

氏 名	みずたに ひとみ 水谷 仁美
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 1 1 2 号
学位授与の日付	令和 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	A Novel Approach for Fabricating Gold Nanowires on Silicon from Vapor-Phase (Si 基板上 Au ナノワイヤの気相からの作製に対する新規アプローチ)
審 査 委 員	(主査)教授 高廣 克己 教授 若杉 隆 教授 一色 俊之

論文内容の要旨

金属ナノワイヤ (NW) は、バルクと異なるその特異な機械的・電氣的・工学的性質から注目を集めている。それらの性質から、電子デバイスやウェアラブルセンサー、ナノエレクトロニクスなどへの応用が期待されている。しかし、半導体 NW に関する研究と比較すると、金属 NW の作製法や、その制御について報告した例は少ない。金属 NW の作製法の中では、気相成長法が、高純度・高結晶性の NW を得るのに有利な作製法である。申請者は、イオンビームを利用した、気相からの新たな Au NW 低温作製法を見出した。本学位申請論文は、低エネルギーイオンを照射した Si 基板上での新規 Au NW 作製法について、その成長機構の解明および制御方法の確立を目的として行った基礎研究をまとめたものである。本作製法では、従来の気相成長法よりも低温で、自立型単結晶 Au NW を Si 基板上に作製できる。申請者は、本作製法における Au NW 成長条件および成長した Au NW の結晶性等について検討することから始め、それに続き、Au NW の成長および成長初期の Au 核生成機構について調べることで、成長モデルを構築し、Au NW の形成機構を提案した。また、イオンビームによるナノ構造体の制御という観点から、Au NW を含めた Au ナノ構造体へのイオン照射による物理スパッタリング現象についても検討した。

本論文は、金属 NW の作製法とその応用 (第 1 章)、低エネルギーイオンを照射した Si 基板上での Au NW 新規低温作製法 (第 2 章)、本作製法における Au NW の成長機構 (第 3 章)、Au NW 形成初期の核形成プロセス (第 4 章)、イオンビームを利用した Au NW の加工 (第 5 章)、総括 (第 6 章) から構成される。

第 1 章では、金属や半導体 NW の従来の作製法とその応用について述べた。また、Au-Si 系はそのデバイス等への応用の重要性からその界面反応が多く研究されてきたが、この系について知られる特異的な界面反応についても述べた。さらに、本研究で、Au ナノ粒子集合体の分析のために第 6 章で用いたイオンビーム分析法について記述している。

第 2 章では、申請者が新たに見出した、Au NW 作製法について記述した。本作製法では、低エネルギーイオンを照射した Si 基板上へ Au を真空蒸着することで、自立型単結晶 Au NW が基板

上に成長することがわかった。また、本 Au NW はイオンの照射／非照射境界領域のみに成長することを示した。さらに、イオン照射後の Si 基板表面構造を調べた結果、NW が成長している領域は基板の隆起が見られたことから、基板の凹凸構造が NW 成長に影響することが示唆された。

第 3 章では、第 2 章で述べた Au NW 成長における、その成長機構を検討した。まず、イオン照射時に基板をマスクすることで、Au NW の成長位置制御を試みた結果、マスクにより NW の長さや成長位置をよく制御できた。基板上に付着した Au 原子が、そのシンクとなる NW の成長端に向かって表面拡散することで Au NW が成長するモデルを構築した。また、このモデルで Au NW の長さの直径依存性をよく説明できることを示した。

第 4 章では、第 3 章で示した Au NW 成長の初期過程となる Au 結晶核生成について検討した。また、イオン照射後に Si 基板を一定時間大気に曝露することが Au NW 成長に必要であることを明らかにした。さらに、これまでの研究から、結晶 Si の非晶質化、非晶質 Si 表面の酸化、Au-Si 合金形成、非晶質 Si の再結晶化という 4 つのプロセスが Au 結晶核生成に必要であると結論し、NW の結晶核生成から成長までの Au NW 形成機構を提案した。

第 5 章では、Au NW および Au ナノ粒子 (Au NP) におけるスパッタリング現象について調べた結果を記述した。keV 程度のエネルギーの Ar イオンを Au NW および Au ナノ粒子に照射したときのスパッタリング収率を調べた結果、いずれの照射エネルギーでも、スパッタリング収率がバルクと比較して増大した。これは、イオンの斜入射や比表面積が大きくなるというナノ構造体に特有の効果である。さらに、イオン照射前後のナノ構造体 (Au NW および NP) の形態観察において、高エネルギーイオン照射後では、低エネルギーでは観察されない、ナノ粒子周辺への原子再付着や、NW の消失や分裂がみられたことから、Au クラスタ放出が起こることが示唆された。

第 6 章では、本研究を総括するとともに、本研究で得られた成果の展開として、Au NW の作製からその加工までのすべての行程を、ドライプロセスで行うための指針が示されている。

論文審査の結果の要旨

一次元金属ナノワイヤ (NW) は、その力学的・電気的特性から、複合材料の補強やナノエレクトロニクスにおける応用が期待される。特に、エレクトロニクスなどへの応用の観点から、アスペクト比の高い金属 NW が求められている。溶液法やテンプレートを用いた作製法など様々な生成方法が提案されているが、長さ数十 μm 程度の金属 NW の合成法は少ない。また、デバイスへの実装では、高純度の NW が要求されるため、全工程をウェットケミカル・フリーのドライプロセスで完結させるのが理想である。申請者は、低エネルギー Ar イオン照射した Si 単結晶基板に対して、比較的低温 (300 °C) で基板を加熱しながら Au を蒸着すると、イオン照射周縁部にアスペクト比の高い Au NW が成長することを見出した。この方法では、直径が 50–250 nm、アスペクト比が最大で 1000 程度の自立型 NW の作製が可能である。気相からの NW 成長では、Au-Si 系における Si NW 成長が、VLS (Vapor-Liquid-Solid) 成長としてよく知られているが、Au NW 成長の報告例はなく、申請者が見出した方法は、ドライプロセスによる全く新しい Au NW 作製法である。学位申請論文では、本研究の学術的背景および研究目的を明確に記述した上で、Au NW 成長

条件の検討および各種顕微法・分光法による Si 基板上 Au NW のキャラクタリゼーションの結果から、Au 結晶核生成と NW 成長機構を解明している。また、Au NW のイオンビーム加工に必要な物理スパッタリング収率のデータを得ている。さらに、本基礎研究成果をもとにした今後の展望も示されている。以上から、本学位申請論文は、極めて有用な学術的知見が示された価値の高い論文といえる。なお、本論文は、査読制度のある学術雑誌に掲載済みの以下の論文 2 編を基礎としており、いずれも申請者が筆頭著者である。

【学位論文の基礎となった論文】

- (1) Hitomi Mizutani, Koji Nishino, Katsumi Takahiro, “Site-selective low-temperature growth of Au nanowires on Si substrates irradiated with low-energy Ar ions”
Applied Surface Science **604** (2022) 154616 (1–5). [DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154616]
- (2) Hitomi Mizutani, Shunya Yamamoto, Katsumi Takahiro, “Mechanism of Au nanowire growth by Au evaporation on Si substrates irradiated with Ar ions”
Applied Surface Science **638** (2023) 158063 (1–9). [DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.158063]