

0D ~ 3D ナノマテリアルの内部構造を探る分光テラヘルツイメージング

アニス・ラーマン

テラヘルツ時間領域走査技術は、カメラレス、格子分解能、層間のイメージング、そして単純及び複雑なナノマテリアルの内部構造の識別を可能にする。

ナノテクノロジーの進歩する中、フォトリソグラフィのコミュニティは現在、極小かつ多様な構造パラメータを持つナノスケール材料の測定と識別を担っている。

ナノスケールにおいて、0次元(0D)構造とは、例えば量子ドットのような、10nmかそれ以下のオーダーの真にナノスケールの次元を持つものたちのことである⁽¹⁾。これらの0D材料は多次元の分子ネットワークを構成することはないが、ド・ブロイ波長より小さなサイズのナノ次元に独立して存在している。

分子ネットワークを形成し、直径が100nm未満のまま変化せず、一方向に長さを拡張するナノワイヤーやナノロッドといったナノマテリアルは、1次

元(1D)ナノマテリアルと呼ばれる。あるいはグラフェンやカーボンナノチューブといった2次元(2D)または平面のナノマテリアルは、x及びy軸方向に分子ネットワークを形成する。例えばボロフェン、ゲルマネン、シリセン、フォスフォレン、スタニンといった2D同素体がある。そして最後に、凝集して100nm以上のサイズになると、すべての材料が3Dの領域に入り、3つの直交するすべての方向にユニットセルが拡張される。

現代のナノフォトニックプロセスは、これらのエキゾチックなナノマテリアルの合成や生産を促進した一方で、これらのナノスケール及びサブナノスケ

ールの材料を測定し、適切に特性評価するための機器には、新たな課題が提起される。

米アプライド・リサーチ&フォトリソグラフィ社(Applied Research & Photonics: ARP)のテラヘルツ時間領域イメージャ「TNS3DI」は、上記の0Dから3Dまでの材料の分析及び定量化が可能である。従来の研究によると、表面トポグラフィやテクスチャ、ステップ高さなどの表面特性の測定が、幅広い表面及び材料にわたって実証されている⁽²⁾。しかし0D~3D材料の計測には、これらのサイズパラメータ及びサイズ分布を定量化するだけでなく、あるナノ材料と他のナノ材料の相互作用を定量化することも含まれる。

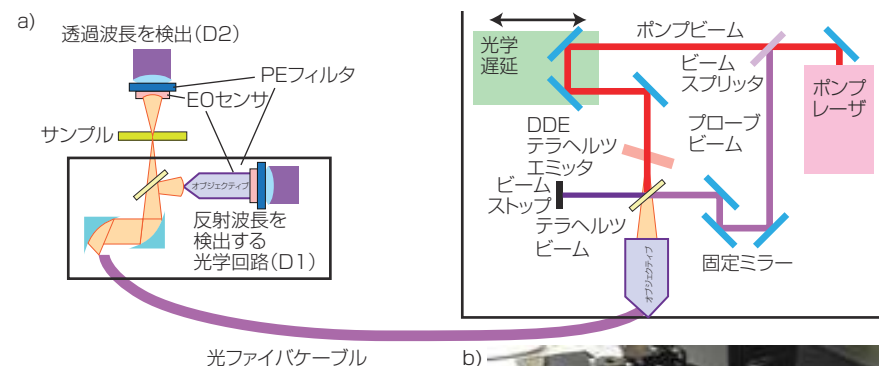


図1 テラヘルツナノスキャナのセットアップでは、反射モードと透過モードの両方の測定が可能である(a)。ナノスキャナが選択された2Dまたは3Dの領域上でサンプルをスキャンする間、サンプルは静止した状態である。ここではイメージングの準備のため、光学ウエハをテラヘルツナノスキャナにマウントしている(b)。

0次元の量子ドット

量子ドット(Quantum Dot: QD)は、電子と正孔をド・ブロイ波長内に閉じ込めたナノ結晶である。それゆえに、これらのナノ結晶は、わずかなメートルのサイズである。このスケールでは、電子は小さな空間領域に閉じ込められ、単一の原子に似た、離散的なエネルギー準位を取る。このため、QDは「人工原子」とも呼ばれる。

QDは、最も一般的には分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)のようなエピタキシャル技術、またはコロイド化学によって製造される。通常は、QDの画像は原子間力顕微鏡

(Atomic Force Microscope : AFM)を使用して取得される。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) は、QDがスライドガラスなどの基板上に堆積されている場合にも使用できる。

その代わりにARP社のTNS3DIのカメラレスイメージング技術は、テラヘルツ放射を使用して、0Dから3Dまでのナノ材料の特性を明らかにする。テラヘルツのセットアップは、3D空間で物体をデジタル化するナノスカナで構成されている(図1)。

写真フィルムや電荷結合素子(CCD)などの記録メディア上に結像するレンズによって形成される(造られる)画像の解像度は、アッペの回折限界(Abbe Diffraction Limit: ADL)によって決定されることがよく知られている。すなわちADLでは、イメージングに使用される光の半分の波長が解像度の限界値となる。幸いなことに、テラヘルツマルチスペクトル再構成イメージングは、ADLを克服し、より高い解像度の画像を得ることが可能である⁽³⁾。

ほとんどの材料はテラヘルツ放射に対して透過性があるため、ARP社のナノスカナは、非破壊かつ非接触で表面下の特徴を調べ、可視化できる。またハードウェアとソフトウェアを組み合わせることで、ユーザーがピクセルサイズ(3Dであればボクセルサイズ)を自由に定義することが可能である。一方デジタルカメラは、サンプルから処理された信号を、固定されたピクセルサイズに表示及び記録するだけである。

カメラでは、物体はCCDまたは焦点面に像を結び、組み込みプロセッサが画面に画像を表示し、画像データをファイルに保存する。対照的にテラヘルツ技術は、ナノスカナ及び画像の生成と処理に適したコンピュータ

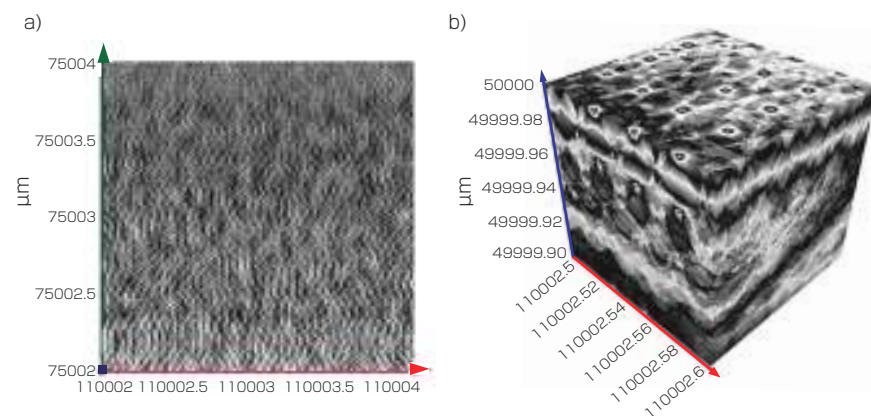


図2 テラヘルツナノスカナにより示された、シリコンウエハ上にスピンさせたQDの低解像度画像(a)。ソフトウェアで3D画像またはデータキューブに変換したQD(b)。

リズムを使用することで、CCDとレンズシステムが不要になる。

ここで、画像化される物体は、3Dイメージングの場合は3つの直交軸に沿ってスキャン(デジタル化)され、表面イメージングの場合は平面上でデジタル化される。デジタル化された反射信号(または伝達信号に等しい)を含む行列がファイルに記録され、適切なアルゴリズムによって処理される。金属ニッケルの格子定数の実験値0.353nmは、文献の値と同じであり、これが、テラヘルツイメージング技術の正当性を立証する。

シリコンウエハ上でスピンする複数の0D QDの場合、ナノスカナのイ

メージングデータはx-y平面におけるQDの物理特性を示し、そして変換された3Dデータキューブは個別のドットを明確に描く(図2)。強度マトリクスから、個々のドットの詳細な画像が生成され、寸法情報を取得することができる(図3)。

1次元構造の特性評価

1Dナノ材料の例としては、ナノワイヤーやカーボンナノチューブが挙げられる。それらの長さは幅(直径)に比べてはるかに大きいため1D構造とみなされる。カーボンナノチューブ(CNT)は円筒形のナノ構造であり、単層及び多層カーボンナノチューブ(SW

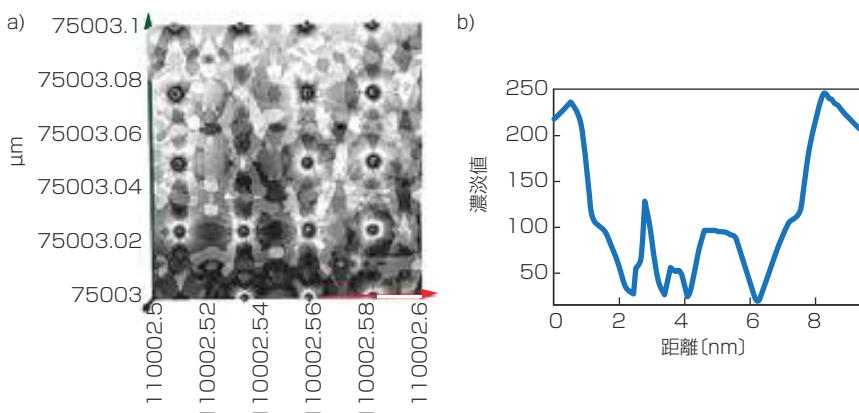


図3 QDのフィールドにおける単一のQDのグラフ分析(a)から、直径が約8nmであることがわかる(b)。

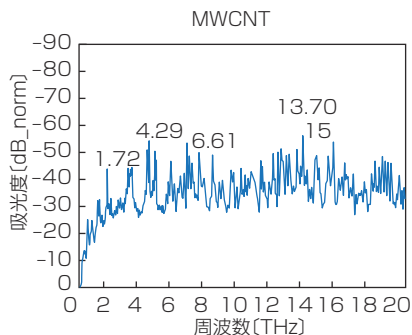


図4 時間領域データのフーリエ変換により、MWCNTの広帯域テラヘルツ吸収スペクトルが明らかになる。

CNT及びMWCNT)に分類される。

TNS3DIを使用したテラヘルツ分析は、電子工学や光学の特別なアプリケーションに役立つ独自の特性を備えており、さまざまな特性を評価することができる。内蔵のテラヘルツ時間領域分光計を使用すれば、スペクトル分析と、ディープレベル(深準位)分光法の両方を実行できる。これにより、ユーザーが指定したさまざまなサンプルの深さにおいてスペクトルを収集できる。

TNS3DIは、特許取得済みのデンドリマー双極子励起(Dendrimer Dipole Excitation: DDE)のメカニズムにより動作する、ARP社独自のテラヘルツ源を使用したポンププローブ技術を実装している⁽⁴⁾。テラヘルツ時間領域信

号を数ピコ秒にわたって収集すると、インターフェログラムと呼ばれる信号が生成される。インターフェログラムをフーリエ変換すると、サンプルの吸収スペクトルが得られる(図4)。CNTサンプルのスペクトルの顕著な吸収ピークは、1.72、4.29、6.61、13.70、15.59THzで観察される。スペクトルデータは0.1~30THzで収集されたが、ここでは見やすいよう20THzまでの範囲を示している。

デジタル顕微鏡やカメラなどのCCDイメージングデバイスは通常、良好な解像度を備えているが、特に高い解像度を得ることは難しく、また取得できるのは表面の詳細のみである。また透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)は高い解像度を持つが、サンプルの準備に非常に手間が掛かる、完全に破壊的な手法である。また小さい形状の場合にのみ使用でき、3D像は取得できない。集束イオンビームやX線回折(X-Ray Diffractive: XRD)のイメージングも破壊的な手法である。

対照的にTNS3DIのテラヘルツイメージングは、ハードウェアとソフトウェアの組み合わせによってピクセルサイズ(3Dではボクセルサイズ)を定義することができ、MWCNTのような複雑な

構造体の特性を明らかにする。例えば、MWCNTの一部分の典型的な3Dイメージは $2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域内の材料のさまざまな束を示し、単一のCNTの幅を明らかにする(図5)。サイズ分析により、CNTの平均直径は約48nmであることがわかる(図6)。さらに分析すると、長さは約1200nm($1.2\mu\text{m}$)であった。この値は、TEMや電子回折、及びラマンによる測定と比べてそん色がない⁽⁵⁾。

2次元のグラフェン

理論的には、グラフェンは炭素原子の単一層、つまり2Dナノ材料であると考えられている。グラフェンは主にグラファイトからはく離される。つまり、炭素原子の同素体は同じ原子を持っているが、異なる配置が、物質に異なる特性を与える。しかし実際には、グラフェンはカーボンシートを何層か持っているはく離層である。

ARP社では、テラヘルツマルチスペクトルコンピューティングイメージングにより、はく離層のグラフェン層(つまりグラフェンのシート数)を直接測定できる。また、はく離した単層の厚さも測定できる。高品質のグラフェンは、はく離層が10層未満で、層(シート)の厚さは1nm未満であることが求められる。酸化グラフェン(GO)はく離層のシート数はより多く、各シートの厚さも大きくなる。

与えられたはく離層の3D画像が生成されると、いくつかの有用なパラメータを抽出することができる。層の数とその厚さに加え、高速フーリエ変換(Fast-Fourier Transform: FFT)回折パターンを生成し、結晶学的情報を記述することもできる。この体積イメージングのデータは、層ごとの厚さ測定を可能にするだけでなく、FFT回折パ

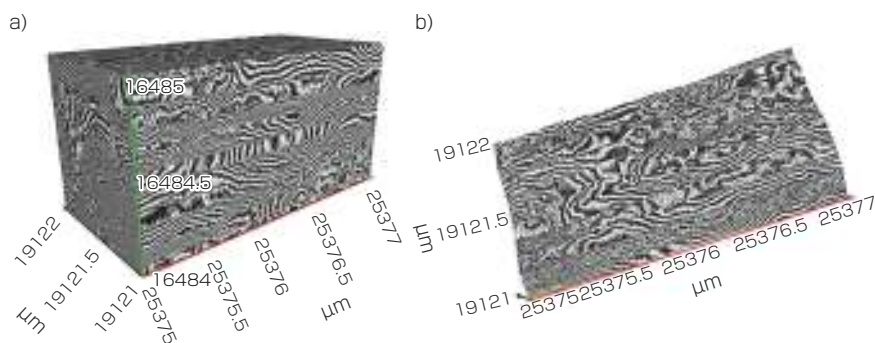


図5 MWCNTの一部分の3D画像は、アニールされたCNTの3D構造を明らかにする(a)。単一のCNTの幅は円(b)で示されている。

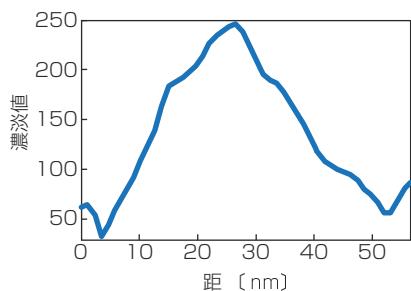


図6 MWCNTの画像を用いたサイズ分析によって、CNTの平均直径は48.54nm(エッジ間)であることが明らかになった。

ターンを取得するのにも使用できる。

3次元ナノ材料

最近「科学における新規研究(Novel Research in Sciences : NRS)」内でわれわれが発表した論文では、低エネルギー核反応(LENR)実験として知られるものであるが、金属及び絶縁体の層を含むアルミナ棒サンプルにおけるニッケル格子の膨張についての研究を行った⁽⁶⁾。サンプルは米ブリルアンエナジー社(Brillouin Energy)から入手したもので、実験条件下において、サンプルは入力に対して過剰な出力エネルギーを生成することがはっきりと示された。

しかしながら、われわれは、LENRプロセスと考えられていたものよりも高い出力エネルギーについて、異なる説明ができることを見つけた。実験で観察された、より高いエネルギーの生成効果は、LENRの核変換とは対照的な「格子駆動現象」である可能性が高かった。

われわれは、「時間結晶様非平衡」プロセスがエネルギーバランスを保たせていると仮定し、*in situ*及び*ex situ*において系統的な研究を行った。時間

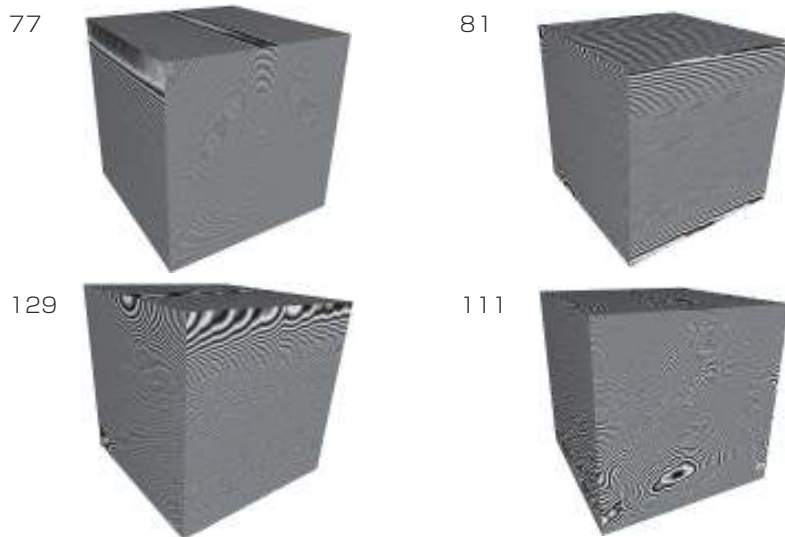


図7 それぞれ1 μm^3 の4つのサンプルの高解像度3D画像。材料のニッケルに富む領域は、格子ひずみを引き起こす、埋め込まれたアルミナのナノ粒子を示す。

結晶—新しい概念—は、空間だけでなく時間においても一定の間隔でパターンが繰り返される物質の状態である。それらは、時間対称性が自発的に破られるシステムだ。2012年に提案された時間結晶は非平衡物質の一種であり、決して熱平衡に到達することはない。

われわれは、テラヘルツ時間領域技術を使用し、ガラス転移点付近で固体よりもむしろ流体に近い、ニッケル結晶の加熱サンプルを分析した(図7)。高周波電界によって加えられた熱エネルギーは、流体に近いニッケル格子を振動させ、非輻射遷移を引き起こし、さらに高い熱エネルギーを作り出す。電子顕微鏡を使う代わりにテラヘルツ技術は格子イメージングにアップ回折限界を超えたテラヘルツ波を使って突破口を開く。実験は、LENRが実際には存在せず、むしろ時間結晶のような非平衡効果が、エネルギーバランスを制御していることを証明している。これこそが、LENR現象と考えられていたものである。

ARP社のテラヘルツナノスキャナは、CCDレスイメージングの新たな幕

開けをもたらす。ナノマテリアルの特性評価技術は光学フィルムからCCD、そしてついにはナノスキャナベース技術へと進歩する。この新しい手法が、産学のさまざまな問題の解決に役立つことを期待する。

参考文献

- (1) A. Rahman et al., J. Biosens. Bioelectron., 7, 3, 1-8 (2016); doi:10.4172/2155-6210.1000221.
- (2) A. Rahman, "Application of TNS3DI as a Surface Metrology Tool," doi:10.13140/rg.2.2.30786.73921 (2020).
- (3) A. Rahman and A. K. Rahman, IEEE Trans. Semicond. Manuf., 32, 1, 7-13 (Feb. 2019); doi:10.1109/TSM.2018.2865167.
- (4) A. Rahman, A. K. Rahman, and D. A. Tomalia, Nanoscale Horiz., 2, 127-134 (Mar. 20, 2017); doi:10.1039/c7nh00010c.
- (5) W. Ghann et al., J. Nanomed. Nanotechnol., 10, 4, 535 (2019); doi:10.35248/2157-7439.19.10.535.
- (6) A. Rahman et al., Nov. Res. Sci. 2, 4, NRS.000545.2019 (2019); doi:10.31031/nrs.2019.2.000545.

著者紹介

アニス・ラーマン(Anis Rahman)は、米アプライド・リサーチ&フォトニクス社(Applied Research & Photonics : ARP)の社長兼最高技術責任者。e-mail: arahman@arphotonic.net URL: http://arphotonics.net