

Title	ナノ触媒を利用したワイヤー結晶成長の不思議
Author(s)	竹田, 精治
Citation	大阪大学低温センターだより. 2002, 117, p. 6-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/6178
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ナノ触媒を利用したワイヤー結晶成長の不思議

理学研究科 竹田 精治 (内線 5751)

E-mail: takeda@phys.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

結晶成長はもっとも身近な自然現象の一つかもしれない。誰でも雪の結晶を顕微鏡で眺たり、また、ピーカーの中で結晶ができあがっていく様子を観察した記憶があると思う。しかし、この素朴にみえる現象も、一步、原子のレベルに踏み込めば、そこに待ち受けているのは多数の原子が関わりあう簡単には理解しがたい複雑かつ多彩な非平衡現象である。

わたしたちは最近、新しい形態のシリコン結晶が成長する現象を見いだした。ナノメートル尺度でシリコン結晶とシリコン酸化物が交互に数珠つなぎに並ぶ不思議な現象である。このような形態の結晶が自然に成長することは今までに予想されたことがなく、シリコンのように十分に研究された原子系でも、極微の領域には未知の現象がたくさん埋もれていることを暗示している。この結晶の成長をうまくコントロールできれば、さまざまな形態や内部構造をもったシリコンワイヤー結晶を作り出すこともできそうで、未来のナノデバイスに応用ができないかなど、と期待している。

2. シリコン・ナノ結晶チェーン

ふつうシリコンなど半導体の結晶と言えば超高真空装置や分子線エピタキシー装置などの高度な結晶成長装置を駆使して成長させるのが当然と考えられている。しかし、簡単な実験装置を利用するだけで、このシリコンの新ナノ結晶を成長させることができる。原料となるシリコンウエハーに金を蒸着して、微量の鉛とともに石英管に真空封入して熱処理を加える。熱処理温度は800℃程度である。熱処理を施したシリコン基板を再び透明石英管に真空封入して1200℃程度で第2段の熱処理を加えればシリコン・ナノチェーンの完成である(図1)¹⁾。加熱原料の調合比や熱処理時間などに多くの工夫はしているが、基本的には学生実験のような実験手順である。この萌芽的な結晶成長の研究に必要であった実験装置は、簡単な真空排気装置、真空蒸着装置と電気炉だけである。実験室にころがっていたものを利用したので新たに購入したものはないのだが、敢えて装置の価格を見積もれば、あわせても150万円程度であろうか。

できあがったナノチェーンはサイズがナノメートル程度であることから、構造評価には透過電子顕微鏡法が便利である。図1(a), (b)は、ナノチェーンの形態が良く分かるふつうの透過電子顕微鏡像である。この像から、こぶの部分はシリコン結晶、くびれの部分は非晶質であることが明らかである。次に、くびれの部分が、非晶質シリコンなのか、あるいはシリカ(非晶質SiO₂)であるかは大問題である。もし、シリカであれば、半導体のシリコンと、絶縁体のシリカがナノメートル尺度で配列する電界効果トラン

ジスタ (FET) のような構造が簡単に電気炉の中でできてしまったことになる。半導体などを透過電子顕微鏡法により観察する技術も最近では格段に進歩しており²⁾、プラズモンロス・イメージングと呼ばれる方法を応用すると、シリコンとシリカに選択的にコントラストをつけることができる。これは2つの物質のプラズモンエネルギーが異なることに起因する。この方法で確かにシリコンとシリカが周期的に並んでいることを明らかにできた (図1(c))。

さて、少し脇道にそれるが、このナノチェーンは意図して成長させたものではなく偶然、見いだしたものである。私たちはシリコン結晶の内部や表面の格子欠陥の生成メカニズムや、その原子・電子構造に関心をもって研究を進めてきた。その一環として、シリコンと金の界面を少し詳しく調べることを計画して上述のような試料作成をおこなった。できあがった試料は、いつも透過電子顕微鏡法によって時間をかけて丁寧に観察することになっているのだが、目的の界面の他に、数例ほど不思議な形態のワイヤー結晶が成長していることを見いだした。これがナノチェーンであった。最初の報告³⁾では結晶成長の再現性に不十分な点もあったかもしれないが、現在では、ナノ触媒に工夫をすることで、安定して大量に、ナノのカーベットのよう成長させることが可能となっている¹⁾。

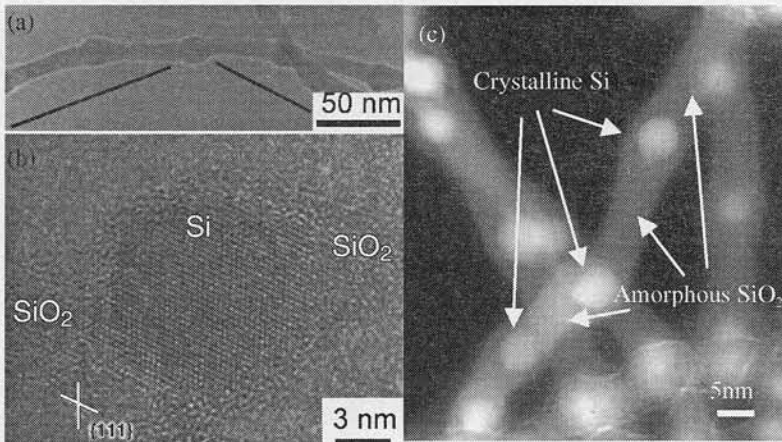


図1 シリコンナノ結晶チェーン

3. VLS 結晶成長メカニズム

ナノチェーンはどのようなメカニズムで成長するのであろうか？そのヒントの一つは、ナノチェーンの先頭には金の微粒子が載っていたことである。シリコンのワイヤー状結晶を成長させるために、金属微粒子 (例えば金) を触媒として利用する方法がよく知られている。例えば、高温で溶かした金微粒子にシリコン系のガス (気相) を吸収させる。金とシリコンが混合した液滴の中でシリコン (液相) はやがて過飽和となる。そして触媒がのせられた基板側にシリコンは掃き出されるが、そこは冷却されているので、結晶 (固相) となる。このように気相 (V)、液相 (L)、固相 (S) の3相が同時に関与してワイヤー状の結晶が成長するメカニズムをVLS成長メカニズムと呼んでいる。ナノチェーンも基本的にこのメカニズムで成長していると考えている。実際にナノメートルサイズの金触媒からは直径がナノメートルオーダーのシリコンワイヤーが成長することを確かめている³⁾。一例を図2に示す。ナノチェ

インの成長中に、透明石英管の内部には、原料のシリコンおよび管壁から蒸発したシリコン系ガスが充たされており、それが触媒として作用する金微粒子に吸収、放出されてシリコンワイヤーが成長したと考えている。それでは途中でワイヤーが周期的にくびれてシリコンとシリカの周期構造に変わったのはどうしてであろう？ナノ触媒を利用したワイヤー結晶成長を整理しながら、その理由を以下で簡単に説明しよう。

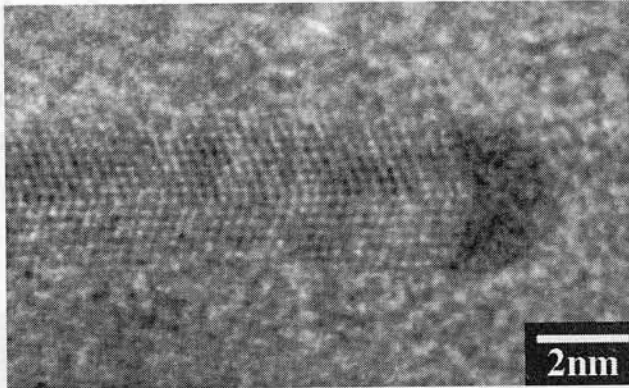


図2 VLS法により成長させたシリコンナノワイヤー。ワイヤーと先端にある金触媒との界面は平面ではなく2種類の $\{111\}$ 面から構成されている。これに対応して、ワイヤー内部は成長方向に平行な双晶界面によって区切られている。

4. ナノ触媒を利用した結晶成長の可能性

一般に、ワイヤー状の結晶を成長させるためには、成長の起点と、成長の方向の2つを定める必要がある。金属ナノ触媒を利用したVLSメカニズムによる結晶成長のポイントをまとめたものが図3である。

ワイヤー結晶の成長は、

- 1) ナノ触媒の生成過程
- 2) ナノ結晶核の形成過程
- 3) ナノ結晶の成長

の3つの段階からなる。

まず、1)ではナノ触媒と基板との界面によって、触媒の形態やいわゆる濡れ角が定まる。後に成長するワイヤー結晶の直径がここで決まる。界面活性剤などによる界面処理が大きく影響するはずである。次の段階は、結晶核の形成と引き続きワイヤー結晶の成長である。触媒とワイヤー結晶の間のナノ固液界面によってはワイヤー内部に双晶境界が発生するであろう(例えば、図2)。次に、ワイヤー結晶の成長中に、固液界面が安定であれば同一の太さのワイヤー結晶が成長するはずである。しかし、何らかの理由で、例えば、液滴中のシリコンの過飽和度が大きくなりすぎれば急激な結晶成長による荒れた固液界面となろう。これは大きな界面エネルギーをもつ不安定界面であり、よってワイヤーの直径は次第

に縮小することとなる。一方で、Gibbs-Thomson 効果によって、触媒の曲率が小さくなれば気相から取り込まれるガス分子数は減少し、よって過飽和度は再びもとにもどることになる。このように、息継ぎするような原料の吸い込みと生成物の吐き出しが繰り返して生じるフィードバックメカニズムによって周期的にワイヤー径が変動すると推測している。添加物の鉛がこのメカニズムに大きく寄与していると思われる。さらに、成長中に、酸化雰囲気であれば、細くくびれた部分は十分に酸化してシリカとなり太い部分は内部まで酸化されずに、そのためにシリコンナノチェーン（図1）ができあがったと考えている。

以上の3つの段階、すなわち触媒生成、結晶核形成、ワイヤー成長において、さまざまなバイファクション（分岐点）があり、それに伴ってワイヤーの形態と内部構造が変化する。これらを制御できれば、多様な形態と内部構造をもつシリコンなどの半導体ナノ結晶を基板から成長させることができると期待している。

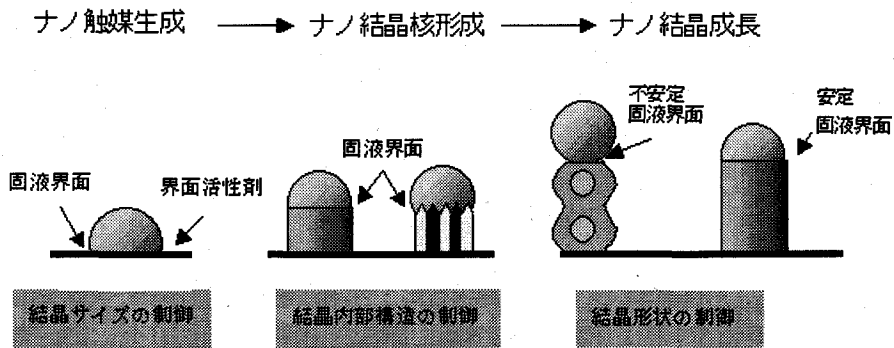


図3 ナノ触媒を利用したワイヤー結晶成長。

5. おわりに

古い結晶成長の理論を紐解けば、界面張力、表面エネルギー、蒸気圧などのマクロなパラメーターで結晶成長現象は説明される。しかし、ナノメートルサイズの結晶成長においては、関わる原子の総数は高々 10^4 程度であること、そして、現象自体が非平衡であることを考慮すれば、少数のマクロなパラメーターで結晶成長を記述する方法論を放棄しなくてはならないであろうし、そこからは本質的に予見され得ない新現象がナノメートルの世界には潜んでいると思う。ナノメートル領域での観察を主体とした実験研究の重要性をナノチェーンは一例として教えてくれていると思う。

今後はナノ結晶の形態や内部構造を変化させることで、電子閉じこめによる発光や電子トンネリングなど興味深いナノ物性の探索に挑戦していきたい。私たちは大まじめに研究を進めているが、ある先生に「けったいなもんは大阪からでてくるね。」と言われてしまった。阪大はけったいなもん、かわったものも大事にする大学で有り続けたい。できることならば支援を得て、阪大オリジナルなこのシリコンナノ構造をナノデバイスに応用してみたい、と夢見ている。

文 献

- 1) H. Kohno et al., Solid State Comm. 116 (2000)591
- 2) "Recent Developments in the Electron Microscopy in Semiconductors" Edited by S. Takeda and D. Cherns, Journal of Electron Microscopy Vol. 49, Number 2, 2000 (Oxford University Press)
- 3) H. Kohno et al., Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3144.
- 4) 竹田精治 応用物理 69 (2000) 48.