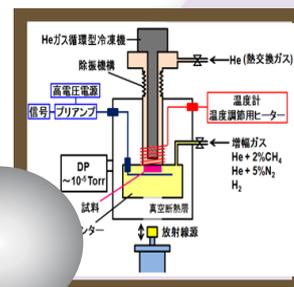
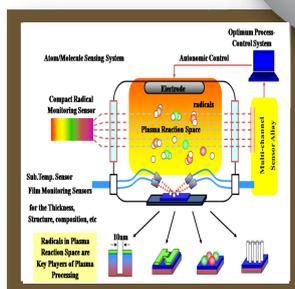
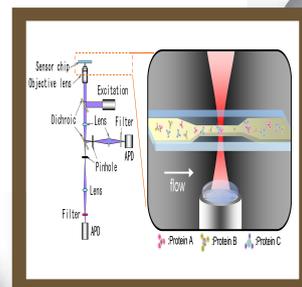
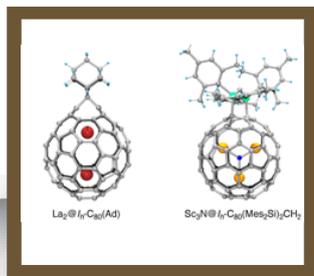




# 中部地区ナノテク総合支援： ナノ材料創製加工と先端機器分析

## 平成 22 年度成果報告会

平成 23 年 3 月 30 日 (水)  
豊田工業大学 8号棟大講義室



文部科学省 先端研究施設共用イノベーション創出事業  
ナノテクノロジー・ネットワーク

**中部地区ナノテク総合支援：  
ナノ材料創製加工と先端機器分析  
平成 22年度成果報告会**

平成 23年 3月30日（水）  
豊田工業大学 8号棟大講義室

自然科学研究機構分子科学研究所  
名古屋大学  
名古屋工業大学  
豊田工業大学

# 講演プログラム

---

---

9 : 30 受付開始

開会 (司会 : 豊田工業大学事務局 後藤文夫)

10 : 00 - 10 : 05 豊田工業大学 学長挨拶 榊 裕之

10 : 05 - 10 : 15 NIMS 来賓挨拶 野田哲二 (理事・ナノネット拠点長)

(分子科学研究所 司会 : 横山利彦)

10 : 15 - 10 : 35 【T01】「フラーレンを鍵物質とする高次 $\pi$ 空間の創発と機能開拓」

○赤阪 健(筑波大学)、永瀬茂(分子科学研究所)

10 : 35 - 10 : 55 【T02】「ポリアセチレン誘導体の固体 $^{13}\text{C}$ NMR」

○平沖敏文、鈴木晃生、藤江正樹(北海道大学)、馬渡康輝、田畑昌祥(室蘭工業大学)

(司会 : 佐々木 実)

10 : 55 - 11 : 35 【招待講演 (1)】「プラズモニクスの限界を超える」

河田 聡(大阪大学)

11 : 35 - 11 : 50 文部科学省 来賓挨拶「ナノネットの今後の在り方(仮題)」

坂本修一(ナノテク・材料室 室長)

11 : 50 - 13 : 30 Lunch およびポスター発表 (12 : 30 より開始)

(司会 : 吉村雅満)

13 : 30 - 14 : 10 【招待講演 (2)】「グラフェンデバイス現状と課題」

末光眞希(東北大学)

(名古屋大学 司会 : 馬場嘉信)

14 : 10 - 14 : 30 【T03】「先端ナノ・マイクロプラズマ加工プロセッシング支援」

○堀 勝(名古屋大学)

14 : 30 - 14 : 50 【T04】「貼り合わせGOIの作製と界面物性評価」

○酒井 朗、岩崎裕司、中村芳明、吉川純(大阪大学)、豊田英二、泉妻宏治(コバレントシリコン(株))、中塚 理、財満鎮明(名古屋大学)

(司会：榊 裕之)

14：50 - 15：30 【特別講演 (1)】「ナノバイオデバイスが拓く未来医療」  
馬場嘉信 (名古屋大学)

15：30 - 15：40 Coffee Break

(司会：神谷 格)

15：40 - 16：20 【特別講演 (2)】「太陽電池とナノ構造制御」  
大下祥雄 (豊田工業大学)

(名古屋工業大学 司会：日原岳彦)

16：20 - 16：40 【T05】「木をテンプレートとしたフェライト多孔体の作製と異方的磁気特性」  
○安達信泰、Sia Chee Kiong、太田敏孝、日原岳彦 (名古屋工業大学)

16：40 - 17：00 【T06】「ESI-MS によるランタニド錯体の溶液中での構造評価」  
○高橋勇雄、長谷川美貴 (青山学院大学理工)

(豊田工業大学 司会：榊 裕之)

17：00 - 17：20 【T07】「溶液成長法による SiC 結晶の多形安定性・結晶性評価」  
○宇治原徹 (名古屋大学)

17：20 閉会

◆ポスター発表

- 【P01】 「ポルフィリン・フタロシアニン誘導体の電気化学挙動」  
○遊佐仁暁、永田 央(分子科学研究所)、魚山大樹、宇野英満(愛媛大学)
- 【P02】 「パルスレーザー堆積法により作製したNdF<sub>3</sub>薄膜の光伝導特性評価と真空紫外線センサ応用」  
○家田未来、石丸龍也、市川洋、小野晋吾(名古屋工業大学)、河口範明(㈱トクヤマ、東北大学)、福田健太郎、須山敏尚(㈱トクヤマ)、横田有為、柳田健之、吉川彰(東北大学)
- 【P03】 「超高磁場NMRによるコシャペロニンGroESの構造揺らぎの解析」  
○中村 敬、真壁幸樹、桑島邦博(分子科学研究所)
- 【P04】 「糖鎖のNMRによる立体構造解析法の開発」  
○山口拓実、山本さよこ、宇野剛(分子科学研究所)、加藤晃一(分子研、名市大院薬)
- 【P05】 「UVSOR-II BL4BでのX線磁気円二色性測定」  
○高木康多、中川剛志、横山利彦(分子科学研究所)
- 【P06】 「表面分解法により形成したカーボンナノチューブ/SiC界面状態に関する研究」  
○榊原悟史、伊藤宏晃、石黒祐樹、成塚重弥、丸山隆浩(名城大学理工学部)、山根宏之、繁政英治、小杉信博(分子科学研究所)
- 【P07】 「多核(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>23</sup>Na, <sup>25</sup>Mg)NMRによるポリアミノ酸固体の研究」  
○平沖敏文、鈴木晃生、藤江正樹(北海道大学)、馬渡康輝、田畑昌祥(室蘭工業大学)
- 【P08】 「超高密度60Hz大気圧非平衡プラズマを用いた表面処理技術の開発」  
○竹田 圭吾、近藤博基、石川健治、堀 勝(名古屋大学)
- 【P09】 「SiC表面上ナノカーボンの形成とその構造」  
○乗松航、楠美智子(名古屋大学)
- 【P10】 「FePt微粒子内包カーボンナノチューブの成長と磁気特性」  
○藤原裕司、金子哲也、前田浩二、佐藤英樹、小林正、畑浩一(三重大学)、加藤剛志、岩田聡(名古屋大学)

- 【P 11】 「MEMS マテリアルの機械的信頼性評価手法整備に向けた新規微小試験機構の開発」  
○泉隼人、西澤俊樹、廣橋知実、神谷庄司(名古屋工業大学)
- 【P 12】 「Rolling-circle amplification(RCA)の温度依存性」  
○安井隆雄、加地範匡、岡本行広、渡慶次学(名古屋大学)、David Herthnek (Department of Genetics and Pathology, University of Uppsala),
- 【P 13】 「マイクロ波原子間力顕微鏡の開発」  
○張嵐、藤本紹文、細井厚志、巨陽(名古屋大学)
- 【P 14】 「カーボンナノチューブを用いたプローブ顕微鏡用探針の開発」  
○吉村雅満、Ian Clark, Gemma Rius, 松岡佑樹(豊田工業大学)
- 【P 15】 「 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ナノ粒子の合成と構造評価」  
○小澤耕平、都築正和、濱中泰(名古屋工業大学)、葛谷俊博(室蘭工業大学)
- 【P 16】 「 $\text{AgInS}_2$  ナノ粒子の合成と光学特性の評価」  
○濱中泰、小澤耕平、都築正和(名古屋工業大学)、葛谷俊博(室蘭工業大学)
- 【P 17】 「アミド含有ルテニウム錯体の合成とニトリル配位挙動」  
○小澤智宏、和田昂、猪股智彦、船橋靖博、増田秀樹(名古屋工業大学)
- 【P 18】 「芳香族チオラト配位子を含む銀-コバルト多核錯体の合成と機能評価」  
○米村俊昭(高知大学)
- 【P 19】 「カーボンナノファイバー探針のヤング率測定」  
○因幡和久、座田孝児、林靖彦、種村眞幸(名古屋工業大学)、北澤正志、太田亮(オリンパス(株))
- 【P 20】 「 $\text{KMgF}_3$  薄膜を用いた電界放出型真空紫外発光素子」  
○家田未来、石丸龍也、ザムリ ユソプ、市川洋、種村眞幸、小野晋吾(名古屋工業大学)、河口範明(榊トクヤマ、東北大学)、長見知史、石津澄人、福田健太郎、須山敏尚(榊トクヤマ)、横田有為、柳田健之、吉川彰(東北大学)
- 【P 21】 「メスbauer分光による  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  薄膜の局所磁性観察」  
○深谷直人、植田研二、浅野秀文(名古屋大学)、壬生攻(名古屋工業大)

学)

- 【P22】 「メスbauer分光ナノ磁性支援の現状と平成22年度活動報告」  
○壬生攻（名古屋工業大学）
- 【P23】 「コロイダルドット薄膜の作製と物性計測」  
○神谷 格、山田郁彦、Wei Lu、松尾菜実子、小島信晃、田中俊成、大森雅登、榊裕之（豊田工業大学）、田中一郎（和歌山大学）
- 【P24】 「酸化物表面におけるナノ構造の原子レベル観察」  
○岡田有史，野原七々恵，石川洋一（京都工芸繊維大学）
- 【P25】 「新規プローブの開発」  
○森田幸治、長村俊彦、佐々木 徹（株式会社ユニソク）、梶原 建、吉村雅満、佐々木 実（豊田工業大学）
- 【P26】 「プローブ顕微鏡を用いた分析」  
○田仲圭（(株)大同分析リサーチ）
- 【P27】 「グラファイト基板上に成長したアントラセン結晶の形態評価」  
○城 貞晴（愛知学院大学）
- 【P28】 「金属ナノロッド積層体の作製」  
○上野幸久、岩武泰徳、宮崎 毅（豊田合成（株））、山田 登、伊藤忠、元廣友美（(株)豊田中央研究所）
- 【P29】 「磁性ナノワイヤにおけるスピン分布制御の基礎検討」  
○栗野博之、Duc The Ngo，池田浩太郎、野村祐浩、梶原 建（豊田工業大学）
- 【P30】 「電極ペースト用ガラス中の Al 成分が太陽電池の電気特性に与える影響」  
○川本裕介、吉野泰、仙田慎嗣（ノリタケカンパニー）  
大下祥雄（豊田工業大学）
- 【P31】 「単一分子検出マイクロ流路チップの開発」  
○中野圭洋、安池雅之（(株)ESPINEX）、梶原 建（豊田工業大学）

## New Vistas in Endohedral Metallofullerenes

Takeshi Akasaka<sup>1</sup> and Shigeru Nagase<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Center for Tsukuba Advanced Research Alliance, University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan. E-mail: akasaka@tara.tsukuba.ac.jp*

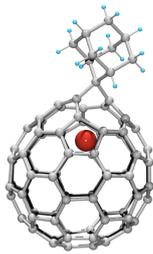
<sup>2</sup>*Department of Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science, Okazaki,  
Aichi 444-8585, Japan*

The paper will present a description of recent advances in fundamental aspects of the chemistry of endohedral metallofullerenes for future applications as organic carbon nanomaterials.<sup>1,2</sup> Synthesis and characterization of endohedral metallofullerenes and their derivatives are particularly addressed. Throughout this presentation, guidelines for understanding structural, electronic and chemical properties of endohedral metallofullerenes will be provided.

### References

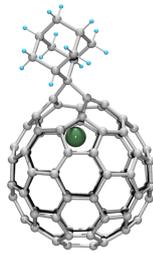
- [1]. *Chemistry of Nanocarbons*; T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase, Eds.; Wiley-Blackwell: London, 2010;  
*Endofullerenes: A New Family of Carbon Cluster*; T. Akasaka, S. Nagase, Eds.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, 2002.
- [2]. a) Endohedral Metal Atoms in Pristine and Functionalized Fullerene Cages, M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 92-102 (2010):  
b) Endohedrals, L. Feng, T. Akasaka, S. Nagase, in "*Carbon Nanotubes and Related Structures*", D. Guldi and N. Martin Eds.; Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010; pp 455-490:  
c) Rare Earth Metals Trapped inside Fullerenes-Endohedral Metallofullerenes, X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase, in "*Rare Earth Coordination Chemistry - Fundamentals and Applications*", C. H. Huang Ed.; John Wiley & Sons, Singapore, 2010; pp 269-304:  
d) Recent Progress in Chemistry of Endohedral Metallofullerenes, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, in ref. 1; pp 261-286.  
e) Endohedral Metallofullerene Functionalization, Y. Maeda, T. Akasaka, S. Nagase; in "*NanoCarbon Materials: Chemistry and Physics*", N. Tagmatarchis Ed.; Pan Stanford Publishing, in press.  
f) New Vistas in Endohedral Metallofullerenes, M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase, in "*Handbook of Carbon Nano Materials*", F. D'Souza, K. M. Kadish, Eds.; World Scientific, Singapore, 2011; vol. 1, pp 145-184.

(a)



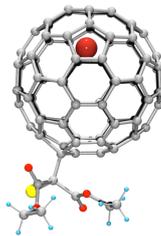
La@C<sub>2v</sub>-C<sub>82</sub>(Ad)

(b)



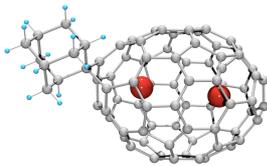
Gd@C<sub>2v</sub>-C<sub>82</sub>(Ad)

(c)



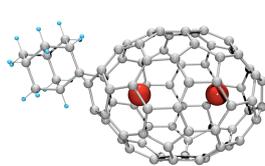
La@C<sub>2v</sub>-C<sub>82</sub>CBr(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

(a)



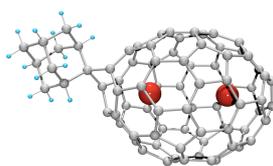
La<sub>2</sub>@D<sub>2</sub>(10611)-C<sub>72</sub>(Ad)-B

(b)



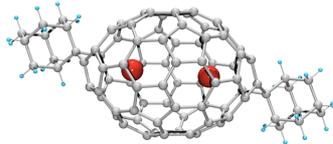
La<sub>2</sub>@D<sub>2</sub>(10611)-C<sub>72</sub>(Ad)-C

(c)



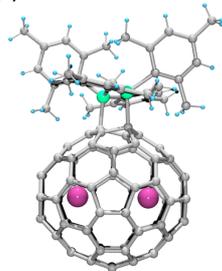
La<sub>2</sub>@D<sub>2</sub>(10611)-C<sub>72</sub>(Ad)-D

(d)



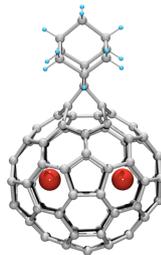
La<sub>2</sub>@D<sub>2</sub>(10611)-C<sub>72</sub>(Ad)<sub>2</sub>

(e)



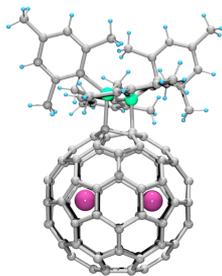
Ce<sub>2</sub>@D<sub>3h</sub>(5)-C<sub>78</sub>(Mes<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

(f)



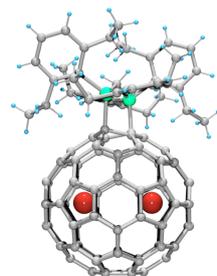
La<sub>2</sub>@D<sub>3h</sub>(5)-C<sub>78</sub>(Ad)

(a)



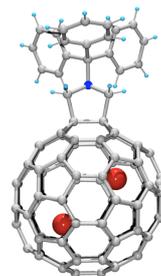
Ce<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>(Mes<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

(b)



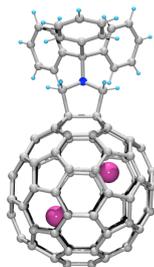
La<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>(Dep<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

(c)



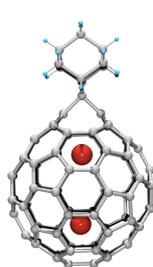
[6,6]-La<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NTrt

(d)



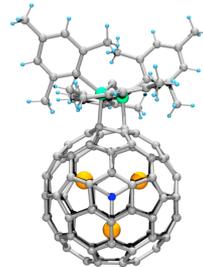
[6,6]-Ce<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NTrt

(e)



La<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>(Ad)

(f)



Sc<sub>3</sub>N@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>(Mes<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

## ポリアセチレン誘導体の固体 $^{13}\text{C}$ NMR

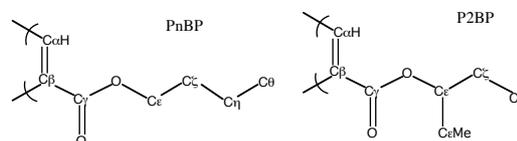
○平沖敏文<sup>1</sup>・鈴木晃生<sup>1</sup>・藤江正樹<sup>1</sup>・吉田嘉晃<sup>2</sup>・馬渡康輝<sup>2</sup>・田畑昌祥<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北大院工、<sup>2</sup>室蘭工大

### 1. はじめに

Rh 錯体触媒により合成された一置換ポリアセチレンは二重結合と単結合が交互共役した立体規則性高分子である。<sup>1</sup> この共役高分子は有機溶媒に可溶で、空気中で安定であり、しかも電気・磁気・光学的に特異な特徴を持つため新規材料として期待されている。このうち側鎖にエステル基を有するポリプロピオレートは、固体状態でラセン構造の *cis-transoid* 構造を有し、擬六方晶である。これは加圧、熱処理、光照射、放射線照射等により *cis-transoid* 構造から *trans-transoid* 構造へ異性化することが見出されている。<sup>2</sup> 固体試料では、類似した規則構造の混在、構造自体の不規則性、ラジカルの存在のため、その詳細な立体構造が明らかではなく、物性との相関が不明である。

本研究では、一置換ポリアセチレンの動的構造を調べるため、ポリ(アルキル プロピオレート)の側鎖長依存性、側鎖分岐の効果、熱処理効果を固体  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR により比較検討した。



### 2. 結果と考察

Fig. 1 に  $\text{CH}_3$  基から  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$  基までのポリ(n-アルキル プロピオレート)の  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR スペクトルを示す。  $\text{C}_\alpha$  シグナルの化学シフト値はエステル基鎖長に依存せず、ほぼ 135 ppm である。  $\text{C}_\beta$  シグナルはメチル基では 130 ppm に非対称なブロードなスペクトルが観測され、エチル基では 128 ppm にシフトし、n-プロピル基では更にシャープになり、しかも 128 ppm と 126 ppm に 2 本現れた。これらのシグナルはn-ブチル、n-ペンチル基では更にシャープになった。更に側鎖長が延びるとブロードな singlet を示す。

主鎖  $\text{C}_\beta$  シグナルの分裂は、分岐エステル基や不斉炭素を導入したエステル基を持つ試料でも観測され、又、結晶部と非晶部との違いでもないことが分かった。一方、主鎖に直接結合している  $\text{C}_\gamma$  シグナルは一本のシャープな線形を示し、エステル基が変化してもその化学シフト値は変化しない。ポリプロピオレートは主鎖が共役しており、 $\pi$  電子を持つカルボニル基が主鎖に直接結合している。このため、対応するビニル系高分子とは異なり側鎖のコンフォメーションがランダムではなく限られたコンフォメーションをとり、しかも大きな磁氣的異方性を持つカルボニル基が主鎖に対して限られた配向をとることが予想される。

ポリ(n-ブチル プロピオレート)(PnBP)の  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  dipolar-hetcor スペクトルを Fig. 2 に示す。このスペクトルには磁氣的双極子相互作用する核間の相関シグナルが現れる。磁化混合時間が 0.1 ms までに、直接結合した  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  対の相関ピークが現れた。混合時間 0.3 ms では直接結合  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  対に加えて、二結合離れた  $\text{C}_\beta$ - $\text{H}_\alpha$  間とプロピル基間内の  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  対に相関ピークが現れた。混合時間 0.5 ms では、新たに  $\text{C}_\gamma$ - $\text{H}_\alpha$

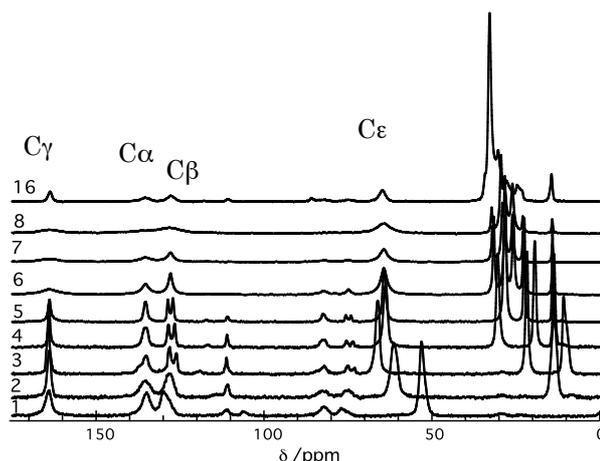


Fig.1  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR spectra of poly(n-alkyl propiolate)s. Left-side figures indicate the alkyl carbon number.

とC<sub>γ</sub>-H<sub>ε</sub>間にも相関ピークが現れた。混合時間1msでは、カルボニル基を含むエステル基内ではすべての<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H対間に相関ピークが現れ、スピン拡散が生じていることを示している。混合時間3msでは、C<sub>β</sub>とエステル基のすべての水素原子間で強度が小さい相関ピークが現れた。しかも二本のC<sub>β</sub>の相関ピークのパターンとピーク強度はほぼ同じである。一方、非晶構造のpoly(n-butyl methacrylate)のdipolar-hetcorスペクトルには、混合時間が0.1~0.3msで全ての長距離相関シグナルが観測され、スピン拡散がより短時間で生じた。これらの結果は、本試料の主鎖はランダムではなく規則構造を形成し、C<sub>α</sub>とC<sub>β</sub>の相関ピークの出方の違いから、側鎖は延びた構造をとっていると考えられる。

Fig.3にポリ(2ブチルプロピオレート) (P2BP)の<sup>13</sup>C-CP/MAS NMRスペクトルの熱処理温度依存性を示す。測定は室温で行った。主鎖のC<sub>α</sub>とC<sub>β</sub>のシグナルはそれぞれ少なくとも3本と5本に分裂して互いに重なっている。本試料の溶液NMRの結果は、分岐メチル基の立体障害により複数のコンフォーマーが存在することを示しているため、固体状態でもこれらの構造が固定化されて主鎖シグナルが複数生じていると考えられる。

熱処理温度を上げると、主鎖C<sub>α</sub>とC<sub>β</sub>のシグナルは150°Cで著しく広幅化し、区別がつかなくなった。側鎖C<sub>γ</sub>シグナルには約5ppm低磁場側に新たな信号が出現した。エステル基のC<sub>ε</sub>はsingletのままで少し広幅化するが、他の側鎖シグナルはほとんど変化が観測されなかった。

これらの結果は主鎖がcis-transoidからtrans-transoidへの熱異性化して、同時に主鎖に生成したラジカルと<sup>13</sup>Cの磁氣的相互作用により、主鎖炭素のシグナルが著しく広がり、C<sub>γ</sub>シグナルに構造転移の効果が表れたことを示している。ポリアセチレンでは構造転移に伴う主鎖の化学シフト変化が観測されていることと比べ対照的である。<sup>3</sup> このラジカル生成は、ESRスペクトルと溶液<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認できた。更に熱処理に伴い、高分子鎖の切断と3量体の生成がGPC測定より明らかになった。発表時には<sup>1</sup>H-, <sup>2</sup>H-NMRの結果も示す予定である。

本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を得て、分子科学研究所の920MHz装置で行なわれた。

References

- 1) M. Tabata, et al., *J. Polym., Sci., Pure Appl. Chem.*, A31, 465(1998).
- 2) M. Kozuka, et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 66(2002).
- 3) T. Terao, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 103, 347(1984).

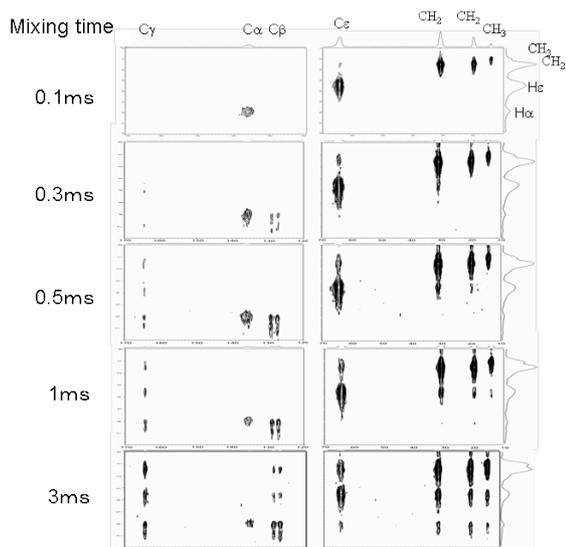


Fig.2 <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C dipolar hetcor spectra of poly(n-butyl propiolate).

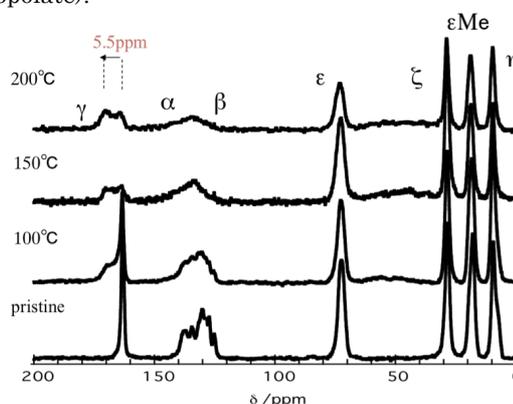


Fig. 3. Thermal isomerization of poly(2-butyl propiolate).

## 先端ナノ・マイクロプラズマ加工プロセス支援

堀 勝<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター

### 1. はじめに

自律型制御プラズマエッチング装置において、真空紫外吸収分光法を用いた原子状水素および窒素ラジカルのリアルタイム計測、インコーヒレントレーザー干渉法を用いた基板温度のリアルタイムモニタリング、分光エリプソメーターを用いたリアルタイムエッチング速度計測を実行し、これらのデータを基にエッチングプロセスを自律型制御することにより、低誘電率有機薄膜の高精度微細加工を実現し、本装置の有用性を実証した。この最先端エッチング装置は、多様な材料に対してフレキシブルかつ高精度のプロセス実現を支援することが可能である。

### 2. 自律型制御プラズマエッチング装置

プラズマエッチング装置は、多様な材料に対応したエッチング特性の最適値を見出すために、通常、装置に起因する外部パラメーターであるパワー、圧力、流量などを変化させて、得られたエッチング速度や形状を評価するという、「試行錯誤」のプロセス開発がなされてきた。これらの最適値は、装置が変われば、変化するため、多くのユーザーが情報を共有することが非常に困難であった。さらに、最適条件を見出すために、非常に多くのエネルギーや資源を浪費してきた。これらの課題をブレークスルーする装置として自律型制御プラズマエッチング装置が、名古屋大学プラズマナノ工学研究センターで創製された。これら

の課題をブレークスルーする装置として自律型制御プラズマエッチング装置が、名古屋大学プラズマナノ工学研究センターで創製された。図1及び図2に、自律型制御プラズマエッチング装置の概略と外形を示す。エッチング装置は、上部60Hz、下部2MHzの二周波励起平行平板型プラズマ生成装置によって構成されている。

プラズマエッチング特性を主に決定しているラジカルの密度を真空紫外吸収分光法で計測する「ラジカルモニタリング」とエッチング量やその表面化学組成をモニタリングする「分光エリプソメーター」および「フーリエ変換反射型赤外吸収分光装置」を具備している。ラジカルモニタリングは、従来の大型レーザーを用いた計測から手のひら寸法で計測できる装置を開発し、多様なプラズマ装置

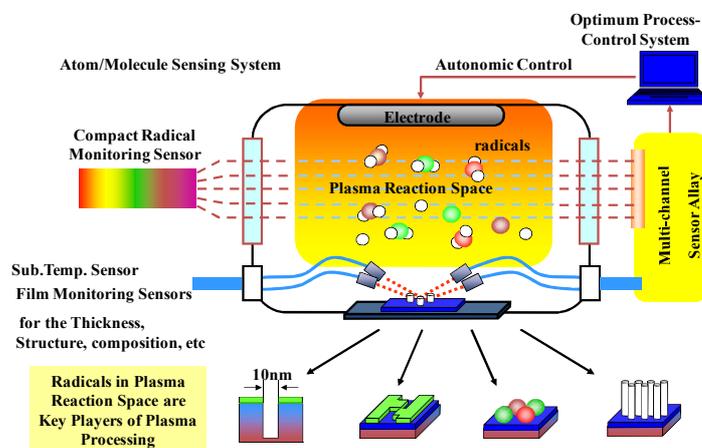


Fig. 1 Schematic diagram of autonomous plasma manufacturing system.

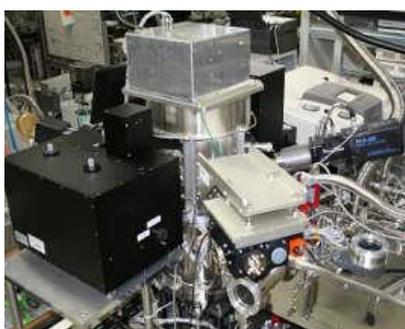


Fig.2 Photograph of autonomous nano-etching system.

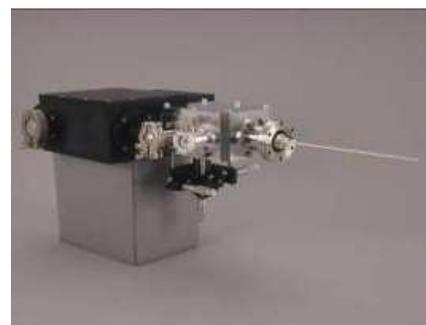


Fig.3 Photograph of compact radical monitoring.

に導入できるようにした。図3にラジカルモニタリング装置の外形を示す。さらに、エッチング中の基板温度を非接触で計測することは非常に困難であったが、レーザー干渉計を用いることで超高精度に基板温度をモニタリングする装置を有している。これらの物理化学量をリアルタイムで計測し、これらの情報をコンピューターで制御する自律型制御システムによって、超高精度のエッチングを遂行する装置である。我々は、装置がプロセスを自己判断、自己制御、自己修復することから、自律型プラズマエッチング装置と名称している[1]。この装置を用いて、超大規模集積回路製造に必須の低誘電率薄膜の微細加工を実現した。

### 3. エッチング特性

エッチング試料は、シリコン基板上に誘電率2.3の多孔質の有機薄膜を塗布法で堆積したものをを用いた。エッチングマスクとしてSiO<sub>2</sub>膜をパターンニングしたものをを用い、パターンサイズは、65nmである。有機膜のエッチングには水素と酸素との混合ガスを用いた。従来は、パワーや圧力を変えながら最適条件を見出してエッチングを遂行するが、今回は、エッチングを遂行するために、ラジカル密度、基板温度、エッチング速度と形状の関係を整理した「プラズマ科学マ

ップ」を活用し、プラズママップの情報を基に、リアルタイムで基板温度情報をラジカル密度へフィードバックさせることにより、低誘電率有機薄膜の垂直形状加工を行った。図4に、リアルタイムで計測されたエッチング時間と基板温度の関係を示す。エッチング時間とともに、基板温度は30度程上昇する。エッチング形状は、30度の基板温度変化とともに大きく変化するため、基板温度の変化に合わせて、形状制御因子である水素と窒素のラジカル比(H/H+N)を高精度に調整することが必要になる。自律型エッチングシステムでは、ラジカル比をエッチング時間の推移にしたがって、順次0.8~0.35まで変化させることで、垂直形状のエッチングを実現した。自律型制御システムを使用しない場合は、どのような条件を設定しても垂直形状を実現することはできなかった。ナノ加工におけるパターン寸法変換差を十分に満足させるためには、自律型制御エッチング装置の導入と、同装置を用いた支援が必要不可欠であると考えている。

### 4. まとめ

ナノ加工を実現するためには、デバイス等のスペック満たすための高精度プラズマエッチング技術が必要になる。エッチングの進行とともに基板温度が変化するために、寸法ゆらぎのないエッチングを実現するためには、エッチングプロセスに寄与しているファクターとその情報を基に、リアルタイムで制御することが必要である。名古屋大学が開発した自律型制御プラズマエッチング装置は、ナノプロセスを実現する唯一つの解決法であり、今後のナノ支援を強力に推進できることが期待される。

### 参考文献

- 1) M. Hori and T. Goto : Applied Surface Science, 253, 6657 (2007).

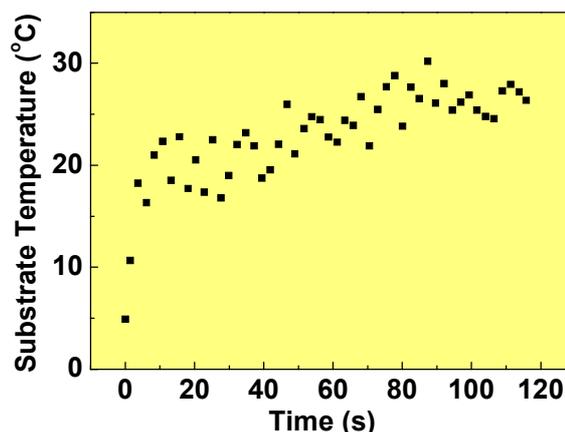


Fig.4 Time evolution of substrate temperature measured by a new monitoring system.

## 貼り合わせ GOI の作製と界面物性評価

酒井 朗<sup>a</sup>, 岩崎祐司<sup>a</sup>, 中村芳明<sup>a</sup>, 吉川 純<sup>a</sup>, 豊田英二<sup>b</sup>, 泉妻宏治<sup>b</sup>, 中塚 理<sup>c</sup>, 財満鎮明<sup>c</sup>.

<sup>a</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup>コバレントシリコン(株), <sup>c</sup>名古屋大学大学院工学研究科

### 1. はじめに

従来の Si 基板に代わる新しいチャネル材料を CMOS デバイスに導入するにあたり、貼り合わせ技術が注目されている。本方法は 2 枚のウエハを直接的に貼り合わせて原子的に結合させ、ヘテロ接合基板を作製する技術である。バルク結晶並みの高い結晶品質を確保でき、大口径化への対応が可能なことなどから、市販の SOI (Silicon-On-Insulator) 基板の製造においては成熟したプロセスになりつつある。しかし、異種材料どうしのヘテロ接合基板では、特にデバイスクオリティに資する接合界面を実現することが喫緊の課題となっている。本研究においては、貼り合わせ技術による GOI (Germanium-On-Insulator) 基板に着目する。Ge は Si に比べて電子、正孔ともに高い移動度を有することから、次世代 CMOS の基板材料として注目されている。Si プラットフォームを前提とした次世代 CMOS 応用を考慮した場合、短チャネル効果の抑制とリーク電流の低減の観点から、薄膜 GOI 基板は有力候補の一つである。今回、貼り合わせ技術を用いて GOI 基板を作製し、ヘテロ接合界面における原子的構造、化学組成、および電気的特性について調べた。接合界面の物理・化学的組成と電気的特性の相関について議論する。

### 2. GOI 基板の作製および評価方法

3 インチノンドープの Ge(001)ウエハと p 型 Si(001)ウエハ (B ドープ:  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) を用い、以下の手順にしたがって GOI 基板を作製した。まず、貼り合わせ後に埋め込み酸化層 (Buried Oxide Layer, BOX) となる酸化膜を、熱酸化法を用いて Si ウエハ表面に形成する。Ge および酸化膜付き Si ウエハを化学洗浄した後、クリーンルーム内において、室温で両ウエハ表面を直接接触させることで貼り合わせる。その後、貼り合わせたウエハに、 $\text{N}_2$  分圧下  $300^\circ\text{C}$  における 1 時間の予備熱処理を施す。図 1 は走査超音波顕微鏡像である。界面にはボイド等の欠陥は観察されず、ウエハスケールで貼り合わせが達成されていることがわかる。次に、研削および鏡面研磨によって Ge 層の厚さを減じたのち、 $500^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  の温度範囲内で真空中にて接合強化熱処理を行う。

作製した GOI 基板の Ge/BOX 界面に対して、走査透過電子顕微鏡を用いた高分解能観察法 (HRTEM) および電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS) によって、それぞれ、原子的構造および局所的化学組成を分析した。さらに、4 端子プローブによる pseudo-MOS 測定法を行い、Ge/BOX 界面における反転層のキャリア伝導特性を評価した。本方法では、Si 側に形成した Al 電極にバックゲート電圧  $V_G$  を印加し、ドレイン電圧  $V_D$  およびドレイン電流  $I_D$  を計測することによって、 $V_G$  と  $I_D$  およびチャネルコンダクタンス  $G (=dI_D/dV_D)$  の関係を求めた。

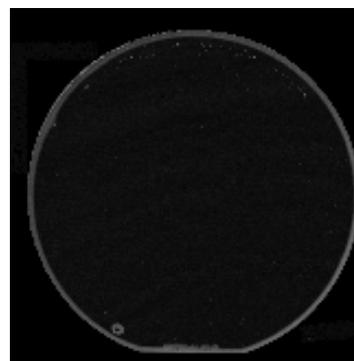


Fig. 1. Scanning acoustic microscopy image of a wafer-bonded GOI substrate subjected to preliminary annealing at  $300^\circ\text{C}$  for 1 h.

3. 実験結果

図2(a)-(d)は種々の温度で接合強化熱処理を行ったGOI基板におけるGe/BOX界面の断面HRTEM像である。図中矢印で示したように、アモルファス相からなるナノメートルサイズの窪みが観察される。窪みとGe/BOX界面に対する、STEM-EELSによるGe-L<sub>2,3</sub>、Si-L<sub>2,3</sub>、Si-L<sub>1</sub>端のスペクトル分析の結果、窪みの化学組成はSiリッチなSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O<sub>2</sub>であることが判明した。このことから、熱処理過程においてGeウエハのGeO<sub>x</sub>層とSi酸化膜層が相互混合していることが示唆される。窪みの数密度は、熱処理温度の上昇とともに減少する。特に図2(d)に示すように、800°Cでは窪みは消失し原子レベルで平坦な界面が形成される。

図3(a)および(b)は、それぞれ500°Cおよび600°Cで熱処理したサンプルのG-V<sub>G</sub>とI<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>特性である。熱処理温度に依存して、伝導タイプの顕著な違いが観測される。500°C熱処理ではnチャネルディプレッションであり、ヒステリシスが現れる。この傾向は、500°C未満の低温熱処理サンプルにおいても確認された。一方、600°Cではpチャネルディプレッションであり、ヒステリシスは消失している。今回用いたノンドープGeとp型Siの仕事関数差から予測される理想的エネルギーバンド構造では、Ge/BOX界面において高エネルギー方向に約0.1 eVのバンドベンディングが生じる。500°C以下の低温熱処理では非化学量論組成のGeO<sub>x</sub>相に起因する界面準位が残存している可能性があるため、観測されたnタイプ伝導は、界面準位の正電荷帯電による低エネルギー方向へのバンドベンディングによると考えられる。一方、熱処理温度の上昇によるヒステリシスの消失とpタイプ伝導への遷移は、この界面準位の低減を意味している。STEM-EELS分析の結果を参考にすれば、界面におけるGeO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>固相混合が関与していると推察される。

4. まとめ

貼り合せ技術を用いてGOI基板を作製し、その特性評価を行った。Ge/BOX接合界面における原子の構造、化学組成が、その部分のキャリア伝導特性に多大な影響を与えていることが明らかになった。

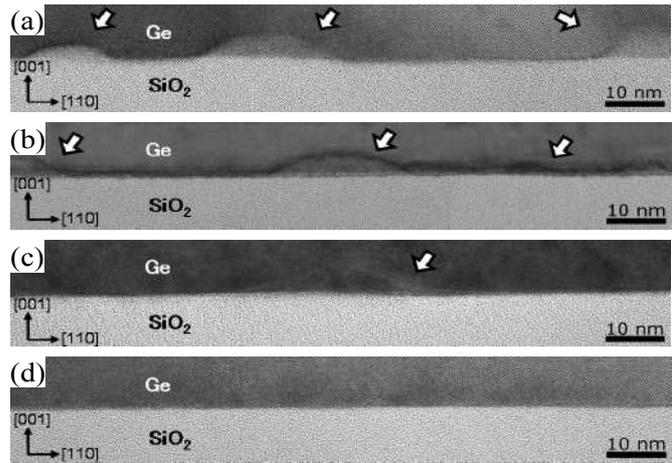


Fig. 2. Cross-sectional HRTEM images of the Ge/BOX interfaces in wafer-bonded GOI substrates after annealing at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

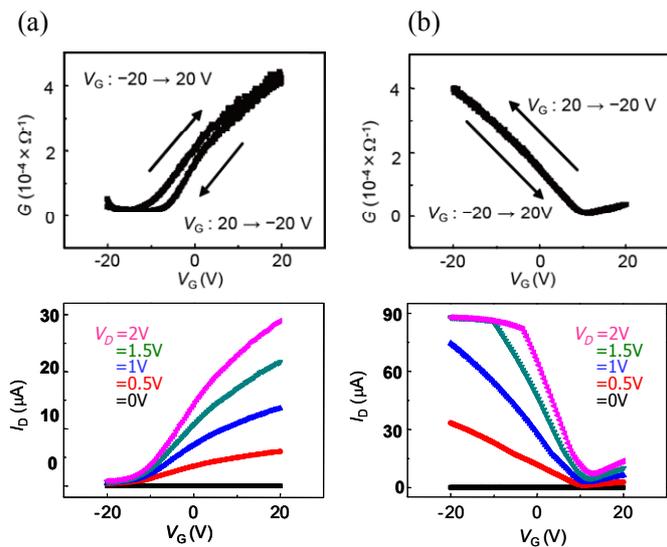


Fig. 3. G-V<sub>G</sub> (upper) and I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> (lower) properties of wafer-bonded GOI substrates annealed at (a) 500°C and (b) 600°C.

# 木をテンプレートとしたフェライト多孔体の 作製と異方的磁気特性

名古屋工業大学 安達信泰、Chee Kiong Sia、太田敏孝

## 1. はじめに

インターネットの高速化、無線 LAN や移動体通信の普及で、それらに使用される電磁波が GHz 帯におよび高周波化されるに伴い、電磁波干渉による環境電磁波への対策が重要になりつつある。我々は、あらたな高周波電磁波吸収材として多孔体構造を持つフェライトに着目した。これまで、我々は木をテンプレートにしてゾルゲル法による木のセラミックス化の研究を行ってきた。磁性材料への応用として、木が一次元の連通気孔構造を持つことを利用し、気孔方向に磁気異方性を付与することで、電磁波吸収特性の高周波化が可能であると考えた。ソフト磁性を示す Ni-Zn フェライト多孔体では一般に GHz 帯では、透磁率が低下し (Snoek' limit) 電磁波吸収体としての用途に問題があった、この系に磁気異方性を付与することで、透磁率の減少を高周波側にシフトできることが Abe らによって示唆された<sup>1)</sup>。そこで、木をテンプレートとした多孔体セラミックスの合成プロセスを応用し、1次元気孔構造を持つソフトフェライトに、磁気異方性が付与することを試みた。木はもともと、根から茎へ水分等を運ぶための気孔が1次元方向に伸びており、スギ(Cedar)なその針葉樹はその細孔もそのサイズはミクロンオーダーで比較的均一な細孔径を持つ。もともと、自然界には木が長い年月を経て、シリカ化した化石があり、このプロセスを模倣し、我々は、木材をテンプレートとして用いた、シリカ、アルミナ、炭化ケイ素といったセラミックス多孔体の作製を行ってきた。本研究では、この手法を模倣し、1次元多孔体フェライト磁性体の作製を試みた。木の細胞壁がセラミックスに置き換わることにより、厚みがミクロン単位でアスペクト比が大きな、薄膜でみられるような形状磁気異方性を期待した。この磁気異方性で、透磁率の減衰を高周波側にシフトできると考えた。

## 2 実験方法

多孔体試料の作製は、Fig.1 に示すように、まず、硝酸溶液で調合したゾルを数 cm 角に切った木材(スギ)に数日間、含浸させたのち、60°Cで 1 日乾燥させたあと、空気中で 1000°C以上の温度で焼成して作製した。

得られた多孔体にすいて、一次元細孔方向とその垂直方向の磁気特性の比較、また、ゾル原料にコーンスターチを混ぜて焼結させ、ランダムに気孔構造を持つ 3 次元多孔体との磁気特性の比較を行った。

## 3. 直流磁気特性

スピネルフェライト単相は、焼結温度 1200°C以上で得られる。また、1300°Cに焼結温度を上げるにつれて、1ミクロンから5ミクロン程度へと粒成長が確認された。

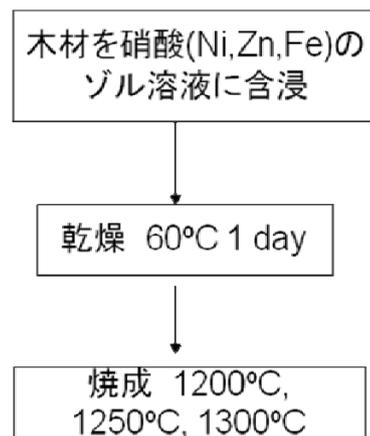


Fig.1 フェライトゾルを用いた試料合成の手順.

多孔体試料について、磁化測定を行ったところ、気孔方向とその垂直方向に磁気異方性が見られ1次元細孔方向に磁化容易軸があることがわかった。SEM による微構造観察では、Fig.3(b)に示すように木材の細胞壁が1ミクロン程度の結晶粒のフェライトに置き換わっており、Ni-Zn フェライトにおいて、膜構造に似た形状磁気異方性が1次元細孔方向に磁化容易軸を向かせていると考えている。

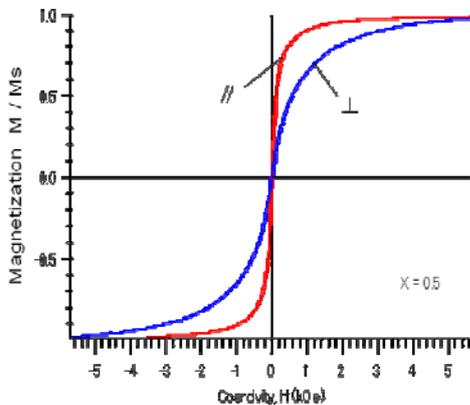


Fig.2 一次元多孔体 Ni-Zn フェライトの磁化の方位依存性.

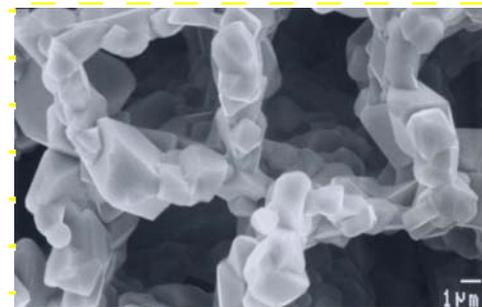


Fig.3. 多孔体の SEM 写真.

#### 4. 交流磁気特性

Fig.4.は Ni-Zn フェライト多孔体の高周波複素透磁率のうち、 $\mu'$  について、3GHz までの周波数特性を測定した結果である。GHz 帯を超えると透磁率の減少は顕著になり、高周波領域の吸収特性に関しては改善できる傾向は見られない結果となったが、MHz 帯領域では、磁化曲線と対応して、1次元細孔方向に磁界成分が向くような配置では、透磁率が大きくなり、垂直方向では、ランダム方位な多孔構造を持つ試料よりも透磁率は小さな結果となった。k のことは、多孔体の構造に起因する磁気異方性で、高周波特性が制御できる可能性を示唆している。

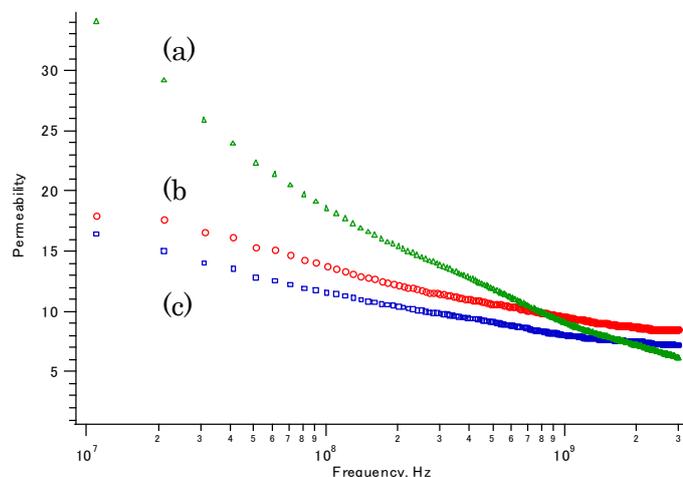


Fig.4. Ni-Zn フェライトの多孔体試料の高周波透磁率.  
(a) 細孔方向に平行に交流磁界をかかった場合、(b)3次元多孔体試料の場合、(c)細孔方向に垂直に磁界を印加した場合.

#### 5. まとめ

木をテンプレートとした Ni-Zn フェライトをゾルゲル法の手法を用いて作製し、1次元細孔構造をもつ多孔体フェライトを作製した。形状磁気異方性が起因すると考えられる磁化容易軸が細孔方向に存在し、その方向の高周波透磁率が MHz 領域で大きくなることが明らかとなった。

1) M. Abe et.al: J. Appl. Phys. 99 08M907 (2006)

# ESI-MS によるランタニド錯体の溶液中での構造評価

青山学院大学理工学部 高橋 勇雄、長谷川 美貴

## 1. はじめに

発光性材料は基礎研究、応用研究ともに近年幅広く研究されており、特に半値幅が狭く、発光寿命の長いランタニド金属に注目が集まってきている。本研究室ではこれまでに、ランタニド錯体の固体(粉末)状態での発光特性、LB 膜化により得られる偏光発光特性について研究を行ってきた。<sup>[1]</sup> これらの次のステップとして「溶液中での発光」を解釈するためには溶液中での分子構造に関する情報が必要となる。一般的に、有機物の場合では固体状態と溶液状態では分子構造の大きな変化はみられない。しかし、金属錯体の場合では必ずしも同一ではなく、特にランタニド(Ln)錯体の場合では溶液中の構造を評価するのは難しい。ここで、マススペクトルの一種である ESI-TOF MS (Electrospray Ionization-Time Of Flight Mass Spectrum)は溶液中での分子種を評価するにあたって非常に有用である。本講演では ESI-TOF MS の原理や実際に得られた測定データとともに本測定法の有用性について述べる。

## 2. ESI-TOF MS とは<sup>[2]</sup>

一般的に、質量スペクトルは“イオン”の質量を測定する手法であり、ESI はイオン化の方法、TOF は検出方法を指す。

ESI (エレクトロスプレーイオン化)法は、他

のイオン化法に比べ非常にソフトなイオン化法であり、「溶液中のイオン種をその周囲の溶媒分子を振りほどきながら真空中へ取り出す」といった表現をされる。サンプル溶液は、キャピラリー内を通り、キャピラリー先端またはその近傍で高電界が印加されることによりイオン対が分離された後、脱溶媒和されることでイオンとして検出される(Fig. 1)。このような原理により、①分子の分解が比較的少ない、②溶液のまま測定できる、③マトリックスが不要である、④多価イオンが測定できる、などの利点をもつ。

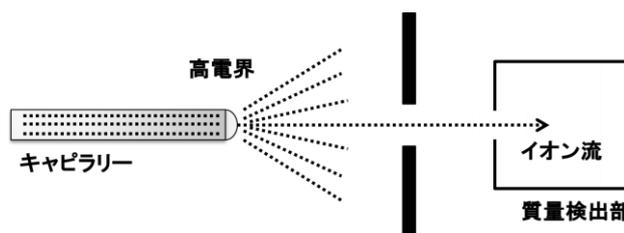


Fig. 1 エレクトロスプレーイオン化(ESI)の模式図.

## 3. ジャイロ型ランタニド錯体

本研究室ではこれまでに、ピピリジンを用いた一連のジャイロ型ランタニド錯体 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_2](\text{PF}_6)$  (Ln = Eu, Tb, Gd, Nd, Ho)を報告してきた(Fig. 2).<sup>[3]</sup> Euを中心金属に用いた場合、固体粉末に紫外光(330 nm)を照射すると強い赤色の発光を示し、その絶対発光量子収率は 62 %と比較的高い値であった。しかし、この Eu 錯体を

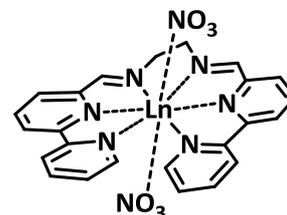


Fig. 2  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_2](\text{PF}_6)$  の構造模式図.

アセトニトリルに溶解すると発光量子収率は 16 %まで低下する。これは、配位子の(部分)解離や溶媒分子への振動失活などに起因したものと考えられるが、この現象を理解するためには溶液中での分子構造情報が必要となる。そこで、この Eu 錯体の FAB-MS および ESI-TOF MS をポジティブモー

ドで測定した。なお、FAB-MS は、JEOL 社製 MStation JMS-700A を使い、Eu 錯体粉末をマトリックスのニトロベンジルアルコールと混合した後に測定した。ESI-TOF MS は Micromass 社製 LCI ESI-TOF spectrometer を使い、Eu 錯体濃度が 100  $\mu\text{M}$  程度のアセトニトリル溶液を用いて測定を行った。

FAB-MS を測定したところ、 $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]^+$  に相当する一価のカチオンが 669.3 に観測されたが、その他のピークも非常に多く見られた (Fig. 3a)。これらのピークはマトリックスに由来したものがほとんどであり、得られる目的のピーク強度が弱いため S/N 比が非常に悪い。一方、ESI-MS の場合では、668.97 のピークがほぼ単

一成分として観測された (Fig. 3b)。このように両スペクトル結果において S/N 比が大きく異なるのは、マトリックスが不要であることと分子の分解が比較的少ないためである。これにより、イオン種が含む同位体比率も精度よく確認することができ、特に金属イオンを含む場合には多数の同位体を含む場合が多いため、イオン種の構造同定の一助

となる (Fig. 3c)。これらの結果から、溶液中でも固体状態と同様に配位子 L および 2 つの  $\text{NO}_3^-$  イオンが配位した構造を維持していることが示された。

#### 4. まとめ

$[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_2](\text{PF}_6)$  の ESI-TOF MS により、溶液中でも固体状態と同様の配位構造であることが確認され、量子収率の低下は配位子が解離したのではなく、溶媒分子への振動失活に由来したためと考えられる。

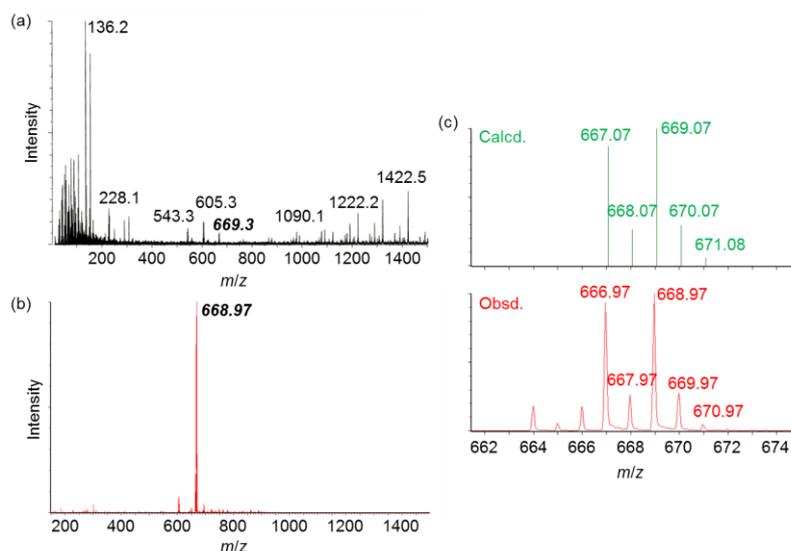
#### 5. 謝辞

ESI-TOF MS 測定においてお世話になりました名古屋工業大学おもひ領域 増田秀樹教授、小澤智宏准教授にこの場を借りてお礼申し上げます。

[1] Hasegawa, M. *et al. ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1345-1351; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 804-809.

[2] 上野民夫、平山和夫、原田健一 編、バイオリジカルマスマスペクトロメトリー、東京化学同人。

[3] 小玉、吉村、大津、高橋、長谷川、第 91 春季年会、3A5-06 (2011)。



**Fig. 3**  $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_2](\text{PF}_6)$  の FAB-MS (a) および ESI-TOF MS (b). (c)  $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{L})(\text{NO}_3)_2](\text{PF}_6)$  の測定結果と計算値 ( $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ ) との比較。

## 炭化物成長における構造制御メカニズムの解明 —SiC 溶液成長における多形制御—

宇治原 徹

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

### 1. はじめに

SiC パワーデバイスの本格的な実用化に向けて、基板結晶の欠陥密度低減が最重要課題となっている。その中で、最近、溶液法による SiC 成長が注目されつつある。溶液法により成長した SiC 結晶には、パワーデバイスにおいて問題となるマイクロパイプや基底面転位が桁違いに少ない。SiC は結晶面の積層順序の違いにより、様々な結晶構造（多形）を持ち、それぞれ異なる物性値を示す。そのため、デバイス利用を目指すには、一種類の多形を安定して成長することが不可欠である。本研究では、溶液成長過程においてしばしば観察される多形変化過程をラマンマッピング測定と AFM を駆使することで詳細に観察した。

### 2. 実験方法

SiC は Si を頂点とした正四面体の中央に C を配置した構造が、最密に配置した結晶面が積層した構造を取っている。その配置の仕方によって異なる構造が形成される。現在、物性値の観点から 4H-SiC デバイスの研究に特に注力されている。溶液成長における 4H-SiC の成長においては、しばしば 6H-SiC への多形変化が生じる。このような多形変化は、昇華法や CVD 法といった気相成長法においても報告されており、特に極性面((0001)Si 面, (000-1)C 面)の影響が大きいと報告されている。<sup>1,2)</sup>そこで本研究でも、極性面による多形変化への影響、およびその変換過程の観察を行った。

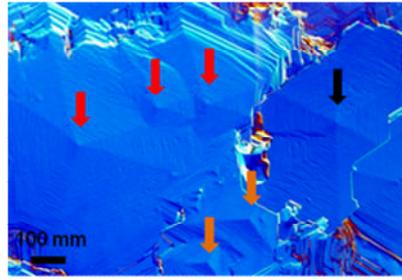
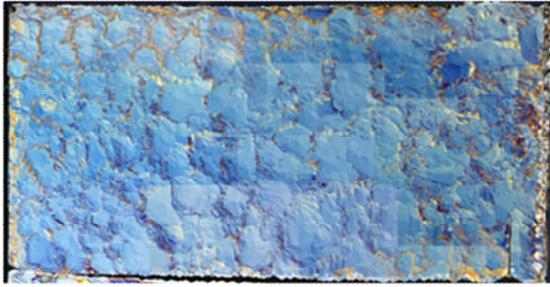
溶液成長はディッピング法で行った。溶媒には純 Si を用いた。種結晶には 4H-SiC の(0001)Si 面と C 面結晶を  $5 \times 10 \text{mm}^2$  にカットしたものをを用いた。坩堝はカーボン製のものを用いている。ここで、るつぼはカーボン供給源としても用いる。溶媒溶解後、カーボンが飽和するまでしばらく維持し、その後、先端にカーボン接着剤で種結晶を貼り付けたディッピング軸を、上部から溶媒内に導入する。最初に、種結晶の表面をわずかに溶解させるメルトバック工程を入れることで表面を清浄化する。坩堝は温度勾配下に保持することで、高温部分で坩堝からカーボンが溶解し、種結晶部分を低温にすることで結晶成長させる。成長中は、坩堝やディップ軸を回転させる。本研究では成長温度を約  $1600^\circ\text{C}$ 、また温度勾配  $35\text{--}42^\circ\text{C}/\text{cm}$  のところで成長を行った。また、多形変化過程を調べるために、1 時間成長した後に観察を行った後、再び 1 時間の成長を行った。表面もフォロジ観察はノマルスキー顕微鏡および AFM により行った。また多形変化に関しては、兼備ラマンマッピング測定により行った。

### 3. 結果と考察

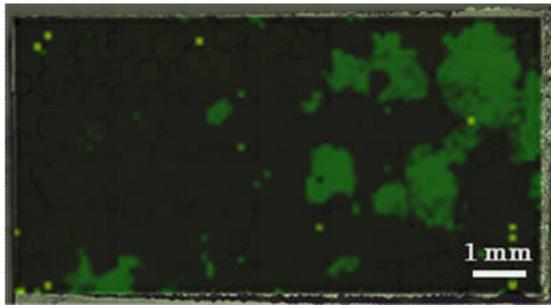
図 1 に 1 時間成長後および 2 時間成長後の Si 面の表面ノマルスキー写真とラマンマッピングの結果を示す。表面ノマルスキー写真をでは、六角形状のモフォロジーが多く観察されるが、これらは貫通らせん転位を中心に生じるスパイラル成長によるものである。ラマンマッピングにおいて、緑の部分

# 【T07】

(a) 1時間成長 ノマルスキー像



(b) 1時間成長 ラマンマッピング



(c) 1時間+1時間成長 ラマンマッピング

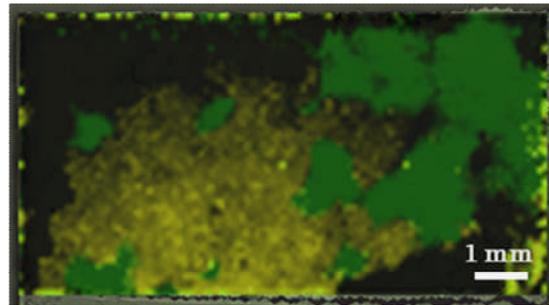


図1： 4H-SiC(0001)Si面上に成長したSiC結晶。(a)1時間成長後の表面ノマルスキー写真（右は拡大写真）、(b) 1時間成長後のラマンマッピング、および(c) 1時間+1時間成長後のラマンマッピング。緑の部分が6H-SiC、黄色の部分が15R-SiCの強度を表している。

が6H-SiCの、黄色の部分が15R-SiCのピーク強度を表している。1時間成長後において、多くの部分で4H-SiCから6H-SiCへ多形変化していることがわかる。また、さらに成長を行うと6H-SiCの領域は拡大し、また新たに15R-SiCへの多形変化が生じていることがわかる。ここで、もっとも興味深い点として、通常スパイラル成長においては、ステップフロー成長が進行するために種結晶の積層構造を引き継ぎ多形は変化しにくいと考えられているが、本研究の結果からは、スパイラル成長をしているにもかかわらず、多形が変化することがわかった。一方、C面については、わずかに多形変化がみられるのみで、ほとんどは4H-SiCが成長していた。これは、昇華法やCVD法などの気相成長の結果と類似している。

## 4.まとめ

本研究では、溶液成長における多形変化について詳細な観察を行った。その結果、通常多形変化が生じないと考えられていたスパイラル成長においても、多形が変化することがわかった。ここには示さなかったが、AFM 観察によってその過程を調べたところ、スパイラル成長の成長フロント付近における二次元核形成がきっかけになっている可能性があると考えている。

## 参考文献

- 1) G. Augustine, H. McD. Hobgood, V. Balakrishna, G. Dunne and R. H. Hopkins: Phys Stat. Sol. (b) Vol. 202 (1997), p. 137
- 2) K. Kojima, H. Okumura, S. Kuroda and K. Arai: J. Crystal Growth Vol. 269 (2004), p. 367

## ポルフィリン・フタロシアニン誘導体の電気化学挙動

遊佐仁暁<sup>a</sup>、永田 央<sup>a</sup>、魚山大樹<sup>b</sup>、宇野英満<sup>b</sup>

<sup>a</sup>分子科学研究所・総合研究大学院大学, <sup>b</sup>愛媛大学大学院理学研究科

### 【要約】

二酸化炭素の電気化学還元触媒のスクリーニングを目的として、一連のポルフィリン・フタロシアニン銅錯体の電気化学測定を行った。ペンタフルオロフェニル基を導入したポルフィリンとフタロシアニンが同程度に還元されやすいことがわかった。

### 1. 背景

二酸化炭素の資源化、すなわち還元反応によって低酸化状態の炭素化合物に戻すことは、現代の産業・生活水準を維持しつつ低炭素社会を実現させるための鍵となる技術である。分子性触媒を用いた例として、銅フタロシアニンを触媒として二酸化炭素からメタンを生産する興味深い報告がある<sup>1)</sup>が、配位子の骨格についての検討は行われていない。本研究では、異なる骨格を持つ銅ポルフィリン・フタロシアニンをを用いて、二酸化炭素の電解還元反応について調べることを目標とした。本発表では、一連の化合物の基本的な電気化学特性について報告する。

### 2. 化合物の合成

本研究で使用した化合物を図1に示す。**1a-c**は電子供与性/吸引性の置換基を持つ銅ポルフィリンで、**2**は**1a**のポルフィリン骨格を2核化したものである。**3**はビスクロ[2.2.2]オクテン構造を持つポルフィリンで、熱処理によりテトラベンゾポルフィリン**4**に変換できる。**5**はフタロシアニンで、かさ高い置換基を導入して溶解度を高めたものである。

化合物**1a-c**、**3**、**5**は既知法で無金属体を合成した後、クロロホルム/酢酸銅/メタノールで加熱処理して銅錯体とした。生成物の確認は紫外可視吸収スペクトルで行った。化合物**2**は、キサンテンジカルボン酸誘導体・ポルフィリンカルボン酸・*N-t*-ブトキシカルボニルエチレンジアミンから3段階で無金属二量体を合成し、クロロホルム/酢酸銅/メタノールで加熱処理して銅二核錯体とした。化合物**2**の紫外可視吸収スペクトルは**1a**と比べて顕著な広幅化と少しのレッドシフトが見られ、2つのポルフィリン環の間に相互作用があることを示唆している。化合物**4**は、**3**を真空下220°Cで30分間加熱して合成した。

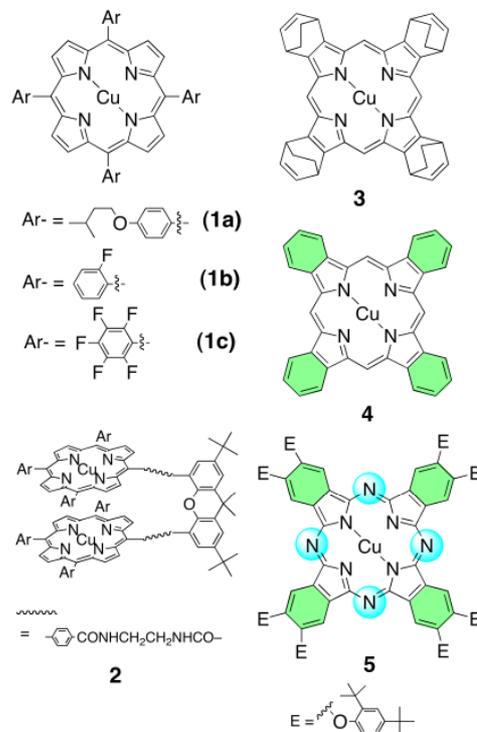


図1. 本研究で使用した化合物

### 3. 電気化学挙動

化合物 **1a-c**, **2**, **3**, **5** のサイクリックボルタモグラムを図2に示す。化合物 **4** は THF にほとんど溶解せず、この条件では測定ができなかった。フタロシアニン **5** は第一還元電位が最も正側にあり、還元反応の触媒として好適であると考えられる。これに対して、ポルフィリン類の還元電位は概してこれよりも負側に観測された。ただし、強い電子吸引力を持つペンタフルオロフェニル基を持つ **1c** では電位が大きく正側にシフトし、第一還元電位はフタロシアニンと同程度となっている。また、化合物 **2** の還元電位は **1a** と同程度であり、電気化学的には二核化の効果は見られなかった。

### 4. まとめ

フタロシアニンと比べてポルフィリンは還元電位が低い、フッ素を導入することで第一還元電位をフタロシアニンと同程度の値まで正側に引き上げることができた。ポルフィリン類は骨格修飾の容易さの点でフタロシアニンよりも有利であることから、今後の分子設計による新たな触媒機能の発現が期待できる。

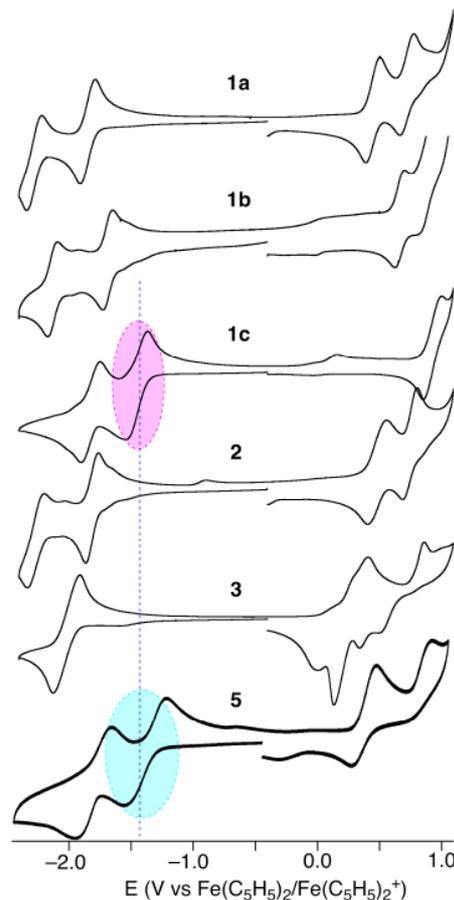


図2. 合成した化合物のサイクリックボルタモグラム。サンプル濃度 1 mM, THF/0.1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, グラッシーカーボン作用電極、白金線対極。

### 参考文献

- 1) Nakakazu Furuya and Kuniyasu Matsui, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 271, 181-191.
- 2) T. V. Magdesieva, I. V. Zhukov, D. N. Kravchuk, O. A. Semenikhin, L. G. Tomilova, and K. P. Butin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, 51, 805-812.

## パルスレーザー堆積法により作製した NdF<sub>3</sub> 薄膜の 光伝導特性評価と真空紫外線センサ応用

○家田 未来<sup>1</sup>, 石丸 龍也<sup>1</sup>, 市川 洋<sup>1</sup>, 小野 晋吾<sup>1</sup>  
 河口 範明<sup>2,3</sup>, 福田 健太郎<sup>2</sup>, 須山 敏尚<sup>2</sup>, 横田 有為<sup>3</sup>, 柳田 健之<sup>3</sup>, 吉川 彰<sup>3</sup>  
 名工大<sup>1</sup>, ㈱トクヤマ<sup>2</sup>, 東北大<sup>3</sup>

### 1. はじめに

現在、紫外光源のモニタリングや、深紫外光源を用いた有害物質検出センサなどへの応用など、紫外線センサの重要性が極めて高くなっている。センサの応答波長は基本的に材料のバンドギャップによって決まるため、これまでにダイヤモンドや酸化物、窒化物などのワイドギャップ材料を用いた紫外線センサの開発が行われてきた。しかし、より短波長の真空紫外領域に選択的感度のあるフィルタレスセンサの実現には、より大きなバンドギャップを有する材料が必要であり、我々はフッ化物に注目した[1-12]。フッ化物の利点は比較的大きなバンドギャップを有する材料が多数存在していることである[13,14]。

本研究では、透過端が 200nm 以下に存在するフッ化物の中でも、NdF<sub>3</sub>の薄膜化とその光伝導特性評価を行った。

### 2. 実験

成膜法にはパルスレーザー堆積法を用い、石英ガラス基板上に成膜した。このとき、基板温度変化への依存性を測定するため温度を変化させたサンプルをそれぞれ作製した。次に、作製した薄膜上にアルミ楕型電極を蒸着し、重水素ランプによって紫外線を照射した際の光伝導特性評価を行った。さらに、120nm~300nm の波長領域において各波長の光電流を測定することでサンプルの感度領域の評価を行った。

### 3. 結果と考察

図 1 に紫外線照射時、及び非照射時の電圧-電流特性を示す。中心波長 160nm の紫外線を照射した結果、非照射時に比べて電流量が増加しており、NdF<sub>3</sub> が光伝導性を有することがわかった。図 2 は感度領域を透過率と共に示したものである。この結果から、180nm 以下の深紫外領域にのみ選択的に感度を有するということを確認することが出来る。

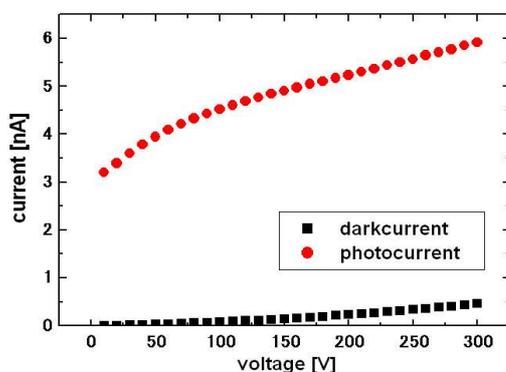


図 1. 電圧 - 電流特性

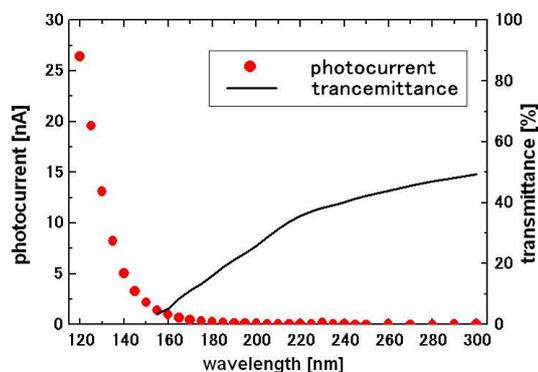


図 2. 分光感度特性

図 3, 4 に薄膜作製時の基板温度を変化させたサンプルの XRD 評価と電圧 - 電流特性を示した. 図 3 から温度上昇とともに膜の結晶性が改善され, それに伴い光電流量が増加していることが見て取れる. しかし, 600°C で作製したサンプルの電流量は減少に転じている. この原因としては, 図 5(b)のように 600°C のサンプル表面にはクラックが観測されており, これにより伝導性が下がっていると考えられる.

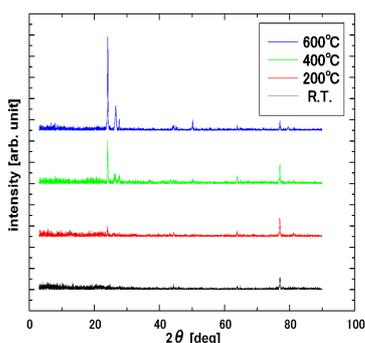


図 3. XRD 評価

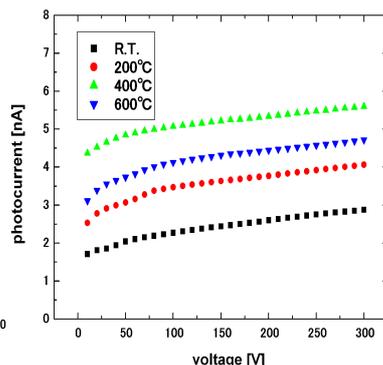
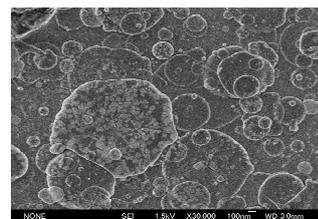
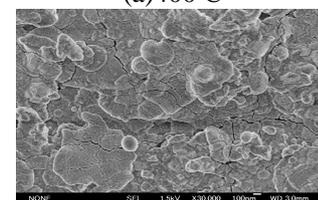


図 4. 電圧 - 電流特性  
(基板温度依存性)



(a)400°C



(b)600°C

図 5. 電子顕微鏡写真

#### 4. まとめ

NdF<sub>3</sub> 薄膜を用いた真空紫外センサの作製に成功した. 今後は, フッ化物を用いた複合材料を作製し, バンドギャップや応答領域の制御を目指す.

#### 参考文献

1. L.S.Pan,D.R.Kania,P.Pianetta,andO.L.Landen, *Appl.Phys.Lett.* **57**,623(1990).
2. M.A.Plano,S.Zhao,C.F.Gardinier,M.I.Landstrass,D.R.Kania,H.Kagan,K.K.Gan,R.Kass,L.S.Pan,S.Han,S.Schnetzer,andR.Stone, *Appl.Phys.Lett.* **64**,193(1994).
3. H.Yoneda,K.Ueda,Y.Aikawa,K.Baba,N.Shohata, *Appl.Phys.Lett.* **66**,460(1995).
4. F.Foulon,P.Bergonzo,C.Borel,R.D.Marshall,C.Jany,L.Besombes,A.Brambilla,D.Riedel,L.Museur,M.-C.Castex andA.Gicquel, *J.Appl.Phys.* **84**,5331(1998).
5. F.Spaziani,M.C.Rossi,S.Salvatori,G.ConteandP.Ascarelli, *Appl.Phys.Lett.* **82**,3785(2003).
6. D.C.Look, *Mater.Sci.Eng.B* **80**,383(2001).
7. K.Hayashi,T.Tachibana,N.Kawakami,Y.Yokota,K.Kobashi,H.Ishihara,K.Uchida,K.Nippashi,M.Matsuoka, *Jpn.J. Appl.Phys.* **44**,7301(2005).
8. W.Yang,R.D.Choopun,R.P.Sharma,andVenkatesan, *Appl.Phys.Lett.* **78**,2787(2001).
9. M.AsifKhan,J.N.Kuznia,D.T.Olson,J.M.VanHove,M.Blasingame,andL.F.Reitz *Appl.Phys.Lett.* **60**,2917(1992).
10. K.S.Stevens,M.Kinniburgh,andR.Beresford, *Appl.Phys.Lett.* **66**,3518(1995).
11. S.Ono,H.Murakami,A.Quema,G.Diwa,N.Sarukura,R.Nagasaka,Y.Ichikawa,E.Ohshima,H.Ogino,A.Yoshikawa andT.Fukuda, *Appl.Phys.Lett.* **87**,261112(2005).
12. M.Misra,D.Korakakis,H.M.Ng,andT.D.Moustakas,*Appl.Phys.Lett.* **74**,2203(1999).
13. T.Nishimatsu,N.Terakubo,H.Mizuseki,Y.Kawazoe,D.A.Pawlak,K.ShimamuraandT.Fukuda, *Jpn.J.Appl.Phys.* **41**, L365(2002).
14. S.Ono,R.E.Ouenzerfi,A.Quema,H.Murakami,N.Sarukura,T.Nishimatsu,N.Terakubo,H.Mizuseki,Y.Kawazoe,A.YoshikawaandT.Fukuda, *Jpn.J.Appl.Phys.* **44**,7285(2005).

## 超高磁場 NMR によるコシャペロニン GroES の構造揺らぎの解析

中村 敬、真壁 幸樹、Tapan K. Chaudhuri、向山 厚、桑島 邦博

分子科学研究所・岡崎統合バイオサイエンスセンター

### 1. はじめに

シャペロニン GroEL はコシャペロニン GroES と協同して ATP 依存的に蛋白質のフォールディングを介助する。X 線結晶構造解析およびクライオ電顕により、シャペロニンの静的な分子構造の理解が飛躍的に進んでいるが、シャペロニン複合体の機能発現の分子機構を理解するためには、静的な構造のみでは不十分であり、動的な構造の揺らぎを定量的かつ物理化学的に解析することが不可欠である。そこで本研究では、ジメチルスルフォキシド (DMSO) 停止水素重水素 (H/D) 交換法、TROSY 法を用いてシャペロニン構造の動的な揺らぎを解析した。

### 2. 実験方法や作成手順、試料説明等

GroEL-GroES 複合体のような超分子複合体に二次元 NMR をそのまま適応しても良好な NMR シグナルは得ることができない。そこで、GroEL-GroES 複合体の GroES 部分に着目し、DMSO による H/D 交換停止法を用いて、アミドプロトンの H/D 交換反応を追跡することにした。この方法は標的蛋白質の H/D 交換反応を生理的条件下で行い、任意の反応時間で溶媒を DMSO に置換することにより H/D 交換反応を停止させ、反応停止後の蛋白質試料の NMR スペクトルを測定し、標的蛋白質の各アミノ酸残基の H/D 交換プロフィールを得るものである。また本研究では、GroES 単独での H/D 交換反応について、TROSY-NMR 法を用いての追跡もおこなった。

### 3. 実験結果

まず、遊離 7 量体 GroES の H/D 交換反応を TROSY-NMR 法を用いて追跡した。結果、モバイルループ領域の大きな構造揺らぎが観察された。しかし、交換速度が速いため、DMSO 停止 H/D 交換二次元 NMR 法による測定結果と合わせて解析する必要が生じた。

そこで、DMSO 停止 H/D 交換二次元 NMR 法の検討を行った。まず、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$  で標識した GroES の DMSO 中での三次元 NMR スペクトルを 920MHz の NMR 装置を用いて測定し、DMSO 中での GroES のアミドプロトンの NMR シグナルの帰属を行った。現在までに、帰属可能なアミドプロトンのうち、約 7 割が完了し、遊離 7 量体 GroES の H/D 交換プロフィールを得た。TROSY-NMR 法の結果と同様に遊離 7 量体 GroES のモバイル・ループ領域は水素交換に対する保護度が低かった。

### 4. まとめ

本研究により、GroES 単独での H/D 反応を測定し、溶液中での構造ゆらぎを特徴づけることに成功した。今後は、GroEL/GroES 複合体の測定を行う予定である。

## 糖鎖の NMR による立体構造解析法の開発

山口 拓実<sup>a</sup>, 山本 さよこ<sup>a,b</sup>, 宇野 剛<sup>a,b</sup>, 加藤 晃一<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>分子科学研究所, <sup>b</sup>名古屋市立大学大学院薬学研究科

### 1. はじめに

糖鎖は生命現象の様々な局面で重要な働きをしている。例えば糖鎖はタンパク質を修飾することにより、それらの高次機能の制御と生体内運命の決定に寄与していることが明らかとなりつつある。また、細胞膜上に存在する糖脂質はクラスターを形成し、細胞間接着やシグナル伝達など、細胞間のコミュニケーションを媒介する機能を担っている。このような糖鎖の生物機能の分子科学的基盤に関する理解を深めるためには、糖鎖及びそのクラスターを対象に、立体構造に関する精密な情報を収集することが不可欠である。しかしながら、糖鎖は、化学構造が不均一であることに加えて内部運動の自由度が大きいため、これまで分子科学的なアプローチを行うことが困難であった。私たちはこの問題の解決に向け、溶液 NMR による糖鎖の立体構造解析のための新規手法の開発に取り組んでいる。本研究では、常磁性タグによる化学修飾と、小型バイセルを用いた糖鎖集積を活用し、糖鎖の NMR 解析を行った。

### 2. 糖鎖の立体構造解析への常磁性 NMR の応用

タンパク質の構造学的研究においては、核オーバーハウザー効果 (NOE) を利用した NMR による立体構造解析法が確立されている。一方プロトン密度の低い糖鎖では、近距離にあるプロトン間の距離情報を反映する NOE を観測し、これに基づいて立体構造解析を行うことは容易ではない。そこで新たにランタニドイオンを利用した常磁性プローブを糖鎖の還元末端へ導入し、常磁性 NMR による解析を行った。

タンパク質を修飾する N 型糖鎖のコア構造であるジアセチルキトビオース (GlcNAc $\beta$ 1-4GlcNAc) に EDTA 誘導体を付加し、常磁性ランタニドを配位させた。錯形成の前後で <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC 測定を行った結果、擬コンタクトシフト (PCS) による NMR スペクトルの変化を観測することに成功した。そこで、分子動力学計算により求めたジアセチルキトビオースの安定構造をもとに PCS の実験値と計算値を比較したところ、両者は非常に良い一致を示した。この結果、ランタニドイオンによる常磁性効果を応用することで、水溶液中の糖鎖の立体構造情報を新たに取得できることを明らかにした。

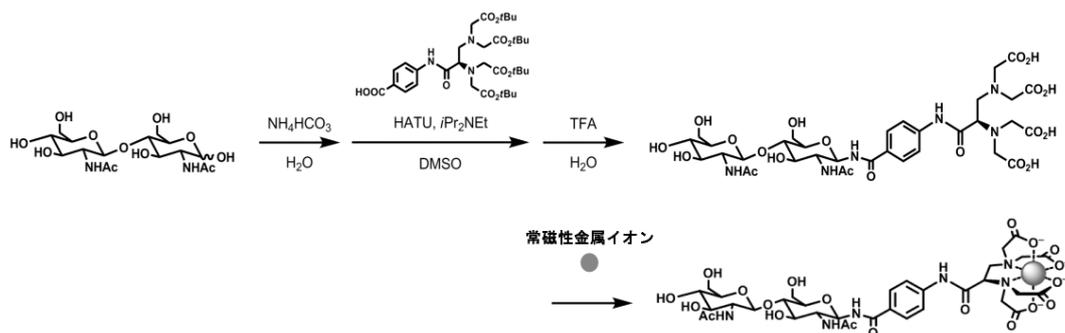


図 1. ジアセチルキトビオースへの常磁性プローブの導入

## 3. バイセルを用いた糖鎖クラスターのNMR解析

糖鎖クラスターの構造および集合様式を解き明かすことを目指し、バイセルを用いた糖鎖クラスターの NMR 解析を行った。神経細胞膜上に豊富に存在する糖脂質ガングリオシド GM1 は、細胞膜上で分散して存在するのではなくクラスターを形成することが知られており、このクラスター化が機能発現において重要であると考えられている。しかしながらその詳細な集合メカニズムや三次元構造については明らかとなっていない。そこでディスク状の二重膜構造を有し、かつサイズ制御が可能なバイセルへ GM1 を組み込み、詳細な NMR 解析を試みた。

GM1 は単独では水中で巨大なミセルを形成するため、シグナルが広幅化により消失してしまい、NMR の観測は困難である。一方、バイセルへ GM1 を組み込むことで、構成成分の比率や総脂質濃度の調節によるサイズの制御が可能となる。実際にこの性質を利用して小型のバイセルを調製し、NMR 測定を行った結果、GM1 由来のピークを明瞭に観測することができた。さらに 920MHz NMR を用いることで、高分解能の二次元 NMR 計測に成功した。また GM1 クラスターと特異的に結合し凝集することが知られているアミロイド  $\beta$  との相互作用を調べたところ、GM1 を含有したバイセルが顕著にアミロイド  $\beta$  の凝集を誘起することが判明した。これらのことから、糖脂質含有バイセルが糖鎖クラスターの NMR 解析に有用であることを示すことができた。

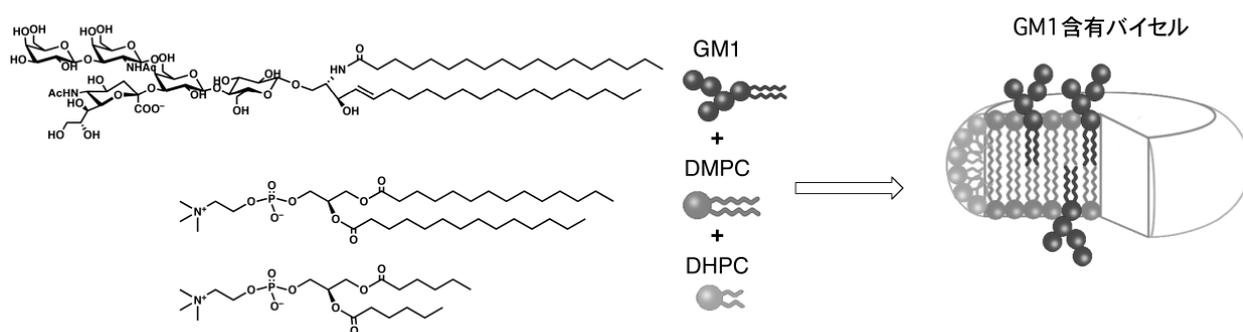


図 2. GM1 含有バイセルの調製

ガングリオシド GM1 を 2 種類のリン脂質 (DMPC、DHPC) と混合し、バイセルへ組込んだ。

## 4. まとめ

常磁性 NMR を利用した糖鎖の新規立体構造解析法を開発した。また、バイセルを応用することで糖鎖クラスターの NMR 解析を可能にした。これにより、糖鎖および糖鎖クラスターの動的構造や機能を詳細に解明するための基盤を整えることができた。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、Christian Griesinger 博士 (Max-Planck Institute for Biophysical Chemistry)、Mate Erdelyi 博士 (University of Gothenburg)、矢木真穂博士 (名古屋市立大学) にご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

## UVSOR-II BL4B での X 線磁気円二色性測定

高木康多, 中川剛志, 横山利彦

分子科学研究所

### 1. はじめに

我々は分子科学研究所にある放射光施設 UVSOR-II のビームライン 4B において超高真空超伝導磁石 X 線磁気円二色性測定装置を利用し、固体表面上の金属や有機物の磁性薄膜の磁気特性を測定している。今回はこの X 線磁気円二色性測定装置の紹介をするとともにこの装置を用いて得られた最近の成果について報告する。

### 2. 実験装置

磁性体に円偏光 X 線を照射すると、磁性体の磁化方向と円偏光の相対的な向きの違いで吸収係数が変化する。この現象を X 線磁気円二色性(XMCD)と呼ぶ。UVSOR-II の BL4B に設置された XMCD 測定装置(Fig. 1)は測定槽と試料準備槽の二つの超高真空槽からなる。測定槽には超伝導磁石および試料冷却システムが組み込まれており、磁場は 7T まで印加でき、試料は液体 He により 4.8K まで冷却できる。また入射光に対して試料を 360° 回転させることが可能で、XMCD スペクトルの角度依存性も測定できる。一方、試料準備槽は金属蒸着装置などが取り付けられており、作成した試料を真空を破らずに測定槽に移動し測定することが可能になっている。本装置では主に 3d 遷移金属の 2p-3d 遷移における XMCD スペクトルを測定しており、得られたスペクトルを解析することにより元素ごとのスピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメントを定量的に決定することができる。

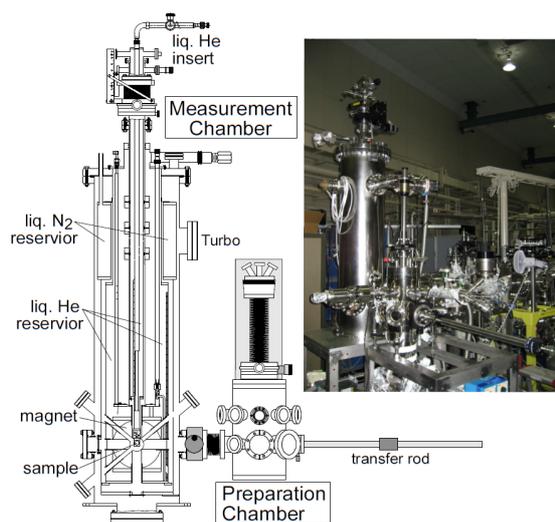


Fig. 1. XMCD 装置の模式図と全体写真

### 3. 実験結果

測定対象は主に固体表面上の金属や有機物の磁性薄膜である。例えばCu(001)表面上の単原子層以下のCo薄膜では、XMCDスペクトルの角度依存測定をすることによりCo原子のスピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメントを定量的に求め、Co薄膜のモーメントの値がバルクのCoの値に比べて増大していることを明らかにした[1]。また最近の研究では遷移金属錯体であるマンガンフタロシアニンの薄膜をCo薄膜上に形成し、その磁気特性を測定した。この結果、フタロシアニン分子内のMn原子と薄膜のCo原子が強磁性的にカップリングしていることが示された。

講演ではXMCD装置およびこの装置を用いて得られた成果について報告する。

### 参考文献

- 1) T. Nakagawa *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008), 2132.

## 表面分解法により形成した カーボンナノチューブ/SiC 界面状態に関する研究

榊原 悟史<sup>a</sup>, 伊藤宏晃<sup>a</sup>, 石黒祐樹<sup>a</sup>, 成塚重弥<sup>a</sup>, 丸山隆浩<sup>a</sup>, 山根 宏之<sup>b</sup>, 繁政英治<sup>b</sup>, 小杉信博<sup>b</sup>

<sup>a</sup>名城大学理工学部, <sup>b</sup>分子科学研究所

### 1. はじめに

SiC 表面分解法は、SiC 単結晶を真空中で高温にて加熱することにより、カーボンナノチューブ (CNT)膜を自己組織的に形成する手法である。本手法を用いることにより、高密度・高配向した zigzag タイプの CNT を、SiC 表面に垂直方向に生成させることができる。また、生成した CNT が SiC 結晶と界面で直接結合を形成していることも大きな特徴である<sup>1)</sup>。過去に CNT 半導体ヘテロ接合の電気的特性に関する報告は数例あるものの<sup>2-3)</sup>、半導体間のヘテロ接合のように界面で原子間の結合を形成している例はなく、本系は CNT - 半導体ヘテロ接合系としても興味深い。本研究では CNT/SiC 接合界面について、電流-電圧 (I-V) 特性および光電子分光測定から、その電気的特性ならびに界面電子状態を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験方法

CNT 成長用には、窒素ドーブの n タイプ 6H-SiC(0001)基板を使用した。表面分解法により、本基板上に長さ約 400 nm の CNT 膜を形成した試料に対し I-V 測定を行った。CNT 膜表面に Ti/Au 電極を、裏面 (0001面) に Ni 電極をパターンニング蒸着し、各々の電極がオーミック接触となっていることを確認したのち、両電極間に電圧を印加し I-V 特性の測定を行った。

界面の電子構造を明らかにするため、SiC(0001)基板上に長さ数 nm ~ 400 nm の CNT 膜を生成した基板に対し、光電子分光測定を行った。CNT 膜厚が 400 nm の試料は、真空電気炉中での高温加熱により作製したものを使用し、膜厚数 nm の試料は、超高真空チェンバー中での加熱により作製した。後者の膜厚は加熱温度により制御を行い、実験室の ESCA 装置 (励起光 Mg  $K_{\alpha}$ 線 (1253.6 eV)) を用いた光電子分光測定により、Si 2p と C 1s ピークの強度比から、おおよその膜厚を見積もった。さらに、界面電子構造の詳細を決定するため、分子科学研究所の UVSOR BL6U にて、Si 2p、C 1s 準位と価電子帯の光電子スペクトルの高分解能測定を行った。測定は全て室温で行った。エネルギー分解能は 100 meV 以下である。

### 3. 実験結果

I-V 特性の温度依存性の測定結果を図 1 に示す。横軸は、Ni 電極(SiC)側に対して Au 電極(CNT)側に印加した電圧の値である。図から、CNT/SiC 接合は整流特性を示し、CNT から SiC 方向への電流が順方向であることがわかる。また、立ち上がり電圧は 0.7 V 付近であった。一方、CNT 膜(400 nm)に対する価電子帯状態付近の光電子分光測定の結果から、CNT 膜の電子状態はフェルミ端を有していることがわかった(図 2)。これは、表面分解法で生成する CNT が直径の太い多層ナノチューブであるためと推察される。本結果より、CNT 膜は金属的であり、本接合は金属 半導体のショットキー接合に

# 【P06】

類似したものと考えられる。さらに、超高真空チャンバ内にて加熱を行うことにより、CNT 薄膜を表面に形成した SiC(0001)基板を作製した。実験室の ESCA 装置で測定した本試料の光電子スペクトルを図 3 に示す。過去の我々のグループの実験結果との比較から、本試料は SiC 表面に直径数 nm 程度のカーボンナノキャップが形成されていると考えられる。本試料に対して高分解能光電子分光測定を行うことにより、CNT/SiC 界面における CNT と SiC の  $C 1s$  準位の結合エネルギー差異を算出した。さらに、この結果から界面のバンドダイアグラムの決定を行ったところ、界面にショットキー障壁の存在が示された。

## 4.まとめ

SiC 表面分解法で形成した CNT/SiC 接合界面に対して、電気的特性、および、光電子分光測定による評価を行った。その結果、界面にショットキー障壁が存在し、整流特性を示すことが明らかとなった。今後は、界面トラップの存在など障壁の起源について調べていく予定である。

## 謝 辞

本研究の一部は中部地区ナノテク総合支援の援助を受けて行われた。特に、実験室 ESCA にて XPS 測定を行わせていただいた、分子科学研究所の横山利彦教授と中川剛志助教には大変お世話になりました。本稿には示さなかったが、CNT の TEM 観察の際には、分子科学研究所の西信之教授と齊藤碧技官に大変お世話になりました。また、膜厚 400nm の CNT 膜の試料を提供いただいた、名古屋大学エコトピア研究所の楠美智子教授と乗松航助教に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M. Kusunoki et al., *CPL* **366** (2002) 458.
- 2) T. -F. Kuo et al., *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 212107.
- 3) C. -W. Liang and S. Roth, *Nano Lett.* **8** (2008) 1809.

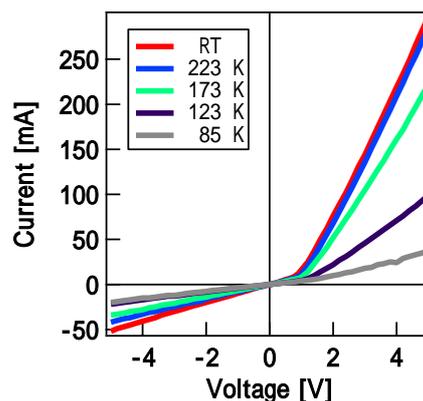


図 1 CNT/SiC ヘテロ接合の I-V 特性

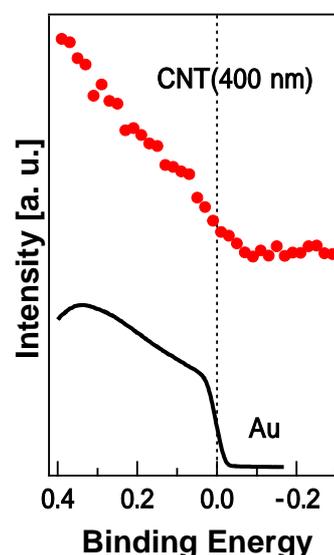


図 2 CNT と Au のフェルミ端付近の高分解能光電子スペクトル

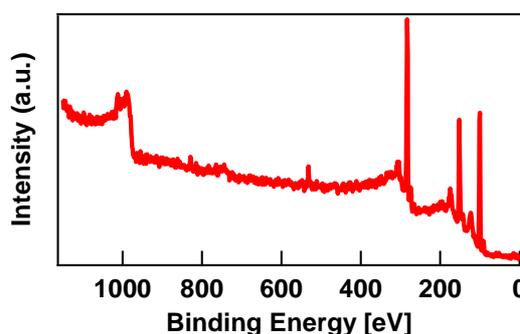


図 3 表面にカーボンナノキャップが形成された SiC 基板の光電子スペクトル

## 多核 ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{23}\text{Na}$ , $^{25}\text{Mg}$ ) NMR によるポリアミノ酸固体の研究

○平沖敏文<sup>1</sup>、藤江正樹<sup>1</sup>、荒樋 周<sup>1</sup>、畠山盛明<sup>2</sup>、齋藤広児<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北大院工、<sup>2</sup> 新日鐵先端研

### 1. はじめに

ポリグルタミン酸 (PGA) とポリアスパラギン酸 (PAA) は様々な条件下で  $\alpha$ -ヘリックス、 $\beta$  シート、コイル構造をとることが知られている。更に両者は多くの金属イオンと錯体を形成する。本研究では、両者の金属イオン錯体の固体状態における主鎖構造と金属イオン結合部位の局所構造を多核 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ) NMR により検討した。NMR 測定は磁場強度 7T (北大), 16T (新日鐵), 21T (分子研) の装置で行った。

### 2. 結果と考察

Fig. 1 に PGA と 5 種の二価金属イオン錯体の  $^{13}\text{C}$ -CPMASNMR スペクトルを示す。主鎖  $\text{C}'$ 、 $\text{C}\alpha$  と側鎖  $\text{C}\beta$  の化学シフト値は 176、56、26ppm であり、いずれの錯体も主鎖は  $\alpha$ -ヘリックス構造を示す。これは、コイル状態の NaPGA が二価金属イオンを結合すると  $\alpha$ -ヘリックスにコンフォメーション変化することを示している。 $\text{C}\alpha$  シグナルには右肩が観測され、この化学シフト値はコイル状態を示す。線形分離して求めた  $\alpha$ -ヘリックス含量は金属イオン半径の増加にともない、90%から70%に減少する。一方、 $\text{Ba}^{2+}$  と  $\text{Sr}^{2+}$  の錯体はほとんどコイル状態であった。

側鎖カルボキシル炭素  $\text{C}\delta$  の化学シフト値は金属イオン半径に依存して変化した。side-band 法から求めた化学シフト異方性の結果は  $\text{C}\delta$ -金属イオン軸に垂直方向の  $\text{C}\delta$  の電子密度が減少することを示唆している。三価イオンに対しても同様な結果が得られた。

Fig. 2 に PAA 金属錯体の  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトルを示す。NaPAA では 173, 52, 39ppm に  $\text{C}'$ 、 $\text{C}\alpha$ 、 $\text{C}\beta$  がそれぞれ観測され、主鎖構造が  $\alpha$ -ヘリックスであることを示す。PAA 金属錯体では  $\text{C}'$  と  $\text{C}\gamma$  のシグナルが重なっているため、波形分離して化学シフト値を求めた。Mg、Ca、Pb 錯体の化学シフト値は NaPAA の値とほぼ等しく、PAA-二価金属錯体は  $\alpha$ -ヘリックス構造であることを示している。

当日は、これら試料の  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  dipolar hetcor、 $^{23}\text{Na}$ MQMAS、 $^{27}\text{Mg}$ MQMAS の測定結果を示す。

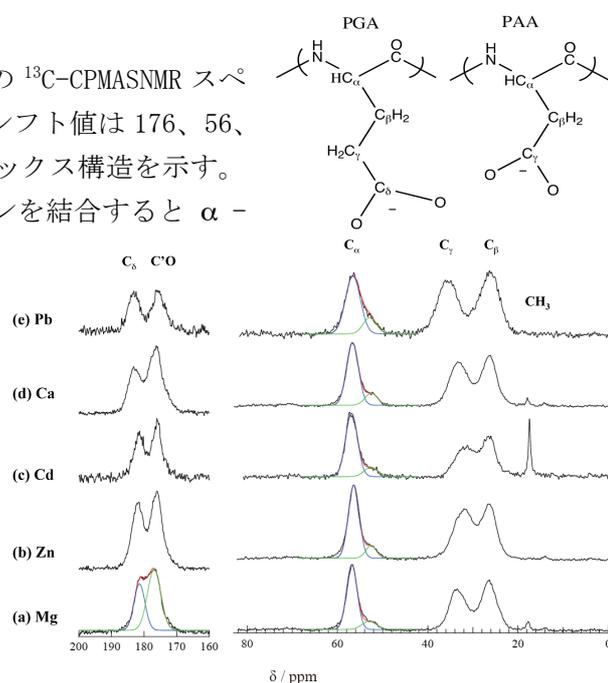


Fig. 1  $^{13}\text{C}$ -CPMAS NMR spectra of PGA-divalent ion complexes.

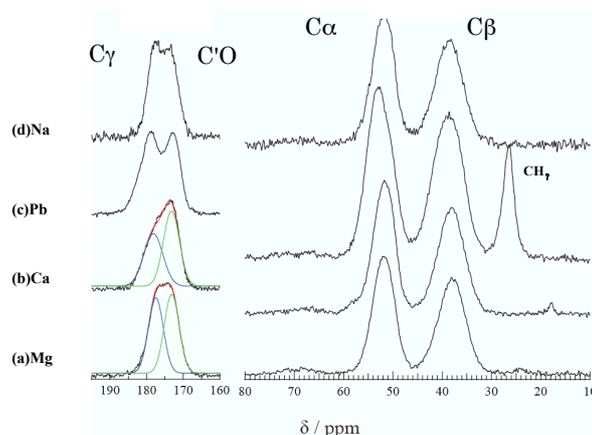


Fig. 2  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS NMR spectra of PAA-metal complexes.

## 超高密度 60Hz 大気圧非平衡プラズマを用いた表面処理技術の開発

竹田 圭吾<sup>a</sup>, 近藤 博基<sup>a</sup>, 石川 健治<sup>b</sup>, 関根 誠<sup>b</sup>, 堀 勝<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻, <sup>b</sup>名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター

### 1. はじめに

大気圧非平衡プラズマを用いた表面処理技術は、低圧条件でのプラズマ技術に対して、大規模な設備を必要とせず、プロセス工程への導入が比較的容易であることから注目を集めている。近年においては、機械部品、電気・電子デバイス製造のみならず、バイオ・医療など様々な分野において応用が期待されている技術となっている。しかし、大規模な設備を必要としない大気圧非平衡プラズマ技術ではあるが、その生成には高周波電力を用いた技術が主流であり、高周波を発生する電源自体が大型・高価となってしまう、結果的に汎用性に欠けるといった問題点がある。上記分野における応用範囲の拡大を実現するためには、サイズのコンパクト化、低コスト化が極めて重要である。そこで我々のグループにおいては、AC50/60Hzの商用周波数の電力を用いて、従来の一桁から二桁以上の非常に高密度の大気圧非平衡プラズマを生成する技術を開発し、酸化銅の還元処理などの表面処理技術に関する研究を実施した。

### 2.AC 励起大気圧非平衡プラズマによる酸化銅の還元処理

我々のグループにおいて開発した大気圧非平衡プラズマ装置は、その大きな特徴の一つとしてAC50/60Hzの商用周波数電力を用いて生成できることがある。さらに、放電空間内の構造・材質および電極構造等を最適化することにより、従来の誘電体バリア放電方式を用いた非平衡大気圧プラズマに比べ、プラズマ（電子）密度が  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  オーダーと1から2桁程度高いことも挙げられる<sup>1)</sup>。これにより小型・安価な装置であるにもかかわらず、従来よりも高速な表面処理の実現が期待できる。現在、本技術を用いて開発されている超高密度大気圧プラズマ装置は、 $\phi 5 \text{mm}$ 程度のスポット状のプラズマ照射が可能なタイプから、数百mm程度の幅広タイプまでの用途に合わせた装置構成が可能となっている。今回は放電長さ40mmの大気圧非平衡プラズマ装置を用いて、プリント基板等に用いられるCu配線表面の還元処理を行った<sup>2)</sup>。処理サンプルは、自然酸化膜を化学エッチングで除去したCu基板を電気炉内200°Cの環境下で20min間加熱することで形成された酸化銅を用いた。そして、Fig.1に示すように、 $\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合ガス ( $\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{H}_2)$ : 3%)を用い、長さ40mmのシート状に生成されるプラズマ直下を、サンプルを設置した直進ステージをスキャンすることにより還元処理を行った。酸化銅の膜厚評価は、還

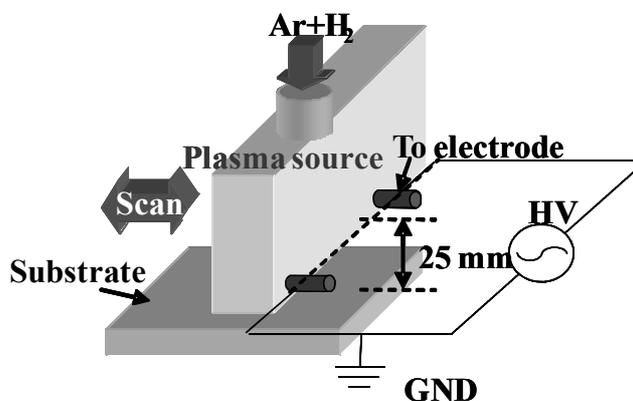
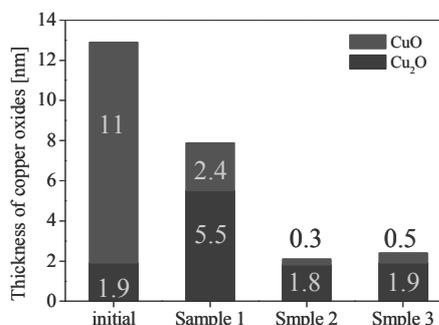


Fig. 1 Schematic diagram of the  $\text{H}_2/\text{Ar}$  nonequilibrium atmospheric-pressure plasma treatment setup.

元電位法を用いた装置 (SurfaceScan QC-100, ECI Technology) により行った。さら、本研究においては、この H<sub>2</sub>/Ar 大気圧非平衡プラズマを用いた酸化銅の還元反応メカニズムを、真空紫外吸収分光や発光分光などプラズマ気相診断技術を駆使し、プラズマから供給される活性種密度を計測することにより定量的に解析した。

### 3. 実験結果

Figure 2にサンプルの大気圧非平衡プラズマの照射時間を意味するスキャン速度および回数を変えて処理を行った後の、サンプル表面に残るCuOおよびCu<sub>2</sub>Oの膜厚を示す。それぞれのスキャン速度は、Sample 1は1.0 mm/s、Sample 2および3は0.1 mm/sであり、スキャン回数はSample 1および2は1回、Sample 3は5回である。Figure 2から、スキャン速度を落として大気圧非平衡プラズマによる処理時間を増加させる



ことで、酸化銅の膜厚が減少することが分かった。Fig. 2 Thickness of copper oxides after the H<sub>2</sub>/Ar (3%) plasma treatment.

この実験において、大気圧非平衡プラズマを照射することで基板温度は約90°C (スキャン速度 : 0.1mm/s) まで上昇することを、温度センサを用いた評価により確認している。H<sub>2</sub>ガスによる還元は約200°C以上の熱エネルギーが必要であり、本実験においては、H<sub>2</sub>ではなく、Hラジカルによる反応により還元作用が起こっているものと考えられる。しかし、スキャンを複数回行っても、Sample 3のように酸化膜の膜厚が減少せず、処理効果が飽和している。これは今回の実験が大気雰囲気中において行われたため、処理後の膜厚評価までに大気中の酸素と反応し、自然酸化膜が形成されたためである。大気圧プラズマを用いた処理では、ライン上において連続的に複数のプロセスを行うため、そのライン内を不活性ガスで覆うなど処理を行うことで解決できるものと考えられる。

### 4. まとめ

本研究においては、家庭用コンセントからの AC 電力を用いた H<sub>2</sub>/Ar 大気圧非平衡プラズマによる酸化銅の還元処理を行った。その結果、大気中に含まれる酸素分子による自然酸化膜形成の影響を除去しなければならないという課題は残るが、大気圧非平衡プラズマにより生成された H ラジカルにより、低温で効果的に還元反応を起こすことができた。また、我々が開発した大気圧非平衡プラズマ装置は、他の大気圧プラズマ装置に比べてプラズマ密度が一桁以上高いことから、高密度の H ラジカル密度を供給でき、今回の還元処理に極めて有効であるといえ、今回の酸化銅以外にも酸化物の還元プロセスに応用することができる。

### 参考文献

- 1) M. Iwasaki, H. Inui, Y. Matsudaira, H. Kano, N. Yoshida, M. Ito, M. Hori, Appl. Phys. Lett. **92**, (2008) 081503.
- 2) H. Inui, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, H. Kano, N. Yoshida, M. Hori, Applied Physics Express, **3** (2010) 126101.

## SiC 表面上ナノカーボンの形成とその構造

乗松 航<sup>a,b</sup>, 楠 美智子<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学エコトピア科学研究所, <sup>b</sup>ファインセラミックスセンター

### 1. はじめに

グラフェンとは、蜂の巣格子点に炭素原子を配置した厚さ 1 原子層の炭素物質であり<sup>1)</sup>、グラフェンを円筒状に丸めると、カーボンナノチューブ (CNT) となる<sup>2)</sup>。これらナノカーボン物質は、その 2 次元および 1 次元的な構造を反映した特異な電子状態を有することに加え、様々な電氣的・機械的・熱的特性を有することから、基礎・応用の両面で多くの研究が行われている。本研究では、これらナノカーボン物質を、SiC の熱分解によりその表面上に形成し、その結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡観察により調べた。

### 2. 実験方法

SiC 上 CNT およびグラフェン試料は、6H-SiC 単結晶基板を約  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr の真空中、1350~1700°C の温度範囲で加熱することにより作製した。本手法では、SiC を真空中で加熱することで、その表面から Si 原子のみが除去され、残存した C 原子が自発的に CNT あるいはグラフェンを形成する。これまでの我々の研究から、加熱温度を変化させることで、CNT 長、およびグラフェン層数の制御が可能であることがわかっている<sup>3,4)</sup>。得られた SiC 上 CNT およびグラフェン試料の結晶学的特徴は、加速電圧 200kV の JEM-2010、JEM-2010F、および EM-002B 型透過型電子顕微鏡を用いた観察により明らかにした。観察用試料の作製は、Ar イオンミリング法により行った。

### 3. 実験結果

図1には、(a) C 終端である SiC(000-1) 表面上に形成された CNT、および (b) Si 終端である SiC(0001) 表面上グラフェンの透過型電子顕微鏡像を示している。加熱温度は共に 1450°C である。図1(a)から、SiC(000-1) 表面上に、長さ 50nm 程度の CNT から成る膜が形成されていることがわかる。その特徴は、CNT同士が互いに密接するほど密度が高く、高配向であり、SiC と原子レベルで強固な密着性をもっていることである<sup>3,5)</sup>。また、同時に観察された電子回折図形から、本手法による CNT は、ほとんど全てがジグザグ型構造を有することがわかった<sup>6)</sup>。これは、SiC 中に存在する 3 つの Si および 3 つの C 原子から成る擬六員環構造単位が、形成される CNT 中の六員環構造の核となっていることを示唆している。この CNT 膜の厚さは、加熱温度により変化し、例えば 1700°C では厚さ約 200nm の CNT 膜が形成された。典型的な CNT の直径は 3~5nm であり、2~3 層の多層 CNT が多い。

一方、図1(b)には、SiC(0001) 表面上に、2 層のグラフェンが暗い線状コントラストとして観察される。図中には、一見グラフェンと同じ、波線で示した層が存在するが、この層における炭素原子は SiC 中の最上層の Si 原子と強い共有結合を結んでおり、グラフェンの特徴を示さないバッファーレイヤーと呼ばれている<sup>4)</sup>。グラフェンの形成機構に関しては、SiC 表面に存在する原子ステップにおける Si がまず優先的に除去され、ステップを覆うようにグラフェンの核が形成される。その後、グラフェンは

# 【P09】

テラス上を水平成長することが明らかになった<sup>7)</sup>。また、SiC上グラフェンの構造を詳細に調べたところ、他の方法で得ることのできないABC積層構造を選択的に形成することがわかった<sup>8)</sup>。

これらCNTおよびグラフェンに共通する特徴は、SiC表面全面

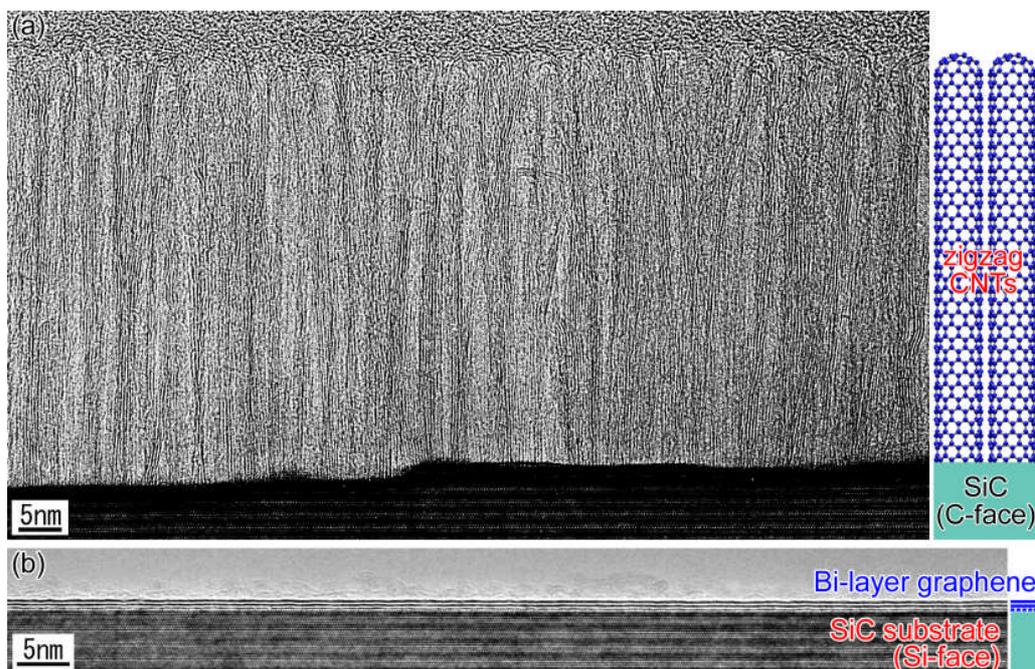


Fig. 1. SiC 上(a) CNT および(b)グラフェンの高分解能透過型電子顕微鏡像

に均一に形成されていることと、基板と強い結合を有していることである。またCNTおよびグラフェン形成の選択性については、最表面でのSi原子が除去された後の残存C原子同士が、それぞれSi端面では表面と平行な結合を、C端面では垂直な結合を形成することによると考えられる<sup>9)</sup>。

## 4. まとめ

SiC 表面上に形成されたカーボンナノチューブおよびグラフェンの特徴を、高分解能透過型電子顕微鏡観察により明らかにした。(000-1)面上では、高密度・高配向 CNT 膜が形成され、(0001)面上にはABC 積層を有する均一なグラフェンが形成されることがわかった。

## 参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science* **306** (2004), 666.
- 2) S. Iijima, *Nature* **354** (1991), 56.
- 3) M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko and M. Ito, *Phil. Mag. Lett.* **79** (1999), 153.
- 4) W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Chem. Phys. Lett.* **468** (2009), 52.
- 5) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata and K. Kaneko, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000), 531.
- 6) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **366** (2002), 458.
- 7) W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Physica E* **42** (2010), 691.
- 8) W. Norimatsu and M. Kusunoki, *Phys. Rev. B* **81** (2010), 161410.
- 9) Z. Wang, S. Irle, G. Zheng, M. Kusunoki and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), 35.

## FePt 微粒子内包カーボンナノチューブの成長と磁気特性

藤原裕司<sup>a</sup>, 金子哲也<sup>a</sup>, 前田浩二<sup>a</sup>, 加藤剛志<sup>b</sup>, 佐藤英樹<sup>a</sup>, 小林正<sup>a</sup>, 岩田聡<sup>b</sup>, 畑浩一<sup>a</sup>

<sup>a</sup>三重大学工学研究科, <sup>b</sup>名古屋大学工学研究科

### 1. はじめに

近年, 先端に Fe 微粒子を内包した CNT を磁気力顕微鏡の探針として利用する試みが行なわれており, 比較的高い空間分解能が得られている<sup>1)2)</sup>. L1<sub>0</sub> 構造の FePt 合金微粒子は非常に大きな結晶磁気異方性と保磁力を示すことから, 磁気記録媒体を始め様々な分野での応用が期待されているが, これを CNT 先端に内包できれば強磁場中でも測定可能な MFM 探針が実現できる. また, L1<sub>0</sub>-FePt 微粒子は数 nm サイズになってもその磁性を失わないため, 空間分解能の向上も期待できる. そこで, 我々は熱 CVD 法を用いて FePt 合金の CNT への内包を試みたので, その結果を報告する.

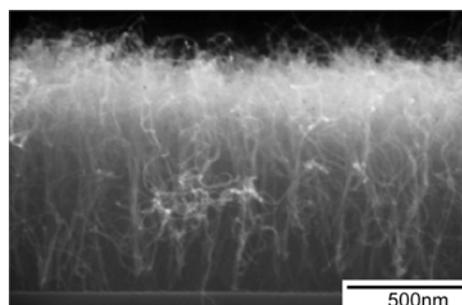
### 2. 実験方法

CNT の成長には金属触媒を用いた熱 CVD 法を採用した. 触媒構成は Si 基板/Fe(1nm)/Pt( $t_{Pt}$  nm) であり, Pt 膜厚  $t_{Pt}$  は 0.5 から 0.7nm まで変化させた. 熱 CVD による CNT 成長は, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(流量 5sccm), Ar(120sccm), H<sub>2</sub>(30sccm)の混合雰囲気下で行った. 成長温度は 700 °C, 成長時間は 1 分とした. CNT 成長後, FePt 微粒子の規則化を図るため, 700°C で 1 時間の熱処理を行った. 試料の構造の評価は SEM および TEM, 磁気特性の評価は AGM で行なった.

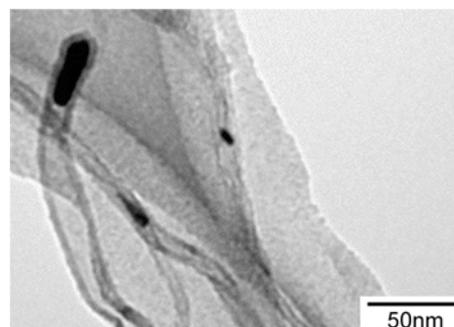
### 3. 実験結果

図 1 (a)は $t_{Pt}=0.5$ nmの試料の断面SEM写真である. 1 $\mu$ m程度のCNTが基板に対して垂直に配向して成長している事がわかる. 図 1 (b)はCNTのTEM写真である. 多層CNTの先端に微粒子が内包されていることが確認でき, 微粒子の短径は10nm程度, 長径は50nm程度であった. 本実験で得られたCNT先端に内包されている微粒子の短径は概ね10nm程度であったが, 長径は10-50nm程度に分布していた.

測定したTEM画像から無作為に65本のCNTを選択, 評価した結果, 先端に微粒子の存在するCNTは全体の30%程度であることがわかった. 残りは CNTの根元部分にのみ微粒子が存在していた. これら根元部分に存在する微粒子の中にはアスペクト比の高い物が存在していた. この結果は, 成長の初期段階でFePt薄膜が微粒子化し, CNT成長の核になっていること, この核となっている微粒子の一部がCNTの成長の初期段階で分離し, その結果として, CNT先端に内包さ



(a)



(b)

図 1  $t=0.5$ nm の試料における(a)断面 SEM と(b)TEM 画像.

# [P10]

れることを示していると考えられる。

CNTに内包された微粒子の磁気特性を評価するため、基板からCNTを分離し、AGMによる磁化曲線の測定を行なった。結果を図2に示す。3.5kOe程度の比較的大きな保磁力が得られており、内包されている微粒子がL1<sub>0</sub>-FePt合金である可能性が示された。磁化曲線の形状は均一な磁気特性を持つ微粒子のものとは異なっており、微粒子の大きさが不均一なために様々な保磁力を持つ微粒子が存在していると予想される。そこで、今回の試料には高保磁力と低保磁力の2種類の微粒子が混在していると仮定して、式(1)を利用して磁化曲線のフィッティングを行い、保磁力を見積もった。

$$M(H) = \sum_j \frac{2M_j}{\pi} \tan^{-1} \left[ \frac{H \pm H_{Cj}}{H_{Cj}} \tan \left( \frac{\pi S_j}{2} \right) \right] \quad (1)$$

その結果、それぞれの保磁力は6.6kOe、0.4kOeと見積もられた。そこで、これらの値をL1<sub>0</sub>-FePtおよびA1-FePt微粒子の保磁力と見做して評価する事とした。

$t_{Pt}$ を変化させた試料の磁化曲線からフィッティングによって見積もられた保磁力のPt膜厚依存性を図3に示す。

A1-FePt微粒子の特性を示す低保磁力成分は $t_{Pt}$ によらずほぼ一定の値であるが、L1<sub>0</sub>-FePt微粒子の特性を示す高保磁力成分は $t_{Pt}$ の増加に対して単調に増加している。 $t_{Pt}=0.5\text{nm}$ の時にFePt触媒の原子組成比が1:0.4であることを考えれば、この増加はFePt組成が1:1に近づき、FePt微粒子の規則度が増加したためであると考えられる。従って、本実験によりCNT先端に内包されたFePt微粒子はPt膜厚により規則度に違いはあるものの、L1<sub>0</sub>に近い構造を有していると思われる。

## 4. まとめ

カーボンナノチューブ先端に高保磁力のFePt微粒子を内包させる事ができれば、MFM探針を始めとする様々な分野への応用が可能となる。そこで、本研究では金属触媒を用いた熱CVD法を用いて、FePt微粒子内包CNTの合成を試みた。その結果、CNTの先端にFePt微粒子が内包され、L1<sub>0</sub>に近い構造が得られる事がわかった。しかしながら、先端に内包される確立は低く、今後、CNTの成長条件を検討する必要がある。

## 参考文献

- 1) F. Wolny, U. Weissker, T. Mühl, A. Leonhardt, S. Menzel, A. Winkler and B. Büchner, J. Appl. Phys. **104**, (2008) 064908.
- 2) F. Wolny, U. Weissker, T. Mühl, M. U Lutz, C. Müller, A. Leonhardt and B. Büchner, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 112011.

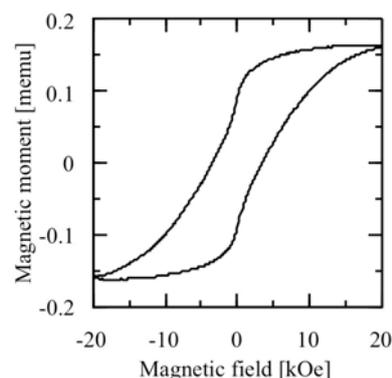


図2  $t=0.5\text{nm}$  の試料における磁化曲線.

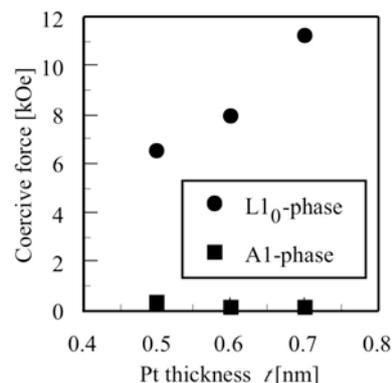


図3 保磁力のPt膜厚依存性.

## MEMS マテリアルの機械的信頼性評価手法整備に向けた 新規微小試験機構の開発

泉 隼人, 西澤 俊樹, 廣橋 知実, 神谷 庄司

名古屋工業大学

### 1. はじめに

センサやアクチュエータ、制御回路を集積化した MEMS(Microelectromechanical Systems)デバイスは、今後も医療や航空宇宙への応用が期待されており、機械的長期信頼性の確保が重要となってくる。シリコンは MEMS の構造材料として最も多用されているが、典型的脆性材料であるにもかかわらず疲労破壊を起こすことが近年になり報告されている。多結晶シリコン薄膜において、環境中の湿度が疲労寿命を著しく短くすること<sup>(1)</sup>、高真空中では疲労破壊しないこと<sup>(2)</sup>、繰返し荷重負荷後に破断応力が初期強度よりも高くなる強化効果<sup>(3)</sup>が確認されている。しかしながら、その疲労挙動や疲労機構は未だ明らかにされていない。

多結晶シリコンでは粒界が存在するため、繰返し応力に対する複雑な挙動の原因となる可能性が考えられる。そこで本研究は粒界のない単結晶シリコン薄膜を対象として、短時間の実験で疲労特性を定量評価する疲労試験手法を導入し、窒素環境中での疲労挙動の調査を行った。また多結晶シリコンの場合との比較を試みた。

### 2. 試験片製作と実験方法

厚さ  $5\mu\text{m}$ 、幅  $20\mu\text{m}$ 、長さ  $400\mu\text{m}$  の単結晶シリコンの引張試験片を実験に用いた。構造体は、SOI ウェハの活性層を、平行部を持つ引張試験片形状にエッチングでパターンニングした後に、支持層のウェハを貫通エッチングして間隙を形成することにより製作されている (Fig.1)。平行板ばねに支持された内側の可動フレーム頂部を押下げることで、外側の固定フレームとの間隙に固定された 4 本の試験片が同時に引張荷荷を受ける構造になっている。これらの試験片に対し、一定温度 ( $22^{\circ}\text{C}$ ) の窒素ガスを供給した不活性環境下で試験を行った (Fig.2)。また繰返し数  $N$  に比例して応力振幅  $\sigma$  を増加させる漸次増加応力振幅疲労試験を適用した<sup>(4)</sup>。

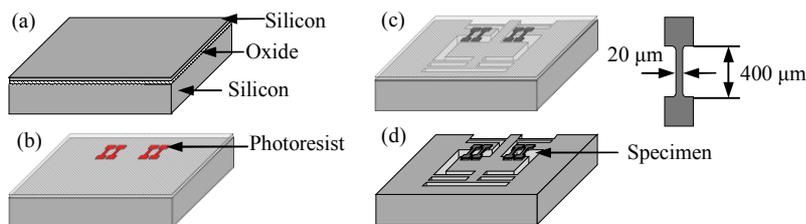


Fig. 1. Micromachining process flow of test structure. (a) SOI wafer cleaning; (b) lithography and silicon patterning on the front; (c) lithography on the rear, and silicon deep etching by Bosch process; (d) Buffered hydrofluoric acid etching.

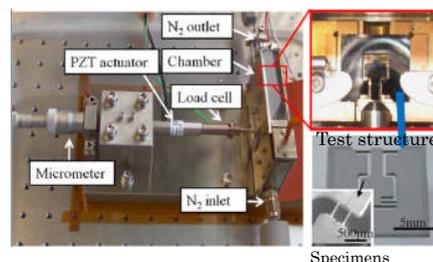


Fig. 2. Experimental setup and specimen

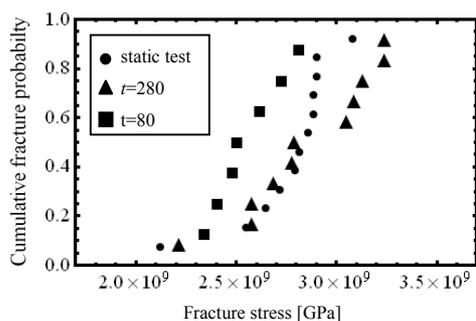


Fig. 3. Cumulative fracture probability vs. Fracture stress.

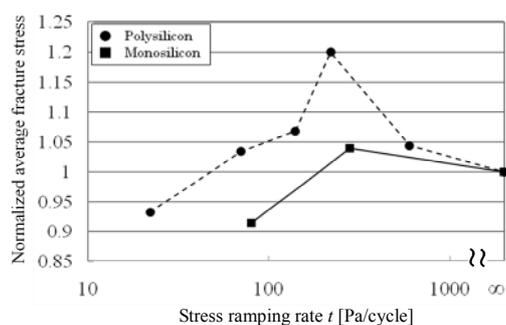


Fig. 4. Trend of the fracture stress vs. stress ramping rate.

なお実験は、最小応力はいずれもゼロとし、いくつかの異なる振幅増加率  $t = \sigma / N$  [Pa/cycle] において、負荷周波数 100 Hz で行った。同一環境下において単調増加荷重による静的破壊試験も行った。

### 3. 実験結果

統計的解析としてワイブル統計と疲労亀裂進展に関するパリス則からなる手法を用いた<sup>(5)</sup>。静的引張試験および振幅増加率  $t=80$ 、 $t=280$  にて行った応力振幅漸次増加試験の結果を Fig. 3 に示す。縦軸は累積破壊確率、横軸は破壊応力を表している。 $t=280$  の場合は静的強度試験結果と大きな差はないが、 $t=80$  では強度が低下していることがわかる。これより、単結晶シリコンは不活性環境下においても疲労すると考えられる。また多結晶シリコンにおける実験結果との比較を行うにあたり、静的強度が異なるため各条件での破断応力の平均値を正規化した (Fig.4)。縦軸は正規化した平均破断応力を、横軸は応力増加率  $t$  を表している。多結晶シリコンは  $t$  を小さくするにつれ、静的強度よりも破断応力が高くなる。その後破断応力は低下し、 $t=22$  では静的強度よりも低い応力で破断することがわかる。最も破断応力が高い  $t=220$  では破断応力が 20%程度高くなる。一方、単結晶シリコンにおいては  $t=280$  で静的強度よりも破断応力が若干高くなるものの、 $t=80$  で既に静的強度よりも弱くなり、疲労の影響が出てきていると考えられる。 $t$  をさらに小さくすることで、破断応力が更に低下するものと推測される。また強化効果について、最も破断応力が高い場合と静的強度との違いは 4%であり、多結晶シリコンに比べ強化効果が弱い、もしくはほぼないと考えられる。

### 4. まとめ

窒素ガスの不活性環境下において、静的引張試験および疲労試験を行った。これより、単結晶シリコンは不活性環境下においても疲労損傷が蓄積して強度が低下することがわかった。同時に単結晶シリコンでも繰返し荷重によって見かけの強度が増大する強化効果が存在することが確認された。多結晶の場合のそれに比べて小さいが、この違いは粒界の有無に関連している可能性が高いと考えられる。

### 参考文献

- 1) Toshiyuki. Tsuchiya, *et al.*, *Fatigue Fract. Engng. Struct.*, **28** (2005), 665.
- 2) Daan Hein Alsem, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **86** (2005), 041914.
- 3) Harold Kahn, *et al.*, *Acta Mater.* **54** (2006), 667-678.
- 4) Yusuke Ikeda., *Master thesis in Nagoya institute of technology*, (2010).
- 5) Shoji Kamiya, *et al.*, *J.Micromech.Microeng.*, **18** (2008),095023.

## Rolling-circle amplification(RCA)の温度依存性

安井隆雄<sup>a</sup>, David Herthnek<sup>b</sup>, 加地範匡<sup>a</sup>, 岡本行広<sup>a</sup>, 渡慶次学<sup>a</sup>, Mats Nilsson<sup>b</sup>, 馬場嘉信<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> 名古屋大学大学院工学研究科化学生物工学専攻, 名古屋大学革新ナノバイオデバイス研究センター,

<sup>b</sup> Department of Genetics and Pathology, University of Uppsala, <sup>c</sup> 産業技術総合研究所健康工学研究部門

### 1. はじめに

Circle-to-circle amplification (C2CA)は非常に高い特異性や増幅効率を有しており、高効率な遺伝子解析を可能にした<sup>1</sup>。また近年、Circle-to-circle amplification (C2CA)による DNA 増幅から電気泳動による分離をマイクロチップでシームレスに行い、わずか 65 分でコレラ菌の検出が達成された<sup>2</sup>。本研究では、さらなる迅速な検出を行うため、Rolling-circle amplification(RCA)におけるΦ29 DNA polymerase の酵素活性について、各反応時間における最適温度を調べた。

### 2. 実験方法

数百万に及ぶ遺伝子配列から、網羅的に 1 塩基レベルの違いを同時に解析するには、特異性が非常に高いプローブが必要である。その反応したプローブは、PCR や RCA 反応により増幅される。特に RCA 反応の増幅は線形増幅であるため、DNA polymerase の酵素活性が非常に重要になってくる。今回用いた Padlock probe と呼ばれる環状化 DNA プローブは非常に高い特異性を有しており、DNA 増幅に用いられるΦ29 DNA polymerase は 1 時間に 100 塩基程度の環状化 DNA プローブを約 1,000 倍に増幅することが可能である<sup>3</sup>。しかし、この増幅効率は最適化された結果ではなく、経験則に基づく結果であった。酵素は一般的に、温度が高いほど活性が大きくなるが、失活する時間も早くなる。その一方で、温度を低くし、酵素の長い活性時間を得ると、活性が小さくなる。本研究では、padlock probe による増幅のよりよい効率化を図るために、Φ29 DNA polymerase の最適な条件の検討を行った。

今回用いたターゲットとなる DNA 配列は結核菌特有の DNA 配列 L10771 を、padlock probe には L10771 に配列特異的な P4532、L10771 を Streptavidin コーティングしたマグネティックビーズに捕捉

Table 1. Oligonucleotide sequences

Name	Oligonucleotide sequences (5' → 3')
L10771	CGTTAGCAATCACCTGCTCTGTGAAGTCCGACTTTCCTCGACTCGACGCTGAACCTCGTGAATCCACA CAAGCCCTACG
P4532	GATTCACGAGGTTTCAGGTGCGACACATGACATCAACGTGTATGCAGCTCCTCAGTACGTAGGGCTT GTGTG
L10773	Biotin-CTCTCTCTCTAGGAAAGTCCGACTTCACAGAGCAGGGTGATTGCTAACG
L11060	GTGTATGCAGCTCCTCAGTA
L9262	Alexa Fluor 555-GTTGATGTCATGTGTGCGCAC

するための捕捉配列として L10773、増幅した DNA 配列を Alu I 制限酵素処理するための L11060、蛍光観察するために L9262 を用いた(表 1)。増加効率の評価は、RCA 反応によって増幅伸張した ssDNA に蛍光検出オリゴの L9262 が相互作用して検出される塊状 DNA を 1blob として、blob の数をマイクロチップ中で blob counting により計測した<sup>4</sup>。このマイクロチップは微細加工技術を用いて SU-8 をシリコン基板にパターニングし、熱硬化性ポリマーである polydimethylsiloxane (PDMS) にパターニングの転写し、溶液導入口の穴をあけ、カバーガラスに貼り合わせて作製した。

### 3. 実験結果

図1にRCA反応の15-50°Cの温度依存性の結果を示す。「0」はL10771を加えていないネガティブコントロールの結果である。この図より、30分のRCA反応では温度が38°Cの時に最もblobが多い、すなわち最もΦ29 DNA polymeraseが活性化していることが明らかとなった。また、25°C以下の低温では酵素活性があまり高くないこと、46°C以上の高温では酵素がすでに失活していることも明らかとなった。次に、30分のRCA反応時に高い酵素活性と酵素失活を示した34、38、42°Cの3点において、時間を1-120分と変化させた結果を図2に示す。1分の反応時間では42°Cがもっとも酵素活性が大きく、15分では38°Cが、60-120分では34°Cが最も大きい酵素活性を示した。これら結果より、Φ29 DNA polymeraseの最適温度は酵素活性と酵素失活のバランスより、時間に応じて変化することが明らかとなった。

### 4. まとめ

本研究結果より、Φ29 DNA polymerase の酵素活性の温度依存性が明らかとなった。また、経時変化における酵素失活の影響による最適温度が判明した。それは、1分では42°C、15分では38°C、60-120分では34°Cであった。これら結果は、padlock probe を用いた RCA 反応を行う時の指標となる結果であり、今後、RCA 反応を行う際の反応時間に応じた最適な温度を表している。

### 5. 参考文献

1. Dahl, F.; Baner, J.; Gullberg, M.; Mendel-Hartvig, M.; Landegren, U.; Nilsson, M. *Proc Natl Acad Sci USA* **2004**, 101, (13), 4548-53.
2. Mahmoudian, L.; Kaji, N.; Tokeshi, M.; Nilsson, M.; Baba, Y. *Anal Chem* **2008**, 80, (7), 2483-90.
3. Nilsson, M.; Malmgren, H.; Samiotaki, M.; Kwiatkowski, M.; Chowdhary, B. P.; Landegren, U. *Science* **1994**, 265, (5181), 2085-8.
4. Jarvius, J.; Melin, J.; Goransson, J.; Stenberg, J.; Fredriksson, S.; Gonzalez-Rey, C.; Bertilsson, S.; Nilsson, M. *Nat Methods* **2006**, 3, (9), 725-7.

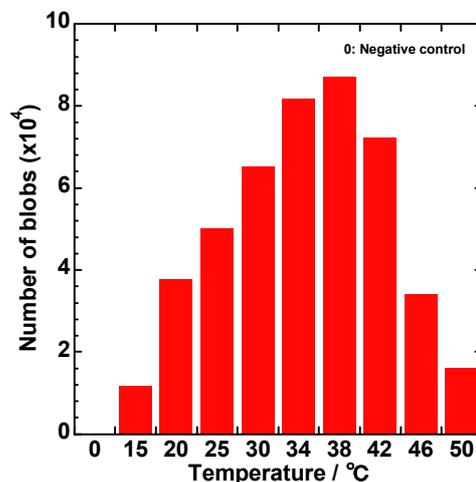


Fig. 1. Temperature dependence of RCA reaction at each temperature for 30 min.

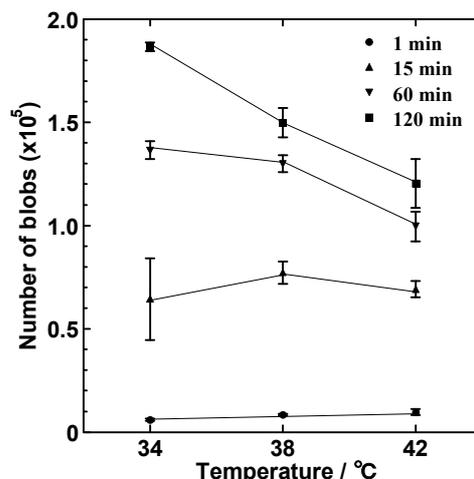


Fig. 2. Temperature dependence of RCA reaction.

## Development of Microwave Atomic Force Microscopy

Lan Zhang, Yang Ju\*, Atsushi Hosoi, and Akifumi Fujimoto

Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University

### 1. INTRODUCTION

With the development of nanotechnology, the measurement of electrical properties of materials and devices on nano scale has become a great need. Though many kinds of scanning probe microscopes have been developed for satisfying the requirement of nanotechnology, a microscopy which can determine electrical properties on nano scale is still under developing. On the other hand, many researchers have been interested in microwave microscopy,<sup>1)</sup> because of the potential of microwave microscopy in evaluation of electrical properties of materials and devices. The advantage of microwave is that the response of materials is directly relative to the electromagnetic properties of materials. Recently, a M-AFM has been developed, which is expected to be able to realize the evaluation of electrical properties and the measurement of topography on material surface in nano scale, simultaneously.<sup>2)</sup>

The microwave atomic force microscope (M-AFM) is a combination of the principles of the scanning probe microscope and the microwave-measurement technique. As the results, under the non-contact AFM working conditions, we successfully generated a microwave image of a 200-nm Au film coating on a glass wafer substrate with a spatial resolution of 120 nm and a measured voltage difference between the two materials of 19.2 mV.

### 2. EXPERIMENTAL SETUP

Figure 1 schematically depicts the integrated test system of the M-AFM. In our M-AFM system, the initial microwave signals, which are working at a frequency  $f=16.66$  GHz, are generated by a microwave generator. Next, the frequency of the microwave signals is extended by a six-times frequency multiplier, which results in a stable testing frequency  $f=94$  GHz. The microwave signals propagate into the M-AFM probe through an isolator and a circulator. The transmission line that connects the circulator and the probe changes from a rectangular waveguide into a coaxial line, which then changes into the parallel-plate waveguide (in the M-AFM probe). A detector is connected to the circulator, to measure the microwave signals that are received at the tip of the probe and to indicate the voltage data that are converted from the reflected microwave signals. The measured signals are synchronized with positional information that is obtained from the AFM scanner, which is then used to create a microwave image. At the same time, by evaluating the output voltage data, the electrical properties of the measured materials can be determined.

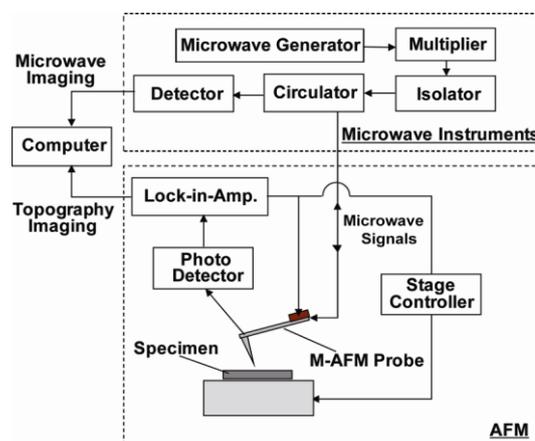


Fig. 1. Diagram of the M-AFM system.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

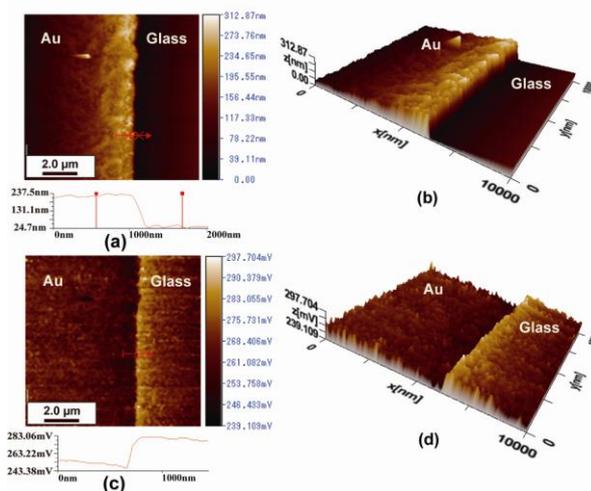
Figure 2 depicts the M-AFM scanning results of the sample at the step area between the Au coating film and the glass wafer substrate. The M-AFM worked in non-contact mode, wherein the scanning speed was fixed to 5  $\mu\text{m}/\text{sec}$ . The scanning area was  $10 \times 10 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$ , the environmental temperature was  $24.5^\circ\text{C}$ , and the relative humidity was 38.4%. Figure 2 (a) depicts the surface topography of the M-AFM-measured sample. In this image, the left side represents the Au film, whereas the right side is the glass substrate. As that can be seen in the scanning profile depicted in Fig. 2 (a), the thickness of the Au film was approximately 200 nm on average. In addition, Figure 2 (b) depicts the three-dimensional image with height information that corresponds to Fig. 2 (a). Figure 2 (c) depicts the microwave image of the voltage that was converted from the measured microwave signals, which were simultaneously acquired by the M-AFM probe at the corresponding position depicted in Fig. 2 (a). Figure 2 (d) depicts a three-dimensional image with electrical information that corresponds to Fig. 2 (c). As per Fig. 2 (c), the output voltage on the glass area is larger than that on the Au area, because the scanning started from the Au area with the initial offset from the nulling operation. An analysis of the scanning profile depicted in Fig. 2 (c) demonstrates that the spatial resolution is higher than 120 nm, and that the output voltage measured over the Au and glass areas were 262.5 mV and 281.7 mV, respectively. The difference of the measured voltages between the Au and glass areas is 19.2 mV.

### 4. CONCLUSIONS

We reported an M-AFM which is able to measure, *in situ*, the distribution of electrical properties on a nanometer scale. As shown in the experimental results, we successfully generated a microwave image of a 200-nm Au film coating on a glass wafer substrate with a spatial resolution of 120 nm. Moreover, we measured the voltage difference of 19.2 mV between these two materials. We believe that the high spatial resolution and simultaneous measurement capability of this M-AFM system will have hopeful implications to nanotechnology characterization in the immediate future.

#### References:

- 1) Y. Ju, M. Saka and H. Abé: IEEE T. Instrum. Meas. Vol. 50 (2001), p. 1019
- 2) Y. Ju, T. Kobayashi and H. Soyama: Microsyst. Technol. Vol. 14 (2008), p. 1021



**Fig. 2.** The scanning results that were obtained by the M-AFM: (a) AFM topography image of the Au/Glass step sample; (b) a three-dimensional image that corresponds to Figure 2 (a); (c) microwave image of the output voltage that was converted from the measured microwave signals; and (d) a three-dimensional image that corresponds to Figure 2 (c).

## カーボンナノチューブを用いたプローブ顕微鏡用探針の開発

吉村雅満

豊田工業大学 局所構造制御研究センター

### 1. はじめに

プローブ顕微鏡(SPM)は表面の微視的な構造や物理的特性をナノメートルレベルで評価する強力なツールである[1]。光学顕微鏡や電子顕微鏡とは異なり、探針と試料間の近接場相互作用を基礎原理としており、探針先端の形状や安定性がデータの分解能や信頼度を決定するファクターとなる。特に接触（電気）測定の場合は、探針先端が摩耗・破壊することが知られている。我々は、これまでにカーボンナノチューブ(CNT)を用いた SPM 探針の作製を行っており[2]、今回電気測定用として優れた特性をもつ探針を開発した[3]ので報告する。

### 2. 実験方法

市販のカンチレバー先端 (Fig.1、initial) に電気メッキ法により Pd を 10 nm 堆積し (Fig.1、after Pd plating)、これを触媒としてマイクロ波プラズマ化学気相成長(MPECVD)する。メタンと水素を材料ガスとして用い、成膜温度は約 650°Cである。原子間力顕微鏡 (AFM) を用い Ni 試料を用いて電流電圧(I-V)特性を測定した。

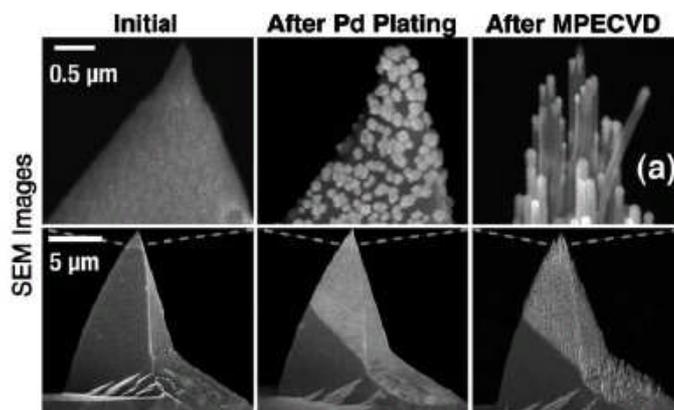


Fig.1. SEM images of an AFM cantilever unaltered (left), after Pd electroplating (center), and after MPECVD (right).

### 3. 実験結果

CVD成長後の探針先端のSEM像をFig.1 (after MPECVD) に示す。多くのCNTが先端から同一方向に配列しているのがわかる。特筆すべきは、Fig.2のTEM像からわかるように、PdがナノワイヤとしてCNT内部に存在することである[4]。これにより、従来の多層CNTのみの場合[2]と比較してより高い電気伝導度が期待できる。実際にI-V特性をとると、Fig.3のようなオーミック特性が得られた。また

# 【P14】

測定前後での探針先端のCNTの形状には変化が見られず、これはCNTの高い剛性を反映するものである。

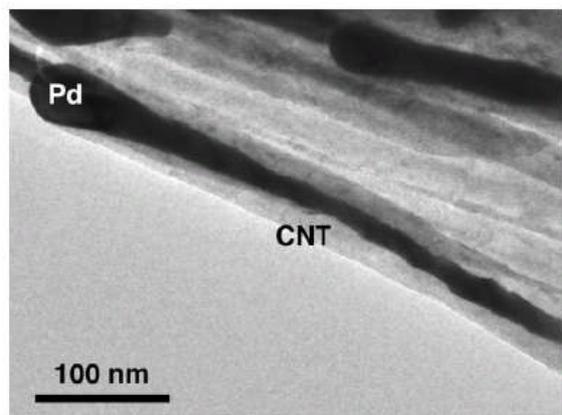


Fig.2. TEM images of Pd-filled multiwalled carbon nanotubes

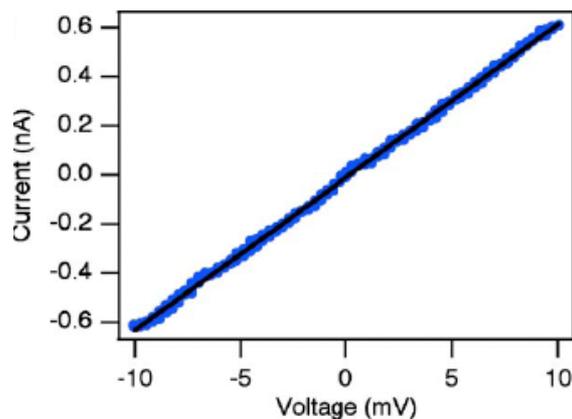


Fig.3. Representative I-V curve taken with the PdNWCNT probe in contact with a Ni surface.

## 謝辞

本研究は、豊田工大の Ian Clark 博士、Gemma Rius 博士、修士学生松岡佑樹君との共同研究である。名古屋大学の丹司敬義教授には TEM 観察に関して支援を受けた。併せて感謝したい。

## 参考文献

- 1) "プローブ顕微鏡(SPM)による表面分析"、吉村雅満、応用物理 79(4) (2010) 336-340.
- 2) "High Resolution Magnetic Force Microscopy Using Carbon Nanotube Probes Fabricated Directly by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Kei Tanaka, Masamichi Yoshimura, and Kazuyuki Ueda, J. Nanomaterials 2009 (2009) 147204.
- 3) "Mechanical and electronic characteristics of scanning probe microscopy probes based on coaxial palladium nanowire/carbon nanotube hybrid structures"  
Ian Thomas Clark, Gemma Rius, Yuki Matsuoka, and Masamichi Yoshimura, J. Vac. Sci. Tech. B 28 (2010) 1148-1152.
- 4) "Growth of Pd-filled Carbon Nanotubes on the Tip of Scanning Probe Microscopy"  
Tomokazu Sakamoto, Chien-Chao Chiu, Kei Tanaka, M. Yoshimura, and K. Ueda, J. Nanomaterials 2009 (2009) 851290.

## Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> ナノ粒子の合成と構造評価

名古屋工業大学 小澤耕平、都築正和、濱中 泰  
室蘭工業大学 葛谷俊博

### 1. はじめに

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) は、薄膜太陽電池として現在使用されているカルコパイライト系の Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) と同じ系列の物質である。CIGS の III 族元素である In と Ga を II 族の Zn と IV 族の Sn に置き換え、VI 族の Se を S に置き換えた組成と構造を有している。バンドギャップが約 1.5 eV の直接遷移型半導体であり、光吸収係数は 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> 程度と比較的高く、CIGS と同じく太陽電池材料に適した特性を示す。CZTS は、CIGS と異なり希少元素を含まず地殻に豊富に存在する元素で構成されている。また有毒元素を含まないため、CZTS は低コストで環境に優しい薄膜太陽電池材料として近年注目を集めている。

薄膜太陽電池の光吸収層をインク状のナノ粒子を塗布して作製する方法が、安価に大面積の太陽電池を量産可能なプロセス技術として注目されている。また、半導体ナノ粒子を光吸収層に用いた量子ドット型太陽電池は、理論上 60% 以上の変換効率を達成できると考えられている。このような観点より、CZTS のナノ粒子を合成する試みが 2 年程前から国内外でおこなわれているが、まだ物性を評価できる段階には至っていない。我々のグループは、これまでに金属錯体の熱分解によるサイズのそろったカルコパイライト系半導体ナノ粒子の合成に成功している[1, 2]。今回、同様の方法で CZTS ナノ粒子の合成実験をおこなった。

### 2. 実験方法

以下の 2 通りの方法で CZTS ナノ粒子の合成をおこなった。

合成法 I： それぞれ 2:1:1 のモル比の酢酸銅(II)、酢酸亜鉛(II)、酢酸スズ(IV)を、オレイルアミン(OLA)、ジオクチルアミン(DOCA)、トリオクチルアミン(TOCA)、ドデカンチオール(DT)などの溶媒に混合させ、90℃においてアルゴンガスを流しながら 30 分間スターラーで攪拌した。次に、溶媒に溶解した硫黄粉末を加え、アルゴンガス中で攪拌しながら所定の温度(150~230℃)まで昇温し、所定の時間(0.5~6 時間)保持した。生成物にエタノールを加えてナノ粒子を凝集・沈殿させ、遠心分離によって分離・回収した。

合成法 II： 銅、亜鉛、スズのチオール錯体を得るために、それぞれ酢酸銅、酢酸亜鉛、塩化スズを、DT に混合させ攪拌した。ろ過により沈殿物を回収し、銅チオラート、亜鉛チオラート、スズチオラートを得た。これらを 2:1:1 のモル比で TOCA に混合し、90℃においてアルゴンガスを流しながら 30 分間スターラーで攪拌した後、硫黄を加えて 230℃で所定の時間(2~8 時間)保持した。合成法 I と同じ手法で、生成物からナノ粒子を回収した。

得られたナノ粒子の結晶構造、組成、粒子サイズは、XRD、TEM、SEM、EDX、ラマン分光により評価した。

### 3. 結果と考察

図1に合成法 I により 230℃で 2 時間の反応において得られたナノ粒子の TEM 写真を示す。多数のナ

ノ粒子が確認できるが、ナノ粒子のサイズは小さいもので数 nm、大きいもので 20nm 程度であり、サイズ分布が大きい。EDX による組成分析をおこなったところ、Cu:Zn:Sn:S = 1.9:0.9:1.0:4.6 であり、ほぼ化学両論比に合致した組成であった。図2は合成法 II により 8 時間の反応で得られたナノ粒子の TEM 写真である。図1に示したナノ粒子と比較すると、ナノ粒子のサイズが平均して小さく、サイズがそろっている。しかし、粒子の間隔が小さく、ナノ粒子

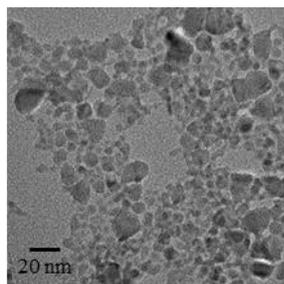


図1 合成法 I により得られたナノ粒子の TEM 写真

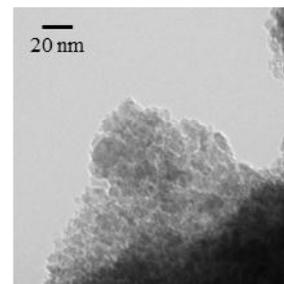


図1 合成法 II により得られたナノ粒子の TEM 写真

が凝集している可能性がある。化学組成は Cu:Zn:Sn:S = 1.7:0.8:1.0:6.3 であり、銅と亜鉛の割合がやや低かった。両試料ともに、硫黄が過剰に含まれていた。この原因の一つとして、ナノ粒子の表面保護剤であるドデカンチオールに含まれる硫黄の存在がある。

これらの試料の XRD パターンをそれぞれ図3に示す。合成法 I により作製したナノ粒子の回折パターン(a)は CZTS の JCPDS データと良く一致している。しかし、CZTS の回折パターンは図に示すように閃亜鉛鉱構造の ZnS と非常に近く、XRD によって両者を区別することは困難である。そこでラマン分光により、両者のフォノンの振動数の差に着目して判別した結果、ZnS の生成を否定できないが、生成物は主として CZTS であることが確認できた。一方、合成法 II により作製したナノ粒子の回折パターン(b)には、CZTS に帰属される回折線に重なって、ウルツ鉱構造の ZnS によると考えられる回折線が比較的強く現れている。ラマンスペクトルには CZTS の振動モードによるピークが強く観測された。CZTS のラマン線のスペクトル幅が広いいため判別が難しいが、ウルツ鉱構造および閃亜鉛鉱構造の ZnS の振動モードに対応する領域に弱いスペクトル成分が存在したため、生成物には ZnS も含まれていると考えられる。合成法 I で作製した試料の XRD 回折線幅は、合成法 II で作製した試料のそれよりも幅が広く、結晶子サイズが小さいことを示している。TEM 観察によると、合成法 I で得られたナノ粒子のサイズが大きく、サイズ分布も大きかった。比較的サイズの小さい合成法 II で得られたナノ粒子の回折線の方がシャープなのは、ナノ粒子が凝集融合していることを示唆している。

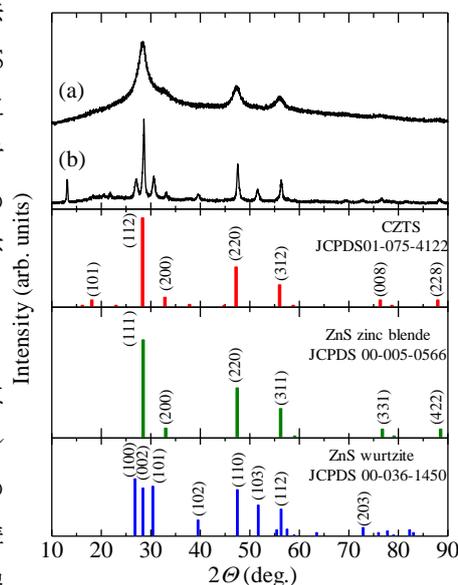


図3 合成法 I (a)、II (b) により得られたナノ粒子の XRD パターンと CZTS と ZnS の JCPDS 回折データ

#### 4. まとめ

液相合成法により、数 nm~20nm 程度のサイズの CZTS ナノ粒子を得ることに成功した。しかし、サイズ分布が大きく、ナノ粒子が凝集するなどの問題が存在する。量子サイズ効果の確認など物性評価をおこなうには、CZTS ナノ粒子のサイズをそろえ凝集を防ぐ方法を開発する必要がある。

[1] T. Kino *et al.*, Mater. Trans. 49, 435 (2008). [2] T. Ogawa *et al.*, J. Mater. Chem. 20, 2226 (2010).

## AgInS<sub>2</sub> ナノ粒子の合成と光学特性の評価

名古屋工業大学 濱中 泰、小澤耕平、都築正和  
室蘭工業大学 葛谷俊博

I - III - VI<sub>2</sub>の組成を持つカルコパイライト系半導体は、構成元素の組み合わせが多様であり広範なバンドギャップエネルギーをカバーでき、光吸収係数が大きく、さらに高い放射線耐性を示すため、CuInS<sub>2</sub>を中心として太陽電池材料への応用の観点から盛んに研究がおこなわれている。また、一連のカルコパイライト系半導体にはCuInS<sub>2</sub>やAgInS<sub>2</sub>のように毒性の高い重金属元素を含まない組成が多い。この点は、環境負荷低減の観点から注目されている。

半導体ナノ粒子（量子ドット）の光学特性は、ナノ空間におけるキャリアの量子閉じ込め効果によりサイズに依存した変化を示す。量子効果の発現は、ナノ粒子のサイズに依存した吸収・発光波長の顕著な変化として観測される。量子閉じ込め効果に基づく特性は、発光デバイス材料、太陽電池材料、光通信デバイス材料などへの応用上有用である。これまでに様々な半導体ナノ粒子が研究対象として取り上げられ、すでに実用に供されている例もある。しかし、カルコパイライト系半導体のナノ構造については、ナノ粒子の合成法の開発に関する研究が大半であり、その電子物性と光学特性は未解明である。本研究では、化学的な手法に基づいてカルコパイライト型AgInS<sub>2</sub>ナノ粒子の合成を試み、その発光特性の評価をおこなった。

Ag・In・チオール錯体に、硫黄粉末を溶解したドデカンチオール溶液を添加し、423 Kで錯体を硫化して、表面がドデカンチオールで保護されたAgInS<sub>2</sub>ナノ粒子を合成した[1]。図1に得られたナノ粒子の高分解能TEM像を示す。粒子のサイズは3 nm程度である。個々のナノ粒子の像には格子縞が観測され、ナノ粒子の結晶性が良好であることがわかる。図2(a)にはX線回折パターンを示す。図2(b)に示すカルコパイライト型のAgInS<sub>2</sub>のJCPDS回折データとパターンが良く一致している。回折線幅からScherrerの式を用いて見積もったナノ粒子の平均粒径は、2.6 nmであった。EDX測定をおこなった結果、ナノ粒子の平均的な化学組成は、Ag:In:S = 1.00:0.96:2.67であった。

Sの割合がAgInS<sub>2</sub>の化学両論比よりも大きいのは、ナノ粒子の表面を保護しているドデカンチオール分子中のSのためであると

考えられる。これらの分析結果より、カルコパイライト型のAgInS<sub>2</sub>ナノ粒子が得られたと判断できる。

図3にAgInS<sub>2</sub>ナノ粒子の吸収スペクトルと、4.2 Kで測定した時間分解発光スペクトルを示す。吸収端は1.9 eV付近に存在し2.6 eV付近に肩状のピークが確認できる。吸収スペクトルを

2次微分して変曲点から求めたピークエネルギーは2.58 eVであった。カルコパイライト型のAgInS<sub>2</sub>のバルク結晶のバンド

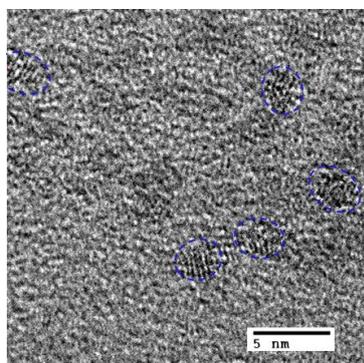


図1 AgInS<sub>2</sub>ナノ粒子の高分解能TEM像

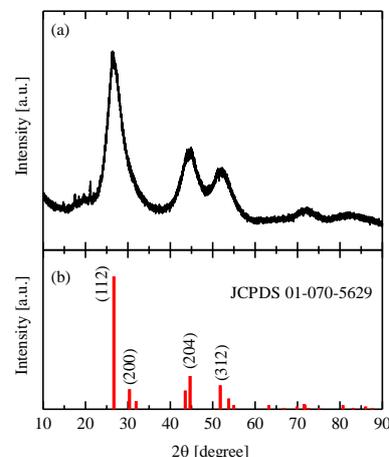


図2(a) AgInS<sub>2</sub>ナノ粒子のX線回折パターン (b) カルコパイライト型AgInS<sub>2</sub>のJCPDS回折データ

ギャップエネルギーは 1.87 eV であり、吸収ピークエネルギーはこれよりも 0.7 eV 程度高い。したがって、吸収ピークはナノ粒子に特有の量子化された価電子帯と伝導帯の最低準位間の遷移によるものと考えられる。発光スペクトルはガウス型のスペクトル形状であり、励起後時間の経過につれて低エネルギー側にシフトするとともにスペクトル幅が減少する。発光ピークは励起直後においても吸収ピークよりも約 0.9 eV 低いエネルギーにある。また、発光スペクトルは励起光の強度を増加させると高エネルギー側にシフトした。これらの特徴より、発光のメカニズムはナノ粒子中に形成されたドナー準位に捕獲された電子とアクセプター準位に捕獲された正孔の再結合に基づくドナー・アクセプター対発光であると考えられる[2]。発光過程を表す模式図を図 4 に示す。

発光に関与しているドナーとアクセプターの束縛エネルギーを求めるために、5 K から 310 K の範囲で発光強度の温度依存性を測定し、発光の温度消光の活性化エネルギーを求めた。また、発光スペクトルのスペクトル形状を配位座標モデルを用いて解析した[3]。その結果、ドナーとアクセプターの束縛エネルギーは、100 meV と 220 meV と見積もられた。バルクの  $\text{AgInS}_2$  では、空孔、格子間原子、置換などの内因性の欠陥がドナー、アクセプターとなることが知られている。本研究で観測された  $\text{AgInS}_2$  ナノ粒子中のドナーとアクセプターについても、同様の内因性の欠陥が起源と考えられる。ナノ粒子の場合、構成原子に占める表面原子の割合がバルクと比較して大きいいため、表面に形成される欠陥が光学特性に強く関与する[4]。  $\text{AgInS}_2$  ナノ粒子のドナー、アクセプターについても、ナノ粒子内部の欠陥ではなくナノ粒子の表面に存在する欠陥がその起源となっている可能性がある。この点を解明するには、表面処理により表面欠陥の種類と数を制御したナノ粒子を対象とした研究を実施することが有効と考えられる。

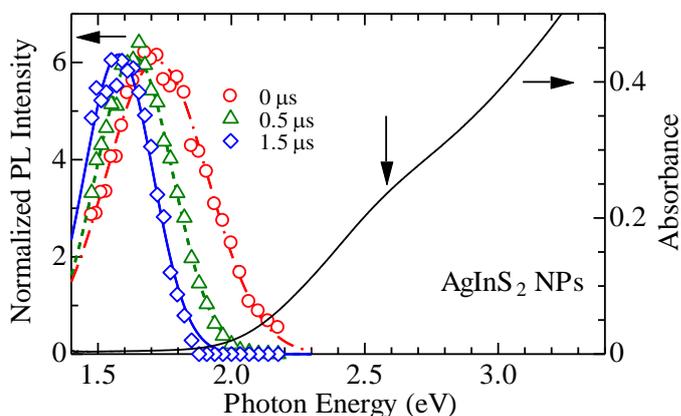


図3  $\text{AgInS}_2$  ナノ粒子の吸収スペクトルと時間分解発光スペクトル

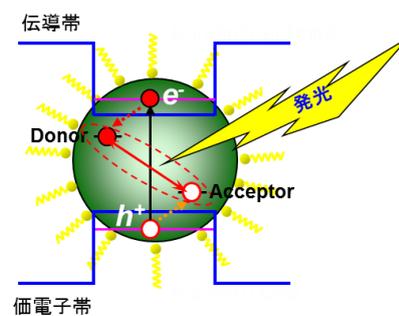


図4  $\text{AgInS}_2$  ナノ粒子の発光過程の模式図

参考文献

- [1] T. Ogawa, T. Kuzuya, Y. Hamanaka, and K. Sumiyama, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 2226.
- [2] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications, New York, 1971).
- [3] Y. Hamanaka, T. Ogawa, M. Tsuzuki, and T. Kuzuya, *J. Phys. Chem.* **C115** (2011) 1786.
- [4] D. F. Underwood, T. Kippeny, and S. J. Rosenthal, *J. Phys. Chem.* **B105** (2001) 436.

## アミド含有ルテニウム錯体の合成とニトリル配位挙動

名古屋工業大学大学院 未来材料創成工学専攻

小澤 智宏・和田 昂・猪股 智彦・舩橋 靖博・増田 秀樹

### 1. はじめに

天然では酵素ニトリルヒドラーゼがニトリルを効率よくアミドへと水和反応を触媒している。近年その結晶構造解析がなされ、活性中心構造が明らかになった。活性中心には六配位八面体型構造を有する非ヘム鉄あるいは非コリンコバルトが存在しており、周辺タンパク質から供与される配位原子は全く同一であった。すなわち、2組の脱プロトンした主鎖アミド窒素原子と3組のシステイン由来の硫黄原子である。この硫黄原子は異なる酸化状態であり、それぞれチオレート(S<sup>-</sup>)、スルフェネート(SO<sup>-</sup>)、スルフィネート(SO<sub>2</sub><sup>-</sup>)の状態であった。このような特殊な配位環境場にある金属酵素活性中心の例がなく、長い間活性中心構造と反応機構の関係について議論されてきており、現在では

Figure 1 に示す3つの反応機構が提唱されている。反応機構①と②では本質的に配位水分子が金属に配位することにより活性化し、外部のニトリル基質を直接的あるいは間接的に求核攻撃をする。一方③では基質であるニトリル分子が配位することで活性化し、外部塩基により活性化を受けた水分子の求核攻撃を受けている。以前からニトリルヒドラーゼと相互作用することが知られてきたニトリル類縁体のイソシアニドが

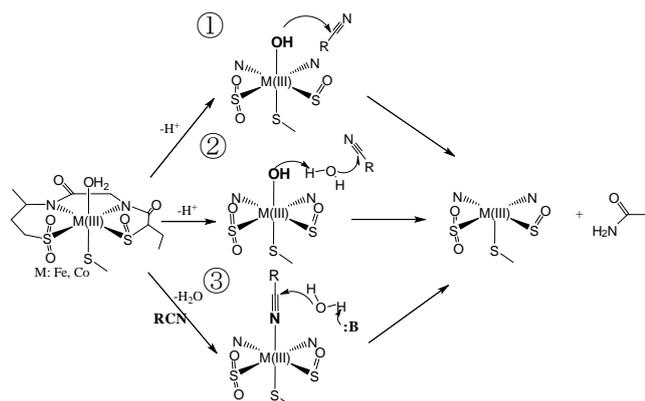


Fig. 1 提唱されている3つのニトリル水和反応機構

d、近年、鉄型ニトリルヒドラーゼの基質であることが見出され、その反応を単結晶 X 線結晶構造解析の時間分解が検討された。<sup>1)</sup>その結果、配位イソシアニドが外部から水分子の求核攻撃を受けていると考えられる結果が得られたことから、反応機構③が支持されている。また非常に興味深いことに外部の水分子に対してスルフェネート酸素原子が相互作用している挙動も観察され、反応機構③における外部塩基はスルフェネートであることも示唆された。こうした挙動はモデル化合物を用いた研究でも示唆されている。酵素に類似の構造した N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>あるいは N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>型配位環境を有するコバルト(III)錯体の反応性から、ニトリルが配位可能であること、ならびにスルフェネートが求核性を有することが報告され、<sup>2)</sup>上記反応機構③を支持する結果であった。

本研究では、ニトリルの水和触媒を構築するため、ニトリルヒドラーゼの活性中心構造に類似した N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 配位環境を提供できる配位子(L)を設計・構成した。上記モデル錯体を用いた研究では、配位 S 原子の酸化に伴い S 原子上の電子密度の低下がみられた。このことから配位子設計には、相対的に S 原子上の電子密度を減少させるため S のメチル化を行った。このことにより S から中心金属への静電相互作用が弱くなることで、中心金属の正味の正電荷が大きくなり(ルイス酸性度が増加す

る)ニトリル分子の配位を促進することが期待できる。また六配位八面体構造を安定化するため、大きな結晶場安定化エネルギーが得られるルテニウムを金属イオンとして選択した。

## 2. 実験

ルテニウム錯体は Ar 雰囲気中で Ru<sup>II</sup> イオンを原料として合成された。錯体の生成は元素分析により確認した。中心金属イオンの酸化数を決定するために、ESI-TOF MS 測定を行った。また溶液中の錯体構造ならびにニトリルの配位挙動については、紫外可視吸収スペクトル、IR スペクトル、ESI-TOF MS スペクトルを用いて推定した。

## 3. 結果と考察

合成されたルテニウム錯体の元素分析結果から、ルテニウムイオンのほかにジメチルスルホキシド、水、塩化メチレンそれぞれ 1 分子ずつ含まれていることが分かった。配位子 L は 2-でルテニウムに配位することがすでに分かっているため、ルテニウムの酸化数は +2 であると考えられる。この試料を Ar 雰囲気中でメタノールに溶解し、ESI-TOF MS 測定を行った。本測定は、ナノ支援において利用した装置で行われており、非常にマイルドなイオン化法を用いるため溶液中における化合物の構造をできるだけ破壊することなく検出できる。このことから本錯体の金属イオンの酸化数ならびに構造に関する情報を得ることができた。ポジティブモードの ESI-TOF MS の結果を Figure 2 に示す。非常に複雑な同位体パターンを示しており、ルテニウムイオンを含んでいることが容易に確認できる。[Ru + L + Na]<sup>+</sup> (m/z : 488.7) に相当するシミュレーションパターンと測定結果が一致したことから、ルテニウムの酸化数は +2 であると決定でき、元素分析結果と一致した。

IR スペクトル測定では、配位子由来のアミドNH伸縮振動(3303 cm<sup>-1</sup>)と変角振動(1558 cm<sup>-1</sup>)のピークが錯形成に伴って焼失し、アミド C=O 伸縮振動が 1638 cm<sup>-1</sup>(配位子)から 1558 cm<sup>-1</sup>(錯体)へとシフトしたことから、アミドプロトンが外れ錯形成したことが分かった。またジメチルスルホキシド由来の S=O 伸縮振動が 1000 cm<sup>-1</sup> 付近に観測され、ルテニウム原料やフリーの場合の振動数値と異なっていたことから、ジメチルスルホキシド分子はルテニウムイオンと相互作用していると考えられる。発表ではニトリル配位挙動についても検討したので報告する。

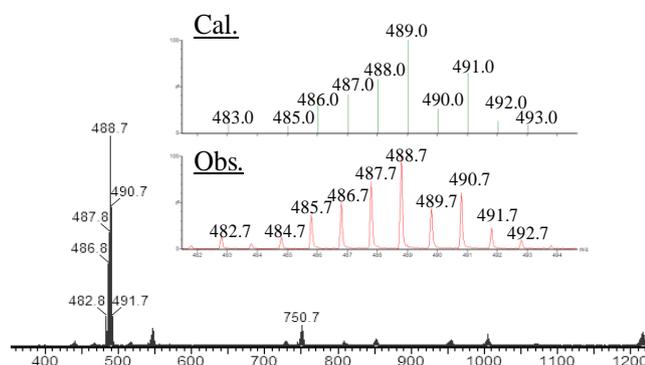


Fig. 2 ルテニウム-L錯体の ESI-TOF MS の測定結果と計算値([Ru + L + Na]<sup>+</sup>)との比較.

## 4. 参考文献

- [1] K. Hashimoto, H. Suzuki, K. Taniguchi, M. Yohda, and M. Odaka *J. Biol. Chem.* **283** (2008) 36617.  
 [2] T. Yano, T. Ozawa, and H. Masuda *Chem. Lett.* **7** (2008) 672.

## 芳香族チオラト配位子を含む銀-コバルト多核錯体の合成と機能評価

高知大学 総合科学系 複合領域科学部門 米村 俊昭

### 1. はじめに

これまで我々の研究室では、チオカルボキシレートやアミノチオレートのようなチオレート配位子を用いて様々なモノチオラトコバルト(III)錯体を合成し、立体化学的な特徴やスペクトル特性および特異な性質を明らかにしてきた。近年では、三級窒素原子をもつ三脚型四座配位子のトリス(2-アミノエチル)アミン(tren)を用いたモノチオラトコバルト(III)錯体の立体特異的な反応に着目して研究を行っている。また、チオラト錯体の反応性を利用して、合成したコバルト(III)錯体と硝酸銀を反応することで、単核錯体中の硫黄原子が銀イオンと架橋した $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}$ 型含硫黄ヘテロ三核錯体についても調べている。これらの結果をもとに、複数の金属イオンを組み合わせることで、環境に優しい長寿命な抗菌-抗かびハイブリッド材料としての有効性についての検討も行っている。

昨年度の本報告会においては、メルカプト酢酸およびチオ乳酸のような脂肪族チオレート配位子を用いた $\text{N}_4\text{O}_1\text{S}_1$ 骨格を有する単核コバルト(III)錯体の合成と異性体分離、および得られたモノチオラトコバルト(III)錯体と硝酸銀との反応により、ヘテロ三核錯体や十二核錯体が形成されることを報告した。今回は、芳香族モノチオラト配位子(L = pymt : 2-pyrimidinethilate, dapymt : 4,6-diamono-2-mercaptopyrimidine, dmpymt : 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine)を用いて、単核コバルト(III)錯体を合成し、生成した単核錯体と銀イオンを2:1や1:1で反応させた。コバルトと銀イオンを含むヘテロ多核錯体の構造やスペクトル特性について明らかにするとともに、集積化に及ぼすチオラト配位子の影響について比較、検討した。

### 2. Co(III)単核錯体, Co(III)-Ag(I)錯体の合成と構造帰属

今回は、アミン配位子として、trenとエチレンジアミン(en)を用いてコバルト(III)単核錯体を合成した。芳香族チオレート配位子と $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ または $[\text{CoCl}_2(\text{tren})]\text{Cl}$ を1:1で反応することにより、 $[\text{Co}(\text{L})(\text{en})_2]^{2+}$ または $[\text{Co}(\text{L})(\text{tren})]^{2+}$ を合成した。en錯体については、既報のデータをもとに帰属を行った。tren錯体には、図1に示すような異性体を考えることができるが、単結晶X線構造解析の結果、 $[\text{Co}(\text{pymt})(\text{tren})]^{2+}$ は、p-異性体であることを確認した(図2)。dapymt,

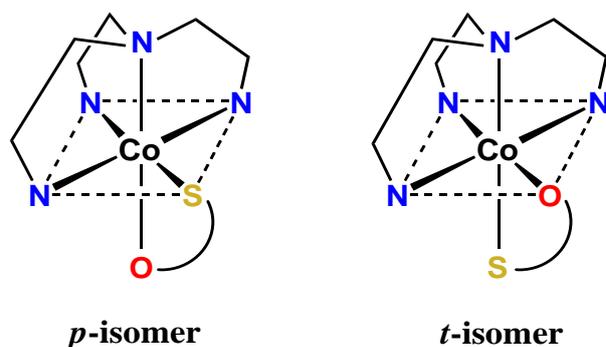


図1. コバルト(III)単核錯体の可能な異性体

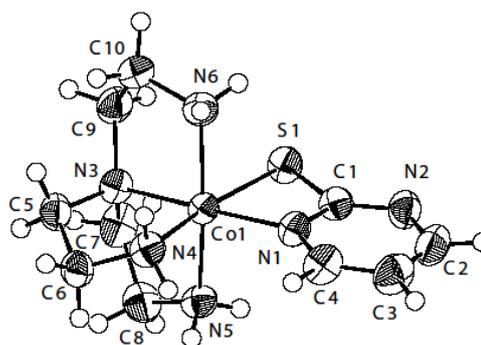


図2. p-[Co(pymt)(tren)]<sup>2+</sup>の構造

# 【P18】

dmpymt錯体は、UV-Vis吸収および $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルデータから、いずれもp-異性体が選択的に生成していると考えた。

得られた錯体を硝酸銀と反応させたが、いずれの錯体もUV-Vis吸収および $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにはほとんど変化は見られなかった。しかしながら、IR吸収スペクトルでは、N-H変角振動による吸収( $1639 \rightarrow 1629\text{cm}^{-1}$ )などに顕著な低波数シフトが見られ、ICP測定の結果より、生成物は $[\text{Co}(\text{L})(\text{en})_2]^{2+}$ または $[\text{Co}(\text{L})(\text{tren})]^{2+}$ と $\text{Ag}^+$ が1:1で構成されていると考えられた。dapymt錯体について、単結晶X線構造解析を行ったところ、dapymt配位子のチオラト硫黄原子とピリミジン窒素原子で銀イオンと架橋した四核錯体 $[\{\text{AgCo}(\text{dapymt})(\text{en})_2\}_2]^{6+}$ が形成されたことが確認できた(図3)。この構造は、脂肪族チオラト錯体で行った同様な反応において形成された三核錯体とは明らかに異なっていた。この錯体のAg-Ag間距離は、 $3.077\text{Å}$ ほどであり、銀イオン間に弱い相互作用があると考えられた。Ag-S、Co-S結合距離は、それぞれ $2.440$ 、 $2.297\text{Å}$ と、これまでに脂肪族チオラト三核錯体で見られたものと同程度であった。数回の再結晶過程において、得られた粉体をSEMで観察したところ、粒径は $1 \times 10\mu\text{m}$ 程度で揃っており、コンタミネーションは見られなかった。

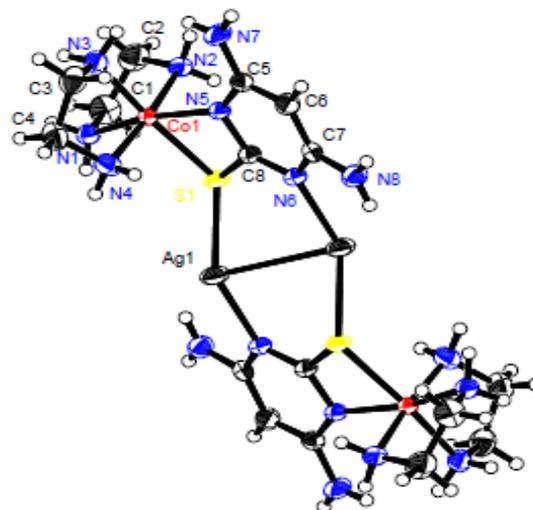


図3.  $[\{\text{AgCo}(\text{dapymt})(\text{en})_2\}_2]^{6+}$  の構造

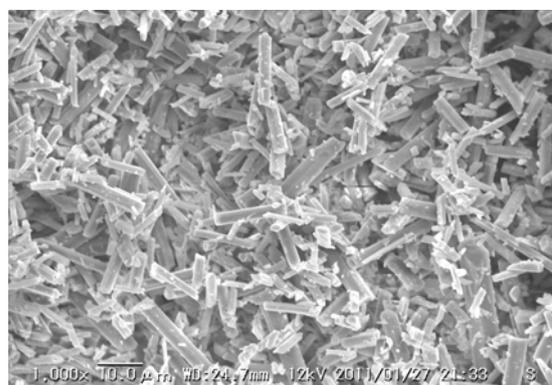


図4.  $[\{\text{AgCo}(\text{dapymt})(\text{en})_2\}_2]^{6+}$  のSEM画像

### 3. Co(III)–Ag(I)錯体の溶液中での挙動

コバルト単核錯体は水によく溶けるのに対して、コバルト–銀錯体は、水にはあまり溶けず、DMSOによく溶けるとい違いが見られた。マススペクトルの測定からは、該当の化学種を検出することができなかった。これらのことに、先のUV-Vis吸収、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルの挙動などを考慮すると、 $[\{\text{AgCo}(\text{L})(\text{en})_2\}_2]^{6+}$ 錯体は、水溶液中において四核構造を安定に保持することはできず、Ag-S、Ag-N結合が非常に弱くなっていることが示唆された。

### 4. まとめ

今回は、芳香族チオラト配位子を用いることによって、これまで、脂肪族チオラト配位子において見られた三核あるいは十二核錯体とは異なった構造を有する四核錯体を合成することができた。この四核錯体は、溶液中では三核錯体のように銀イオンまわりの構造が安定に保持されることはないものの、再度結晶化させることにより、もとの構造に戻ることから、材料としての利用には問題がないことがわかった。

## カーボンナノファイバー探針のヤング率測定

名古屋工業大学 因幡和久、座田孝児、林靖彦、種村眞幸  
オリンパス(株) 北澤正志、太田亮

### 1. はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM) の発明以来 [1]、走査プローブ顕微鏡 (SPM) は、半導体材料、表面科学、生体観察等のナノテク、バイオ分野で必須の観察手法である。高分解能の像を得るには、先端が鋭いプローブ (探針) が必要であり、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー (CNF) に代表される「1次元ナノカーボン」は先端径の細さ、アスペクト比の高さ、化学的不活性、機械的強度故に、SPMプローブの理想形として注目されている。CNTのSTM探針先端への成長はDai等によって初めて試みられ [2]、以来、先端にCNTあるいはCNFを有する探針の作成法が種々提案されてきた。例えば、CVD法あるいは電子線堆積法によるSPM探針先端への直接成長、あるいは、成長したCNTのSPM探針上への手作業による接着である。しかしながら、CVD法は、探針先端への単一CNT、CNFの選択成長性に難を有し、他方、後2者は個々の探針毎の単体処理であるため、一括大量生産が不可能である。このため、ナノカーボン探針の実用化が十分に達成されているとは言い難い。

我々は、イオン誘起 CNF を市販 SPM 探針に適用する方法を検討している。このイオン誘起 CNF 探針は、市販 SPM 探針に室温でイオン照射を行うだけの極めて簡便なプロセスで作製可能であり、大口径イオン源を用いることで、それら CNF 探針の一括大量生産 (バッチ処理) も可能であることから、イオン誘起 CNF は、実用 CNF 探針として極めて有望である [3]。これまで、CNF 探針の電気的特性、および機械的特性に関して、市販の各種 AFM 装置を用いて、それらの基礎データの蓄積をおこなってきた [4]。これら市販 AFM 装置を用いた特性評価は、実際の測定手順に従って行われるため実用的ではあるが、座屈のモードの解析、ヤング率の算出などの精密な機械特性の評価は困難である。そこで本研究では、ピエゾ駆動の精密試料微動機構が組み込まれた「特型走査電子顕微鏡装置 (本支援装置)」を用い、個々の CNF 探針の定量的な機械特性評価を行った。

### 2. 実験および実験結果

市販 Si カンチレバー (Olympus OMCL-AC160TS; バネ定数  $k = 42 \text{ N/m}$ ) 先端にイオン照射法を用いて作製した CNF 探針を、市販  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄型カンチレバー (Olympus OMCL-TR400PB; バネ定数  $k = 0.02 \text{ N/m}$ ) に SEM マニピュレータを用いて接触させ、徐々に強く押し付けながら CNF の変形の様子、薄型カンチレバーの変位をリアルタイムで SEM 観察する方式で CNF 探針の座屈荷重の測定を行った [5]。その際 CNF 探針の変形の様子から座屈モードを決定し、その時の座屈荷重から、オイラーの座屈に関する公式を用いてヤング率を見積もった。CNF 探針の作製には、本支援装置「中規模カーボンナノファイバー室温合成装置」を用いた。

図1に CNF 探針押し付け実験の SEM 像を示す。CNF はほぼ直線的な形状である。SEM 観察を容易に行うため、本測定では太めの CNF 探針を用いている。荷重測定用の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄型カンチレバーに CNF 探針をコンタクトさせ (Fig. 1a)、徐々に押し込んでいくと、やがて座屈を生じる (Fig.

1b)。そのときの SEM 画像から、座屈のモードは一端固定他端自由型であることがわかる。薄型カンチレバーのバネ定数( $k = 0.02 \text{ N/m}$ )とその変位から求めた座屈荷重、及び CNF 探針のサイズから、本 CNF 探針のヤング率は約  $40 \text{ GPa}$  と決定された。また押し付け実験前後で CNF 探針の塑性変形は認められず(Fig. 2)、CNF 探針は弾力のある機械特性を有することが明らかになった。

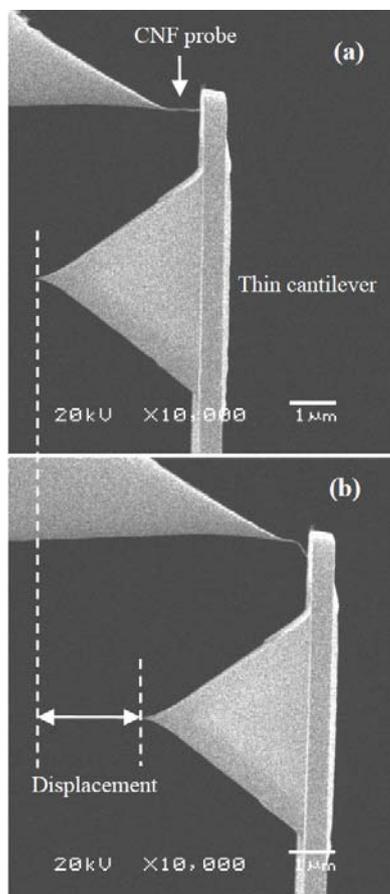


Fig. 1. Geometrical configuration (SEM images) of a CNF probe and a thin cantilever ((a) contacting, and (b) CNF buckling).

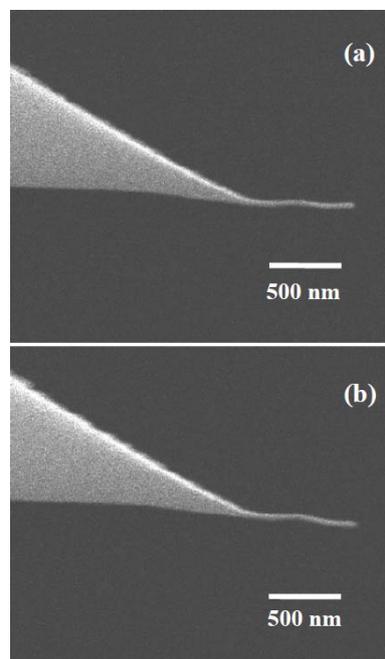


Fig. 2. SEM images of a CNF probe (a) before and (b) after the Young's modulus measurement.

### 3. まとめ

ピエゾ駆動の精密試料微動機構が組み込まれた特型走査電子顕微鏡装置を用いて、CNF 探針の定量的な機械特性評価を行った結果、CNF 探針のヤング率は約  $40 \text{ GPa}$  であり、また、機械的に弾力に富んだ特性であることが明らかになった。今後は、金属含有 CNF 探針の機械特性評価も行う予定である。

### 参考文献

- [1] G. Binnig and H. Rohrer, *Helv.Phys.Acta.* **55** (1982) 726.
- [2] H. Dai *et al.*, *Nature.* **384** (1996)147.
- [3] M. Kitazawa *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **B27** (2009) 975.
- [4] M. Kitazawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.***46** (2007) 6324 ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 5607.
- [5] S. Akita, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 3724.

## KMgF<sub>3</sub> 薄膜を用いた電界放出型真空紫外発光素子

○家田 未来<sup>1</sup>, 石丸 龍也<sup>1</sup>, ザムリ ユソブ<sup>1</sup>, 市川 洋<sup>1</sup>, 種村 眞幸<sup>1</sup>, 小野 晋吾<sup>1</sup>,  
 河口 範明<sup>2</sup>, 長見 知史<sup>2</sup>, 石津 澄人<sup>2</sup>, 福田 健太郎<sup>2</sup>, 須山 敏尚<sup>2</sup>, 横田 有為<sup>3</sup>,  
 柳田 健之<sup>3</sup>, 吉川 彰<sup>3</sup>  
 名工大<sup>1</sup>, (株)トクヤマ<sup>2</sup>, 東北大<sup>3</sup>

### 1. はじめに

紫外光源の応用範囲は、計測、環境、医療など多岐にわたっており、現在、深紫外領域や真空紫外領域などの短波長領域で動作する紫外光源の開発が進められている[1,2]. 特に真空紫外領域において、広く用いられている光源には重水素ランプなどがある。しかし、ガス交換が必要であることや安定性の面で改善すべき点が残っている。これを克服するため固体蛍光体を用いた光源の開発を行う必要がある。その蛍光体としては窒化物や酸化物の研究が進められているが、真空紫外領域の発光を得ることは難しい。そこで、我々はより短波長領域で動作する発光素子実現のため、フッ化物を蛍光体とする発光素子を開発を行っている。フッ化物の利点としては比較的大きなバンドギャップを有する材料が数多く存在していることである。また、冷陰極として電界放出型を用いることで熱放射伴わない素子を作製することができる[3].

本研究では真空紫外蛍光体である KMgF<sub>3</sub> をパルスレーザー堆積法(PLD)によって薄膜化し、カーボンナノファイバー(CNF)を電子源とする電界放出型発光素子を作製し、その評価を行った。

### 2. 実験

図1に作製した真空紫外発光素子の断面図を示しており、発光は引き出し電圧により電子源から放出された電子が、加速電圧で KMgF<sub>3</sub> 薄膜に向けて加速され、これに衝突し励起することで起こる。真空紫外光は MgF<sub>2</sub> 基板を透過して取り出される。

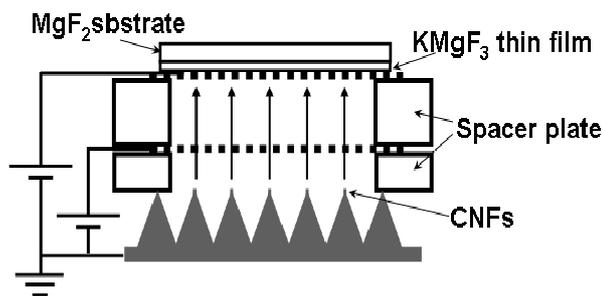


図1. 電界放出型真空紫外発光素子

PLD のターゲットには KF:MgF<sub>2</sub>=1:1 で混合した粉末を坩堝内で溶融、凝固させたものを用い、Nd:YAG レーザーの第3高調波を照射することで、MgF<sub>2</sub>単結晶基板上に成膜を行った。CNFはグラファイト基板にAr<sup>+</sup>イオンビームを照射する手法を用いており、室温で簡易に作製可能である[4].

3. 結果と考察

図2は薄膜の電子顕微鏡写真であり膜厚が300nm程度あることが確認できた。図3は作製した素子からの発光スペクトルであり、140~210nmでの発光を確認した。240nmより長波長側に見られるスペクトルは、基板に用いたMgF<sub>2</sub>からの発光であると考えられる。

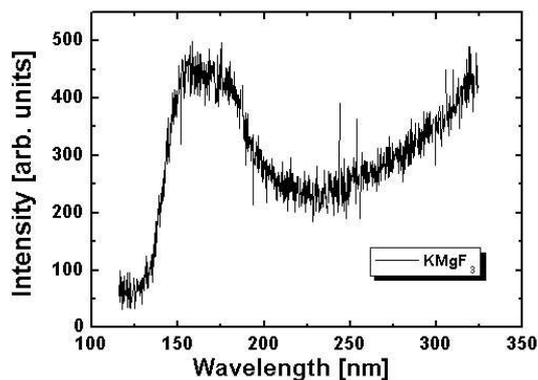
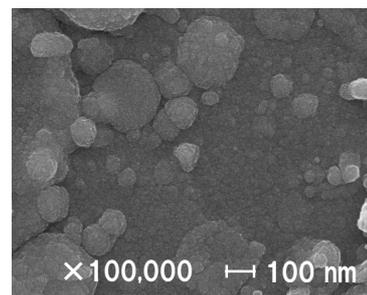
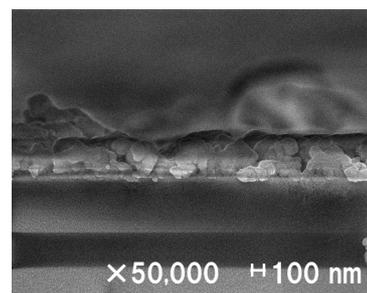


図3. KMgF<sub>3</sub>薄膜を蛍光体とした発光素子からの発光スペクトル



(a) 表面



(b) 断面

図2. KMgF<sub>3</sub>薄膜の電子顕微鏡写真

4. まとめ

KMgF<sub>3</sub>薄膜を蛍光体とすることで真空紫外発光素子の実証に成功した。また、この素子は従来の真空紫外光源である重水素ランプのように熱放射を起こさないため、非接触、非加熱での化学結合の切断、表面洗浄・改質を行うことができ、これらへの応用が期待できる。

参考文献

1. S.ono,R.ElOuenzerfi,A.Quema,H.Murakami,N.Sarukura,T.Nishimatsu1,N.Terakubo1,H.Mizuseki1,Y.Kawazoe1,A.Yoshikawa and T.Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, pp. 7285-7290, 2005.
2. K.Watanabe,T.Taniguchi,T.Niiyama,K.Miya,andM.Taniguchi,NaturePhoton. **3**,pp.591-594, 2009.
3. Y.Saito,S.Umemura,K.Hamaguchi,Jpn.J.Appl.Phys. **37**,pp.L346,1998.
4. M.Tanemura,J.Tanaka,K.Itoh,Y.Fujimoto,Y.Agawa,L.Miao,andS.Tanemura,Appl.Phys.Lett. **86**,pp.113107,2005.

## メスバウアー分光による $\text{Fe}_2\text{VSi}$ 薄膜の局所磁性観察

名古屋大学 深谷直人、植田研二、浅野秀文  
 名古屋工業大学 壬生 攻

### 1. はじめに

ホイスラー合金は化学式  $\text{X}_2\text{YZ}$  で表され、元素の組み合わせで様々な磁氣的、電氣的特性を示すことから基礎物理、応用の両面から多くの興味を引いてきた。このように同じ材料系で多様な特性を示す特徴があるが、ホイスラー合金の構造や磁性は非常に複雑な挙動を示すものが多くあり、その起源は十分に理解されていない。ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  はネール温度 ( $T_N$ ) 123 K の反強磁性体として知られており、反強磁性転移とともに電気抵抗率が大きく減少し、また同時に結晶構造が立方晶から正方晶へ構造変態することが報告されている。 $\text{Fe}_2\text{VSi}$  ではホイスラー合金の中でも結晶構造と磁性が特に密接に関係しており、そのメカニズムの解明のためこれまで多くの研究が行われてきた。

本研究では  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  の結晶構造と磁性の関係に注目し、エピタキシャル薄膜において精密な格子歪の制御を行い、 $\text{Fe}_2\text{VSi}$  の磁性との相関について詳しく調べた。また  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  薄膜の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光からその詳細な磁気・電子構造について議論した。結晶構造の制御を行うために  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  との格子ミスマッチが +0.7 % と非常に小さい  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板、また +4.7 % と比較的大きい  $\text{MgO}$  基板を用いて  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  をマグネトロンスパッタリング法により作製した。結晶構造は 4 軸 X 線回折法 (XRD)、電気抵抗測定は直流 4 端子法、局所磁気測定は転換電子メスバウアー分光法 (CEMS) により評価した。

### 2. 各基板上 $\text{Fe}_2\text{VSi}$ の結晶構造とネール温度

図1に各基板上で格子歪を制御した  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  の室温における基板面直方向の格子定数  $c$ 、面内方向の格子定数  $a$  を示す。格子歪は  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  膜厚 (5~100 nm) により歪緩和の程度を変化させることにより制御を行った。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上では面内の格子定数  $a$  が基板の格子定数の  $1/\sqrt{2}$  倍に非常に近い値となっており、体積が一定となるように  $c$  がバルク値より小さくなっている。これは基板の格子定数を反映して  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  が正方晶に歪んで成長していることを示している。一方  $\text{MgO}$  基板上では基板の格子定数はあまり反映されず  $a, c$  共にバルク値に近い値になっている。これは  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  との格子ミスマッチが 5% 程度と大きいいため基板界面付近で急激な歪緩和が起こっていることを示唆している。

図2に各基板上に作製した  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  のネール温度の格子歪 ( $c/a$ ) 依存性を示す。 $\text{Fe}_2\text{VSi}$  では反強磁性転移と共に電気抵抗率が大きく減少することが知られているため、ネール温度は電気抵抗率の温度依存性から求めている。 $c/a$  が小さく、大きく歪んだ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上ではネール温度が最大 193 K とバルク値から大きく上昇した。一方、歪が少なく立方晶に近い  $\text{MgO}$  基板上では僅かに  $T_N$  の上昇が見られるが、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上に比べバルク値に近い値であった。

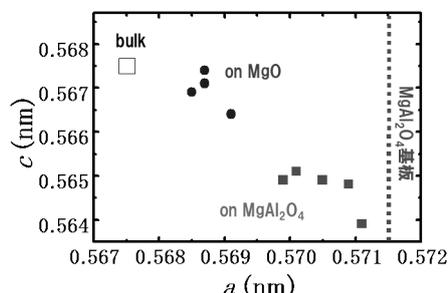


図1.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$  基板上に作製した  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  (5~100 nm) の格子定数  $a, c$

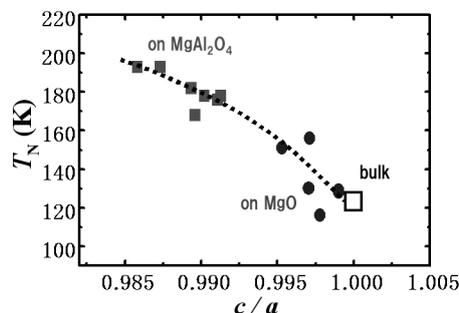


図2.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$  基板上に作製した  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  のネール温度  $T_N$  と  $c/a$

### 3. $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光による $\text{Fe}_2\text{VSi}$ の局所磁性

これまでの報告から  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  では 123 K で主に Fe 原子が反平行にスピン配列する反強磁性体と考えられているため、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光からその局所的な磁気状態を観測することが可能である。図3に(a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、(b) $\text{MgO}$  基板上に作製した結晶構造の異なる  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  のメスバウアー分光測定の結果を示す。測定試料の  $c/a$  は  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}$  基板上でそれぞれ 0.988、0.997、電気抵抗率の温度変化から求めた  $T_N$  は 178 K、136 K、 $\text{Fe}_2\text{VSi}$  膜厚 100 nm、また測定温度は 80 K ~ 300 K とした。300 K

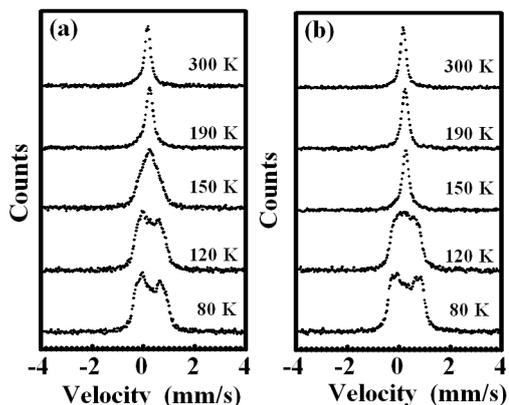


図3. (a) $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、(b) $\text{MgO}$ 基板上に作製した  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  のメスバウアー分光の温度依存性

でのスペクトルはどちらの基板上でも常磁性を示す一つのピークのみが観測された。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上では 190 K では 300 K と同じシングルピークのみであったが、150 K においてスペクトルのブロードニングが見られた。これは 150 ~ 190 K で磁気転移が起こっており、磁気分裂ピークが現れていることを示している。一方  $\text{MgO}$  基板上では温度を下げていくと 120 K でスペクトルのブロードニングが見られ、120 ~ 150 K で磁気転移が起こっていることを示している。これらのメスバウアー分光の温度依存から、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上の  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  では磁気転移温度が大きく上昇していることが実証された。

80 K でのスペクトルから求めた内部磁場の大きさ  $B_{\text{hf}}$  は  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}$  基板上でそれぞれ約 3.1 T、3.5 T と若干異なり、立方晶に近い  $\text{MgO}$  基板上において報告されているバルク値 ( $B_{\text{hf}} = 3.4$  T) に近い値となった。またスペクトルの形状も  $\text{MgO}$  基板上ではバルクと同様対称的であるのに比べ、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上では非対称的になっている。80 K でのスペクトルが異なる理由として、結晶構造の変化に起因する Fe 原子の局所環境の変化、または antisite-disorder による正規サイトにない Fe 原子の影響が考えられる。前者は結晶が非対称になることにより電場勾配が生じ、四重極分裂が起こっている可能性が考えられる。また膜厚の厚い領域で徐々に歪緩和が起こっており、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板直上から薄膜最表面まで連続的に歪量の異なる膜ができていくことにより、スペクトルが非対称的になっている可能性もある。後者は antisite-disorder によって局所環境の全く異なる Fe 原子のスペクトルが含まれている場合である。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}$  基板上で B2 規則度はそれぞれ 0.91、0.93 とわずかに  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上のほうが小さいため、スペクトルがより非対称になったと考えられる。しかし、Fe 原子の antisite-disorder が起こった場合と非常に近い状態と仮定できる  $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1-x}\text{Si}$  系ではスペクトルの非対称性はあまり見られないため、antisite-disorder だけではスペクトルの違いは十分に説明することができない。よって、前者の結晶構造によるスペクトルの変化について今後さらに考察する必要がある。

### 4. まとめ

反強磁性ホイスラー合金  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  の結晶構造と磁性の相関について詳しく調べた。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板、 $\text{MgO}$  基板を用いた  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  エピタキシャル薄膜において室温で結晶構造の制御 ( $c/a: 0.986 \sim 0.998$ ) が可能であった。電気抵抗率の温度依存性から求めた  $T_N$  は大きく歪んだ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上で最大 193 K と、バルク値の 123 K から大幅な上昇が観測された。メスバウアー分光の温度依存性からも  $T_N$  の大幅な上昇が裏付けられた。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上の 80 K で得られた非対称的なメスバウアー分光は結晶構造、antisite-disorder の観点から考察した。

# メスバウアー分光ナノ磁性支援の現状と平成 22 年度活動報告

名古屋工業大学 壬生 攻

## 1. はじめに

当グループでは、メスバウアー分光測定を通じたナノテク材料研究の支援、およびコンベンショナルな磁化測定、磁気抵抗効果測定、マイクロ磁気カー効果測定、磁性薄膜作製などを通じたナノ磁性研究の支援を行っている。とりわけ、原子核によるガンマ線の共鳴吸収スペクトルから原子核を取り巻く局所的な電子状態を探ることができるメスバウアー分光測定は、グループの支援活動の中核を担っており、ナノテクノロジーネットワークプロジェクト開始以来順調に支援件数を伸ばしている。本発表では、メスバウアー分光測定支援の現状と、平成 22 年度に実施した具体的支援内容について報告する。

## 2. メスバウアー分光測定支援の現状

図 1 に、年度別のメスバウアー分光測定支援実績の推移を示す。平成 22 年度の支援実績は、2 月 15 日現在で、支援のためのメスバウアー分光装置使用のべ日数 172 日、支援依頼グループ数 9 グループとなっている。測定依頼件数の増加に対応して常時複数の測定依頼を受ける体制を整えるため、これまでに休止中であった測定システム 2 ユニットのグレードアップを順次行ない、現在、グループ内研究専用の 2 ユニットの含めて合計 4 ユニットの測定システムが稼働中である。また、厚い基板上に作製された各種ナノ試料の低温における測定ニーズに応えるための低温動作散乱法メスバウアー分光システム(内部転換電子メスバウアー分光システム)(図 2)の立ち上げもほぼ完了し、支援への利用を開始している。現在、新規  $^{119m}\text{Sn}$  密封放射線源の国内への供給ルートがストップしており、 $^{119}\text{Sn}$  核に対する測定はやや効率が低下しつつあるが、これも H23 年度後半には解消される見通しである。一方、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定用の  $^{57}\text{Co}$  線源に関しては、安定供給が確保されており、常時 S/N 比の高いデータを提供できる態勢が維持されている。

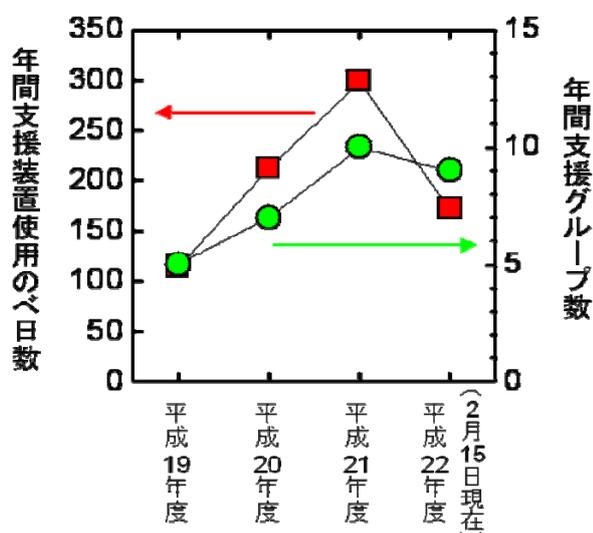


図 1 メスバウアー分光支援の年度別支援実績の推移。

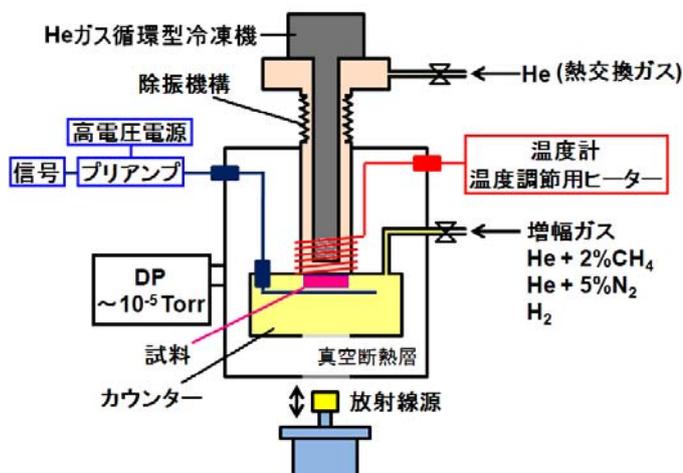


図 2 低温動作内部転換電子メスバウアー分光システムの概略図。

### 3. 平成 22 年度支援内容

平成 22 年度に行なった支援の具体的テーマ(測定中および近日中測定開始予定のものを含む)は以下の通りである. このうち, 3 テーマは新規ユーザーからの支援依頼である. なお, この他に, 成果非公開事業(自主事業)の 2 件の支援を行なっている.

- (1)  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  薄膜における反強磁性磁気秩序の検証 (名古屋大学)
 

単結晶基板上に作製された  $\text{Fe}_2\text{VSi}$  ホイスラー合金薄膜の反強磁性磁気転移温度が基板との格子ミスマッチに起因する格子歪に依存して変化することを,  $^{57}\text{Fe}$  内部転換電子メスバウアー分光法を用いて検証した.
- (2)  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CoSi}$ , および  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  薄膜における Fe の局所環境の同定 (九州大学)
 

スピントロニクス素子への応用を目指して低温エピタキシー法を用いて半導体上に作製された強磁性  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{CoSi}$ , および  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  薄膜における Fe サイトの磁氣的・結晶学的環境を,  $^{57}\text{Fe}$  内部転換電子メスバウアー分光法を用いて調べた.
- (3)  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  薄膜における磁気秩序の検証 (名古屋工業大学)
 

強誘電反強磁性薄膜であることが期待される  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  薄膜における磁気秩序の検証を,  $^{57}\text{Fe}$  内部転換電子メスバウアー分光法を用いて行った.
- (4)  $\text{SnO}_2$  薄膜の局所磁性の検出 (名古屋工業大学)
 

磁化測定の結果から室温強磁性体であるとの期待がもたれる  $\text{SnO}_2$  スパッタ薄膜の局所磁性(内部磁場)を,  $^{119}\text{Sn}$  内部転換電子メスバウアー分光法を用いて調べた.
- (5) Ag-Fe 合金の相同定 (岡山大学)
 

メカニカルアロイング法で作製された Ag-Fe 合金における Fe の局所環境に関する情報蒐集および相同定を,  $^{57}\text{Fe}$  透過メスバウアー分光法を用いて試みた.
- (6) イットリウム鉄ガーネット系微粒子の磁氣的状態の解明 (岐阜大学)
 

組成や作製条件が異なるイットリウム鉄ガーネット系微粒子の磁氣的状態を,  $^{57}\text{Fe}$  透過メスバウアー分光法を用いて調べつつある [測定中].
- (7)  $\text{BiFeO}_3$  系薄膜における磁気秩序の検証 (大阪大学)
 

強誘電反強磁性薄膜であることが期待される  $\text{BiFeO}_3$  系薄膜における磁気秩序の検証を,  $^{57}\text{Fe}$  内部転換電子メスバウアー分光法を用いて行う [測定予定].

### 4. まとめ

ナノテクノロジーネットワークプロジェクト開始から 4 年目を迎え, メスバウアー分光測定の利用件数は引き続き順調に伸びている. 常時複数の支援依頼に対応できる体制や, 低温動作散乱法メスバウアー測定システムも整い, 今後ますます多様な支援依頼が寄せられるものと期待される.

## コロイダルナノ粒子薄膜と計測

### (Preparation and Measurements on Colloidal Nanoparticle Thin Films)

神谷格 <sup>a</sup>, 田中一郎 <sup>b</sup>, Wei Lü <sup>a</sup>, 山田郁彦 <sup>a</sup>, 小島信晃 <sup>a</sup>, 大森雅登 <sup>a</sup>, 榊裕之 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>豊田工大, <sup>b</sup>和歌山大学

#### 1. はじめに

当グループではコロイドナノ粒子（コロイド量子ドット）の合成・素子化とその応用を目指し、研究・支援を行っている。そして、コロイドナノ粒子の応用形態の1つには薄膜が挙げられるが、良く制御された薄膜作製技術はまだ確立されておらず、また構造による特性の違いも模索段階であり、当方ではこうした粒子の合成、薄膜の作製、その微視的な構造計測や、光・電子伝導、の評価、等を行っている。ここでは、CdSe、PbS 粒子を用いて行った薄膜作製と、それらに対し行っている原子間力顕微鏡（AFM）観察、光吸収、発光・蛍光（PL）等の物性計測に関して幾つかの例を紹介する。

#### 2. コロイド量子ドットの発光素子およびセンサ応用に関する研究

半導体コロイド量子ドットをレーザや光増幅器などの発光素子への応用と、電界や温度検出のセンサ素子への応用を目的として各種光学特性の検証を行っている。レーザ用途では、その性能低下の要因となっている非発光オージェ再結合を抑制するために、様々な形状、材料のコロイド量子ドットに対して時間分解蛍光測定などを行い、その非発光メカニズムの解明を進めている。これまで、励起子間相互作用の小さいと予想される比較的粒径の大きなコアシェル型 CdSe/ZnS を用いることで、非発光再結合の低減を示唆する結果が得られており、さらなる検証を進めている。また、センサ応用においては特に電界に対する応答（シュタルク効果）を調べるために、電極間に量子ドットを数層積層させた試料を作製し、その蛍光特性の電圧依存性を測定した。下図に電圧に対する蛍光ピークのシフト量をプロットした結果を示す。シュタルク効果の理論通り、おおよそ電界の2乗に比例した変化となっており、最大で 30meV のシフトが見られた。今後さらに様々な形状、材料のコロイド量子ドットに関して測定を行い、センサ応用への可能性を探索していく。

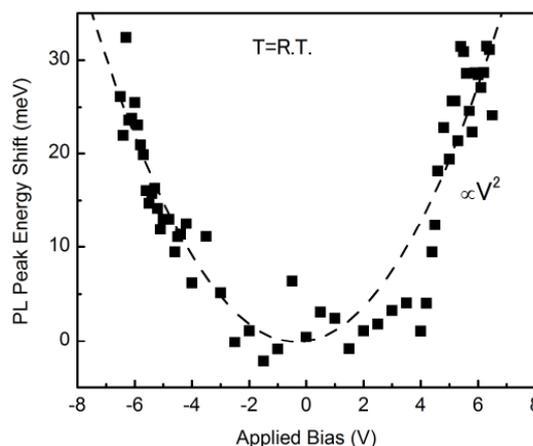


図1. CdSe/ZnS 量子ドットの蛍光ピーク（ピーク波長 625nm）のシュタルクシフト

#### 3. CdSe 薄膜の周波数変調型AFM観察

2. で述べた様なコロイド量子ドットの応用を考える上で、薄膜の形成機構の理解とその制御が不可欠である。単一量子ドット素子の応用は勿論であるが、アンサンブルで用いる場合でも、これら

## [P23]

の粒子の配列・間隔や、配位子・マトリクスとして存在する有機分子によりその物性が大きく異なってくる。1つの大きな課題としては、如何に密に粒子を充填した単粒子層薄膜を作るかという事が挙げられる。コロイド粒子を凝集を起こす事無く敷き詰める方法として、水平付着法の利用も示されてきたが<sup>1)</sup>、一方、こうした薄膜が本当に単粒子層になっているかを確認する事は容易でない。

ここでは TOPO 配位の CdSe 粒子を用いて、単粒子層を試作し、この AFM 観察を試みた。

図 2 a にそのサンプル構造を示す。Si(001) ウェフアー上にポリメチルメタクリレート (PMMA) をスピコートした後、水平付着法で CdSe ナノ粒子の薄膜を作製した。その周波数変調型 AFM (FM-AFM) 像が図 2 b, 図 2 c がその拡大図である。従来、通常の AFM 装置を用いては解像出来なかった微細構造が

カンチレバー-表面間に働く力の変化を周波数で検出する本装置で可能となった。この結果、b, c に示す様にほぼ密に粒子が敷き詰められている中に、まばらに抜けている部分がある様子が見て取れる。この断面図を見ると段差が 4~5 nm 程度となっており、単粒子層が形成されている事が分かる。この抜けている部分は、試料作製条件により、減らす事が可能となってきている。

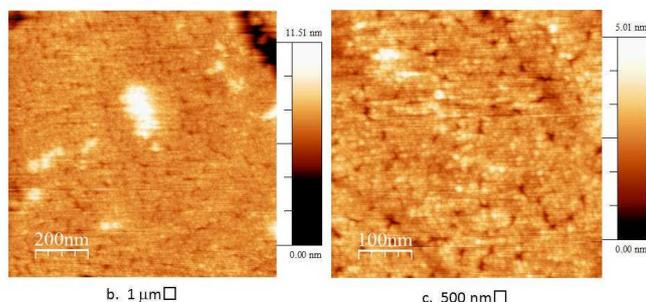
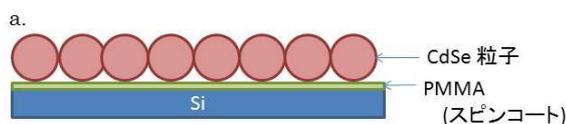


図 2. CdSe ナノ粒子の超薄膜。 a. 構造図、 b. c. FM-AFM 像。 単粒子層の形成が見て取れる。

### 4. PbS 薄膜の光吸収

この間、我々は有機液相合成した PbS ナノ粒子をポリマーマトリックス、若しくはマトリクス無しで作製した薄膜の発光特性の検討を行ってきており、マトリクスの有無により粒子間隔を調整すると、エネルギー伝達に相違が生じる事、また、その伝達がトラップ準位からの熱励起プロセスによるものである可能性が高い事、等を報告してきた<sup>2,3)</sup>。一方、PbS ナノ粒子の合成法について、水溶媒を用いた方法の検討を行っているが、この結果を更に詳しく理解するために、これら粒子の吸光特性の計測を行っている。

### 5. まとめ

コロイドナノ粒子・量子ドットを用いた薄膜の形成とその物性評価に取り組んできており、素子・試料作製の工夫を行い、そこからユニークな性能を引き出す事を目指すと共に、計測方法も改善を加え、より多角的に支援・研究を進めていく。

### 参考文献

- 1) K. Kajimoto, K. Uno, I. Tanaka, Physica E **42** (2010) 2816.
- 2) W. Lü, I. Kamiya, M. Ichida, H. Ando, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 083102.
- 3) W. Lü, F. Yamada, I. Kamiya, J. Phys.: Conf. Ser. **245** (2010) 012069.

## 酸化物表面におけるナノ構造の原子レベル観察

岡田 有史, 野原 七々恵, 石川 洋一

京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科

ドーパ量の異なる Nb:TiO<sub>2</sub>(110)の表面構造を超高真空走査トンネル顕微鏡で観察した。スパッタとアニールによって、清浄表面、Ca 偏析構造、および還元による表面構造が見られた。0.05 wt%ドーパのサンプルでは通電加熱開始後すぐに還元が顕著となり、短時間のうちに構造が cross-linked (1x2)に変化した。これに対し 0.5 wt%のサンプルでは還元が非常に遅く、主として(1x1)構造が観察された。

## 1. はじめに

二酸化チタンは広範な用途に用いられる代表的な無機材料である。特に近年では光触媒、触媒担体等として注目されており、その表面の構造・物性を研究することは重要である。一方で、この物質を真空中でスパッタおよびアニールすることによって酸素欠陥を導入したり、あるいは種々のドーパントを導入したりすることで導電性が発現することも知られている。このような導電性二酸化チタン表面の構造および物性をナノレベルで調べることは、触媒のみならず新たな用途を開拓する上でも興味深いといえる。

本研究では、ドーパ量の異なる Nb:TiO<sub>2</sub>(110)表面を熱処理や清浄化を行いながら詳細に STM 観察することにより、これまでに報告されていない新たな構造を探索し、従来のモデルとの比較を行うと共に、各種不純物の影響を検討する。

## 2. 実験

STM 観察は超高真空/常温で行った。ベース圧力は  $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下であった。探針は電解研磨 W 線およびメカニカルカット PtIr 線 (80:20) を用いた。観察は全て定電流モードで行った。Nb ドープ TiO<sub>2</sub>(110) 試料 (0.5 wt%および 0.05 wt%) を 13 mm x 3 mm x 0.5 mm のサイズに切り出しサンプルホルダにセットして、真空中に導入後脱ガスとアニール・Ar+スパッタを行った。脱ガスはサンプルホルダ背面のセラミックヒータで行い、その他のアニールは通電加熱または電子ビーム加熱とした。通電加熱中の試料温度は赤外線放射温度計で測定し、700~1100°C で 10~60 min 保持した。

## 3. 結果

脱ガス後通電加熱によるアニールを行うと、チャンバ内の圧力は約2桁増大し、その後約1桁の幅で激しく変動した。加熱前の試料は濃い青色であったが、加熱後は正極側が青色のまま、負極側が黒色となり、試料の色は二分していた。アニール後の表面の観察例として、図1(a)に1000°Cで10 minアニールした後のSTM像の一例(正極側)を示す。この走査範囲においては複雑な短い条線の構造と、その中に明るいアイランド状の構造が点在している様子が見られた。図はアイランド近傍のものである。複雑な条線の構造はCa誘起構造として報告されているものとよく似ている。しかしアイランドの方は図1(b)に拡大を示すように、ドットが規則的に配列した構造を有していたが、これは報告例がなく、モデルも提唱されていない。この構造は、表面におけるCa濃度が従来の報告よりも高い場合に形成されるものであると考えられる。

## [P24]

スパッタ・アニール（いずれも10 min）を行ったところ、清浄(1x1)表面が観測された。また、その表面に輝点が見られ、Nb誘起の報告例 [3] と類似していた。さらに数十分通電加熱を続けると試料は全体的に黒変し、図2に示すような構造が得られた。テラス上は "cross-linked" 構造が形成されている。しかし図中に点線で示すトラフやリッジの高さおよび深さ、そしてその部分に形成される構造の詳細を高分解能で観察すると、新しい構造すなわち2倍の深さを持ったトラフや明確な原子列を持たないリッジなどが見られた。黒変した試料についてXPS測定を行ったところ、Caのシグナルが依然として観測された。このことから、新しい構造にはNbとCaの両方が関与していると考えられる。0.05 wt%ドープ試料においてこのような構造変化が数十分のうちに見られたことに対し、0.5 wt%の試料では同様のCa偏析構造が観察されたが、スパッタ・アニールで(1x1)構造となり、同様の時間スケールの通電加熱では構造変化は起こらなかった。0.05 wt%ドープ試料では、通電において酸素イオンがキャリアとなる効果が大きくなり、正極側に移動して放出されたものと考えられる。

### 4. まとめ

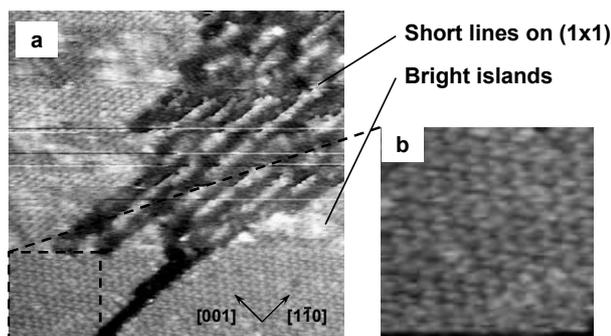
本研究ではドープ量の異なる Nb:TiO<sub>2</sub> 試料について STM 観察を行った。いずれの試料もクリーニングの初期段階において Ca 偏析構造が観察された。その後のスパッタ・アニールで 0.05 wt%ドープ試料は短時間のうちに還元されたが、0.5 wt%試料では同様の時間スケールの処理では(1x1)構造からほとんど変化しなかった。この結果はドープ量の違いによって酸素イオン移動の効果が異なるためと考えられる。

### 参考文献

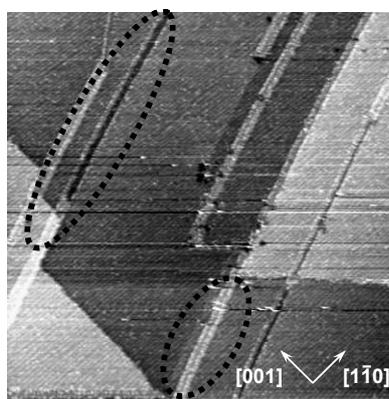
[1] for example, P.W. Murray, et al., *Phys. Rev. B*, **51**, 10989-10996 (1985).

[2] for example, H. Nörenberg et al., *Surf. Sci.*, **396**, 52-60 (1998).

[3] D. Morris et al., *Phys. Rev. B*, **61**, 13445-13457 (2000).



**Fig. 1** (a) STM topographic image of Nb:TiO<sub>2</sub>(110) surface after initial annealing ( $V_s = +2.0$  V,  $I_t = 0.1$  nA, 40 x 40 nm<sup>2</sup>). (b) An enlarged image of the region indicated by the box with dashed lines in (a).



**Fig. 2** An example of STM topographic images of reduced Nb:TiO<sub>2</sub>(110) surface ( $V_s = +3.5$  V,  $I_t = 0.1$  nA, 300 x 300 nm<sup>2</sup>). Troughs and ridges on the terraces are indicated with dashed lines.

## 新規プローブの開発

森田幸治<sup>a</sup>，吉村雅満<sup>b</sup>，佐々木実<sup>b</sup>，梶原建<sup>b</sup>，佐々木徹<sup>a</sup>，宮武優<sup>a</sup>，長村俊彦<sup>a</sup>

<sup>a</sup>株式会社ユニソク，<sup>b</sup>豊田工業大学

### 1. はじめに

現在、LSI・各種センサなどのデバイスがナノスケールで開発・作製され、それらの金属配線パターンは 30nm オーダーにまで達している。しかしそのデバイスの表面形状・物理的特性・電気的特性を評価することは非常に難しい。これらの研究分野ではデバイスの各種評価用の装置、またそれに合わせた新しい機能を持ったプローブの開発・製品化が強く求められている。そこで、プローブ自身が歪み検出部分を持ち、かつ先端に他と絶縁された金属配線を持つプローブの要素技術開発を行った。

### 2. 新規プローブの開発背景と基本仕様

弊社では以前立命館大学磯野教授との共同開発で新しい機能を持ったプローブの試作を行った。本研究では豊田工業大学の共同クリーンルーム施設において、実用化と内製化に向けた新規プローブの試作を行い、プロセスの改良の検討を行った。プローブは SOI ウェハ(Silicon On Insulator)から作製する。プローブ上にピエゾ抵抗素子を作製し、その抵抗変化によって歪み検出ができる AFM(Atomic Force Microscope)測定用プローブの試作を行った。またプローブ先端には STM(Scanning Tunneling Microscope)測定用に絶縁された金属配線を備えている。これらの組み合わせによる新規機能を有するプローブを製品化することを目指した。前年度の支援により、プローブ先端への金属配線の絶縁性能は大幅に改善し、100GΩ以上の絶縁性能が得られた。またピエゾ抵抗と金属配線の電気的接触は、配線構造を変更することで安定した接触が得られた。本年度はその結果を踏まえて、試作品を作製し、その性能評価を行った。

### 3. 作製手順

図1はプローブの作製工程を示している。(1)本研究で開発するプローブは SOI ウェハから作製する。ウェハ表面の面方位は(100)、基盤層 325μm、ボックス層 1μm、活性層 13μm の物を使用した。(2)KOH ウェットエッチングにより、Si 針を作製する。(3)ウェットエッチングによって現れた面に Boron をイオン注入し、ピエゾ抵抗層を作製する。(4)TMAH ウェットエッチングにより、レバー(梁)部分を作製する。(5)ピエゾ抵抗に Al 配線を施し、電極を作製する。Al 電極直下には TiN 膜があり、Al が SiO<sub>2</sub> 膜に拡散するのを防いでいる。(6)裏面より Si を Deep-Dry Etching して、プローブを自立させる。

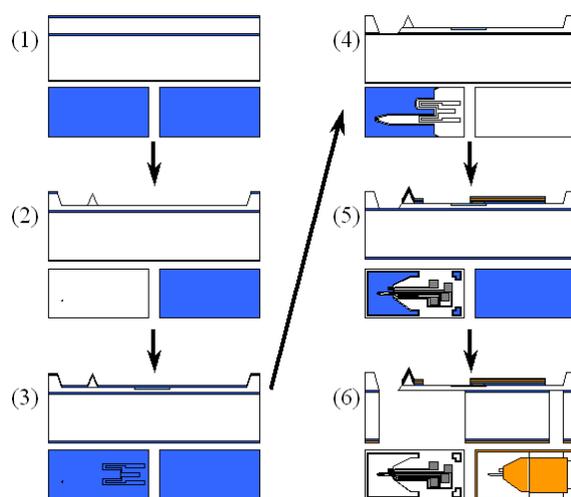


図1 プローブ作製工程概略

# 【P25】

## 4. 作製結果

図2は試作したプローブの写真を示す。前年度までの作製プロセス改良により、大部分のプロセスの歩留まりは90%以上を達成できた。しかし裏面からSiをDeep-Dry Etchingする工程で使用するネガレジストが除去しきれず、そこで歩留まりが約60~70%になってしまう問題は残っている。

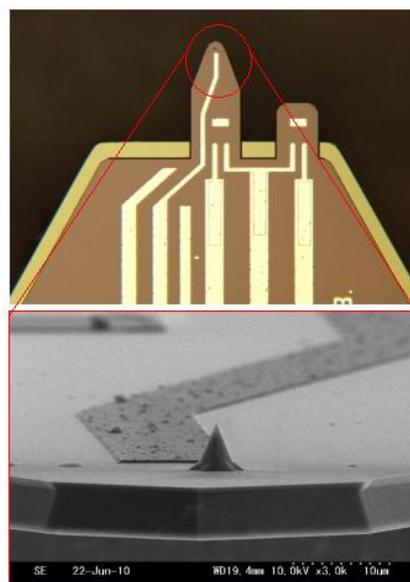


図2 プローブ付近の光学顕微鏡写真と針先端付近のSEM写真

## 5. 性能評価

ピエゾ抵抗の歪み検出性能の評価を行った。ピエゾ抵抗をブリッジ回路の一つに組み込んだ状態で、平坦なSi面に針を押しつけてプローブ（ピエゾ抵抗）を変形させ、その時の抵抗変化率を測定した。図3に試作品と既存のピエゾ抵抗付きプローブの抵抗変化率を示す。既存製品と比べて、約3分の1程度の抵抗変化率が得られた。既存製品は梁部分の形状が最適化されているので、単純に比較はできないが、同程度のオーダーの抵抗変化率を得ることができた。

図4に試作したプローブで測定したSi(111)表面のAFM画像を示す。測定はFM(Frequency Modulation)モードで行った。FMモードとはプローブを共振させた状態で原子間力が働く領域までサンプルを近づけて表面を走査し、その時の周波数変化を画像化する測定モードである。図4より、Si表面の原子ステップを測定することはできたが、原子像を得るまでには至らなかった。

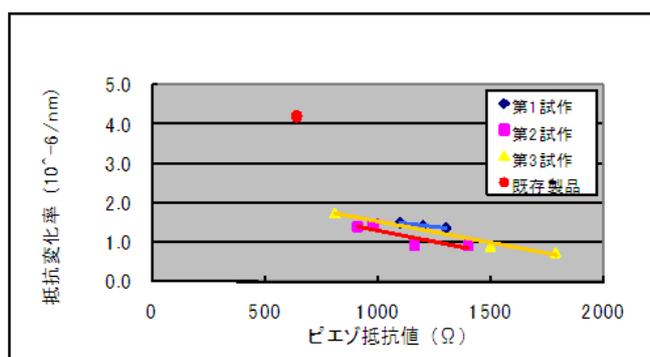


図3 試作品と既存製品の抵抗変化率

## 6. 今後の課題

図3より作製した各プローブのピエゾ抵抗値にかなりのばらつきが見られた。イオン注入プロセスかAlシンタリングプロセスに問題があると思われるので、原因解明とプロセス改良を行う。また作製プロセスが確定した暁には、本デバイスを製品化・販売することを目標にしている。

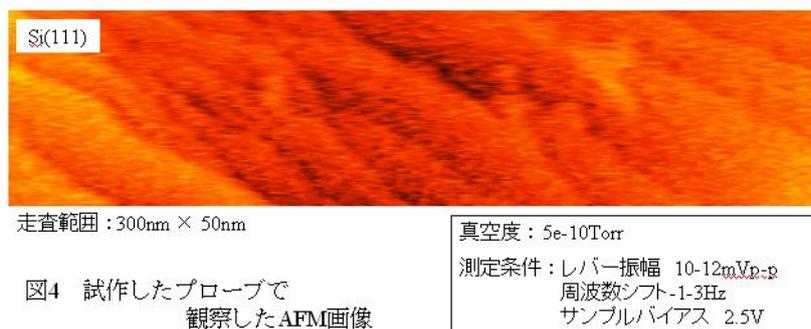


図4 試作したプローブで観察したAFM画像

## 7. 参考文献

- 1) 「マイクロマシーニングとマイクロメカトロニクス」、江刺正喜、藤田博之、五十嵐伊勢美、杉山進 共著、培風館

## プローブ顕微鏡を用いた分析

田仲 圭<sup>a</sup>, Ian T. Clark<sup>b</sup>, 吉村雅満<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)大同分析リサーチ, <sup>b</sup>豊田工業大学

### 1. はじめに

鋼中の残留オーステナイトは主に X 線回折によって定量されてきたが、近年では定量だけでなく、その分布状態も EBSP によって可視化が可能となっている。他の残留オーステナイトの可視化法としては、一部、磁気力顕微鏡(MFM)を用いた手法も報告されている<sup>1)</sup>。この手法は鋼中に存在する各相の磁性の違いに注目した分析方法であり、鋼のマトリクスであるマルテンサイト相は強磁性、残留オーステナイトは常磁性と磁気力の差によって各相を可視化する方法である。磁気力顕微鏡を用いる利点として、EBSP は一般的に分解能が 200nm 程度と言われているのに対し、磁気力顕微鏡は通常の探針を使用しても分解能が 50nm とより微細な残留オーステナイトの観察が可能となることが期待される。加えて磁気力顕微鏡においては我々が開発したカーボンナノチューブ探針を用いるとさらに 10nm 程度にまで分解能が向上することから<sup>2)</sup>、今まで知りえなかった新しい知見が得られる可能性を秘めている。そのための第一歩として金属顕微鏡で強磁性体領域（フェライト相）と常磁性体領域（オーステナイト相）が明確に判別できる二相ステンレスの磁気力顕微鏡観察を試みた。

### 2. 実験方法

二相ステンレス表面を電解研磨によってエッチングし、マイクロ組織観察を行った後、同一視野に対してエスアイアイナノテクノロジー製 MFM で観察を行った。

### 3. 実験結果

図1に金属顕微鏡で観察したマイクロ組織を示す。MFMによって観察したエリアを破線で示す。図2にそのMFM像を示す。磁気力像において微細で複雑なコントラストを持つ領域と比較的フラットなコントラストを持つ領域が明確に観察された。(視野(a))。視野(b)においては幅2 $\mu$ m、長さ10 $\mu$ m程度の比較的フラットなコントラストを持つ領域が明瞭に可視化されていることが分かる。

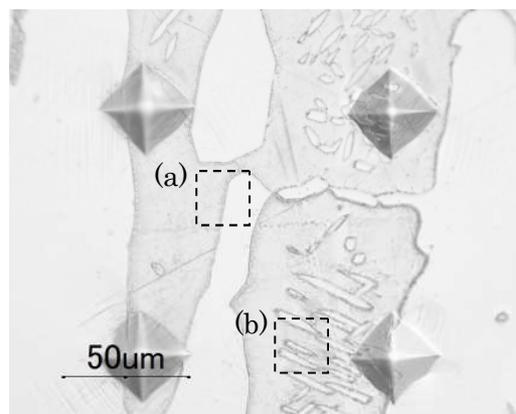


図1 二相ステンレスのマイクロ組織写真

### 4. 今後

今回、得られた磁気力像に対する解釈を行っていくとともに、他の手法も組み合わせながら残留オーステナイトの可視化を引き続き行う。

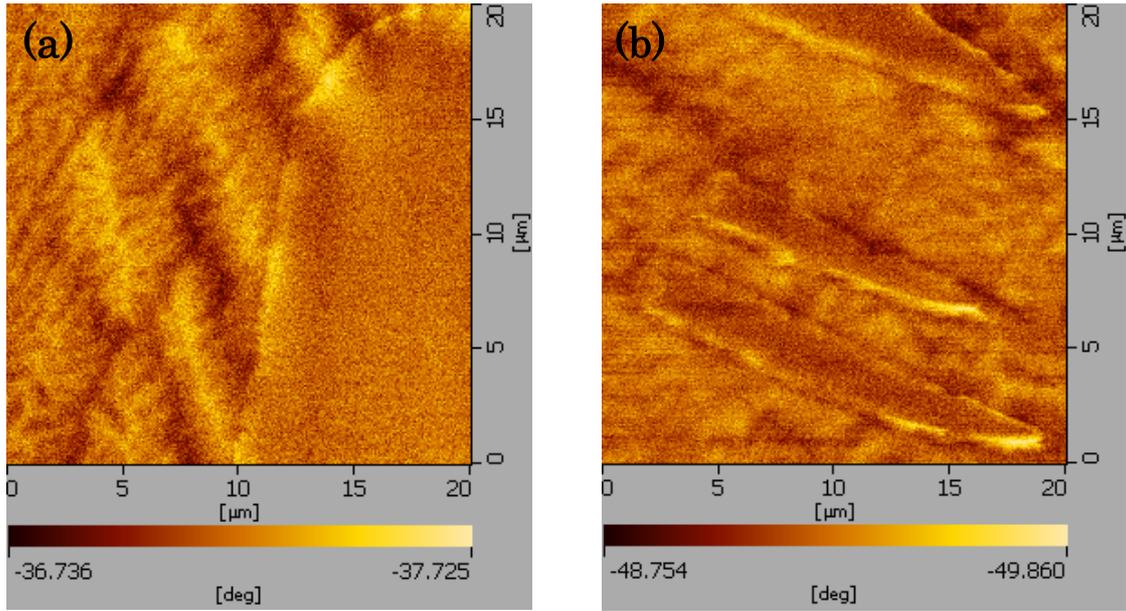


図2 二相ステンレスの MFM 像

参考文献

- 1) A. Saiz Zens et al., Int. J. Mat. Res. **97** (2006) 1158.
- 2) K. Tanaka, M. Yoshimura and K. Ueda, J. Nanomater. 2009 (2009) 147204.

## グラファイト基板上に成長したアントラセン結晶の形態評価

城 貞晴

愛知学院大学教養部物理学教室

### 1. はじめに

グラファイト基板上にアントラセン結晶を輸送気相法によって育成し、その形態ならびに界面整合性を走査型電子顕微鏡と走査型トンネル顕微鏡を用いて検証した。さらに、基板上における結晶平衡形理論（ウルフ理論）を適用して形態解析をした。本研究の結果、アントラセン結晶とグラファイト基板との間に生じる界面エネルギーと接着エネルギーはそれぞれ  $63.1 \sim 65.7 \text{ erg cm}^{-2}$ ,  $50.0 \sim 52.6 \text{ erg cm}^{-2}$  と見積もられた。

### 2. 実験方法

本実験で使用するアントラセン結晶は全て水平管式輸送気相法によって作成した。水平型電気炉の円筒内部に反応管を通し、さらに反応管の内部に原料と基板を適当に設置した結晶成長管を通した。温度勾配のある炉内の高温度域にアントラセン粉末を、低温度域に成長基板のグラファイトを設置した。原料側からヘリウムを流量  $100 \text{ ml/min}$  で流した。ヘリウム雰囲気中にてグラファイトを劈開し基板として使用した。炉内温度  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 、保持時間  $120 \text{ 時間}$  の成長条件下で結晶成長を行った。その結果得られた多くのアントラセン結晶は、グラファイト基板の格子配列と整合性を有していた。走査型電子顕微鏡ならびに走査型トンネル顕微鏡を用いて結晶形態を詳細に観察した。

### 3. 結果および考察

水平管式輸送気相法により、グラファイト基板上でアントラセン結晶は  $[010]_{\text{ANT}} // [2\bar{1}10]_{\text{Gr}}$ ,  $[11\bar{2}0]_{\text{Gr}}$ , or  $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{Gr}}$ ,  $(100)_{\text{ANT}} // (0001)_{\text{Gr}}$ ,  $(001)_{\text{ANT}} // (0001)_{\text{Gr}}$  の方位関係を保って成長した。アントラセン結晶 (001) 面と (100) 面それぞれの表面エネルギー、即ち  $0.0528 \text{ J/m}^2$  と  $0.0657 \text{ J/m}^2$  は既知である<sup>1)</sup>。(001) 面は大面積面であり、また表面エネルギーが比較的安く安定であるため基板と接合するように成長した結晶はわずかであり、大半の結晶は柱面が基板と接合するように成長した。また、アントラセン結晶のディフラクトメータ測定の結果、(001) 面の周期性が著しく高いことが判った。このことを反映してグラファイト (0001) 面上の三方位に規則的に配列する構造を形成したと考えられる。アントラセン結晶は基板内に沈み込むウルフ多面体を形成したため、ウルフ平衡形理論が適用可能と判断された。これにより、各種エネルギーを定量化した。ウルフ点 O からグラファイト表面までの距離を  $h_G = 0 \text{ m}$  と見なせば、アントラセン結晶 (001) 面とグラファイト基板表面との界面エネルギー  $\sigma_{\text{AB}} = \text{基板の表面エネルギー} - \sigma_G$  となり、当該界面エネルギー  $\sigma_{\text{AB}} = 0.234 \text{ J/m}^2$  と求められる。(100) 面の表面エネルギーは  $\sigma_{\text{A}(100)} = 0.0657 \text{ J/m}^2$  が知られているので接着エネルギー  $\gamma = 0.00657 \text{ J/m}^2$  と見積もられる<sup>2)</sup>。

## 4. 今後の課題

気相法を用いてグラファイト基板上に育成したアントラセン結晶の形態評価を行った。今後これを用いたオール・オーガニック製の電界効果トランジスタの構築を試みたい。グラファイト基板は有機電気伝導体であり、オール・オーガニックデバイス化に適する素材である。本研究により、界面不整合を極力除去した金属-半導体界面形成法を示すことが出来た。絶縁物としてマイカを活用するなどの工夫をし、今後、無機金属を用いないデバイス構築の実現に取り組む。

## 謝辞

本研究遂行にあたり多大なご支援を賜りました豊田工業大学 吉村雅満教授に深甚なる謝意を表します。

## 参考文献

- 1) R. J. Good, L. A. Girifalco and G. Kraus: J. Phys. Chem. **62** (1958) 1418.
- 2) S. Jo and M. Takenaga: J. Phys. **258** (2010) 0120171.

## 金属ナノロッド積層体の作製

上野幸久<sup>a</sup>, 山田 登<sup>b</sup>, 伊藤 忠<sup>b</sup>, 元廣友美<sup>b</sup>, 岩武泰徳<sup>a</sup>, 宮崎 毅<sup>a</sup>

<sup>a</sup>豊田合成株式会社, <sup>b</sup>株式会社豊田中央研究所

### 1. はじめに

光を微小な領域に局在させたり, 効率よく外部へ放出したり, あるいは必要な場所に効率よく導くというように, 光を自由自在に制御することが可能になると, 次世代の新規な光・電子デバイスの実現が可能となる[1][2]。このような光制御材料を実現するためには, 光の波長の数分の1~数倍の寸法のナノロッドを3次的に配列する技術が必要となる。われわれは, 金属細線を電子線描画法とリフトオフ法で形成し, 絶縁膜を介して積層することを試みたのでその結果について述べる。

### 2. 実験方法

#### 2.1 積層構造の概観

Fig. 1 (a) は今回試作した金属ナノロッド積層体の上面図である。幅 500 nm, 互いに直交する一方方向の長さがどちらも 2.5  $\mu\text{m}$  の鍵状の金属ナノロッドを厚さ 150 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を隔てて積層する構造である。今回の試作では, 下層の金属を Au, 上層の金属を Ni とした。上下のナノロッドの位置合わせ精度を確認できるように, 上下のナノロッドの位置が完全に重なったもの他に, 位置のずれ  $\Delta D$  が金属細線の幅  $w$  ( $= 500 \text{ nm}$ ) の 1/2 倍, 1 倍, 2 倍のものも試作することとし, これら 4 組のパターンで 1 セットの試料としている。Fig. 1 (b) は試料の断面構造を模式的に示したものである。

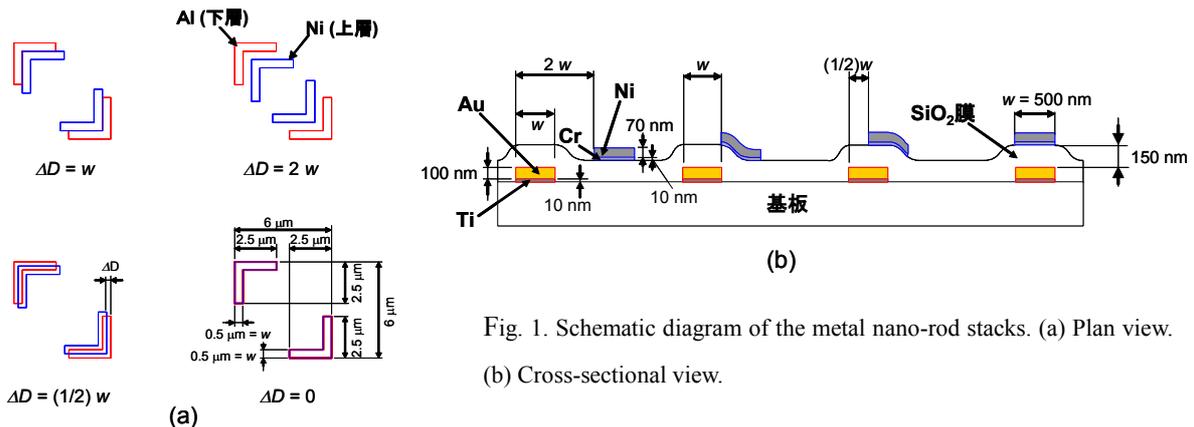


Fig. 1. Schematic diagram of the metal nano-rod stacks. (a) Plan view. (b) Cross-sectional view.

#### 2.2 作製方法

$\text{SiO}_2$  付き Si 基板上に電子線レジスト(ZEP-502A)を塗布し, 電子線描画法で下層のナノロッドのレジストパターンを形成した。次に, Ti (10 nm), Au (100 nm)をこの順に電子線ビーム蒸着した。この試料を, メチルエチルケトンを用いてナノロッドパターン以外の金属層をレジストとともにリフトオフした。次に, RF スパッタ法で  $\text{SiO}_2$  膜(150 nm)を形成した。このあと, 上層のナノロッドのレジストパターンを電子線描画法で形成した後, Cr (10 nm), Ni (100 nm)をこの順に電子線ビーム蒸着し, メチルエチルケトンを用いてリフトオフした。

## 3. 実験結果

Fig. 2 に示すように、下層の Au ナノロッドは電子線描画時の電子線照射時間が 0.9~1.5  $\mu\text{s}/\text{dot}$  の範囲で形成できたが、Ni ナノロッドについては、1.0  $\mu\text{s}/\text{dot}$  では設計どおりのパターンが形成できなかった。また 1.5  $\mu\text{s}/\text{dot}$  では Au パターン内側の Ni パターンは形成されているが、Au パターンと一部で重なりがある Ni パターンは不明瞭となった。この結果、金属ナノロッド積層構造が作製可能な電子線照射条件は 1.1~1.4  $\mu\text{s}/\text{dot}$  であることがわかった。

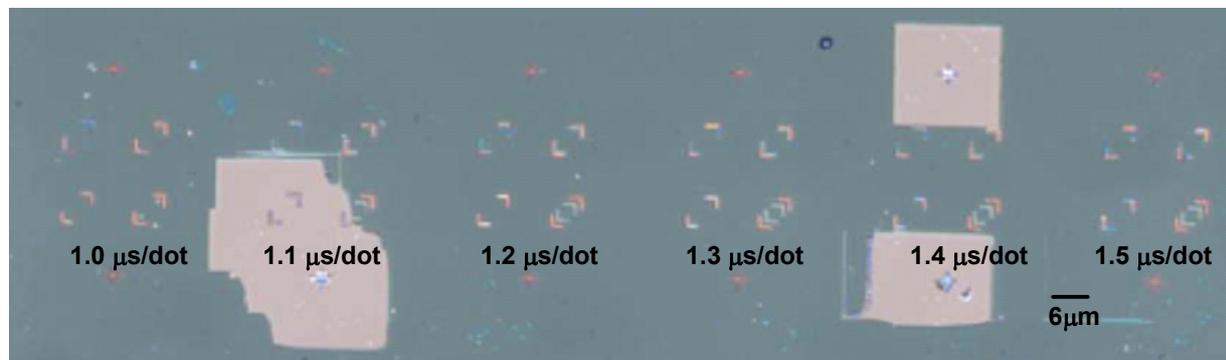


Fig.2. Photograph of the metal nano-rod stacks fabricated by different exposing condition of the electron-beam direct writing. Available electron beam exposing condition range is found to be 1.1-1.4  $\mu\text{s}/\text{dot}$ .

Fig. 3 は 1.2  $\mu\text{s}/\text{dot}$  の電子線照射条件で形成した金属細線積層構造を拡大写真である。当初の設計パターンどおりに作製することができた。

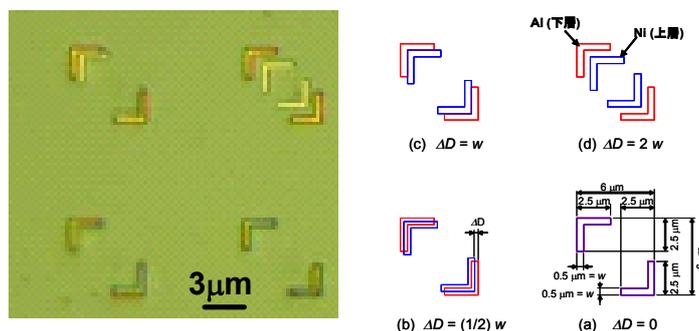


Fig. 3. Expanded photo of the metal nano-rod stacks fabricated in one of the preferred electron beam exposing condition in 1.2  $\mu\text{s}/\text{dot}$  with the designed diagram.

## 4. まとめ

今回の実験は非常に基礎的な実験であるが、幅 500 nm の細線をほぼ意図したとおりに作製できたことで、光制御材料開発のための第 1 歩となった。

## 参考文献

- [1] F. J. Rodriguez-Fortuno, C. Garcia-Meca, R. Ortuno, J. Marti and A. Martinez: "Modeling High-order Pasmon Resonances of a U-shaped Nanowave Used to Build a Negative-index Metamaterial," *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 075103.
- [2] G. Vecchi, V. Giannini and G. Rivas: "Shaping the Fluorescent Emission by Lattice Resonances in Plasmonic Crystal of Nanoantennas," *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 146807.

## 磁性ナノワイヤーにおけるスピン分布制御の基礎検討

栗野博之, Duc The Ngo, 池田浩太郎, 野村祐浩, 梶原建

豊田工業大学工学部先端工学基礎学科・大学院先端材料工学専攻

### 1. はじめに

先進国の急速な IT 化に加え、最近では新興国の IT 化も急増しており、食糧不足問題同様データストレージ不足問題が急浮上してきた。現在の主たるデータストレージには HDD が用いられているが、HDD ではアクセスがなくても磁気ヘッドの安定浮上動作確保のためスピンドルモータを回転し続けるため、莫大な数の HDD を駆動しているデータセンターの電力問題を引き起こしている。そこで、磁気ヘッドやスピンドルモータのような機械部品を用いない全固体磁気メモリの基礎検討として磁性ナノワイヤーメモリを作成し、電流によるスピントルクで磁壁駆動制御を試みた。磁性細線の電流駆動の研究は小野らによって検討されており、Co/Ni 多層膜を EB で細線加工しこれに電流を流して磁壁駆動できることが報告されている。最適化を行ったサンプルにおける最低の電流密度は  $3 \times 10^{11} \text{ A/m}^2$  ということであるが、実用検討のためには更に一桁の電流密度低減が必要とされている[1]。また、IBM からは Si 基板にアスペクト比 100 のトレンチ穴を掘り、その表面に FeNi ソフト材料による磁性細線を作成し、表面積を増やして記憶容量を増加させる提案(Racetrack memory)もなされている[2]。この電流密度は  $1 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$  と極めて高い値になっている。スピン制御には磁気エネルギーの小さな低磁化材料 TbFeCo フェリ磁性膜で磁性ナノワイヤを作成し電流によるスピン分布制御を試みた。

### 2. 実験方法

磁性膜の作成にはマグネトロンスパッタ装置 (図 1) を用いた。チャンバーは MBE と真空接続されている。TbFeCo 磁性ナノワイヤの作成にはフォトリソグラフィを用いた。これに電極を設け (図 2 のレイアウト)、電流を流して磁区が動く状態を極 Kerr 偏光顕微鏡で観察した。この光学分解能は数 100nm であるため、磁性ナノワイヤーの細線幅は  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  とした。また、磁性膜厚と保磁力の関係は極磁気光学 Kerr 効果測定装置 (最大磁界 15kOe) を用いて測定した。

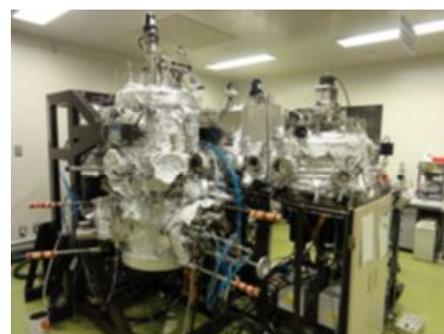


Fig.1 マグネトロンスパッタ装置

### 3. 実験結果

図3(a)には、TbFeCo磁性ナノワイヤの上に磁区が一つ存在している場合の偏光顕微鏡写真を示す。磁性細線の幅は2ミクロンである。予め電磁石で一方向に着磁しておき、電磁石の極性を反転して磁界を少しずつ増加し、磁性ナノワイヤ上に反転磁区が現れたところで磁界をゼロに戻す、この方法で磁性細線上に一つだけ反転磁区を作成した。これに電流を印加すると図3(b)のように磁区は瞬時に移動して顕微鏡視野から消える。このように電流を印加する事で磁性ナノワイヤ内のスピン分布を制御できることが判った。

# [P29]

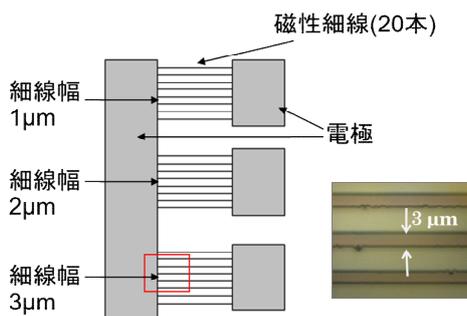
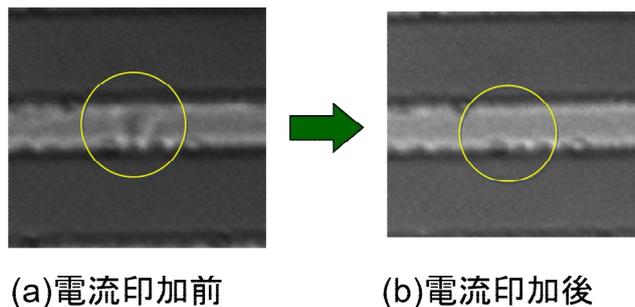


Fig.2. 磁性ナノワイヤと電極配置図  
細線長さは  $200 \mu\text{m}$   
 $3 \mu\text{m}$  細線の写真も示した。



(a)電流印加前 (b)電流印加後

Fig.3. 電流印加前後における TbFeCo 磁性ナノワイヤ上の反転磁区の極 Kerr 偏光顕微鏡観察写真  
電流印加により磁区が移動した事がわかる。

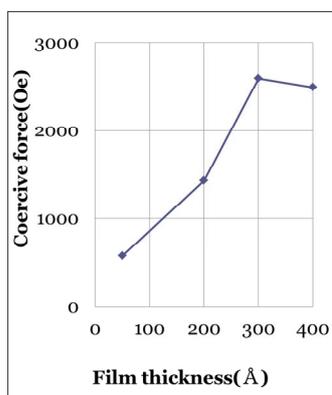


Fig. 4. TbFeCo 薄膜保磁力の膜厚依存性。  
TbFeCo が  $300\text{nm}$  よりも薄くなると保磁力は減少する。

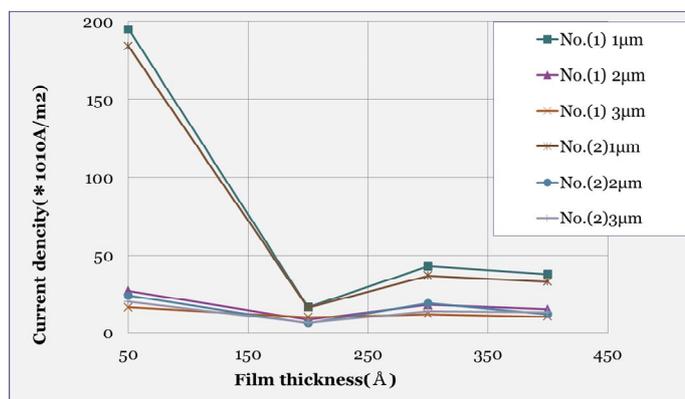


Fig.5. TbFeCo ナノワイヤに電流を印加した時の磁区変動に必要な臨界電流密度の TbFeCo 膜厚依存性。

図4には、波長 $830\text{nm}$ における TbFeCo の極磁気光学 Kerr 回転角のヒステリシスループから求めた保磁力の TbFeCo 層厚依存性を示す。膜厚が薄くなると保磁力が低下した。これは磁壁ピンニングサイトの減少を示し、結果として図5に示したように TbFeCo ナノワイヤ幅  $2\mu\text{m}$  または  $3\mu\text{m}$  で膜厚  $200\text{Å}$  付近のサンプルでは電流密度が  $6 \times 10^{10} \text{A/m}^2$  まで減少した。なお、磁性線幅  $1\mu\text{m}$  のものは細線エッジ部のエッチング荒れが大きくいずれの膜厚においても磁区移動に必要な電流密度は大きな値となった。

## 4. まとめ

フォトリソグラフや電子ビーム露光で磁性ナノワイヤを作成し、電流によるスピン分布変化制御を試みた。その結果、ピンニングサイト低減によりスピン分布制御に必要な電流密度を低減できることがわかった。今回は光学顕微鏡で磁区観察できるよう光学分解能を超える太い磁性細線を用いたが、実際の高密度記録には  $100\text{nm}$  線幅が必要であり、今後は EB で数  $100\text{nm}$  線幅試料の作製を試みる。

## 参考文献

- [1] T. Koyama, et al., Apply. Phys. Express 1, 101303 (2008)
- [2] Stuart.S.P. Palkin Masamitsu Hayasi, Luc Thomas Science 320, 190-194 (2008).

## 電極ペースト用ガラス中の Al 成分が太陽電池の電気特性に与える影響

川本 裕介<sup>a</sup>, 吉野 泰<sup>a</sup>, 杉村 健一<sup>a</sup>, 小島 拓人<sup>b</sup>, 大下 祥雄<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ノリタケカンパニーリミテド, <sup>b</sup> 豊田工業大学

### 1. はじめに

表面 Ag 電極ペースト中のガラスフリットに Al が含まれていると、ガラスの化学的耐久性が向上するため良好な信頼性を維持できる。また、Al 含有ガラスは熔融時に低粘性を示し、Ag-Si 界面のガラス層が薄くなるために低い接触抵抗をもたらし、変換効率が增大する。一方、ガラス中の Al 濃度が高いと、高シート抵抗基板ではリーク電流が増加し変換効率が低下する。ファイヤースルー性を悪化させずにシャントを抑制するため、Al によるリーク電流の発生原因を理解する必要がある。

### 2. 試験方法

本紙ではシャントにおけるガラスフリットの影響を報告する。電気特性を Al 濃度の関数として調査し、表面構造を観察した。Al 濃度を 0~12mol% の範囲で変えた Pb-Si 系ガラスフリットを使用し、表面 Ag ペーストを作製した。ペーストの組成はおおよそ Ag 粉 85wt%、ガラス 5wt%、有機物 10wt% であり、作製には 3 本ロールミルを使用した。基板は SiNx 反射防止膜付き、156mm×156mm、200μm 厚の多結晶 Si 基板（シート抵抗 80Ω/sq）を使用し、スクリーン印刷とベルト炉高速焼成にて太陽電池セルを作製した[1, 2]。電気特性はソーラーシミュレータ（AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、25°C）にて評価し、高いリーク電流が生じた基板は逆バイアス EL 像によりシャントしている箇所を検出した。また、Ag 電極を HCl で剥離した後、EL 像によりシャントしていた領域を SEM と EDX にて観測した。

### 3. 結果

Al濃度と電気特性の関係を図1に示す。変換効率には最大値があり、今回はAl 3mol%が最適であった。Al濃度が高くなるにつれてリーク電流は増加していく傾向にあり、変換効率が低下した。高効率化を実現するためには特定のAl濃度にする必要があると考えられる。特性の悪いセルを逆バイアスEL像にて観察した結果、Agグリッド上で多数のシャントの発生が検出された（図2）。Agペースト除外後のシャント箇所表面をSEM観察した結果、EDXにてAl成分の凝集が確認された。

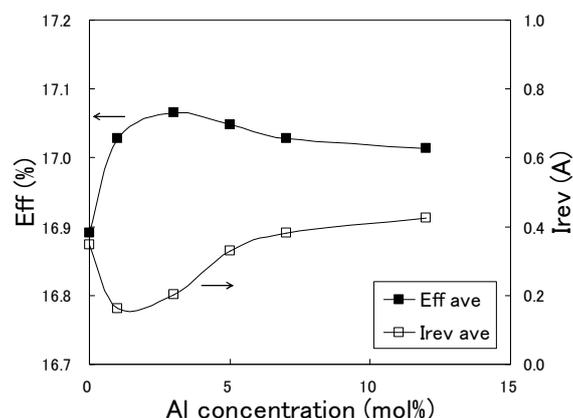


Fig. 1. The relationship between conversion efficiency (Eff), leakage current (Irev) and Al concentration

### 4. まとめ

ガラス中の Al 濃度を増加させるとリーク電流は増加傾向にあり、焼成した基板の逆バイアス EL 評価を行なったところ、Al 濃度が高い基板の Ag グリッド上で多数のシャント発生が検出された。該当箇所の電極を酸処理にて除外し、基板表面を観察した結果、Al の凝集が観察された。凝集の生じた Al の存在形態に関しては不明であるので、Al の存在形態の調査を進めていく予定である。

## 参考文献

- [1] J. F. Nijs, J. Sluvcik, J. Poortmans, S. Sivoththaman, R. P. Mertens, "Advanced manufacturing concepts for crystalline silicon solar cells," IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 46 (1999) 1948–1969.
- [2] M. Hilali, A. Rohatgi, S. Asher, "Development of Screen-Printed Silicon Solar Cells With High Fill Factors on 100  $\Omega$ /sq Emitters," IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 51, 6 (2004) 948-955.

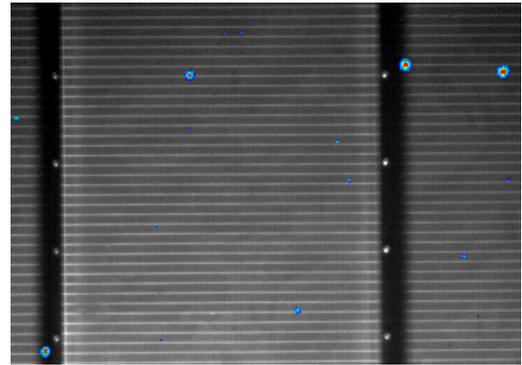


Fig.2. EL image under the reverse-bias of the Si wafer

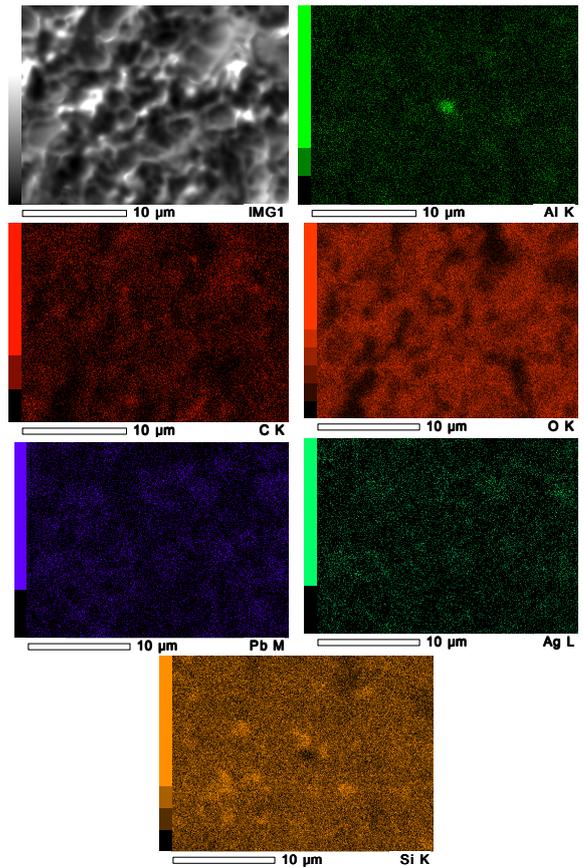


Fig. 3. SEM and EDX Image of the Si surface after removing Ag electrode

## 単一分子検出マイクロ流路チップの開発

株式会社 ESPINEX 中野 圭洋、亀岡 遵、安池 雅之  
豊田工業大学 梶原 建

### 1. はじめに

近年、マイクロ TAS と呼ばれる生化学分析用のデバイスの研究が盛んに行われており、マイクロ TAS では試料の送液や検体の検出などにマイクロ流路とよばれる微小な流路系を加工したマイクロ流路チップが主に用いられている。極微細な加工が要求されるマイクロ流路チップの製造には、フォトリソグラフィやエッチングなどの半導体製造用の超微細加工技術が不可欠であり、株ESPINEX は豊田工業大学のナノテク総合支援を受け、流路の微細化、基盤の貼り合せ技術の向上に取り組んできた。ここではそのマイクロ流路の製作手法について紹介する。

### 2. マイクロ流路製作手法

図1はマイクロ流路の製作工程を示している。まず、熔融石英ガラス基盤上にポジティブ型レジストをスピコートし(a)、プリバイクした後、最小流路幅  $2\mu\text{m}$  の流路パターンが描画されたメタルマスクを用いてマスクアライナーで露光後に現像する(b)。その後、ドライエッチングで深さ  $0.5\mu\text{m}$  の流路を形成し(c)、アッシングによりレジストを除去する(d)。その後、サンドブラスト加工によりマイクロ流路への導入口を加工した石英ガラス基盤(e)と  $1050^\circ\text{C}\cdot 8$  時間の条件で熱溶着し(f)、導入口上に試料を溜めるリザーバーを接着して(g)、1 基板上に 16 流路を有するマイクロ流路デバイスを作製した(h)。図2はマイクロ流路中心部の SEM 画像である。図2に示した様に最少流路幅  $2\mu\text{m}\times$  流路深さ  $0.5\mu\text{m}$  の超微細加工が高精度で可能であることが実証された。

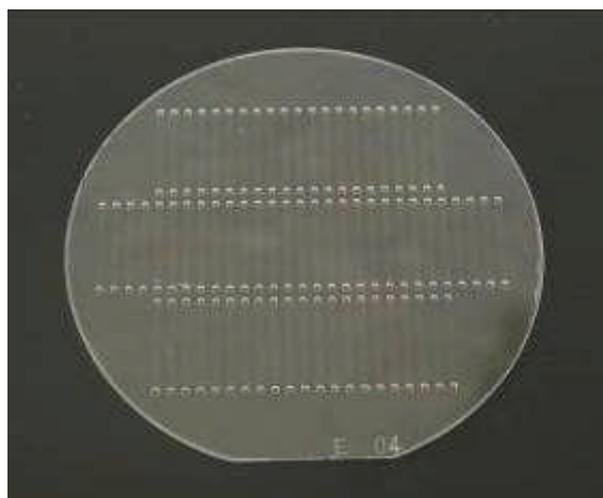
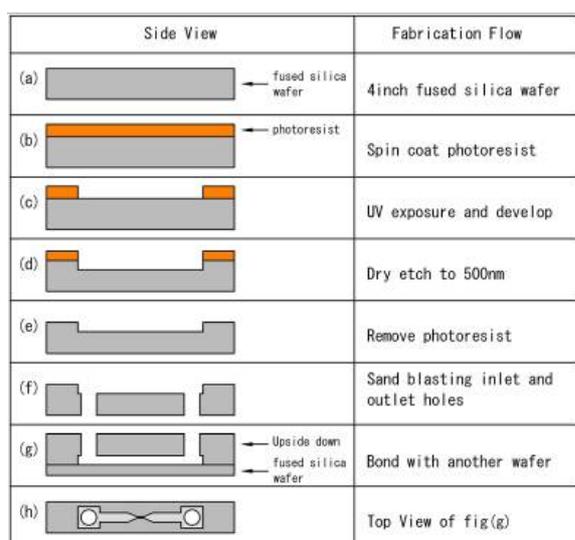


図1 マイクロ流路製作工程((a)-(h))とマイクロ流路デバイスウエハ

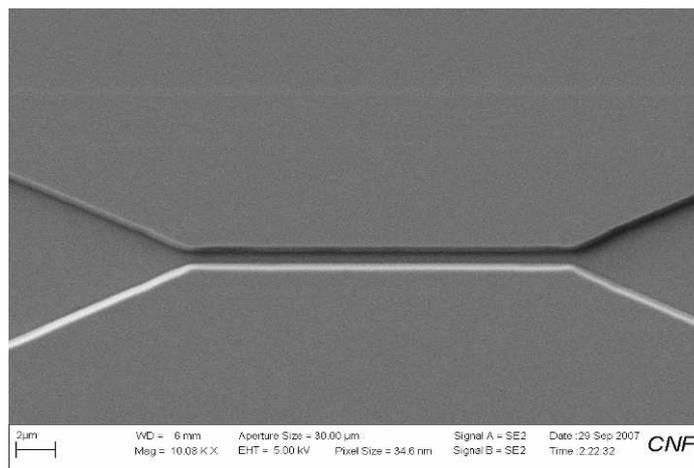


図2 マイクロ流路中心部(幅 $2\mu\text{m}$ 深さ $0.5\mu\text{m}$ )のSEM画像

本試作で製作されたマイクロ流路デバイスは、米国 MD Anderson Cancer Center のハン教授と Texas A&M University の助教授でもある当社の亀岡との共同研究に用いられ、図3に示す光学系を用いてタンパク質の単一分子レベルの検出に使用される。

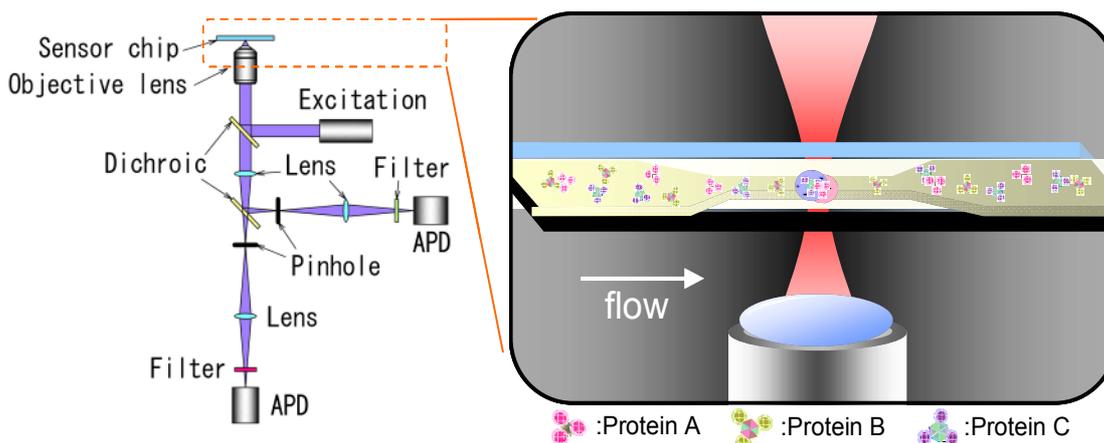


図3 タンパク質単一分子検出に用いられる装置モデル

## 5. 今後の課題

現在、各工程で発生するガラス基盤上のパーティクルや有機物の除去が充分ではなく、熱溶着の際の不良の原因になっているため、今後は洗浄方法の確立を目指す。

また、生化学分析用のデバイス材料としての熔融石英ガラスは、他の有機材料より化学的安定性、高透過率、親水性、蛍光の自己発光が無い点で優れているが、高価格であるため、今後マイクロ流路の高集積化による低価格化を図り、汎用性を高めるといった課題についても研究を進めていく。