3nm 以下の枝を有するナノ樹木状構造の作製に世界で初めて成功

～ 電子線による新しいナノ構造の作製 ～

平成１５年１０月９日
独立行政法人物質・材料研究機構

１．概要

独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸　輝雄）の古屋一夫ディレクターらのグループは、有機金属ガスに収束した電子ビームを照射して、直径３nm（ナノメートル、１ナノメートルは１００万分の１ミリメートル）以下の多数の枝を有するナノ樹木状構造の作製に世界で初めて成功した。

表面構造と組成をナノレベルで制御して、材料に特異な性質を付与したり、機能を発見したりする研究に対する要求が高まっている。表面積を大きくすることで、化学反応を活性化させ、特定の反応のみを誘起して触媒効果を出そうとするものであり、原子レベルでの構造の制御がキーテクノロジーになっている。また、作製された構造自体がデバイスとして実用化できる可能性もあることから、任意の位置に、大きさを制御して、ナノサイズの様々な構造を作製する方法が広く研究されている。

今回、電子ビーム照射により有機金属ガスが分解される性質を利用し、真空中及び磁場中に配置する絶縁体基板試料の表面近傍に有機金属ガスを導入しながら、高加速電圧[1)]で加速した電子ビームを照射することで、３nm 以下の枝を有するナノサイズ樹木状構造の作製に成功した。本研究成果により、電子線を走査することで、基板上に任意のナノサイズの２次元的なパターンを描き、その上に３次元的なナノ樹木状構造を作製することも可能になるため、表面効果デバイス、センサー、ナノサイズ触媒及び触媒を担持する構造物[2)]の作製・配置などの研究開発や、化学、生物、製薬などの分野で広く応用が期待される。

本研究結果は、１０月１１日から北海道大学で開催される日本金属学会で発表する予定である。また、英国科学誌ネイチャーに論文を投稿する予定である。

２．研究の背景と成果

ナノテクノロジーの進展に連れて、ナノレベルで材料表面構造と組成を制御し、特異な性質を付与したり、機能を発見したりする研究に対する要求は高まっている。表面積を大きくすることで、化学反応を活性化させ、特定の反応のみを誘起させたりすることは、触媒技術や、センサー技術、量子素子技術にとって、原子レベルでの構造の制御がキーテクノロジーである。これまで、ナノワイヤやナノドットなどの作製技術については報告されているが、ナノサイズ領域にナノサイズ樹木状構造を作製する方法はなかった。

本研究では、電子ビームの照射により有機金属ガスが分解され、金属或いはその化合物が蒸着する性質を利用し、新しいナノ構造物の作製手法を開発した。具体的には、電子ビーム照射システムの改良や、ガス導入システムの採用、絶縁体基板の設置などにより、高い真空度を保ったまま、絶縁体基板表面近傍にごく微量の有機金属ガスを導入し、電圧 200kV で加速した収束電子ビームの照射によって、３nm 以下の枝を有するナノ樹木状構造の作製に成功

した。電子ビームの走査により、任意描いた２次元的なパターン上に３次元的なナノ樹木状構造物を作製することも可能である。

３．研究の内容

200kV 電界放射型電子銃[3)]を装備した透過電子顕微鏡を用い、微小径の電子線で基板のナノサイズ領域に電子ビームの照射及びナノメートル精度での照射位置の制御を行った。また、新たに開発したガス導入システムにより、電子顕微鏡試料室に高真空を保ったまま、目的元素の含んだガスを絶縁体試料基板近傍に導入することにより基板上にナノ樹木状構造を作製した。さらに電子ビームの走査により、ナノメートル精度で自由に描かれたパターン上にナノ樹木状構造を作製できた。

本研究の結果、ナノサイズの構造をより容易に作製できるようになり、表面効果デバイスや量子機能素子、ナノサイズセンサー、ナノサイズ触媒及び触媒を担持する構造物など幅広い応用が期待できる。

図１にナノ樹木状構造作製仕組みの模式図を示す。絶縁体基板の採用や、収束高エネルギー電子ビームの利用、高真空度を保ったまま微量金属ガスの導入などにより、金属ガスを分解させ、目的元素を含むナノ樹木状構造を成長させる。

図２に実施例を示す。絶縁体の一種であるアルミナ（Al_2O_3）の基板表面近傍に有機金属ガスの１種であるタングステンカルボニル（ $W(CO)_6$ ）を導入し、200kV の電界放射型電子銃から得られた電子線を収束して基板に照射するとナノ樹木状構造が成長した。図で確認できるワイヤ状物質はナノ樹木状構造の枝であり、細い方の枝の直径は３nm 以下である。

図３に示したように、収束した電子ビームを基板に走査させ、スポット状のパターンの樹木状構造を作製した。構造領域の大きさは照射するビームのサイズに依存するが、図に示したナノ樹木状構造の領域はそれぞれ約 150nm(a)と 20nm(b)である。

図４に示したのは、Al_2O_3 基板上に作製されたタングステン（W）ナノ樹木状構造のエネルギー分散型分析装置（EDS）[4)]の分析結果である。基板のアルミニウム（Al）、酸素（O）に加え、原料気体に含まれていた W が検出され、目的元素物質がナノ樹木状構造に含まれていることが示されている。

４．波及効果及び今後の展望

今回、電子ビーム照射により有機金属ガスが分解される性質を利用し、真空中及び磁場中に配置する絶縁体基板試料の表面近傍に有機金属ガスを導入しながら、高加速電圧で加速した電子ビームを照射することで、３nm 以下の枝を有するナノサイズ樹木状構造の作製に成功した。

本研究の手法を利用すれば、表面機能を利用したデバイスや、センサーなどの研究開発に大きく寄与できる。触媒技術においては、ナノサイズ触媒及び触媒を担持する構造物の作製や、ナノメートル精度での配置が可能になり、触媒素子などの研究開発全般、さらに化学、生物、製薬などの様々な分野にも大きな波及効果が期待される。

本研究で得られたナノ樹木状構造は試料表面状況に依存すると考えられるが、今後は、様々な試料表面処理方法や、照射条件、温度条件、ガスの種類などで構造がどう変化するかについて研究を進める予定である。

用語説明

１）加速電圧

電子顕微鏡において、どの程度小さいものが見えるかは電子線の波長に依るが、電子線の波長は電子を加速する時の電圧に依存する。

２）表面効果デバイス、センサー、ナノサイズ触媒及び触媒を担持する構造物

大きな表面積や、表面構造の特異的な機能を利用したデバイスは、ガスセンサーや、触媒として工業、化学、製薬などの分野で広く応用されている。

３）電界放射型電子銃

強い電場によって電子線を発生させる方式の電子銃であり、干渉性がよくかつ高輝度な電子線が得られる。

４）エネルギー分散型分析装置（EDS）

試料に電子ビーム照射により、試料を組成する元素から X 線が発生する。異なる元素から発生した X 線のエネルギーがそれぞれ違う。EDS はそれぞれ X 線の強度を検出し、試料の組成を解析できる装置である。

（問い合わせ先）
〒305-0047　茨城県つくば市千現１－２－１
独立行政法人物質・材料研究機構
広報室　TEL：029-859-2026

（研究内容に関すること）
独立行政法人物質・材料研究機構
ナノマテリアル研究所ナノキャラクタリゼーショングループ
ディレクター　古屋一夫　TEL：029-851-3354（内 5101）、E-mail：FURUYA.Kazuo@nims.go.jp
主任研究員　長谷川明　TEL：029-851-3354（内 5053）、E-mail：Minghui.SONG@nims.go.jp
主任研究員　三石和貴　TEL：029-851-3354（内 5053）、E-mail：MITSUISHI.Kazutaka@nims.go.jp

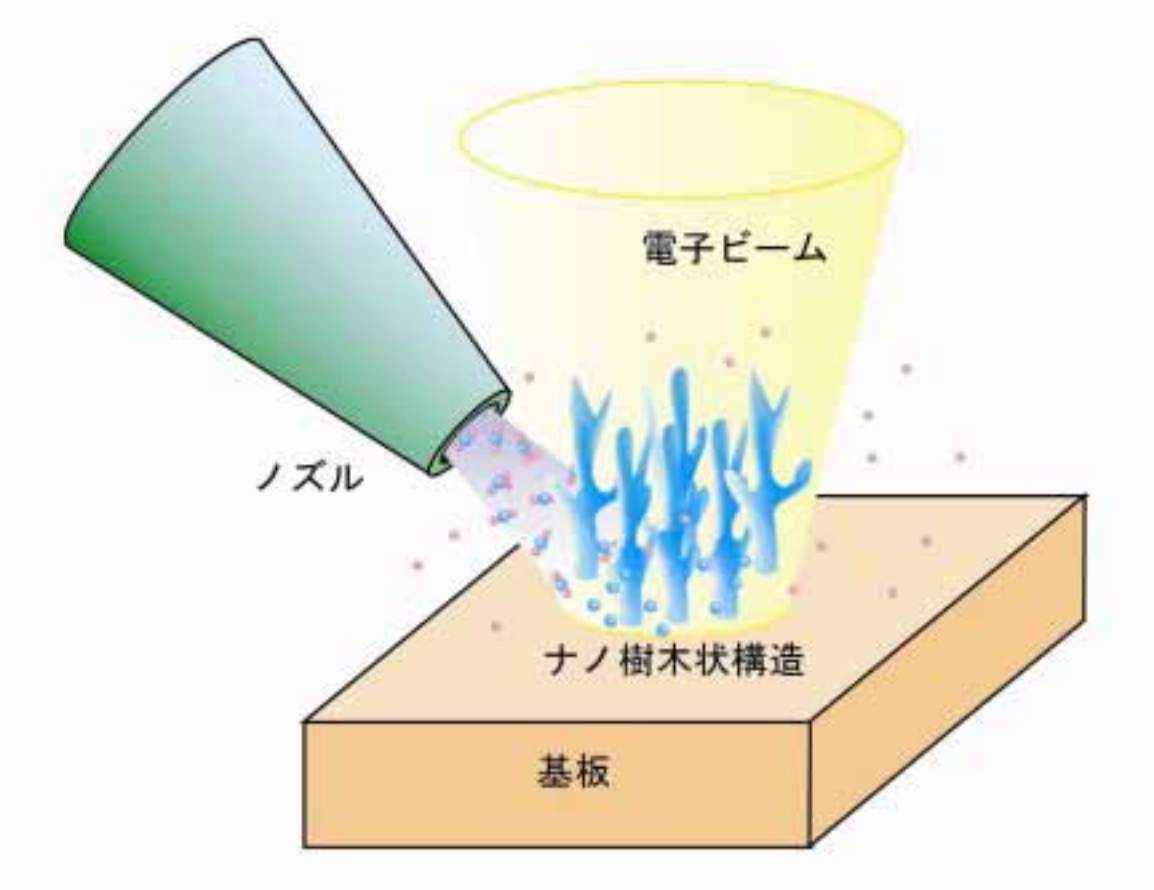


図１　ナノ樹木状構造作製仕組み模式図。絶縁体基板を採用し、試料近傍に設置するノズルにより微量金属ガスの導入しながら、高エネルギー電子ビームの照射で金属ガスを分解させ、目的元素を含むナノ樹木状構造を成長させる。

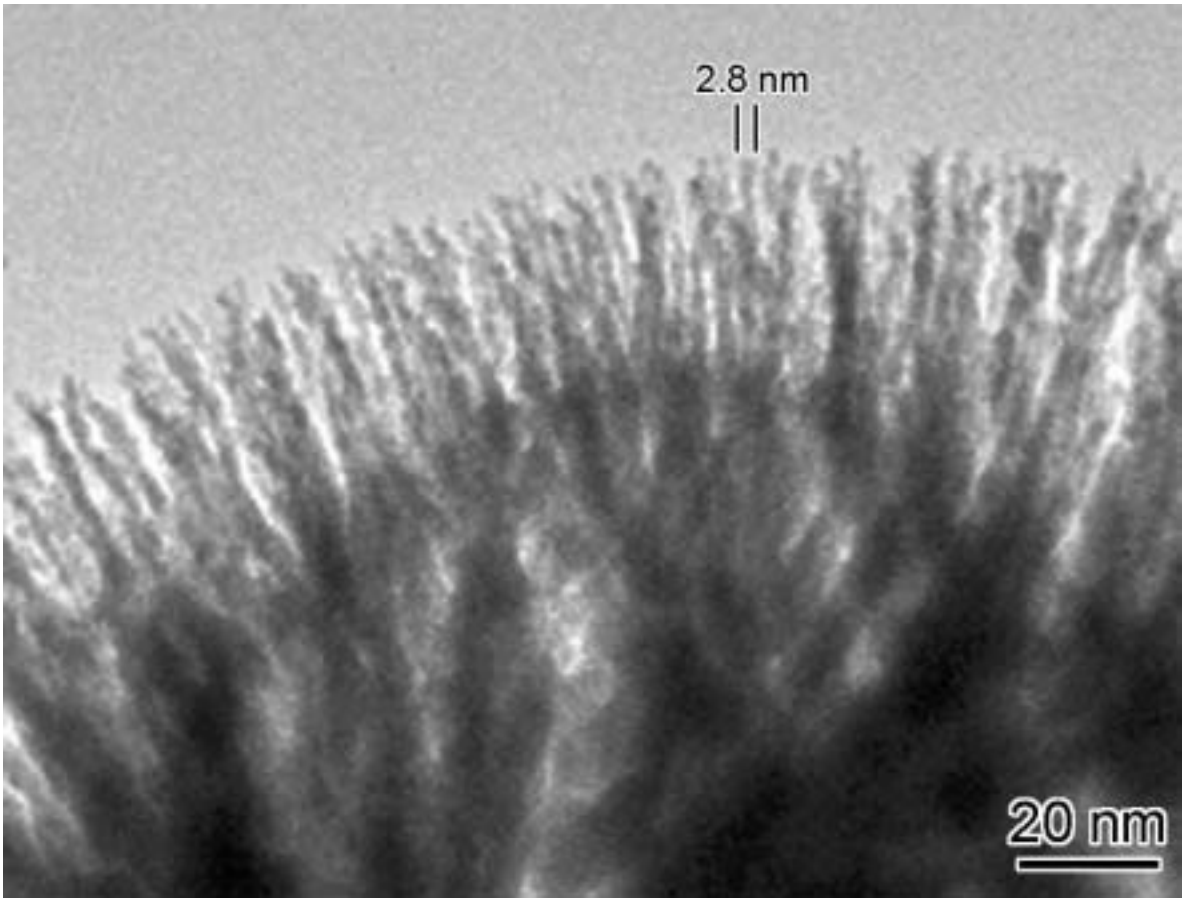


図２　電子線照射のもとで、成長したＷナノ樹木状構造。ワイヤ状物質はナノ樹木状構造枝であり、細い方の枝の直径は３nm 以下である。

図３a

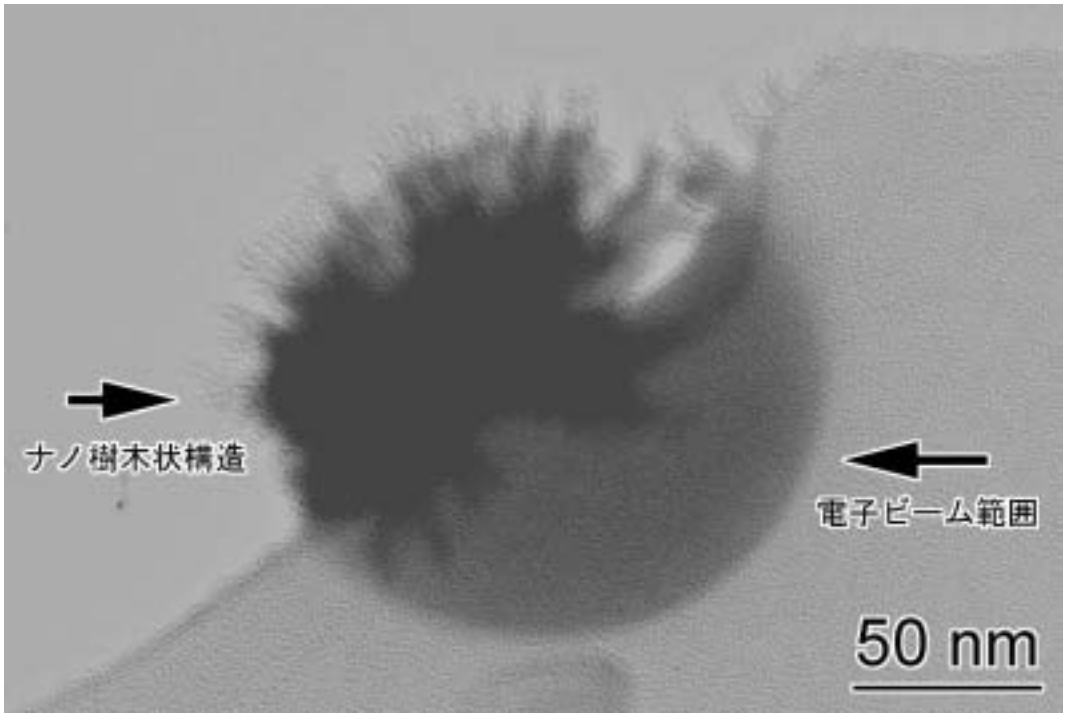


図３b

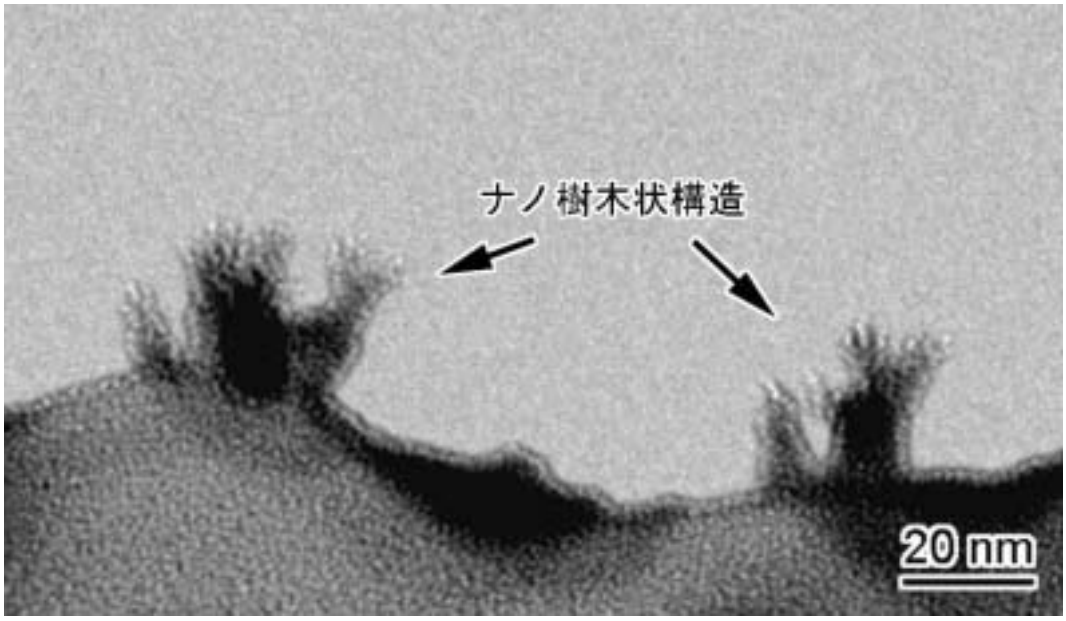


図３　収束した電子ビームを基板に走査させ、スポット状のパターンの樹木状構造を作製した。ナノ樹木状構造の領域はそれぞれ約 150nm(a)と 20nm(b)である。

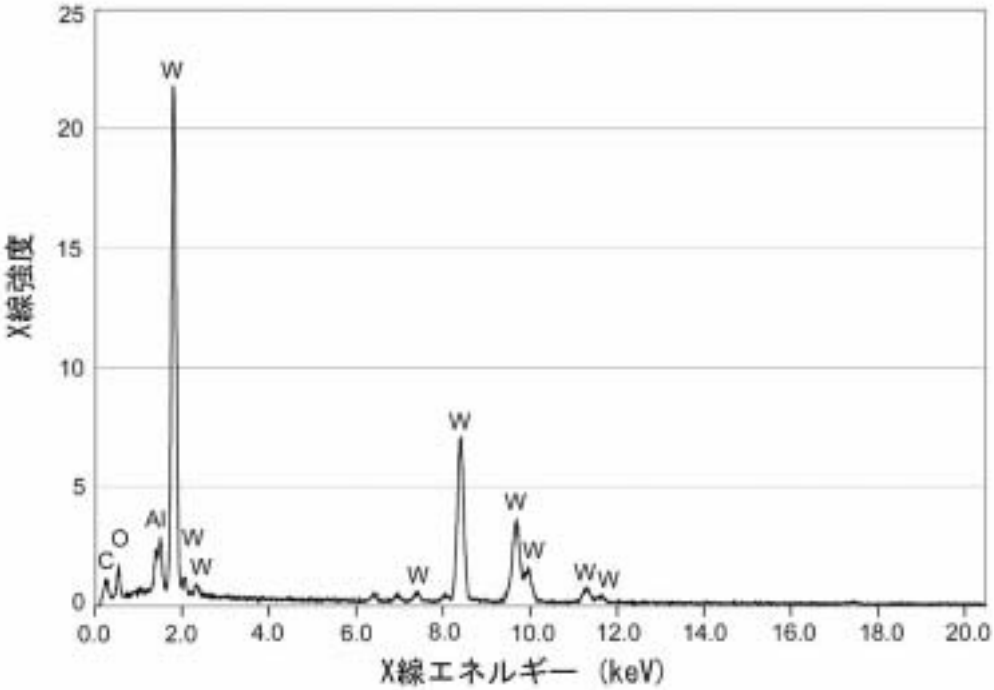
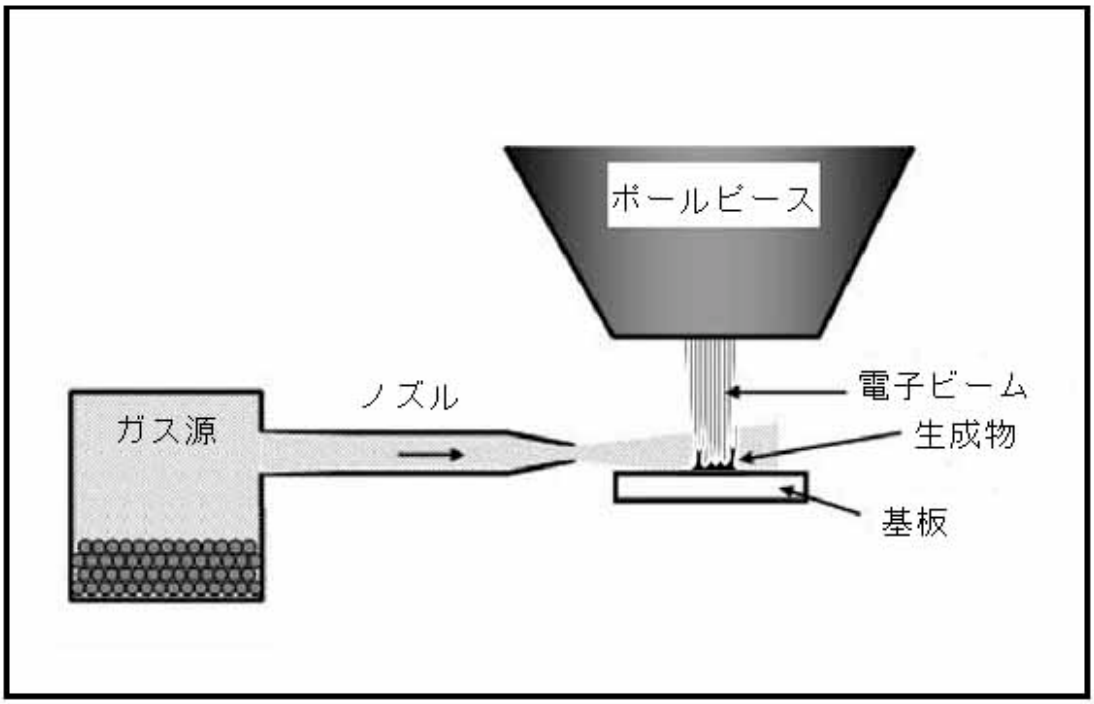


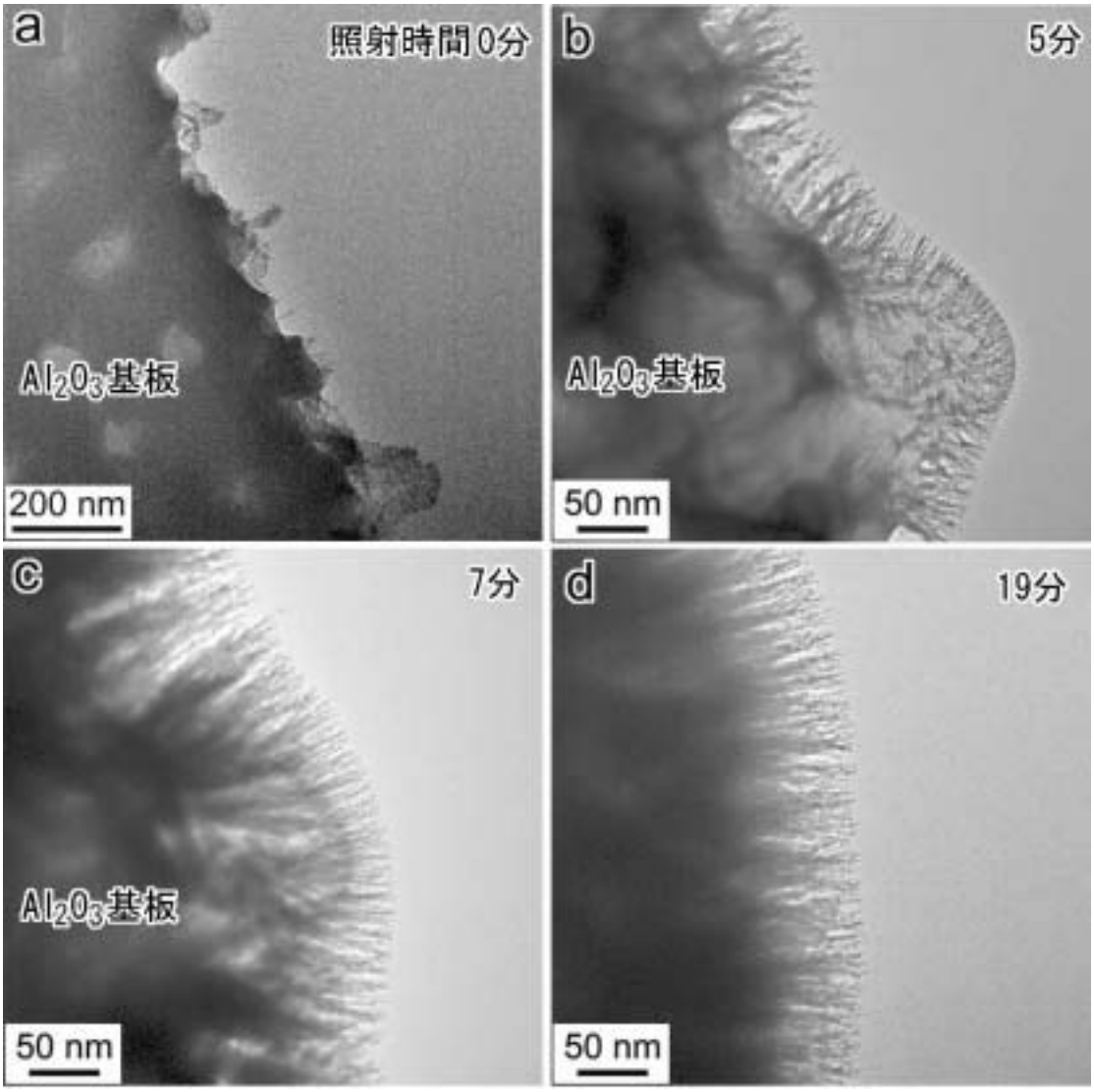
図４　Al_2O_3基板上に作製されたＷナノ樹木状構造のエネルギー分散型分析装置（EDS）による組成分析結果である。原料気体に含まれていたＷのピークが検出され、目的元素物質(W)がナノ樹木状構造に含まれていることが示されている。

補足説明図



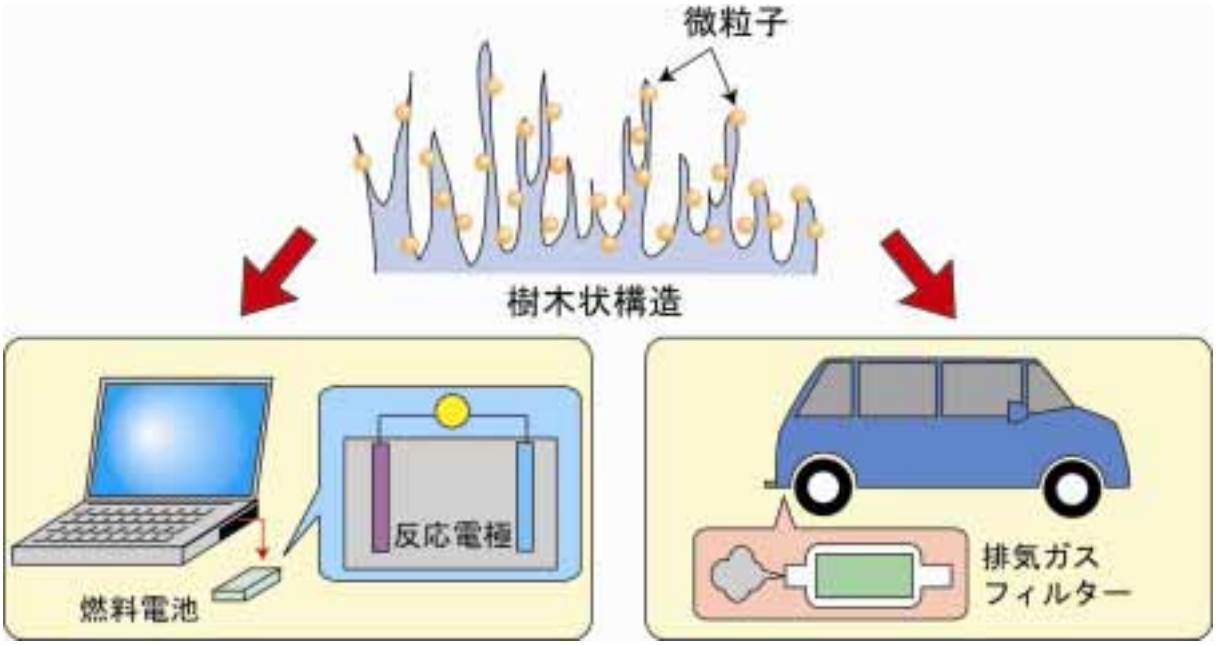
補足説明図１：
ガス導入システムの模式図。電子顕微鏡ポールピースの下に設置している試料の近傍にノズルにより金属有機ガスを導入しながら試料を電子ビームで照射し、目的物質が作製される。

補足説明図



補足説明図２：
透過型電子顕微鏡において Al_2O_3 基板上に成長するナノ樹木状構造。成長速度は電子ビームの強度の増加とともに増加する。枝の太さは電子ビームの強度に依存せず。

補足説明図



補足説明図３：
ナノ樹木状構造応用可能例。触媒として利用する技術、たとえば燃料電池における電極や排気ガスフィルターなどへの応用が期待できる。