

Structural Control of Nanoparticles and Thin films by Laser Ablation

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-09-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/46604

This work is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0
International License.



博 士 論 文

レーザーアブレーションによる
微粒子および薄膜の生成とナノ構造制御

*Structural Control of Nanoparticles and Thin films
by Laser Ablation*

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

学籍番号 1323132001

氏名 大 曾 根 早 帆

主任指導教員名 瀬 戸 章 文

提出年月 2016 年 6 月

目 次

第 1 章 緒論	5
1-1 はじめに	5
1-2 本論文の目的と構成	7
第 2 章 既往の研究	8
2-1 はじめに	8
2-2 レーザーアブレーション法によるナノ粒子・薄膜の合成	8
2-2 0次元材料（複合ナノ粒子）	11
2-2-1 複合ナノ粒子の種類	11
2-2-2 複合ナノ粒子の合成法	14
2-3 1次元材料（ナノワイヤ）	21
2-3-1 Si ナノワイヤの合成法	21
2-3-2 成長メカニズム	27
2-3-3 転写法	29
2-4 2次元材料（薄膜）	32
2-4-1 グラフェンの合成法	33
第 3 章 表面を複合化した Si 量子ドットの生成	48
3-1 はじめに	48
3-2 実験経路および方法	49
3-3 実験結果	54
3-3-1 Si/Ag 系	54
3-3-2 Si/Zn 系	59
3-4 複合ナノ粒子生成メカニズムの解析	63

3-4-1 プルームの成長モデル：粒子発生のタイミング	63
3-4-1-1 Si/Ag 系	65
3-4-1-2 Si/Zn 系	66
3-4-2 界面の安定性	67
3-5 まとめ	70
第 4 章 Si ナノワイヤの生成と転写	71
4-1 はじめに	71
4-1 Si ナノワイヤの生成	72
4-1-1 実験経路および方法	72
4-1-2 実験結果	74
4-1-3 考察	79
4-2 ナノワイヤの転写	82
4-2-1 実験経路および方法 (Ag ナノワイヤ)	82
4-2-2 実験結果 (Ag ナノワイヤ)	85
4-2-3 Ag ナノワイヤ粒子積層膜の電気伝導性および光透過性	87
4-2-4 実験経路および方法 (ITO ナノ粒子)	88
4-2-5 実験結果 (ITO 粒子)	89
4-2-6 まとめ	92
第 5 章 グラフェン薄膜の生成	93
5-1 はじめに	93
5-2 実験経路と方法	96
5-3 実験結果	98
5-3-1 透過率およびシート抵抗	98
5-3-2 ラマンスペクトルとシート抵抗	99

5-3-3 TEM 観察	101
5-3-4 XPS を用いた表面化学分析	102
5-4 メカニズムの考察	103
5-5 まとめ	106
第 6 章 総論	107
文献目録	110
謝辞	122

第 1 章 緒論

1-1 はじめに

近年のナノテクノロジーの進歩とともに、種々のナノ構造を有する材料系が研究開発されている。これらナノ構造を有する材料（ナノ材料）は、0次元の量子ドット（点）、1次元の量子ワイヤ（線）および2次元の薄膜（面）に分類され、それぞれの次元での電子の閉じ込め効果、すなわち量子効果に起因して、種々の新規物性が発現することから次世代の新規機能性材料として多くの研究がなされている。0次元ナノ材料である量子ドットは、量子サイズ効果に起因する特異な光学特性から、太陽電池やディスプレイなどの応用が検討されている。特に表面を異物質でコーティングしたコアシェル構造の半導体量子ドットは、二つの材料の界面における電子的な相互作用などにより、新たな物性の発現が期待されている。1次元ナノ材料であるナノワイヤは、高いアスペクト比を有するナノ材料であり、カーボンナノチューブや金属ナノワイヤなどに代表されるように、構造材料や電子デバイスとしての応用が考えられている。さらに、2次元ナノ材料である電子層薄膜としては、グラフェンや原子膜物質が注目されている。これらは、高い透明性と高い電気伝導性に加えて機械的強度を有することから、次世代の透明導電膜として応用が期待されている。

これらの物質はいずれも共通して、電子をナノオーダーの領域に閉じ込めることで特異な物性を発現しているが、電子の空間的自由度の次元が0次元のドット（3次元方向の閉じ込め）、1次元のワイヤ（2次元方向の閉じ込め）、2次元の薄膜（1次元方向の閉じ込め）というように、ナノ構造の制御が機能発現に寄与していることがわかる。本研究では、以上のようなナノ材料の合成プロセスとして、レーザーアブレーション法に着目した。レーザーアブレーション法とは、Figure 1 に示すように、固体ターゲットに高エネルギーのパルスレーザー光を照射させ、固体表面より蒸発、脱離した原子やクラス

ターが核生成を生じて薄膜あるいはナノ粒子を形成する手法である。他の薄膜形成手法である気相化学析出（Chemical Vapor Deposition: CVD）やスパッタリングなどと同様、これまでに金属、半導体、セラミックスなど、様々なナノ粒子や薄膜の生成が報告されてきた（詳細は第 2 章にまとめた）。しかし、レーザーアブレーションでは、高温蒸気の急冷により、核生成を経てナノ粒子を生成するため、一般的にはナノ構造の形成過程を制御することは困難であり、サイズ、結晶性や形態の制御が課題となっている。そこで、本研究では、Figure 2 に示すように、固体ターゲットの形状や構造、あるいは雰囲気ガスを制御することで、0 次元、1 次元および 2 次元の次元の異なるナノ材料の合成を試みた。具体的な研究対象としては、コアシェル構造のシリコン量子ドット（0 次元）、シリコンナノワイヤ（1 次元）、グラフェン（2 次元）とした。

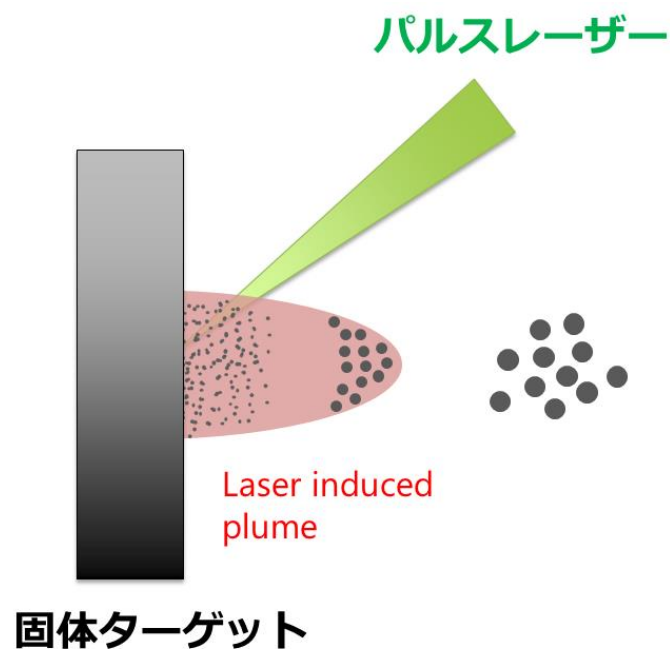


Figure 1 Schematic of laser ablation.

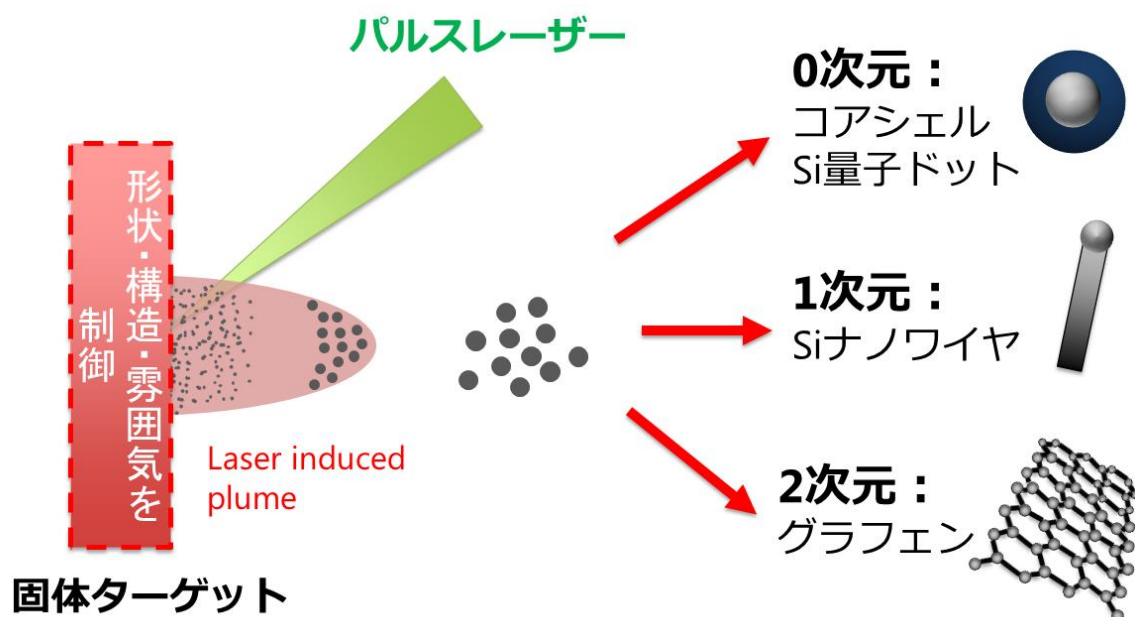


Figure 2 Schematic of laser ablation and its applications.

1-2 本論文の目的と構成

本論文の目的は、固体ターゲットの形状や構造、あるいは雰囲気ガスを制御した新規レーザーアブレーション法を開発し、0次元、1次元、2次元のナノ材料を合成すること、さらに得られたナノ材料の構造解析および生成プロセスを明らかにすることである。本論文の構成は以下の通りである。

第1章 本論文の目的と概要

第2章 ナノ粒子および薄膜形成に関する既往の研究

第3章 0次元：表面を複合化した Si 量子ドットの生成

第4章 1次元：Si ナノワイヤの生成と転写

第5章 2次元：グラフェン薄膜の生成

第6章 第2章から第5章の結果を踏まえた総論

第 2 章 既往の研究

2-1 はじめに

第 1 章で述べたように、本研究ではレーザーアブレーション法における粒子や薄膜の生成過程を制御することで、次元の異なるナノ構造物質を得ることを目的としている。本章ではまず、レーザーアブレーション法によるナノ粒子・薄膜の形成過程について述べ、その後、各次元のナノ構造物質ごとにその種類や合成方法に関する既往の研究をまとめた。

2-2 レーザーアブレーション法によるナノ粒子・薄膜の合成

レーザーアブレーション法とは、Figure 1 に示したとおり、固体ターゲットに高エネルギーのパルスレーザーを照射し、蒸発した物質の再凝縮により、ナノ粒子や薄膜を形成する方法である。高エネルギーのレーザー光を固体ターゲットが吸収することによって、Figure 3 のように [1]、表面が数千度以上に瞬間的に加熱され、表面層の熔融を経て、表面層の原子あるいは原子層が脱離する。これらの高エネルギー状態の原子と雰囲気ガスが衝突することで、相互作用による電離やレーザー光の再吸収によってプラズマが形成され発光する。このプラズマ領域はレーザー励起プルームと呼ばれ、粒子生成は、表面より蒸発した高速・高温の原子が雰囲気ガスとの衝突によって急激に冷却されてプルームの終端部分に生じる衝撃波で主に生じると考えられている [2]。これらのレーザーアブレーションによるナノ粒子・薄膜生成の一連の過程を Figure 4 に示す。レーザーアブレーション法の特徴は、(1) 基本的にターゲットの組成とほぼ同一の組成のナノ粒子・薄膜が得られる、(2) メガワットからギガワットクラスのエネルギーを局所的に照射できるため高融点材料のナノ粒子・薄膜生成が可能であり、材料選択性の自由度が高い、(3) 数千度の高温プラズマから雰囲気温度までの急冷過程を経ることで、非平衡過程が達成されるため、様々な形態のナノ粒子が連続的に得られる、(4)

レーザー強度、雰囲気ガス、系の圧力などの種々のパラメータの調整によりナノ粒子・薄膜の生成過程を制御できること、そして(5) 気相中で合成するため、合成プロセスがシンプルになり不純物の混入を低減できることが挙げられる。そのため、不純物の混入や欠陥の発生でその特性が大きく影響される半導体・電子材料や加熱蒸発が困難な高融点金属などのナノ粒子の合成に対し、るつぼを用いる通常加熱蒸発法と比較して有利であると考えられる。

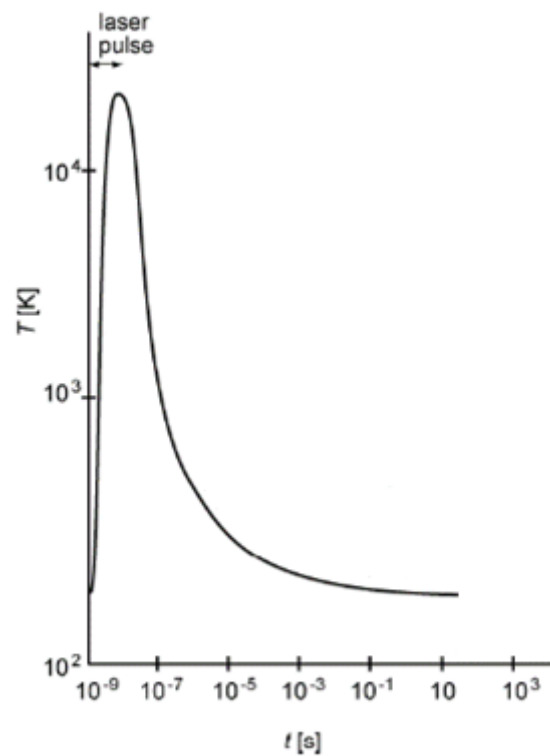
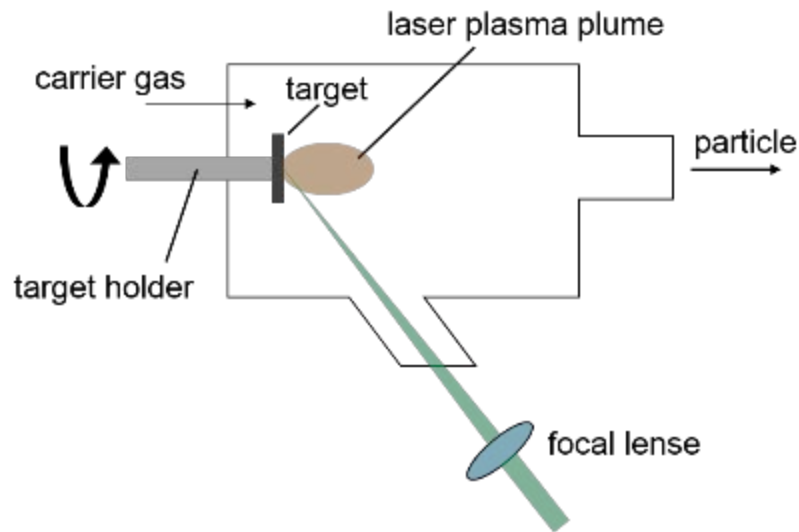


Figure 3. Temperature increases at the laser-irradiated target surface.

(a)



(b)

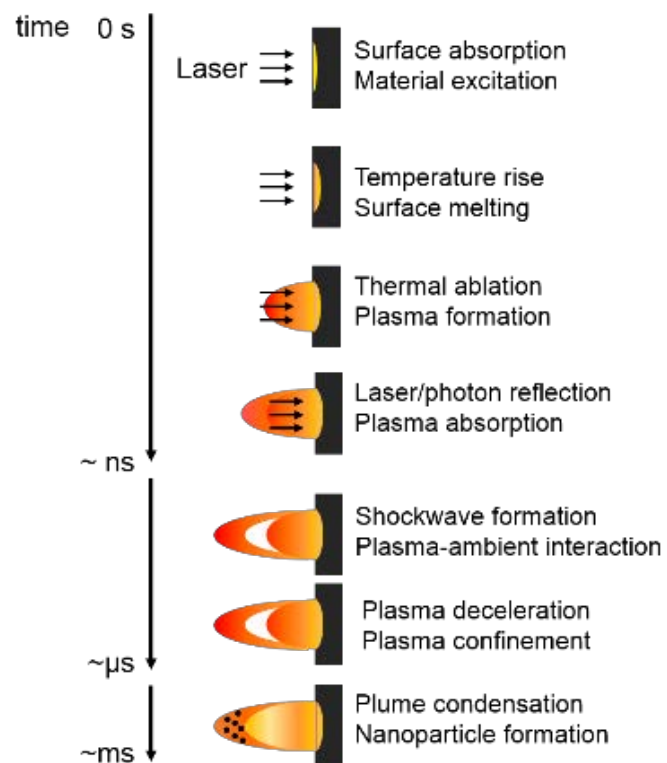


Figure 4. Schematic diagram of (a) laser ablation and (b) processes involved in ns laser ablation with an approximate timeline of their occurrence.

2-2 0次元材料（複合ナノ粒子）

ナノ粒子は体積に対する表面積が大きく、表面エネルギーが増大するため、物理的、化学的に不安定である。例えば、粒子同士がブラウン運動によって凝集（ブラウン凝集）すると、界面において化学結合が形成したり容易に融合、粗大化し、ナノ粒子本来の機能が損なわれる。また、空気中においては、ナノ粒子表面が容易に酸化し、絶縁性の被膜を形成することが問題となる。このような課題を解決する手段の一つとして、多成分粒子（複合ナノ粒子）が注目されている。これは、ナノ粒子の複合化により、ナノ粒子の有する種々の特性を保持あるいは増幅して、安定な機能構造体として活用するものである。

2-2-1 複合ナノ粒子の種類

代表的な複合ナノ粒子としては Figure 5 に示すような(1) コアシェルナノ粒子、(2) 合金ナノ粒子、(3) パッチ構造ナノ粒子があげられる。これらの粒子は、その特殊な構造・組成に起因した特異な機能を示すことが知られている。それぞれの構造の粒子について説明する。

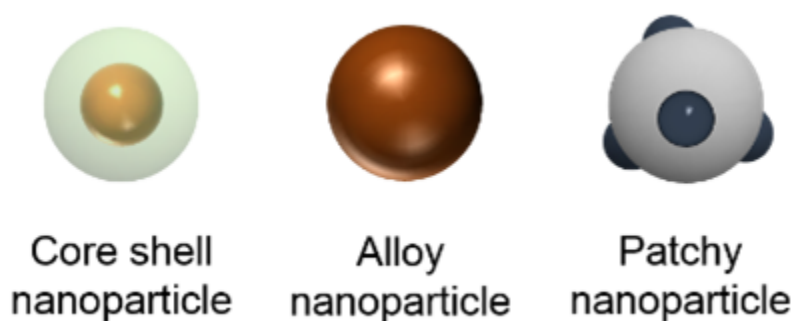


Figure 5. Structures of composite nanoparticles.

(1) コアシェル構造粒子

ナノ粒子表面が異なる物質で被覆されたコアシェル型のナノ粒子は、コアとなる粒子の機能の保護や孤立性の確保、さらには界面における電子相互作用などによって、新たな機能発現や機能増幅が期待できる。そのため、半導体物質や磁性材料などの様々な物質の組み合わせによるコアシェルナノ粒子合成が報告されている。例えば、半導体蛍光材料として用いられる CdSe ナノ粒子の表面を ZnS で被覆したコアシェル型ナノ粒子は、コア粒子表面のエネルギー状態の安定化により、発光効率の向上が見られることが報告されている [3]。ナノ粒子の表面の反応性が高いことを利用して、反応性ガス（酸素や水素など）による表面修飾による粒子表面の安定化も行われている。一般的にコアシェルナノ粒子のコアは一つのものであるが、複数の成分が分散した構造の粒子（マルチコアシェルナノ粒子）や一層のシェルではなく、二層もしくは三層の複数層のシェルでコーティングされたコアシェルナノ粒子の合成も可能であることが報告されている [4] [5]。

(2)合金ナノ粒子

ナノサイズの合金である合金ナノ粒子は、金属組成に応じて多様な構造を示し、Figure 6 に示すような(1) 金属が液体のように互いにランダムに溶け合った不規則な構造の固溶体型合金や(2) 2 つ以上の金属が一定の元素比で形成する規則的な合金構造をもつ金属間化合物などに分類される。固溶体合金の例としては、AgCu や AuPd などが挙げられ、金属間化合物の例としては Pt₃Ti や PtFe が挙げられる。これらの合金ナノ粒子はバルクの単純金属とは全く異なる特異な性質を示すことが知られている。バルク状態では相分離する金属元素を、原子レベルで固溶化（元素間融合）させた物質の合成には、レーザーアブレーション法や熱プラズマ法のような非平衡プロセスが積極的に利用されている。

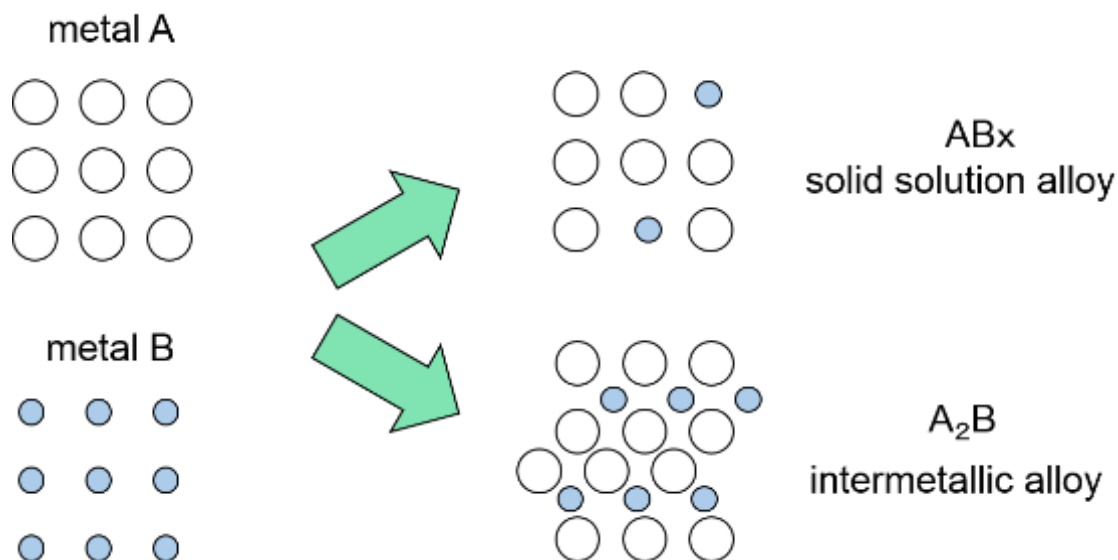


Figure 6. Schematic of solid solution alloy and intermetallic alloy.

(3) パッチ構造粒子

パッチ構造粒子は局所的に被覆された粒子であり、その機能に異方性を持たせることができる。パッチ構造ナノ粒子は粒子表面に物性の異なる領域 (patch) を部分的に有するため、等方的に粒子が被覆されたコアシェル構造粒子とは異なる機能を発現することが期待される。パッチ構造粒子はその被覆状態によって様々な呼び方がある。例えば、最も単純な構造のパッチ粒子は Figure 7 に示すような半球状のパッチを有する粒子であり、ヤヌス (Janus) 粒子と呼ばれる [6]。また、粒子同士がダンベル状 (雪だるま状) に接合したナノダンベル粒子もパッチ構造粒子の一つであり、金属/酸化物や金属/半導体などの様々な組み合わせの粒子が合成されている [7]。

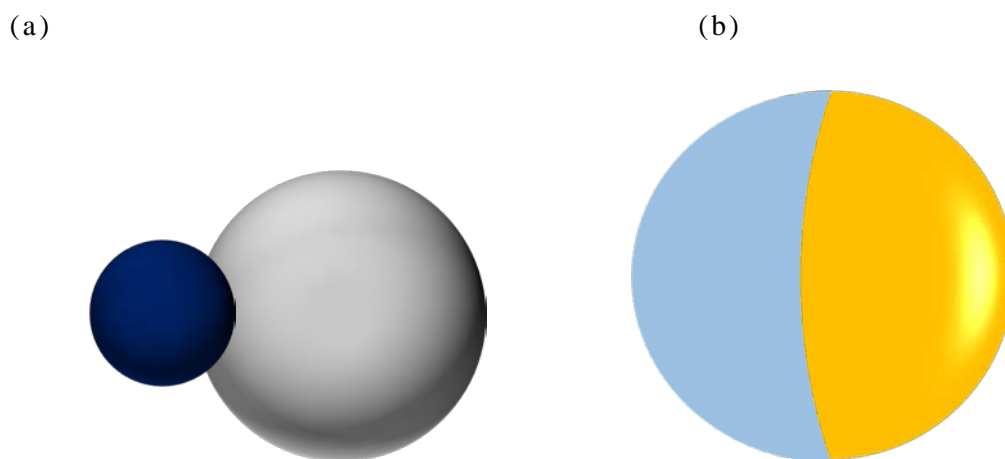


Figure 7. Schematic of (a) Janus nanoparticle and (b) nanodumbbell particle.

2-2-2 複合ナノ粒子の合成法

一般的に、ナノ粒子の合成法としては、物理的方法を利用した固体の粉砕を中心とするブレイクダウン法と原子・分子レベルから粒子を成長させてナノ粒子を合成するビルドアップ法の2つに大別される。複合ナノ粒子の合成には、原子・分子レベルの原料の化学反応、あるいは析出現象を用いて粒子を成長させるため、粒子の生成過程はビルドアップ法が多く用いられている。本節では、複合ナノ粒子の生成が可能なビルドアップ法である液相法および気相法について述べる。ここでは、特にコアシェルナノ粒子の種々の合成法について紹介する。

(1) 液相法による複合ナノ粒子の合成

液相法は、溶液中に存在するイオンや分子を固体として析出させる方法で、溶媒に対して過飽和状態を作り出し、核生成、成長、安定化によりナノ粒子が析出する。この方法の特徴は、(1) ほぼ球形の粒子が得られ、粒子径の制御が広範囲で可能であること、(2) 界面活性剤を混ぜることで凝集状態の制御が容易であること、(3) 多量のナノ粒子を製造できるためコストが安いこ

となどが挙げられる。過飽和状態をつくるのに化学的方法を利用する逆ミセル法、アルコキシド法、ソルボサーマル法、ゾルゲル法、あるいは、物理的方法を利用する噴霧法、冷凍凍結法、エマルジョン法などが挙げられる。特に、液相化学合成法これまで様々な方法が報告されているが、いずれの場合も(1)核生成、(2)成長、(3)停止の過程を経る。これは、コアシェルナノ粒子の合成においても同様であり、コアとなる粒子を溶液内で前述の手順で生成後、別の溶液を添加することで、コア粒子表面へのシェルの成長を行う必要がある(Figure 8)。すなわち、プロセスとしては2ステップを必要とすることが多い [8]。

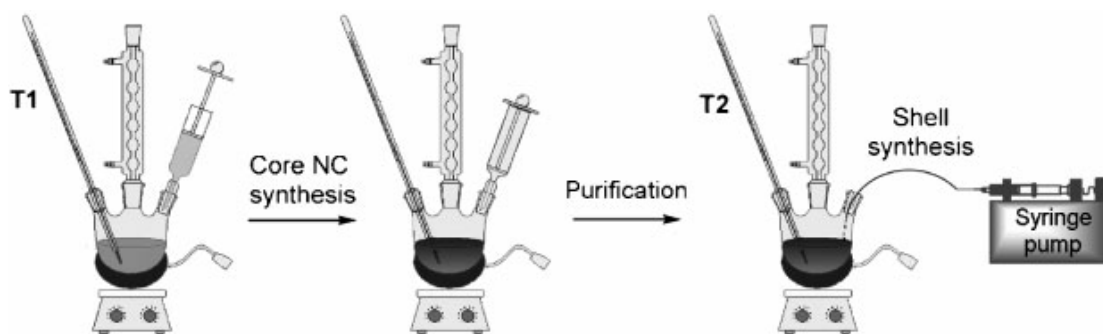


Figure 8. Schematic of two-step synthesis of core shell nanoparticle synthesis.

(reprinted from ref [8])

(2) 気相法による複合ナノ粒子の合成

気相法によるナノ粒子の生成・成長過程は、(1) 原料ガスの高温化学反応もしくは物理的冷却による過飽和蒸気の形成、(2) 均一核生成による核粒子の生成、(3) 凝縮・凝集による粒子の成長過程を経て、ナノ粒子が合成される。Figure 9 に気相法によるナノ粒子の生成過程を示す。

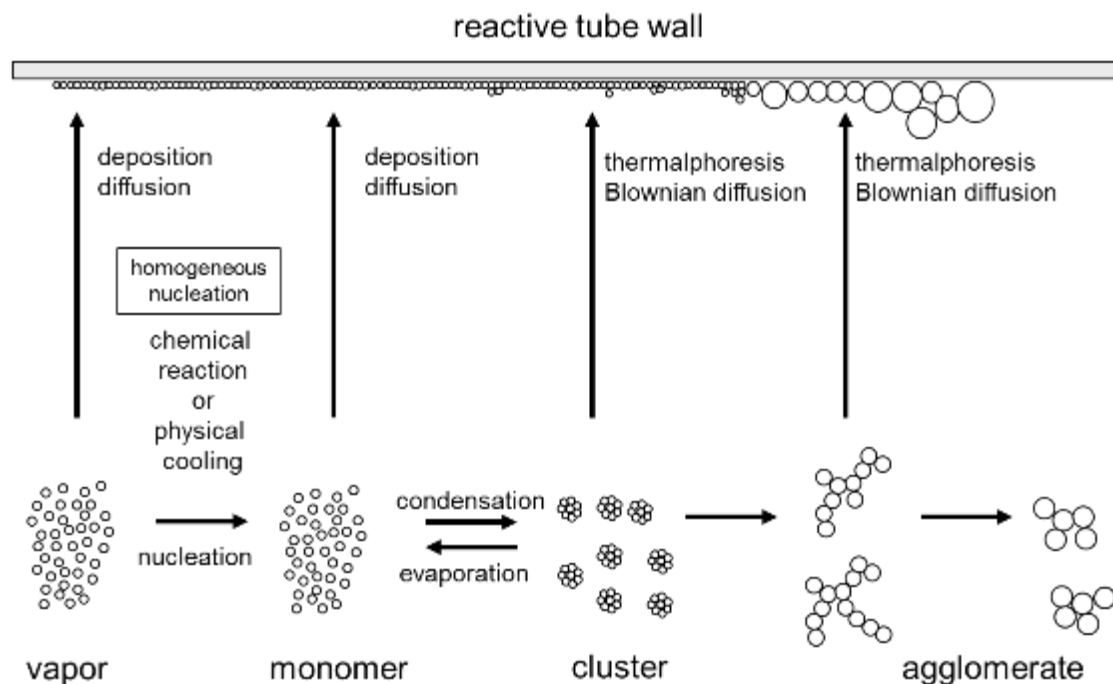


Figure 9. Schematic diagram of nanoparticle formation process by nucleation and growth.

気相法の一つであるエアロゾル合成プロセスは、高い過飽和蒸気の急激な冷却によって粒子を生成するため、(1) 高純度のナノ粒子を合成可能であること、(2) 10 nm 以下のナノ粒子の生成が容易であることなどの特徴がある。そのため、半導体ナノ粒子のように純度と粒子サイズの微細化が必要とされるナノ材料の合成プロセスとして適している。しかしながら、気相中でのナノ粒子形成は気体の密度・粘度が低いために、ガス分子のランダムな衝突（ブラウン拡散）による粒子同士の凝集が起こり、粒子成長が無視できず、ブラウン拡散や熱泳動によって粒子の反応壁面への沈着が生じるためハンドリング性には課題がある。そのため、コアとなる粒子の耐候性を向上させ、コアの粒子同士の孤立性を確保できるコアシェルナノ粒子の気相合成は、ナノ粒子のハンドリング性の向上のためにも重要である。

エアロゾル合成プロセスによるナノ粒子の合成は、気相化学反応を伴うか

どうかで化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition) および物理蒸着法 (PVD: Physical Vapor Deposition) に分類される。CVD 法では、電気炉加熱、化学炎を用いることで高温化学反応下で過飽和状態が達成され、核生成過程を経てナノ粒子が生成する。一方、PVD 法では固体原料を加熱蒸発させ、その蒸気の急冷によりナノ粒子を合成する。この熱源としては、プラズマ加熱、電子ビーム加熱や後述するレーザーなどが用いられる。

様々な手法による複合ナノ粒子の合成例が報告されているが、近年、ワンステップでの複合ナノ粒子合成法が着目されている [9] [10]。このプロセスは、原料 (プリカーサ) の混合物を反応や急冷により過飽和状態とし、これらの多成分・同時核生成によって複合ナノ粒子が生成されるものであり、複雑な逐次操作を経ることなく、ナノオーダーでの混合相を有する様々な形態のナノ粒子の合成を行うものである。前述したレーザーアブレーション法もワンステッププロセスの一つである。

Jo と Wen は、近接した二種の固体ターゲットにそれぞれ別のレーザーを同期させて照射することで、コアシェルナノ粒子の合成が可能であることを報告している [11]。Ceylan らは、蒸発凝縮法により発生させた Ni ナノ粒子を、レーザーアブレーションにより発生させた CoO プルーム内に導入することで、Ni ナノ粒子表面が CoO で被覆された Ni/CoO コアシェルナノ粒子が合成できることを報告している [12]。

Seto らは、Co、Pt、SiO₂ (元素比 57:20:23) を混合した 3 成分ターゲットのレーザー照射によって、CoPt 合金に SiO₂ をコーティングしたコアシェルナノ粒子を合成した。Figure 10 は得られた粒子の TEM 像である [13]。CoPt 合金コアの周囲に SiO₂ と見られるコントラストの低いシェルが形成されていることがわかる。このシェルの厚さは、ターゲット中の SiO₂ の組成比により制御することができるため、非磁性体 (SiO₂) の被覆により CoPt 磁性粒子間の距離を調整することができる。本手法で生成した複合ナノ粒子を積層

した構造体では、コア粒子の孤立性の向上だけでなく、コア間の距離を調整することにより、コア同士の相互作用の制御が期待できる。

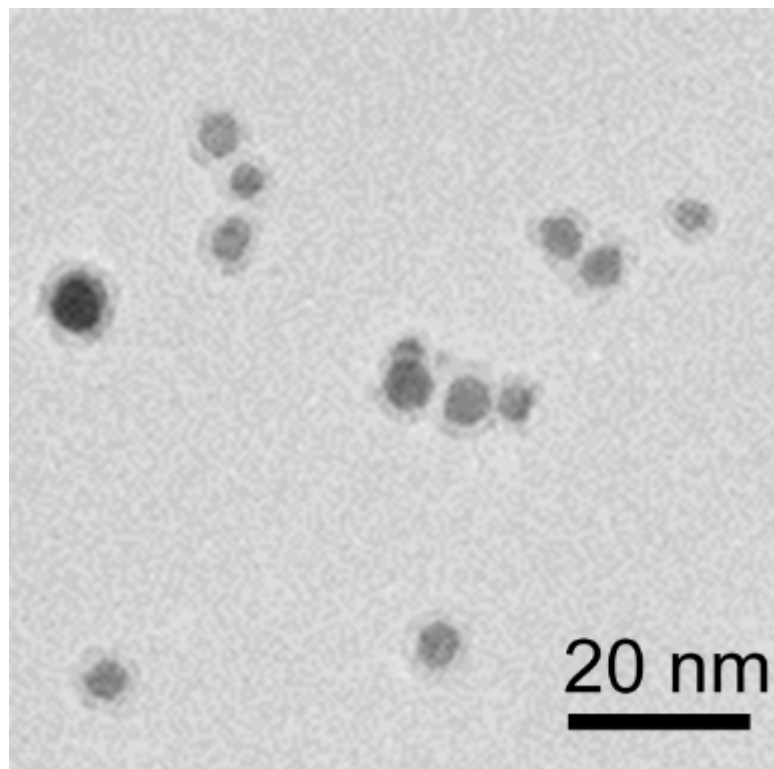


Figure 10. TEM image of CoPt/SiO₂ core shell nanoparticles produced by laser ablation of composite target (target composition Co:Pt:SiO₂ = 57:20:23).

(reprinted from ref. [13])

光機能を有する II-VI 族や III-V 族の化合物半導体ナノ粒子の合成においてもレーザーアブレーションを用いることは可能である。しかしながら、融点の低い成分を対象とした複合ナノ粒子の合成では、ターゲット組成と得られるナノ粒子の組成が異なる、組成ずれの問題が生じることもある。例えば、化合物半導体である ZnTe ナノ粒子の合成において、比較的蒸気圧が高い Zn の組成比が多く含有するターゲットを用いると、アニーリングの温度が高いほど結晶性が向上し、Figure 11 に示すように、206, 411, 618, と 822 cm⁻¹ に

それぞれ LO フォノンモードのピークが見られ ZnTe ナノ粒子の生成が確認できる。一方、Te が多く含有するターゲットを用いると、アニーリングを行っても ZnTe の生成や結晶性の向上は認められなかったと報告されている [14]。レーザーアブレーション法により合成したシリコンナノ粒子の表面酸化によるシェル構造の形成は、光機能ナノ粒子への応用においても有効である。例えば、量子ドットとして蛍光特性を有するシリコンナノ粒子の表面を酸化することによって、可視光透過性を有する SiO_2 薄膜でコーティングすることができるため、コアとなる Si の孤立性が確保され、量子機能の発現（サイズ制御によるバンドギャップ制御）に有効であることが明らかになっている [15]。

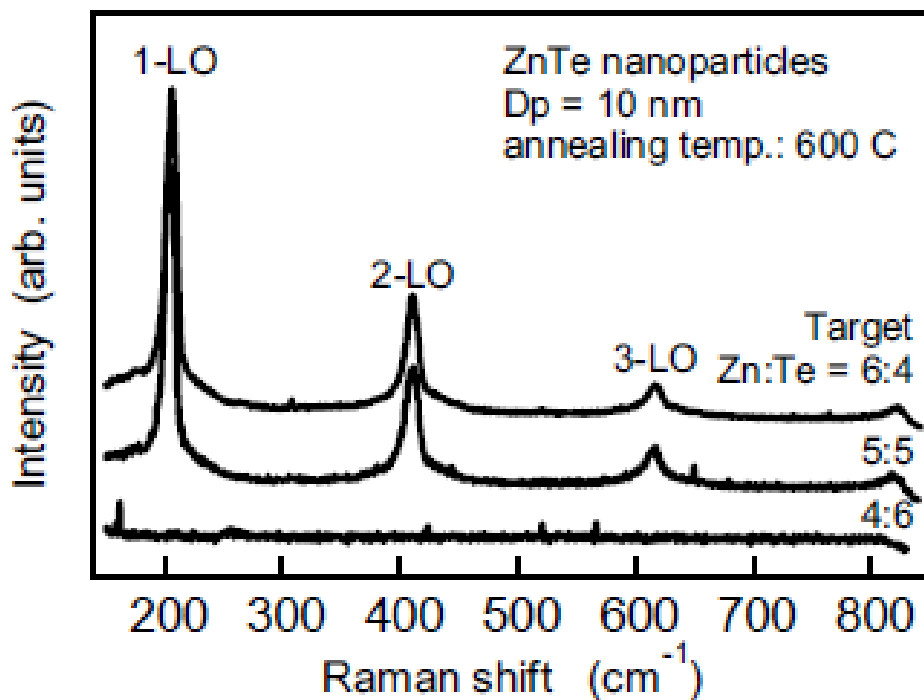


Figure 11. Target composition dependence of Raman scattering spectra of the ZnTe nanoparticles. (reprinted from ref. [14])

本研究では、第 3 章で述べるように、Si ナノ粒子表面へ透明導電膜をコーティングした、コアシェルナノ粒子の合成を試みる。しかし、一般的に、シリコンのような軽元素をコアとしたコアシェルナノ粒子の合成は困難であることが知られている。

また、レーザーアブレーション法を用いた Si ナノ粒子の表面状態の制御法として、反応性ガス中でのアブレーションによる Si ナノ粒子のコアシェル化が試みられている。Umezu らは、水素ガスもしくは窒素ガス中で Si ターゲットをアブレーションすることで、表面が水素または窒素で修飾された Si ナノ粒子を合成できることを報告している [16] [17]。このプロセスはワンステップであるものの、雰囲気ガスの制御のみの受動的な複合粒子生成プロセスであり、シェルの材料選択性は非常に低い。このように、Si ナノ粒子のコアシェル化に関しては、Si よりも軽元素の物質による表面修飾に限られているのが現状である。Si よりも重い元素（原子番号の大きな元素）の物質で、Si ナノ粒子のコーティングを行うためには、Si ナノ粒子を発生させた後に、異主成分の蒸気をその表面に凝縮させることで、Si をコアとする複合ナノ粒子が合成できるのではないかと考えた。そこで、第 3 章ではレーザーアブレーション法により発生した Si ナノ粒子と、蒸発凝縮法により発生させた Zn あるいは Ag 蒸気と混合することで、複合ナノ粒子の合成を試みる。なお、本研究では、シェルの対象物質として ZnO と Ag を選択した。酸化物半導体である酸化亜鉛 (ZnO) は、バンドギャップが 3.4 eV と可視光に対して透明で、酸素空孔などの欠陥により電子を生成しやすいため n 型半導体になりやすく、太陽電池やディスプレイの透明電極として応用が期待されている。Si と ZnO のナノ複合構造体に関する研究は、ZnO 薄膜中に Si の量子ドットを埋め込んだ構造体やナノワイヤに関しては、Si/ZnO コアシェルナノワイヤの合成例が報告されている [18] [19]。これらのコアシェルナノワイヤを用いた太陽電池や LED の研究が進んでいる [20] [21]。そのため、Si と ZnO

はコアシェル構造体を形成することが可能であると考えた。

2-3 1次元材料（ナノワイヤ）

1次元材料であるナノワイヤは、ナノメートルオーダーの直径と高いアスペクト比を有し、一方向にのみ電子が移動できる。そのため、電子ごとに制御ができる単一電子輸送をはじめ、高効率な電氣的ネットワークが期待できるため、太陽電池や半導体、バイオセンサへの応用が検討されている。また、気相中で得られたナノワイヤはフィルタ捕集と加圧転写により2次元材料である透明導電膜などのフィルムとして応用可能である。

2-3-1 Siナノワイヤの合成法

Siナノワイヤの合成方法としては、原料蒸気からナノワイヤを成長させる「ボトムアップ法」と、薄膜をリソグラフィーを用いて繊維状にエッチングしてワイヤを形成する「トップダウン法」がある。ボトムアップ法はトップダウン法に比べて合成時のナノワイヤへの損傷が少なく、工程数も小さいことから低コストで製造できる利点がある一方で、大面積化が課題となっている。また、ボトムアップ法には Chemical Vapor Deposition (CVD)法など、基板上でナノワイヤを成長させる方法と、Laser Ablation 法のように気相中で成長させる方法がある。

(a) トップダウン法：メタルアシスト化学エッチング

メタルアシスト化学エッチングとは、シリコン基板上に Ag などの金属を堆積させ、それを触媒としてシリコンを選択的にエッチングする方法である。この手法を用いると、金属粒子径はナノワイヤの直径と等しくなり、また、基板と同じ組成のナノワイヤが得られることが知られている。通常、50℃の HF/Fe(NO₃)₃ 溶液中での Si 基板のエッチングプロセスは非常に遅いが、Peng

らは Si 基板上を Ag ナノ粒子で覆うことによって、それが触媒となり室温の HF/Fe(NO₃)₃ 溶液中でも早いエッチングが可能になっただけでなく、高品質な Si ナノワイヤ配列が形成できたと報告している [22]。また、Zhao らは、マグネトロンスパッタリングにより Ag 触媒を Si 基板に堆積させ、電気化学エッチングプロセスを経て Si ナノワイヤを形成する手法を報告している [23]。また、Ag 触媒層の厚みについて検討しており、Figure 12 に示すように、40 nm 以上の場合に Si 基板の上で整列した一様な Si ナノワイヤが生成した。Peng ら、Zhao らいずれも同様に、形成した Si ナノワイヤ配列の形態は、エッチングプロセス中の Ag 触媒の微細構造に依存していると結論付けている。

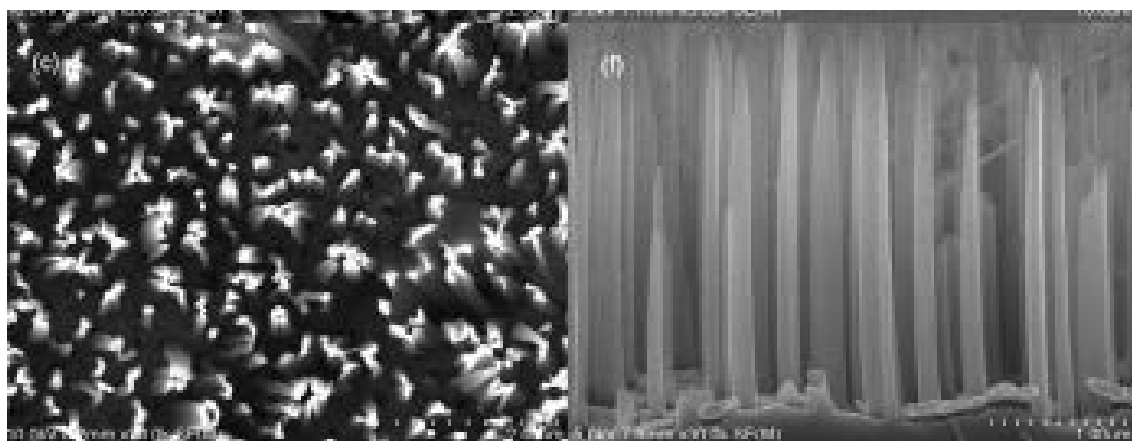


Figure 12. (Left) surface and (Right) cross-sectional SEM image of synthesized SiNWs by chemical etching process (catalyst thickness: 40 nm).

別の種類のエッチング法として、Huang らによって報告されている反応性イオンエッチング法と呼ばれる方法がある [24]。Si 基板に単層のポリスチレン (PS) 粒子を堆積させ、反応性イオンエッチングにより PS 粒子サイズを小さくしていく。次に、熱蒸発法により Ag フィルムを Si 基板上に堆積さ

せ、脱イオン水、HF、 H_2O_2 の混合溶液中でエッチングすると、Agの堆積が阻止されているPS粒子直下のSi基板が残存し、Siナノワイヤを形成する。最後にPS粒子とAgフィルムを除去するためのクリーニングプロセスを行う。Huangらは、エッチング時間がSiナノワイヤの長さに、触媒のサイズがSiナノワイヤの直径に影響を与えることを明らかにしている。以上のようなエッチング手法では、大面積化が容易である利点がある一方で、エッチングプロセスの後にシリコンウエハのクリーニングが必要となることからプロセスの複雑化や不純物の混入が課題である。

(b) ボトムアップ法：Chemical Vapor Deposition (CVD) 法

Siナノワイヤの合成法として最もよく用いられる手法は、大量製造が可能なCVD法である。CVD法には、基板や原料ガスの違いや実験条件により、大気圧CVD法、プラズマ増強CVD法、金属有機CVD法、熱線CVD法に分けられる [25]。一般的には、シリコンウエハが基板としてよく用いられ、シラン (SiH_4)、四塩化ケイ素 (SiCl_4)、シリコンダイオード (SiI_2) などの触媒を含む原料ガスが用いられる。Chengらは、シリコンウエハの代わりにFTOあるいはガラスを基板として用い、インジウムのフィルムを基板に加圧により接着させ触媒とした [26]。そこに SiH_4 を空気で希釈して原料として導入した。その結果、Figure 13のSEM写真に示すような直径数nm、長さ数 μm のSiナノワイヤが合成された。また、赤色の丸で囲った箇所には、ナノワイヤの先端のインジウム金属触媒が確認できる。

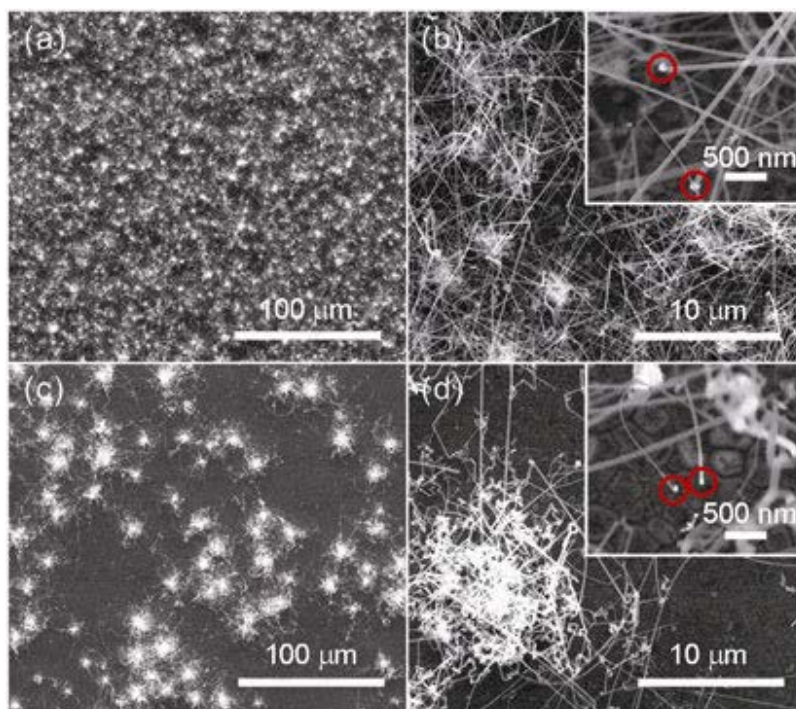


Figure 13. SEM images of the synthesized SiNW by CVD method.

(a) and (b) using FTO as substrate, (c) and (d) using glass as substrate.

近年、プラズマと既存の CVD 法を組み合わせた、プラズマ増強 CVD 法 (PECVD) が報告された。Hofmann らは、Si ナノワイヤを成長させるために水素プラズマを用いた [27]。この手法を用いると、既存の CVD 法よりも高い収率で Si ナノワイヤを得ることができる一方で、プラズマを用いると、高価になる上、実験経路も複雑化する。

(c) ボトムアップ法：レーザーアブレーション

レーザーアブレーション法は、様々な触媒粒子が使えることや、基板の有無、合成条件などを変えられることから、広く使われている Si ナノワイヤの合成法の一つである。この合成プロセスの長所は、化学的にシンプルかつクリーンであることによる高い収率や合成パラメータの制御のしやすさである。

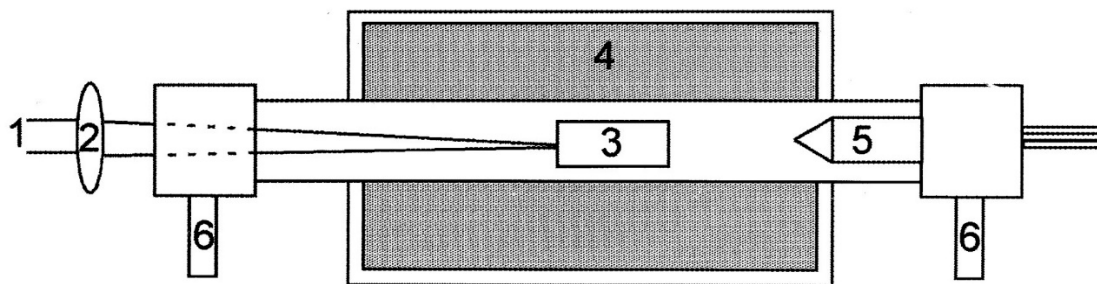


Figure 14. Schematic of the nanowire growth apparatus by laser ablation method.

Moreles らは、Figure 14 に示すような典型的なレーザーアブレーションの実験装置を用いて Si ナノワイヤを合成した [28]。図中(1)で示すレーザー源から照射されたパルスレーザーはレンズ(2)によってフォーカスされ、石英ガラス管に設置された触媒粒子とシリコンから成るターゲット(3)をアブレーションして Si 蒸気を発生させる。反応温度は電気炉(4)で制御し、Ar などのキャリアガスを(6)の左側から流量計で流量制御しながら導入して冷却指(5)で捕集し、最終的に(6)の右側からポンプで排気する。Si ナノワイヤの成長はワイヤ上の触媒によって起こる。Figure 15 に示す TEM 写真から、 $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ のターゲットから生成した Si ナノワイヤの構造がわかる。温度 1200 °C、圧力 500 Torr、Ar ガス流量 50 SCCM の条件で得られたものである。なお、スケールバーは 100 nm である。

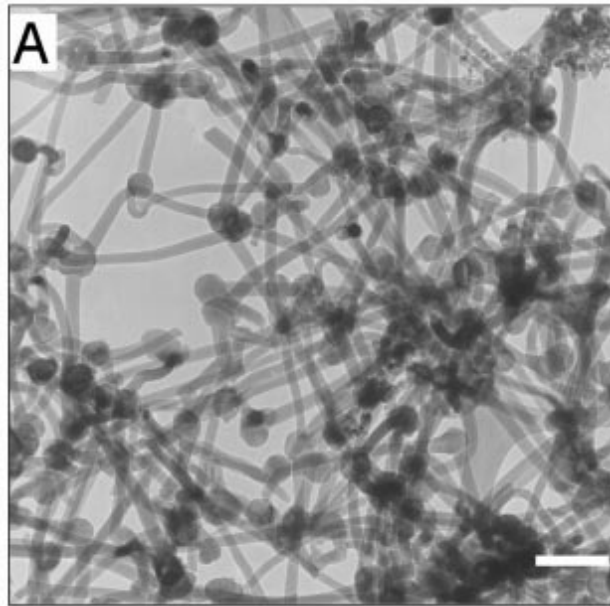


Figure 15. TEM image of the nanowires produced by laser ablation method (scale bar of 100 nm).

レーザーの発振原理や光学結晶を変えると、その波長を変化させることができる。レーザーアブレーションにおいて現在広く用いられているレーザー源は、Nd:YAG レーザーである。Fukata らによると、Figure 16 に示すとおり、Si ナノワイヤの直径および長さはレーザーパワーに依存する [29]。レーザーパワーが増大すると、レーザー照射中にアブレーションされる原子量が増えるため、過飽和状態の液体合金サイズに影響を与え、結果として Si ナノワイヤの直径が大きくなる。長さについては、過飽和状態にある時間と、液体合金に溶け込む Si 原子がいかにか余分に存在しているかに依存する。そのため、直径が小さい Si ナノワイヤの方が長いナノワイヤを形成するには有利である。

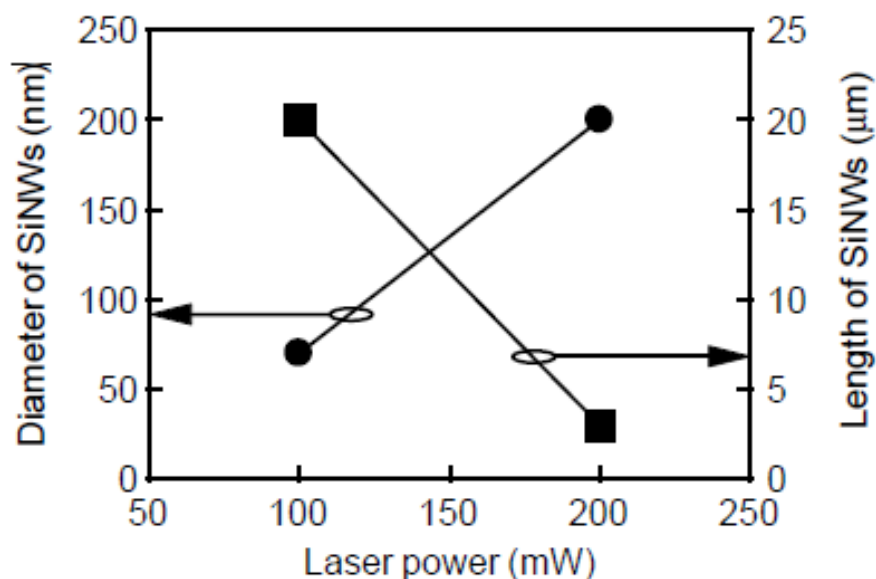


Figure 16. Dependence of the diameter and length of SiNWs on the laser power.

ここで、Si ナノワイヤの成長に重要な因子はレーザーパワーだけではなく、金属触媒も重要な因子の一つである。Au は Au/Si 状態図の共融温度が低い
ため、低い温度で Si ナノワイヤを成長させることができることから、最も
頻繁に使用される金属触媒である。一方で、Au は高い化学的安定性を有す
ることから Si ナノワイヤの後処理を難しくする課題もある [30] [31]。Au の
代替として、Fe や Ni、Pd、Al などの金属材料が使用されている。

2-3-2 成長メカニズム

どのような合成方法を用いたとしても、レーザーアブレーションによる
Si ナノワイヤの成長は Vapor-Liquid-Solid (VLS)メカニズムと呼ばれるメカ
ニズムによって説明することができる。Si ナノワイヤに対する VLS メカニ
ズムは Wagner らによって初めて提案された [32] [33]。例えば、Si ナノワイ
ヤの合成方法としてよく使われる CVD やエッチングの場合、Si ナノワイヤ
の成長は固体基板上で起こる。Figure 17 に示すとおり、まず金属触媒を固

体基板状に堆積させる。金属触媒を溶融するために温度を上げると、Si 蒸気と混合されて Si 蒸気は金属内に拡散していくことで液体合金が生じる。その後、溶融した Si は固体柱を生成するために核化し、基板と垂直に成長する。結果として、ある一定の成長時間の後、Si ナノワイヤが生成される。

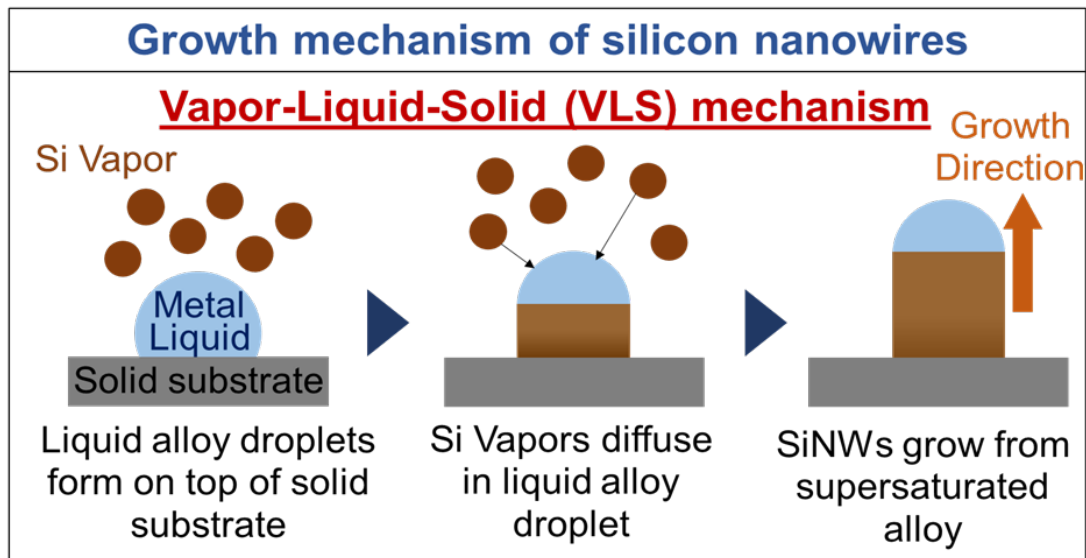


Figure 17. Schematic Diagram of the VLS growth mechanism of silicon nanowires.

一方で、固体基板がなくてもエアロゾル粒子として Si ナノワイヤを発生させることができる。エアロゾル粒子として Si ナノワイヤを合成する方法のほとんどがレーザーアブレーション法である。Figure 18 は Si ナノワイヤをエアロゾルとして得る場合の VLS メカニズムの模式図で、全ての Si 成長過程は気相で起こる。このプロセスは、高い純度のナノワイヤを連続的に得られる利点がある。エアロゾルとして Si ナノワイヤを発生させるには、Si と金属触媒のコンポジットターゲットをレーザーを用いてアブレーションを行う。このレーザーアブレーションプロセスでは、Si と金属の混合蒸気が高温電気炉内で発生する。固体基板がないため、液体金属触媒の形成、Si

の拡散、ナノワイヤの成長は反応器内の短い滞留時間で生じる。

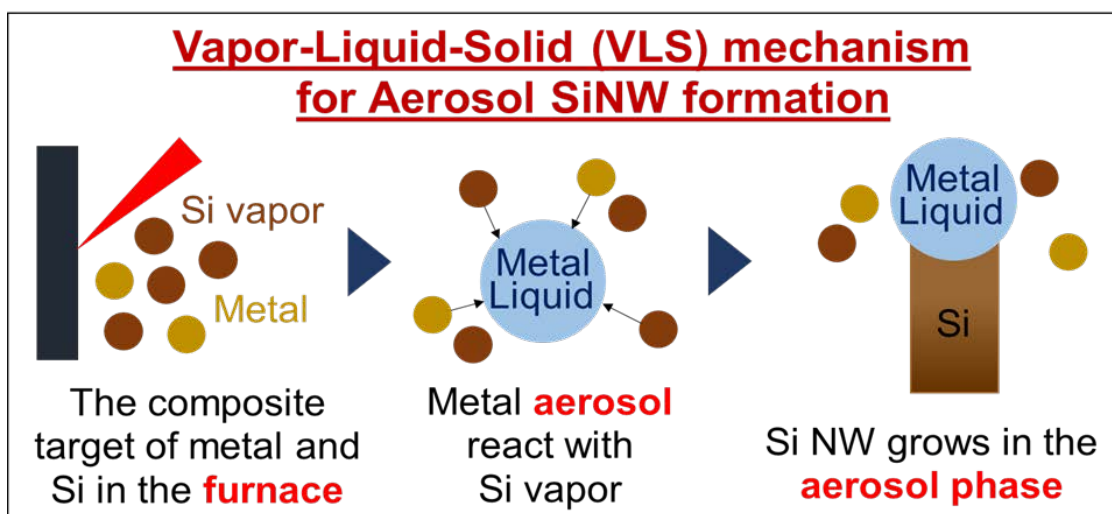


Figure 18. Schematic Diagram of the VLS growth mechanism of silicon nanowires in the aerosol process without solid substrate

2-3-3 転写法

転写法とは、目的材料を固体表面など（転写用基板）に一度積層させ膜化し、その積層膜を目的基板上に接触・転写することで目的基板上に薄膜を作成する手法である。この方法の利点としては、目的基板について制限がほとんど無いこと、操作が簡便であること、転写用の基板の表面を加工することでパターン形成が可能であることなどが挙げられる。転写法による薄膜の作成では、転写用基板として Polydimethylsiloxane (PDMS) を用いることが多い。PDMS を用いた基本的な転写方法の図を Figure 19 に示す。ある基板上に堆積させた目的粒子の積層膜に、PDMS によって作成した、予めパターンを形成した転写用基板(Stamp)を接触させることで目的粒子を Stamp に付着させる。その後目的基板上に Stamp を接触させ、目的粒子を転写することで、目的基板上に目的粒子積層膜を形成する手法である。この PDMS を用いた転

写法によるパターン薄膜の形成についてさまざまな研究が行われており、ガラス基板上への Ag ナノ粒子 [34]、CNT ナノ粒子 [35]、Au ナノ粒子 [36]、Al [37]を目的粒子としたパターン転写や、Si 基板上への Au ナノ粒子 [38] [39]、Au ナノ粒子/Cr ナノ粒子の複層膜 [40]、Fe₂O₃ ナノ粒子 [41]のパターン転写、polyethylene terephthalate(PET)フィルム上への Ag ナノ粒子 [42]のパターン転写などが報告されている。

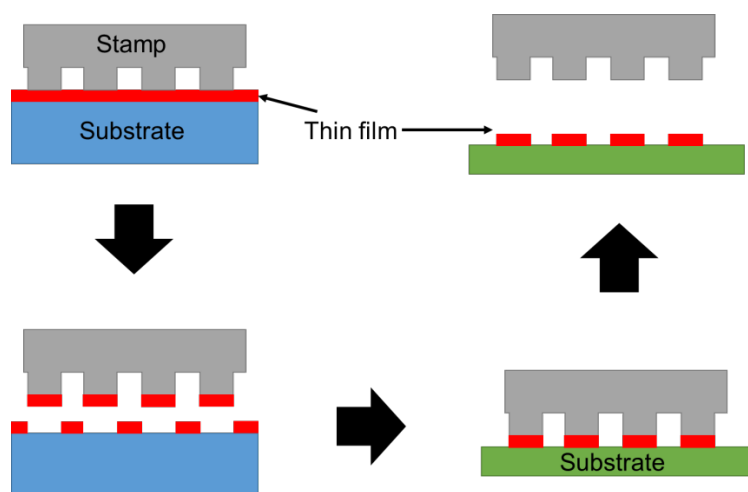


Figure 19. Schematic of transfer method using PDMS stamp.

また、本研究で用いた、ろ過などに用いられるフィルタで転写を行う方法も提案されている。この方法の模式図を Figure 20 に示す。この方法は、まず流体中に発生させた目的粒子を、フィルタを用いてろ過を行うことによってフィルタ上に堆積させる。その後、基板上に積層膜を接触させ、フィルタに圧力をかけ、その後フィルタを剥離することで基板上への薄膜の転写を行う方法である。この方法の特徴として、流体中に存在する粒子の流体との分離と積層膜の形成を同時に行うことができる、常温・常圧での成膜が可能、操作が簡便であるなどの点が挙げられる。これに加え、気体中でのろ過、つまりエアフィルタを用いた転写法では、目的粒子の形成からフィルタへの積

層までをクリーンなプロセスで行うことができるため、純度の高い積層膜の形成が可能などの利点もある。

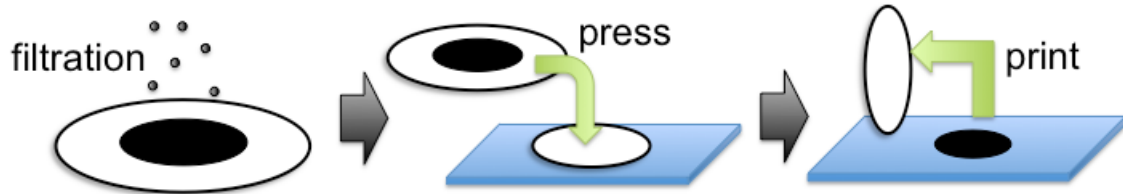


Figure 20. Schematic of transfer method using filter.

Zhou らは液相中に懸濁させた CNT を真空ろ過法によってフィルタ上に堆積させたのち、パターン形成した PDMS を積層膜上に接触・付着させ、パターン化させた積層膜を PET フィルムや Si 基板などのさまざまな基板へ転写を行うことで、CNT 積層膜のパターン転写を試みている [43]。Schopf らは、噴霧熱分解法によって気相中に生成した TiO_2 ナノ粒子をガラス繊維フィルタによってろ過・積層させ、常温プレスによって Polypropylene(PP) フィルム上へ転写することで TiO_2 ナノ粒子積層膜の転写を行い、膜の密度や転写粒子の質量などの評価を行っている [44]。Kaskela らは、CVD 法によって生成した Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT) をメンブレンフィルタで捕集後、常温プレスによって種々の基板への転写を行っている [45]。その結果、作成された SWCNT 積層膜の表面抵抗率は $110\Omega/\square$ 、光透過率は 90% 程度であったことを報告している。Nasibulin らは、CVD 法によって気相中に生成した SWCNT をメンブレンフィルタで捕集し、加熱プレスによってポリエチレンフィルム上へ転写することでフィルム上への SWCNT の積層膜の作成を試みている [46]。フィルタ上に積層させた SWCNT 積層膜およびフィルム上へ転写させた積層膜の写真を Figure 21 に示す。この図はピンセットで薄膜を剥離している様子であり、彼らの報告では、得られた SWCNT 薄膜は、光透過

性と電気伝導性に優れており、太陽電池などの透明電極などとして、その利用に関する検討が進められている。

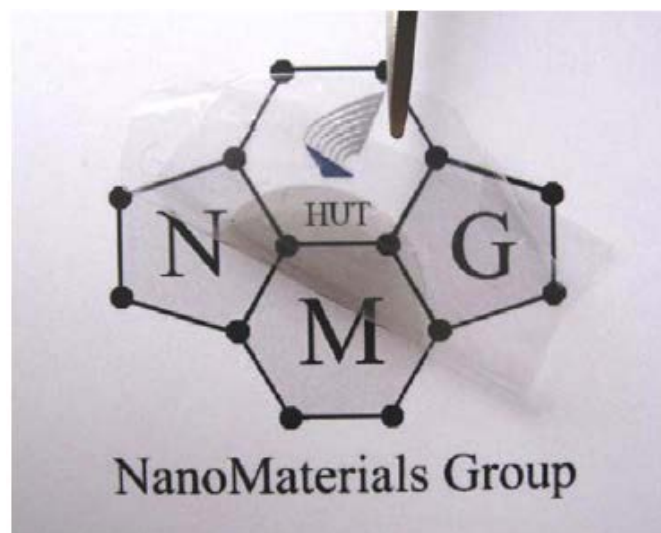


Figure 21. SWCNT thin film made by transfer method using air filter. (reprinted from ref. [46])

2-4 2次元材料（薄膜）

本研究では、グラフェンに代表される炭素系原子層薄膜に着目した。グラフェンは、炭素同素体の一種であり、Figure 22 に示すような2次元のハニカム構造をもつ単層の炭素シート（グラファイトシート）であり、グラファイトやカーボンナノチューブ、フラーレンといった π 電子系を有する炭素同素体の最も基本的な構造体のひとつである [47]。グラフェンは、高い電気伝導性と透過性に加え、耐久性を有しており、構成元素が炭素のみであるため地球上に多く存在している。一方、現在透明導電膜の主流はITO（酸化インジウムスズ）であるが、その原料であるインジウムがレアメタルであるため枯渇が危惧されており、前述したグラフェンの特徴からITOの代替材料として期待されている。

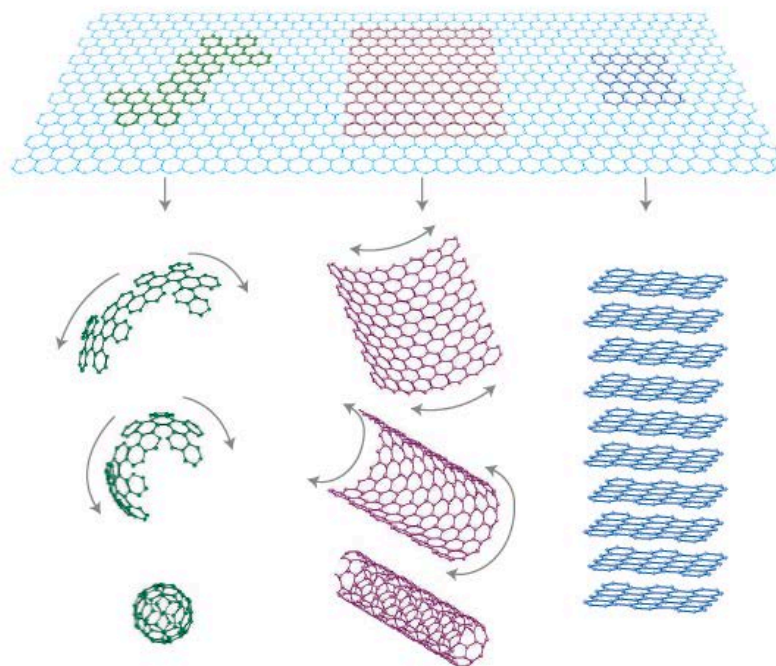


Figure 22. Mother of all graphitic forms. Graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D nanotubes or stacked into 3D graphite. (reprinted from ref [47])

2-4-1 グラフェンの合成法

グラフェンの合成法としては、(a) 高配向性熱分解グラファイトからの剥離、(b) シリコンカーバイドの熱処理による表面再構成、(c) 化学気相成長法(CVD法)、(d) レーザーを用いたグラフェン合成法に大別できる。本節では、それら種々の合成法について述べると共に、特にレーザーを用いた透明基板上へのグラフェンのワンステップ合成法に関して詳細に紹介する。

(a) 高配向性熱分解グラファイトからの剥離

高配向性熱分解グラファイト(HOPG)の表面を、粘着テープを用いて剥離を繰り返すことによって単層グラフェンを得るという非常にシンプルな方法である [48]。Geim らはこの手法を用いて初めて単層グラフェンを得ることに成功し、物性を実験的に評価することで 2010 年にノーベル物理学賞を受賞した [49]。HOPG は Figure 23 のようなグラフェンが何層にも重なり合った構造をしている。HOPG 内のグラフェン層間はファンデルワールス力によって結合しているため、簡単に剥離することが可能である。この性質を利用して Geim らは、粘着テープを用いて HOPG 表面の剥離を繰り返すことで、粘着テープ上にグラフェンを単離した。単離したグラフェンはガラスなどの適当な基板に押し付ける(転写する)ことで透明導伝膜として利用できる。この手法はグラフェン単離の手順が非常にシンプルである反面、粘着テープ上へのグラフェンの単離後に基板上へ転写するという 2 段階のプロセスが必要、高い結晶性のグラフェンを得るためには高価な高い結晶性の HOPG が必要、HOPG を構成する結晶の大きさ以上のグラフェンを得ることができず大面積化が困難であるといった課題がある。

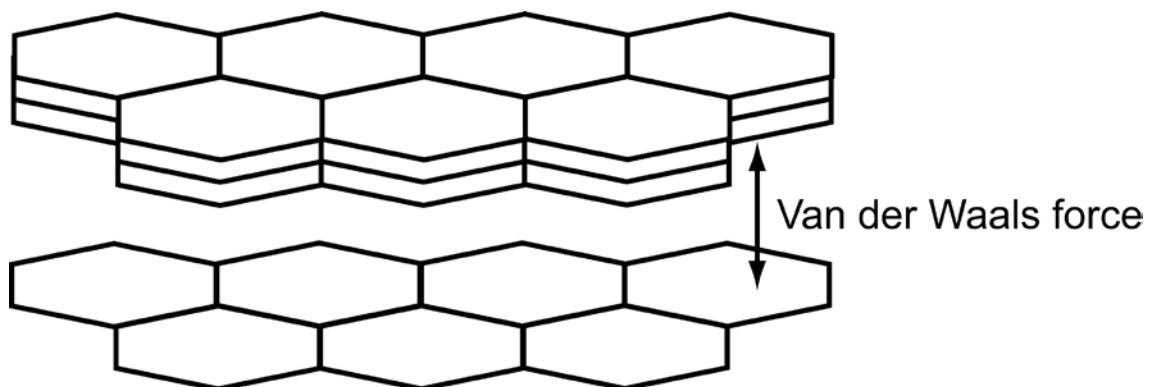


Figure 23. Schematic of HOPG (layered graphene)

(b) シリコンカーバイドの熱処理による表面再構成

Sutter らは、シリコンカーバイドを真空下で加熱処理をすることで、カーボンとシリコンの融点の差を利用し、表面のシリコンを蒸発させ、表面エピタキシャル成長を利用してグラフェン合成を行った [50]。エピタキシャル成長とは、基板結晶上に基板結晶とある一定の結晶方位関係をもって結晶相を成長させる方法である。シリコンカーバイドの加熱処理(1300~1600°C)によるグラフェン生成の場合、表面のシリコンの蒸発により最初に析出する炭素原子ネットワークはバッファ層(第0層)と呼ばれ、バッファ層を構成する炭素原子のおよそ 1/3 は基板のシリコンと共有結合をしている。そのバッファ層の上に形成される炭素原子ネットワークはバッファ層の炭素原子とは共有結合せず、ファンデルワールス力によって引きつけられたグラフェン層となる(Figure 23)。また、Norimatsu らは、Figure 24 に示すようなシリコンが蒸発し、カーボンリッチになった箇所からグラフェンが形成されていく成長モデルを提案している [51]。この手法で得られたグラフェンは、半導体であるシリコンカーバイド上に生成されるため、エレクトロニクスデバイスとして用いる場合に絶縁体基板に必ずしも転写する必要がなくなるという利点がある。しかし、透明導電膜として利用する際にはやはり透明基板上への転写が必要となる。また、シリコンカーバイド基板が高価であることや、シリコンカーバイドとグラフェンの格子不整合により均一なグラフェンが成長しない、グラフェン成膜原理が明らかにされていないといった課題がある。

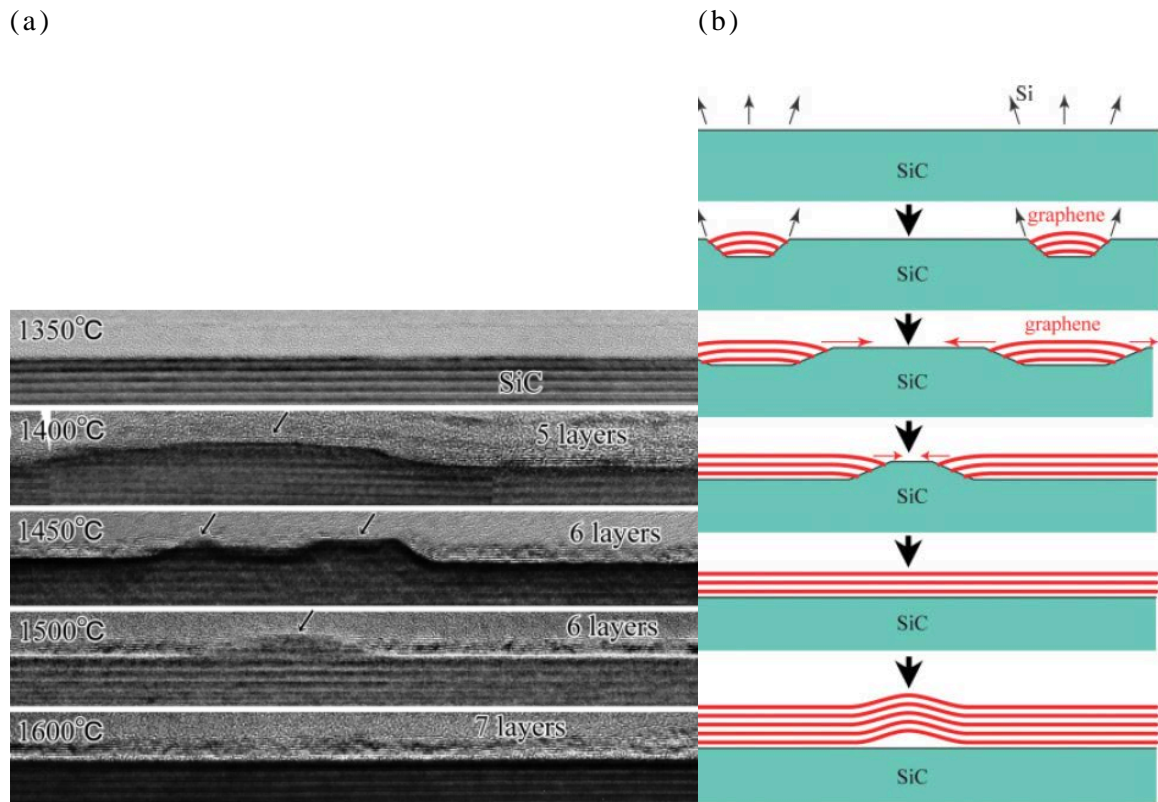


Figure 24. (a)TEM image of graphene layers of SiC annealed at 1350, 1400, 1450°C for 60 minutes and 1500, 1600°C for 30 minutes in 6 atm. (b)Proposed formation mechanism of graphene layers on the SiC surface. (reprinted from [51])

(c) 化学気相成長法(CVD 法)

CVD 法によるグラフェン成膜では、メタンやアセチレンなどの原料ガスを加熱された金属触媒(一般に 800~1000°C)に吹き付け、触媒反応による金属触媒上への炭素の蒸着を利用してグラフェンを成膜させる。この手法では成膜されるグラフェンの大きさが金属触媒の大きさに依存するため、金属触媒の面積を大きくすることで、大面積なグラフェンを得ることができる。金属触媒には炭素固溶限の大きな遷移金属(Fe、Co、Ni) [52] [53] [54]、炭素固溶限の小さい貴金属(Cu、Pt、Ir) [55] [56] [57]が用いられているが、これらのグラフェン成膜プロセスはそれぞれ異なっている(Figure 25)。炭素固溶限の

大きな遷移金属においては、炭化水素が熱分解をすることで生じる炭素原子が金属内に溶解込み、表面にグラフェンとして析出する。この場合、グラフェンの析出は急冷過程による析出を利用しているため、層数は冷却速度に依存する。そのため、CVD 条件と急速冷却の制御が必要となるため成膜させるグラフェンの層数制御が困難である。炭素固溶限の小さい貴金属においては、炭素の金属内への溶解込みはほとんど起きておらず、グラフェンの成膜プロセスは触媒表面への炭化水素の解離吸着、表面拡散、会合反応が支配的となる。表面吸着作用を利用してグラフェンの成膜を行っているため、触媒上がグラフェンで被われると吸着作用が阻害され、それ以上は反応しなくなる。

Li らは、CVD 法を用いてセンチメートルオーダーの単層グラフェンを銅箔上に 95 %の純度で成膜することに成功した [55]。しかしながら、連続した完全な単層グラフェンを成膜するまでには至っておらず、今後の技術改良が必要である。また、CVD 法で得られたグラフェンは HOPG からの剥離で得られたグラフェンほど電子移動度は高くなく、さらに金属触媒上へ成膜するため、物性を評価する場合やデバイスとして応用する場合には、金属触媒を酸で除去してから目的の基板上へ転写する必要があるためプロセスが複雑化する。

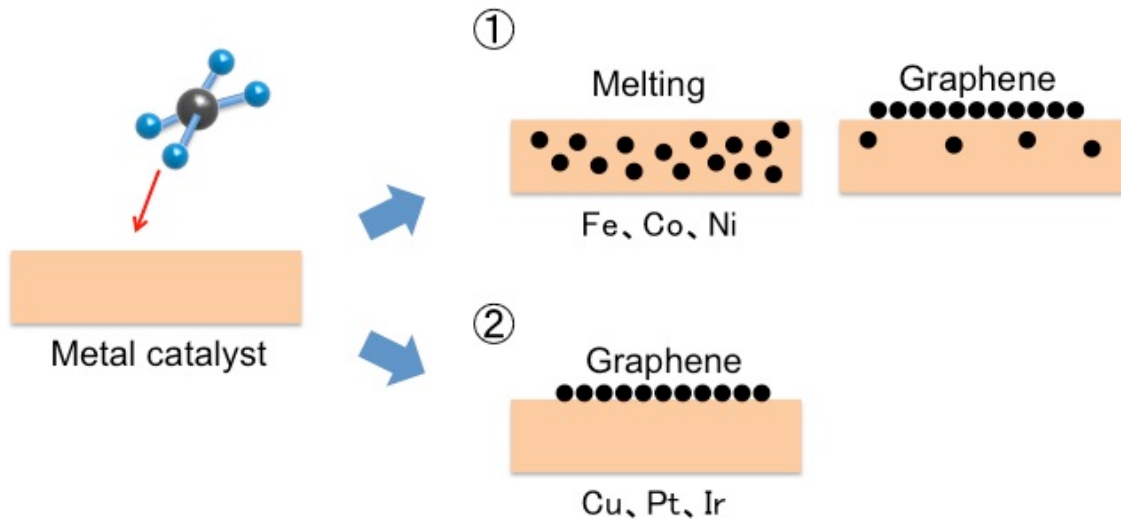


Figure 25. Schematic of chemical vapor deposition

(d) レーザーを用いたグラフェン合成法

レーザーは、波長、周波数、パルス幅、レーザー強度(フルーエンス)などの様々なパラメータの調整により、生成過程の制御をすることが可能である。パルスレーザー堆積法(レーザーアブレーション法)とレーザーを用いたグラフェンの合成法について詳細に述べる。

レーザーアブレーション法とは固体ターゲットに高エネルギーのパルスレーザー光を照射することによって、その表面より蒸発、脱離した原子やクラスターが、気相中あるいは基板上において核生成を経て発生したナノ粒子を、基板上に堆積させることで薄膜を形成する手法である(Figure 26)。レーザーアブレーション法の特徴としては、(1) メガワットからギガワットクラスのエネルギーを局所的に照射できるため、高融点の材料の粒子化が可能であり、材料選択性の自由度が高い、(2) レーザー強度、雰囲気ガス、系の圧力などの種々のパラメータの調整により生成過程を制御できること、そして(3) 不純物の混入を低減できるクリーンなプロセスであることが挙げられる。そのため、不純物の混入や欠陥の発生でその特性が大きく影響される半

導体・電子材料、ナノマテリアルや、加熱蒸発が困難な高融点金属などのナノ粒子の合成に有効である。

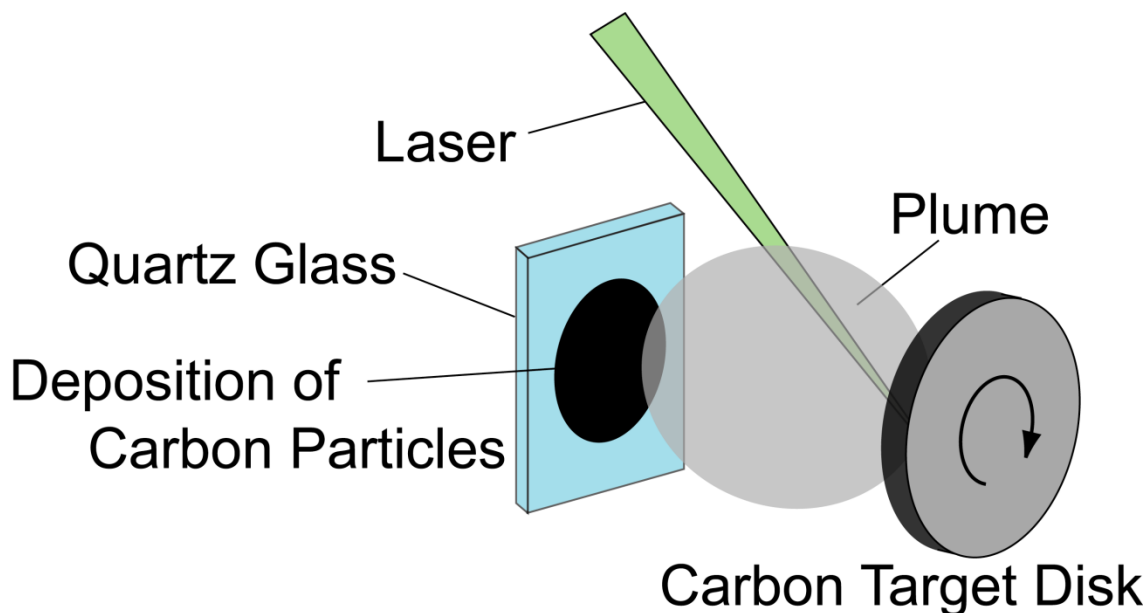


Figure 26. Schematic of pulse laser deposition method.

レーザーアブレーション法以外のレーザーを用いたグラフェン合成法としては、Qian と Zhou がレーザーを用いて HOPG のグラフェン層間のファンデルワールス力をレーザーのエネルギーで切断することで数層のグラフェンをシリコン基板上に得られることを報告した [58]。彼らは、真空チャンバ内を 1 Torr のアルゴンで満たし、チャンバ中央部に設置した HOPG ターゲットに、Nd:YAG レーザー($\lambda=532$ nm、 $\nu=1$ Hz)を照射し、レーザーのエネルギー強度であるフルーエンスを変化させ、シリコン基板上に得られる薄膜の観察を行い、フルーエンスが約 5 J cm^{-2} において、グラフェン層間のファンデルワールス結合のみを切断しグラフェンが得られることを報告した (Figure 27)。粘着テープを用いた剥離では、大気中での人の手による作業が必要であったことに対して、この手法ではチャンバ内でレーザーによる剥離

が行われるため、不純物の混入を抑制できるので、クリーンなグラフェンを得ることが可能である。しかし、この方法で得られるグラフェンのサイズは、粘着テープによる剥離と同様に、HOPG を構成する結晶の大きさに依存しており、サブミクロン程度のグラフェンしか得られない上、ターゲットとして用いられている HOPG が非常に高価であるという課題が挙げられる。

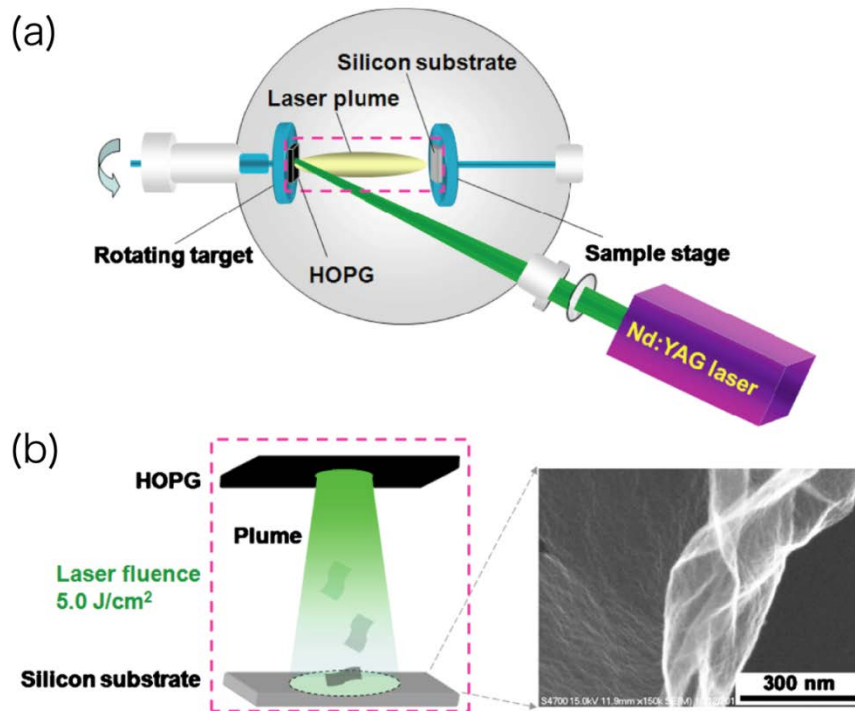


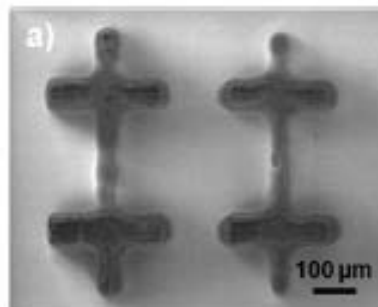
Figure 27. (a) Schematic diagram of the experimental setup. (b) Illustration of the formation of few-layer graphene through laser exfoliation of HOPG.

(reprinted from [58])

シリコンカーバイドの熱分解によるグラフェンのエピタキシャル成長については前述したが、熱源としてレーザーを用いても同様のことが可能である。Leeらは 10^{-6} Torrの窒素雰囲気下においてシリコンカーバイド上にエキシマレーザー(KrF Laser、 $\lambda=248$ nm、パルス幅 25 ns)を照射することで、グラフェンが形成されることを報告した [59]。レーザーを用いることで局所

的にシリコンカーバイドを高温にすることが可能となり、任意の位置にグラフェンを描くことが可能である (Figure 28 (a))。Figure 28 (b)は、シリコンカーバイド上に形成されたグラフェンの断面 TEM の画像であり、フルーエンスを 1.1 、 1.2 、 1.4 J cm^{-2} と変化させてレーザー照射を行うと、それぞれ 1 層、2 層、3 層のグラフェンが形成されていることがわかる。この手法の特徴は、シリコンカーバイド全体を加熱することなくグラフェンを形成できることであり、他のデバイスと組み合わせて加工をする際に、デバイスを害することなくグラフェンを任意の箇所に形成させることができると考えられる。しかし、透明導電膜として利用する際には、透明基板上への転写が必要となるため、成膜されたグラフェンの応用先が限定されてしまう。

(a)



(b)

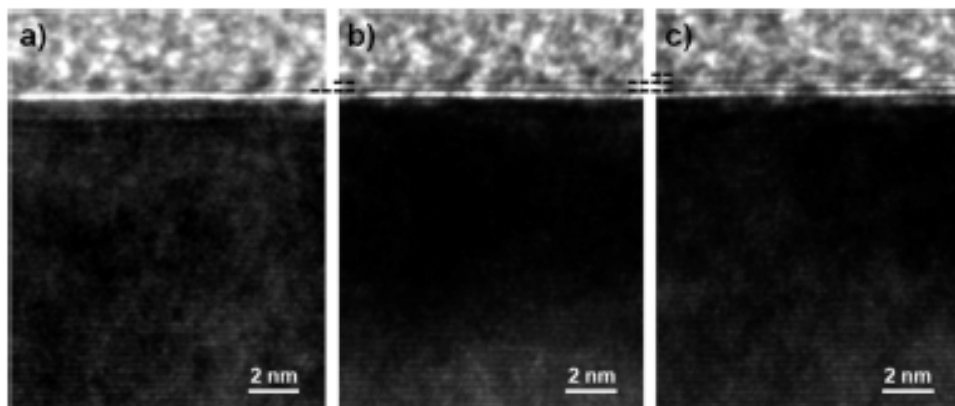


Figure 28. (a)SEM image of laser-processed SiC with a shadow mask placed in the beam path. (b)HRTEM image of graphene layers on SiC. (reprinted from [59])

レーザーによるシリコンカーバイドの熱分解と同様に、レーザーを照射することで、CVDの局所的な熱源とし、金属触媒上にグラフェンのラインを描くことが可能である。Zhouらは、 10^{-3} Torrのメタン・水素混合気体中(混合比5:2)において、ニッケル基板にレーザー(C_w 、 $\lambda=532$ nm、 $P=5$ W)を照射することで、ニッケル基板上にグラフェンが形成されることを報告した(Figure 29 (a)) [60]。レーザー照射によりニッケル基板が局所加熱され、メタンを炭素源とするCVD(LCVD)が発生する。このとき、基板を移動させながらレーザー照射を行うことで、数 μm 幅のグラフェンラインを形成した(Figure 29 (b))。LCVDは通常のCVDのおよそ1000倍の早さで基板にグラフェンを形成することができるため、様々なアプリケーションへの応用が期待されている。しかし、LCVDにおいても金属触媒上にグラフェンが形成されるため、CVDと同様にデバイスとする場合や解析を行う場合には、目的基板上への転写プロセスが必要になるという課題がある。

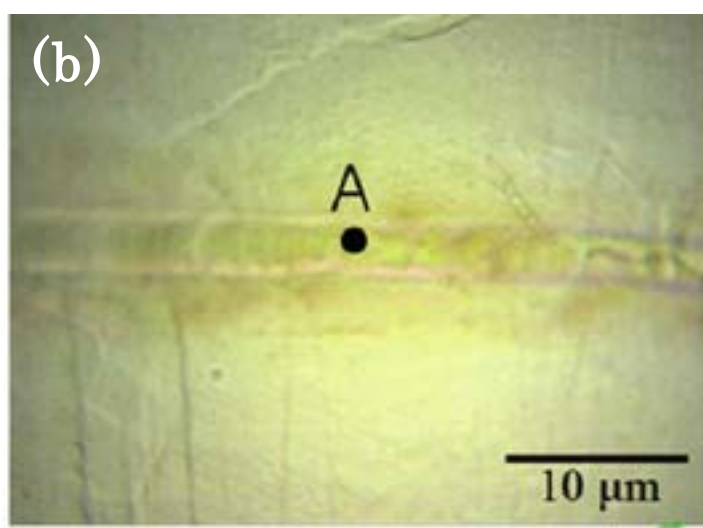
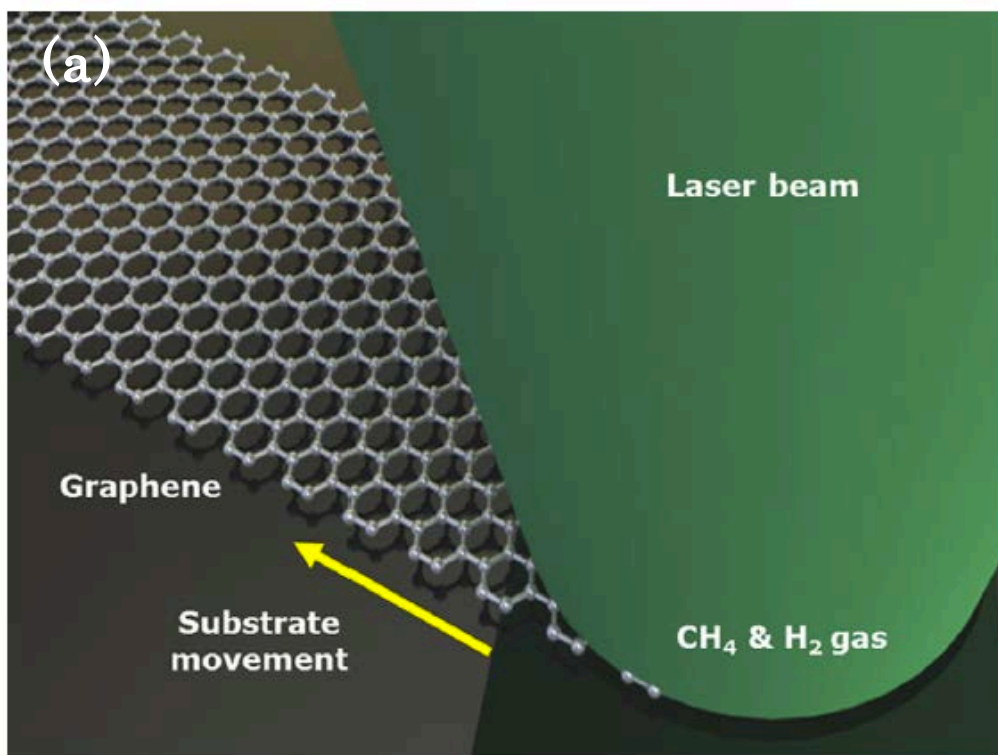
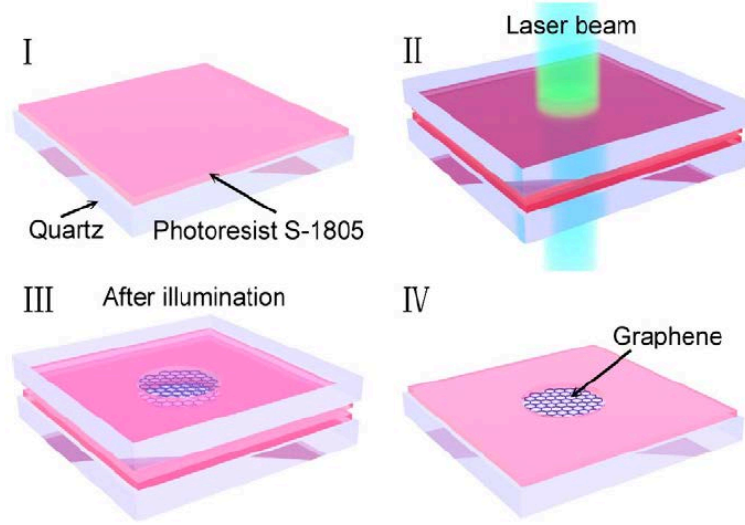


Figure 29. (a) Schematic diagram of laser direct writing of grapheme patterns on a nickel foil (b)Optical micrograph of grapheme pattern on a nickel foil (reprinted from [60]).

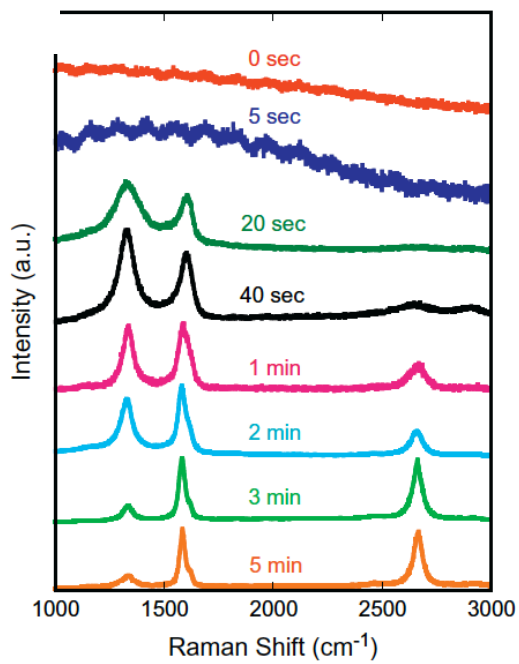
グラフェンは、透明基板と組み合わせることで透明導電膜として、その透

明性と電気伝導性を最大限に活用することができる。これまでに紹介してきた手法では、グラフェンを金属触媒上や、シリコンカーバイド上に成膜しており、これらを透明導電膜などのデバイスとする場合には転写プロセスが必要となり、透明基板上へのワンステップ合成を行うことができなかった。Weiらは、ガラス基板表面にフォトレジスト S-1805(Shipley Comp.)をスピニング法によって厚さ 30 nm で塗布し、さらにフォトレジストをガラス基板で挟むことでガラス-フォトレジスト-ガラス系を作製した。また、この系に 0.1 Torr の N_2 雰囲気下で Nd:YAG レーザー (Cw、 $\lambda=532$ nm、 $P=2.8$ W) を照射することで、ガラス基板へのグラフェンのワンステップ成膜を行った (Figure 30(a)) [61]。Figure 30(b)に示すように、レーザーの照射時間によってラマンスペクトルが変化しており、照射時間とともにグラフェン形成が行われていることがわかる。この手法は、他のどの手法とも異なり、ワンステップでガラス基板上 (透明基板上) にグラフェンを直接成膜していることが最大の特徴である。今後のグラフェン合成法への大きなブレイクスルーになると期待されるが、スピニング法によるフォトレジストの塗布過程があることや、成膜されるグラフェンのサイズが小さいといった課題がある (Figure 30 (c))。

(a)



(b)



(c)

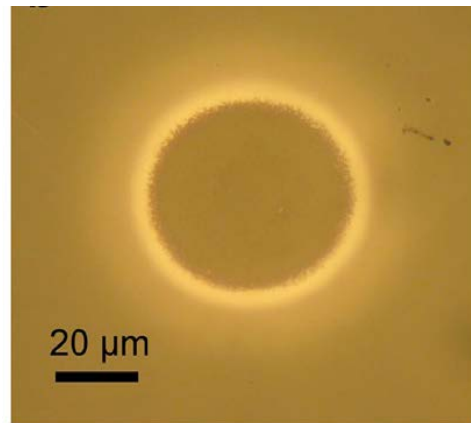


Figure 30. (a) Schematic diagram of laser-induced growth of graphene on quartz wafer, (b) The corresponding Raman spectra recorded from the center of the laser-irradiation area, (c) A magnified optical micrograph of a grapheme dot.

(reprinted from [61])

前述したように、レーザーを用いた手法は、不純物の混入が少ないクリー

ンなプロセスであり、さらに様々なパラメータを調整することでグラフェン形成過程を簡単に制御できるため、様々な合成プロセスが提案されてきている。しかし、これまでに提案されてきた合成手法は、HOPGの剥離やCVD法などのような、これまでに行われている手法を踏襲したものがほとんどであり、目的基板上への転写や、触媒の除去、パターニングのために物理的あるいは化学的にグラフェンの一部を取り除くエッチングなどのプロセスが必要となる。これらを解決するために、目的基板上への直接的なグラフェン成膜法の開発が求められており、Weiらが行ったフォトレジストを用いたガラス基板上へのワンステップ成膜は、これまでの手法と比較して非常に画期的な手法である。しかし、フォトレジストのガラス基板上への塗布といったグラフェン合成前プロセスが必要となり、手間がかかってしまう。そこで、これらの問題点を解決するために、本研究ではレーザーアブレーション法を用いて、安価なグラファイトターゲットからガラス基板上への、シンプルかつワンステップでのグラフェン成膜を試みた。しかし、一般的なレーザーアブレーション法では、グラファイトターゲットから生成したカーボンナノ粒子が基板上にそのまま堆積するため、透明性が低く、電気伝導性の小さいアモルファスカーボン膜が形成される。そこで、本研究では第5章で述べるように、ガラス基板のレーザー透過性（透明性）を利用した、Figure 31に示すようなレーザーアブレーション法を考案した。この光学系ではレーザーをガラス基板の裏面から照射し、ガラス基板を透過させてからグラファイトターゲットへ照射する。このようにすることで、ガラス基板上へのアモルファスカーボン膜の形成と同時に、生成したカーボン膜にレーザーを再照射し、レーザーのエネルギーによるアモルファスカーボンの相転移の誘発を狙った。そして、最終的に、レーザーの照射エリアにレーザーの吸収が少ない、グラフェンなどの透明構造体が膜として残ることが期待される。

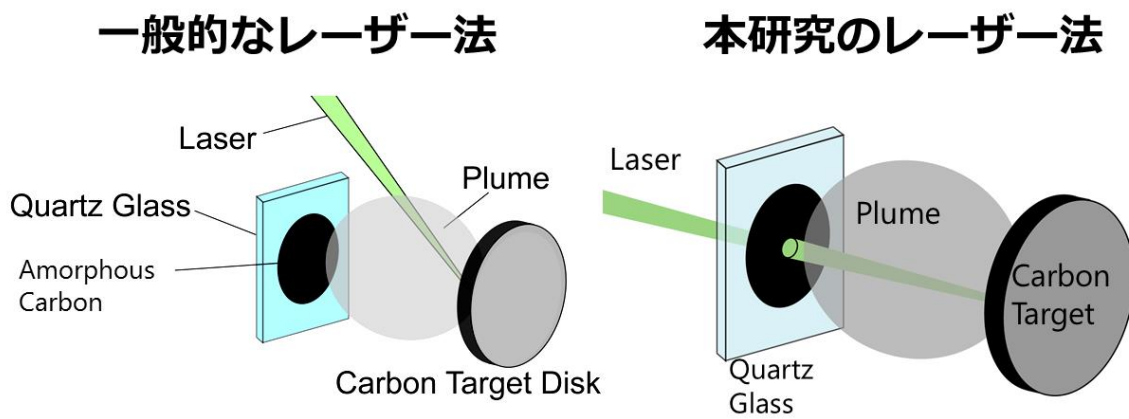


Figure 31 Comparison of schematic between traditional laser ablation method and modified laser ablation method in our study.

第 3 章 表面を複合化した Si 量子ドットの生成

3-1 はじめに

直径が 100 nm 以下の微粒子は、一般的にナノ粒子と呼ばれ、バルクとは異なる化学的・物理的特性がみられることから、材料や医療など様々な分野で研究が行われている。なかでも半導体ナノ粒子として知られるシリコン (Si) ナノ粒子が 10 nm 以下になると、バルクには見られない可視光の発光特性が発現し、半導体バンドギャップを粒子サイズにより制御できるようになる。また、Si は現在透明導電膜の主流である ITO (酸化インジウムスズ) の原料であるインジウムのようなレアメタルではなく、埋蔵量が豊富な物質である。このシリコンナノ粒子に透明導電膜のコーティングができれば、透明性と電気導電性、更にはコアであるシリコンナノ粒子の量子サイズ効果を維持しながら、孤立性が確保できるため、光機能性材料への応用が期待できる。例えば、Si ナノ粒子を基板上へ孤立分散状態で規則的に配列させたナノ構造体は、量子ドット構造体とも呼ばれ、光吸収波長の広域化や電子輸送過程の量子化による中間バンドの形成によって、極めて高い光電エネルギー変換効率を達成できる可能性を有しているため、その構造を利用した量子ドット太陽電池の開発が進められている [62]。しかしながら、Si ナノ粒子を基板上に集積する際に、基板上で粒子同士が凝集し、互いに接触すると、ナノ粒子を孤立系として取り扱うことができなくなり、その機能が低減することが課題となっている [63]。加えて、Si ナノ粒子表面は非常に活性であるため、大気中に暴露すると容易に表面へ酸化膜が形成される [64]。これらの酸化膜は粒子同士の孤立性の確保には有効であるが、絶縁性の物質であるため、Si ナノ粒子の光励起により発生した電子が酸化膜にトラップされてしまうことが課題となっている [65]。このため、Si ナノ粒子を太陽電池などの光機能デバイスとして用いるためには、表面状態の厳密な制御により Si ナノ粒子表面への酸化膜の形成を防止するとともに、粒子表面での導電性と光

透過性の確保が重要となる。そこで、本研究では一般的にナノ粒子の気相合成法として用いられているレーザーアブレーション法を応用し、二成分複合ターゲットへのレーザー同時照射により、0次元ナノ材料、すなわち、Siナノ粒子表面に透明導電膜がコーティングされたコアシェルナノ粒子を合成するプロセスの開発に取り組んだ。検討項目としては、二成分蒸気の混合状態の制御、生成した複合ナノ粒子の構造解析、複合ナノ粒子の生成メカニズムの解析を行った。

3-2 実験経路および方法

まず、コアシェル粒子を生成させるためのポイントは、コア材料の蒸気が核化した後に、その周りをシェル材料の蒸気が覆って凝縮することだと考えた。前述したように、粒子発生がプルームの終端で生じることや、蒸気圧が低い成分が先に核化することを考慮すると、シェル材料のプルーム高さがコア材料のプルーム高さと同程度あるいはそれ以上になるとコアシェル粒子生成に有利と考えられる。つまり、二成分のプルームサイズと形状を精密に制御することによる、混合状態とタイミングの制御がコアシェル粒子生成に最も重要な条件と言える。そこで、この条件を満たすために考案した、二成分複合ターゲットの構造について説明する。Figure 32 に示すとおり、ターゲットを単純に二軸にするだけでなく、主に二点の工夫を加えた。一つ目は、コアとなるシリコンロッドの上にシェル材料のターゲットを被せて、その中心に孔を開けたことである。そうすることで、孔の直径や深さを変化させて能動的に両成分のプルームの衝突位置を制御できるようにした。二つ目は、シェル材料の孔に角度 60 度のテーパを施したことである。プルームはレーザー照射面に垂直に発生するが、テーパによりシェル成分の蒸気が中心に集中するようになり、効率よく両成分のプルームを衝突させられるようにした。このようなターゲットの中心にパルスレーザーを照射すると、孔の底

部からシリコンの蒸気が、またリング状の照射面からシェル材料の蒸気がほぼ同時に発生させることができる。

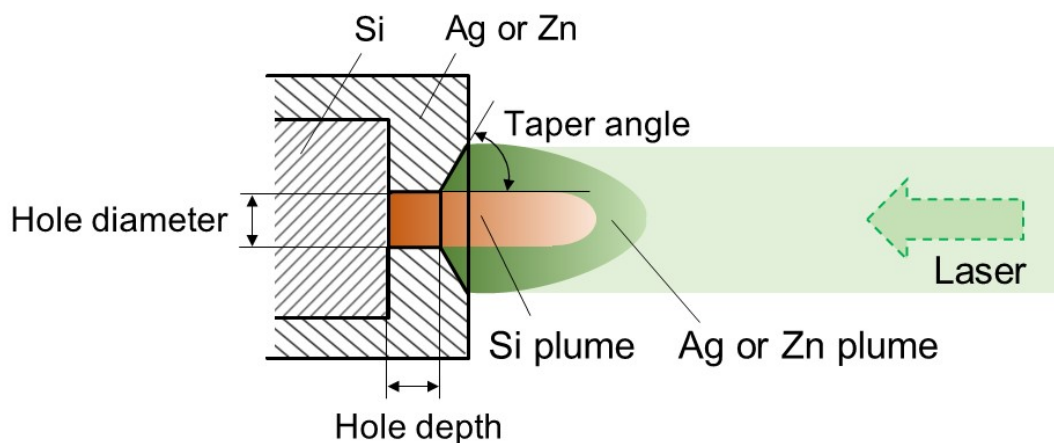


Figure 32. Schematic of modified target rod.

つぎに、実験経路を Figure 33 に示す。まず、前述した複合ターゲットを SUS 製の 5-way クロス真空チャンバー (ICF70 フランジ) の内部に設置した。ここで、Si/Ag 系の複合ターゲットには、Si ロッド ($\phi 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$; ニラコ社製) を Zn ロッド ($\phi 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$; ニラコ社製) の中心に $\phi 1.2 \text{ mm}$ の孔を開けて挿入したものを、Si/Zn 系の複合ターゲットには、Si ロッド ($\phi 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$; ニラコ社製) を Zn ロッド ($\phi 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$; ニラコ社製) の中心に $\phi 1.2 \text{ mm}$ の孔を開けて挿入したものを用いた。ヘリウムガスを流量 0.3 L min^{-1} になるようにマスフローコントローラーで流量制御しながら経路内に導入すると共に、真空ポンプ (Type AM 100, AEG 社製) で排気し、真空ポンプ直前に設置したバルブによって雰囲気圧力を Si/Ag 系の場合は 3.5 Torr に、Si/Zn 系のときは 2.6 Torr になるように制御した。粒子生成は、第二次調波のナノ秒パルス Nd:YAG レーザーをミラーと集光レンズを用いて、真空チャンバーに取り付けた石英ガラス製のビューポートからターゲット

トの表面に集光照射することで行い、低圧インパクト（ノズル径 2.5 mm, 基板間距離 5 mm）を用いて粒子を捕集した。ここで、それぞれの系で使用した Nd:YAG レーザーが異なるため特性値を整理すると、Si/Ag 系の場合は波長 532 nm、周波数 20 Hz、パルス幅 約 5 ns、スポット径 ϕ 2.5 mm の Continuum 社製レーザー光源（Inlite II -50）をレーザーの照射エネルギーを調整することでフルエンス 1.2 J cm^{-2} に設定し、Si/Zn 系の場合は波長 532 nm、周波数 50 Hz、パルス幅 約 7 ns、スポット径 長軸 2.5 mm x 短軸 1.2 mm の Continuum 社製レーザー光源（Inlite II -50）をレーザーの照射エネルギーを調整することでフルエンス 1.25 J cm^{-2} に設定した。透過型電子顕微鏡 TEM (TEM: Transmission Electron Microscope) を用いて得られた粒子の形状を観察すると共に、その画像から粒度分布を求め、TEM に付随するエネルギー分散型 X 線 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析装置により生成粒子の局所的な組成を分析した。TEM 観察用の基板として TEM グリッド (ELS-C10, 応研商事社製) を、低圧インパクトの堆積板上に電子顕微鏡観察用両面テープで貼付し、その上に粒子堆積を行った。また、前述したように、コアシェルナノ粒子を生成するためには、シェル材料のプルーム高さがコア材料のプルーム高さと同様かそれ以上になるように種々のパラメータを制御する必要があるため、光学フィルタを用いて分光してカメラでその画像を撮影する手法（発行画像計測法）によりレーザー励起プルームの高さを測定しながら、Table 1 に示すとおり最適な実験条件を設定した [66]。使用したカメラはデジタル一眼レフカメラ (D70 あるいは D5200, Nikon 社製) であり、露光時間は 2 秒、絞り値 (F 値) は F4.5 に設定した。プルームは構成元素に応じた特有の色を発するため、観察対象の発光スペクトルに対応した光学フィルタを選択する必要がある。Si のプルーム観察用にはロングパスフィルタ（カットオン波長：583 nm、コクヨ社製）を、Ag のプルーム観察用にはロングパスフィルタ（カットオン波長：532 nm、

山本光学社製) を、Zn のプルーム観察用にはバンドパスフィルタ (中心波長 480 nm, FWHM 10 ± 2 nm, Thorlabs 社製) を用いることで、それぞれ波長 635 nm (Si: 赤色), 546 nm (Ag: 緑色), 481 nm (Zn: 青色) の発光を観察することができる。例えば、Figure 34 は Si/Zn および Si/Ag 系のターゲットにレーザーを照射したときに見られるレーザー励起プルームを光学フィルタを用いて撮影したものである。このように、孔の底部からは赤色の Si のプルームが、またリング状の照射面からは青色の Zn や緑色の Ag のプルームの発光が見られる。これらの結果から、ターゲット孔深さは Si/Ag 系の場合は 2 mm、Si/Zn 系の場合は 3 mm とした。

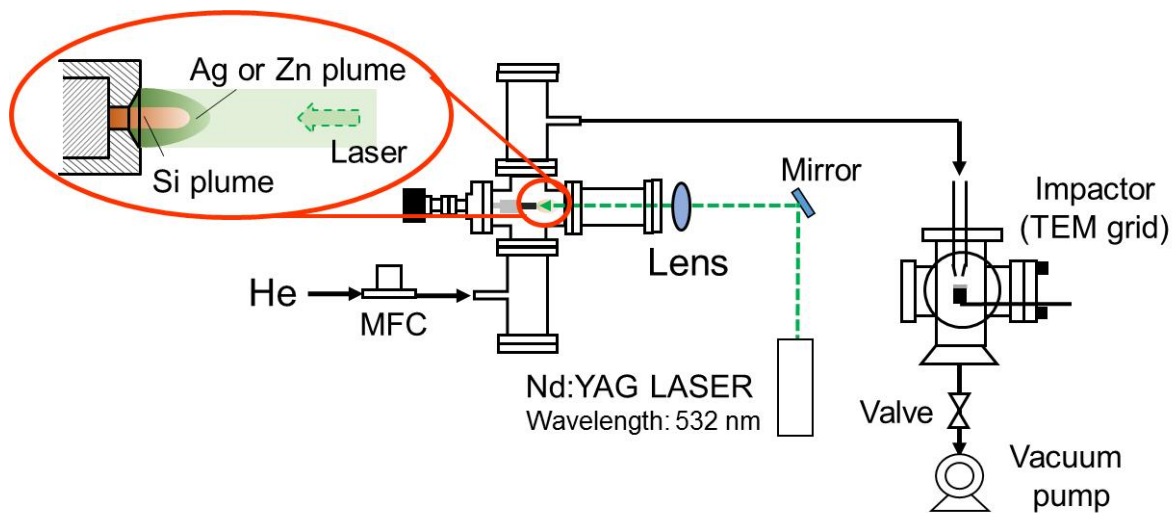


Figure 33. Schematic of experimental set-up.

Table 1 Experimental parameters

	Si/Ag	Si/Zn
Frequency of laser [Hz]	20	50
Pressure [Torr]	3.5	2.6
Pore diameter of Ag or Zn target [mm]	1.2	1.2
Taper angle of Ag or Zn target [°]	60	60
Pore depth of Ag or Zn target [mm]	2	3

(a)

(b)

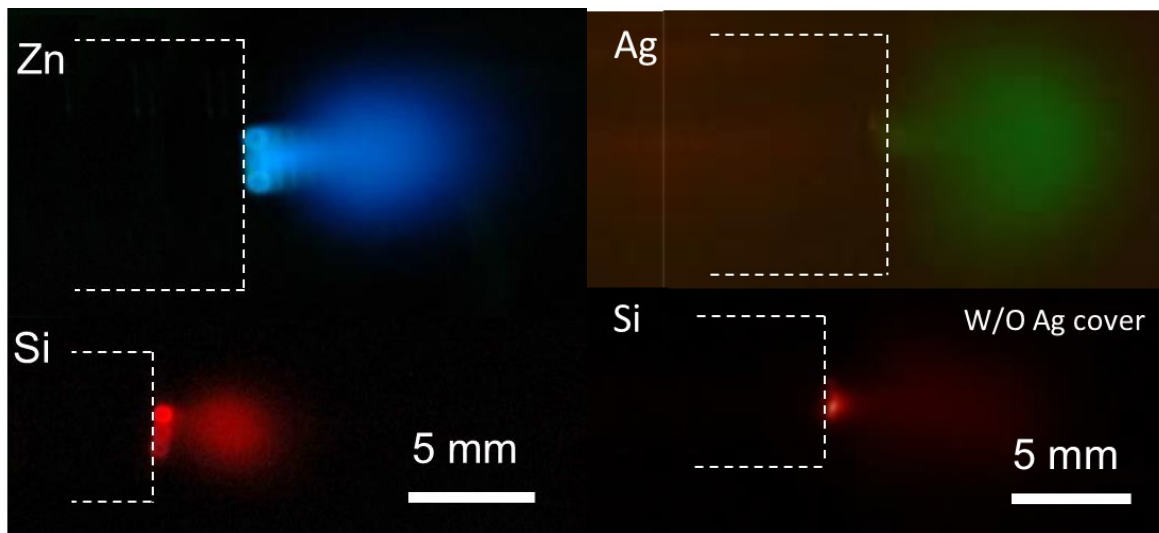


Figure 34. Plume image of (a) Si/Zn and (b) Si/Ag target taken with optical filter.

3-3 実験結果

3-3-1 Si/Ag 系

(a) TEM 観察および粒度分布測定

粒子捕集部に透過型電子顕微鏡 (TEM) 用のグリッドを設置して捕集した試料を TEM 観察すると、Figure 35 に示す粒子が見られた。TEM の原理より、原子番号の大きな元素はコントラストが強く見えるため、これらの色の濃い粒子は Ag、これらの薄い粒子は Si であると考えられ、Figure 36 に示す模式図の構造と推測できる。Figure 37 は、この TEM 像から求めた、それぞれの粒子の粒度分布を示している。Si の平均径はおよそ 10 nm であり、本研究の目的である量子サイズ効果が期待できる粒径範囲の粒子が得られていることが確認できる。また、Ag 粒子は平均径 6 nm と、Si よりもさらに小さいことが確認された。これは、Ag ナノ粒子の表面自由エネルギーが大きいことに起因していると考えられる。

また、それぞれの粒子に着目すると、Si ナノ粒子と Ag 粒子が接合したダンベル状の粒子が多くみられた。つまり、当初狙った通りのコアシェル粒子は確認できなかったが、ナノダンベル粒子はパッチ構造粒子の一つで、機能に異方性を持たせることができるため、コアシェル粒子とは異なる機能の発現が期待できることから、高分解能 TEM を用いて粒子の接合界面を観察した。

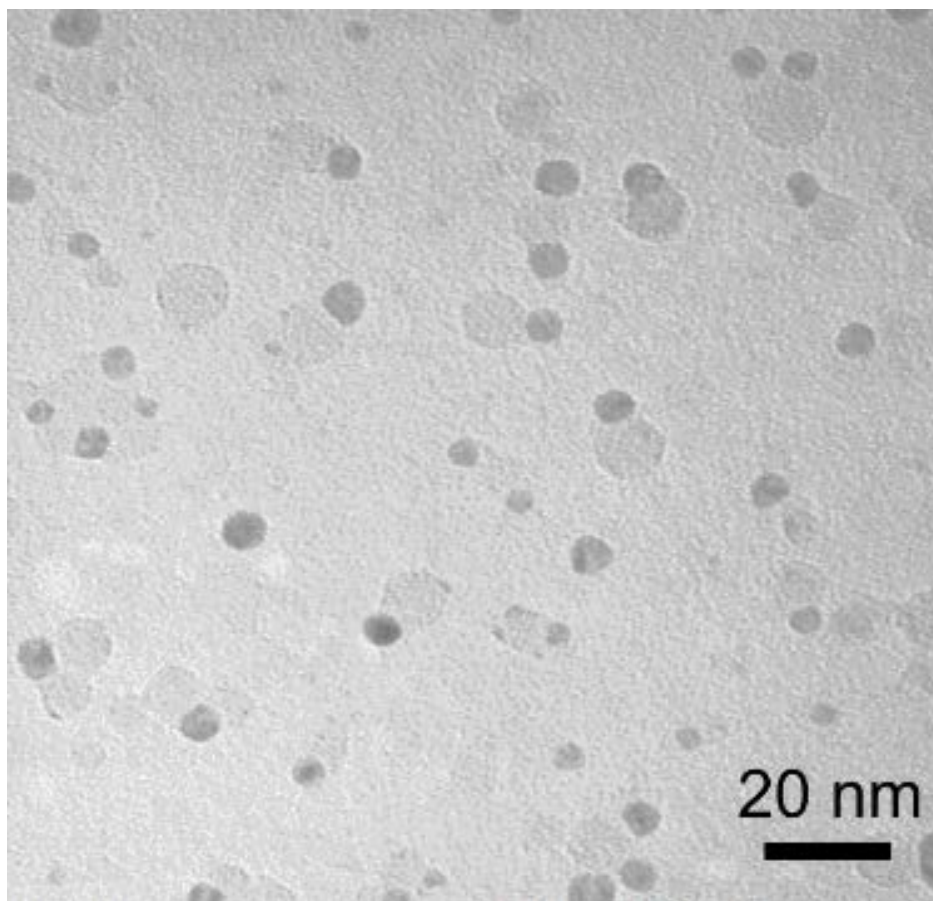


Figure 35. TEM image of Si/Ag composite nanoparticles.

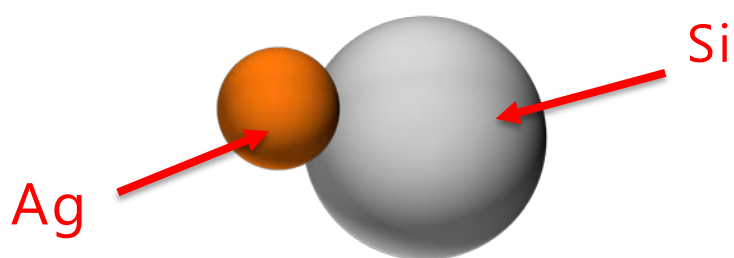


Figure 36. Schematic of dumbbell particle composed of Ag and Si particles.

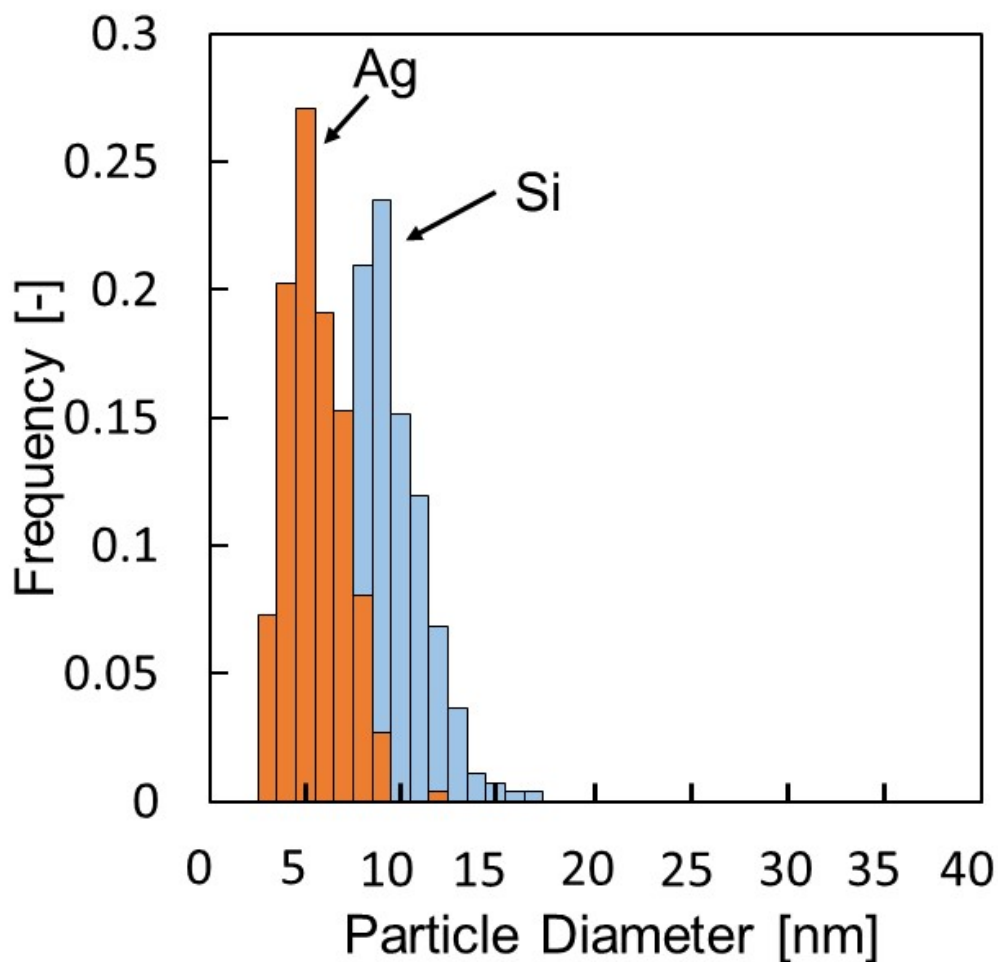


Figure 37. Size distribution of Si and Ag nanoparticles.

(b) 高分解能 TEM による界面の観察

Figure 38 に示す高分解能 TEM 像の Si ナノ粒子と Ag ナノ粒子の接合界面に注目すると、結晶性が高いまま接合していることがわかる。しかしながら、Si ナノ粒子と Ag ナノ粒子の接合界面がアモルファス状態で結晶構造が観察できないナノダンベル粒子も確認され、これらアモルファス状の部分は自然酸化が進行していると考えられる。

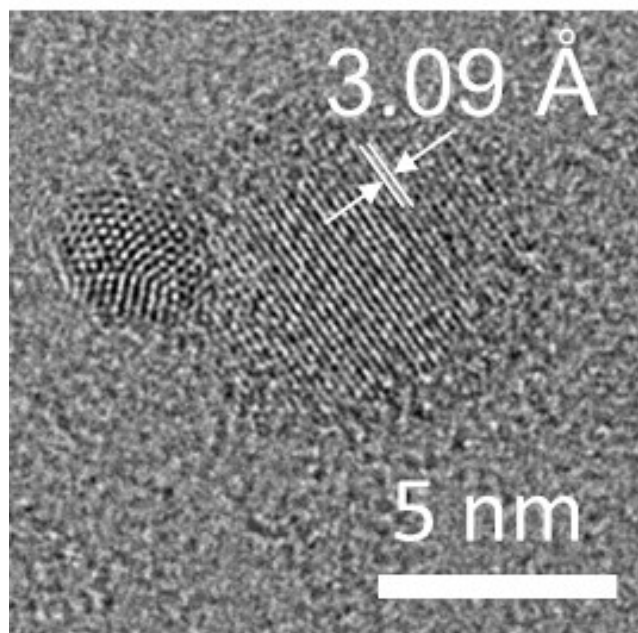


Figure 38. HRTEM image of Si/Ag nanodumbbell particles.

(c) STEM-HAADF 法による局所的な組成分析

高角度散乱暗視野-走査透過電子顕微法：STEM-HAADF (High-angle Annular Dark-field Scanning Transmission Electron Microscopy) 法により、生成粒子を観察した像と TEM に付随する数 nm の分解能を持つ EDX で求めた生成粒子の局所的な元素マッピング像を Figure 39 に示す。STEM 法は試料を走査して観察するため、回折コントラストの影響を低減でき、組成コントラストを強くして組成情報を得るのに適した分析法である。HAADF 像は原子番号の 2 乗に比例したコントラストが得られるため、原子番号の大きな元素ほど明るく（白く）見える。Figure 39(a)の TEM 像は、走査 TEM 法により撮影した HAADF 像を表しており、色の白い粒子が Ag、色の薄い粒子が Si を示している。このように、低分解能では見られなかった直径数 nm の非常に微小な Ag 粒子がシリコンのまわりに凝集していることがわかる。その他の像は、EDX で求めた局所的な元素マッピングであり、緑が Si、青が Ag、

赤が O の分布を示している。このように、緑の Si ナノ粒子の表面には自然酸化により酸素が分布していることがわかる。一方、Ag ナノ粒子と酸素の分布はあまり相関が無いことから、Ag はほとんど酸化されていないと予測できる。以上より、Ag をシェル材料とした場合は、本実験の範囲では、部分的に被覆した粒子しか得られなかったが、このような粒子も、例えば表面プラズモン共鳴を応用したバイオセンサなどの用途で注目されている [67]。

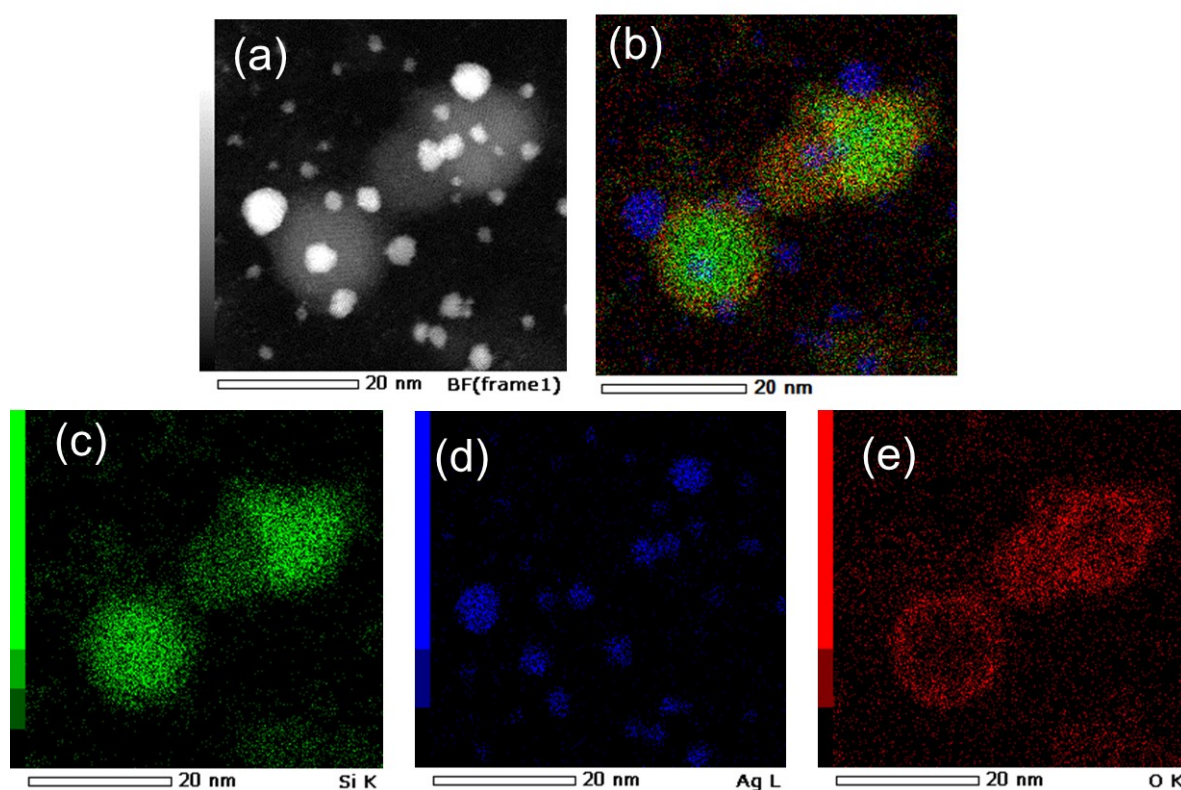


Figure 39. (a) STEM-HAADF image and corresponding EDS elemental maps for (b) over all, (c) silicon K Line, (d) silver K line and (e) oxygen K line for composite nanoparticles.

3-3-2 Si/Zn 系

(a) TEM 観察および粒度分布測定

シェルターゲットを Zn としたときには、先ほどの Si/Ag 系とは異なり、Figure 40 の TEM 像に示すような複合ナノ粒子が生成した。原子番号の大きい Zn は濃く、Si は薄く見えることから、Si 粒子のまわりに Zn が被覆された粒子が一部含まれていることが確認でき、Figure 41 のようなコアシェル構造を有していると考えられる。Figure 42 は、この TEM 像から求めたコアシェルナノ粒子の粒度分布であり、コアの平均径は 5 nm、その周りにより大きな 11 nm 程度の Zn のシェルが被覆されている結果となった。すなわち、生成したコアシェルナノ粒子は、直径 5 nm ほどの Si をコアとし、その表面を厚さ約 3 nm ほどの Zn のシェルで被覆した構造をしていると考えられる。一般に、金属の自然酸化により形成される酸化膜は 3 nm ほどであるため⁴⁹⁾、この粒子を大気曝露により酸化させれば、Si ナノ粒子の表面に ZnO シェルが形成されることが期待できる。

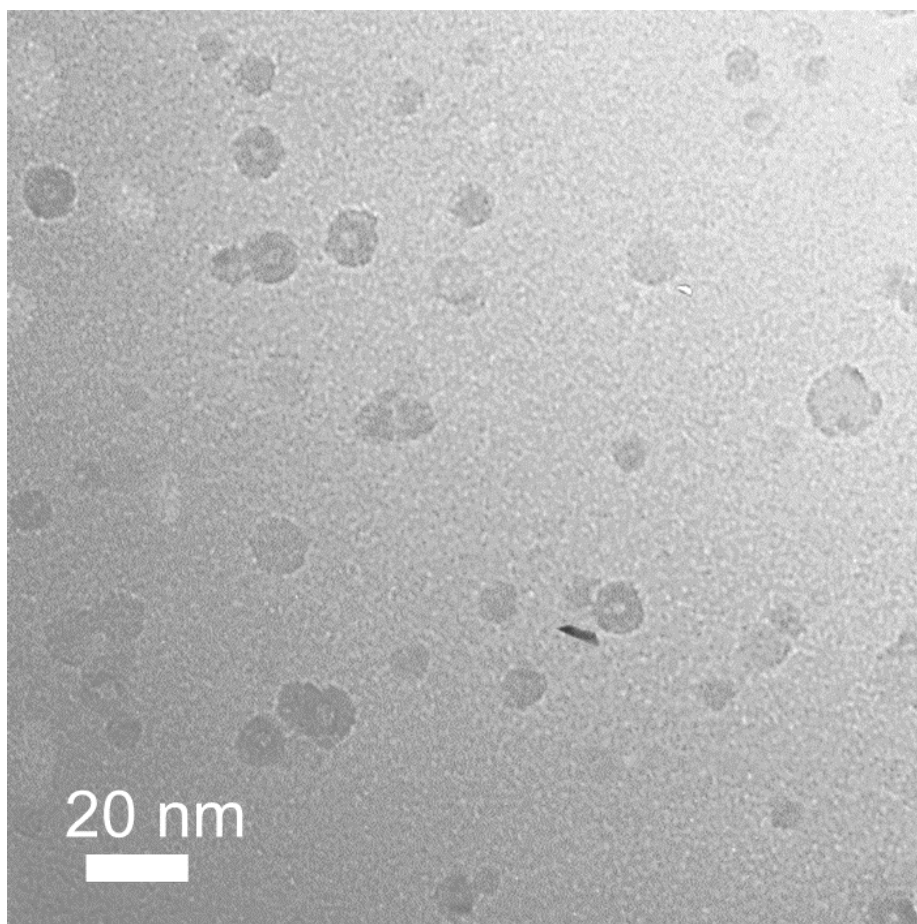


Figure 40. TEM image of Si/Zn composite nanoparticles.

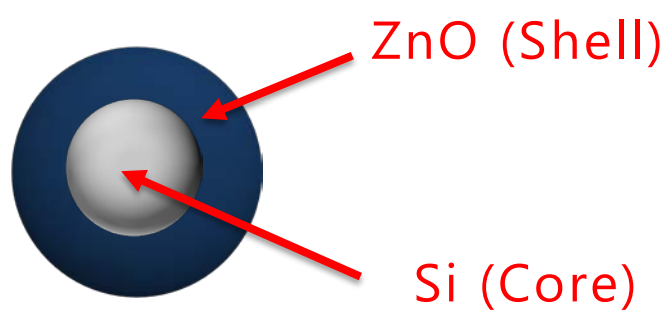


Figure 41. Schematic of coreshell particle composed of ZnO and Si particles.

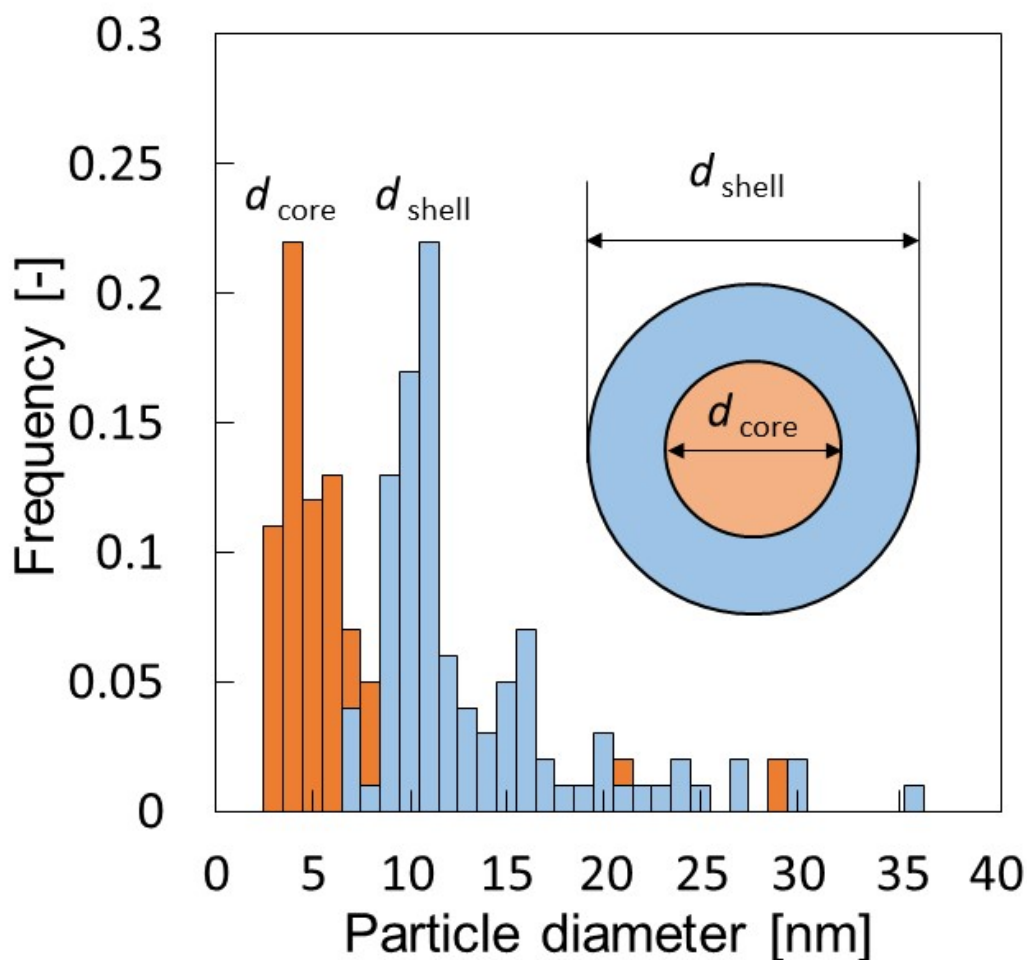


Figure 42. Size distribution of Si cores and Zn shells.

(b) 高分解能 TEM による界面の観察

こちらの図は、高分解能 TEM により生成した複合ナノ粒子を観察した結果である。アモルファス Si のコア、結晶性のシェルからなる直径 10 nm ほどのナノ粒子を示している。結晶性のシェルの格子間隔は約 2.4 Å であることから、すでに報告されている ZnO の格子定数とほぼ等しいため、Zn の自然酸化により ZnO が形成されたと考えられる。また、コアの部分のコント

ラストが薄いため、コアは Si であると考えられるが、結晶格子は観察されず、アモルファス状態であるといえる。

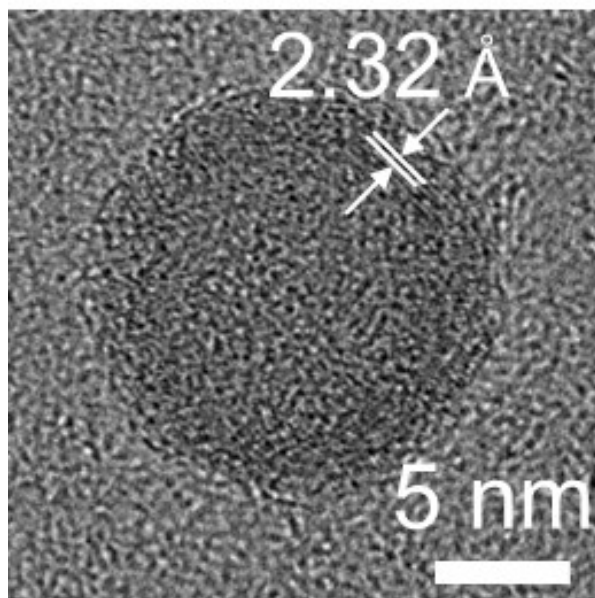


Figure 43. HRTEM image of Si/Zn coreshell nanoparticles.

(c) STEM-HAADF 法による局所的な組成分析

Si/Ag 系と同様の元素マッピングを行った結果を Figure 44 に示す。Figure 44 (a)の TEM 像からは、原子番号の小さい色の薄い Si ナノ粒子の表面を取り囲むように、原子番号の大きい白色の Zn が存在していることがわかる。次に、酸素の分布も確認するため EDX による元素マッピングを行った。緑の球形の Si 粒子の周りに、青色の Zn が被覆するコアシェル構造をしていることがわかる。また、酸素原子は粒子全体から検出されており、サンプルを大気曝露した際にナノ粒子表面に酸化膜が形成されたためであると考えられる。

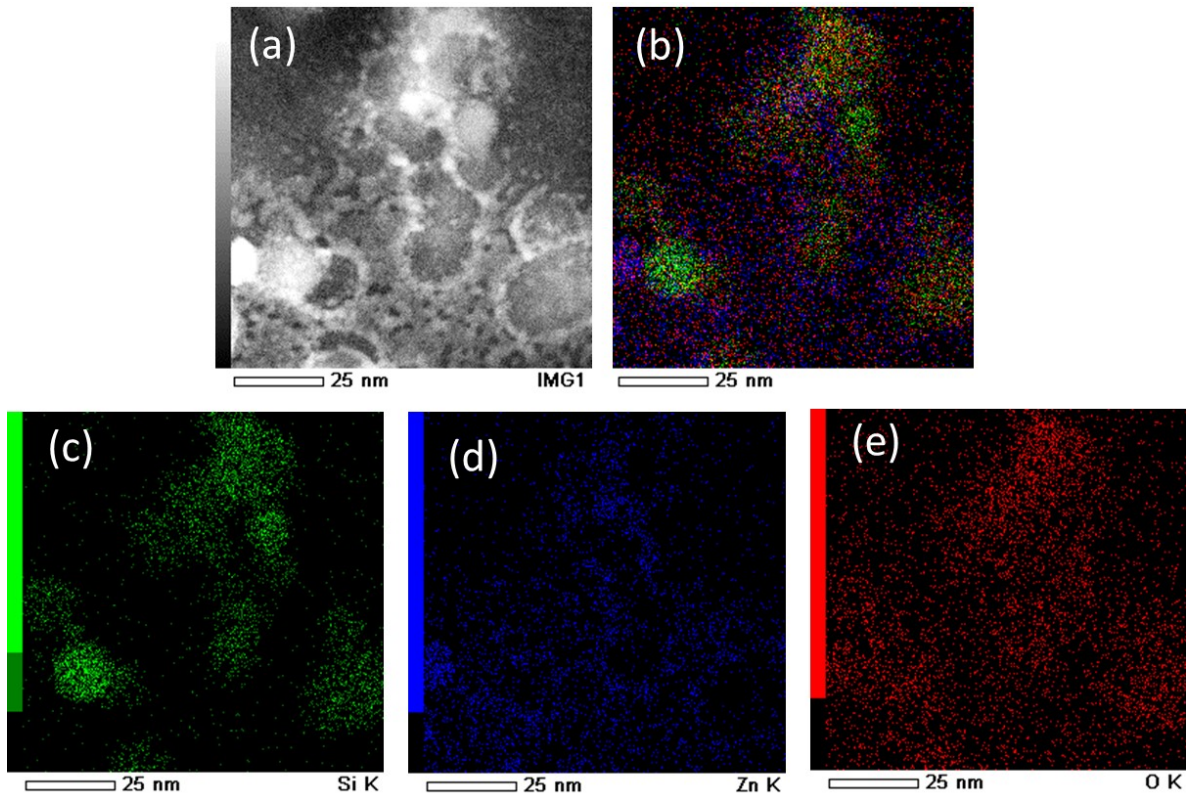


Figure 44. (a) STEM-HAADF image and corresponding EDS elemental maps for (b) over all, (c) silicon K Line, (d) zinc K line and (e) oxygen K line for composite nanoparticles.

3-4 複合ナノ粒子生成メカニズムの解析

これまでの結果から、Si/Ag系ではナノダンベルが、Si/Zn系ではコアシェルが主に生成された。なぜこのような違いが生じたのか、「粒子発生のタイミング」と「界面の安定性」の二点に着目して考察する。

3-4-1 プルームの成長モデル：粒子発生のタイミング

複合粒子の構造を決定する要因の一つに、粒子生成のタイミングが挙げられる。粒子生成はレーザー励起プルーム終端で起こることから、粒子生成のタイミングを知るためには、プルームの生成速度、すなわち各時間における

プルームの進展位置を求めることが有効である。真空中ではプルームの放出粒子は抵抗を受けないため等速で飛行し続けるのに対して、ガス中では抵抗を受けるためプルームの終端の進展は時間とともに遅くなり、最終的に停止する。そして、以後プルームは拡散により広がっていく。このようなプルームの飛行特性の解析には、(a) ブラスト波モデルと、(b) 抗力（ドラッグ）モデルが一般的に使われる。

(a) ブラスト波モデル(Blast wave model) [68]

固体ターゲット表面からプルーム終端までのある時刻 t における距離を $R(t)$ とすると、

$$R(t) = \xi_0 \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{5}} (t)^{\frac{2}{5}} \quad (3-1)$$

ここで、 ρ : 雰囲気ガスの静止状態の密度、 ξ : 物質の比熱比に依存する定数、 E_0 : レーザーの 1 パルスあたりのエネルギーである。

このモデルが成立する条件は、①放出された粒子群の密度がプルームの押しつけられた気体の密度に比べて無視できる、②プルーム内の圧力が雰囲気の初期圧力より十分高い場合である。これらはモデルが成立する $R(t)$ の範囲を規定する。一般に、このモデルは、500 ns 以下であれば実験値と良好な一致を示すが、時間の経過とともにプルーム内の圧力が下がり、周囲のガスを押しなくなることによる影響が反映されなくなると、しだいに実験値とモデルの計算値がずれてくる傾向にある [69]。そこで提案されたのが抗力モデルである。

(b) 抗力(ドラッグ)モデル (Drag force model) [70]

プルームの進展と停止も含めた全体的進展の様子はドラッグモデルでよ

く記述できる。このモデルは、アブレーションされた粒子種がその速度に比例する粘性力を受けながら散乱、膨張するというモデルであり、プルーム終端の位置 $R(t)$ は次式で表される。

$$R(t) = R_0[1 - \exp(-\beta t)] \quad (3-2)$$

ここで、 R_0 はプルームの最大到達距離、 β は速度減衰の時定数である。本研究では、プルーム発生初期過程だけではなく、ナノ粒子の主要な粒子生成場になると考えられる最終的なプルームの到達位置からプルームの生成速度を推算するため、ドラッグモデルを用いてプルームの距離と時間の関係を求めた。

3-4-1-1 Si/Ag 系

Figure 45 は、ドラッグモデルを用いて複合ナノ粒子合成を試みたときの Si と Ag のプルーム高さをそれぞれ時間に対してプロットした図と、時間の経過と共にプルーム高さが変化していく様子を模式的に表したものである。時間ゼロのときのプルーム高さの差は、ターゲットの孔深さ (2 mm) を表しており、時間の経過と共に Ag と Si のプルームはそれぞれ大きくなるが、最終的なプルームの到達位置はほぼ同じ、すなわち、Si と Ag の粒子の生成は互いに近傍で行われていたことがわかる。そのため、コアシェル粒子ではなく、二成分が相分離したナノダンベル粒子が主に生成したと考えられる。

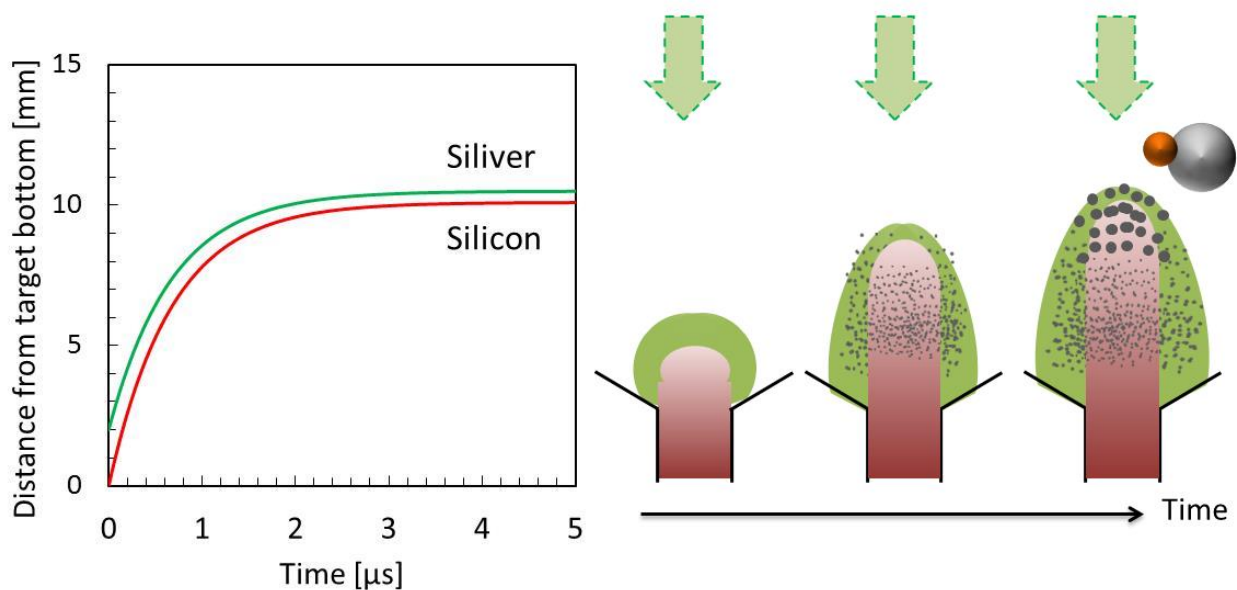


Figure 45. Change in the plume edge distance of Si and Ag for time.

3-4-1-2 Si/Zn 系

Figure 46 は、ドラッグモデルを用いて複合ナノ粒子合成を試みたときの Si と Zn のプルーム高さをそれぞれ時間に対してプロットした図と、時間の経過と共にプルーム高さが変化していく様子を模式的に表したものである。時間ゼロのときのプルーム高さの差は、ターゲットの孔深さ (3 mm) を表している。Si/Ag 系の場合とは異なり、両者のプルーム高さの差は時間が経つほど大きくなり、最終到達高さでは Si のプルームは Zn よりも 10 mm 程度小さかったことがわかった。すなわち、Si ナノ粒子が先に生成し、このナノ粒子が Zn のプルームの終端に残存する Zn の蒸気と混合されたことで、Si をコアとし、その表面が Zn で被覆されたコアシェル粒子が生成したと考えられる。一方で、Zn のプルームが大きいため、混合される位置によって、種々の構造を有する粒子が形成される原因にもなる。

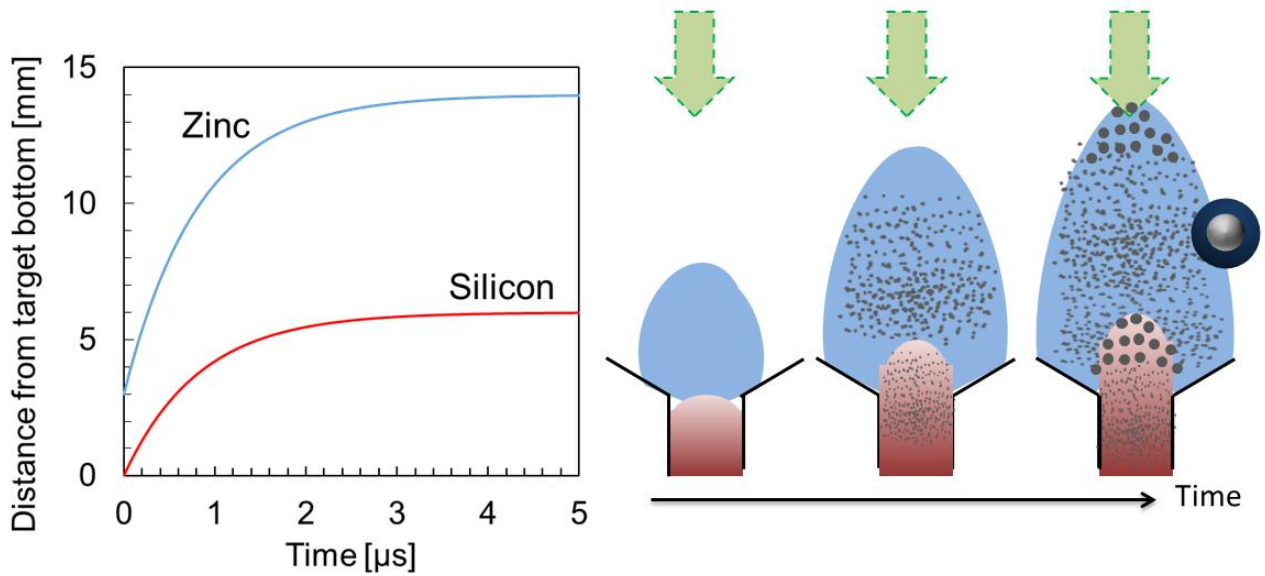


Figure 46. Change in the plume edge distance of Si and Zn for time.

3-4-2 界面の安定性

粒子生成のタイミングに加えて、コアシェル構造となるもう一つの条件として、コアとシェルの界面の安定性の影響が考えられる。

コアシェルナノ粒子が生成するにはコアとなる粒子の表面にシェルの蒸気が凝縮することでコアシェル構造が形成される。Figure 47 に示すようなコアシェル構造体とコア及びシェルが別々に生成する場合の粒子生成エネルギーについて考える。

粒子がコアシェルの形態をとっているときの系の生成エネルギー $E_{\text{core-shell}}$ は次式で表される [11]。

$$E_{CS-NP} = -(V_C \Delta G_C + V_S \Delta G_S) + A_C \gamma_{CS} + A_{S,CS} \gamma_S \quad (3-3)$$

一方、コアとシェルの物質がそれぞれ分離したナノ粒子であるときのエネルギーは次式で表される。

$$E_{separated} = -(V_C \Delta G_C + V_S \Delta G_S) + A_C \gamma_C + A_{S,NO-CS} \gamma_S \quad (3-4)$$

すなわち、(3-3)式と(3-4)式の差分 ΔE は次式で表され、この ΔE が正であればそれぞれが分離した粒子が生成しやすく、逆に、 ΔE が負であればコアシェル構造を安定に形成できると考えられる。ここで、添字の C,S,CS はそれぞれ、コア、シェルおよびコアシェルをそれぞれ意味している。また、 $A_{S,NO-CS}$ は Figure 47(a)においてシェル物質がコアシェル構造を形成しなかったときの表面積を表している。

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{CS-NP} - E_{separated} \\ &= A_C (\gamma_{CS} - \gamma_C) - \gamma_S (A_{S,CS} - A_{S,NO-CS}) \end{aligned} \quad (3-5)$$

ここで、物質の界面エネルギーは Turnbull の式((3-6)式)で計算した [71]。

$$\gamma_{CS} = \frac{1}{2} \frac{1}{A} (\Delta H^{Melting}) \quad (3-6)$$

ここで ΔH : 溶融エンタルピー、 A : 分子体積である。

また、分子体積 A は、次式で表される。

$$A = \left(\frac{V_{m,solid}}{N_A} \right)^{\frac{2}{3}} N_A \quad (3-7)$$

そして、 N_A : アボガドロ数、 $V_{m,solid}$: 原子のモル体積である。

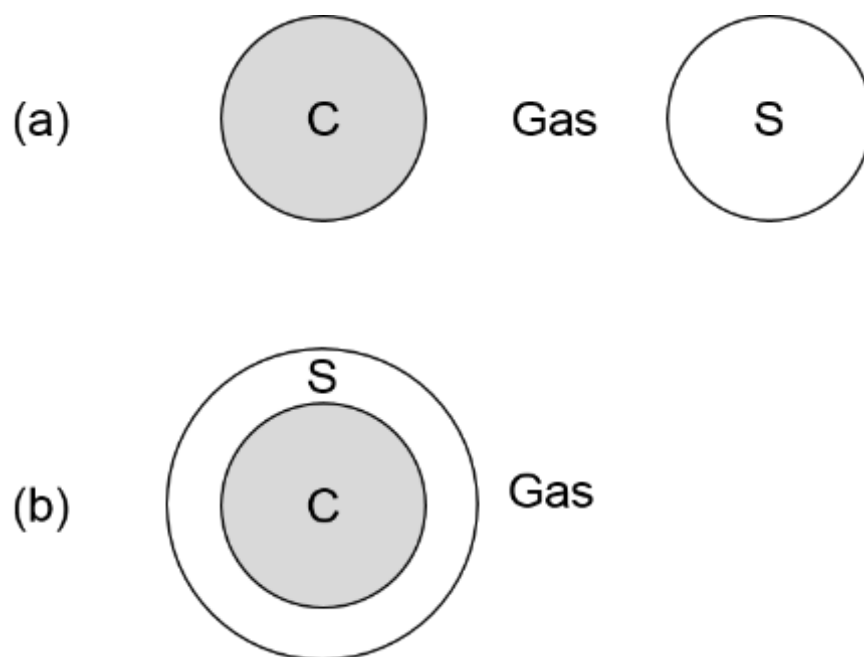


Figure 47. Schematic for the configuration of idealized NPs (a) composed of either core or shell and (b) core shell structure.

コアとシェルの対象物質として、それぞれ Si と Ag もしくは Si と Zn の系に対して、生成エネルギーの差分とシェル物質の粒径の関係をプロットしたものが、Figure 48 である。この図より、直径 10 nm の Si がコアとして存在するときには Zn は約 2 nm、Ag は約 5 nm 以上の粒子になると ΔE が負になる。すなわち、Ag よりも Zn の方が少ない体積の蒸気が凝縮したとしてもシェルになりやすいと言える。また、シェルの物質の体積が大きくなると ΔE の値が小さくなっていることは、コアシェルナノ粒子の形成が容易になることを示す。これは、シェルの物質のコア表面上での被覆率が増加するという事と同義であり、前述した TEM 像の結果と一致しているといえる。すなわち、コアの粒子の表面上で (Ag もしくは Zn) の蒸気が凝縮するときの蒸気濃度が非常に重要である。したがって、コアシェル粒子を生成するには、粒子生成のタイミングを制御すると共に、界面の安定性についても考慮する必要があることがわかった。

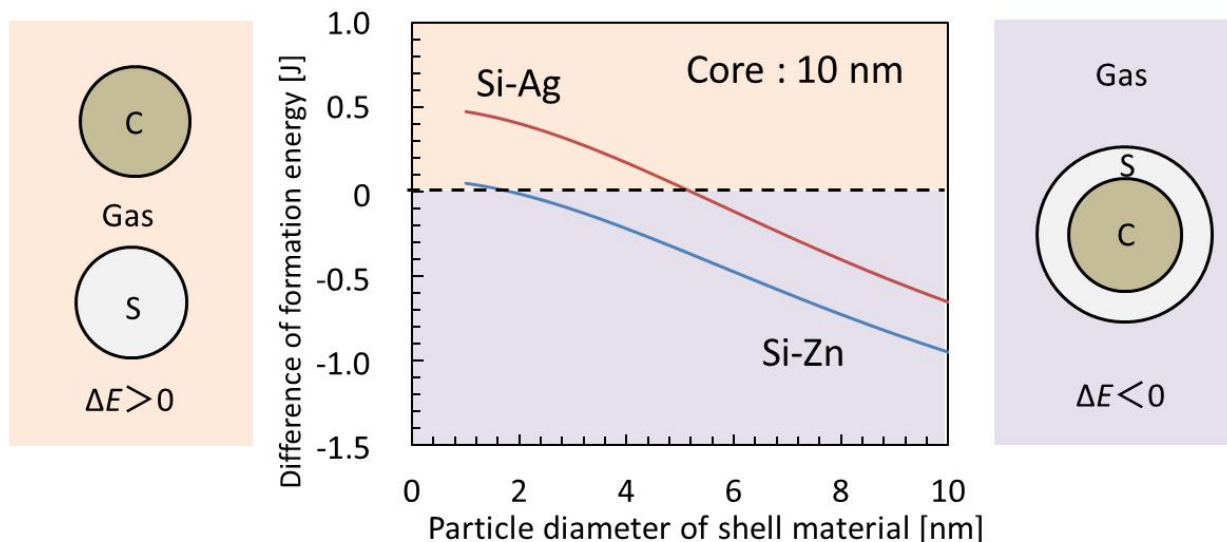


Figure 48. Change in difference of formation energy for particle diameter of shell material in case that diameter of core particle is 10 nm.

3-5 まとめ

以上、本章で得られた知見を以下にまとめる。

1. 二成分複合ターゲットを用いたレーザーアブレーション法において、粒子生成と混合のタイミングを制御することで、直径 5 nm ほどのシリコンをコアとした複合ナノ粒子 (Si 量子ドット) を合成できた。
2. Si/Ag 系では、Si 粒子と Ag 粒子が同時に生成したことに加え、表面自由エネルギーが大きかったため、コアシェルナノ粒子は合成されず、ダブル状の粒子が主に生成した。
3. Si/Zn 系では、Si 粒子が先に生成し Zn 蒸気と混合されたことに加え、表面自由エネルギーが小さかったため、生成粒子の一部にコアシェルナノ粒子を確認できた。

第 4 章 Si ナノワイヤの生成と転写

4-1 はじめに

ナノワイヤは直径がナノメートルオーダーの 1 次元材料であり、高いアスペクト比を有することから球形ナノ粒子とは異なる電氣的・機械的特徴を有する。1 次元ナノ材料を用いることで導電パスを形成し、0 次元材料の電極粒界における抵抗の軽減が期待できるため、太陽電池や半導体への応用が検討されている。さらに、表面装飾の多様性などから、バイオセンサや特定の化学物質を検知するセンサとしての応用も期待されている。一方、シリコンは ITO の原料であるインジウムのように枯渇が懸念されるレアメタルではなく、自然界に豊富に存在する元素であり、現在、電気製品や半導体に最も広く使用されている材料である。このシリコンをナノワイヤ化すると、優れた電荷輸送特性などからこれまでの太陽電池や電気製品、半導体を高効率化、省力化、小型化できるとの期待感から多くの研究者によって研究されてきた [72] [73]。本研究では、プロセスがシンプルかつクリーンであり、連続的に合成が可能であるレーザーアブレーション法を応用し、二成分複合ターゲットへのレーザー照射と加熱による異法性成長の促進を組み合わせた実験系を用いて、1 次元材料である Si ナノワイヤの合成を試みた。また、気相中でエアロゾルとしてナノワイヤを得られることを利用し、エアフィルタに捕集した 1 次元ナノ材料を基板に転写することで、2 次元ナノ材料である薄膜を形成することを試みた。主な検討項目としては、Si ナノワイヤ生成条件の検討、生成した Si ナノワイヤの形態観察および転写性と薄膜の特性評価である。

4-1 Si ナノワイヤの生成

4-1-1 実験経路および方法

前章のコアシェルナノ粒子生成では、二成分複合ターゲットを使用していたが、それぞれの成分は独立して単独元素として成り立っており、それら両方の原料ターゲットがレーザー光径内に入るように形状を工夫することで、同時に二成分の蒸気を発生させた。一方、本章の Si ナノワイヤ生成では、Si と Fe の二成分のコンポジットターゲットを使用することで、レーザーを照射させると二成分混合蒸気が発生できるようにした。また、レーザー照射の向きとは逆方向からキャリアガスを導入することで、ターゲット表面から発生した混合蒸気は電気炉内を移動しながら反応を進めることができ、効率よく Si ナノワイヤ生成できると考えた。

Figure 49 に実験経路を示す。800 度あるいは 1000 度に加熱した石英ガラス管 (ϕ 25 mm x 700 mm; 加熱部 395 mm) から成る電気炉内に、Si と Fe の質量パーセント濃度比が 90:10 のコンポジットターゲット (ϕ 6 mm x 30 mm, Toshiba Company) を設置し、石英ガラス管前方に設置したナノ秒パルスレーザー Nd:YAG レーザー ($\lambda = 355$ nm, 10 Hz, pulse width about 5 ns ; INDI-40, Spectra-Physics Inc.) を凸レンズ (レンズ口径 5.6 mm, 焦点距離 900 mm) を介して照射した。なお、レーザーパワーは 0.6、0.8 および 1.0 W の 3 条件で変化させた。Ar ガス (宇野酸素製) はキャリアガスとして圧力 300 あるいは 600 Torr、流量 0.1 あるいは 1.0 L min⁻¹ で石英ガラス管後方から導入し、フィルタホルダに設置した SEM 観察用のアセチルセルロース製メンブレンフィルタ (Figure 50; ϕ 25 mm, 孔径 0.45 μ m, Advantec MFS, Inc.) で生成物を捕集しながらポンプで排気した。その間に、レーザーアブレーションによって発生した Si と Fe の混合蒸気は加熱されながら異方性成長する。メンブレンフィルタに捕集された生成物は Scanning Electron Microscopy (SEM) を用いて形状観察を行った。

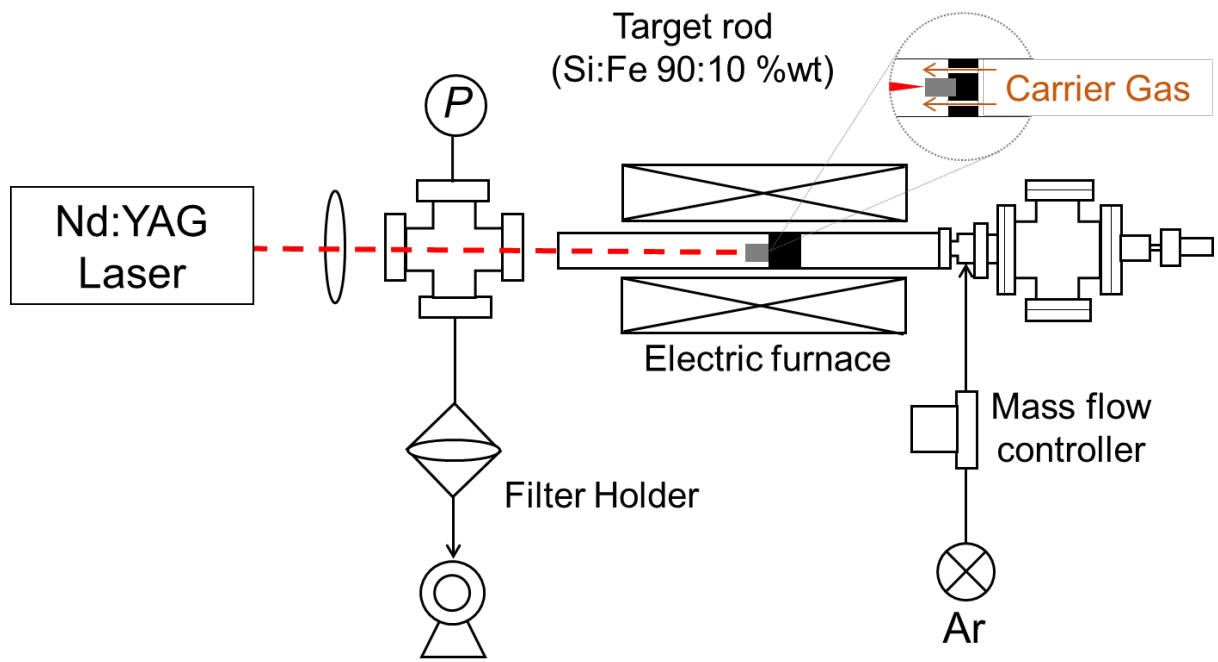


Figure 49. Schematic diagram of the laser ablation method.

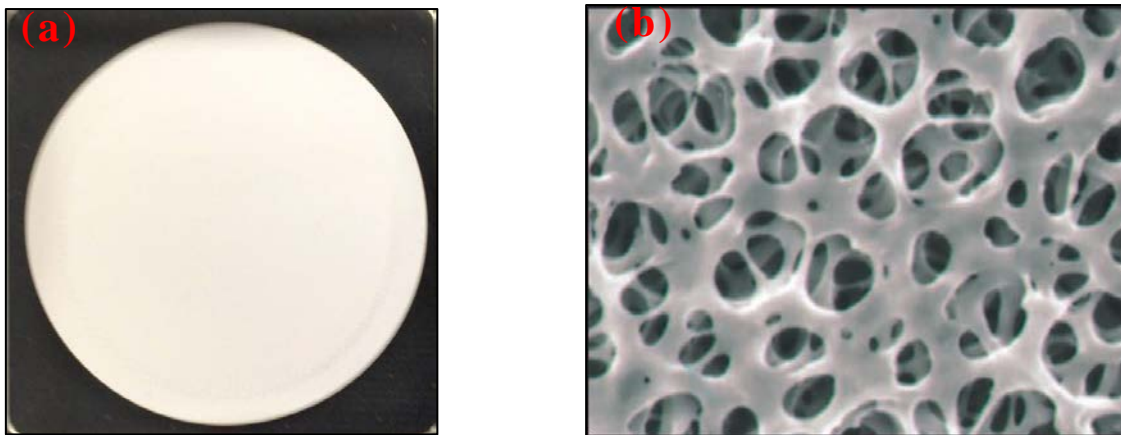


Figure 50. (a) Picture and (b) SEM image of Cellulose Acetate membrane filter.

4-1-2 実験結果

(1) 温度の影響

まず、レーザーパワー0.5 W、圧力 300 Torr、Ar ガス流量 1.0 L min^{-1} で固定し、電気炉温度を室温から $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで変化させた。得られた粒子の形態を SEM で観察した結果を Figure 51 に示す。Figure 51(a)に示す室温の結果では、Si ナノ粒子と考えられる凝集体が認められた。一方、加熱した Figure 51(b)や(c)に示す結果では、室温の場合とは異なり一部繊維状あるいはチェーン状の粒子も確認できるものの、Si ナノ粒子の凝集体も混在していた。したがって、Si ナノワイヤの合成には $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の高温加熱が必要だと言える。

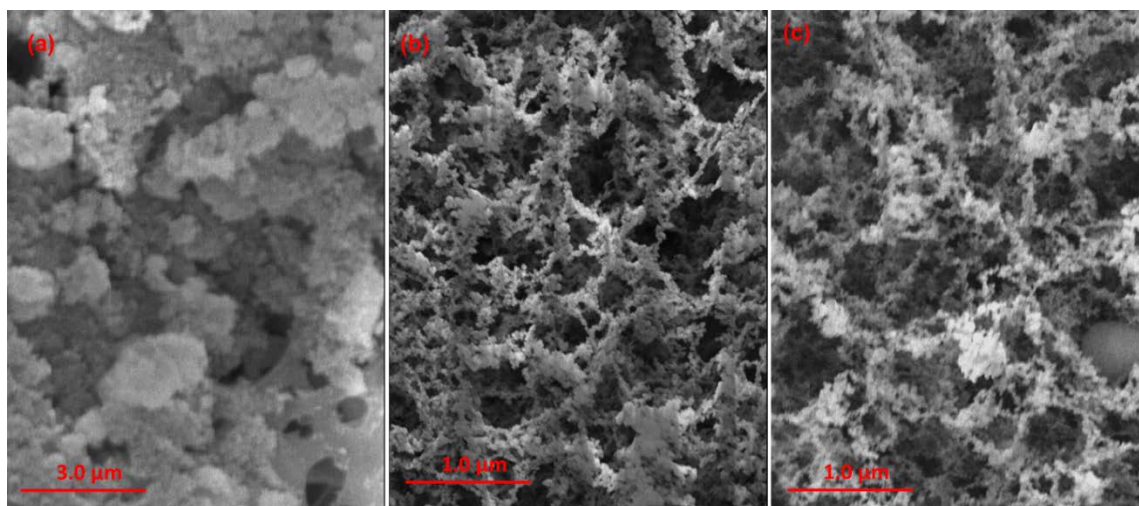


Figure 51. SEM images of generated products at different temperature. ((a) room temperature (b) $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) and $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

(2) レーザーパワーの影響

次に、温度 1000°C 、圧力 300 Torr、Ar ガス流量 0.1 L min^{-1} で固定し、レーザーパワーを 0.6, 0.8, 1.0 W に変化させた。得られた粒子の形態を SEM で観察した結果を Figure 52 に示す。レーザーパワーが大きくなるにつれて、

Si ナノ粒子の凝集体から繊維状に構造変化していることがわかる。

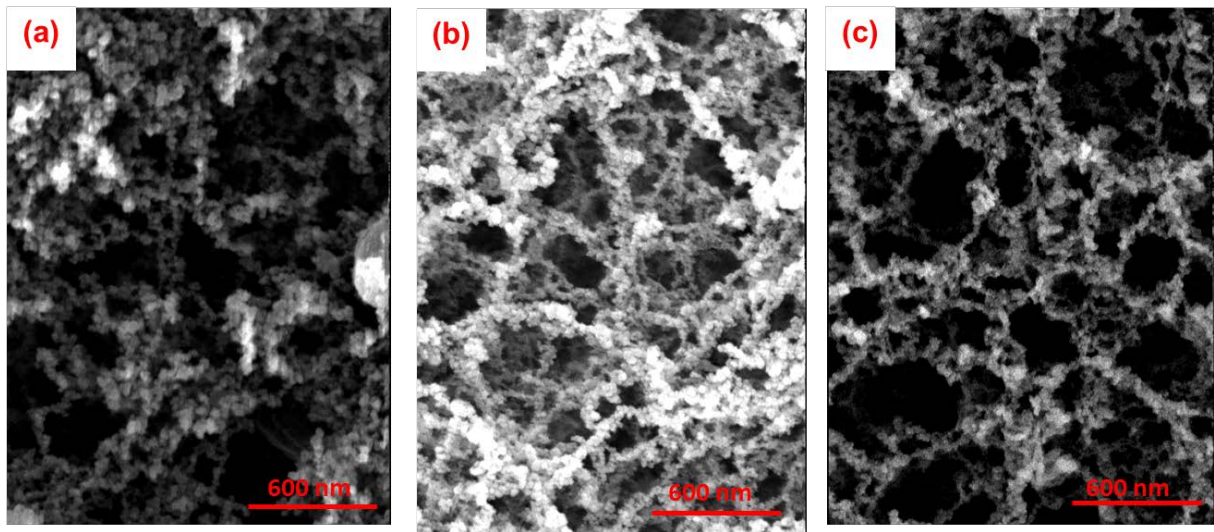


Figure 52. SEM images of generated products with different laser power: (a) 0.6 W, (b) 0.8 W, and (c) 1.0 W.

Figure 53 に示す模式図を用いて、ナノワイヤの成長にレーザーパワーが与える影響について考察する。Figure 53 は、レーザーパワーが 1.0 W の場合と 0.8 W 未満のときの電気炉内における Si ナノワイヤの VLS 成長メカニズムを模式的に示したものである。いずれもレーザーアブレーションされた混合蒸気は核化し、図に示すような液体合金を形成する。そのとき、十分なレーザーパワーが照射されると、電気炉下流において十分な量の Si 蒸気が残存し、この Si 蒸気が Si ナノワイヤの成長に寄与する。しかし、レーザーパワーが不十分な場合、電気炉下流においてナノワイヤの成長に必要な Si 蒸気が十分に存在せず、凝集体を形成するに留まる。したがって、Si ナノワイヤを形成するには 1.0 W 以上のレーザーパワーが必要であると考えられる。

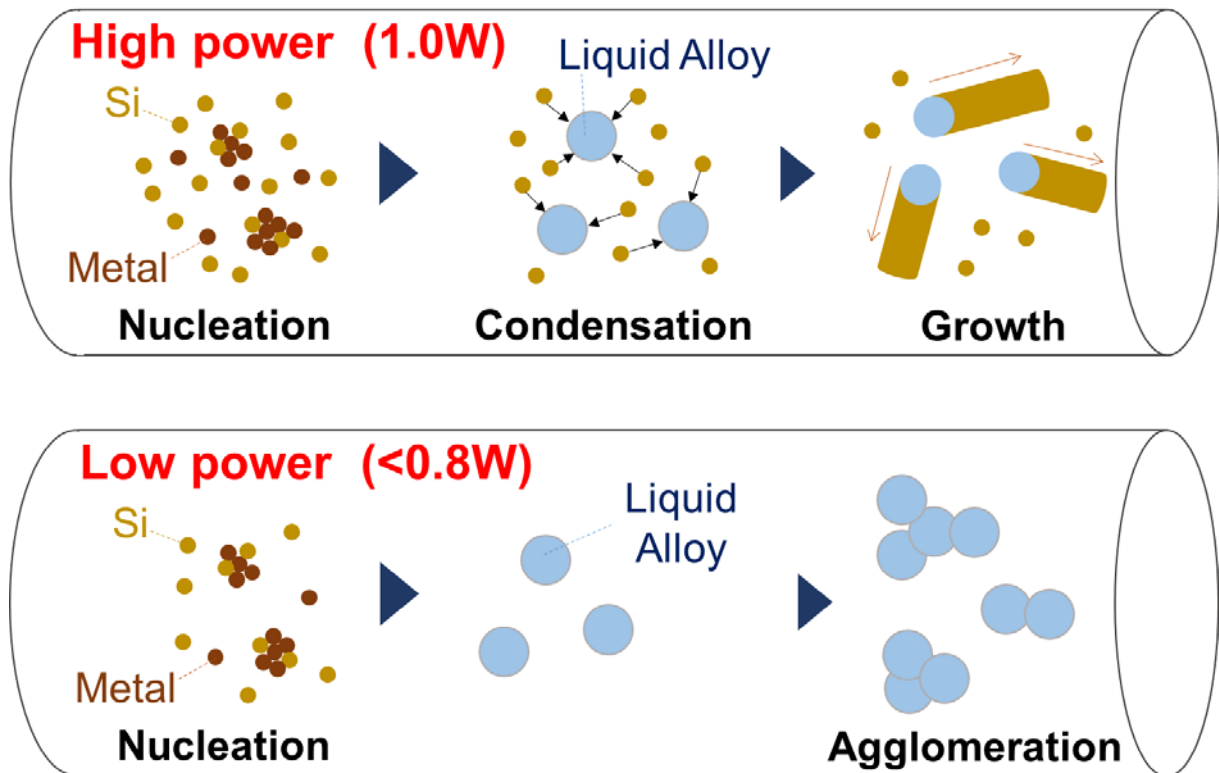


Figure 53. Schematic diagram explain the effect of laser power for the growth of silicon nanowires.

(3) 流量の影響

温度 1000°C、圧力 300 Torr、レーザーパワー 1.0 W で固定し、Ar ガス流量を 0.1, 1.0 L min⁻¹ に変化させた。得られた粒子の形態を SEM で観察した結果を Figure 54 に示す。SEM 像からナノワイヤの成長に与える流量の影響を判断するのは困難だが、0.1 L min⁻¹ の方が 1.0 L min⁻¹ よりも繊維状粒子に付着した凝集体が少ないように見える。

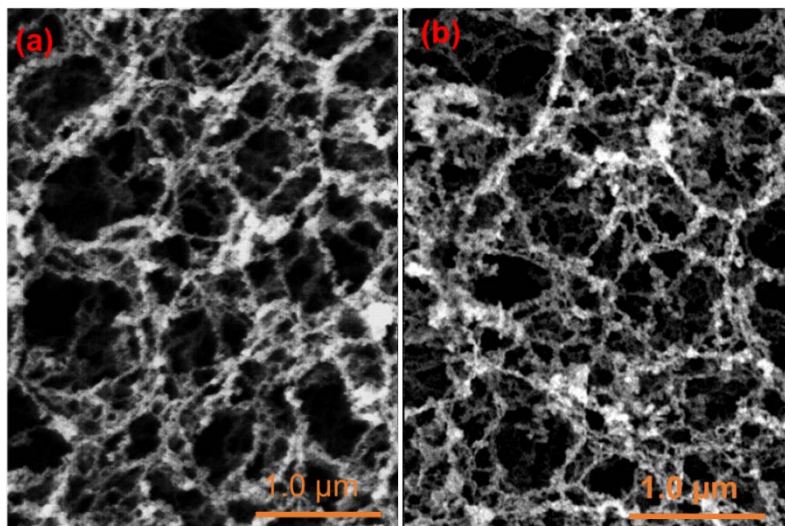


Figure 54. SEM images of generated products with different flow rate: (a) 0.1 standard L min⁻¹, and (b) 1.0 standard L min⁻¹.

(4) 圧力の影響

最後に、温度 1000°C、Ar ガス流量を 0.1 L min⁻¹、レーザーパワー 1.0 W で固定し、圧力を 300, 600 Torr に変化させた。得られた粒子の形態を SEM で観察した結果を Figure 55 に示す。300 Torr の方が 600 Torr よりも繊維状粒子に付着した凝集体が少ないように見える。Ar ガス流量はいずれも 0.1 L min⁻¹ に固定しているため、電気炉内滞留時間は 300 Torr の場合 600 Torr の場合の半分の時間である。したがって、300 Torr の場合の成長可能な時間は 600 Torr の場合よりも短く、粒子が付着する前に取り出せている可能性がある。

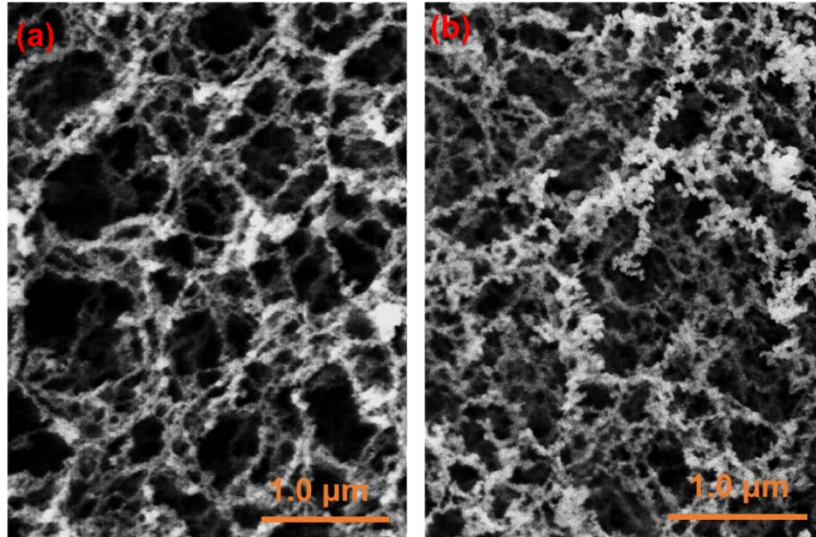


Figure 55 SEM images of generated products with different pressure:

(a) pressure of 300 Torr, and (b) 600 Torr.

Figure 56 に示す VLS 成長メカニズムの模式図から、ナノワイヤの成長に与える圧力の影響について考察する。圧力はガス分子の平均自由行程、つまり粒子同士が衝突することなく移動できる平均距離、に関連していることが知られている。圧力が高い場合、液体合金と周囲の原子は平均自由行程が短く衝突しやすい状況であり、液体合金は周囲の原子の衝突により核化するため、ナノワイヤへの成長が進まず凝集体が付着したと考えられる。一方、圧力が低い場合、平均自由行程が長いため Si 蒸気は Si 蒸気として長い時間存在することができ、短い滞留時間であるもののナノワイヤの成長には適していると考えられる。

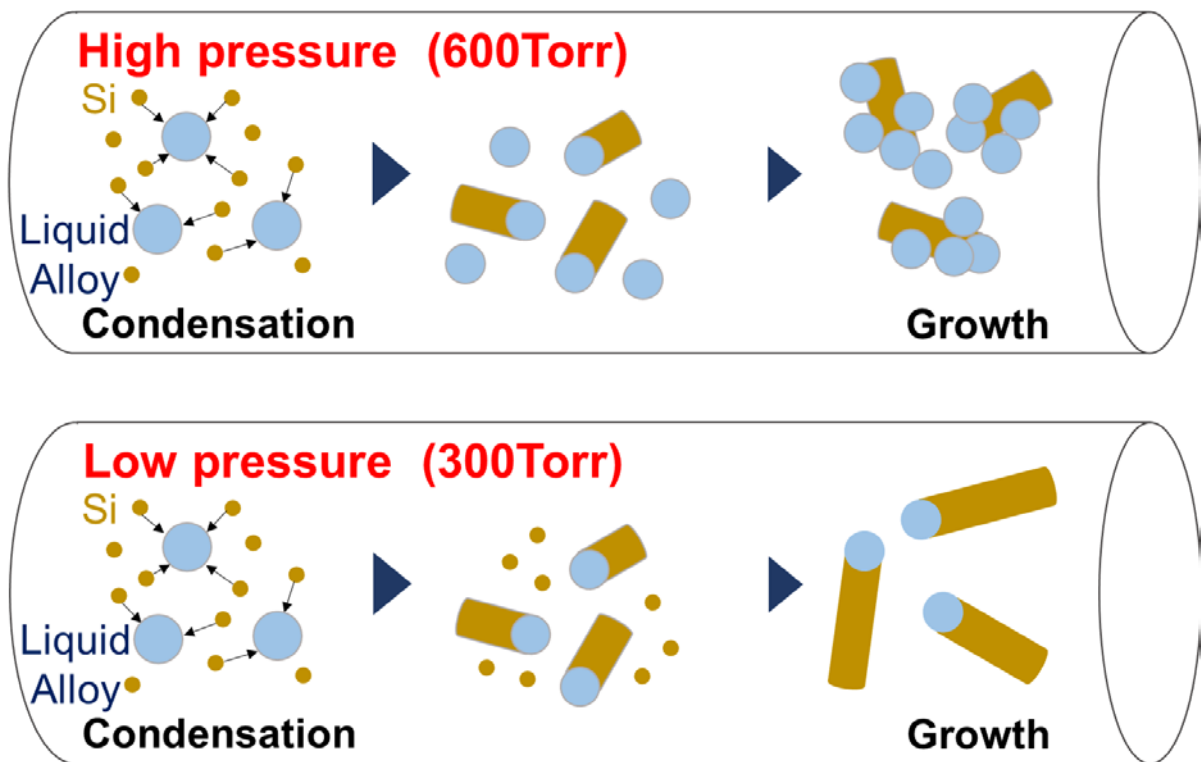


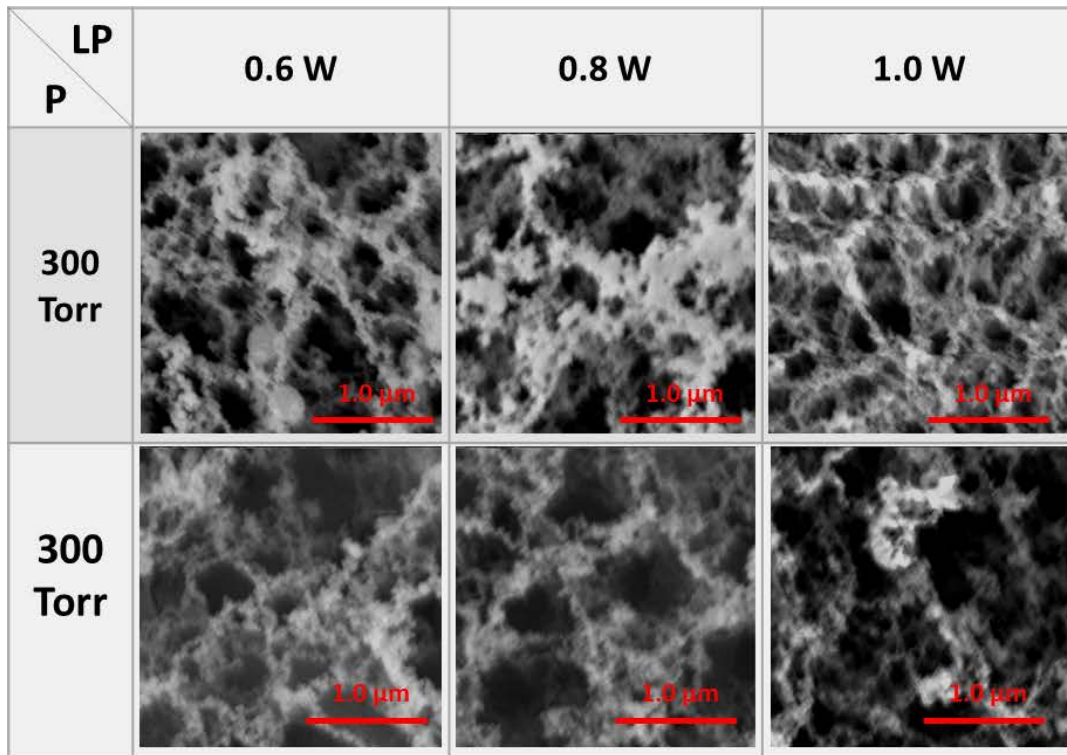
Figure 56 Schematic diagram explain the effect of pressure for the growth of silicon nanowires.

4-1-3 考察

実験パラメータとして、電気炉温度、レーザーパワー、Ar ガス流量、圧力を変化させた場合の SEM 像を Figure 57 にまとめる。電気炉温度は 1000°C 以上で繊維状に成長した。レーザーパワーは 1.0 W 以上になると、異方性成長に必要な Si 蒸気が十分量生成し、直径 40-50 nm 程度の繊維状粒子が生成した。また、流量は小さい方が繊維状粒子に付着した Si ナノ粒子の凝集体が少なかった。圧力は、低い方が平均自由行程が長く、Si 蒸気として長い時間存在することができることからナノワイヤの成長には適していると考えられる。いずれにしても、成長メカニズムにおいて重要なことは、金属触媒が固体から合金液滴に変化し、Si 蒸気が合金液滴内で拡散することである。その後、合金液滴は過飽和状態に達し、更に Si 蒸気が連続的に合金液滴内

に拡散していくことで Si ナノワイヤが生成する。したがって、本研究の範囲内では、生成した Si ナノワイヤは粒子が多く混在しナノワイヤとしての特性は期待できないが、今後各種パラメータの最適化を行うことで純度の高い一様な Si ナノワイヤの合成が期待できる。

Ar flow rate of 0.1 L/min



Ar flow rate of 1.0 L/min

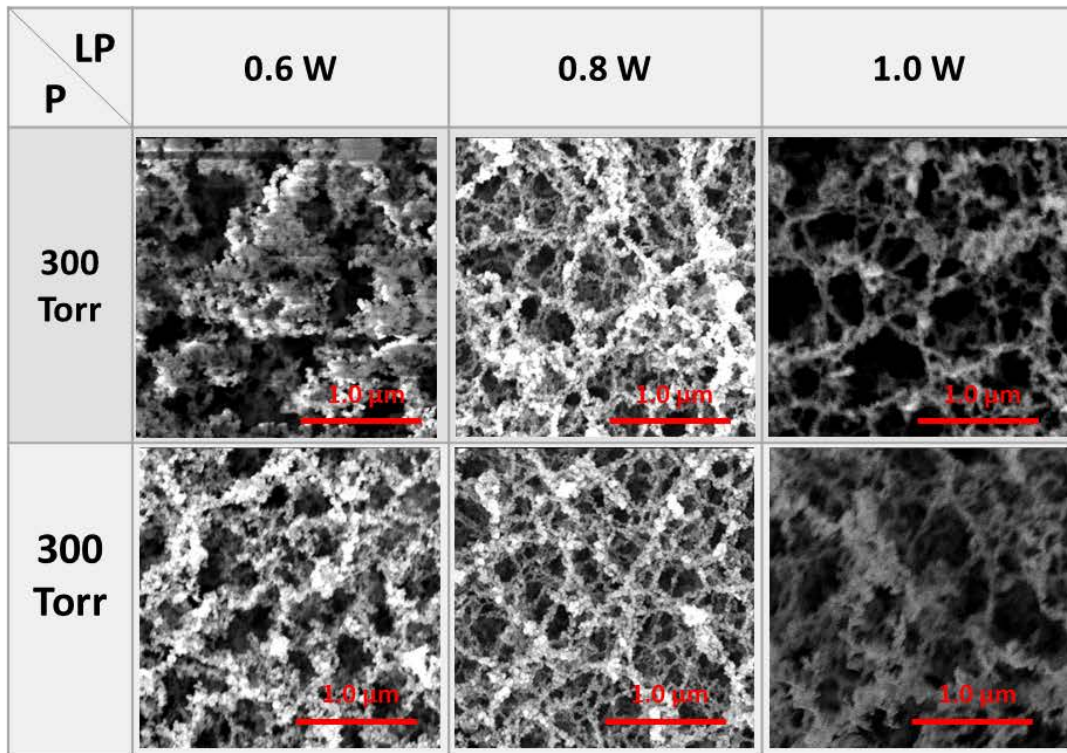


Figure 57 SEM images of all the experimental conditions.

4-2 ナノワイヤの転写

気相中で合成した 1 次元ナノ材料であるナノワイヤを、フィルタろ過を行うことでフィルタ上に堆積させ、加圧により基板上に転写すると 2 次元ナノ材料である薄膜が得られると考えた。前章の Si ナノワイヤは粒子が混在しており電気導電膜としての機能を得ることは難しいことから、市販の Ag ナノワイヤを用いて転写実験を行った。Ag ナノワイヤは、繊維径がナノオーダー、繊維長さがマイクロオーダーの繊維状粒子である。ナノオーダーの繊維径と Ag が持つ高い導電性により、光透過性が確保できるほどの極微量の積層でも十分な導電性ネットワークを形成することができる特徴をもち、次世代の透明導電膜として注目されている材料である。

4-2-1 実験経路および方法 (Ag ナノワイヤ)

(a) 粒子発生とろ過捕集による積層膜の形成

Figure 58 に示す実験経路のとおり、粒子発生法として噴霧乾燥法を用いた。Figure 59 に示す Ag ナノワイヤ (SLV-NW-35, Blue Nano) を 0.6w% の濃度で懸濁させ、アトマイザーに圧縮空気を 0.07 MPa の圧力で供給して懸濁液を噴霧した。得られた液滴をキャリアガスである空気で搬送し、シリカゲルを封入したディフュージョンドライヤ内を通過させることで溶媒を蒸発させ Ag ナノワイヤをエアロゾル状態で得た。発生させた粒子は、フィルタホルダ内にセットした Figure 60 に示す繊維層フィルタ (PTFE のナノファイバメンブレンフィルタ (平均繊維径 170 nm, 充填率 0.32: T010A025A、Advantec 社製)) を用いてろ過し、捕集を行った。フィルタのろ過流量は 1.5 L min^{-1} を維持するようにバルブで調節した。また、実験中の粒子堆積状態の確認を行うため、フィルタ前後の圧力をマンメータによって計測した。粒子捕集時間は 30 分とした。

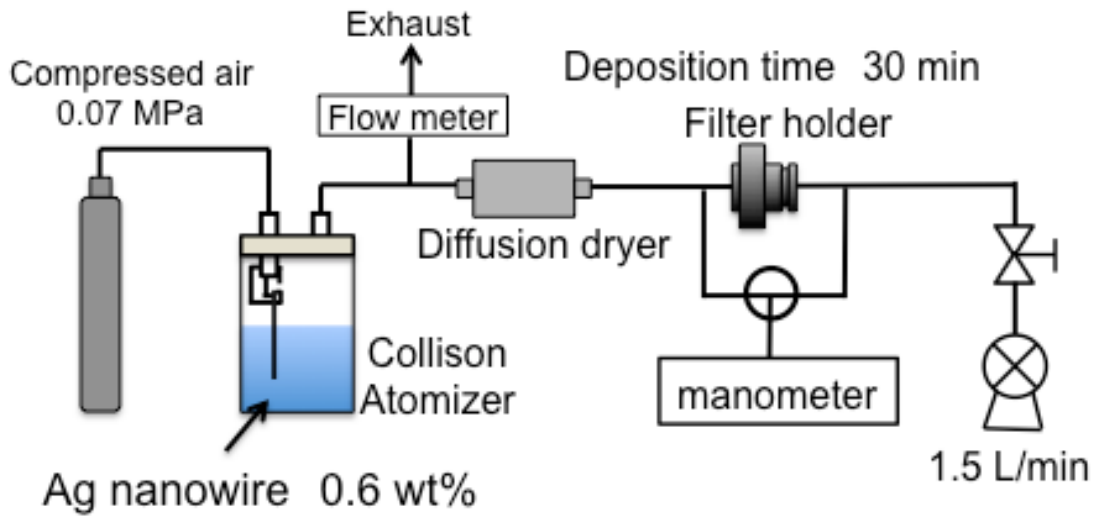


Figure 58 Experimental set up for deposition on air filter of Ag nanowire particle produced by spray drying.

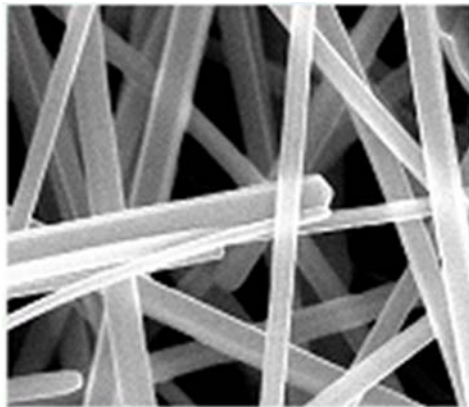


Figure 59 Typical SEM image of Ag nanowire printed in technical data sheet provided from supplier.

(average $d_f = 35$ nm, reprinted from Blue Nano Inc.)

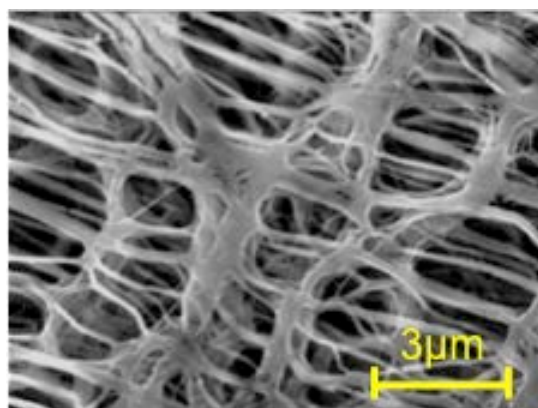


Figure 60 SEM image of this filter.

(b) ナノ粒子積層膜の転写

本実験では、転写基板としてほぼ透明のポリプロピレンフィルム（PP フィルム；ピュアテクト、三井化学東セロ株式会社）を用いた。また、フィルタ表面に捕集されたナノ粒子の転写には、プレス機（IMC-1819-A、井元製作所社製）を用いた。使用したフィルタ、PP フィルム、プレス機のイメージを Figure 61 に示す。なお、予備実験からプレス圧力を 3.0 MPa、プレス時間を 30 秒とした。

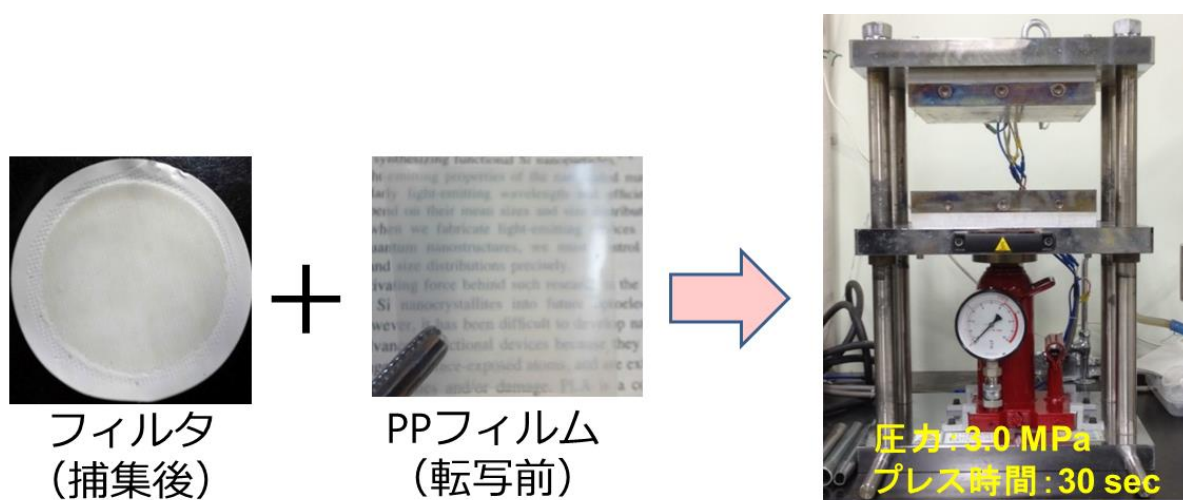


Figure 61 Example of prepared sample and machine.

(c) 転写性の評価

本実験では、ナノ粒子の転写性を評価するために転写前のフィルタ上に捕集した粒子質量に対する、転写後のフィルムの質量増分を転写率（(4-1)式）と定義した。

$$\text{転写率} = \frac{\text{転写後のフィルム上の質量増分 [g]}}{\text{転写前のフィルタ上の捕集粒子質量 [g]}} \quad (4-1)$$

フィルタ上及びフィルムに積層した粒子の質量は電子天秤によって計測した。また、積層膜の構造を評価するため、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）を用いて積層膜表面の観察を行った。電気伝導性は、抵抗率計（Loresta-AX、三菱化学アナリティック）を用いて、膜の表面電気抵抗率を計測した。光透過率は、光学分光計（USB2000+、Ocean Optics）を用いて波長ごとの光透過性を計測した。

4-2-2 実験結果（Ag ナノワイヤ）

フィルタに 30 分間粒子を積層させた後のフィルタとそれの SEM 像、転写後の PP フィルムとその SEM 像をそれぞれ Figure 62 および Figure 63 に示す。30 分のろ過を行った結果、Ag ナノワイヤ粒子堆積量は 0.09 mg であった。ろ過後のフィルタ表面には、うっすらと銀白色になっていることがわかる（Figure 62 (a)）。また堆積後の SEM 像を確認すると、フィルタ表面に多数の Ag ナノワイヤ粒子の堆積が確認できた（Figure 62(b)）。これを PP フィルム上に転写すると、その転写量は 0.06 mg、転写率は 67% であり、比較的高い転写率でフィルタから基板に転写できた。転写後のフィルムの写真に注目すると、背景の文字が透けて見えることから、光透過性を有することが期待

できる (Figure 63(a))。また、フィルムへ転写後の積層膜の SEM 写真に着目すると、フィルム上にほぼ一様に Ag ナノワイヤ粒子が堆積していることが確認でき、さらに、Ag ナノワイヤ粒子同士が絡み合い、ネットワークを形成していることがわかる (Figure 63 (b))。

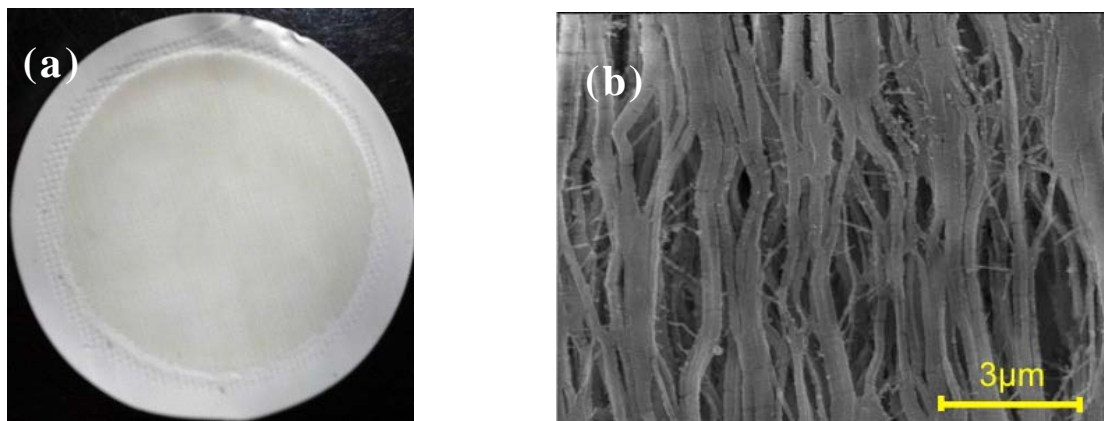


Figure 62 (a) Picture of nanofiber filter after filtrating of Ag nanowire particles and (b) SEM image of this filter.

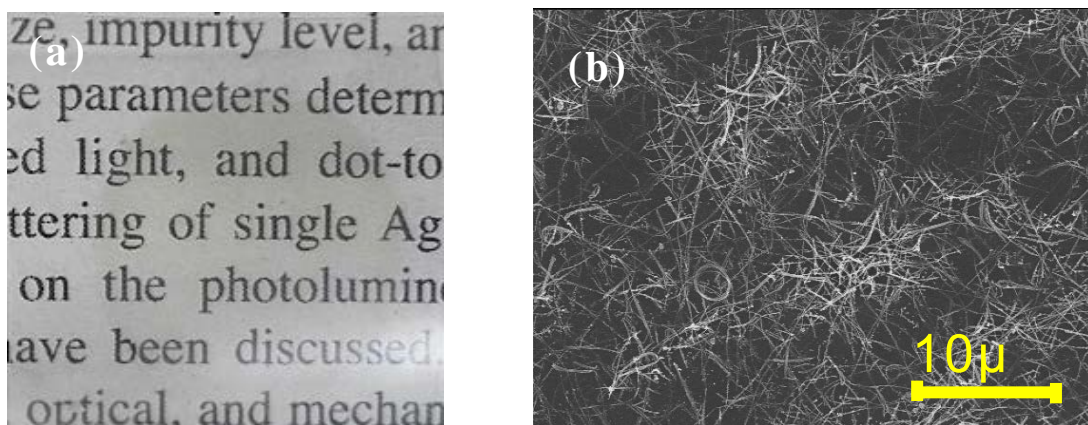


Figure 63 (a) Picture of PP film after transferring of Ag nanowire particle deposition film and (b) SEM image of this film.

4-2-3 Ag ナノワイヤ粒子積層膜の電気伝導性および光透過性

ナノファイバフィルタを用いて作製した Ag ナノワイヤ積層膜について、抵抗率計を用いて電気伝導性を、分光光度計を用いて光透過性をそれぞれ評価した。その結果、Ag ナノワイヤフィルタ積層膜の表面電気抵抗率は $2.7 \times 10^3 \Omega/\square$ であり、ナノワイヤが重なり合うことで電氣的ネットワークを形成し、導電性が得られたと考えられる。また、光の波長に対する Ag ナノワイヤ堆積フィルムの波長別光透過率を Figure 64 に示す。なお、PP フィルムの光透過率への影響は除いた。波長 500 nm において光透過率は 82.2% であり、高い光透過性を有していることがわかる。ここで、現在企業で開発されている、塗布法で作製した Ag ナノワイヤ透明導電膜（東レフィルム加工株式会社） [74] の性能と比較すると、この透明導電膜の表面抵抗率は 150 ~ 250 Ω/\square 、また全光線透過率は 90% 以上である。これより、本研究で作製した Ag ナノワイヤ粒子積層膜は、塗布法で作成されている Ag ナノワイヤ透明導電膜よりも、電気抵抗では 1~2 桁程度電気抵抗が高く、光透過率では 10% 程度低いことがわかった。この原因として、不純物の混入と不均一な堆積状態が考えられる。積層膜の機能性を向上させるためには、不純物混入を防止する実験系の再考と、Ag ナノワイヤのフィルタ面での堆積分布および堆積するときの粒子形状の制御・改善が必要であるが、1 次元材料であるナノワイヤを用いることでネットワークを形成し、電気導電性を有した二次元材料（薄膜）を転写法を用いて得られることがわかった。今後の検討により、シリコンナノワイヤを気相中で合成できれば、転写技術を利用し、基板上に薄膜を得ることできると考えられる。

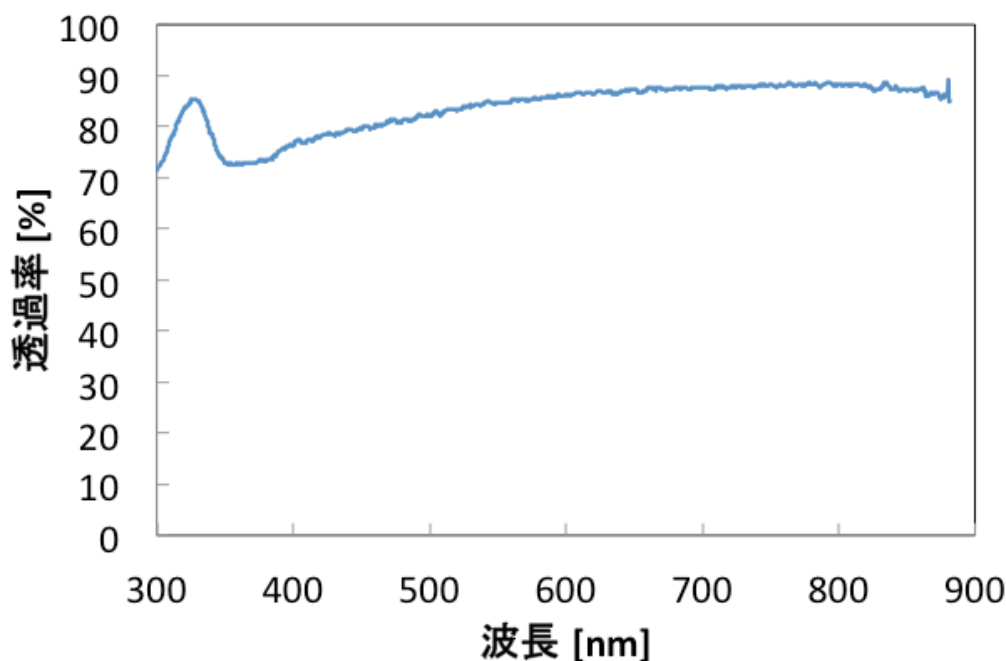


Figure 64 Transmittance to wave length of Ag nanowire particle deposition thin film.

4-2-4 実験経路および方法 (ITO ナノ粒子)

Ag ナノワイヤとの比較対象として、一般的な透明導電膜の原料である酸化インジウムスズ、ITO を噴霧熱分解法によりナノ粒子として発生させた。実験経路は Figure 65 に示すとおり、噴霧熱分解法を用いた。コリソン型アトマイザの中に発生粒子のプリカーサとして酢酸スズ 0.1 w%と硝酸インジウム ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、SIGMA-ALDRICH) を溶解した水溶液を入れ、噴霧を行った。その後ディフュージョンドライヤで溶媒を除去後、1000℃に加熱した電気炉に通しプリカーサと空気中の酸素による化学反応から、ITO の生成を行った。その後、フィルタホルダ内に設置した PTFE ナノファイバメンブレンフィルタによって生成した ITO 粒子を捕集した。流量は 1.5 L min^{-1} 、捕集時間は 30 分とした。フィルタに捕集後は、Ag ナノワイヤと同様の装置・条件で、PP フィルムへの転写を行った。作製した ITO 積層膜の評価方法は、Ag

ナノワイヤ積層膜の評価と同様に、転写率の計算および SEM による表面構造の評価、ITO 積層膜の機能性として、膜の電気伝導性と光透過性の評価を行った。

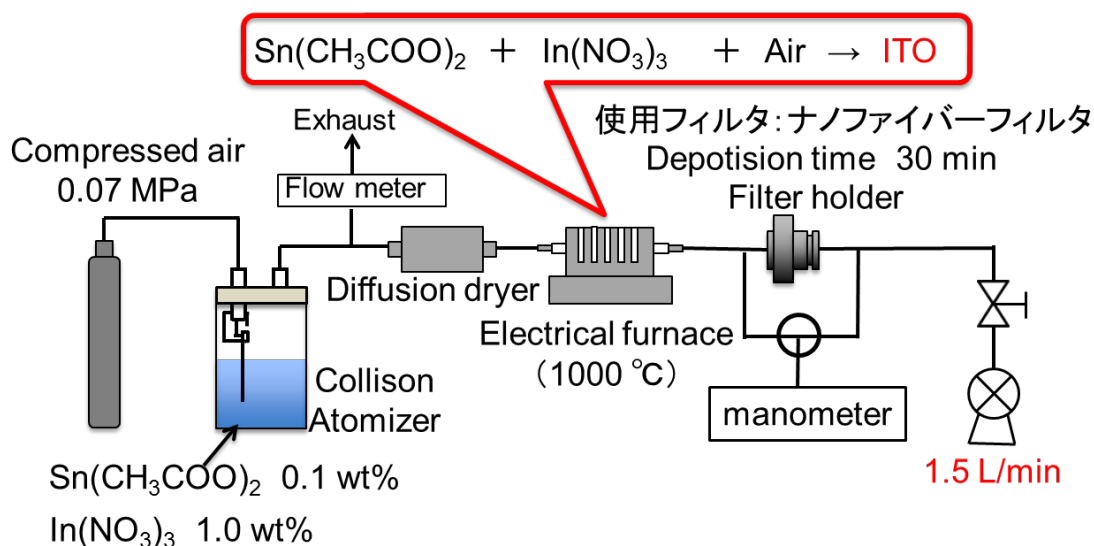


Figure 65 Experimental set up for deposition on air filter of ITO particle made by spray pyrolysis.

4-2-5 実験結果 (ITO 粒子)

ナノファイバフィルタに粒子を積層前後のフィルタ及び PP フィルムの写真とその SEM 像をそれぞれ Figure 66 および Figure 67 に示す。堆積時間が 30 分の場合、ITO ナノ粒子をろ過させるとナノファイバフィルタ上に 0.6 mg の粒子が捕集された。また、ITO ナノ粒子は薄い黄色の粒子であることが知られており、堆積後のフィルタ写真を見ると、薄い黄色の粒子が一様に堆積されていることが確認できることから、ITO 粒子が十分に堆積していることがわかる (Figure 66 (a))。また、フィルタ堆積後の SEM 写真に注目すると、多少粒子の大小やあるものナノオーダーの粒子が一様に堆積していることがわかる (Figure 66 (b))。

これを PP フィルム上に転写させると、0.55 mg の粒子が転写された。その転写率を計算すると約 92%であった。これより、ITO 粒子は非常に良い転写性を持つことがわかる。転写後のフィルムの SEM 写真を見ると、SnO 粒子での実験と同様に、ほぼ一様な粒子積層膜が形成されていることが確認できた (Figure 67 (b))。また、転写後のフィルム写真を見ると、フィルムの後ろにある文字が透けて見えていることから、転写後の粒子層はある程度の光透過性があることがわかる (Figure 67(a))。

作製した ITO ナノ粒子積層膜の光透過率の計測結果を Figure 68 に示す。この値は基板である PP フィルムの光透過率への影響は除いた。波長 500 nm において約 27%であり、Ag ナノワイヤよりも低い光透過率を示した。また、電気抵抗を測定したところ、得られた積層膜には導電性が無いことが確認できた。この原因として、転写後のフィルムの SEM 像に着目すると、フィルム上に転写された ITO 粒子の粒径はほぼ 100 nm 以下であり、粒子間の接触点、すなわち粒界における電気抵抗が高いためであると考えられる。したがって、ネットワーク形成の観点からはナノ粒子ではなく、Ag ナノワイヤのような 1 次元ナノ材料を用いることで電気導電膜をフィルタろ過と転写により効率よく得られることが示唆された。

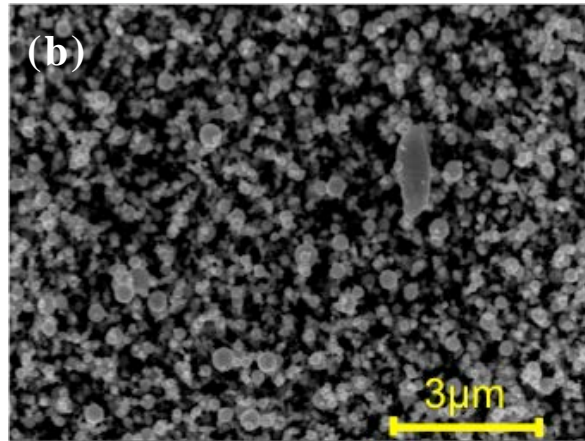
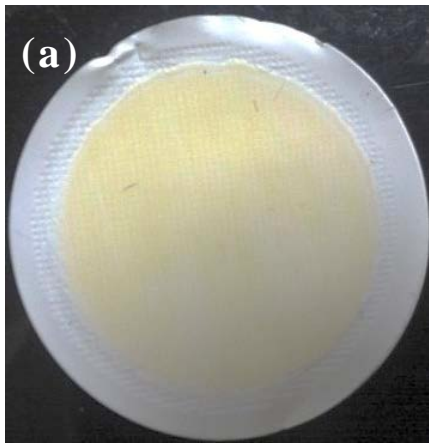


Figure 66 (a) Nanofiber filter after filtrating of ITO particles and (b) SEM image of this filter.

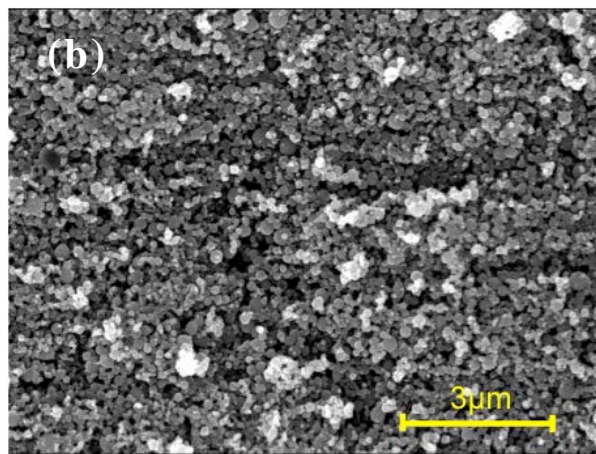
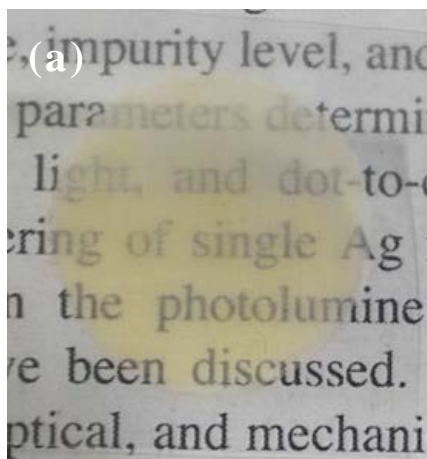


Figure 67 (a) PP film after transferring of ITO particle deposition film and (b) SEM image of this film.

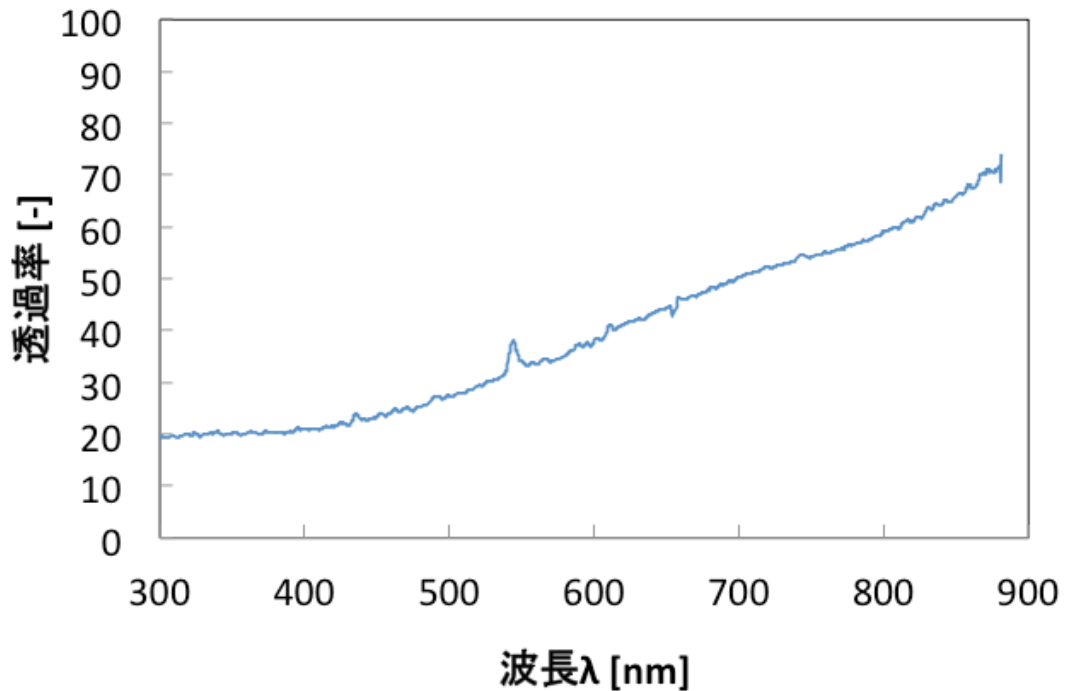


Figure 68 Transmittance to wave length of ITO particle deposition thin film.

4-2-6 まとめ

以上、本章で得られた知見を以下にまとめる。

1. レーザーと電気炉を用いて Si ナノワイヤの合成を試みたところ、一部繊維状粒子も確認できたが、粒子が混在していた。
2. Ag ナノワイヤを代替材料として基板に転写した場合、一次元材料であるナノワイヤを用いることでネットワークを形成し、電気導電性を有した二次元材料（薄膜）を得られることが分かった。
3. 今後の検討により、Si ナノワイヤを気相中で合成できれば、転写技術を利用し、基板上に薄膜を得ることできると考えられる。

第 5 章 グラフェン薄膜の生成

5-1 はじめに

2次元材料であるグラフェンは、電子が平面に閉じ込められているため、半導体やグラファイトなどと異なるバンド構造を有している。一般的な物質は価電子帯と伝導帯の間に電子が存在することのできない禁止帯（バンドギャップ）が存在しており、何らかのエネルギー付加により価電子帯からバンドギャップのエネルギーを超えて伝導帯へ移動することで電気が流れる。しかし、グラフェンにはバンドギャップが存在せず、価電子帯と導伝帯がディラック点と呼ばれる 1 点で交わった特異なバンド構造を有している (Figure 69) [49]。通常の半導体は価電子帯の上端あるいは伝導帯の底ではバンドは放物線状に緩やかに変化するが、グラフェンの場合はこの変化が直線的である。

通常の半導体の価電子帯の上端あるいは伝導帯の底でのバンドの分散関係はバンドの形状が放物線状であるため通常、運動量 p の 2 次式で与えられ、適当な有効質量 m^* を用いると、

$$E = \frac{\hbar^2 p^2}{2m^*} \quad (5-1)$$

すなわち自由電子の式で与えられる [75]。このことから、この付近の電子は質量が m^* に置き換わった自由電子のように振る舞うことがわかる。また(5-1)式を運動量で微分したもの(グラフの傾き)は、

$$\frac{p}{m^*}$$

で表され、電子の速度である電子移動度を表す。ところが、グラフェンのバ

バンド構造は、前述したように直線的になっており、放物線状のバンド構造の分散関係を表す(5-1)式が適用できない。よって、近似的に、

$$E = \pm \hbar v p \quad (5-2)$$

で与えられる [75] [76]。ここで±は伝導帯、価電子帯のそれぞれに対応する。グラフェンの電子移動度を先ほどと同様に求めると、分散関係が p の 1 次式であるために、傾きすなわち電子移動度は状態によらず v で一定となる。つまり、グラフェンの電子は決して止まらず、光のように常に同じ速さで動く。 v の値は光速の約 $1/300$ でおおよそ 10^6 m s^{-1} の大きさをもつ。電子移動度と抵抗率は反比例の関係であるため、グラフェンの抵抗率は非常に小さくなり、おおよそ $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ である。

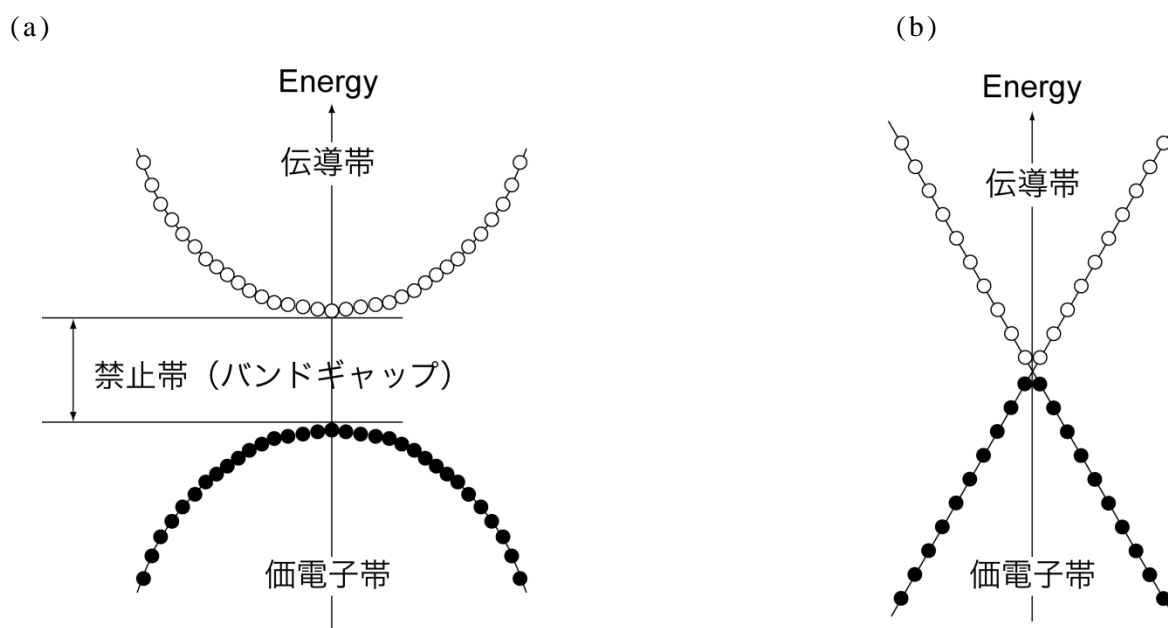


Figure 69 Band structure of (a) semiconductor (b) Graphene.

また、グラフェンは原子 1 枚分の厚さの薄膜(0.335 nm)にも関わらず視認することが可能である。グラフェン 1 層あたりの可視光吸収率はおよそ 2.3%

であり、2層、3層と層数が増すにつれて可視光吸収率も4.6%、6.9%と上昇してゆく。このような光学特性から色の濃淡によりグラフェンの層数を判別することが可能である (Figure 70) [77]。

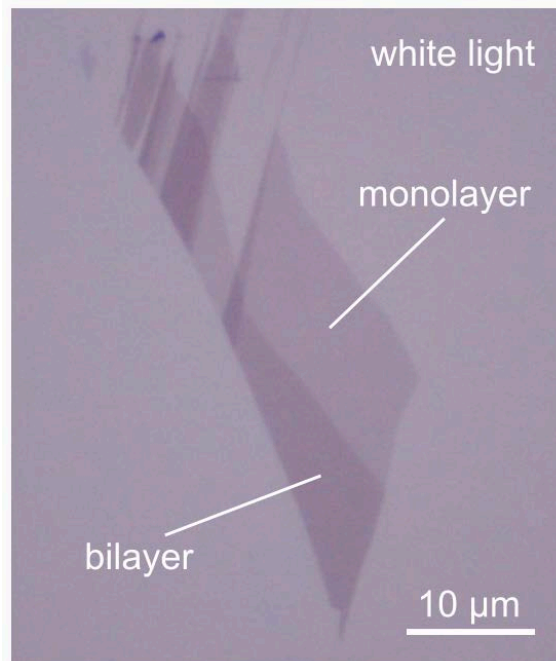


Figure 70 Graphene image of Optical Microscopy (reprinted from Graphene Industries Inc.).

このように電気伝導性、透明性ともに優れたグラフェンではあるが、透明導電膜として用いる場合には電気伝導性であるシート抵抗 [$\Omega \square^{-1}$]と透明性が重要になってくる。しかしながら、シート抵抗は膜厚が増加するにつれて向上していくが、透明性は膜厚が増加するにつれて低下していくトレードオフの関係にある。

$$R = \frac{\rho L}{t W} \quad (5-3)$$

(5-3)式に示すとおり、電気伝導性と透明性は膜厚に対する関係が逆転しているため、グラフェンを透明導電膜として利用する場合には、透明性(膜厚)と電気伝導性の競合が生じるため、目的に応じて調整を行う必要がある。

本研究では、レーザーアブレーション法により、2次元ナノ材料であるグラフェン薄膜を基板上の微小領域に合成することを目的とした。また、主な検討目的として、基板微小領域の薄膜形成のための実験系の検討、形成した薄膜の構造解析、薄膜形成メカニズムの考察を行った。

5-2 実験経路と方法

Figure 31 に示すように、一般的なレーザーアブレーション法の場合、基板上にアモルファスカーボンの堆積膜ができてしまう。一方、本研究で用いたレーザーアブレーション法は、レーザーをガラス基板の背面から照射することで、ガラス基板の透明性を利用して、基板に堆積したアモルファスカーボンに連続的にレーザーを照射し、結晶化を促進できるように工夫した。また、レーザー照射部はレーザー径に依存するため、微小領域でのグラフェン薄膜生成が期待できると考えた。

Figure 71 に実験経路を示す。267 Pa のヘリウムで満たされたステンレス製真空チャンバの中央に、グラファイトターゲット ($\phi 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, ニラコ社製) と石英ガラス基板 ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, フルウチ化学社製) を互いに平行に向かい合うように設置し、第二次高調波のナノ秒パルスレーザーNd:YAG レーザー($\lambda = 532 \text{ nm}$, 50 Hz, pulse width about 7-9 ns ; Inlite II -50, Continuum Inc.)を、凹レンズおよび凸レンズ($\Phi 50 \text{ mm}$; シグマ光機製)を用いて拡大してから照射した。ここで、一般的にレーザーの単位面積あたりの照射強度を表すフルーエンス F は、(5-4)式で与えられる。

$$F = \frac{\Pi_{Laser}}{Av} \quad (5-4)$$

ここで、 Π_{Laser} はレーザーパワー、 A は照射面積、 ν は周波数を表す。

基板上的照射スポット径はレーザーのフルエンスを 2.3 J cm^{-2} から 0.35 J cm^{-2} に変化させることで、 $\phi 1.3 \text{ mm}$ から $\phi 3.3 \text{ mm}$ まで変化させて予備実験を行い、グラフェンに起因するラマンスペクトルピークはフルエンス 1 J cm^{-1} で最も高く検出されたため、以降の実験条件はフルエンス 1 J cm^{-1} で行った [78]。

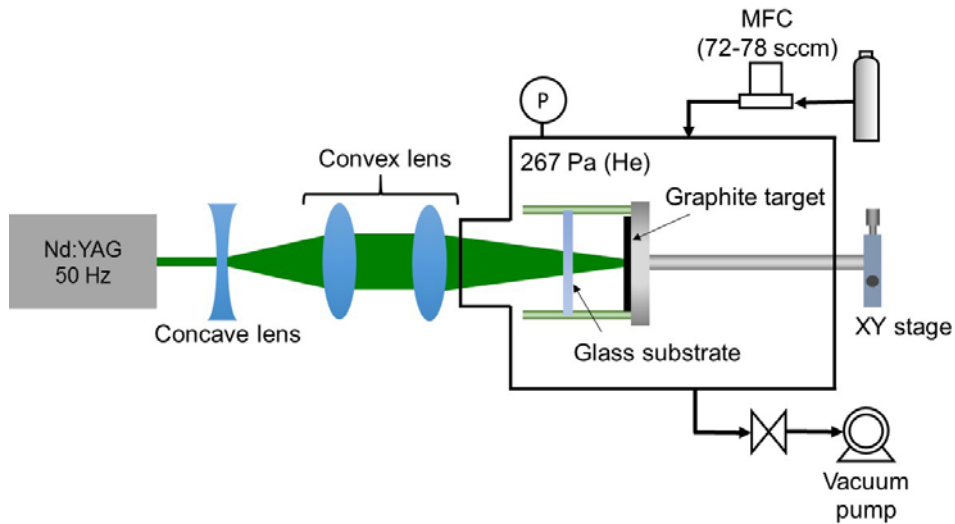


Figure 71 Experimental setup for surface modification of the quartz glass substrate.

レーザー照射時間は 1 分 (3,000 ショット) から 20 分 (60,000 ショット) まで変化させた。シート抵抗は四探針法 (Loresta-AX MCP-T370, Mitsubishi Chemical Analytech 社製) で測定し、光透過性は重水素タングステンハロゲン光源を用いた分光光度計 (Ocean Optics 社製) で測定した。堆積したカーボンの構造分析には、XPS (AXIS-ULTRA DLD, Shimadzu 社製) と 532 nm (0.15

mW)のプループレーザーを用いた micro-Raman spectroscopy (Nanofinder, Tokyo Instruments 社製)を使用した。また、透明導電膜の結晶構造と形態は TEM (H-800, Hitachi 社製)を用いて解析した。TEM 観察の際には、ダイヤモンドナイフを用いて小片を削り取り、TEM グリッドに付着させてサンプルとした。

5-3 実験結果

5-3-1 透過率およびシート抵抗

まず、グラファイト薄膜の最も重要な機能である、透明性と導電性を評価するため、ターゲットと基板を回転させて薄膜サイズを直径約 8mm 程度に拡大し、可視光透過率とシート抵抗を測定した。Figure 72 に代表的なサンプル例と、波長領域 200 から 850 nm における透過率およびシート抵抗を示す。中央の透明な部分は連続的にレーザー照射されており、グラフェンが生成されている可能性がある。一方、その周りのドーナツ状の黒い部分はレーザーが照射されておらず、ターゲットロッドから蒸発したアモルファスカーボンが堆積していると推測される。黒い部分では、透過率は 30 %以下と低く、シート抵抗は機器の測定限界である $M\Omega$ のオーダーを超えており導電性は確認できなかった。しかし、レーザー照射した透明な部分では、80 %以上の高い透明度を有し、さらに、シート抵抗はグラフェンよりも高いものの $10^3 \sim 10^4 \Omega/\square$ の導電性が確認できた。以降で、レーザーを照射することにより、このような特徴が得られた要因を考察するために、種々の検討結果を説明する。

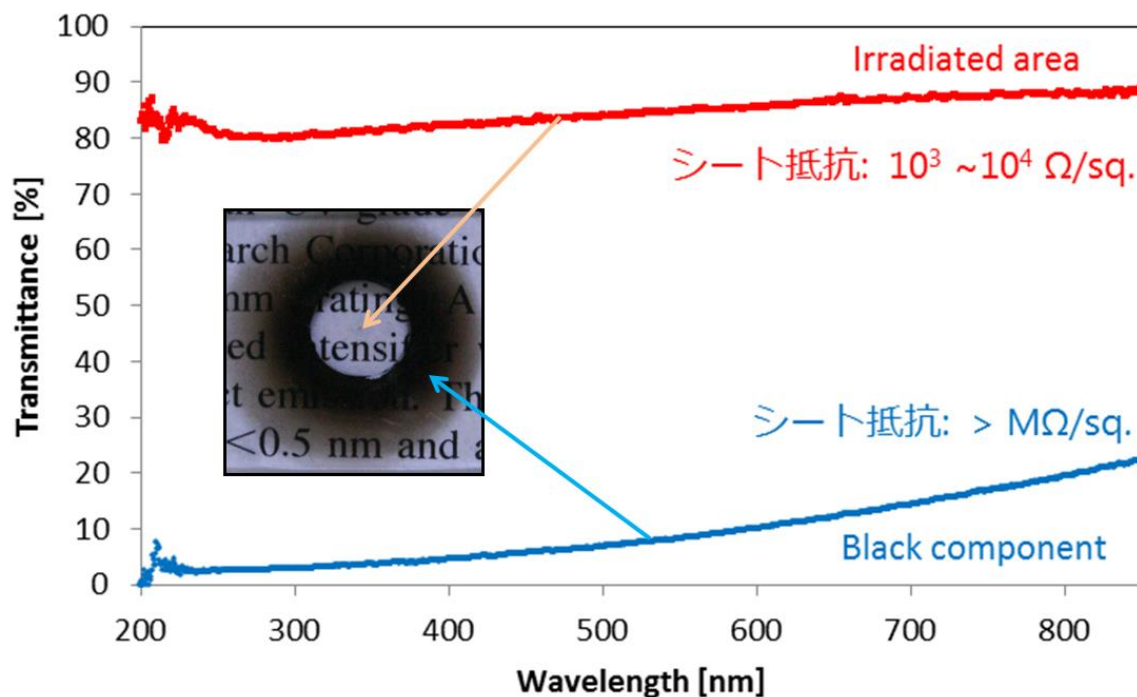


Figure 72 Optical transmittance of the surface-modified quartz substrate at the laser-irradiated spot and black component.

5-3-2 ラマンスペクトルとシート抵抗

Figure 73 は、 1 J cm^{-2} のレーザーを 1-20 分照射した際に基板の中心に生成される、透明な薄膜に対してラマンスペクトルを計測した結果である。一般的に、グラフェンの質はグラファイト構造に起因する **G-band**、グラファイトの欠陥に起因する **D-band**、数層のグラフェンにおいて特徴的に見られる **2D-band** の三つのラマンピークで評価する。1 分間のレーザー照射ではアモルファスカーボンの堆積による非常にブロードなピークが見られた。しかし、5 分以上レーザー照射したサンプルにおいては、グラファイト構造に起因する **G** バンドが現れ、シート抵抗の測定から導電性が確認できたことから、グラファイトネットワークが形成していると考えられる。また、それと同時に **2D** バンドも出現していったことから、薄いグラファイトと思われる。

方で、完全なグラフェンのラマンでは確認できない D バンドがあることから、欠陥が多く含まれることがわかる。また、シート抵抗をみると、10 分間の照射時間まではシート抵抗が下がっているが、それ以上照射していくと、シート抵抗は上がっていく傾向が認められる。したがって、グラフェンネットワーク形成のためにはある程度の照射時間が必要である一方で、最適な照射時間が存在する可能性があることもわかった。

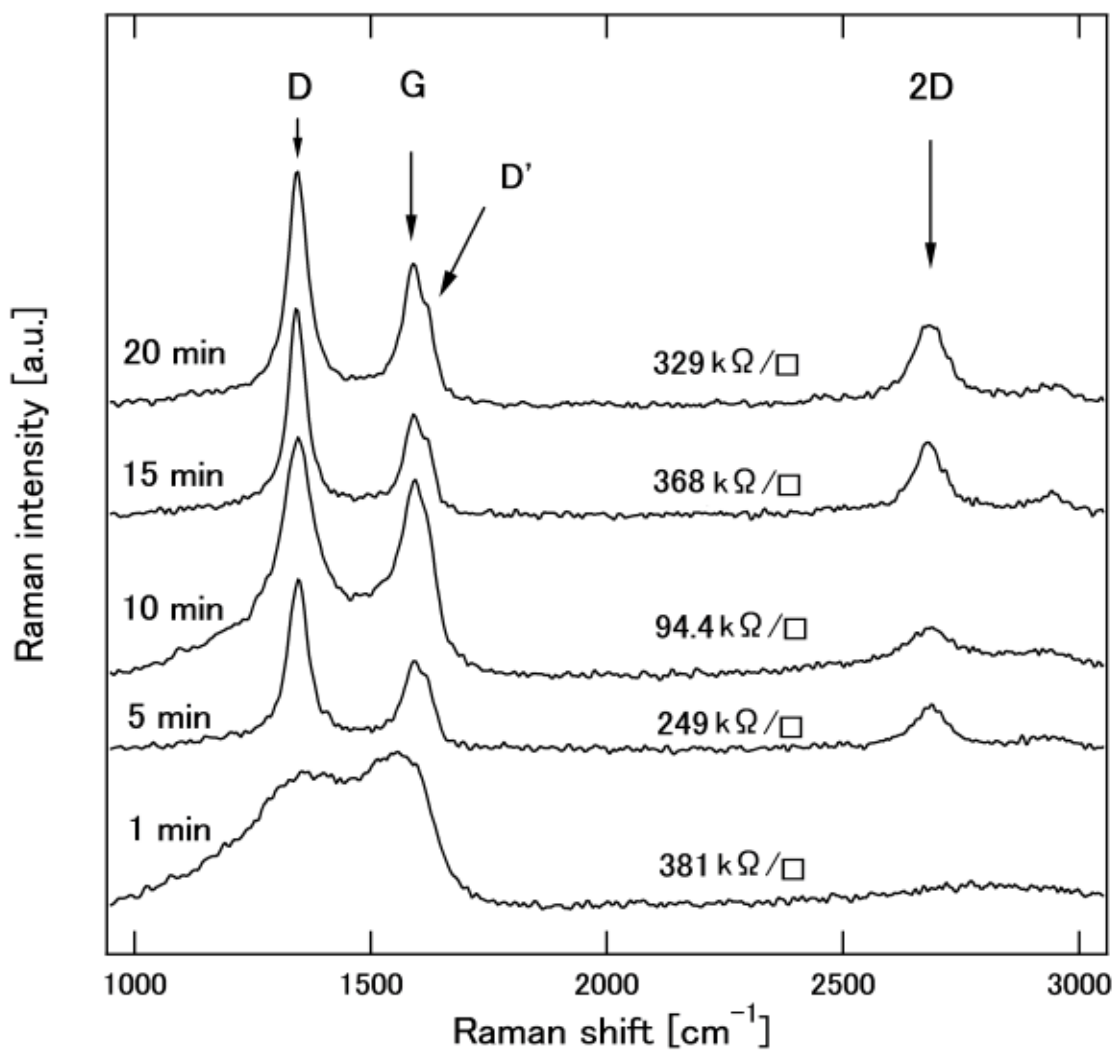


Figure 73 Raman spectra of the laser-irradiated area at the center at different irradiation durations from 1 to 20 min.

5-3-3 TEM 観察

次に、レーザー照射スポットのナノ構造をさらに解析するために、グラファイト薄膜が形成していると思われる基板表面をダイヤモンドナイフで削り取り、TEM グリッドに付着させて、TEM 観察と電子回折パターン観察を行った。TEM の明視野像は透過した電子線を結像に用いているため、試料外の真空領域が最も明るくなる。Figure 74 に示す左の図では、フレーク状の堆積物を確認でき、電子回折パターンから六角形構造を有するグラファイトであることがわかった。つまり、レーザー照射で認められた透明な膜は層状のグラファイトであることが裏付けられた。一方で、右の図では単調なコントラストを有する物質が確認でき、電子回折ではアモルファス特有のハローリングが発現した。その散乱ベクトルからアモルファス状の SiO_2 であることがわかった。本結果から、グラファイトの生成は認められたものの、ガラス基板由来の SiC がグラファイト生成に寄与しているかどうかは TEM 観察からは判断できないため、次項で XPS による更なる評価を行った。

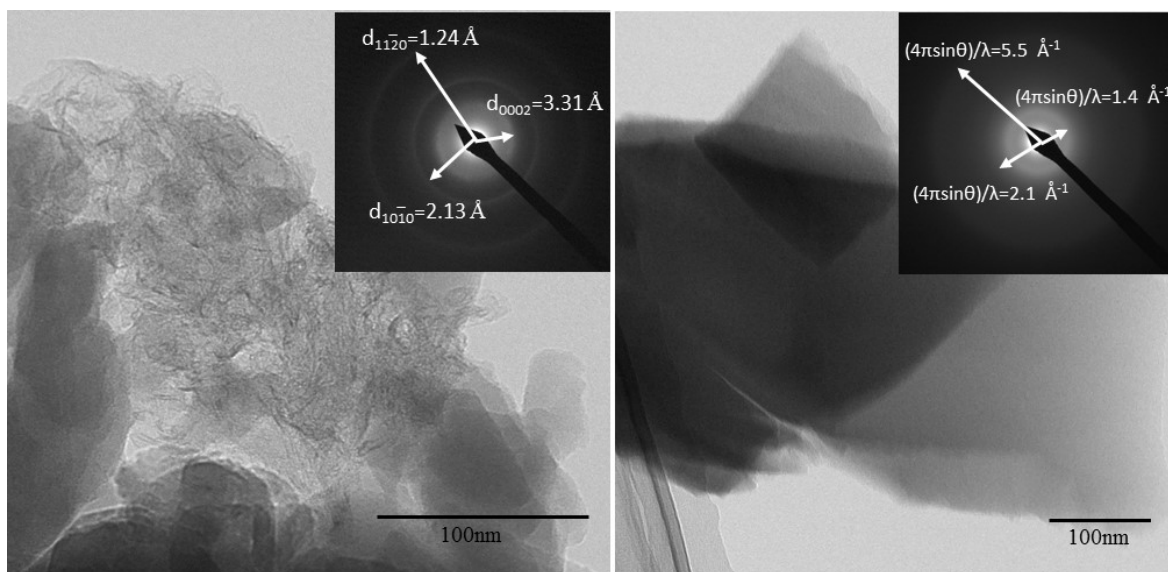


Figure 74 TEM images and electron diffractions of the fractions of a sample irradiated at 1 J cm^{-2} for 15 minutes.

5-3-4 XPS を用いた表面化学分析

グラファイト薄膜生成における SiO_2 の寄与について確認するため、XPS を用いた表面化学分析を行った。XPS は、真空中で特定の波長を持つ X 線を試料表面に照射することで、試料表面より生じた光電子の運動エネルギーを測定する手法である。軟 X 線のエネルギーから、XPS で得られた光電子の運動エネルギーおよび分光器の仕事関数を引くと束縛電子の結合エネルギーが算出でき、この結合エネルギーは元素や軌道の種類によって固有であるため、物質表面 (~10 nm 程度) に存在する元素の情報を得ることができる。さらに、電子の結合エネルギーは元素の結合状態により変化するため、元素の化学結合状態を同定することができる。Figure 75 にレーザー照射時間が 1 分、5 分、15 分の場合の C1s パターンを示す。ガラス基板は絶縁体であるため、測定中に表面帯電して高結合エネルギー側にシフトしていることから、C1s のピークが 284.6 eV になるように帯電補正を行った。照射時間が 1 分の場合、C=O、C-O および C-C 結合に起因する三つのピークが 288 eV, 286 eV, 285 eV にそれぞれ検出され、カーボンの存在を示している。一方、照射時間が 5 分になると、C-Si 結合に起因するピークが 281 eV 付近に現れ、基板上で SiC が生成していることがわかった。つまり、レーザー照射を少なくとも 5 分以上行くと、基板成分である SiO_2 が加熱されて基板表面に堆積したカーボンと反応することで SiC と C-O が生成したと考えられる。照射時間が 15 分になると、C-Si のピーク強度は下がり、既に基板表面を覆っているグラファイトや、さらに堆積したカーボンによって最外層にはほとんど C-Si が存在していないことがわかる。また、本解析により約 30% のカーボンが酸化されていたことがわかり、導電性低下の要因の一つと考えられる。

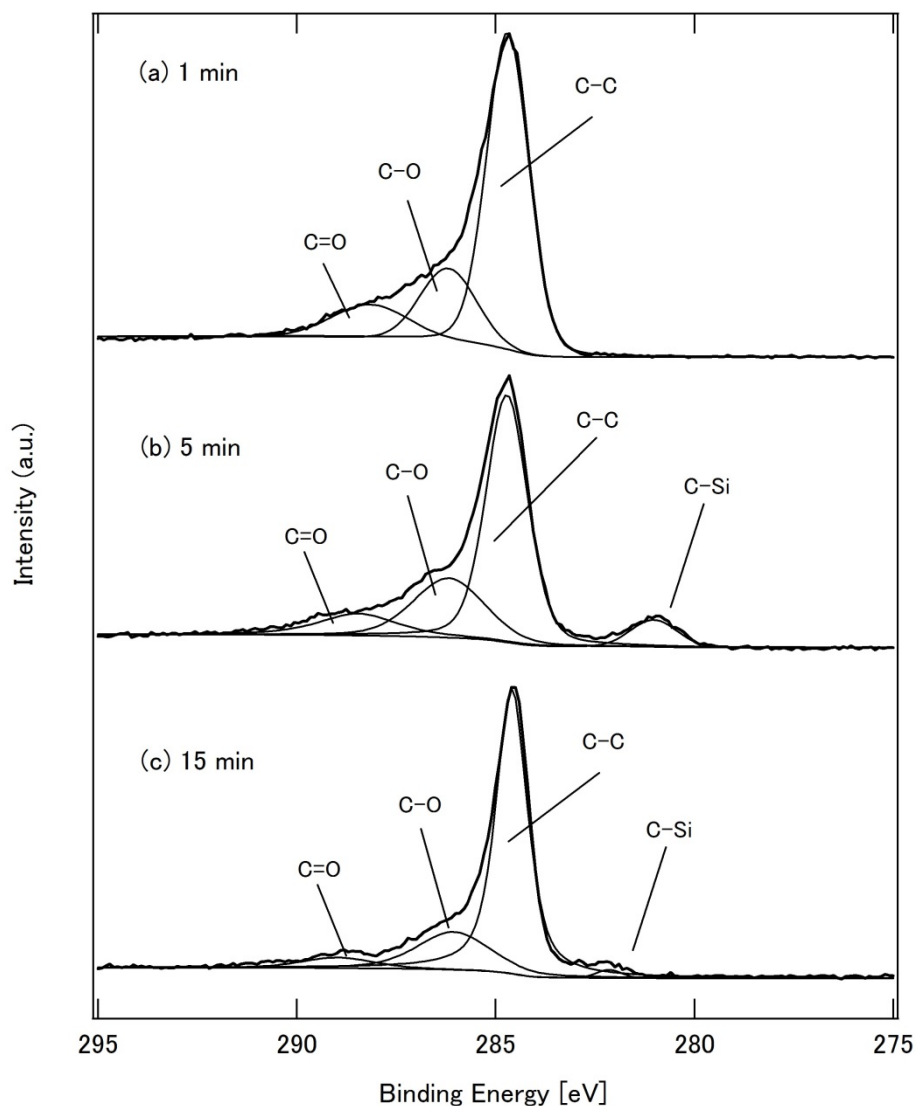


Figure 75 XPS C1s region of a transparent conductive film generated on a quartz glass substrate by laser irradiation (duration (a) 1 min, (b) 5 min and (c) 15 min).

5-4 メカニズムの考察

これまでの実験結果から、グラファイト薄膜の生成には、ガラス基板が関与する生成と、アモルファスカーボンから直接生成する、主に二つのメカニズムが関係していると考えられる。まず、Figure 76 に示す模式図について説明する。緑の矢印がレーザー光を、グレーの矢印がターゲットから発生したカーボン粒子を表し、黄色の○はシリコン、黒色の○はカーボン、黄色と

黒の○は SiC を模式的に表している。ガラス基板が関与した薄膜生成機構として、まず、石英ガラス表面に付着したカーボンがレーザー照射により、ガラス基板中へ溶解・拡散する。つぎに、石英ガラス内部に拡散したカーボンが反応し、SiC 結合が形成され、その後、カーボンが過剰に供給されると、核生成してグラファイトが析出する。また、カーボンから直接薄膜生成する機構として、基板に堆積したアモルファスカーボンに連続的にレーザーが照射され、カーボンがレーザーのエネルギーを吸収することで、グラファイトに相変化していると同時に、レーザー光吸収率の選択性から黒色のアモルファスカーボンを飛ばしてクリーニングが行われていると考えられる。さらに、Inoue らは気相中のカーボン粒子へのレーザー多回照射によってアモルファスカーボンにグラファイト構造が形成されることを報告しており、オニオンライクカーボンが生成している可能性もある [79]。いずれの過程においても、そのトリガーとなるのが、基板へのパルスレーザー照射による急激な温度上昇であり、5 分以上の照射時間が必要であることがわかった。以上のプロセスをレーザー照射時間ごとに各実験結果の概要を踏まえて配置した模式図を Figure 77 に示す。

このように、複雑なプロセスを経て、レーザー照射された微小領域に 2 次元の薄膜が形成されたと推測できるが、この薄膜は導電性を有するものの、欠陥も多いことから更なる検討が必要である。

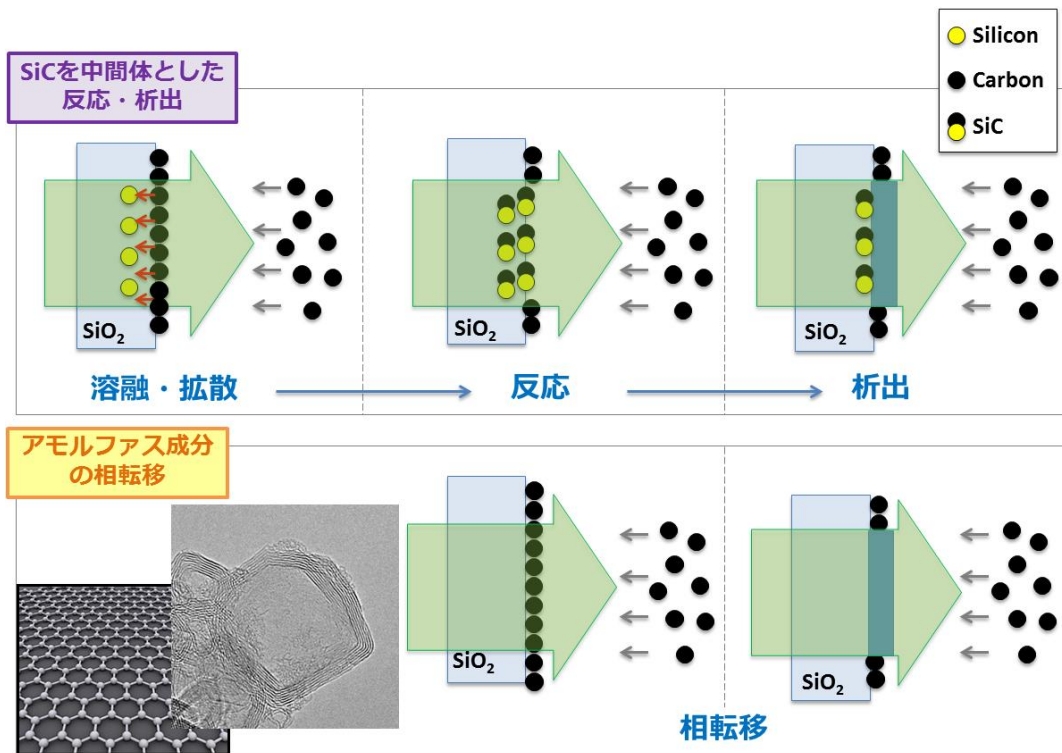


Figure 76 Schematic of graphene growth process in our system.

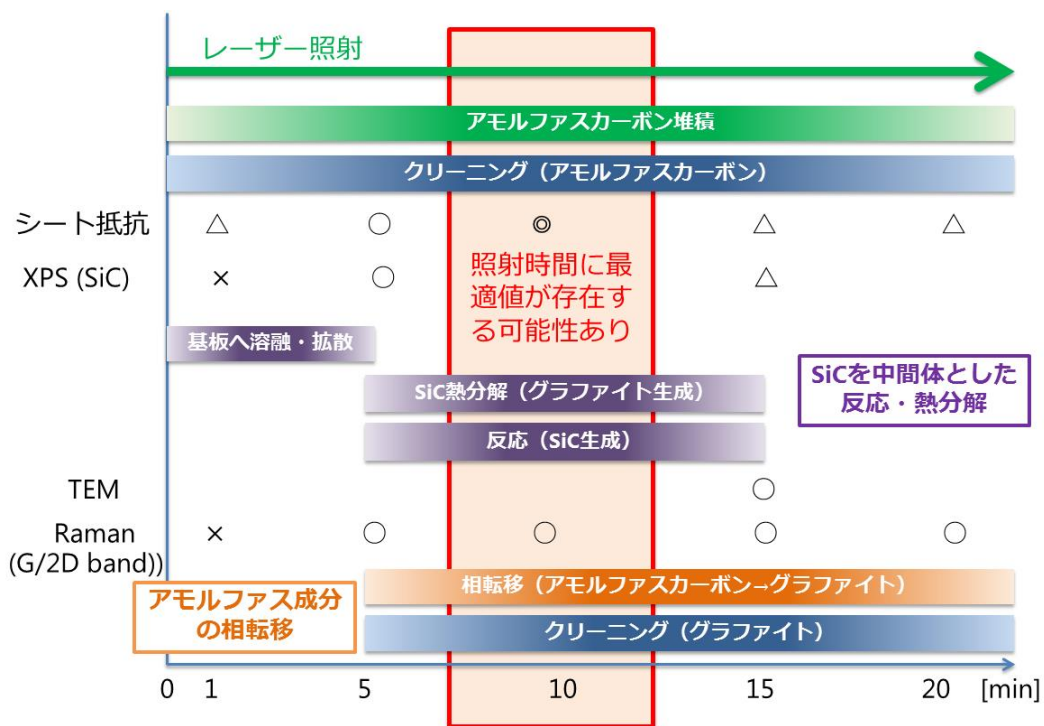


Figure 77 Irradiation time dependence of graphene growth process.

5-5 まとめ

以上、本章で得られた知見を以下にまとめる。

1. レーザー照射部は光透過性および導電性を有する微小領域 2 次元ナノ材料であることが確認された。
2. ラマンスペクトルから、欠陥が多いもののレーザーを 5 分以上照射することでグラファイトを生成することが確認され、また、TEM 観察からもレーザー照射部は層状のグラファイト構造を有していることが確認された。
3. XPS 測定から、5 分以上レーザーを照射すると SiC ピークが現れ、基板成分がグラファイト生成に関与していることが示唆された。

第 6 章 総論

本研究で得られた、レーザーアブレーションを用いた微粒子および薄膜の生成とナノ構造制御に関する結果を Figure 78 に模式的に表し、その後、各章で得られた知見をまとめる。

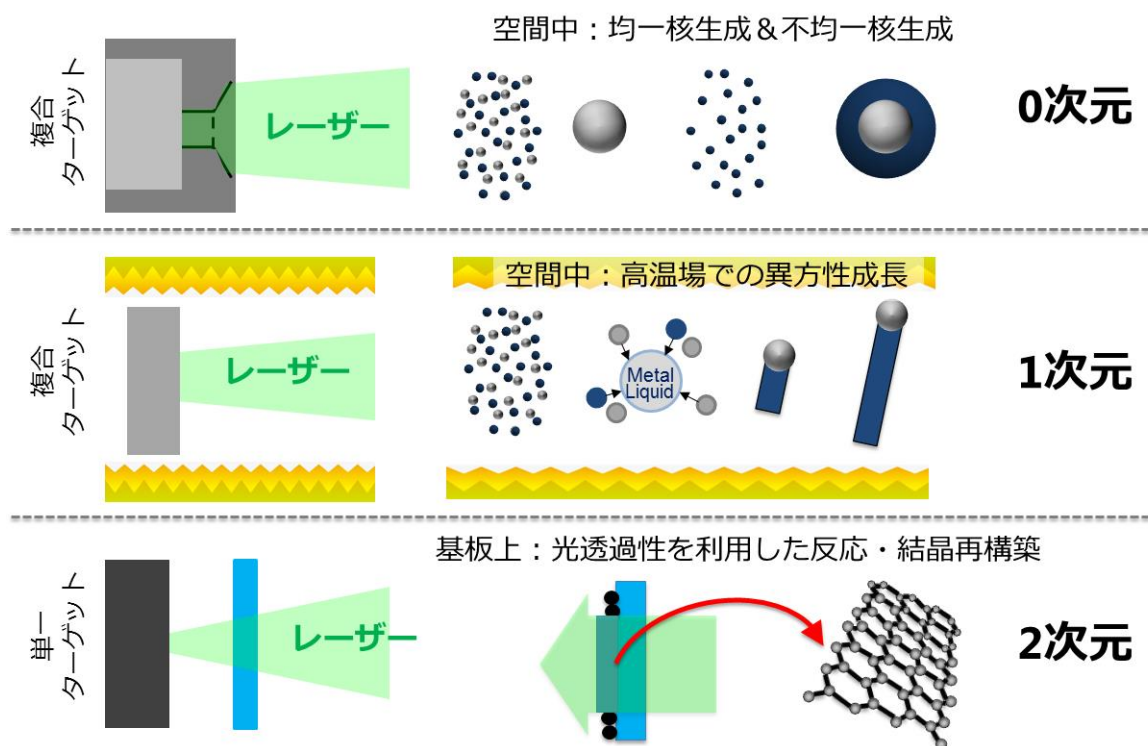


Figure 78 Schematic of summary

まず第 3 章では、Si と Ag あるいは Zn を組み合わせた複合ターゲットに対し、レーザーアブレートされた蒸気の混合効率を考慮した工夫（ターゲットの形状）を加えることで、空間中において均一核生成および不均一核生成が生じ、0次元ナノ材料の一つである Si をコアとした Si/ZnO コアシェル粒子を合成できた。一方で、Si/Ag 系ではダンベル型ナノ粒子が得られ、それら構造を制御するためには、各成分の粒子生成のタイミングを制御すると共に、界面の安定性についても考慮する必要があることが分かった。

次に第4章では、SiとFeのコンポジット材料（複合材料）をレーザーアブレーションすることで二成分の混合蒸気を生成できるようにし、また、電気炉で加熱することでSiの異方性成長を促して、空間中で1次元ナノ材料の一つであるSiナノワイヤが一部確認できた。しかしながら、粒子が多数混在しナノワイヤとしての特性を得ることが難しいと考えられたため、Agナノワイヤを代替材料として用い、1次元ナノ材料から2次元ナノ材料である薄膜の形成を試みた。フィルタ捕集したAgナノワイヤを基板上に転写した結果、1次元ナノ材料を用いることで電氣的ネットワークが形成し、透明な導電性薄膜が得られた。今後、Siナノワイヤを気相中で合成できれば、この転写技術を利用して基板上に薄膜を得ることができると考えられる。

さらに第5章では、グラフェン薄膜を生成するために、ガラス基板の透明性を利用して基板背面からレーザーを照射することで、基板上に堆積したアモルファスカーボンに連続的にレーザーが照射されるようにした。その結果、基板上で基板成分とカーボン粒子との反応および結晶の再構築が生じ、欠陥が多いものの、光透過性および導電性を有する2次元ナノ材料（グラファイト薄膜）が得られた。グラファイト薄膜生成メカニズムとしては、ガラス基板が関与する生成と、アモルファスカーボンから直接生成する、主に二つの生成ルートが推測できた。また、薄膜生成範囲は基板におけるレーザー光径と等しいことから、直径数mmの微小領域のグラフェン生成の可能性が示唆された。

したがって、0次元のSi量子ドット、1次元のSiナノワイヤ、2次元のグラフェンといった次元の異なるナノ材料を合成するためには、レーザーアブレーション法を単に適用するだけでなく、固体ターゲットの形状や構造、あるいは雰囲気ガスを制御することが非常に重要であり、レーザーと物質の相互作用における「場」の制御が、生成するナノ材料の次元や特性に大きな影響を与えているといえる。つまり、本研究を通じて、物質の再構築によるナ

ノ材料の生成プロセスについて、核生成の観点から、ある程度、統一的な考え方の指針が得られた。また、本研究で得られた知見は、レーザーアブレーション法を用いた、ナノ材料の次元の「作り分け」の可能性を示唆し、これらの各次元のナノ材料は、次世代のエネルギー変換材料やセンサー、電子デバイスなどへの様々な応用が見込まれるだけでなく、異なる次元の材料を複合化することで電気的特性の向上など相乗効果が期待できる [80]。しかしながら、本研究の範囲内では、導電性が十分でない、副生成物が混入しているなど最適な合成条件とはいえないため、まずは各材料それぞれで最適な合成条件を見つける必要があり、それが今後の課題である。

文献目録

- [1] A. C. Cefalas, S. Kobe, E. Saeantopoulou, Z. Samardzija, M. Janeva, G. Drazic and Z. Kollia, "Growth, clustering and morphology of intermetallic alloy core-shell nanodrops," vol. 205, no. 6, pp. 1465-1471, 2008.
- [2] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda, "Observation of nano-Particles Formation Process in a Laser Ablated Plume using Imaging Spectroscopy," *Jpn. J. Appl.*, vol. 36, pp. L563-L565, 1997.
- [3] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, "(CsSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites," vol. 101, pp. 9463-9475, 1997.
- [4] A. Cefalas, S. Kobe, E. Sarantopoulou, Z. Samardzija, M. Janeva, G. Drazic and Z. Kollia, "Growth, clustering and morphology of intermetallic alloy core-shell nanodroplets," vol. 205, no. 6, pp. 1465-1471, 2008.
- [5] S. Nishimura, A. T. N. Dao, D. Mott, K. Ebitani and S. Maenosono, "X-ray Absorption Near-Edge Structure and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Interfacial Charge Transfer in Gold-Silver-Gold Double-Shell Nanoparticles," vol. 116, no. 8, pp. 4511-4516, 2012.
- [6] Q. Chen, J. K. Whitmer, S. Jiang, S. C. Bae, E. Luijten and S. Granick, "Supracolloidal Reaction Kinetics of Janus Spheres," vol. 331, no. 6014,

- pp. 199-202, 2011.
- [7] C. Wang, H. Daimon and S. Sun, "Dumbbell-like Pt-Fe₃O₄ nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction," vol. 9, no. 4, 2009.
- [8] P. Peiss, M. Protie're and L. Li, "Core Shell Semiconductor Nanocrystals," vol. 5, no. 2, pp. 154-168, 2009.
- [9] Y. G. B. Sun, T. Mayers and Y. N. Xia, "Template-engaged replacement reaction: A one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors," *Nano Letters*, vol. 2, no. 5, pp. 481-485, 2002.
- [10] S. L. Hu, K. Y. Niu, J. Sun, J. Yang, N. Q. Zhao and X. W. Du, "One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation," *J. Material Chem.*, vol. 19, pp. 484-488, 2009.
- [11] Y. K. Jo and S. B. Wen, "Direct generation of core/shell nanoparticles from double-pulse laser ablation in a background gas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, no. 305301, 2011.
- [12] C. Abdullah, A. K. Rumaiz and S. I. Shah, "Insert gas condensation of evaporated Ni and laser ablated CoO," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 094302, 2007.
- [13] T. Seto, K. Koga, F. Takano, H. Akinaga, T. Orii, M. Hirasawa and M. Murayama, "Synthesis of magnetic CoPt/SiO₂ nano-composite by pulsed laser ablation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 182, pp. 342-345, 2006.
- [14] T. Orii, M. Hirasawa and T. Seto, "Effect of in situ annealing on structure and optical properties of ZnTe nanoparticles produced by

- pulsed laser ablation," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 59, pp. 716-719, 2007.
- [15] T. Orii, M. Hirasawa and T. Seto, "Tunable, narrow-band light emission from size-selected Si nanoparticles produced by pulsed-laser ablation," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 3395-3397, 2003.
- [16] I. Umezu, Y. Nakayama and A. Sugimura, "Formation of core-shell structured silicon nanoparticles during pulsed laser ablation," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 094318, 2010.
- [17] I. Umezu and A. Sugimura, "Formation of nanoscale fine-structured silicon by pulsed laser ablation in hydrogen background gas," *PHYS. REV. B*, vol. 76, no. 045328, 2007.
- [18] K. -Y. Kuo, C. -C. Liu, P. -R. Huang, S. -W. Hsu, W. -L. Chuang, Y. -J. Chen and P. -T. Lee, "Improvement of optical transmittance and electrical properties for the Si quantum dot-embedded ZnO thin film," *Nano. Res. Lett.*, vol. 8, no. 439, 2013.
- [19] M. Shi , X. Pan, W. Qiu, D. Zheng, M. Xu and H. Chen, "Si/ZnO core shell nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting," *Int. J. Hydrogen Energies*, vol. 36, pp. 15153-15159, 2011.
- [20] H. -D. Um, S. A. Moiz, K. -T. Park, J. -Y. Jung, S. -W. Jee, C. H. Ahn, D. C. Kim , H. K. Cho, D. -W. Kim and J. -H. Lee, "Highly selective spectral response with enhanced responsivity of n-ZnO/p-Si radial heterojunction nanowire photodiodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 033102, 2011.
- [21] M. M. Adachi, M. P. Anantram and K. S. Karim, "Core-shell silicon nanowire solar cells," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1546, 2013.

- [22] K. Peng, J. Hu, Y. Yunjie, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. Lee and J. Zhu, "Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, pp. 387-394, 2006.
- [23] F. Zhao, S.-l. Wu, G.-a. Cheng and R.-t. Zheng, "Fabrication and Electron Field Emission of Silicon Nanowires Synthesized by Chemical Etching," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 55, no. 6, pp. 2681-2684, 2009.
- [24] Z. Huang, H. Fang and J. Zhu, "Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 744-748, 2007.
- [25] S.-S. Lee, C.-S. Kim and N.-M. Hwang, "Generation of Charged Nanoparticles During the Synthesis of GaN Nanostructures by Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition," *Aerosol Science and Technology*, vol. 46, no. 10, pp. 1100-1108, 2012.
- [26] C. ShiMin, R. Tong, Y. PinLiang, Y. Rui, Z. WenHua, Z. Jian and L. Can, "Enhanced growth of crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires by catalytic thermal CVD using in situ generated tin catalyst," *Chemistry*, vol. 55, pp. 2573-2579, 2012.
- [27] S. Hofmann, C. Ducati, R. J. Neill, S. Piscanec, A. C. Ferrari, J. Geng, R. E. Dunin-Borkowski and J. Robertson, "Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 6005, 2003.
- [28] A. M. Morales and C. M. Lieber, "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires," *Science*, vol. 279,

- no. 5348, pp. 208-211, 1998.
- [29] N. Fukata, T. Oshima, T. Tsurui, S. Ito and K. Murakami, "Synthesis of silicon nanowires using laser ablation method and their manipulation by electron beam," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, no. 6, pp. 628-632, 2005.
- [30] J. E. Allen, E. R. Hemesath, D. E. Perea, J. L. Lensch-Falk, Z. Y. Li, F. Yin, M. H. Gass, P. Wang, A. L. Bleloch, R. E. Palmer and L. J. Lauhon, "High-resolution detection of Au catalyst atoms in Si nanowires," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 168-173, 2008.
- [31] J. B. Hannon, S. K. Kodambaka, F. M. Ross and R. M. Tromp, "The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires," *Nature*, vol. 440, no. 7080, pp. 69-71, 2006.
- [32] R. S. Wargner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth," *Apply. Physis. Lett.*, vol. 4, no. 89, 1964.
- [33] R. S. Wargner, W. C. Ellis, S. M. Arnold and K. A. Jackson, "Study of filamentary growth of silicon crystals from vapour," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 2993-3000, 1964.
- [34] B. Schumm, F. M. Wisser, G. Mondin, F. Hippauf, J. Fritsch, J. Grothe and S. Kaskel, "Semi-transparent silver electrodes for flexible electronic device prepared by nanoimprint lithography," *Journal of Material Chemistry C*, vol. 1, pp. 638-645, 2013.
- [35] H. Ogihara, H. Kibayashi, T. Saji, "Microcontact Printing for Patterning Carbon Nanotube/Polymer Composite Films with Electrical Conductivity," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 第 卷 4, pp. 4891-4897, 2012.

- [36] M. Tanaka, Y. Mabuchi, T. Hayashi and M. Hara, "Subtractive offset printing for fabrication of sub micrometer scale electrodes with gold nanoparticles," *Microelectronic Engineering*, vol. 95, pp. 12-20, 2012.
- [37] H. M. Lee, S.-Y. Choi, K. T. Kim, J.-Y. Yun, D. S. Jung and S. B. Park, "A Novel Solution-Stamping Process for Preparation of a Highly Conductive Aluminum Thin Film," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 5524-5528, 2011.
- [38] F. Basarir, "Fabrication of Gold Patterns via Multilayer Transfer Printing and Electroless Plating," *ACS Applied Material & Interfaces*, vol. 4, pp. 1324-1329, 2012.
- [39] C. R. Barry, M. G. Steward, N. Z. Lwin and H. O. Jacobs, "Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography," *Nanotechnology*, vol. 14, pp. 1057-1063, 2003.
- [40] M. Kang, H. Kim, B. Han, J. Suh, J. Park and M. Choi, "Nanoparticle pattern deposition from gas phase onto charged flat surface," *Microelectronic Engineering*, vol. 2004, pp. 229-236, 2004.
- [41] Q. Guo, X. Teng and H. Yang, "Overpressure contact printing," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1657-1662, 2004.
- [42] J. Kim, K. Wubs, B.-S. Bae and W. S. Kim, "Direct stamping of silver nanoparticles toward residue-free thick electrode," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 13, 2012.
- [43] Y. Zhou, L. Hu and G. Gruner, "A method of printing carbon nanotube thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006.
- [44] S. O. Schopf, S. Salameh and L. Madler, "Transfer of highly porous nanoparticle layers to various substrates through mechanical

- compression," *Nanoscale*, vol. 5, no. 3764, 2013.
- [45] A. Kaskela, A. G. Nasibulin, M. Y. Timmermans, B. Aitchison, A. Papadimitratos, Y. Tian, Z. Zhu, H. J. D. P. Brown, A. Zakhidov and E. I. Kauppinen, "Aerosol synthesized SWCNT networks with tunable conductivity and transparency by a dry transfer technique," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4349-4355, 2010.
- [46] A. G. Nasibulin, A. Ollikainen, A. S. Anisimov, P. V. Pikhitsa, S. Holopainen, J. S. Penttila, P. Helisto, J. Ruokolainen, M. Choi and E. I. Mauppinen, "Integration of single walled carbon nanotubes into polymer films by thermo-compression," *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, pp. 409-413, 2008.
- [47] G. A. K. and N. K. S. , "The Rise of Graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [48] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [49] G. A. K., "Graphene: status and prospects," *Science*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530-1534, 2009.
- [50] P. Sutter, "Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene," *Nature Materials*, vol. 8, pp. 171-172, 2009.
- [51] W. Norimatsu, J. Takeda and M. Kusunoki, "Formation mechanism of graphene layers on SiC (000 $\bar{1}$) in a high-pressure argon atmosphere," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 035424, 2011.
- [52] Y. Xue, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, L. Jiang, J. Chen, D. Geng, Y. Liu, W.

- Hu and G. Yu, "Synthesis of Large-Area, Few-Layer Graphene on Iron Foil by Chemical Vapor Deposition," *Nano Res.*, vol. 4, no. 12, pp. 1208-1214, 2011.
- [53] H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K.-i. Ikeda and S. Mizuno, "Epitaxial Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Layer Graphene over Cobalt Film Crystallized on Sapphire," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7407-7414, 2010.
- [54] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition," *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 30-35, 2009.
- [55] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banejee, L. Colombo and R. S. Ruoff, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science*, vol. 324, no. 5931, 2009.
- [56] T. Gao, S. Xie, Y. Gao, M. Liu, Y. Chen, Y. Zhang and Z. Liu, "Growth and Atomic-Scale Characterizations of Graphene on Multifaceted Textured Pt Foils Prepared by Chemical Vapor Deposition," *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 9194-9201, 2011.
- [57] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. M. z. Heringdorf, R. v. Gastel, B. Poelsema and T. Michely, "Growth of graphene on Ir(111)," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 039801, 2009.
- [58] M. Qian, Y. S. Zhou, Y. Gao, J. B. Park, T. Feng, S. M. Huang, Z. Sun, L. Jiang and Y. F. Lu, "Formation of graphene sheets through laser

- exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 173108, 2011.
- [59] S. Lee, M. F. Toney, W. Ko, J. C. Randel, H. J. Jung, K. Munakata, J. Lu, T. H. Geballe, M. R. Beasley, R. Sinclair, H. C. Manoharan and A. Salleo, "Laser-Synthesized Epitaxial Graphene," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7524-7530, 2010.
- [60] Y. S. Zhou, W. Xiong, J. Park, M. Qian, M. Mahjouri-Samani, Y. Gao, L. Jiang and Y. Lu, "Laser-assisted nanofabrication of carbon nanostructures," *J. Laser Appl.*, vol. 24, no. 042007, 2012.
- [61] D. Wei, J. I. Mitchell, C. Tansarawiput, W. Nam, M. Qi, P. D. Ye and X. Xu, "Laser direct synthesis of graphene on quartz," *Carbon*, vol. 53, pp. 374-379, 2013.
- [62] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. C. Cho, C. W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pin, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav and K. I. Linm, "Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells," *Thin Solid Films*, Vols. 511-512, pp. 654-662, 2006.
- [63] G. Faracil, S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi, G. Compagnini, S. Battiato, R. Puglisi and S. L. Rosa, "Si/SiO₂ core shell clusters probed by Raman spectroscopy," *Eur. Phys. J. B*, vol. 46, pp. 457-461, 2005.
- [64] D. -Q. Yang, J. -N. Gillet, M. Meunier and E. Sacher, "Room temperature oxidation kinetics of Si nanoparticles in air, determined by x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 024303, 2005.
- [65] C.-W. Jiang and M. A. Green, "Silicon quantum dot superlattices:

- Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 114902, 2006.
- [66] 大内 康久, "レーザーアブレーション法によるシリコンをコアとした複合ナノ粒子のワンステップ合成," 学位論文, 2014.
- [67] Y.-F. Chau, M. W. Chen, H.-H. Yeh, F.-L. Wu, H.-Y. Li and D. P. Tsai, "Highly enhanced surface plasmon resonance in a coupled silver nanodumbbell," *Appl. Phys. A*, vol. 104, pp. 801-805, 2011.
- [68] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, "Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena," *Academic press*, vol. 1, p. 94, 1966.
- [69] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, M. S. Tillack, F. Najmabadi and A. C. Gaeris, "Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 2380, 2003.
- [70] D. B. Geohegan, "Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high-T, superconductor film growth," *Thin Solid Films*, vol. 220, pp. 138-145, 1992.
- [71] Z. Wang, X. Li, M. Gao and X. Zeng, "One-step preparation of amorphous iron nanoparticles by laser ablation," *Powder Technology*, Vols. 215-216, pp. 147-150, 2012.
- [72] Y. Cui and C. M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks," *Science*, vol. 291, pp. 851-853, 2001.
- [73] J. F. Wang, M. S. Gudixsen, X. F. Duan, Y. Cui and C. M. Lieber, "Highly polarized photoluminescence and photodetection from single

- indium phosphide nanowires," *Science*, vol. 293, pp. 1455-1457, 2001.
- [74] 東レフィルム加工株式会社, “銀ナノワイヤーインクを用いた透明導電フィルムの新製品開発,” プレスリリース, 2011.
- [75] J. W. McClure, "Diamagnetism of Graphite," *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 666, 1956.
- [76] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, "Band Structure of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 272, 1958.
- [77] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres and A. K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, 2008.
- [78] 澤田 和弥, “レーザー励起背面反応堆積法による石英表面の炭素化,” 学位論文, 2015.
- [79] A. Inoue, T. Seto and Y. Otani, "Onion-like carbon nanoparticles generated by multiple laser irradiations on laser-ablated particles," *Carbon*, vol. 50, no. 3, pp. 1116-1122, 2012.
- [80] K.-Y. Hwa and B. Subramani, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid for glucose biosensor applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 62, pp. 127-133, 2014.
- [81] A. M. Morales and C. M. Lieber, "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires," *Science*, vol. 279, no. 5348, pp. 208-211, 1998.
- [82] N. Fukata, T. Oshima and K. Murakami, "Phonon confinement effect of silicon nanowires synthesized by laser ablation," *Applied Physics*

Letters, vol. 86, no. 213112, 2005.

[83] www.BlueNanoInc.com, "技術データ".

謝辞

本研究にあたり、多くの助言、ご指導を賜りました主任指導教員の瀬戸章文教授に心よりお礼申し上げます。在学中に仕事やプライベートの転機を迎え、更に距離や体力、有給休暇などの制約の中、限られた時間で最大限の研究活動ができるようサポートいただきました。二度の海外発表の機会や社外・学外の方とのディスカッションを通じて多くのことを学ぶことができました。

また、多くの助言、英文指導を賜りました大谷吉生教授、論文作成過程や日常の研究活動でサポートいただきました汲田幹夫准教授、東秀憲准教授に感謝申し上げます。産業技術総合研究所の平澤様には、お忙しい中何度も大学に足を運んでいただき、論文執筆に先立ったディスカッションにて多くの助言を賜りましたこと、感謝申し上げます。

実験データの取得やデータの共有にご協力いただいた、澤田さん、大内さん、靱山さん、服部さん、キムさん、張さんに、その他多くの学生に感謝申し上げます。私の研究スタイルに合わせて、休日の電話やメールにも快くご対応いただき、学会や論文を仕上げることができました。

大阪大学超高压電子顕微鏡センターナノテクプラットフォーム保田教授、特任研究員田口先生には、共同研究として TEM の使用許可およびご指導を賜り、また論文の添削もしていただき大変勉強になりました。感謝申し上げます。

入学に際し、入学許可と通学、研究への理解をいただいた武田薬品工業株式会社製剤技術研究所ならびにグループの歴代上司、同僚の皆様に感謝申し上げます。

最後に、特に追い込み時期や海外学会の際には毎週のように家を留守にしてきたことを許し、心の支えとなってくれた夫、離れた地からいつも体を心配し応援してくれた両親に心から感謝いたします。

2016年6月

藤井（旧姓大曾根）早帆