これらのナノリボンの形態が典型的条件のナノリボンとは異なる理由を、ナノリボンの形成メカニズムとあわせて考察を行った。シリカナノリボンの効率的形成は本研究では達成されなかったものの、これらの形態の異なるナノリボンの形成法はシリカナノリボンの応用を検討するうえで、幅広い展望をもたらす可能性がある。

4.2 リボン上へのシリコン量子ドット形成の試み

本研究で形成されたナノリボンの応用として、シリカナノリボンを基質、担体としたシリコン量子ドットの形成を試みた。本研究で形成されたシリカナノリボンは厚さが 5–12 nm であり、リボン内部でシリコン量子ドットを形成することができれば、限られた大きさのシリコン量子ドットを形成することができると考えられる。シリコン量子ドットの形成法として SiO_x の不均化による形成とマグネシウムを用いたシリカの還元による形成を行った。

シリカナノリボン表面付近での SiO_x の不均化による形成法ではシリコン量子ドットを形成できなかった。ナノリボン表面付近での SiO_x の不均化が容易には起こらなかったことから、ナノリボンの組成は SiO_2 に近いことがわかった。

マグネシウム還元によるシリコン量子ドット形成の試みでは、マグネシウムの量や時間を調整することで 4–24 nm の酸化マグネシウムまたはシリコンのナノ結晶の形成が可能であることが分かった。マグネシウム還元後の試料の暗視野からは、ナノリボン表面には酸化マグネシウムとシリコンのナノ結晶が混在して形成されていることが分かった。また、酸化

マグネシウムの除去を目的として高真空熱処理または塩酸での処理を行ったが、シリコンナノ結晶をリボン表面に残したまま、酸化マグネシウムを除去することは今のところ達成できておらず、今後も検討していく必要がある。

本研究ではリボン上へのシリコン量子ドットの形成を目的として各種実験を行ったが、リボン表面付近に直径 4–24 nm の酸化マグネシウムまたはシリコンのナノ結晶を形成するところまでにとどまった。2次元のシリカナノ構造を用いたシリコン量子ドットの形成の試みは前例がなく、今後も研究していく必要があると考えられる。

参考文献

- [1]A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 100, 13226, (1996)
- [2]A. K. Geim & K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 6, 183 (2007)
- [3]Kin Fai Mak *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 136805, (2010)
- [4]Wei-Qiang Han *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 223103 (2008)
- [5]Hanlon, Damien *et al.*, *arXiv*, 1501 (2015)
- [6]G. R. Bhimanapati *et al.*, *ACS Nano*, 9, 11509, (2015)
- [7]A. K Geim *et al.*, *Nature*, 499, 419 (2013)
- [8]G. Le Lay *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 524, (2009)
- [9]Eiichi Noguchi *et al.*, *Adv. Mater.*, 27, 856, (2015)
- [10]Hirotaka Okamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2710 (2010)
- [11]Hong-Li Zhang *et al.*, *Nanotechnology*, 19, 165606 (2008)
- [12]Wensheng Shi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 11095 (2001)
- [13]D. P. Wei *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 112, 15129 (2008)
- [14]JST CRDS 研究開発の俯瞰報告書「ナノテクノロジー・材料分野（2017 年）3.3 ICT・エレクトロニクス応用」
- [15]山崎 修士論文 平成 22 年
- [16]小川 卒業論文 平成 27 年
- [17]D. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3076 (1998)
- [18]Ignor I. Slowing *et al.*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1278 (2008) 薬物
- [19]Rumi Tamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 116, 23143 (2012)
- [20]Y. Chen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 344, 450 (2001)
- [21]M. Zhang *et al.*, *Journal of Materials Science Letters*, 18, 1911 (1999)
- [22]R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 89 (1964)
- [23]Hidenori Nakamura and Yasushi Matsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2651 (1995)
- [24]Guozhen Shen *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 110, 23170 (2006)
- [25]小崎 修士論文 平成 27 年
- [26]C. T. Kresge *et al.*, *Nature*, 359, 710 (1992)
- [27]Jong Hwa Jung *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8785 (2001)
- [28]Yutaka Okazaki *et al.*, *Nano Lett.*, 16, 6411 (2016)
- [29]Shengping Wang *et al.*, *Scientific Reports*, 6:34231 (2016)
- [30]Keith T. Chan *et al.*, *Nano Lett.*, 10, 5070 (2010)
- [31]細井明 ら, 日本金属学会誌, 第 76 巻, 第 2 号, 155 (2012)
- [32]大澤興美 ら, 日本金属学会誌, 2 巻, 8 号, 378 (1938)
- [33]P. Carter *et al.*, *Oxidation of Metals*, 56, 375 (2001)
- [34]前田正史, 鉄と鋼, 75 巻, 2 号, 251 (1989)

- [35]Glen A. Slack, *J. Appl. Phys.*, 31, 1571 (1960)
- [36]R.A. Swalin : *"Thermodynamics of Solids"*, John Wiley & Sons Inc., p.143-148 (1962)
- [37]J. T. Mayer *et al.*, *Surface Science*, 265, 102 (1992)
- [38]F. M. D'HEURLE, *Thin Solid Films*, 105, 285 (1983)
- [39]L. Pereira *et al.*, *Thin Solid Films*, 511, 275 (2006)
- [40]Jean-Yves Raty *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 096103 (2005)
- [41]S. Oda and M. Otobe, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 358, 721 (1995)
- [42]M. Otobe and S. Oda, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 377, 51 (1995)
- [43]Mikoto Mamiya *et al.*, *Journal of Crystal Growth*, 229, 457 (2001)
- [44]Colin M. Hessel *et al.*, *Chem. Mater.*, 18, 6139 (2006)
- [45]Katherine A. Pettigrew *et al.*, *Chem. Mater.*, 15, 4005 (2003)
- [46]Nicholas C. Nelson, *J. Phys. Chem. C*, 117, 25826 (2013)
- [47]松本公久ら, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-421-4
- [48]GEORG BRAUER, *"HAND BOOK OF PREPARATIVE INORGANIC CHEMISTRY"*, SCRIPTA TECHNICA INC., p921 (1963)
- [49]B. J. Kim *et al.*, *Science*, 322, 1070 (2008)

謝辞

本研究を行うにあたり、終始多大なるご指導、ご助言をくださいました小海文夫教授、小塩明助教授に深く感謝の意を表します。小海文夫教授には、研究者としての取り組み方や研究に対する姿勢を日々ご教示していただき、研究の成果を正しく、正確に伝えるための技術と論文の書き方を学ばせていただきました。今後も研究を行うにあたり、精進させていただきます。また小塩明教授には、研究を進めるに上で多大なるご支援をいただきました。研究で行き詰ったときはいつも懇切丁寧に相談にのっていただき、多くのアドバイスを頂けたことを心より感謝いたします。先生からいただいた様々な知識やアドバイスにはいつも助けられ、私の研究をすすめるうえでのモチベーションを高めていただきました。今後も一つのことに没頭しすぎず、多角的な視点をもって物事に取り組んでいけるよう努力していきます。

学位論文作成にあたって、電気電子工学専攻の佐藤英樹准教授には、査読ならびにご指導を賜りましたことを感謝しております。

また生成物の特性評価の際、走査型電子顕微鏡を使わせていただいた、エネルギー変換化学研究室の今西先生、市川先生には厚くお礼を申し上げます。

電子顕微鏡の使用においてお世話になりました医学部医学科の小川寛さんに深く感謝いたします。また電子顕微鏡での観察における基本的な質問にも懇切丁寧に教えていただき、機器トラブルの際にはお忙しい中でも駆けつけていただくなど大変お世話になりました。そして、当研究室の技術職員である平山かほるさんに深く感謝いたします。

博士 3 年の秦野さんには機器操作や分析法について多大なご助言をいただきましたことを感謝いたします。同期の東さん、平岩君、富野君、下垣君とは研究について議論し、研究室のメンバーとして共に有意義な生活を送ることができたと思います。修士 1 年の井上君、犬飼君、北村君、辻本君、速水君たちとはよく一緒にお酒を飲むなど、楽しい研究生活を送ることができました、ありがとうございました。学部 4 年の安藤君、川嶋君、河瀬君、近藤さん、寺澤君、中山君、西村君、三戸田君、米田君たちとは短い間でしたが、楽しい時間を過ごせたと思います。よく一緒にお酒をのんだ安藤君、西村君、三戸田君、米田君と、よく一緒に筋トレした西村君、三戸田君には本当にお世話になりました。

日頃から多くのご協力をいただき、研究生活を支えていただいた研究室のメンバーたちに心から感謝いたします。日々、同じ研究室で過ごした皆様のこれからの生活が実りあるものになることを願っています。

末筆ながら、レーザー光化学研究室とその関係者皆様への感謝と益々のご発展を祈り、謝辞とさせていただきます。

平成 29 年 3 月 吉日
小川 高司