

keV 級イオン励起反応場での ナノ・マイクロ材料創成

田中 俊一郎*

1. はじめに

イオンと物質の相互作用は加速エネルギーにより概ね決まる。イオン種にもよるが 1–10 eV では「付着」、keV 級では「スパッタリング」、MeV 級では「イオン注入」「照射損傷」という異なった現象が固体表面で起こる。MeV 級単一イオン飛程内での現象は関らの論文で述べるが、ここでは keV 級イオン照射励起反応場での構造体創成に関して最近の研究をまとめる。

イオン⁽¹⁾と金属の相互作用に関する研究は意外に古く 1942年に遡る。Guntherschulze と Tollmien⁽²⁾はカソード金属材料の開発を目的として、数百 V のガスイオン照射で表面に生成した円錐状構造物を光学的手法で検出している。その後円錐状構造体の生成機構に関して様々な論文が出された。スパッタリング率の低い不純物が残ったとする Stewart と Thompson の説⁽³⁾に基づき Seed 物質をあえて供給しながら成長させる研究の流れが Wehner⁽⁴⁾および Okuyama らのグループ⁽⁵⁾⁽⁶⁾で盛んに行われた。これはいわゆる Top-Down と Bottom-Up 成長が同時に起こると考えられ突起体の成長制御に有効な方法である。Okuyama らの研究は Tanemura らに引き継がれており、Si nanorod⁽⁷⁾や C nanofiber⁽⁸⁾の成長を報告している。

2. Ar イオン照射により生成した Cu ナノ・マイクロ突起体

田中らは 2002 年頃から Penning 型イオン源からの Ar イオン束を Cu 表面に照射することにより円錐状突起体を形成してきた。図 1 は加速電圧 5–9 kV で得られる直径 3 mm 程度の Ar イオン束であり、基本的には透過型電子顕微鏡 (TEM) 試料を得るためのイオン Milling 装置を転用している。Miwa と Tanaka は 2004 年、透過型電子顕微鏡用試料を保持する圧延積層した Cu の壁面に図 1 の Ar イオン照射を 5 kV で 600 秒行ったところ図 2 に示す突起体が生成した⁽⁹⁾。照射対象は高純度 Cu であり今まで唱えられてきた Seed が

ない状態で Bottom-up 成長したと考えられる。このような照射系は、もともと Xu と Tanaka が圧延積層体壁への電子線照射で断面形状を「転写」することを目的として創始したもので Pt 転写が典型例である⁽¹⁰⁾。また Jang と Tanaka は Ar イオン転写した Cu ナノ粒子にイオン照射して Cu₃N を得ている⁽¹¹⁾。電子線を Ar イオンに変えても転写ができる

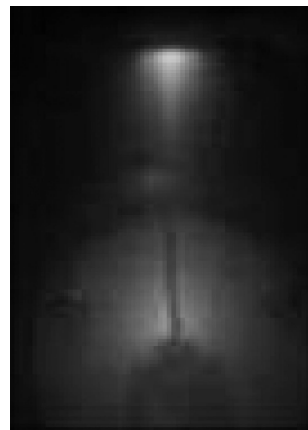


図 1 Penning 型イオン源から得られる直径約 3 mm の Ar イオン束。中間部分に試料を設置し照射する。

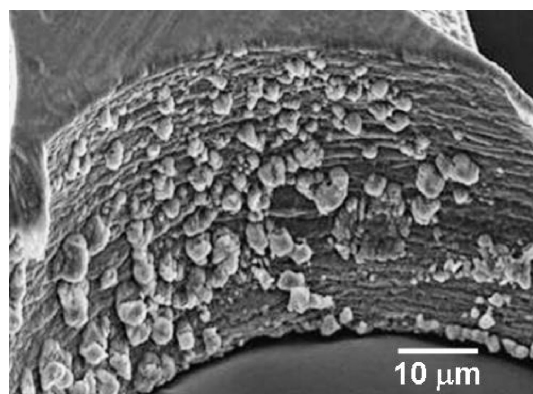


図 2 圧延積層した Cu 断面に Ar イオン照射を行ったときに成長した Cu 突起体⁽⁹⁾。

* 東北大学教授；多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
Nano/Micromaterial Grown in the Excited Reaction Field of keV Ion Irradiation; Shun-Ichiro Tanaka (Tohoku University, Sendai)
Keywords: excited reaction fields, Ar ion irradiation, bottom-up growth, microprotrusion, nanomaterials
2014年10月2日受理[doi:10.2320/materia.53.516]

だけでなく、突起体の生成まで誘起した。突起体は TEM-EDS 解析により純 Cu である。強加工した Cu 圧延板への照射でも同様の突起体が成長するが、焼鈍材では生成しにくい。また基板の加熱は必要なく照射条件によっては数十度の上昇はある。

3. Ar イオン照射により生成した Cu₂O ナノ・マイクロ突起体

Cu を酸化してから Ar イオン照射した場合には特異な現

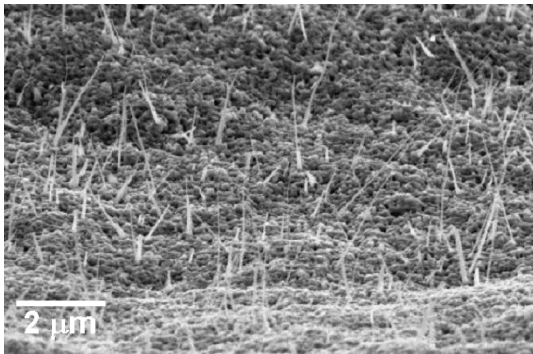


図3 圧延積層した Cu 板を 375°C 10 分酸化したときに形成される CuO ウィスカー⁽¹²⁾。

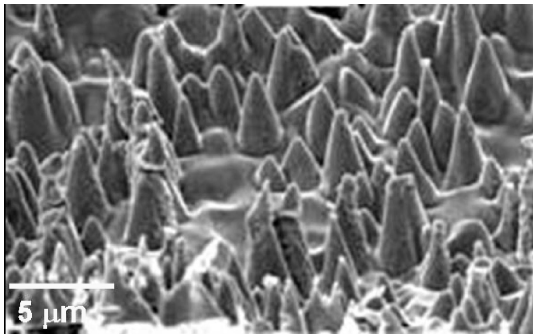


図4 Cu を酸化して得られた図3の CuO ウィスカーに Ar イオン 9 kV, 20 分照射したときに成長する Cu₂O 円錐状突起体⁽¹²⁾。

象が起こる。Cu-O 系状態図から 375°C 以上の加熱で CuO が生成するが図3のような針状のウィスカーである。Ar 照射をすると CuO を核として図4の円錐状突起が照射方向に伸びていく⁽¹²⁾。いわば CuO ウィスカーが Seed となって核生成・成長していく様式となり、酸化なしの図2より先鋭である。微小角入射 X 線回折により Cu₂O であることが判明しており成長方向は〈110〉である⁽¹³⁾。

Ar イオン照射の励起反応場で成長する構造体の特徴は⁽¹²⁾、図5、6から

- ① Ar イオン照射条件で突起体形状、高さ、直径、数密度などが自由に制御できる。
- ② 成長方向は Ar イオン源である。

4. Ar イオン照射による突起体成長機構

Ar イオン照射で創成される Cu₂O 突起体の成長様式を図4-6で精査した結果、成長機構を図7のように推定することができる。

更に他の金属への Ar イオン照射結果を総合すると次のような結論に至る。

- (1) 核生成——Seed が存在する場合：CuO ウィスカーな

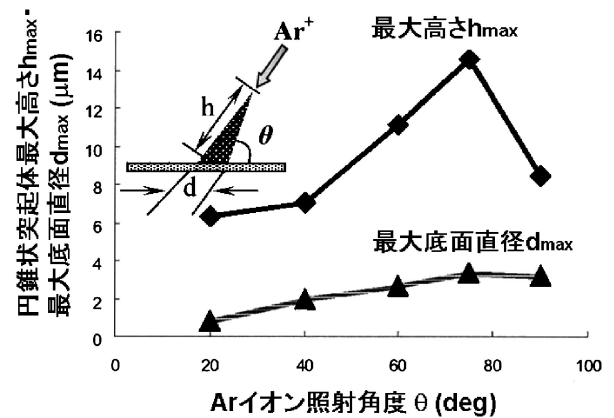


図5 Cu₂O 円錐状突起体の高さおよび底面直径の Ar イオン照射角度依存性⁽¹²⁾。Cu を酸化後、Ar イオンを 9 kV, 20 分照射。

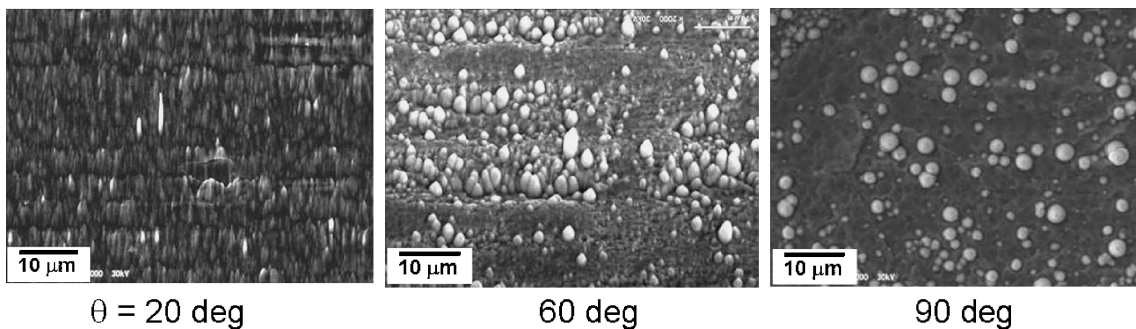


図6 Ar イオン照射を紙面上方 20, 60, 90 度から行ったときに成長する Cu₂O 円錐状突起体を基板に 90 度方向から観察した図⁽¹²⁾。Ar イオン源方向に成長する円錐状突起体が確認できる。

どが核生成点となる。Seedがない場合：圧延などで蓄積された歪の解放と直接関係することが筆者の応力テンソル変化実測で明らかになっている。

(2) 成長支配因子——keV級 Ar イオンでスパッタされた表面原子が表面拡散する過程が支配的と考えられる。主要金属のスパッタ効率を Yamamura の式⁽¹⁴⁾に従って計算した例を図8に示す。表面から原子が離脱するときの閾値エネルギーが大きく関係し、keV領域でのスパッタ率は $Zn > Ag > Pb > Au > Cu > Pd > Pt > \dots$ となる。表面拡散の活性化エネルギーは体拡散の活性化エネルギーの50%と考えられ、物性表⁽¹⁵⁾からスパッタ閾値と相関付けると図9のようになり、両者には直線関係が認められる。図中丸印は Ar イオン照射で何らかの突起体が成長した金属である。

(3) 雰囲気との反応——突起体が成長する間に残留ガス原子と反応する場合、化合物を形成する。Cu原子の場合酸素と結合して Cu_2O となる。

(4) イオン源への配向——突起先端での charge-up がイ

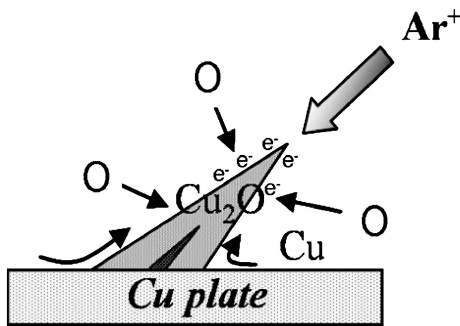


図7 Cu酸化後に Ar イオン照射したときの Cu_2O 突起体成長機構のモデル図⁽¹²⁾。

オン源と引き合うというモデルが説明しやすい。

5. おわりに

keV級のイオン照射による励起反応場を積極的に使ってナノ・マイクロ突起状構造体を創成する試みを主としてCu系での事例を紹介してきた。励起反応場で形成された突起状構造体は形状や非平衡相由来の様々な特異的物理・化学・光学的特性を示すことが期待され、それに基づく応用展開も拡大していくであろう。希少資源代替や新規デバイスへの適用可能性が見えたものもあり、産業界での活用を期待したい。今後の課題は、3次元形状の創りこみ、大面積化、大気中イ

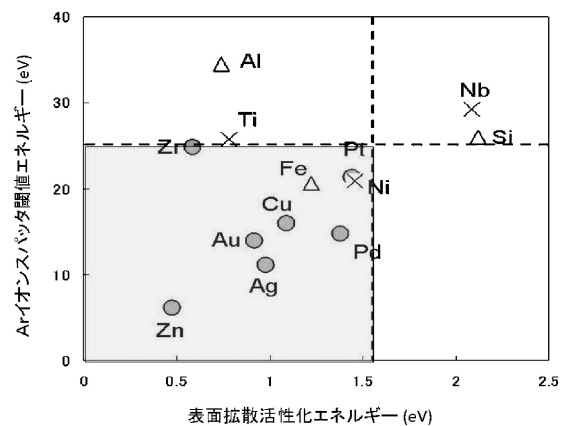


図9 Ar イオンが照射されたときのスパッタ閾値エネルギーと元素の表面拡散活性化エネルギーの相関。両者には直線関係が認められる。図中丸印は Ar イオン照射で突起構造体が成長した金属である。

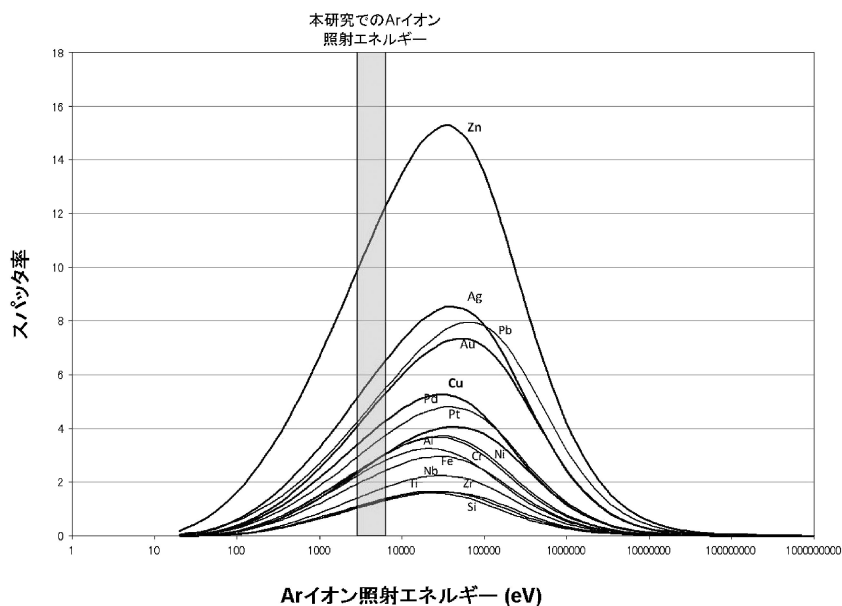


図8 Ar イオンが照射されたときの元素のスパッタ率。加速電圧がそのまま照射エネルギーとなると仮定したとき keV 級 Ar イオン照射領域を灰色で示してある。

