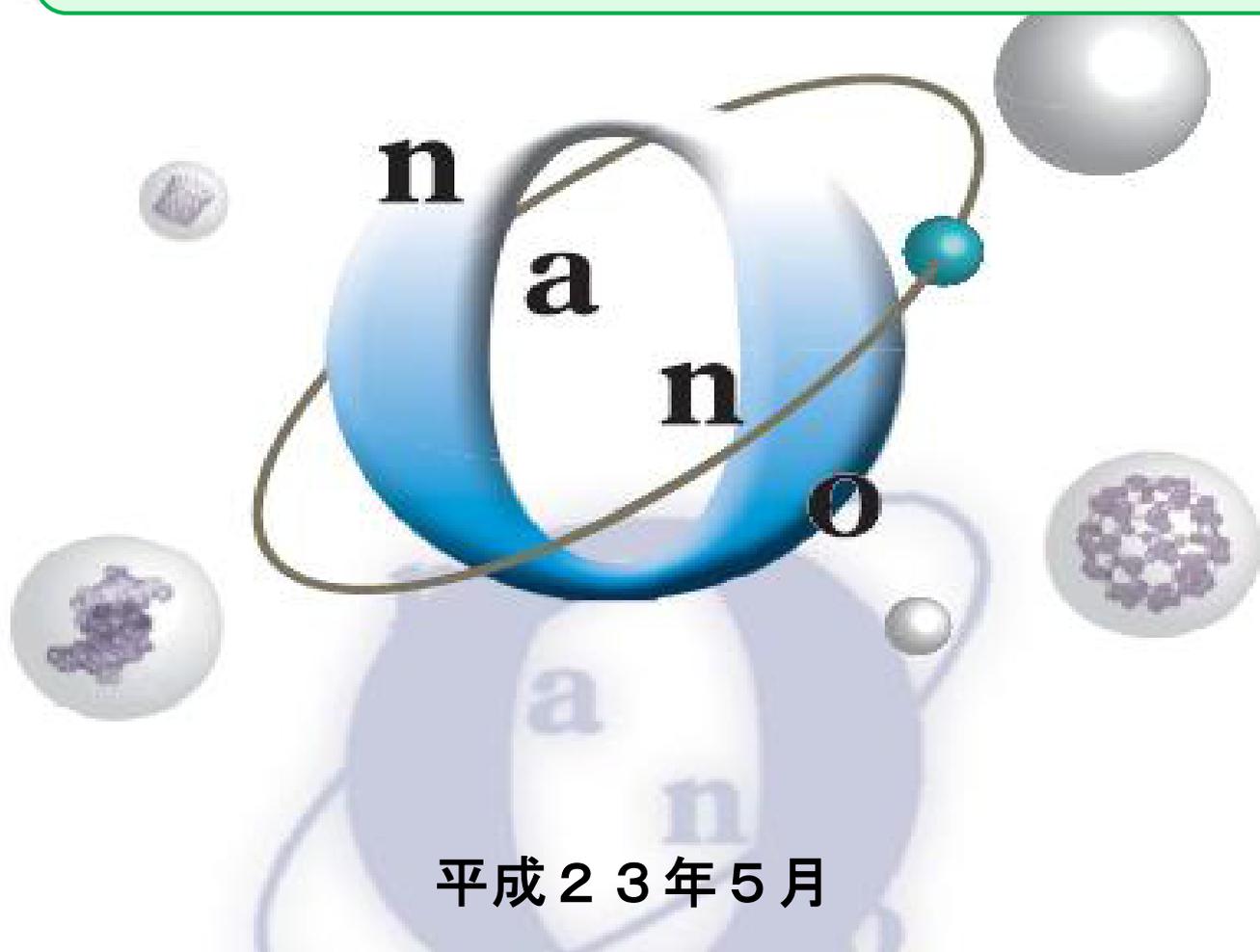


文部科学省 先端研究施設共用イノベーション創出事業ナノテクノロジー・ネットワーク

# 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

ハイブリッド化ナノ構造ものづくり支援  
超微細加工領域

## 平成22年度支援成果報告書



平成23年5月

学校法人トヨタ学園 **豊田工業大学**



10-02	単一分子検出マイクロ流路チップの開発 中野 圭洋	...38
10-03	新規プローブの開発 森田 幸治	...40
10-05	炭化物成長における構造制御メカニズムの解明 宇治原 徹	...42
10-06	真空中加熱によるカーボンナノウォールの構造変化 吉村 雅満	...44
10-07	Ni ナノ粒子内包フェリチンを用いた多結晶Ge 薄膜の低温形成 浦岡 行治	...46
10-08	STM 用探針上に作製されたカーボンナノチューブの微細構造の 阪巻 なみ	...48
10-09	結晶シリコン太陽電池用受光面銀ペーストの焼成挙動について 川本 裕介	...50
10-10	無機物質表面におけるナノ構造の原子レベル観察 岡田 有史	...52
10-11	III-V 族半導体(GaAsN など)の構造評価と伝導特性評価 中井 裕子	...54
10-14	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	...56
10-16	金属ナノロッド積層体の作製 上野 幸久	...58
10-17	プローブ顕微鏡を用いた分析 田仲 圭	...60
10-18	The study of ion-implantation parameters and annealing condition for Silicon solar cells Jong-Han Lee	...62
10-21	太陽電池の封止材劣化度のラマンによる検証 長谷川 守	...64
10-22	GaAs 基板のステップ観察 小島 信晃	...66
10-23	PbS ナノ粒子の光吸収測定 Wei Lü	...68
10-24	CdSe 量子ドット薄膜作製 大森 雅登	...70
10-25	CdSe 量子ドット薄膜のFM-AFM 観察 田中 一郎	...72
10-26	カーボンナノチューブ探針の作成とその応用 前田 康二	...74
10-27	新規プローブの金属配線の改良 森田 幸治	...76
10-28	共鳴トンネル電流計測と素子構造の改良 田中 一郎	...78

10-29	GaAs 系半導体薄膜表面へのナノ電極作製	...	80
	田中 一郎		
10-30	多段形状マイクロ流路チップの開発	...	82
	中野 圭洋		
10-31	マイクロ流路の微細加工精度向上に関する研究	...	84
	中野 圭洋		
10-32	マイクロマシン材料の機械的信頼性評価に関する研究	...	86
	平井 隆太郎		
2. 3	成果の外部への発表	...	88
2. 4	活動(運営委員会等の活動等)	...	92
2. 5	実施体制	...	93
2. 6	支援装置	...	95
2. 7	各種データ	...	101

## 1. 委託業務の目的

### 1・1 委託業務の課題

拠点課題名： 「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」

機関業務名： ハイブリッド化ナノ構造ものづくり支援（超微細加工領域）

### 1. 2 実施機関

機関名： 学校法人トヨタ学園 豊田工業大学

住 所： 〒468-8511 愛知県名古屋市天白区久方2-12-1

### 1. 3 委託業務の目的

中部地区ナノテクノロジー総合支援拠点を形成し、「ナノ計測・分析」、「超微細加工」、「分子・物質合成」の3領域において、「最先端ナノ計測機器の利用支援」、「有機・生体関連分子等の多彩な物質群の設計合成評価支援」、「最先端設備技術による半導体超微細加工支援」等を総合的に実施する。

このため、大学共同利用機関法人・自然科学研究機構・分子科学研究所、国立大学法人・名古屋大学、国立大学法人・名古屋工業大学、学校法人・豊田工業大学の愛知県内4機関が共同で業務を行う。

学校法人トヨタ学園 豊田工業大学では超微細加工を中心とした支援を担当する

## 2. 平成22年度の実施内容

### 2. 1 実施計画

以下①～⑥の支援業務を行う。支援件数については、昨年度の支援状況を踏まえ、40件以上を目標（昨年度目標35件以上）としたい。また、課金については、本学支援拠点の課金制度を運用中であるが、他の支援拠点の課金システムを参考にしながら見直しを図る。特に、装置の使用状況、支援時間等をより明確にして課金を厳密に行う。

#### ①シリコン超微細加工用要素プロセス技術と評価の支援

クリーンルーム内に設置のシリコン系を主体とするプロセス装置を利用して、各種素子構造を試作するとともに、各種の機能物質とシリコンとの複合化プロセスおよび評価を行う。今年度は特に、電子線リソグラフィと走査型プローブ顕微鏡（兼加工装置）の活用を進める。リソグラフィ、薄膜形成、イオン注入や熱拡散による不純物導入、酸化やウェットおよびドライエッチング等、一連の要素プロセス技術を提供する。微細構造や物性の測定評価については、クリーンルーム内の評価装置および関係研究室の精密分析装置を併用して実施する。

#### ②3次元フォトリソグラフィなどによる（微細）デバイス構造の製作と評価の支援

ナノ構造などを持つ微細デバイス製作にはフォトリソグラフィが利用されるが、MEMSデバイスには3次元化も重要となる。このようなニーズに対応するため、フォトレジストのスプレー成膜と立体特有の露光装置を組み合わせたオリジナルな3次元フォトリソグラフィを開発・応用し、これらを用いた新規デバイスの製作を支援する。スプレー成膜、アライメントも含めた立体露光、レジストのUVキュア処理、アッシング処理、触針段差計、光干渉式3次元表面形状測定（Zygo）の協力ができる。平成21年度

に設置した光干渉式膜厚測定装置、Siの Deep RIE 加工（住友精密）による支援も新たに実施する。

### ③化合物半導体ナノ構造の形成（および、有機物との複合化）と評価の支援

化合物半導体ナノ構造の形成のために、MBE（分子線エピタキシー）によるAlGaInAs系、AlGaInSb系のナノ薄膜、超格子、量子ドットなどの構造やこれを含む素子構造の形成を行う。また、これらのナノ構造の光物性（蛍光と光吸収特性）および電子物性（伝導特性）などの計測評価手法も提供し、原子間力顕微鏡による構造評価も実施する。有機薄膜の形成と評価支援については、OMBE（有機分子線エピタキシー）による有機薄膜構造の形成、真空一貫システムでの電極蒸着に加えて、電子物性（伝導特性）や光物性（蛍光と光吸収特性）、原子間力顕微鏡による構造計測を実施する。

### ④フラーレンナノ構造の作製と評価および化合物半導体・シリコンナノ構造の評価の支援

分子線エピタキシー装置によるC60（エピタキシャル）薄膜の作製支援、ならびに、化合物半導体、シリコン、フラーレンなど半導体ナノ構造の物性評価の支援を行う。物性評価支援では、主に以下の装置が利用できる。(a)X線光電子分光装置：元素分析、化学結合状態分析、(b)結晶性解析X線回折装置：結晶構造評価、(c)DC & ACホール効果測定装置：電気的特性（キャリア濃度、移動度）評価。

### ⑤カーボンナノプローブ・ナノチューブおよび金属微粒子の形成と評価の支援

ナノ機能デバイスを実現することを目的として、カーボンナノチューブ(CNT)成長に加えて、CNT探針等を用いた高分解能走査プローブ顕微鏡（SPM）によるナノ構造評価などに関する支援を行う。また、短パルスYAGレーザー照射によるナノ・マイクロ構造の加熱、および、抵抗加熱型真空蒸着と短パルスYAGレーザー照射による金属微粒子形成に関する支援を行う。

### ⑥有機物および高分子系材料のナノ構造・物性評価

各種の有機材料、特に高分子材料について、ナノスケールでその階層的な構造をX線回折やラマンおよび赤外分光法で解明する。また、その理論的理解のための計算機シミュレーションなどに関する学術・技術支援を行う。さらに、構造と種々の物性との相関解明の支援も行う。

## 2. 2 成果

### 2. 2. 1 成果概要

当該年度における成果及び業務の実績については、支援件数40件以上を目標としたが、実績33件(前年度実績43件)と未達であった。新規支援ユーザー増加は前年度12件、当該年度12件と変化はなかったものの、その他の案件が終了となった、あるいはユーザー機関内で開発を継続することとなったためである。しかしながら、イノベーション創出というメインテーマについては、ナノテク総合支援の5大成果の1件に、本学支援の「単一分子検出マイクロ流路チップの開発」が選ばれたことは、特筆すべき成果であった。

課金制度の見直し検討を実施し、クリーンルーム利用分については、学内共用設備であることより、施設利用課金ならびに装置利用課金を学外利用者並みとし、研究室受託分については原則

として消耗品利用を課金する。すべての支援において委託金より支援できる1支援あたりの金額を遵守することとし、それを上回った場合は利用者より徴収する。その他、設備利用の際の故障発生に対しては、当該使用行為の故障発生に対する寄与度と当該装置の使用頻度および当該装置の重要度と修復の緊急度を勘案して課金するものとし、ルールを作成した。

① シリコン超微細加工用要素プロセス技術と評価の支援

電子線描画装置を用いた磁性薄膜のナノ加工と磁性材料開発や遠赤外波長域で動作するデバイス開発のためのナノロッド積層体の形成等を実施した。フォトリソグラフィおよびドライエッチング等を組み合わせた単一分子検出マイクロ流路チップ開発、イオン注入法を用いた太陽電池開発のための新規プロセス、同じくマイクロマシン用材料評価のための手法開発等、8件の支援を実施した。

② 3次元フォトリソグラフィなどによる（微細）デバイス構造の製作と評価の支援

昨年度支援装置として導入したDeep RIEによる深堀エッチングとウェットエッチングの組合せによる、SOIウェハを用いたセンサーデバイスの開発や高性能MEMSデバイス開発に欠かせないプラズマやLPCVD装置の整備、垂直壁側面へのパターニング技術に必要なレジストのプレーコーティングや斜め露光技術等一連のプロセス工程を開発し、3件の支援を実施した。

③ 化合物半導体ナノ構造の形成（および、有機物との複合化）と評価の支援

GaSb系量子ドットの作製と新規素子機能評価、GaAs/GaNAs多重量子井戸の成長条件と伝導特性評価、InAs量子ドットの低温成長と特性評価、ナノ粒子薄膜のFM-AFMによる高分解能観察、バリア層に埋め込まれたIV族量子構造のトンネル電流測定、異種材料接合界面形成に伴う過渡電荷移動輸送特性の解析、ナノコロイドの電子材料への応用に関する技術相談など、7件の支援を実施した。

④ フラーレンナノ構造の作製と評価および化合物半導体・シリコンナノ構造の評価の支援

半導体薄膜の粒径や粒界特性などの結晶性評価、結晶シリコン太陽電池用電極ペーストの検討、オプトエレクトロニクス材料としてのPbSナノ粒子のFT-IR測定による光吸収測定など、3件の支援を実施した。

⑤ カーボンナノプローブ・ナノチューブおよび金属微粒子の形成と評価の支援

デバイスのナノ構造評価を行うためのトンネル顕微鏡(STM)あるいは磁気力顕微鏡(MFM)用CNT探針の作製、炭化物(SiC)成長における構造制御メカニズムの解明のためのC-AFMとラマン装置による評価、太陽電池のSi表面の観察、ピエゾ抵抗型AFM/STM用新規プローブの開発など、11件の支援を実施した。

⑥ 有機物および高分子系材料のナノ構造・物性評価

製造ラインにおける超微細シリカ粉末のX線解析および表面処理シリカ粉末の表面状態および凝集状態の評価と解析による1件の支援を実施した。

## SiC溶液成長における多形変化に関する研究

名古屋大学

宇治原徹

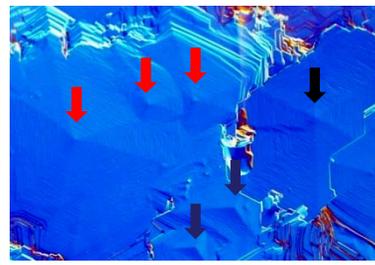
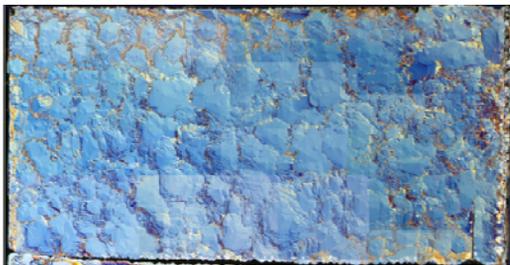
### 【研究目的】

SiCは多形ごとに異なる物性をもつため、その制御が重要となる。SiC溶液成長において、成長多形は成長温度、極性、溶媒組成など、さまざまな結晶成長条件に依存する。しかし、その詳細ははっきりわかっていない。多形変化は基本的には、スパイラル成長による多形継承メカニズムか、もしくは熱力学的安定な構造の成長のいずれかが生じると考えられる。本研究では、成長モードの観点からその詳細を調べた。

### 【成 果】

Fig. 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。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。

(a) 1 hr growth, NOM image



(b) 1 hr growth, Raman mapping

(b) 1+1 hr growth, Raman mapping

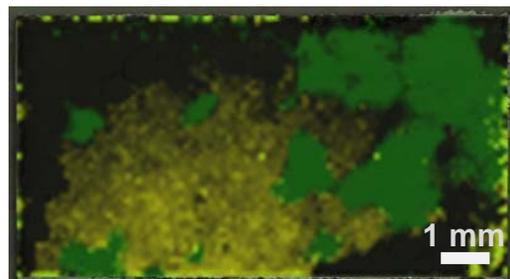
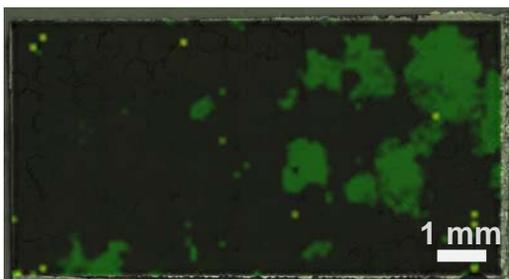


Fig. 1 SiC crystal grown on 4H-SiC Si-face seed crystal. (a) Nomalski image and (b) Raman mapping of crystal grown for 1 hr. (c) Raman mapping of crystal grown for 1+1 hr. Green area and yellow area indicate 6H-SiC and 15R-SiC.

超微細加工領域における支援成果

平成22年度 トピックス

多段形状マイクロ流路チップの開発

<sup>A</sup>株式会社ESPINEX, <sup>B</sup>豊田工業大学

中野圭洋<sup>A</sup>, 亀岡遵<sup>A</sup>, 安池雅之<sup>A</sup>, 梶原建<sup>B</sup>

【研究目的】

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。本開発では、検体となる生体分子をより高感度で検出するため、検体を効率的に局所に集めることを可能とした多段形状の流路構造を有するマイクロ流路チップの試作を行った。

【成 果】

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、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。本研究では、タンパク質等の生体分子を効率的に検出するために、検出対象を局所に集め、濃縮する構造をマイクロ流路チップに設ける。具体的にはFig. 1のように、流路断面を段階的に小さくする形状を複数のマスクを用いて石英ガラス上に作成し、ターゲット分子を $2.2\mu\text{m} \times 0.2\mu\text{m}$ の狭小領域に集め、検出に適した流路を製作する。なお、本試作で製作されたマイクロ流路デバイスは、米国Texas A&M UniversityのGerard Cote教授と亀岡准教授の共同研究である、表面増強ラマン散乱分光法 (SERS) によるタンパク質の解析への使用を予定している。Fig. 3はマイクロ流路中心部の顕微鏡画像である。流路が段階的に狭くなる入り口部分にポリスチレン(PS)のナノ粒子が凝集しており、最少流路幅 $40\text{nm} \times$ 流路深さ $40\text{nm}$ の超微細加工を含む多段形状が機能していることが分かる。

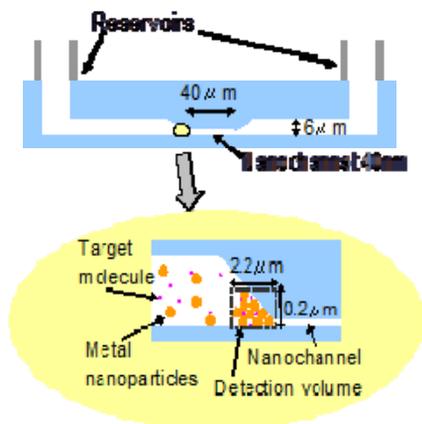


Fig.1 Schematic diagram of optofluidic device with multistage structure



Fig.2 Optofluidic device with multistage structure

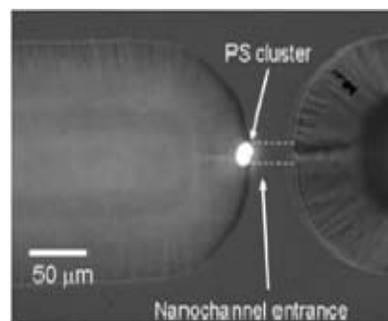


Fig3 Optical microscopic image of polystyrene nanoparticles trapped at the step boundary of the optofluidic device

## 2. 2. 3 支援課題一覧

### 平成21年度支援課題一覧(公開猶予分)

支援機関名	課題番号	支援機能名	業務形態名	実施課題名	申請者の所属	申請者	役職	主な利用装置名	主な利用装置の利用日数
豊田工業大学	09-08	超微細加工	技術代行	FET デバイス基板の試作	豊田工大	吉村 雅満	教授	アライナー	12
								蒸着装置	5
	09-11	超微細加工	装置利用	Micro optical-Thermal Transducer を用いた小型拡散センサーの開発	慶應義塾大学	猪谷 恒一	大学院生	プラズマ CVD	5
	09-12	超微細加工	装置利用	集積回路の故障解析	アルエイド(株)品質保証部	蘆田 勉	部長	ドラフト	18
	09-18	超微細加工	装置利用	特殊形状基板への絶縁膜コーティング技術の開発	中部大学	山口 作太郎	教授	スピナー	3
	09-21	超微細加工	技術代行・装置利用	太陽電池特性評価技術の習得	日本ソーラーシリコン(株)	川合 隆博	主務	拡散炉	13
	09-23	超微細加工	協力研究	第一原理計算を用いたFe-C <sub>o</sub> シリサイドの磁性評価	名古屋大学	大平 豊	大学院生	AFM	5
	09-30	超微細加工	装置利用	埋め込まれた量子構造のトンネル電流測定	(株)豊田中央研究所	生野 孝	副研究員	AFM	7
	09-31	超微細加工	装置利用	接合界面形成に伴う過渡電荷移動輸送特性の解析	(株)豊田中央研究所	生野 孝	副研究員	AFM	7
	09-34	超微細加工	協力研究	防汚処理剤と基材との付着状態の評価	(株)INAX 総合技術研究所 IBA 推進室	井須紀文	室長	①レーザーラマン分光測定装置 ②SPM	①2日 ②2日
	09-38	超微細加工	装置利用	分光イメージングによるグラフェンの層数・面積評価	名古屋大学	宮田 耕充	助教	AFM	6
	09-40	超微細加工	技術代行	引張過程における炭素繊維の微細構造変化	三菱レイヨン(株)中央技術研究所	山本 隆	所長	X線回折	5
09-41	超微細加工	装置利用	ポリノナメチレンテレフタルアミドの結晶構造解析	(株)クラレ くらしき研究センター構造・物性研究所	石井 孝浩	所長	X線回折	7	

平成22年度支援課題一覧

支援機関名	課題番号	支援機能名	業務形態名	実施課題名	申請者の所属	申請者	役職	主な利用装置名	主な利用装置の利用日数
豊田工業大学	10-01	超微細加工	技術相談・装置利用	磁性細線メモリの基礎研究	豊田工大	粟野 博之	教授	電子線描画装置	35
	10-02	超微細加工	技術代行・装置利用	単一分子検出マイクロ流路チップの開発	(株) ESPINEX (イースピネックス)	中野 圭洋	代表取締役社長	アライナー	23
								RIE	20
	10-03	超微細加工	技術相談・装置利用	新規プローブの開発	(株) ユニソク	森田 幸治	技術員	Deep-RIE	18
								アライナー	18
	10-04	超微細加工	装置利用	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)		5
	10-05	超微細加工	装置利用	炭化物成長における構造制御メカニズムの解明	名古屋大学工学研究科	宇治原 徹	教授	ラマン分光	10
	10-06	超微細加工	技術代行	カーボン材料成長用基板の製作	豊田工大	吉村 雅満	教授	拡散炉	19
	10-07	超微細加工	装置利用	半導体薄膜の結晶性評価	奈良先端科学技術大学院大学	浦岡 行治	教授	EBSP	3
	10-08	超微細加工	装置利用	カーボンナノチューブつき探針の微視的構造の視察	(株)ユニソク 研究開発部	阪巻 なみ	主任	AFM	10
	10-09	超微細加工	技術相談・装置利用	結晶シリコン太陽電池用受光面銀ペーストの焼成挙動について	(株)ノリタケカンパニーリミテド 開発技術本部電子材料開発	吉野 泰	チームリーダー	拡散炉 PE-CVD 太陽電池変換効率分布測定 FE-SEM	30
10-10	超微細加工	装置利用	無機物質表面におけるナノ構造の原子レベル観察	京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 物質工学部門	岡田 有史	助教	超高真空温度可変走査プローブ顕微鏡	10	
10-11	超微細加工	技術代行・協力研究	Ⅲ-V族半導体の構造評価と伝導特性評価	香川大学	小柴 俊	教授	ホール効果測定装置	10	

10-12	超微細加工	装置利用	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)		5
10-13	超微細加工	協力研究	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)		4
10-14	超微細加工	協力研究	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	愛知学院大学 教養部物理学教室	城 貞晴	講師	AFM	3
10-15	超微細加工	技術代行・装置利用	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)		2
10-16	超微細加工	装置利用	金属ナノロッド積層体の作製	・(株) 豊田中央研究所 元廣特別研究室 ・豊田合成(株) 技術開発センター	・伊藤 忠 ・上野 幸久	・主任研究員 ・担当員	電子線描画装置	11
10-17	超微細加工	協力研究	材料の各種表面分析	(株)大同分析リサーチ	田仲 圭	係長	AFM	16
10-18	超微細加工	技術代行・装置利用	High efficiency crystalline Si solar cells using implantation	korea university	jong han lee	Research Professor	イオン注入	8
10-19	超微細加工	装置利用	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)		5
10-20	超微細加工	装置利用	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)		3
10-21	超微細加工	装置利用	太陽電池のSi表面観察	レニショーラマンシステム	長谷川 守	グループリーダー	顕微ラマン分光装置	3
10-22	超微細加工	技術代行	GaAs 基板のステップ観察	豊田工大	小島 信晃	助教	AFM	1
10-23	超微細加工	装置利用	PbS ナノ粒子の光吸収測定	豊田工大	Wei Lu	PD	吸光光度計	4
10-24	超微細加工	装置利用	CdSe 量子ドット薄膜作製	豊田工大	大森 雅登	助教	ホール効果測定	10
10-25	超微細加工	協力研究	CdSe 量子ドット薄膜の FM-AFM 観察	和歌山大学システム工学部	田中 一郎	教授	真空 AFM 装置	22
10-26	超微細加工	技術代行・装置利用	カーボンナノチューブ探針の作成とその応用	東京大学 大学院工学系研究科物理工学専攻	前田 康二	教授	SEM	6
10-27	超微細加工	技術相談・	新規プローブの金属	(株) ユニソク	森田 幸治	技術員	スパッタ	5

			装置利用	配線の改良				アライナー	8
10-28	超微細加工	協力研究		共鳴トンネル電流計測と素子構造の改良	和歌山大学システム工学部	田中 一郎	教授	MBE	12
								真空 AFM	12
10-29	超微細加工	協力研究		GaAs系半導体薄膜表面へのナノ電極作製	和歌山大学システム工学部	田中 一郎	教授	MBE	32
								真空 AFM	32
10-30	超微細加工	技術代行・装置利用		多段形状マイクロ流路チップの開発	(株) ESPINEX (イースピネックス)	中野 圭洋	代表取締役社長	アライナー	18
								RIE	18
10-31	超微細加工	技術代行・装置利用		マイクロ流路チップの加工精度向上に関する研究	(株) ESPINEX (イースピネックス)	中野 圭洋	代表取締役社長	アライナー	8
								RIE	8
10-32	超微細加工	技術代行・装置利用		マイクロマシン材料の機械的信頼性評価に関する研究	名古屋工業大学	泉 隼人	助教	イオン注入	3
10-33	超微細加工	技術相談		(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)	(公開猶予)		-

## 2. 2. 4 超微細加工領域における支援成果報告 次ページ以後参照

## アルコール CVD 法によるカーボンナノチューブ合成 とバッファ層の影響

### Effect of substrates on CNT growth by Alcohol-CVD

松岡佑樹, 吉村 雅満

Yuki Matsuoka, Masamichi Yoshimura

豊田工業大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

CVD 法では通常触媒を用いるが、基板との相互作用により触媒径や安定性が変化する。本研究では基板として  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_x$  を用い、これらの基板が CNT 成長にどのように影響を与えるかを調べた。その結果、 $\text{SiO}_2$  の方が単層 CNT 成長には適しており、 $750^\circ\text{C}$  の基板温度が最適であることが分かった。

Effect of substrates on CNT growth has been investigated. Alcohol-CVD method was employed to grow carbon nanotubes on the Co-deposited substrates ( $\text{SiO}_2$  and  $\text{AlO}_x$ ). Single-walled CNT was successfully grown at  $750^\circ\text{C}$ .

**背景と研究目的**：カーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) は、炭素六員環が平面状に配列したグラフェンを筒状に丸めた物質である。グラフェンが 1 枚のものを単層 CNT (single-wall CNT: SWCNT), 2 枚以上が同心円, 入れ子状に重なったものを多層 CNT (multi-wall CNT: MWCNT) という。カーボンナノチューブは非常に細く (約 1 nm から数十 nm), 高アスペクト比と高い強度 (ヤング率: 約  $0.5\text{TPa}$ ) を有する一方で、チューブ構造のために柔軟で、曲がっても折れないという特性があり、これは、走査型プローブ顕微鏡 (scanning probe microscopy: SPM) の探針材料として理想的である。本研究グループでは、基板上に垂直な CNT を合成できるプラズマ励起 CVD 法を用いて CNT-SPM プロブの作製に関して研究してきたが、MWCNT しか合成されず、直径が太い (約 40 nm) という欠点があった[1]。アルコール化学気相成長法 (alcohol catalytic CVD: ACCVD) では、炭素源としてアルコールを用いる CVD 法で、アモルファスカーボンをほとんど含まない SWCNT を低温度 ( $600^\circ\text{C}$  以下) で

合成できると報告があり [2]、本研究でも合成を試みた。また、CNT-SPM プロブをより簡易な装置で作製するために、液体アルコールをチャンバー内で蒸発させて試料に供給することにより、炭素源の供給ラインを除いたものを用いた。SWCNT 合成には触媒が必須であるが、触媒の担持材によって合成される CNT の密度や長さ、層数が大きく変化するため、 $\text{AlO}_x$  と  $\text{SiO}_2$  層について、その傾向を従来の実験装置での結果と比較した。

**実験**：  $\text{AlO}_x$  層は、Si 基板上に Al (20 nm) を真空蒸着し、それを大気中、 $400^\circ\text{C}$  で 30 分加熱することにより形成した。  $\text{SiO}_2$  層 (50 nm) は、Si 基板を熱酸化して得た。また、触媒として両基板上に Co (0.5 nm) をアークプラズマ蒸着した。図1にCNT合成装置 (マイクロフェーズ社製) の概略図を示した。炭素源にはエタノールを用いた。チャンバー内を真空引き後、ヒータで雰囲気を温めてエタノールを蒸発させ、10 torr まで昇圧した。その後、ヒータを合成温度 ( $600\sim 800^\circ\text{C}$ ) まで昇温し、5 分間加熱した。

合成したCNTはSEMで形状を観察し、ラマン分光により結晶性を評価した。

**結果、および、考察：** 図2に実験結果をまとめた。バッファ層がSiO<sub>2</sub>層の場合、合成温度が700℃まででは図2(c)のように結晶性を示すDピーク[3]は大きく、グラファイト構造を示すGピーク[3]は小さくブロードだった。また、チューブ構造に起因し、主にSWCNTに見られるRBM(radial breathing mode, 100-350 cm<sup>-1</sup>)ピーク[3]は見られず、SWCNTが合成されなかったことを示しており、SEMでも太いチューブしか見られなかった。750℃(図2(b))ではGピークが非常に強く、鋭くなり、また、チューブの湾曲によるGピークの分裂とRBMピークも見られたのでSWCNTが合成されたことが分かる。800℃(図2(a))では、鋭いGピークに加えて、大きなDピークが認められた。これはSEM像からも分かるようにSWCNTに加えて、MWCNTが合成されたためと思われる。この一連の変化は触媒の活性により説明できる。700℃まででは温度が低く、SWCNT合成には活性が不十分だったが、750℃で活性が高まり合成できたが、800℃では炭化物の形成などの高温効果を受け、一部の触媒が不活性化したため、MWCNTが合成されたのだと考えている。一方、AlO<sub>x</sub>層では、いずれの合成温度でも図2(d)のようにDピークが大きく、Gピークが小さくブロードであり、結晶性が悪く、SEM像からMWCNTが合成されたことが分かる。ただし、750℃では小さいがRBMピークが見られ、SWCNTの合成には750℃が最適であることが分かった。一般的に、AlO<sub>x</sub>層はSWCNTの合成を助ける担持材として用いられるが、本研究ではその効果は認められなかった。これは、AlO<sub>x</sub>上での触媒の酸化状態によると思われる。触媒がAlO<sub>x</sub>表面に堆積されるとAlO<sub>x</sub>の酸素原子と触媒が相互作用をして、触媒が酸化物になると報告があり[4]、酸化物ではSWCNT合成の活性が減少するためと思われる。従来の方でSWCNT合成が達成できたのはCVD前に水素ガス中で触媒を加熱することにより、酸化物を還元していたためと考えている。

**今後の課題：** 炭素源の供給を簡易化した装置でSWCNTの合成を試みた。従来の方と比べて成長領域が狭まったが、簡単なプロセスでSWCNT合成できた。また、担持材によって合成されるCNTの状態が大きく異なり、SiO<sub>2</sub>層の方がSWCNT合成に適していた。また、合成温度に最適な温度が存在することを見出した。但し精密な制御にはアルコールを別ルートで供給

する必要がある。

**参考文献**

- [1] K. Tanaka, M. Yoshimura, K. Ueda, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 4 (2006) 276.
- [2] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 229.
- [3] M. S. Dresselhaus et al., Phys Rep., 409 (2005) 47.
- [4] C. Mattevi et al., J. phys. Chem. C, 112 (2008) 12207.

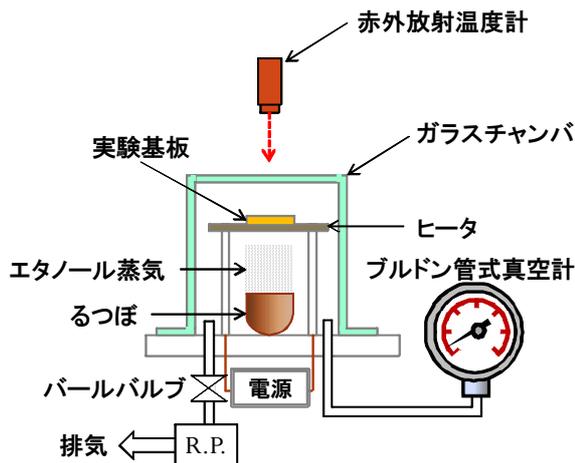


Fig.1. Schematic of ACCVD

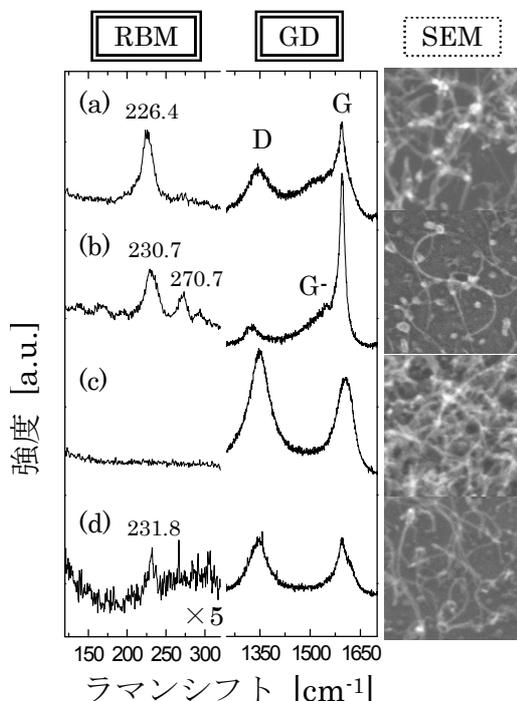


Fig.2 Raman spectra at different conditions and corresponding SEM images (a) 800℃, SiO<sub>2</sub>/Si, (b) 750℃, SiO<sub>2</sub>/Si (c) 600℃, SiO<sub>2</sub>/Si, (d) 750℃, Al/Si

## Micro Optical-Thermal Transducer を用いた小型拡散センサーの開発 Development of Micro Optical Diffusion Sensor using Micro Optical-Thermal Transducer

猪谷 恒一<sup>a</sup>, 岡 哲大<sup>b</sup>, 田口 良広<sup>b</sup>

Koichi Itani<sup>a</sup>, Tetsuhiro Oka<sup>b</sup>, Yoshihiro Taguchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>慶應義塾大学大学院理工学研究科, <sup>b</sup>慶應義塾大学理工学部

<sup>a</sup>Graduate School of Science and Technology, Keio University,

<sup>b</sup>Faculty of Science and Technology, Keio University

本研究は、液体試料の拡散係数を微量サンプル量で高速測定可能な新しい小型拡散センサー (Micro Optical Diffusion Sensor: MODS) の開発を行っている。MODS では、レーザー誘起誘電泳動により試料に縞状の濃度分布を形成し、その拡散現象を観察することで拡散係数を算出する。水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) の光導電率は、レーザー誘起誘電泳動によって形成される濃度分布を決定する最も重要な要素の1つである。本年度は、プラズマ励起化学気相成長 (PECVD) を用いて a-Si:H を成膜し、光導電率評価を行った。

In this study, we have developed a novel micro optical diffusion sensor (MODS) based on laser-induced dielectrophoresis (LIDEP) enabling small sample volume, high-speed measurement of the liquid sample. MODS induces the concentration distribution by LIDEP, and the diffusion coefficient can be obtained by observing the mass diffusion. The photoconductivity of the hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) is one of the most important parameter to determine the concentration distribution caused by LIDEP. The a-Si:H layer was deposited on a glass substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), and the photoconductivity of the deposited a-Si:H was measured.

**背景と研究目的：** MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) バイオチップは、採取が困難な生体試料などを微量サンプル量かつ高効率・短時間で反応および分析ができる超小型チップとして注目されている。しかし、チップ上に分析要素を持つデバイスの研究例は少なく、前処理を必要としない測定法は存在しない。そこで本研究では、nm~ mm オーダーの粒子の操作が可能であるレーザー誘起誘電泳動 (Laser-induced dielectrophoresis: LIDEP) を用いて、液体試料の拡散係数を微量サンプル量で高

速かつ非接触測定可能な新しい小型拡散センサー (Micro Optical Diffusion Sensor: MODS) [1] の開発を目的とする。

MODS の拡散係数測定デバイスは、透明電極対と光導電膜に液体試料を封入した構造となっており、LIDEP によって幅数  $\mu\text{m}$  の縞状の濃度分布を形成し、その拡散現象を観察することで、拡散係数を算出する。LIDEP とは、光導電膜にレーザーを照射することで生じる光導電効果により誘電泳動現象を局所的に誘起する方法である。ここで、LIDEP によって誘起される濃度分

Table 1 Deposition conditions.

Gas flow rate	Pressure	High-frequency power source	Substrate temperature
SiH <sub>4</sub> : 2.5 sccm H <sub>2</sub> : 30 sccm	0.3 Torr	FWD: 80 W REF: 0 W	200 °C

布を決定する、光導電膜である水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) の光導電特性が重要となる。

本稿では、a-Si:H をガラス基板上に成膜し、その光導電特性の評価を行うことで、LIDEP の誘起可能性について検討したので、その結果について報告する。

**実験：** プラズマ励起化学気相成長 (PECVD) 装置を用いてガラス基板上にa-Si:Hを成膜した。全ガス流量に対して、モノシランの割合が7~10%のとき、また基板温度が低いほど、a-Si:Hのレーザー未照射時の導電率(暗導電率 $\sigma_d$ )は低くなることが知られている[2]。そのため、Table 1のように成膜条件を設定した。また、処理時間は20分成膜する毎に10分の冷却時間を設けることを5回繰り返して100分間とし、380 nm程度のa-Si:Hを成膜した。

レーザー照射時における光導電膜a-Si:Hの導電率、つまり光導電率(photoconductivity:  $\sigma_{ph}$ )を計測するため、a-Si:H上にコプラナー型電極を作製した。まず、スピナーにより厚さ1.2  $\mu\text{m}$ のフォトレジスト(PR)を塗布後、マスクアライナーにより電極のパターニングを行った。続けて、アルミニウムを100 nm蒸着しリフトオフにより電極間距離10  $\mu\text{m}$ の電極を形成した。

a-Si:Hに吸収帯域がある縦単一モードYAGレーザー(波長 $\lambda=532$  nm)を光源として用いて、試料に光を入射した状態で定電流電圧源によって電極間の抵抗値を測定した。 $\sigma_{ph}$ は測定した電流 $I$ 、電圧 $V$ およびa-Si:Hの厚み $d$ 、電極幅 $W$ 、電極間距離 $L$ を用いて以下の式(1)より算出した。

$$\sigma_{ph} = \frac{LI}{WdV} \quad (1)$$

**結果、および、考察：** 測定結果を比較のために Ohta らの測定値[3]と併せて Fig.1 に示す。Figure 1より、今回成膜した a-Si:H において光密度と導電率に相関があることが確認された。また、Ohta らの測定値と比較して、全体的に導電率が低い傾向にあるが、LIDEP を誘起する上で重要となるのは、 $\sigma_{ph}$  と  $\sigma_d$  の差であり、明暗比  $\sigma_{ph}/\sigma_d$  がレーザー光強度の選択によって

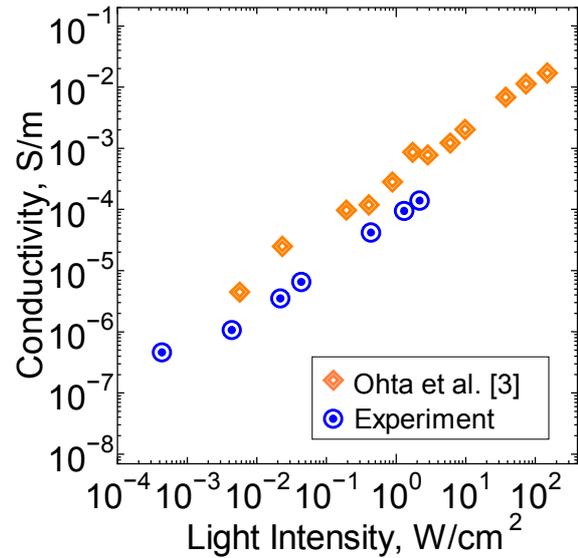


Fig. 1: Light intensity vs. conductivity.

$$10^2 \leq \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_d} \quad (2)$$

を満たせば誘起が可能であると考えられるため、今回成膜した a-Si:H を用いたデバイスでの LIDEP 誘起の可能性が示されたといえる。

**今後の課題：** 今回成膜した水素化アモルファスシリコンは測定を行った光密度の範囲で、 $10^2$  S/m オーダーの導電率変化を誘起できることが確認された。今後は、LIDEP を誘起するために、ガラス基板ではなく、ITO などの透明電極上に a-Si:H を成膜する必要がある、1  $\mu\text{m}$  程度の厚膜が形成可能な条件を検討する必要がある。

**謝辞：** 本研究は、豊田工業大学、近藤憲司氏に装置の使用法のご指導や技術代行を行っていただいた。また大澤潤准教授には、光導電特性や厚膜の成膜に関してご助言をいただいた。深く感謝したい。

#### 論文発表状況・特許出願

該当なし

#### 参考文献

- 1) 猪谷恒一ら: 熱物性 **23** (2009) 197.
- 2) O. Vetterl et al.: Journal of Non-Crystalline Solids **299** (2002) 772.
- 3) A. T. Ohta et al.: IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **13** (2007) 235.

## 迅速な故障解析による品質改善 Quality Improvement of IC by Quick Failure Analysys

蘆田 勉<sup>a</sup>, 宮崎 誠二<sup>a</sup>, 麻生 福子<sup>a</sup>, 大矢哲司<sup>b</sup>, 野村 建三<sup>b</sup>  
Tsutomu Ashida<sup>a</sup>, Seiji Miyazaki<sup>a</sup>, Fukuko Asou<sup>a</sup>, Tetsuji Ooya<sup>b</sup>, Kenzo Nomura<sup>b</sup>

アルエイド株式会社品質保証部

AL-AID Corporation <sup>a</sup> Quality Assurance Dept, <sup>b</sup>2nd Engineering Dept

今回解析した不具合品は、当社リニアテスターで故障モードとして出力電流制限値の異常が確認できた。パッケージを部分開封後、マイクロプロービングで不良箇所を特定し、SEM観察によるゲート寸法異常を確認した。IC品質の確保と改善の為に早期フィードバック法を確立した。

The abnormal value of over current limitation of this failure IC was confirmed by AL-AID's linear tester at first. After opening the top of the IC package, we found the failure point and the cause by micro-probing under voltage bias. And it was confirmed by using SEM that the Tr gate length was short. We have established the quick feed back method to keep and improve the quality of IC.

背景と実験目的：当社デザインセンターはICの開発・設計を中心に業務している。

ICの市場品質不具合が起り解析依頼が来た場合、ただちに、テスターで故障モードを把握し、豊田工業大学のクリーンルーム中でパッケージの上部樹脂のみ発煙硝酸で部分開封作業を実施する。

ICのチップ真上の樹脂のみが除去されるので、ICに電圧を印加した状態で、針を立て各部位の電圧・信号の状態を検知し不具合箇所を確定させることができる。今回はTrゲート形成時、リソグラフィ工程で露光時に異物の影響でゲート寸法異常が発生し不良となった。今回の不良サンプルを次に述べる実験で検証した。

実験：不具合品を常温にてリニアテスターにかけたが、その結果は不具合再現しなかった。次に、高温でテスター測定すると、出力電流制限値が変化することが判明した。次にICのパッケージの上部のみを発煙硝酸で樹脂を溶かしチップを露出させた(Fig. 1)。

本ICを外部電圧印加用のプリント基板に実装し、電圧印加した状態OBIRCH(Optical Beam Induced Resistance Change)及びエミッション顕微鏡で不良解析したが異常な箇所が検知できなかった。

異常原因の究明の為に、電圧をかけた状態で、マイクロプロービングをして各動作モードでの各部分の電位変化を確認した。不具合可能性のある出力電流制限値閾値生成回路、レベルシフト回路と順に調査したが異常なし。次に、出力電流制限値コンパレータ(Comp)回路で、Comp入力信号に変化がないのに出力が温度上昇によって変化していることが確認できた。更に、各ノード毎の電圧、電流を測定し絞り込むことによりコンパレータ回路の特定Tr1、Tr2のVth(閾値電圧)に関しマッチングがとれていないことが判明し、不良品のTr2のVthは良品に比較して著しく低いことが確認できた。我々は、Trのゲート幅の異常を疑い、SEM(Scanning Electron Microscope)にて観察すると、ゲート寸法が通常良品と比較すると0.12μm細くなっていることが確認できた(Fig. 2)。

結果/考察：今回の不良はゲート電極の写真製版処理時にデフォーカス気味に露光されたと推定される。ウェーハ裏面に存在した異物によりウェーハがステッパーチャックに吸着された時に盛り上がる形状となるため、その部分のみのフォーカスがずれることになる。対策として、異物の影響を受けにくいチャックに変更済み(Fig. 3)

今回は、豊田工業大学のクリーンルーム装置を活用してもらい、早期フィードバックで更なる品質向上に貢献できた。

今後の課題：ICの解析については、技術的な蓄積が出来てきており迅速な対応も可能となりつつある。今後は更なる品質の作り込みが課題となる。

論文発表状況・特許状況  
該当なし。

謝辞：今回に実験のために豊田工業大学のクリーンルームを利用に便宜を図って頂いた豊田工業大学の沢准教授、豊田工業大学職員近藤様 に感謝いたします。

キーワード

- ・OBIRCH(Optical Beam Induced Resistance Change) :電圧印加したICに、赤外レーザを局所的に照射し、そのときの異常電流変化をモニターし異常電流経路を特定する。
- ・エミッション顕微鏡：電圧印加したチップ内の異常リークによる微小発光や異常発熱による赤外放射を検出することで、チップ内の故障箇所を特定する。

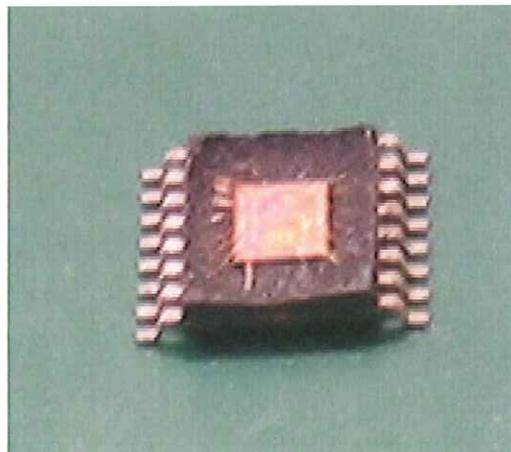


Fig.1. the IC package opened in the clean-room of Toyota Technological Institute.

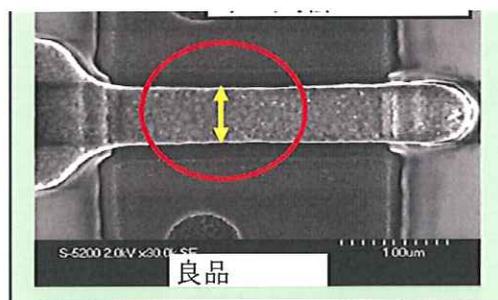
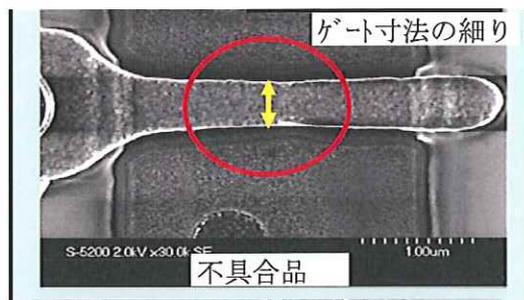


Fig.2. Tr2 gate length observed by SEM

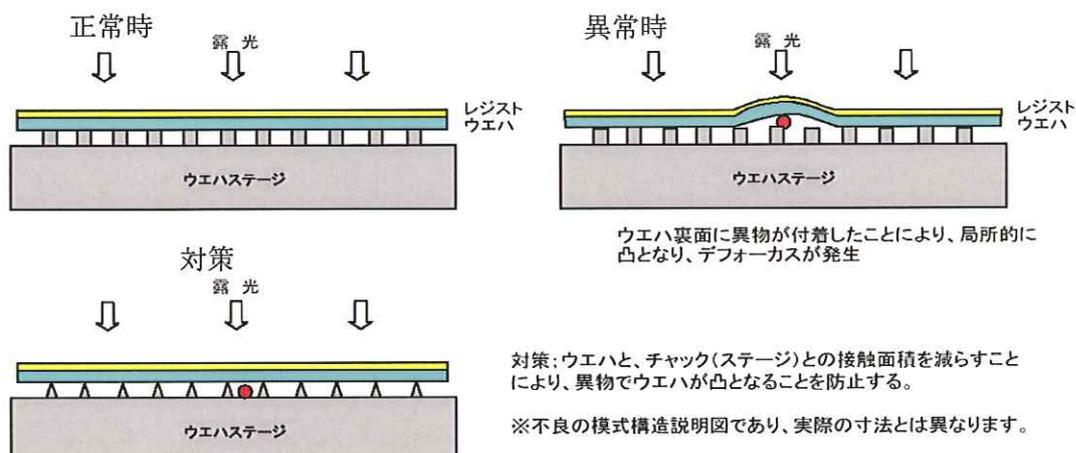


Fig.3. Mechanism of defocusing and the measure

## 特殊形状基板への絶縁膜コーティング技術の開発

### Spin-coating of a dielectric film on a doughnut-shaped hardmetal substrate

山口 作太郎

Satarou Yamaguchi

中部大学 藤原洋記念超伝導・持続可能エネルギー研究センター

Center of Applied Superconductivity and Sustainable Energy Research, Chubu University

我々は、高分子材料を中心に、自由な形状及び表面状態の金属基板に高耐圧の絶縁膜をスピコートなどで少ないプロセスで形成する方法について研究開発を行っている。今回は、Fe 基板にコーティングを行い、また、コーティングの応用先の一つである放電加工のプロセス検討を分光法により行った。そしてプラズマの電子温度等の特性を調べ、絶縁材料プロセス最適化の一助とした。

Recent demands for a high performance dielectric layer are increasing and the technological developments are also required. Therefore, we should develop the simple process and stable dielectric layers. One of the candidates for such films is polymers and there the spin coat is a standard process for the formations. Furthermore, we discuss about discharge machining process as one of the applications. In such processes, optical spectroscopy seems to be one of the powerful techniques and we studied the plasma properties around processing area such as electron temperature.

**背景と研究目的**：金属電極の絶縁を簡便に行うことが出来るようになれば、その応用範囲が広がると考えられる。通常、基板に絶縁膜を施す際、基板表面のナノ構造がピンホール等を生成するため、基板表面のナノ構造制御が必要となる。我々は、高分子材料を中心に、自由な形状及び表面状態の金属基板に高耐圧の絶縁膜を、ディップコートやスピコートなど少ないプロセスで形成する方法について研究開発を行っている。これにより、より薄く高耐圧の絶縁膜の作製プロセスを開発し、金属電極の例えば放電用電極としての性能向上を図る。

本研究では特殊な形状（ドーナツ型）の基板に薄く絶縁膜を施す技術の研究を行うために、スピコーターを用いてスピコートによる絶縁膜コーティングを行い、その耐電圧性を評価した。また、絶縁膜作製の応用分野として放電加工を検討しているが、特に、次世代半導体として期待されているシリコンカーバイド(SiC)の放電加工を行い<sup>1)2)</sup>、そのプロセスを分光学的見地から分析した。

**実験**：鉄基板上の絶縁膜は、OFPR800 23cPを用いてスピコートで作製し、Fig. 1に示す高電圧



Fig. 1: High Voltage Power Supply

電源で耐電圧を調べた。また、SiCの放電加工では、厚さ9.5 mmの4H-SiC単結晶試料に対し、±600 Vの電圧を100  $\mu$ sのパルス周期で印加した。放電ガスとしてヘリウムまたはアルゴンを用い、それぞれに対して可視域で分光測定を行った。

#### 結果、および、考察：

絶縁試験では、350 V程度の耐電圧を持つ膜も作製することができた。ただし、不均一性が存在したので、さらに条件の最適化が必要である。

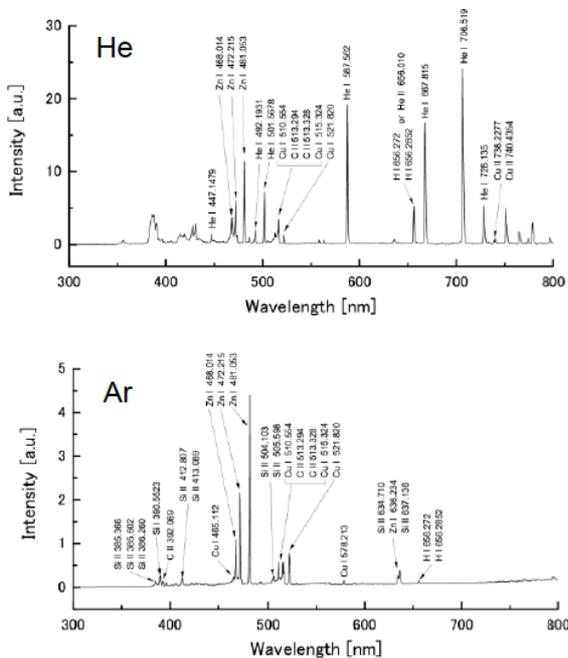


Fig. 2. Luminescence spectra in discharge machining process for SiC in He (a) or in Ar (b) atmosphere.

Fig. 2 に SiC の放電加工時の分光スペクトル

を示すが、銅や亜鉛等の金属電極からの発光ピークが見られるのに対し、Si からの発光が弱く、SiC の昇華過程がドミナントな過程でないことが分かった。さらに、原子や1 価のイオンが中心であることからプラズマの電子温度が数 eV であると推測される。そのため、耐衝撃性等を重視した絶縁材料の探索を行っていけばよいと考えられる。

#### 今後の課題：

今回、絶縁膜のスピンコートによる製膜状況の検討と、合わせて、応用の一つとなる放電加工プロセスに対し SiC を例として分光学的見地から検討した。この結果から、薄くて耐電圧の高い絶縁膜が、放電加工用の電極にコーティングできれば高効率の放電加工が可能となることが予想されるため、今後検討していきたい。

#### 論文発表状況・特許出願

[1] 杉本 達律, 野呂聡哉, 山田 秀貴, 山口 作太郎, 馬嶋 英義, 加藤 智久; 精密工学会秋季大会学術講演会 (神戸大学)、2009.9.

[2] Tatsunori Sugimoto, Toshiya Noro, Satarou Yamaguchi, Hideyoshi Majima, Tomohisa Kato; 13th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ニュルンベルグ、ドイツ)、2009.9.

#### 参考文献

1) S. Yamaguchi *et al.*; Mat. Sci. Forum, **600-603** (2009) 851.

2) T. Kato *et al.*; Mat. Sci. Forum, **600-603** (2009) 855.

## 評価用結晶シリコン太陽電池の作製 Fabrication of Evaluation Crystal Silicon Solar Cells

川合 隆博

Takahiro Kawai

新日本ソーラーシリコン株式会社

Japan Solar Silicon Co., Ltd.

太陽電池の製造工程の理解を目的に、評価用の結晶シリコン太陽電池を作製した。

We fabricated silicon solar cells for understanding solar cell process and for the evaluation of the crystal quality.

**背景と研究目的：** 結晶系シリコン太陽電池の製造コストのうちポリシリコンが占める割合は高く、結晶系シリコン太陽電池のコスト低減のためには、原料ポリシリコンの価格低減は不可欠と考えられている。弊社ではより安価なポリシリコンの製造方法として亜鉛還元法による生産を計画している。我々は原料メーカーであるが、太陽電池のプロセス技術を知ることは、品質を保証する上でも非常に重要である。本研究では太陽電池のプロセス技術の理解を目的として、評価用の太陽電池の作製を行った。

**実験：** 市販のP型 シリコンウェハ（フェローテックシリコン社製 3インチ、比抵抗1～5 Ωcm）を用い、右記に示す手順に従い、10mm×10mmの評価用太陽電池を作製した。

### 結果、および、考察：

下図のような評価用の太陽電池を作製した。

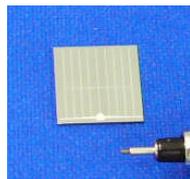


Figure. Fabricated solar cell

**今後の課題：** 今後は自社のポリシリコンを使用した評価用太陽電池を作製し、特性の違いを

P-type wafers(3inches, thickness 380 μm)

Washing

Phosphorus predeposition

Sheet resistance measurement

Phosphorus drive-in

Sheet resistance measurement and film thickness measurement

Back surface etching

Washing

Front surface electrode pattern formation

Oxide film etching

Front surface aluminum deposition

Back surface aluminum deposition

Resist removal

Aluminum-Silicon alloying

↓ Dicing

Evaluation solar cell

Scheme. Fabrication procedure of evaluation solar cell

明らかにしたい。

**謝辞：** 本実習において、技術指導をしてくださいました豊田工業大学 梶原氏に深く感謝します。

## 第一原理計算を用いた Fe-Co シリサイドの磁性評価 Characterization of magnetic structure of Fe-Co silicide using first-principle calculation

大平 豊<sup>a</sup>、丹司敬義<sup>b</sup>

**Yutaka Ohira<sup>a</sup> and Takayoshi Tanji<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科

<sup>b</sup>名古屋大学エコトピア科学研究所

<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University

<sup>b</sup>EcoTopia Science Institute, Nagoya University

Si 表面上に室温以上のキュリー点を有する強磁性体を直接成長させることは、Si をベースとしたスピンドバイス実現のために重要である。我々は、螢石構造を有する Fe シリサイドに Co を加えることで室温以上にキュリー点を向上させることに成功した。本研究では第一原理計算を用いて、螢石構造中の様々な位置に Fe, Co, Si を配置させ、その磁気モーメントの変化を調べることで、キュリー点向上の原因について検討した。

It is important for achieving Si-based spin devices to grow directly ferromagnetic materials which have the Curie temperature above room-temperature (RT). We have succeeded in increasing the Curie temperature of Fe silicides which have a fluorite structure up to 150 °C by adding a Co. Here we report one of the possibilities of the Curie temperature enhancement. First-principle calculation shows the magnetic moment varies with the atomic ratio of Fe, Co and Si in the fluorite structure.

**背景と研究目的**：電子のもつ“スピン”を積極的に利用し、新しい材料の機能やデバイスを構築する半導体スピントロニクスの研究が、近年盛んに行われている。半導体技術を支えてきた Si 基板を用いてスピンドバイスを構築するためには、Si 基板上へ室温以上のキュリー点を有する強磁性体を直接成長させることが必要不可欠になる。

この背景の下、我々は極低温で強磁性を示す Fe シリサイドナノワイヤに、少量の Co を添加することで、室温以上のキュリー点を有する FeCo シリサイドナノワイヤの作製に成功した[1]。本研究では、キュリー点が室温以上に向上した原因について、第一原理計算を用いて考察した。

**計算手法**：強磁性体である Fe シリサイドナノワイヤ(FeSi<sub>2</sub>)と非磁性体である Co シリサイドナノワイヤ(CoSi<sub>2</sub>)は共に螢石構造であり[2,3]、我々は FeCo シリサイドナノワイヤも同一の結晶構造であることを明らかにしている。本研究では螢石構造内の原子位置に、Fe、Co、Si を様々な比率で配置して、モデルを作製した。計算の基本格子と

して、単位胞である 1×1×1 と x、y、z の各方向にそれぞれ 2 倍拡張した 2×2×2 の 2 種類を用いた。

第一原理計算は、密度汎関数理論に基づく VASP(Vienna *ab initio* Simulation Package)を用いて行った[4]。波動関数は、1×1×1 では  $|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 < 340$  eV、2×2×2 では  $|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 < 200$  eV のカットオフエネルギーをもつ平面波を基底として展開する。ここで  $\mathbf{k}$  はサンプル k 点、 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトルである。ブリュアンゾーン積分は、1×1×1 の場合 16×16×16 のメッシュで、2×2×2 の場合  $\Gamma$  点中心から 3×3×3 のメッシュで区切り、Monkhorst-Pack スキームを用いて実行した[5]。イオンはウルトラソフト擬ポテンシャルで表し、交換相互ポテンシャルは一般勾配近似を使用した[6]。

まず、作製したモデルの構造安定化を行う。そして、構造の安定度を示す“形成エネルギー”と磁気特性を示す“磁気モーメント”を算出して評価を行った。

**結果、および、考察**：Fig. 1 に螢石構造を有する FeSi<sub>2</sub> (以下  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>) の 1×1×1 の結晶構造を示す。

このモデルでは、形成エネルギーが-3.06 eV、磁気モーメントが、ボーア磁子( $\mu_B$ )を単位として、 $0.03 \mu_B$ と計算される。この僅かな磁気モーメントが極低温のみ強磁性を示す由来と考えられる。この構造をベースに、Co を添加していく。可能なサイトは2種類存在し、Fe と Co を置換するサイトと、Si と Co を置換するサイトである。

まず、Table 1 に Fe と Co を置換した結果を示す。Co の濃度が増えると共に、形成エネルギーの値が小さくなり安定な構造になる。一方で、磁気モーメントは Fe サイトに Co が1つでも存在すると消失してしまう。次に、Table 2 に Si と Co を置換した結果を示す。Co の濃度が増えると共に、形成エネルギーの値が大きくなり不安定な構造となる。しかし、磁気モーメントは $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>の値に比べると非常に大きくなるのが分かる。

我々が作製した室温以上のキュリー点を有する FeCo シリサイドナノワイヤは、Fe:Co の比率が 10:1 であった。この比率に近く、かつ自然界に存在する $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>の形成エネルギー程度で磁気モーメントが向上する結晶構造を探索した。その結果、Fig. 1(b)に示すような、 $2 \times 2 \times 2$ に単位胞を拡張し、局所的に Si と Co (図中赤) を置換した Fe<sub>32</sub>Co<sub>4</sub>Si<sub>60</sub> モデルを構築した。計算した結果、形成エネルギーは約-3.01 eV、磁気モーメントは約  $0.38 \mu_B$  となり、ある程度の安定度を有し、磁気モーメントが一桁向上する構造が存在する可能性を、本研究を通じて見出した。

以上の結果、強磁性体である $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>の結晶構造中の Si が Co と局所的に置換し、Fe-Co 結合を作ることによって、系全体の磁気モーメントが向上する。これが、室温までキュリー点が向上した要因の一つと推察される。

Table 1: The change of the formation energy and magnetic moment (Substituted Fe with Co in  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>)

	<b>Fe4Co0Si8</b> ( $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> )	<b>Fe3Co1Si8</b>	<b>Fe2Co2Si8</b>	<b>Fe1Co3Si8</b>	<b>Fe0Co4Si8</b> (CoSi <sub>2</sub> )
<b>Fe <math>\leftrightarrow</math> Co</b>	-3.06 eV $0.03 \mu_B$	-3.65 eV $0.00 \mu_B$	-4.24 eV $0.00 \mu_B$	-4.83 eV $0.00 \mu_B$	-5.39 eV $0.00 \mu_B$

上段：形成エネルギー、下段：磁気モーメント

Table 2: The change of the formation energy and magnetic moment (Substituted Si with Co in  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>)

	<b>Fe4Co0Si8</b> ( $\gamma$ -FeSi <sub>2</sub> )	<b>Fe4Co1Si7</b>	<b>Fe4Co2Si6</b>	<b>Fe4Co3Si5</b>	<b>Fe4Co4Si4</b>
<b>Si <math>\leftrightarrow</math> Co</b>	-3.06 eV $0.03 \mu_B$	-0.88 eV $1.27 \mu_B$	-1.68 eV $3.77 \mu_B$	-2.42 eV $1.72 \mu_B$	-2.21 eV $2.95 \mu_B$

上段：形成エネルギー、下段：磁気モーメント

**今後の課題**：今後、高分解能 TEM 観察等から、FeCo シリサイドナノワイヤの詳細な原子位置を決定する。その結果と今回の計算結果との比較を行い、キュリー点向上の原因について明らかにしていく。

**謝辞**：東京理科大学原伸介博士には、第一原理計算の実行と結果の解釈に関して議論していただきました。深く感謝いたします。

**論文発表状況・特許出願**：該当なし

### 参考文献

- 1) Y. Ohira, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. (*in press*)
- 2) S. Liang, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 113111.
- 3) Z. He, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 256102.
- 4) G. Kresse, *et al.*, Phys. Rev. B47 (1993) 558.
- 5) H.J. Monkhorst, *et al.*, Phys. Rev. B13 (1976) 5188.
- 6) G. Kresse, *et al.*, Condens. Mat. 6 (1994) 8245.

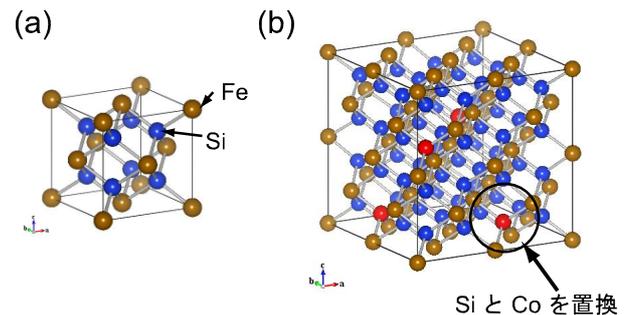


Fig.1: Schematic of a fluorite structure:

(a)  $1 \times 1 \times 1$  unit cell ( $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>)

(b)  $2 \times 2 \times 2$  unit cell (Fe<sub>32</sub>Co<sub>4</sub>Si<sub>60</sub>)

## 埋め込まれた量子構造のトンネル電流測定 Tunnel Current Measurements of Embedded Quantum Structures

生野 孝

Takashi Ikuno

(株)豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

表面が有機基で修飾された Si ナノシート (SiNS)の電子輸送特性を、導電性カンチレバーを装備した原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM)により評価した。SiNS は、層状ポリシランを化学的に剥離することにより作製し、一層の Si(111)の両面に一分子層のアルキル鎖が垂直配列した構造をもつ。本研究では SiNS の面に対して垂直方向に電圧を印加し電子輸送特性評価を行った。3 分子層の電流電圧特性を測定した結果、低バイアス領域では Poole-Frenkel モデルに基づくホッピング伝導、高バイアス領域では Fowler-Nordheim モデルに基づくトンネル伝導による機構で電子輸送されることが推測された。

Using conductive atomic force microscope (AFM) we have characterized electron transport properties of oxygen-free Si nanosheets (SiNS) covered with organic groups. The SiNSs are obtained by exfoliation of layered polysilane followed by reaction with n-decylamine. The structure is basically consist of monolayer of Si(111) on which alkyl chains are vertically aligned. Transport measurements by conductive AFM exhibit that electron might be transported through SiNSs by hopping conduction based on Poole-Frenkel model and tunneling conduction based on Fowler-Nordheim model.

**背景と研究目的：** グラフェンに代表される原子レベルの厚さをもつシート状ナノ構造は、サイズと異方性に由来する興味深い物性が期待できることから、従来の電子デバイス、電気化学デバイス、光化学デバイスなどの要素部材に置き換わる可能性がある。数ある応用分野のうち、現在幅広く普及している Si 集積回路へのナノシートの適用を考えると、材料の観点から Si ナノシートが相応しいといえる。最近、真空プロセスを用いることなく、ピーカー内で SiNS を大量合成する手法が報告され<sup>1)</sup>、新規物性が明らかにされつつある<sup>2,3)</sup>。

一方、これまで SiNS の電子輸送特性に関する知見はほとんど得られていない。そこで本研究では、規定された層数をもつ SiNS の、シートに対して垂直方向（以下、膜厚方向）の電気特性に関する知見を得ることを目的とした。

SiNS の大面積形成や電子顕微鏡での構造観察が困難なことから、フォトリソグラフィや電子線リソグラフィ技術による電極形成は難しいため、導電性カンチレバーを装備した原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy: AFM) で、表面モフォロジと電気伝導特性を同時に測定した。

**実験:** SiNS の作製方法は文献 2) に示す. 試料断面構造は, Si(111) 両面が N と  $C_{10}H_{21}$  (以下, アルキル鎖) で修飾されたものである (Fig. 1 (a)). SiNS を含む溶媒を, 表面が原子レベルで平坦な高配向熱分解黒鉛 (Highly-oriented pyrolytic graphite: HOPG) 基板上に分散したのち, AFM 装置に導入し到達真空度  $10^{-6}$  Torr まで真空引きした. SiNS が希薄分散している試料を試料名 A, 比較的密集している試料を B とした.

使用した AFM 装置は, SII ナノテクノロジー社 E-sweep で, 使用したカンチレバーは, Sb ドープ Si カンチレバー表面に PtIr を被覆した導電性のもので, 先端の曲率半径は 20 nm である. AFM 測定と電流電圧 (IV) 測定は室温で行った. 測定手順は, ①光学顕微鏡で試料らしい点を探査, ②AFM でトポグラフを観察, ③トポグラフの指定点にカンチレバーを移動させて局所的 IV 測定, である. IV 測定は, 電圧を走査し電流を検出した.

**結果、および、考察:** Fig.1(b) に SiNS の AFM 像から得られた複数の試料位置におけるラインプロファイルを示す. Si ナノシートの層間距離 2.98 nm から, 試料の層数を見積もった.

Fig. 2 に, 試料 Q (3 分子層 (ML)) の電流電圧特性を示す. 非線形で増加する電流電圧特性が得られた (Fig. 2(c)). 電子輸送が Poole-Frenkel モデルに基づくホッピング伝導, もしくは Fowler-Nordheim モデルに基づくトンネル伝導に従うなら, 縦軸と横軸を,  $I/V$  と  $\sqrt{V}$  および  $I/V^2$  と  $1/V$  にした場合, それぞれ直線で外挿できる. Fig. 2(a) と (b) に上記のグラフを作製したところ, 特定の電圧領域において直線で外挿できた. したがって, Fig. 2(c) に示すように, 低バイアス領域ではホッピング伝導, 高バイアス領域ではトンネル伝導で電子輸送すると考えられる.

**今後の課題:** 本研究では, SiNS の電子輸送特性評価を導電性 AFM により行った. 今後は, 測定環境を制御し詳細な電気特性を評価していく予定である.

**謝辞:** 装置使用に関し指導していただいた量子界面物性研究室の山田郁彦博士に深く感謝いたします.

## 参考文献

1) H. Nakano, T. Mitsuoka, K. Horibuchi, H. Nozaki, N. Takahashi, T. Nonaka, Y. Seno, and

H. Nakamura: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 6303.

2) H. Okamoto, Y. Kumai, Y. Sugiyama, T. Mitsuoka, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nozaki, S. Yamaguchi, S. Shirai, and H. Nakano: *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 2710.

3) Y. Sugiyama, H. Okamoto, T. Mitsuoka, T. Morikawa, K. Nakanishi, T. Ohta, and H. Nakano: *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 5946.

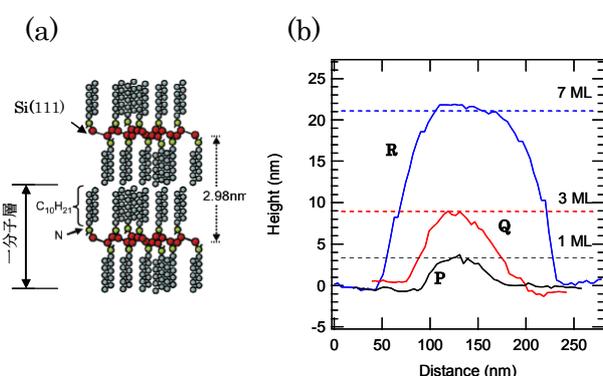


Fig. 1. (a) Schematic diagram of Si nanosheet. (b) Line profiles of various Si nanosheets, observed by AFM.

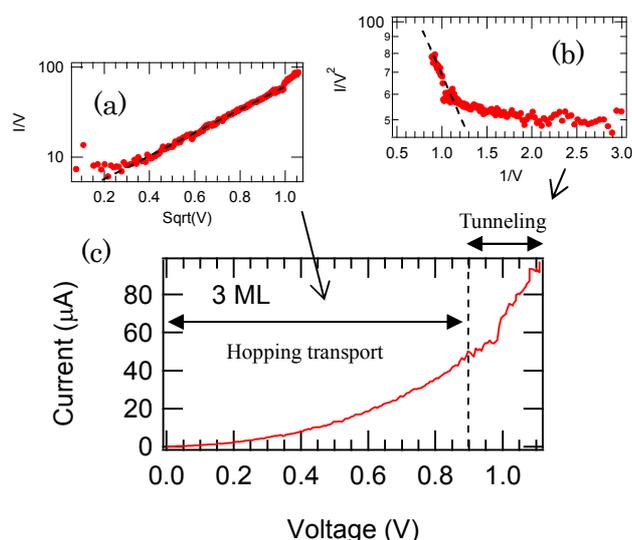


Fig. 2. (a) Poole-Frenkel curve, (b) Fowler-Nordheim curve, and (c) IV curve of 3-ML-Si nanosheets.

## 接合界面形成に伴う過渡電荷移動/輸送特性の解析 Analysis of Transient Charge Transfer/Transport Properties at Interfaces

生野 孝

Takashi Ikuno

(株)豊田中央研究所

Toyota Central R&D Labs., Inc.

半導体表面に金属を接触させると、互いの仕事関数差が駆動力となり電荷移動が起こり、その結果ショットキー障壁が形成される。定常状態での接合界面に関する解析は幅広く行われているが、過渡状態での接合界面に関してよくわかっていない。本研究では、導電性カンチレバーを装備した原子間力顕微鏡により、接触時、分離時、摩擦時における過渡的な電荷移動/輸送特性に関する情報を得ることを目的とした。

Schottky barrier at interface of metal and semiconductor is formed by charge transfer due to difference of work functions of both materials. Analysis regarding metal-semiconductor interfaces at transient state has not been fully elucidated. In this work, by virtue of atomic force microscope (AFM) equipped with a conductive cantilever we try to obtain transient charge transfer/transport properties when we rub semiconductor surface with a metal tip.

**背景と研究目的:** 異種材料を摩擦した場合、互いの仕事関数差が駆動力となり、摩擦界面で電荷がやり取りされる。その結果、各材料の表面が帯電することが知られている<sup>1)</sup>。同様のメカニズムで、半導体表面へ電極形成する場合、半導体表面の空乏化や電荷蓄積によって、バンド曲がりが生じる。これはショットキー障壁と呼ばれている。定常状態でのショットキー障壁に関する研究は非常に幅広く行われているものの、金属-半導体界面を形成する段階での過渡状態における電荷移動や電荷輸送に関する知見はほとんどわかっていない。

さらに、最近、半導体ナノワイヤーと金属を動的接触させることで発電する報告があり、過渡的な接触状態における電荷のやり取りに関する知見が求められている<sup>2)</sup>。

そこで本研究では、金属性ティップを半導体ウェハ表面に動的接触させた時の過渡的な電荷

移動/輸送特性に関する知見を得ることを目的とした。

**実験:** 導電性カンチレバーを装備した原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) を用いた。カンチレバーには導電性ダイヤモンドライクカーボンを被覆したものを使用した。表面形状を観察しながら、界面形成に伴い発生する電流を観察した。試料は、アルカリエッチングした凹凸形状をもつ Si ウェハである。観察は、大気中、室温で実施した。

**結果、および、考察:** ウェハ表面において、平坦な部分からの電流はほとんど得られず、凹凸領域で形状を反映した電流像が得られた。この電流は、摩擦による半導体表面の帯電が駆動力となり電流が外部回路に流れたと考えられる。

**今後の課題:** 測定環境を変えて測定を行う。

**謝辞：** 装置使用に関し指導していただいた量子界面物性研究室の山田郁彦博士に深く感謝いたします。

#### **参考文献**

- 1) 村田雄司, *静電気の基礎と帯電防止技術* (日刊工業新聞社, 1998).
- 2) Z. L. Wang: *Science* **312** (2006) 242.

## 防汚処理剤と基材との付着状態の評価 SPM and Raman Evaluation of Molecular Layer Formed for Dirt Prevention on Quartz Glass and Sanitary Ware Glaze

井須 紀文・三浦正嗣・長島理・加藤嘉洋

Norifumi Isu, Masashi Miura, Osamu Nagashima, Yoshihiro Kato

I N A X 総合技術研究所

General Research Institute of Technology, INAX Corp.

住空間の水周りで使用される防汚抗菌衛生陶器について、顕微レーザーラマン分光測定による抗菌釉薬表面における微量の銀の存在状態の分析、および走査型プローブ顕微鏡（SPM）による防汚分子層の被覆率の観察を行った。その結果、ラマン分光で銀の存在を確認できた。また、SPMについても防汚分子の存在を確認できた。

Micro Raman spectroscopy and scanning probe microscopy were applied for commercially produced anti-bacterial anti-stain sanitary wear to identify Ag bonding state in ceramic glaze and the surface coverage of anti-stain molecule, respectively. The Raman results showed the presence of Ag in the anti-bacterial ceramic glaze. The anti-stain molecule coated on the quartz glass substrates was observed by SPM.

**背景と研究目的：** 住空間の水周りで使用される衛生陶器などのセラミックス製品においては、水道水中に溶解しているシリカやカルシアといった無機系の汚れ、および皮脂や微生物代謝物といった有機汚れに対する防汚抗菌性と易清掃性のニーズが高い。そのため、材料自身に銀などの抗菌剤の添加によって抗菌性を付与したり<sup>1)</sup>、表面を種々の反応性分子で処理して防汚性を付与する技術が開発されている。この防汚抗菌性能を向上するためには、ナノオーダーレベルでの分子の存在状態を直接観察・評価する必要があるが、これまで直接観察する有効な手段がなかった。そこで、顕微レーザーラマン分光測定装置を用いて抗菌衛生陶器の釉薬表面における微量の銀の存在状態とその分布状態の分析を行う事を目的とした。また、走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いて基材表面にコーティングした防汚分子層の被覆率の直接観察を行う事を目的とした。

**実験：** 顕微レーザーラマン分光測定に用いた抗菌性セラミックスは実際の抗菌性衛生陶器をサンプルとして用いた。その製造工程は、原料粘土を水とともに粉碎した泥しょうを鋳込み成形した後に乾燥し、通常の釉薬を施釉した後に、さらに銀を含んだ懸濁液を塗布し、約 1200℃で焼成した。焼成によって二層で塗布した釉薬層は熔融して、一層の銀を含有する抗菌釉薬層となる（図 1）。このサンプルの表面部分を切り出して観察に用いた。釉薬層の EPMA による分析結果を表 1 に示す。顕微レーザーラマン分光測定装置は RENISHAW 製 inVia ラマンマイクロスコプを用いた。

また、SPM による防汚コーティング剤の評価には、基材を石英ガラスとして、新開発したコーティング剤を高濃度または低濃度の 2 条件でコーティング処理を行ったサンプルを作成した。比較として、従来コーティング処理品および未処理の石英ガラスの合計 4 サンプルを用いた。

Table 1 EPMA analysis of Ag containing anti-bacterial glaze

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Ca,Mg)O	(K,Na) <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	ZnO	Ag <sub>2</sub> O
Glaze	66	10	12	5	5	2	0.08

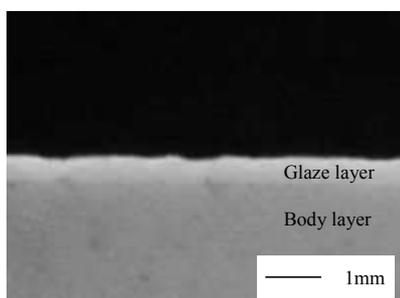


Fig.1 Microscopic image of cross section of anti-bacterial sanitary ware. The upper white part is glaze layer and the lower gray part is body layer.

**結果および考察：** 図2に衛生陶器のラマンスペクトルを示した。比較としてシリカおよび酸化銀のラマンスペクトルを示した<sup>2)</sup>。衛生陶器のスペクトルに観測された480cm<sup>-1</sup>付近のメインピークはSiO<sub>2</sub>に、350-500cm<sup>-1</sup>のブロードで弱いピークはAg<sub>2</sub>Oに起因するものと思われる。衛生陶器中にはSi, Al, Ca, K, Na, Zn, Zrなどの元素が含まれているがSiO<sub>2</sub>およびAg<sub>2</sub>Oに対応するピーク以外で一致するものは観測されなかった。ラマンスペクトルの標準試料データが不足しているため、詳細な解析は困難であった。測定結果にはAg<sub>2</sub>Oに起因すると思われるピークが観測されたため、衛生陶器中の銀の状態や分布を分析できる可能性が見出された。

図3にSPM像を示す。新開発のコーティング処理（高濃度）では、表面にやや凹凸があることが確認された。新開発のコーティング処理（低

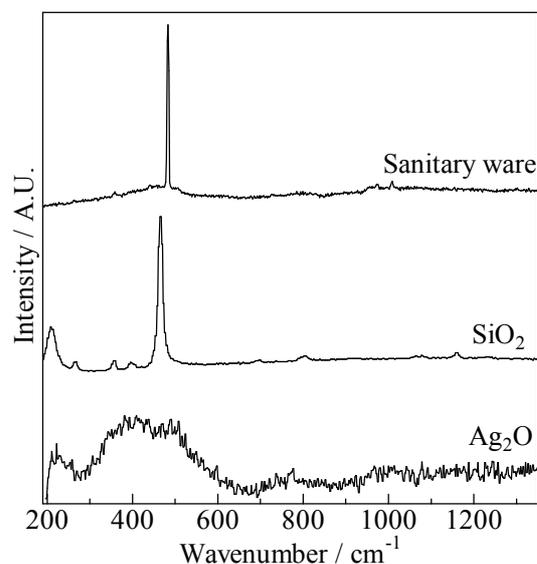


Fig.2. Raman spectra of Sanitary ware, SiO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O.

濃度) および従来のコーティング処理では、突起部分が確認された。一方、未処理の石英ガラスでも、突起部分が確認された。表面の洗浄が不十分であった可能性があり、また石英ガラス自体にも凹凸がある可能性があり、より平滑な基材を用いる必要がある。

**今後の課題：** ラマン測定では、標準試料データを蓄積し、銀の分布と存在状態を詳細に解析する事が課題である。SPMでは、基材の影響をなくするためSi(111)などを使用し、十分洗浄した上で測定する必要がある。

**謝辞：** 本研究は、豊田工業大学 吉村雅満教授との共同研究であり、平成21年度ナノ・ネット支援を利用して頂いた。深く感謝します。

**論文発表状況・特許出願：**  
なし

#### 参考文献

- 1) 加藤嘉洋・山寄悟・井須紀文・沼子千弥・齋藤永宏・高井治, 防菌防黴, **37** (2009), 739.
- 2) 産業技術総合研究所ラマンスペクトル・データベース([http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/index\\_list.html](http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/index_list.html))

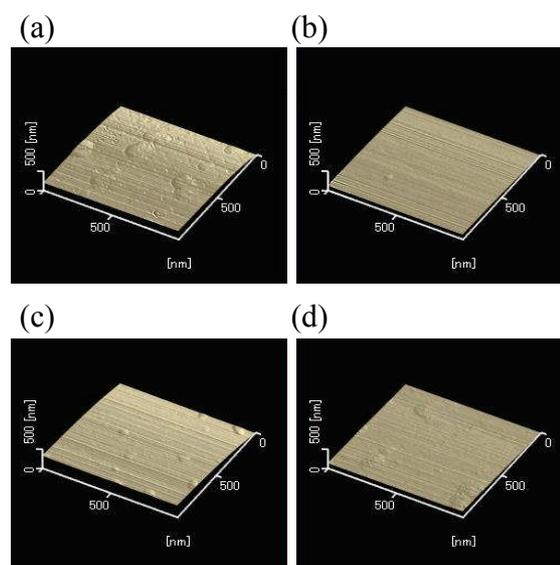


Fig.3. SPM image of the surface of quartz glass. (a) new coating at high concentration, (b) new coating at low concentration, (c) previous coating, and (d) without treatment.

## 分光イメージングによるグラフェンの層数・グレインサイズ評価 Characterization of layer number and grain size of graphenes using spectroscopic imaging

宮田 耕充, 加門 慶一, 北浦 良, 篠原 久典

Yasumitsu Miyata, Kei-ichi Kamon, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara

名古屋大学

Nagoya Univ.

ラマンイメージングによって、アルコールを原料としてニッケル基板上で合成したグラフェンの層数やグレインサイズの評価を行った。生成したグラフェンのラマンスペクトルは、測定箇所に依存して2Dモードの半地幅が  $30 \sim 80 \text{ cm}^{-1}$  まで変化した。この結果は、生成物が単層と多層のグラフェンを含む多結晶であることを意味する。ラマンイメージングより、本研究で生成した単層グラフェンのグレインサイズは、数マイクロメートル程度であることが明らかとなった。

We have investigated the layer number and grain size of graphenes synthesized on a Ni foil from alcohol by using Raman imaging. The Raman spectra of the graphenes show 2D Raman mode with the different full width at half maximum (FWHM) from  $30$  to  $80 \text{ cm}^{-1}$  depending on measured location. This result means that the product is a polycrystal which is composed of single and multi layer graphenes. Raman imaging revealed that the grain size of single layer graphenes is a few micrometers.

**背景と研究目的：** グラファイトの一層に相当するグラフェン(図 1)は、2004 年にグラファイトから単離可能なことが発見された、その卓越した電気伝導特性や特異な電子状態への興味から、世界中で爆発的に研究が進められている。特に、そのキャリア移動度は室温で  $40,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超え、グラフェンは高速動作トランジスタや透明導電性薄膜などの電子デバイスへの応用が注目を集めている。発見当初は、スコッチテープを利用してグラファイトをへき開し、基板上にこすりつけるという手法でグラフェンは単離されていた。しかし、単離される試料は  $10 \mu\text{m}$  ほどのサイズの薄膜であるため、上記のような大面積の薄膜を必要とする応用にとって現実的な手法ではない。大面積薄膜を作製する

ために、現在まで(1)グラファイトを液中超音波分散、(2)炭化ケイ素(SiC)の熱分解、(3)ニッケル(Ni)や銅(Cu)表面上での化学気相成長(CVD)、などを利用した手法が提案されてきた。特に、CVD 法はその簡便さと大面積化において他の手法より優れている。しかし、依然としてキャリア移動度はへき開法で作製された試料の 1/10 程度であり、グラフェンの魅力的な特性を利用した応用のためには、その結晶性の大幅な向上が必要不可欠である。

この問題を解決するため、われわれは高結晶性グラフェンの CVD 合成を目的として研究を行ってきた。これまで、CVD 後に基板を瞬間冷却するという独自の手法で Ni 基板上に高結晶性のグラフェンが合成できることを見出した

[1]. 条件の最適化によりさらなる結晶性の向上が期待される。一方で、合成したグラフェンの層数や結晶性を評価するには、ラマン分光イメージングが強力なツールであることが知られている。従って本申請課題では、合成したグラフェンの層数分布・および結晶性（グレインサイズ）を評価し、層数制御や大面積化に向けた指針を得ることを目的として研究をおこなった。

**実験：** CVDは、900度の電気炉内にエタノールをAr雰囲気中で供給することで行った。1分間の反応の後に、基板を電気炉から取り出し急冷を行った。試料のラマンイメージングは、ラマン分光器 (Renishow, inVia) を用いて測定した。励起光として、波長532nmのYAGレーザーを利用した。短時間に2次元マッピングを行うために、高速ラインフォーカスイメージングモードを利用した。

**結果、および、考察：** 図1に、異なる箇所でも測定した試料のラマンスペクトルを示す。測定箇所依存して、2700  $\text{cm}^{-1}$  付近に観測される2Dバンドの半地幅や強度が大きく変化していることがわかる。この変化は、測定箇所のグラフェンの層数が異なることに由来する。測定した試料では、2Dバンドの半地幅が30 ~ 80  $\text{cm}^{-1}$  まで分布することが分かった。この結果は、生成物が単層と多層のグラフェンを含む多結晶であることを意味する。主に、一層のグラフェンが、40 $\text{cm}^{-1}$  以下の狭い半地幅を示すことが知られている[2]。次に、単層グラフェンのグレインサイズを調べるために、ラマンイメージングを測定した（図2）。図2において、40 $\text{cm}^{-1}$  程度かそれ以下の半地幅を示す箇所が赤色で表示されている。この結果より、単層グラフェンのグレインサイズは、数マイクロメートル程度であることが明らかとなった。

**今後の課題：** 層数の均一化および、グレインサイズの向上を目指した合成条件の最適化が、今後の課題となる。将来的には、高速動作トランジスタや高導電性透明電極への応用につなげたい。

**謝辞：** 本研究は、豊田工業大学の吉村雅満教授との共同研究である。レニショーの三浦一郎氏にはラマン測定において協力を頂いた。ここに深く感謝致します。

### 参考文献

[1] Y. Miyata, K. Kamon, K. Ohashi, R. Kitaura, M. Yoshimura and H. Shinohara, Appl. Phys. Lett. **96**

(2010) 263105.

[2] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 187401.

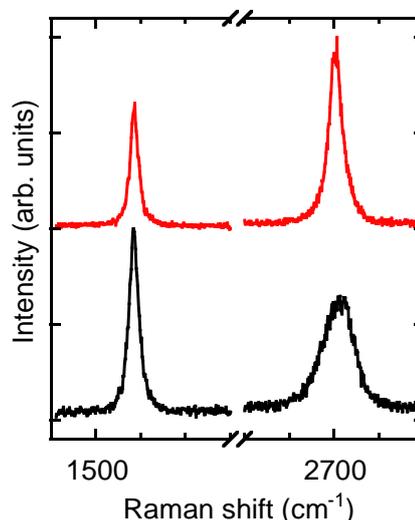


Fig.1. Raman spectra of CVD-grown graphenes measured at different laser spots.

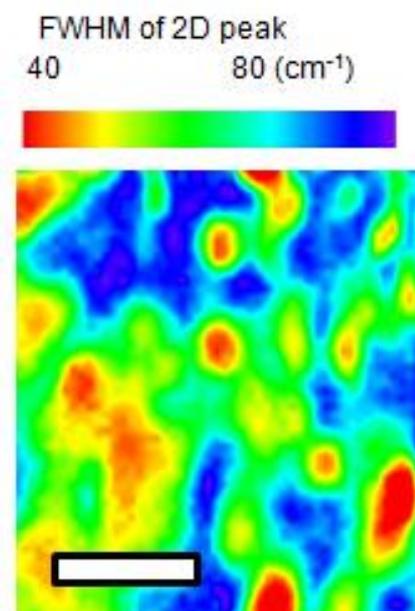


Fig.2. Raman map of the full width at half maximum (FWHM) of 2D (around 2700  $\text{cm}^{-1}$ ) band on a nickel substrate. Scale bar is 10  $\mu\text{m}$ .

## 引張過程における炭素繊維の微細構造変化

### Microstructural changes of carbon fibers in the tensile deformation process

小林貴幸<sup>A,B</sup>, 角谷和宣<sup>A,C</sup>, 高萩 隆行<sup>C</sup>, 田代孝二<sup>B</sup>

Takayuki Kobayashi<sup>A,B</sup>, Kazunori Sumiya<sup>A,C</sup>, Takayuki Takahagi<sup>C</sup>, Kohji Tashiro<sup>B</sup>

三菱レイヨン・中技研<sup>A</sup>, 豊田工大院・工<sup>B</sup>, 広島大院・先端<sup>C</sup>

<sup>A</sup>Corporate Research Laboratories, Mitsubishi Rayon Co., Ltd., <sup>B</sup>Graduate School of Engineering, Toyota

Technological Institute, <sup>C</sup>Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University

引張過程における炭素繊維の微細構造変化を小角 X 線散乱と広角 X 線回折の同時測定により追跡した。構造パラメータ（ナノボイドや結晶の大きさや配向）は繊維の引張に対して変化する場合としない場合があるものの、繊維の破壊に直接影響するものではなかった。

The stress induced microstructural changes of carbon fibers have been investigated in the tensile deformation process by measuring the small-angle X-ray scattering and wide-angle X-ray diffraction patterns. The various structural parameters (the dimension and orientation of nano-voids and crystalline parts as well as the lattice spacing of 10 plane) were found to change more or less with the deformation of fibers, but they did not result in the direct fracture of fibers.

**背景と研究目的：** 炭素繊維は結晶部や非晶部、ナノボイドが様々の大きさや向き、空間的な配置をもって複雑に存在する「微細構造」を有する。この微細構造と力学物性の関係を解明することが、炭素繊維の性能向上を目指す上で重要な課題となる。近年、動的な構造解析により微細構造に関する情報量は格段に増え、特に微細構造と弾性率の関係が解明されつつある[1, 2]。しかしながら、さらに重要な情報である炭素繊維の破壊と微細構造の関係についてはまだ良くわかっていない点が多く、その解明が求められている。

これまでに引張変形において、結晶部の破壊やナノボイドの成長など、炭素繊維の破壊につながるような微細構造の変化については報告されていない。特に実験室における X 線を用いた測定では輝度が足りないため、張力を段階的に付与し、長時間露光を要する測定にならざるを得ず、短時間で微細構造の変化が起こる場合に

は十分に観測しきれない問題があった。

そこで本研究では炭素繊維の破壊につながる微細構造の変化を高速に観測することを目的とし、引張過程において張力を連続的に付与した状態で炭素繊維束からの広角 X 線回折 (WAXD) および小角 X 線散乱 (SAXS) 時間分解測定を行った。

**実験：** 実験は豊田工業大学の X 線回折装置および SPring-8 BL40B2 (波長 1.0 Å) のシステムを利用して行った。サンプルとしては弾性率の異なる 4 種類の PAN 系炭素繊維を数百フィラメント束ねた繊維束を用いた。SPring-8 の実験では、この繊維束を引張試験機に取り付け、引張速度 1  $\mu$  m/sec で引張りながら放射光を照射して SAXS (II+CCD) / WAXD (Flat Panel) の同時測定を行った。検出器の露光時間は 4 秒、待機時間は 2 秒とし、引張過程を 6 秒間隔で測定した。

SAXS からは炭素繊維中の繊維軸方向に長さを持つ針状のナノボイド由来の散乱像が得られ

る。このナノボイドの配向と半径を文献[3,4]の方法に従って評価した。WAXDからは繊維に垂直方向にc軸を持つ黒鉛結晶の回折像が得られる。この黒鉛結晶の002回折からc軸方向の結晶サイズ(Lc)と繊維軸方向に対する結晶配向度を評価した。また繊維軸方向の100および101回折(総合して10回折)ピークから、引張過程における繊維軸方向の結晶面間隔(d10)の変化を評価した。また、炭素繊維の変形機構を原始レベルから調べることを目的に、張力下におけるラマンスペクトルの測定を行った。

**結果、および、考察：** Fig.1に引張過程におけるナノボイドの半径の変化を示す。引張過程において半径に大きな変化のないことが分かる。このことから、炭素繊維の破断機構の可能性のひとつとして考えられる「引張過程におけるナノボイド同士の結合・成長」の考え方は適用できない。Fig.2に002回折点から得られた結晶サイズを示す。引張過程において結晶サイズに変化はほとんど生じず、引張過程において結晶部の破壊はないと考えられる。Fig.3に10面の面間隔(d10)の張力依存性を示す。引張過程においてd10は連続的に変化し、Loidlらの結果[5]と対応している。また、結晶部やナノボイドの配向度も同様に引張過程において連続的に変化しており、引張過程において微細構造の破壊を示すような不連続な変化はないと思われる。以上の実験結果から、引張過程においては結晶部の破壊やナノボイドの成長など炭素繊維の破壊に直接つながるような微細構造の変化は破断直前まで起こっていないことがわかった。仮にそのような構造の変化があったとしても、破断直前のごく短時間で起こっていると推定された。

ラマンスペクトルの変化過程については現在データの解析中である。

**今後の課題：** 今回の実験では繊維束を使用した。繊維束中の単繊維は引張過程で逐次破断しているため、炭素繊維の破断のタイミングを明確に定義することは難しい。これを解決するためには、放射光のマイクロビームX線を用いた単繊維のSAXS/WASD測定技術、単繊維に応力を付与する工夫、さらには構造変化を着実に追跡し得る高い時間分解能が要求される。これらについては今後の課題としたい。

**論文発表状況・特許出願**

1) 小林貴幸、角谷和宣、高萩隆行、田代孝二、炭素材料学会要旨集, 36,372(2009)

**参考文献**

[1] M.G.Northolt, L.H.Veldhuizen, H.Jansen, *Carbon*, **29**, 1267 (1991).  
 [2] M.Shioya, E.Hayama, A.Takaku, *Journal of Materials Science*, **31**, 4521 (1996).  
 [3] 岡田一幸 他, 炭素材料学会年会要旨集, **22**, 150 (1995).  
 [4] A.Takaku, M.Shioya, *Journal of Materials Science*, **21**, 4443 (1986).  
 [5] D.Loidl, H.Peterlik, M.Muller, C.Riekel, O.Paris, *Carbon*, **41**, 563 (2003).

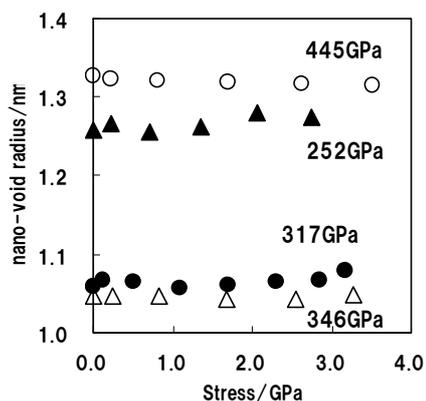


Fig.1 Tensile stress dependence of nano-void radius

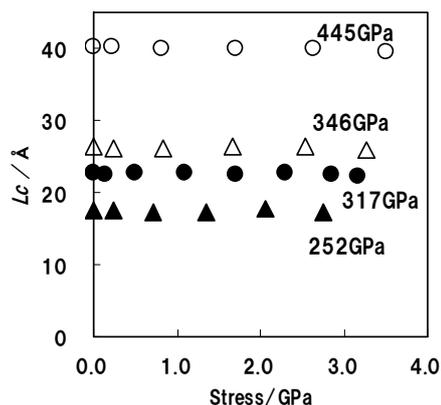


Fig.2 Tensile stress dependence of crystallite size (Lc)

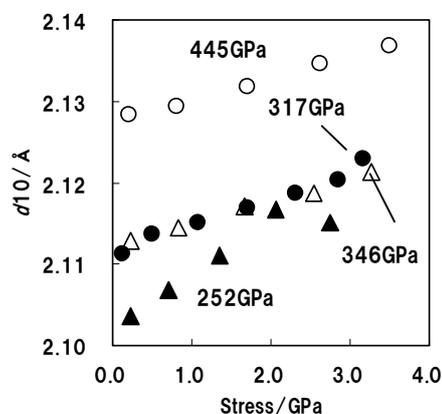


Fig.3 Tensile stress dependence of d10

## ポリノナメチレンテレフタルアミド (PA9T) の構造解析

### Structure Analysis of Poly(nonamethyleneterephthalamide)

勝部勝義<sup>a</sup>, 田代孝二<sup>b</sup>

**Katsuyoshi Katsube<sup>a</sup>, Kohji TASHIRO<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>株式会社クラレ, <sup>b</sup>豊田工業大学

<sup>a</sup>Kurashiki Research Laboratories, Kuraray, Co. Ltd,

<sup>b</sup>Graduate School of Engineering, Toyota Technical Institute

ポリノナメチレンテレフタルアミド (PA9T) は、テレフタル酸とC9ジアミンからなる半芳香族ポリアミドである。溶融成形可能であることから、精密成形部品など様々な分野へ展開している。本研究では、PA9Tの材料特性を理解し、未知なる性能を見出すことを目的とし、X線回折、熱分析を用いたPA9Tの構造解析を行った。

Poly (nonamethyleneterephthalamide), PA9T shows the complicated DSC thermograms depending on the composition ratio between normal (*n*) and iso (*i*) forms. We have investigated this complicated behavior through the simultaneous measurements of X-ray diffraction and DSC thermogram during the heating process.

**背景と研究目的：** ポリノナメチレンテレフタルアミド (PA9T: 商標名「ジェネスタ」 $[-CO-C_6H_4-CONH-(C_9H_{18})-NH-]$ ) は、テレフタル酸とC9ジアミンからなり、クラレ独自の技術力を駆使して、世界で初めて工業化に成功した半芳香族ポリアミドである。溶融成形可能であることから、電子コネクタなどの精密成形部品など、様々な分野へ展開している<sup>1)</sup>。我々は、PA9Tの材料特性の理解し、未知の性能を見出す事を目的に、構造と物性の関係について検討してきた<sup>2)</sup>。本ポリマーはノルマル体 *n* (1,9-ナンジアミン:  $NH_2-(CH_2)_9-NH_2$ ) とイソ体 *i* (2-メチル-1,8-オクタンジアミン:  $NH_2-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_6-NH_2$ ) とを共重合した形で使用されている。これらの組成比によって結晶化挙動や融解挙動が異なることが分かっているが、構造の複雑さから、詳細な高次構造の理解に至っていない。本研究では、PA9T (*n*

*i*=100/0)の試料について、X線回折-示差走査熱量計 (XRD-DSC) 同時測定、示差走査熱量計 (DSC) 測定を駆使して構造解析を行った。

**実験：** 実験に用いた試料は、 $M_w$ =約20000のPA9T (*n*/*i*=100/0)であった。試料を320°Cに加熱したホットプレートの上で溶融させ、氷水に投入して急冷試料を作製し測定試料とした。DSC測定は、TAインスツルメント製DSCQ1000型を使用し、昇温速度3°C/minにて、室温から330°Cまで昇温後、降温、再昇温させた。XRD-DSC同時測定は、株式会社リガク製回転対陰極X線回折装置TTRIIIを使用した。電圧、電流は50kV,300mA[X線波長( $\lambda$ )=1.5418 Å]で、検出器は、高速1次元検出器 Dtex-25)を用いた。XRD測定は、測定角度範囲を回折角(2 $\theta$ )=2deg~32deg、走査速度を40deg/minとし、約3°Cごとに1スキャンのXRD測定(計99回)を行った。DSC測定は、室温から330°Cまで昇温後、降温、再昇温させた。

**結果、および、考察：** PA9T(n/i=100/0)急冷試料の DSC 測定結果を図 1 に示す。1st heating 過程において、288°C 付近および 314°C 付近には 2 つの吸熱ピークが検出されている。これらのピークが、二重融解ピークと呼称されているものである。132°C 付近には、冷結晶化に伴うと思われる発熱ピークが見られ、また、260°C 付近を極大とする発熱変化も見られている。また、2 nd heating において、低温側と高温側の 2 つの吸熱ピークとの間に発熱ピークが見られ、昇温過程において、結晶相転移あるいは融解、再結晶化、再融解などが複雑に起こっているものと思われた。これら複雑な挙動を明らかにするため、XRD-DSC 同時測定を行った。図 2 に n/i 比 100/0 について測定した 2nd heating 時における XRD-DSC 同時測定結果を示す。305°C 前後で低温側に見えていたピークの強度が減少し、新たに反射(図中の矢印)が出てくる。完全に転移しないうちに、全体の強度が減少していく。この X 線回折プロファイルの変化は DSC の複雑な熱変化とよく対応している。

**今後の課題：** PA9T の特徴であるメチレン連鎖の部分(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> は、数多くのプログレッションバンドとして赤外吸収スペクトルに現れる。これらのバンドを帰属し、解析を進めることで、昇温、降温過程におけるメチレン鎖部分のコンフォーメーションの乱れを明らかにし、分子レベルからの構造変化を明らかにしたい。

**参考文献**

- 1) 宗澤祐二, 田村興造, 機能材料 **27**, 56 (2007)
- 2) 高橋勇秀, 勝部勝義, 遠藤了慶, 田代孝二, 第 53 回高分子討論会予稿集, 3247 (2004)

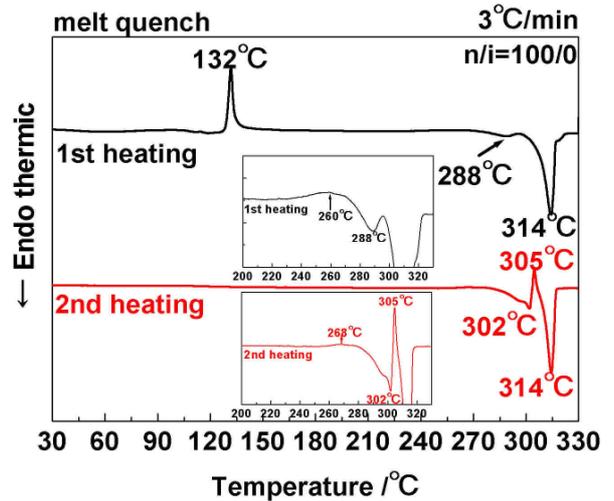


Fig.1. DSC thermograms of PA9T(n/i=100/0).

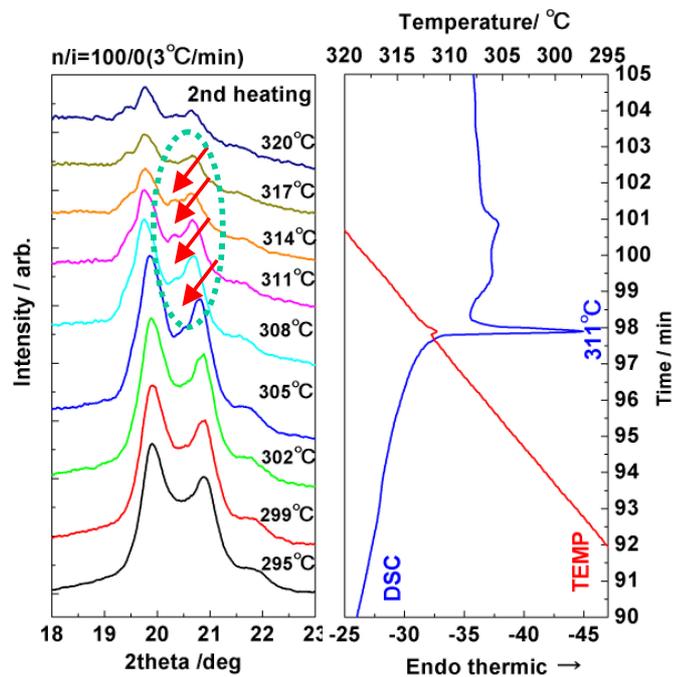


Fig.2. XRD-DSC data of PA9T(n/i=100/0).

## 磁性細線メモリの磁壁駆動電流低減に関する研究

### Reduction of current density for domain wall drive in magnetic nanowire

Duc The Ngo, 池田浩太郎, 野村祐浩, 栗野博之

Duc The Ngo, Koutaro Ikeda, Masahiro Nomura, Hiroyuki Awano,

豊田工業大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

様々な磁性細線を作成し、磁壁の電流駆動に必要な臨界電流密度低減策を検討した。その結果、磁化の小さな TbFeCo アモルファス磁性細線における電流密度低減効果が確認できた。

To reduce a critical current density ( $J_c$ ) for domain wall displacement by spin transfer torque effect, several kinds of magnetic nanowires (TbFeCo, CoB/Ni, Co/Pt) were fabricated. The most promising material is TbFeCo ( $J_c = 5 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$ ).

**背景と研究目的：** スピンと電荷の制御によるスピントロニクスの研究が盛んに行われており、スピン依存伝送の様々な実験が行われている。スピン偏極した電子のスピン散乱距離は数 100nm 程度と短い、このナノサイズに磁性細線を加工することでスピン偏極した電子を扱うことが可能となる。そこで、磁壁移動抵抗が小さくて扱いやすい FeNi 合金での研究が多数行われた。その結果、 $1 \times 10^{12} \text{ A/m}^2$  程度の電流密度の巨大電流を流すと磁壁を移動させることができることが報告された[1]。しかし、これは実デバイスとしては利用できないくらい大きな電流を必要とする結果である。そこで、これを低減するために Co/Ni 多層膜の有効性が報告された[2]。これは垂直磁化膜となり、確かに臨界電流密度は3分の1程度に低減できたが、未だ大きな値である。そこで、様々な磁性ナノワイヤを (TbFeCo, CoB/Ni 多層膜, Co/Pt 多層膜) を作成し、臨界電流密度の測定を行った。

**実験方法：** 成膜は4元マグネトロンスパッタ装置で行った。熱酸化Si上に樹脂をコートし、エリオニクス製EBによるリフトオフ法、フォトリソグラフによるエッチング法の両方で磁性細線を作成した。前者の細線幅はサブミクロン、

後者の細線幅はミクロンオーダーである。その後、この上にフォトリソグラフを利用して電極を形成し、細線に電流を流して磁壁が動く様子を偏光顕微鏡で観察した。どのサンプルも垂直磁化膜であり、磁性細線のホールヒステリシスを測定した。予め磁性細線が飽和する磁界を印加して着磁状態を作成し、図1電極AB間に電流を流すと電極端付近に反転磁区が形成できる。次に電流を電極GA間に流すとスピントルク効果により作成した磁壁は電子の流れる方向 (AB電極端から電極G端方向) に移動した。磁性細線を1ミクロン以上にするると光学顕微鏡で磁壁移動を観察できる。更に小さな線幅の実験では電極CE間の磁気抵抗変化で確認した。

**実験結果：** 熱酸化Si上にEBで細線パターンを作成し、この上にCoB/Ni多層膜をマグネトロンスパッタ法で作成、更にリフトオフ法で300nm線幅の磁性細線を形成した。この上に電極を作成した。磁壁駆動に必要な臨界電流密度は  $1 \times 10^{11} \text{ A/m}^2$  だった。このときのCE間の磁気抵抗信号の時間変化を図2に示す。一樣磁化された場合の磁気抵抗値は低いが、スピン分布が激しい磁壁部分では磁気抵抗が上昇する。しかし、磁壁が電極EF間を通り抜けると

電極 C E 間の磁化分布は一方向に揃うため再び磁気抵抗が下がる。このように磁壁駆動を電気信号で確認する事ができる。

次に、比較のために Co/Pt 磁性細線を同様の方法で作成した。この磁壁移動に必要な臨界電流値は  $3 \times 10^{11} \text{ A/m}^2$  と CoB/Ni よりも 3 倍も大きな値になった。これは Pt の最外殻 5 d 電子状態密度がフェルミ面付近で高く、電子散乱要因になっているためと考える事ができる。あるいは CoB/Ni、Co/Pt どちらの多層膜構造も結晶質であり、結晶粒界での散乱も考えられる。また、低電流化にはスピン散乱の主因である磁化を低減する方法も有望と考えられる。そこで、フェリ磁性で磁化が小さく、アモルファスで結晶粒界を持たない TbFeCo による磁性細線を作成した。ここでは磁区観察しやすいように線幅 1, 2, 3  $\mu\text{m}$  と 3 種類とした(図 3)。これは熱酸化 Si 上に TbFeCo 層を形成し、この上にレジストを塗布し、フォトリソグラフ法+エッチングで細線以外の部分を削り取った。このようにして作成した TbFeCo 磁性細線幅 2  $\mu\text{m}$  の試料における臨界電流密度は  $5 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$  だと最も小さな値を得る事が出来た。これは、TbFeCo の磁化が  $100 \text{ emu/cm}^3$  と CoB/Ni 系、Co/Pt 系の値の 6 分の 1 以上小さい事、またアモルファス構造で結晶粒界がないことなどが臨界電流低減に有効なことだと考える事ができる。

**結論:** CoB/Ni, Co/Pt, TbFeCo と 3 種類の磁性細線を作製し、それぞれの細線における磁壁移動の臨界電流密度を測定した。その結果、TbFeCo で最も小さな臨界電流密度  $5 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$  を得る事が出来た。

**今後の課題:** 電流密度低減の原因を明らかにするため、飽和磁化と電流密度の関係を詳細に調べる予定である。

### 論文発表状況・特許出願

- [1] 粟野博之、池田浩太郎、野村祐浩第 7 1 回応用物理学会学術講演会 (17 p A 5) (2010)
- [2] Duc The Ngo, Shinya Terasaki, Norihito Watanabe, and Hiroyuki Awano, INTERMAG 2011 (於台北 2011/4/27 GC-03) (2011)
- [3] Duc The Ngo, Hiroyuki Awano, Takeshi Kato, and Satoshi Iwata : MORIS 2011 (於オランダ 2011/6/21-24) 発表予定

### 参考文献

- 1) A.Yamaguchi et.al., Phys. Rev. Lett. **92** (2004), 077205.
- 2) H. Tanigawa et. Al. , Appl. Phys. Express. **2** (2009), 053002

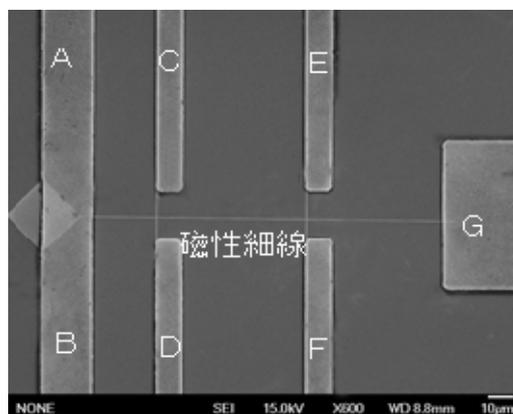


Fig.1. SEM observation result of CoB(4A)/Ni(7A) magnetic nanowire (300nm width) and electrodes.

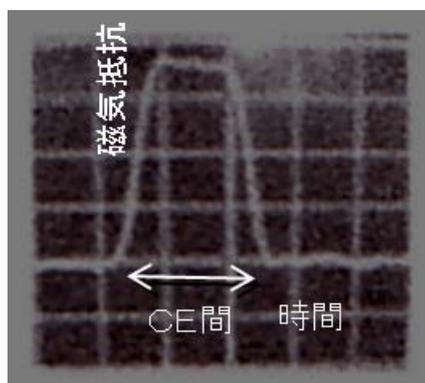


Fig. 2. External magnetic field dependence of Magnetization for CoB(4A)/Ni(7A) multilayer film..

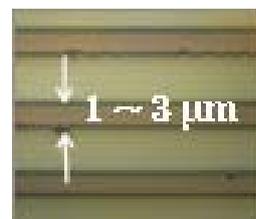


Fig.3. Polar Kerr Optical Microscopy of magnetic nanowire of TbFeCo.

## 単一分子検出マイクロ流路チップの開発

### Prototyping of microfluidic device for single-molecule detection system

中野 圭洋<sup>a</sup>, 安池 雅之<sup>a</sup>, 梶原 建<sup>b</sup>

**Keiyo Nakano<sup>a</sup>, Masayuki Yasuike<sup>a</sup>, Ken Kajiwara<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>株式会社ESPINEX, <sup>b</sup>豊田工業大学

<sup>a</sup>ESPINEX, Inc., <sup>b</sup>Toyota Technological Institute

マイクロ流路チップは、高感度・高精度のセンサーとして生化学検査や医療診断分野への応用が期待されており、さらなる構造の微細化・集積化技術が求められている。本開発では、タンパク質を単一分子レベルで検知するための微細流路を形成するため、流路の微細化及び閉流路作成のための基板の貼り付け技術の向上を行い、高精度なマイクロ流路チップの試作を行った。

Microfluidic devices have obtained intensive attention recently due to their vast potential applications such as medical diagnostics, ultra sensitive sensor or biochemical detections. Now, higher level of density, integration and miniaturization for microfluidic channel fabrications are highly demanded. In this report, we have demonstrated a fabrication of such microfluidic channels and wafer bonding for single molecule detections.

**背景と研究目的：** マイクロ流路チップを含む単一分子検出システムは、新規生命現象の解明につながる画期的な発明として、癌のメカニズムの解明や効果的な抗癌剤の創薬への応用が期待されている。このシステムで使用されるマイクロ流路チップは最小線幅数 $\mu$ 以下の高精度な流路形状を必要とし、原理上石英ガラスを用いる必要があるため、貼り合せ加工や素材の硬度、製造コストなどの技術面での課題が多い。当社は石英ガラスを含む様々な素材及び形状のマイクロ流路加工技術の研究開発に注力してきたこともあり、高精度なマイクロ流路の加工及び流路の微細化、精度の向上を依頼された。

**単一分子検出マイクロ流路チップの加工方法：**

Fig.1はマイクロ流路の加工工程を示している。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ンドコートし(b)、プリベイクした後、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(c)。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(d)、アッシングによりレジストを除去する(e)。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(f)、蓋材の石英ガラス板と熱溶着し(g、h)、

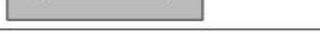
Side View	Fabrication Flow
(a)  ← fused silica wafer	4inch fused silica wafer
(b)  ← photoresist	Spin coat photoresist
(c) 	UV exposure and develop
(d) 	Dry etch to 500nm
(e) 	Remove photoresist
(f) 	Sand blasting inlet and outlet holes
(g)  ← Upside down fused silica wafer	Bond with another wafer
(h) 	Top View of fig(g)

Fig.1 Fabrication process for microfluidic device (a)-(h)

1 基板上に多数の流路を有するマイクロ流路デバイスを作製した(Fig.2)。Fig.3はマイクロ流路中心部のSEM画像である。最少流路幅 $2\mu\text{m}$ ×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。

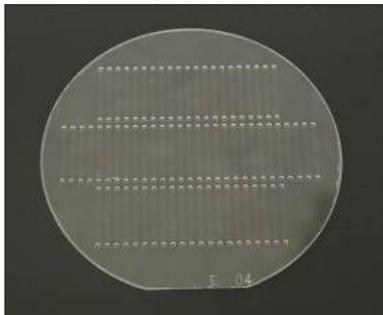


Fig.2 Microfluidic device for single-molecule detections

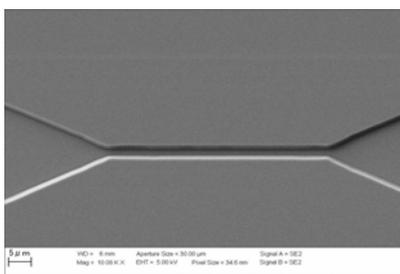


Fig.3 SEM image of the microfluidic channel (width  $2\mu\text{m}$ , depth  $0.5\mu\text{m}$ )

**単一分子の検出方法：**本試作で作製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[1][2][3][4]に使用されている。検出原理は、Fig.5に示すように、試料中の量子ドットで修飾したタンパク質をマイクロ流路の検出部に導入し、Fig.4に示す光学系を用いて、励起光を検出部にスポット状に導入し、そのスポットを通過したタンパク質の反射光をアバランシェフォトダイオード

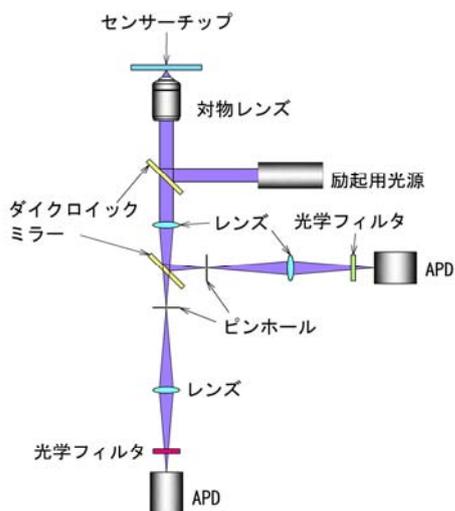


Fig.4 Schematic diagram of the optical component for single-molecule detection system

(APD)により検出している。検出部は極めて微細に加工されているおり、励起光スポットも十分に小さい上、APDも十分な感度を有しているため、単一分子レベルの検出が可能となった。また、波長毎に複数のAPDを光学系に組み込むことで複数のタンパク質の相互作用も定量的に解析が可能となった。

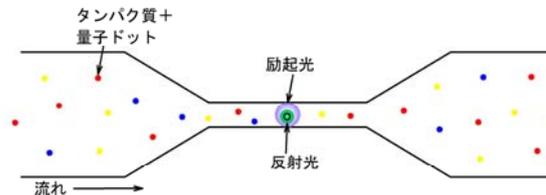


Fig.5 Schematic diagram of single-molecule detection in the microchannel

**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。

**謝辞：** 本研究では、梶原建氏をはじめとする豊田工業大学共同クリーンルームの皆様にご助言・ご協力頂き、高精度な試作品が完成した。ここに深く感謝致します。

**参考文献**

[1] Nick Jing, Jun Kameoka, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **21**, 531-536, (2008)  
 [2] Nan Jing, Chin B. Su, Chao-Kai Chou Mien-Chie Hung and Jun Kameoka, *SPIE*, 71850W, (2009)  
 [3] Chao-Kai Chou, Nan Jing, Hirohito Yamaguchi, Pei-Hsiang Tsou, Heng-Huan Lee, Chuu-Te Chen, Ying-Nai Wang, Sungmin Hong, Chin Su, Jun Kameoka and Mien-Chie Hung, *Lab Chip*, **10**, 1793-1798 (2010)  
 [4] Chao-kai Chou, Nick Jing\*, et al, Jun Kameoka, *Analyst*, **135**, 2907-2912, (2010)

## 新規プローブの開発

### Development of new probe for AFM/STM

森田 幸治, 長村 俊彦, 佐々木 徹

Kouzi Morita, Toshihiko Nagamura, Touru Sasaki

株式会社ユニソク

UNISOKU Co.,Ltd.

近年ナノスケールデバイスの開発において、その表面形状または電気的特性を評価するためのプローブの必要性が高まってきている。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新しいプローブの要素技術開発を行った。

Recently, new probe to evaluate surface shape and electrical characteristics are required in nanometer scale device's development. Here we developed functional elements of new probe with piezo resistance and metal wiring is isolated other metal wiring.

#### 背景と研究目的：

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・力学的特性・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プローブの開発・製品化が強く求められている。

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氣的接触は、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。

#### 作製手順：

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。(1)KOHウェットエッチングにより、Si針を作製する。(2)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。(3)TMAHウェットエッチングにより、レバー(梁)部分を作製する。(4)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。(5)裏面よりSiをDeep-Dry Etchingして、プローブを自立させる。

### 作製結果：

Fig.1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。

### 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。Fig.2 に試作品と他社のピエゾ抵抗付きプローブの抵抗変化率を示す。他社製品と比べて、約3分の1程度の抵抗変化率が得られた。他社製品とは梁部分の形状が若干異なるので、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。Fig.3 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。Fig.3 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。

### 今後の課題：

Fig.2 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。

### 参考文献：

- 1) 江刺正喜、藤田博之、五十嵐伊勢美、杉山進 共著、「マイクロマシーニングとマイクロメカトロニクス」、培風館
- 2) M.エルベンスポーク、H.V.ヤンセン 著、田畑修、佐藤一雄 訳、「シリコンマイクロ加工の基礎」、シュプリンガー・フェアラーク東京

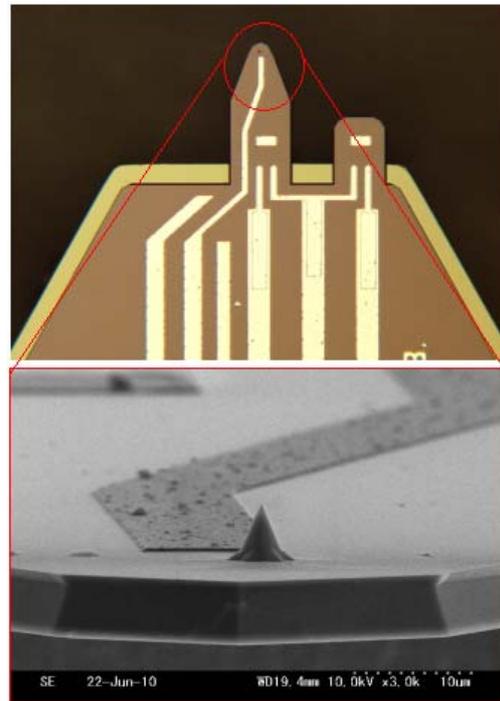


Fig.1 Prototype probe's optical and SEM picture

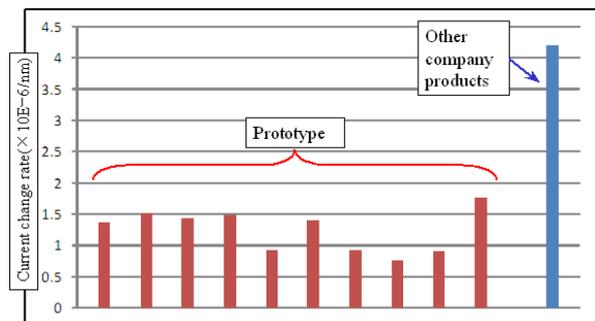


Fig.2 Resistance change rate of prototype probe and other company products.

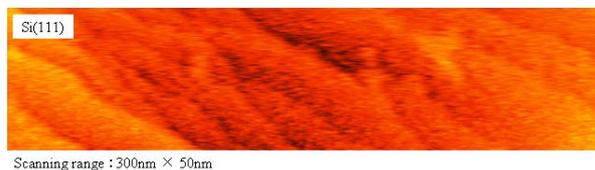


Fig.3 Si(111) surface's topography imagery measured with atomic force microscope.

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 —  
**Structural Control Mechanism on Carbide Growth**  
**- Polytype Control on SiC Solution Growth -**

宇治原 徹

**Toru Ujihara**

名古屋大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Nagoya University

SiC は多形ごとに異なる物性をもつため、その制御が重要となる。SiC 溶液成長において、成長多形は成長温度、極性、溶媒組成など、さまざまな結晶成長条件に依存する。しかし、その詳細ははっきりわかっていない。多形変化は基本的には、スパイラル成長による多形継承メカニズムか、もしくは熱力学的安定な構造の成長のいずれかが生じると考えられる。本研究では、成長モードの観点からその詳細を調べた。

Polytype control is quite important because each polytype shows different electrical and optical properties. Grown polytype depends on various growth conditions such as growth temperature, solvent composition, orientation, polarity, and polytype of seed crystal. However, the detail of polytype selection mechanism has not fully been understood. As for the growth on {0001} face, the grown polytype is determined by the competition between two following growth modes: (1) the inheritance of polytype sequence via spiral growth and step-controlled epitaxy from the seed crystal; (2) the growth of thermodynamically stable polytype. In this study, we investigated the grown polytype from the viewpoint of those growth modes.

**背景と研究目的：** 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。

**実験：** 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、顕微ラマンマッピング測定により行った。

**結果、および、考察：** Fig. 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。

**今後の課題：** 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

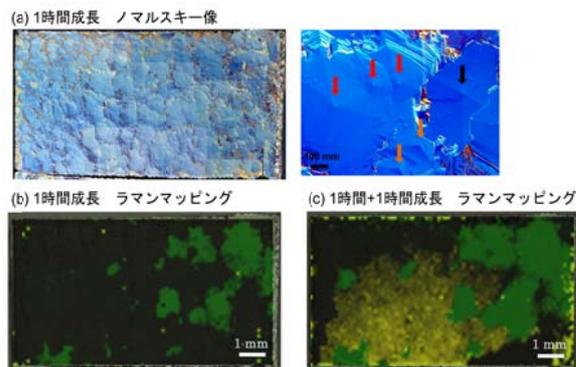


Fig. 1. Schematic diagram of sample assembly. Voltage of  $-200 \text{ V}$  is applied to the sample.

Fig. 1 SiC crystal grown on 4H-SiC Si-face seed crystal. (a) Nomalski image and (b) Raman mapping of crystal grown for 1 hr. (c) Raman mapping of crystal grown for 1+1 hr. Green area and yellow area indicate 6H-SiC and 15R-SiC.

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。

**謝辞：** 本研究は、名古屋大学、アレキサンダー氏、小澤茂太氏、関和明氏、竹田美和教授との共同研究である。豊田工業大学吉村雅満教授にはラマン測定において協力を頂いた。深く感謝したい。

#### 論文発表状況・特許出願

- [1] K. Seki et al. 8th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, August 29-September 2 2010, Oslo, Norway.
- [2] 宇治原徹, 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 24 日~27 日
- [3] T. Ujihara et al., J. Crystal Growth 318 (2011), pp 389-393.

#### 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

## 真空中加熱によるカーボンナノウォールの構造変化 Structural Changes of Carbon Nanowalls by Heat treatment in Vacuum

吉村雅満・鈴木誠也

Masamichi Yoshimura, Seiya Suzuki

豊田工業大学・大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

カーボンナノウォール(CNW)の実用化を目指して、600～1200℃での真空中加熱によるアモルファスカーボン除去を試みた。構造評価は、電子顕微鏡及びラマン散乱分光法により行った。大気中での処理に比べて、除去速度が低下したため高温での加熱でも基板から垂直に配向する CNW の特長が保持されていた。

The changes in quality and structure of carbon nanowalls (CNW) by heating in vacuum at high temperatures has been investigated using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). In contrast to the heating in air, higher quality of CNWs is realized with keeping its characteristic morphology, by virtue of the reduced removal rate of amorphous carbon.

**背景と研究目的：** カーボンナノウォール (Carbon nanowall :CNW)は、多層のグラフェンシートが基板から垂直に配向した2次元ナノカーボン材料である[1]。CNW は高アスペクト比、大きな比表面積という特徴をもち、グラフェン由来の高い移動度など優れた電気特性が期待される。これらの特徴を活かした電子放出素子、触媒担持材、リチウムイオン電池の電極等、幅広い範囲で応用が期待される。しかし、CNW は成長初期に形成される下地層[2]やグラフェンシートの周りにアモルファスカーボン (a-C) 膜を有しており、a-C 膜の除去プロセス確立がデバイス応用への必須技術となる。本研究では、真空中加熱により a-C 膜の除去を試み、SEM 及びラマン散乱分光により評価を行った。

**実験及び結果：** マイクロ波プラズマ化学気相成長法によりメタンと水素の流量比 ( $H_2/CH_4$ ) が 0/20、20/20、40/20 sccm の3種類の条件で SiO<sub>2</sub> (500 nm)/Si 基板上へ CNW を成長させた[1]。それぞれの試料を真空中 600～1200℃の各温度

で 30 min 加熱 (但し 1200℃の場合は 1 min) し、SEM 及びラマン散乱分光法により構造変化を観察した。Fig. 1 に加熱前後の CNW の SEM 像を示す。それぞれの試料の 1000℃加熱後に CNW 表面に存在していた突起構造の消失が SEM 像から確認された。また、大気中では 640℃の加熱により CNW が倒れ込んでしまった[3]が、真空中では全ての試料で 1200℃での加熱後も CNW は基板から直立した構造を保った。これは真空中での残留酸素量が少ないため a-C の除去反応速度が遅くなったことによって起こったと考えられる。Fig. 2 にラマンスペクトルより求めた(a)  $I_G/I_D$  の加熱温度依存性を示す。全ての試料で  $I_G/I_D$  は加熱温度に対し増加傾向を示したことから、高温ほど大幅に a-C が除去されていると考えられる。一方 D ピークの半値全幅は 1000℃を境に大きく増加する傾向を示した。これは 1000℃にて CNW への欠陥導入が始まったため、CNW を構成する平均的なグラファイトのグレインサイズが大きくなったと考えられる。

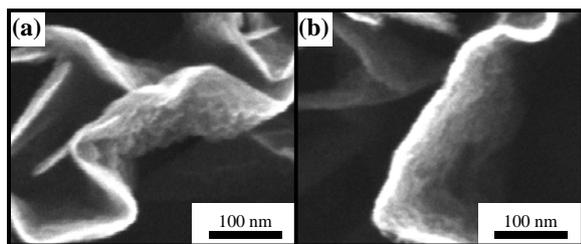


Fig. 1. SEM images of CNWs after (a) growth and (b) heat treatment at 1100 °C

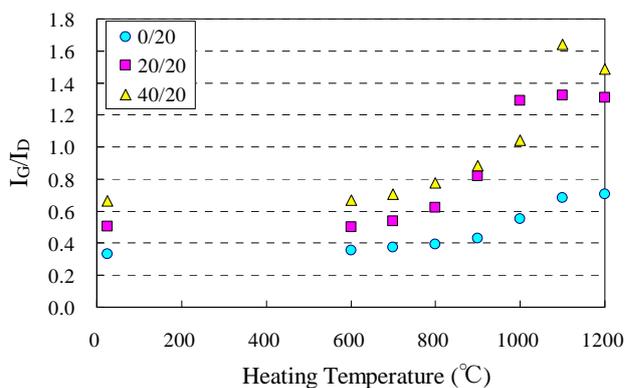


Fig. 2.  $I_G/I_D$  dependence of CNWs prepared with  $H_2/CH_4$  flow rate ratio of 0/20, 20/20 and 40/20 on heat treatment temperature.

**まとめと今後の課題**：真空中アニールで、GD比が2~3倍向上することを見いだした。但しデバイス応用においては、今後さらなるGD比向上が必要である。

**論文発表状況・特許出願**：

- 鈴木誠也、吉村雅満、「大気中加熱によるカーボンナノウォールの高品質化」第71回応用物理学会学術講演会(2010.9)
- 鈴木誠也、吉村雅満、「真空中加熱によるカーボンナノウォールの構造変化」第58回応用物理学関係連合講演会(2011.3)
- Seiya Suzuki, Anindita Chatterjee, Chia-Liang Cheng, and Masamichi : Effect of Hydrogen on Carbon Nanowall Growth by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2010) 01AF08.

**参考文献**

- [1] S. Suzuki et al., Jpn. J. Appl. Phys., in press (2011).
- [2] S. Kondo, et al., J. Appl. Phys., **106** 094302 (2009).
- [3] 鈴木他：第71回応用物理学会学術講演会講演予稿集 15a-ZM-7 (2008).

## Ni ナノ粒子内包フェリチンを用いた多結晶 Ge 薄膜の低温形成 Low Temperature Crystallization of Amorphous Ge Film Using Ferritin Protein With Ni Nano Particle

浦岡 行治

Yukiharu Uraoka

奈良先端科学技術大学院大学

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology

本研究では、Ni ナノ粒子を用いたアモルファス Ge 薄膜の金属誘起横方向固相成長法(MILC)を行い、その結晶性や Ni 不純物濃度について測定を行なった。ナノ粒子を用いた MILC 法により結晶化を行なうことで、多結晶 Ge 薄膜中の Ni 不純物濃度が、従来の MILC 法に比べ 1/10 以下に低減されることが明らかとなった。

Metal induced lateral crystallization (MILC) of amorphous Ge (a-Ge) thin film has been investigated using Ni nano particles in order to reduce a metal contamination in crystallized film. Ni nano particles were adsorbed on to a-Ge film and then crystal growth was performed at 400°C in N<sub>2</sub>. Raman spectra and EBSD studies revealed that the poly-Ge film was formed in whole area. With optimized the density of nano particles, Ni contamination in the poly-Ge film is successfully reduced by one order of magnitude compared to a conventional MILC process.

**背景と研究目的：** これまで、ディスプレイの駆動素子である薄膜トランジスタ(TFT)において、多結晶シリコン(poly-Si)がチャネル材料として有望であるとされてきた。しかし、次世代情報端末システムオンパネルの実現のためには、更なる電気的特性の向上やプロセス温度の低減が求められる。この要求に対し、poly-Si 形成のプロセス温度(550°C)以下で結晶化が可能であり、高い正孔移動度、電子移動度を有するゲルマニウム(Ge)の低温結晶化が研究されている。低温結晶化手法として、金属誘起横方向固相成長 (MILC) 法が知られているが、膜中の金属不純物により電気特性が低下するという課題がある。この課題を解決するために我々の研究グループでは、Bio Nano Crystallization (BNC) 法[1]による低温結晶化を行ってきた[2]。この方法は、直径 12 nm の球殻状たんぱく質であるフェリチ

ンを利用して形成した、直径 5 nm の金属ナノ粒子を触媒として結晶化を行う手法である。本研究では、Ni ナノ粒子内包フェリチンを利用した BNC 法によって a-Ge 薄膜の低温結晶化を行い、作製した poly-Ge 薄膜の結晶性評価と金属不純物濃度低減を目的とする。

**実験：** 膜厚100 nmの熱酸化膜付きp-Si基板上に、膜厚50 nmのa-Ge薄膜を堆積した。UVオゾン処理(110°C, 10分間)によりa-Ge表面を親水化した後、任意の濃度に定量したNiナノ粒子内包フェリチン溶液(Fig.1)をa-Ge基板上に滴下した。続いて、115°C、45分間のUVオゾン処理を行い、Niナノ粒子の外側のたんぱく質を除去した。最後に、窒素雰囲気下酸化炉において400°C、10時間の熱処理を行い結晶化した。

**結果、および、考察：** 断面 TEM 像より SiO<sub>2</sub> 界面まで結晶化が進行していることを確認した (Fig.2). また、結晶性評価のためラマン分光分析測定を行った結果 (Fig.3)、BNC 法により作製した Ge 薄膜は、単結晶 Ge に近いピークを示した。BNC 法と MILC 法 (Ni-pattern MILC) とで形成した poly-Ge 薄膜の結晶性を比較した結果、両者のラマンピークは同等の半値幅を示すことから、BNC 法により作製した poly-Ge 薄膜は従来手法と同等の結晶性であることが分かった。一方、ナノ粒子を塗布しない Ge 薄膜は、結晶化は生じていなかった。従って、Ni ナノ粒子を触媒とした a-Ge 薄膜の結晶化が可能であることが明らかになった。

EBS 測定の結果より、BNC 法により形成した poly-Ge 薄膜は滴下濃度  $5 \times 10^{-5}$  mg/ml のとき最大粒径は約  $1 \mu\text{m}$  であることが分かった。さらに、SIMS 測定結果より、BNC 法により形成した poly-Ge 薄膜はフェリチン溶液濃度の希釈によって Ni 不純物濃度が低減されており、滴下濃度  $3.2 \times 10^{-3}$  mg/ml のときに、MILC 法に比べ 1/10 以下に低減されていることが明らかとなった (Fig.4)。従って、BNC 法により、MILC 法の欠点である金属不純物の残留の影響を低減できることが明らかとなった。

**今後の課題：** 今回作製した poly-Ge 薄膜の結晶粒径は最大で  $1 \mu\text{m}$  程度であり、さらなる大粒径化が必要である。今後結晶性を高めるとともに、電気特性の評価を行う予定である。

**謝辞：** 本研究は、豊田工業大学、佐々木教授、熊谷准教授との共同研究である。あたらめて感謝する。

## 参考文献

- 1) I. Yamashita, Thin Solid Film 393, 12 (2001).
- 2) H. Kirimura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Okuda, and I. Yamashita, Appl. Phys. Lett. 86, 262106 (2005)

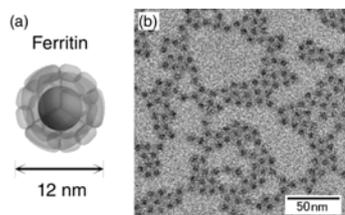


Fig.1: (a) Schematic of a ferritin protein with core. The diameter of ferritin core is approximately 5 nm. (b) TEM image of ferritin proteins with Ni core.

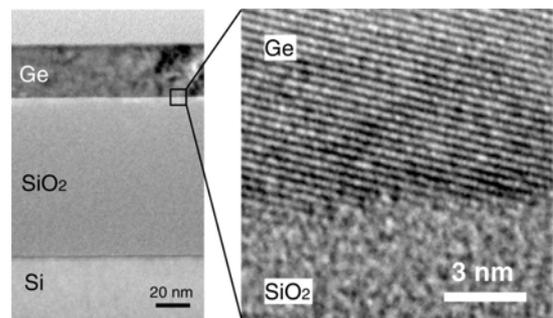


Fig.2: Cross-sectional TEM image for the sample (a) after crystallization, (b) Ge/SiO<sub>2</sub> interface region.

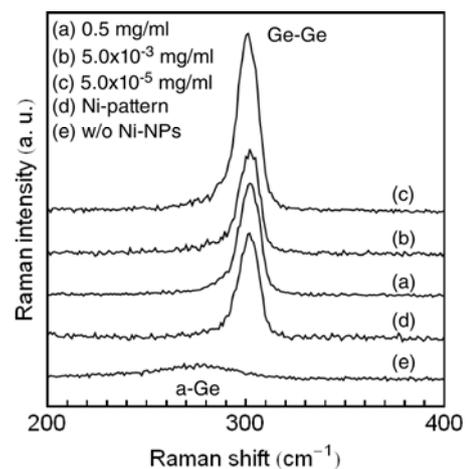


Fig.3. Raman spectra obtained from the different ferritin concentrations (d) without Ni nano particles (NPs), (e) Ni pattern MILC, (c) Ni-ferritin concentration of (a) 0.5 mg/ml, (b)  $5 \times 10^{-3}$  mg/ml and (c)  $5 \times 10^{-5}$  mg/ml.

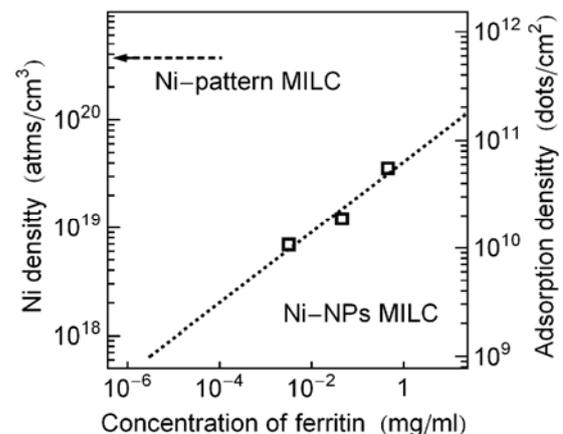


Fig.4. Relationship between density of adsorbed ferritin nanoparticles on Ge surface and Ni contents in Ni-NPs MILC film and Ni-pattern MILC film. Concentrations of ferritin solution are 0.46 mg/ml, 0.046 mg/ml,  $3.2 \times 10^{-3}$  mg/ml.

## STM 用探針上に作製されたカーボンナノチューブの微細構造の観察 Observation of microstructure of CNTs on STM probes

阪巻 なみ

Nami Sakamaki

株式会社 ユニソク

Unisoku Co.,Ltd.

カーボンナノチューブ (CNT) は、高いアスペクト比を持ち、耐衝撃性や電気伝導性が良好である等の性質があるため、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の分解能を向上させる探針材料としての用途が期待される。本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、マイクロ波プラズマ CVD 法で作製された STM 用金属探針上の CNT の微細構造の観察を行った。

Carbon Nanotube(CNT) has been regarded as the high potential candidate to perform high resolution Scanning Probe Microscopy(SPM) scanning ,because of its several outstanding properties such as high aspect ratio, high mechanical endurance and high electric conductivity. This study is focused on using Transmission Electron Microscope(TEM) to observe of the microstructure of CNT which synthesized Scanning Tunneling Microscopy(STM) metal tip by Microwave plasma Chemical Vapor Deposition(MPECVD).

### 背景と研究目的：

カーボンナノチューブ (CNT) は高いアスペクト比を持ち先端径が小さく、良好な電気伝導性を持ち、弾力性が高いという特徴がある。そのため CNT を SPM 用に、あるいは電気伝導測定用の探針として使用することができれば、通常の金属製の探針と比べて耐久性や分解能が向上することが期待される。

本研究は SPM 用および電気伝導測定に適した CNT 探針の作製を目的としている。今回の実験では、CNT 付き探針の作製にマイクロ波プラズマ CVD 法を用いた。プラズマ CVD 法を用いると CNT の配向性が良好となるので、SPM 用探針の作製に適している。作製された CNT の構造を、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope,TEM) を用いて結晶性と微細構造の観察の観察を行った。

### 実験：

STM用探針として、線径0.25mmのNi線 (ニラ

コ社製、純度99%)に電解研磨を行った探針を用いた。Ni探針を一度に最大8本装着できるホルダーに入れ、マイクロ波プラズマCVD装置にセットした。マイクロ波の周波数は2.45GHz、出力は500Wに固定した。CNTを成長させる前に、水素ガスを導入し、バイアス電圧-100Vを印加した状態でプラズマエッチングを行い、Ni触媒を活性化させた。その後、水素とメタンの混合ガスを導入し、ホルダー側に-200Vのバイアス電圧を印加することで、Ni探針上へのCNTの成長を行った。

また、CNT付き探針に、パルスレーザー蒸着法 (Pulsed Laser Deposition,PLD) を使用してPtIr (Pt:Ir = 80:20) を3nm蒸着した。

以上の方法で作製されたCNTの微細構造の評価には、透過型電子顕微鏡 (JEM-2100,豊田工業大学所蔵) を利用した。

### 結果および考察：

Fig.1 に CNT 付き探針の TEM 観察像を示す。

これより、今回作製された CNT はカップスタック型と呼ばれるカップ状のグラフェンが重なった構造であることがわかった。

プラズマ CVD 法での CNT の成長機構は、プラズマによって炭素化合物が金属触媒に溶解し、触媒下部の結晶面から炭素がグラファイトとして出される過程で、カップスタック構造をとる CNT を形成するといわれている[1]。以上より、この結果は妥当であると考えられる。

Fig.2(a), (b)に CNT と Ni 探針の境界部分の TEM 像を示す。写真下の黒い箇所が探針部分であり、色の薄い部分がカーボンである。このカーボンには特定の構造が観察されないことから、アモルファス状であると考えられる。また、Fig.1(a)の CNT も探針の根元部分に近づくほどカップスタック構造が不明瞭になることから、今回作製した CNT の根元部分の結晶性は低いと考えられる。

Fig.3(a), (b)に CNT 付き探針に PtIr を 3nm 蒸着した探針先端の TEM 像を示す。CNT のカップスタック構造は見られず、表面が微細な粒子状の PtIr に覆われていることがわかる。PtIr 膜が CNT 表面に均一に蒸着されていることが観察された。

#### 今後の課題：

探針と接合している部分の CNT の低い結晶性を向上させる必要がある。そのためには CNT 成長時のホルダー温度を上げる事が有効であると考えられる。しかし、本研究は SPM 用の探針の開発を目的としているため、探針先端に成長する CNT の数を少なくすることも要求される。以上二点を両立させる条件を探索する。

#### 謝辞：

本実験の透過型電子顕微鏡観察において、豊田工業大学表面科学研究室 吉村雅満教授にご協力いただきました。深く感謝いたします。

#### 参考文献：

(1)M.Okai, T.Muneyoshi, T.Yaguchi and S.Sasaki : Appl. Phys. Lett.Vol.77, (2000),3468.

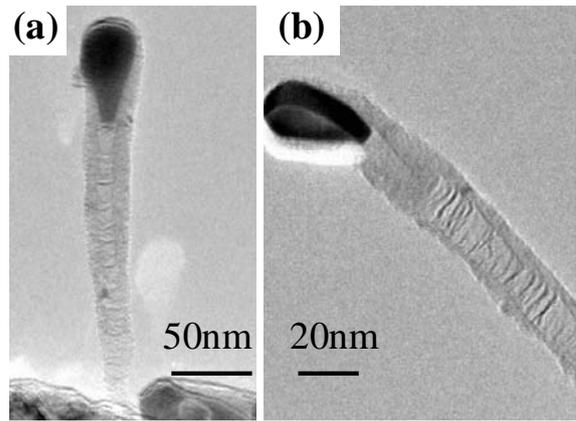


Fig.1(a),(b) TEM images of cup-stuck type CNT.

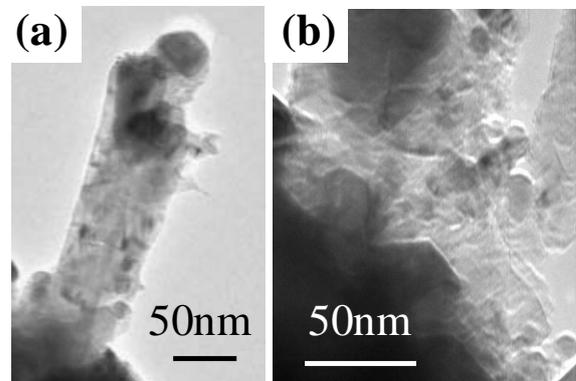


Fig.2 TEM images of the border with CNT and Ni probe.

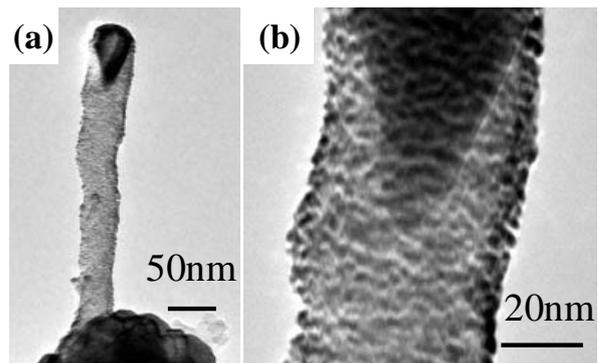


Fig.3 (a) TEM image of PtIr evaplated on CNT probe. (b) High magnification TEM image of the CNT probe Fig.4(a).

## 結晶シリコン太陽電池用受光面銀ペーストの焼成挙動について (Firing behavior of front side Ag for crystalline silicon solar cells)

仙田 慎嗣, 吉野 泰, 川本 裕介

Shinji Senda, Yasushi Yoshino, Yusuke Kawamoto

(株)ノリタケカンパニーリミテド

NORITAKE CO., LIMITED

高結晶シリコン太陽電池用銀ペーストの焼成時の挙動を解明し、高い出力の得られる銀ペーストを研究することを目的として、平成19年度3月から装置利用を開始している。p型シリコンウエハ上にn層、SiNx反射防止膜を作製し、作製したセルを使用して出力評価を行った。

Silicon solar cell electrodes are typically formed by using the screen printing Technique. Good fire-through properties are required for an Ag electrode for the front-side surface: insufficient fire through causes higher contact resistance ( $R_c$ ), which decreases the conversion efficiency of solar cells. In order to control the fire-through properties, contact formation mechanism is important. In this study, n-layer thickness and antireflection coating thickness have a positive/negative effect on fire-through of Ag paste.

**背景と研究目的：** 現在、太陽電池市場は急速に拡大しており、その市場の中でも大部分を結晶シリコン太陽電池が占めている。受光面側には銀ペーストが裏面側にはアルミペーストと銀ペーストが電極として用いられており、スクリーン印刷を用いて、低コストで電極を形成している。さらなる高効率化、低コスト化への要求が高まる中で、生産性の向上および出力特性向上のために、高速焼成が主流になってきており、電極ペーストの焼成挙動を解明し、ペースト組成、焼成条件を最適化し、高速焼成に対応することが必要となる。本研究では、結晶シリコン太陽電池用電極ペーストにおいて、特に受光面銀ペーストにおける焼成挙動の解明を目的とし、高い出力を得られる銀ペーストの研究を行う。

**実験：** 市販のシリコン基板 (p型, 抵抗率 $3\sim 10 (\Omega \cdot \text{cm})$ , CZ:110, 厚さ:200  $\mu\text{m}$ )を用いた。オキシ塩化リン( $\text{POCl}_3$ )、窒素、酸素の混合ガス雰囲気中で熱処理を行うことにより、P拡散を行い、

n層を形成した。その後、プラズマCVD装置 (Samco製)を用い、 $\text{SiH}_4$ ガス、 $\text{NH}_3$ ガスおよび $\text{H}_2$ ガスを原材料として反射防止膜 (シリコン窒化膜) を成膜形成した。反射防止膜の厚みと屈折率の評価にはエリプソメーター、反射率には反射率測定装置を用いた。作製した基板上に、裏アルミ電極、表銀電極ペーストをスクリーン印刷法で付着・乾燥後、焼成した。ソーラーシミュレーターを使用し、作製したセルの電気的特性の評価を行った。酸処理にてAg電極を剥離し、基板表面のガラス層をFE-SEM、EDXにて観察した。

**結果、および、考察：** 表1にP拡散条件を変化させたときのn層のシート抵抗を示す。また、図1にその際の表面P濃度を示す。P拡散を制御することができ、一般的に用いられる40~80  $\Omega/\text{sq}$ のシート抵抗のセルを作製することができた。また、シート抵抗とP濃度の推移傾向を把握することができた。今回作製した基板のP濃度は、実際に使用されているSi基板のP

濃度とは異なっているが、一般的なシート抵抗である 60 Ω/sq 基板を作製できたため、この基板に SiN<sub>x</sub> を堆積させた。昨年度の結果をもとに、波長 600nm の反射率が最も小さくなるように条件を選択し、一般的な膜厚 80nm 程度に SiN<sub>x</sub> 膜厚を制御してセルを作製した。屈折率は装置温度に限界があり、一般的な 2.0 程度にすることは出来なかった。標準的なペーストと、意図的に不純物濃度を高くしたペーストを使用し、作製した基板上にスクリーン印刷法により電極を形成し、乾燥・焼成し、出力特性評価を行った。結果を表 2 に示す。高濃度不純物ペーストでは、電流、電圧は標準ペーストと同程度であったが、リーク電流が増加し FF が低下したために効率が悪化した。

電気特性低下要因抽出のため、酸処理にて表 Ag 電極を剥離し、基板表面に残ったガラス層を観察した結果を表 3 に示す。標準ペーストでは不純物層を確認できなかったが、エラーペーストでは不純物層が確認できたため、不純物層が出力特性の低下に寄与していると考えられる。

**今後の課題：** P 拡散工程が出力特性に大きな影響を与えることから、SIMS を用いた P 拡散プロファイルを取得し、ペーストの侵食量制御と P 拡散プロファイルの関係について検討したい。また、本研究では焼成条件を 1 条件しか行っていないが、焼成温度を低下させることで、侵食量は減らすことが出来るため、焼成条件についても検討を行ない、受光面銀ペーストにおける焼成挙動を解明したい。また、Ag-Si 界面における不純物の存在状態と電気特性の関係を解明し、電気特性悪化のメカニズムを明らかにしたい。

### 論文発表状況・特許出願

[1] Y. Kawamoto et al., 26<sup>th</sup> EUPVSEC, Hamburg 2011.09 発表予定

### 参考文献

- 1) Y. Ohshita, Y. Nishikawa, M. Tachibana, V.K. Tuong, T. Sasaki, N. Kojima, S. Tanaka, M. Yamaguchi, J. Crystal Growth, **275**, (2005), 491-494.
- 2) M. Hilali, A. Rohatgi, S. Asheri, TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, **51** (2004), 948-955.

Table 1 Condition of P-deposition

Sheet resistance [Ω/sq]	Pre-deposition		P-diffusion	
	Temperature [°C]	Time [min]	Temperature [°C]	Time [min]
40	840	10	900	10
60	800	10	900	5
80	800	10	850	10
110	800	10	850	5

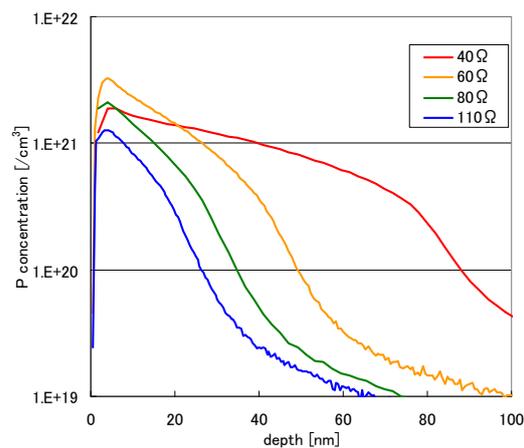


Figure 1 P-Concentration of Si cells

Table 2 Cell performance

Cell	PE-CVD				
	SiN <sub>x</sub> thickness [nm]	Jsc [mA/c m <sup>2</sup> ]	Voc [mV]	FF [%]	Eff [%]
Standard	80	31.6	614	77.0	15.1
Error	80	31.9	612	74.1	14.3

Table 3 Cross-sectional view of Ag electrode

	Si	glass	impurities
Standard (x 5k)	Phase1 	Phase2 	—
Error (x 10k)	Phase1 	Phase2 	Phase4 

## 無機物質表面におけるナノ構造の原子レベル観察

### Study of Surface Nanostructures on Inorganic Materials with High Resolution

岡田有史

Arifumi Okada

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科

Graduate School of Chemistry and Materials Technolgy, Kyoto Institute of Technology

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。0.05 wt% ドープ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、短時間のうちに表面が cross-linked (1x2) 構造に変化した。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。

Nanostructures of Nb-doped TiO<sub>2</sub>(110) surfaces with different concentrations have been investigated by ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy. On the surface of the 0.05 wt%-doped sample, reduction is faster than the 0.5 wt%-doped one, and the surface structure changes to the cross-linked (1x2) by direct current heating.

**背景と研究目的：** 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。昨年までに、0.05 wt% Nb ドープ TiO<sub>2</sub>(110)の表面構造について超高真空走査トンネル顕微鏡を用いて観察を行い、Ar<sup>+</sup>スパッタおよびアニールで Ca 誘起構造と cross-linked (1x2) 構造<sup>1)</sup>が生成する様子について詳細に調べた。

本研究では、上記の表面構造に及ぼすNbの影響を明らかにするために、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観察して比較する。

**実験：** STM観察は超高真空/常温で行った。ベース圧力は5 x 10<sup>-8</sup> 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%, ルチル) 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<sup>+</sup>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。

**結果、および、考察：** 0.05 wt% ドープ試料を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最大で約2桁増大し、その後約1桁の幅で変動した。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。観察前に長時間の脱ガス処理を行うとCaが偏析し、昨年と同じく条線と比較的明るいアイラ

ンドが混在する構造が生成した。短時間のスパッタ・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<sup>2)</sup>と類似していた。さらに数十分~数時間の通電加熱を行うと試料は全体的に黒変し、表面は図1に示すような”cross-linked”構造に変化した。これに対し、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Fig. 1に示すように(1x1)構造が観察された後は、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ため、真空中での熱処理のみの影響に比べて速く組成および構造の変化が起こったものと考えられる。

**今後の課題：** 今後はイオン伝導性を持つことがわかっている物質（ $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  など）について、通電およびヒーター加熱による組成・表面構造の変化の違いを比較する。

#### 参考文献

- 1) for example, P.W. Murray, et al., *Phys. Rev. B*, **51**, 10989-10996 (1985).
- 2) D. Morris et al., *Phys. Rev. B*, **61**, 13445-13457 (2000).

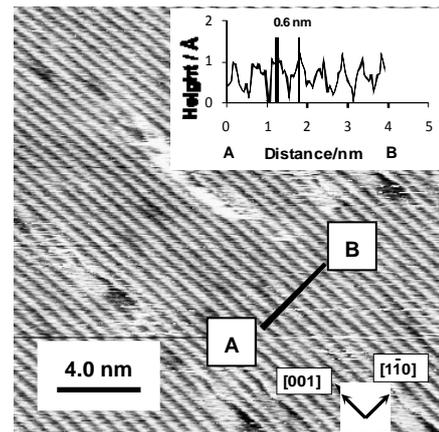


Fig. 1 A STM topographic image of 0.5 wt%-Nb:  $TiO_2(110)$  surface after cleaning by  $Ar^+$  sputtering and anneal in UHV ( $V_S = +1.5$  V,  $I_t = 0.1$  nA,  $20$  nm  $\times$   $20$  nm).

## III-V 族半導体(GaAsN などの)の構造評価と伝導特性評価 Structural and electronic properties of III-V Semiconductors

中井 裕子<sup>a</sup>, 白神昌明<sup>a</sup>, 小柴 俊<sup>b</sup>

Yuko Nakai<sup>a</sup>, Masahiro Shiraga<sup>a</sup>, Shyun Koshiba<sup>b</sup>

<sup>a</sup>香川大学大学院工学研究科 材料創造工学専攻、<sup>b</sup>香川大学工学部 材料創造工学科

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Kagawa University, <sup>b</sup> Faculty of Engineering, Kagawa University

近年、GaNAAs は、巨大バンドギャップボーイングといった特徴から、研究が盛んに行われている。特に GaNAAs/GaAs 多重量子井戸構造(MQW)は、長波長半導体レーザなど光デバイスとしての応用が期待されている。本研究では、MBE 装置を用いて成長条件・構造・Mg-doped の異なる GaAs/GaNAAs MQW サンプルを作製し、Van der Pauwr (VdP) 法による伝導特性とフォトルミネッセンス(PL)と 光吸収(PA)による光学特性の評価を行った。

The electrical and optical properties of Mg-doped GaAs/GaNAAs multiple quantum wells (MQWs) were studied by VdP, photoluminescence (PL) and photo-absorbance(PA) measurements.

### 背景と研究目的：

近年、GaNAAs は、少量の窒素の混入によりバンドギャップが大きく変わる特徴があり、長波長半導体レーザへの応用が期待されている。しかし、窒素の高濃度領域での成長が難しいことから、バンドギャップや光学・電気特性について明らかになっていないことが多い。

香川大学では MBE 法による窒素組成量 10% 前後の GaAs/GaNAAs(Mg) MQW のサンプルを作成しており、X線回折法(XRD)やフォトルミネッセンス(PL)測定、ホール測定により構造評価や光学・電気特性の評価を行っている。

Mg ドープしたサンプルは、ドープしていないサンプルと比較してフォトルミネッセンス(PL)発光に変化が見られる。電気特性では p 型半導体ではなく n 型半導体を示す傾向があることを確認している(2009年豊田工業大学で測定)。

本研究では、GaAs/GaNAAs(Mg)のサンプル数を増やし、豊田工業大学にホール測定を依頼することで、Mg-doped による伝導特性への影響を明らかにすることを目的とする。

### 実験：

窒素プラズマソースを備えた分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて、GaAs(001) 基板上に GaAs/GaNAAs(Mg)を繰り返し積層するサンプルを作製した。成長条件は、基板温度:500°C、成長速度:1.0ML/sec、窒素流量:0.47sccmで作成した。GaAs46ML/GaNAAs(Mg)1MLを30回繰り返し積層させたサンプル作製した。Mgセルの温度を350°C,400°C,550°Cに変えてドープ量を変えた。(2009年の測定依頼T<sub>Mg</sub>: 280°C,300°C,450°C)

ホール測定はVdP法で行い、キャリアの種類、密度、移動度を求めた。測定は、暗くして温度300Kと77K、磁場を-0.5T~+0.5Tかけた。

### 結果、および、考察：

表1にホール測定の結果を示す。GaAs/GaNAAs(Mg) MQW のキャリアは電子であり、n型半導体の傾向があることが確認できた。

Mg-cell 温度[°C]	キャリア	密度[cm <sup>-3</sup> ]	移動度 [cm <sup>2</sup> /V·s]
350	電子	3.4 × 10 <sup>18</sup>	2362
400	電子	6.5 × 10 <sup>18</sup>	2983
550	電子	2.0 × 10 <sup>20</sup>	300

表1 VdP data Samples measured at 300K.

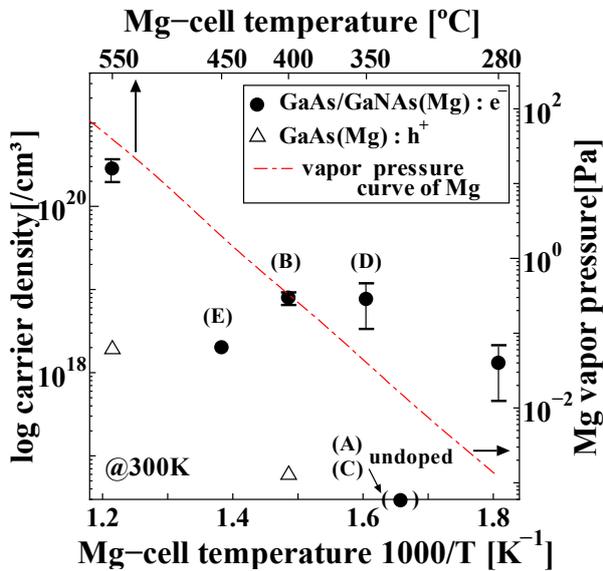


Fig.1. Mg cell temperature dependence of carrier density at 300K for GaNAs(Mg)/GaAs MQW samples and GaAs(Mg) bulk samples. The dashed line indicates Mg vapor pressure.

Fig.1.にホール測定(VdP)のキャリア密度とMgセル温度の依存性を示す。黒丸(●)はGaAs/GaNAs(Mg) MQWの、白三角(△)はGaAs(Mg)のキャリア密度を示している\*1)。キャリアはそれぞれ電子、ホールである。どちらのキャリアもMgの蒸気圧曲線(破線)に沿っていることが確認できた。

N組成量が0.6%のGaAs・Mg-dopedバルクがp型になる文献<sup>1)</sup>があるが、今回測定したサンプルのN組成量は、十数%であることから、高濃度なN組成量のサンプルではMgドーピングによる影響が異なると思われる。

Fig.2は、(A)(C) undopedと(B)(D)(E) Mg-dopedサンプルの発光(PL:太線)と吸収(PA:細線)測定の結果である。N組成量11%の(A)Undopedと(B)Mg-dopedサンプルを比較すると、発光ピーク位置が高エネルギー側に移動しており、吸収ピーク位置は変化しないことが確認できた。N組成量16%の(C)(D)(E)も同様の変化が見られた。

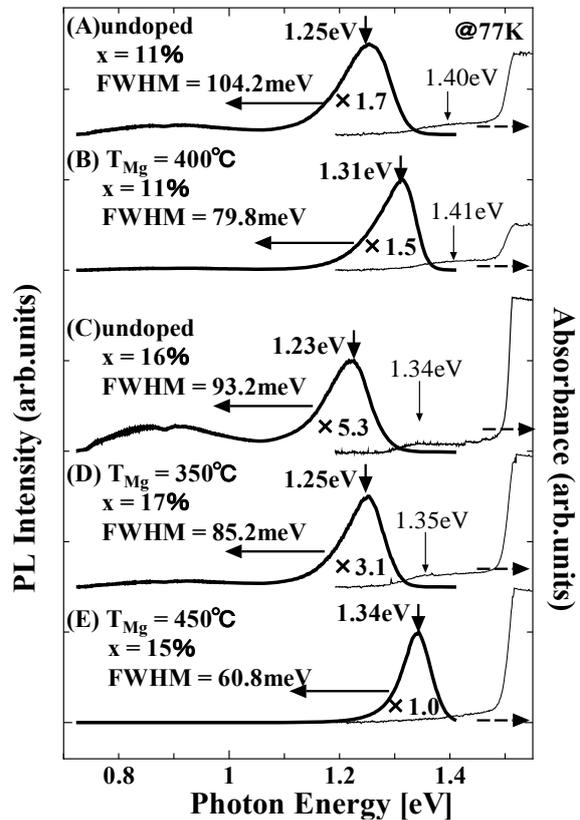


Fig.2. PL and PA spectra at 77K of undoped sample(A) and Mg doped sample (B) of nitrogen composition about 11% and those of sample (C),(D)and (E) of the nitrogen composition about 15~17%. The PL spectra are shown in the thick lines, and PA spectra are in the thin lines.

この原因として、MgをドーピングしたことによりGaAs層の伝導帯・価電子帯が上に曲がり、GaAs層とGaAs層の界面付近で起こる発光エネルギーが大きくなったことが考えられる。伝導帯・価電子帯共に上がるので、吸収エネルギーは変化しないと考えられる (Fig.3)

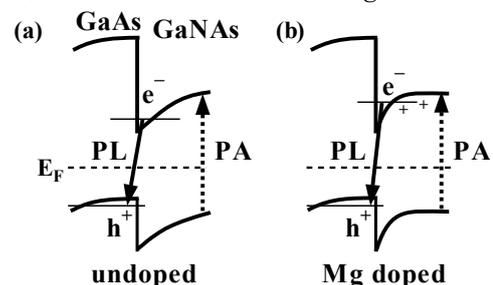


Fig.3. (a) Schematics of the conduction and valence bands of type-II hetero interface. (b) Schematics of band-bending by Mg heavy doping on the conduction and valence bands.

#### 論文発表状況・特許出願

[1] Masahiro Shiraga, Yuko Nakai, Phys. Status Solidi C8, No.2 (2011), 420-422.

[2] 白神昌明、第37回化合物半導体国際シンポジウム(ポスター発表)

## 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 Morphological Study of Anthracene Crystals Grown on Gr(0001) Substrate

城 貞晴

Sadaharu Jo

愛知学院大学教養部物理学教室

Division of General Education, Aichi Gakuin University

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。

Based on physical vapor growth technique, lots of anthracene crystals keeping some adequate epitaxial orientation relationships on graphite (0001) substrate could be obtained successfully. Most crystals keep the  $(100)_{\text{anthracene}}/(0001)_{\text{graphite}}$  relationship with cutting off near half of the  $(001)_{\text{anthracene}}$  plane. Such morphology enables the energetic estimation based on Wulff's theorem. Resultantly, both interfacial and adhesion energies for the anthracene/graphite system could be calculated to be  $63.1\sim 65.7$  and  $50.0\sim 52.6 \text{ erg cm}^{-2}$ , respectively.

**背景と研究目的：** 近年、ペンタセンをはじめとする有機低分子を用いた高速応答トランジスタの開発競争が激化している。環境にやさしく、しなやかな「オール・オーガニックデバイス」構築を実現するために有機低分子の素材は最適である。デバイス性能向上の鍵として特に重要となるのは「担体数増加」と「移動度向上」の二点である。担体数増加は多くの場合ドーピング法の改良に委ねられるが、移動度向上は素材そのものの品質に大きく左右されるので、如何にして品質向上を実現するかが根本的に重要になってくる。有機半導体材料は、蒸着法によって適切な基板上に薄膜を形成させることによって得られることが多いが、樹枝状化しやすく薄膜内部に多くの粒界を含有することが知られている。これは仮に素材そのものの高純度化を果たし理想的な周期配列構造を形成させて移動度向上の条件を整えたとしても、粒界で移動度

が律速され、高速応答の障害となりうることを示唆している。このような問題解決の糸口となったのが、N. Karl による気相法有機結晶育成技術の開拓であり<sup>1)</sup>、この研究を受けてベル研の Batlogg, Laudise, Kloc らが長年に渡って大型有機結晶の育成に取り組み、98年に輸送気相法でペンタセンをはじめとする多くの大型有機結晶の育成に成功した<sup>2)</sup>。これらの結晶は基板を要せず、比較的短時間（60分～）でセンチメートルオーダーの大型結晶育成を実現した画期的な成果であった。本報告者らは、輸送気相法の有用性に着目し、この手法を用いて高分子結晶化を実現した<sup>3)</sup>ほか、ペンタセン、アントラセン、ポリジアセチレンの品質評価をX線トポグラフィ等によって行い、品質の高さを検証した<sup>4)</sup>。一方、輸送気相法有機結晶のデバイス化にあたって金属半導体界面の不整合性を如何に克服するかが新たな課題として浮上したが、グラファ

イト（非金属導体）基板表面上に輸送気相法結晶を直接成長させることによって改善をはかった<sup>5)</sup>。上記一連の実験によって得られたグラファイト基板上のアントラセン結晶は、基板表面上における結晶平衡形理論による解析が適切と判断された<sup>6)</sup>。

以上を背景として、本申請研究ではグラファイト基板上にアントラセン結晶を形成させ、その形態を上記理論によって解析することを目的とした。

**実験：** 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領域にアントラセン粉末を、低温領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 ml/min で流した。炉内温度 110 °C、保持時間 120 時間の成長条件下で結晶成長を行った。

**結果、および、考察：** グラファイト基板上にアントラセン結晶は、 $[010]_{\text{ANT}}//[2110]_{\text{Gr}}$ ,  $[1120]_{\text{Gr}}$ , or  $[12\bar{1}0]_{\text{Gr}}$ ,  $(100)_{\text{ANT}}/(0001)_{\text{Gr}}$ ,  $(001)_{\text{ANT}}/(0001)_{\text{Gr}}$  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>7)</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  $\sigma_{\text{AB}} = \text{基板の表面エネルギー} - \sigma_{\text{G}}$  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。

**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。

#### 論文発表状況・特許出願

- [1] S. Jo, N. Takada, and M. Takenaga: Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- [2] S. Jo and Y. Gotoh: J. Surf. Anal. in press.
- [3] S. Jo and Y. Gotoh: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 0350011.
- [4] S. Jo and M. Takenaga: J. Phys. Conf. Ser. **258** (2010) 012017.
- [5] S. Jo and M. Takenaga: Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 0780021.
- [6] S. Jo, K. Okamoto, and M. Takenaga: Appl. Surf. Sci. **256** (2010) 1969.
- [7] S. Jo and K. Kishi: 18th Inter. Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ポスター発表).
- [8] S. Jo: Inter. Conf. on Sci. of Friction (ポスター発表).
- [9] S. Jo: The 3rd Inter. Kyushu Colloid Colloquium (ポスター発表).
- [10] S. Jo: Inter. Workshop on Soft Matter Physics (ポスター発表).
- [11] S. Jo, K. Okamoto, and M. Takenaga: The 6th Inter. Conf. Molecular Electronics and Bioelectronics (ポスター発表).

#### 参考文献

- 1) N. Karl: J. Cryst. Growth **187** (1990) S1009.
- 2) R. A. Laudise, Ch. Kloc, P. G. Simpkins, and T. Siegrist: J. Cryst. Growth **187** (1998) 449.
- 3) S. Jo, H. Yoshikawa, A. Fujii, and M. Takenaga: Synth. Met. **150** (2005) 223.
- 4) S. Jo, H. Yoshikawa, A. Fujii and M. Takenaga: JJAP **44** (2005) 4187.
- 5) S. Jo, H. Yoshikawa, A. Fujii, and M. Takenaga: Surf. Sci. **592** (2005) 37.
- 6) R. Kaischew: Bull. Acad. Bulgar. Sci. Ser. Phys. **1** (1950) 100.
- 7) R. J. Good, L. A. Girifalco and G. Kraus: J. Phys. Chem. **62** (1958) 1418.
- 8) B. Bilinski: Mater. Chem. Phys. **18** (1987).
- 9) J. E. Northup, M. L. Tiago, and S. G. Louie: Phys. Rev. B **66** (2002) 121404.

## 金属ナノロッド積層体の作製 Formation of Metal Nanorod Stack Structure

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>

Yukihisa Ueno<sup>a</sup>, Noboru Yamada<sup>b</sup>, Tadashi Ito<sup>b</sup>, Tomoyoshi Motohiro<sup>b</sup>, Yasunori Iwatake<sup>a</sup>,

Takeshi Miyazaki<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

<sup>a</sup>Toyoda Gosei Co., Ltd., <sup>b</sup>Toyota Central Res. & Dev. Labs., Inc.

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次元的に配列する技術が必要となる。われわれは、幅500 nm、一辺2.5 μmの鍵状金属細線を電子線描画法とリフトオフ法で形成し、厚さ150 nmのSiO<sub>2</sub>層を介して積層することを試みた。その結果、電子線照射量を110~140 μC/cm<sup>2</sup>に選択することによって設計どおりの積層構造を作製できた。

To realize new type of light control materials, staking technology of metal nanorods whose sizes are between several fractions and several times of the light wavelength will become important. We have stacked L-shaped Au and Ni nanorods which are 500 nm in width and 2.5 μm on a side across a 150 nm-thick SiO<sub>2</sub> layer at the designed positions by selecting the electron beam direct writing conditions as to be 110-140 μC/cm<sup>2</sup>.

**背景と研究目的：** 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<sup>1,2)</sup>。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次元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。

**実験：** 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向の長さがどちらも2.5 μmの鍵状の金属ナノロッドを厚さ150 nmのSiO<sub>2</sub>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の他に、位置のずれ $\Delta D$ が金属細線の幅 $w$  (= 500 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。

この構造の試作方法は次のとおりである。SiO<sub>2</sub>つき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SiO<sub>2</sub>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。

**結果、および、考察：** 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量が  $90\sim 150\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の範囲で形成できたが、Ni ナノロッドについては、 $100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  では設計どおりのパターンが形成できなかった。また  $150\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  では Ni パターンが Au パターンの内側にある場合は形成されたが、Au パターンと一部で重なる場合には不明瞭となった。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  $110\sim 140\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  であることがわかった。Fig. 3 は  $120\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の電子線照射量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。

**今後の課題：** リフトオフ時の剥離抑制のため、高密着構造を検討する。

**論文発表状況・特許出願**

[1] 上野ら, 「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」P28, (2011) 66.

**参考文献**

- 1) F. J. Rodriguez-Fortuno *et al.*, *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 075103.
- 2) G. Vecchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 146807.

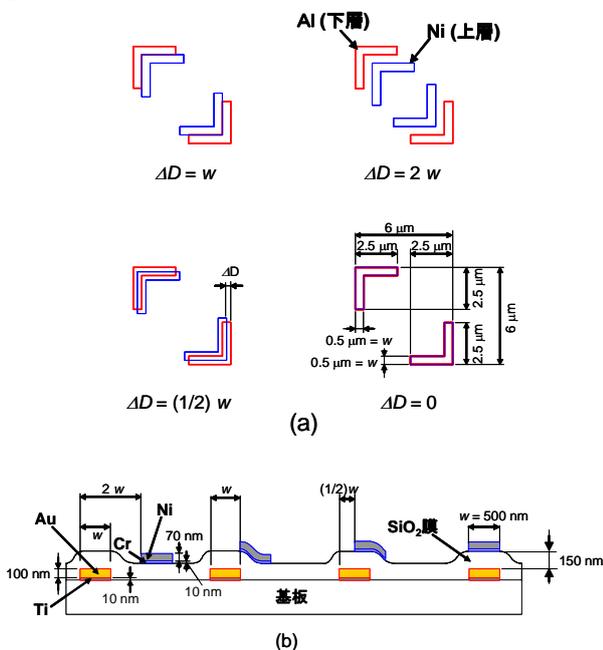


Fig.1: Schematic diagram of the metal L-shaped metal nanorod stacks. (a) Plan view. (b) Cross-sectional view.

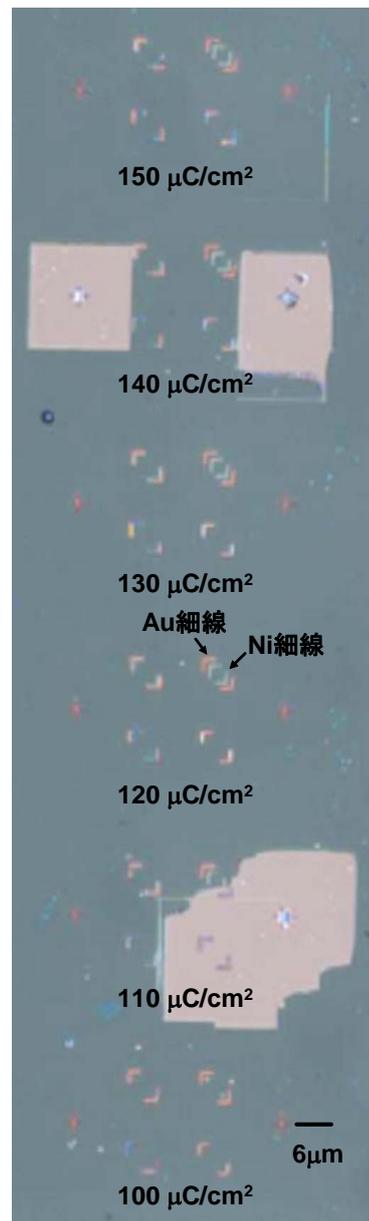


Fig.2. Photograph of the sets of the L-shaped metal nanorod stacks fabricated by different exposing condition of the electron-beam direct writing. Available electron beam exposing condition range is found to be  $110\sim 140\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $1.1\sim 1.4\ \mu\text{s}/\text{dot}$ ).

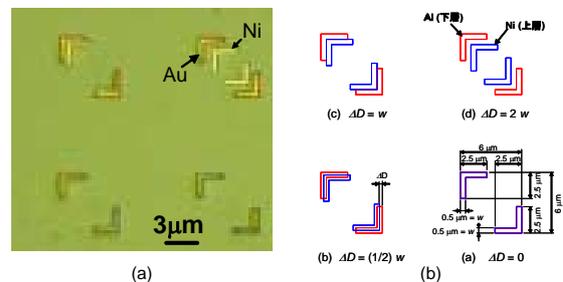


Fig.3. Magnified photograph of the L-shaped metal nanorod stacks fabricated using preferred electron beam exposing condition of  $120\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $1.2\ \mu\text{s}/\text{dot}$ ) with the designed diagram

## プローブ顕微鏡を用いた分析

### Surface Structure Analysis by Scanning Probe Microscopy

田仲 圭

Kei Tanaka

(株)大同分析リサーチ

DAIDO BUNSEKI RESEARCH, Inc.

磁気力顕微鏡(MFM)によって鋼中に存在する残留オーステナイトを高分解能に可視化することを目的とし、今回はその予備調査として強磁性体領域（フェライト相）と常磁性体領域（オーステナイト相）が明確に判別されている二相ステンレスに対して磁気力顕微鏡観察を試みた。

It is hoped that residual austenite in the steel is imaged at high spatial resolution by magnetic force microscopy (MFM). In this article, MFM observation of the duplex steel is demonstrated, where ferromagnetic (ferrite) and paramagnetic (austenite) phase are clearly distinguished.

**背景と研究目的：**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を期待される。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。

**実験：**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エスアイアイナノテクノロジー製 MFM で観察を行った。

**結果、および、考察：**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。

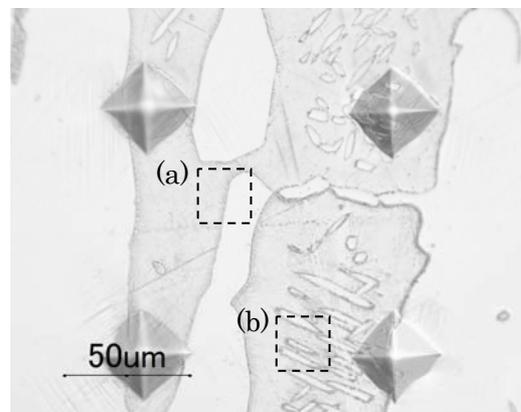


Fig.1 Microstructure of duplex steel.

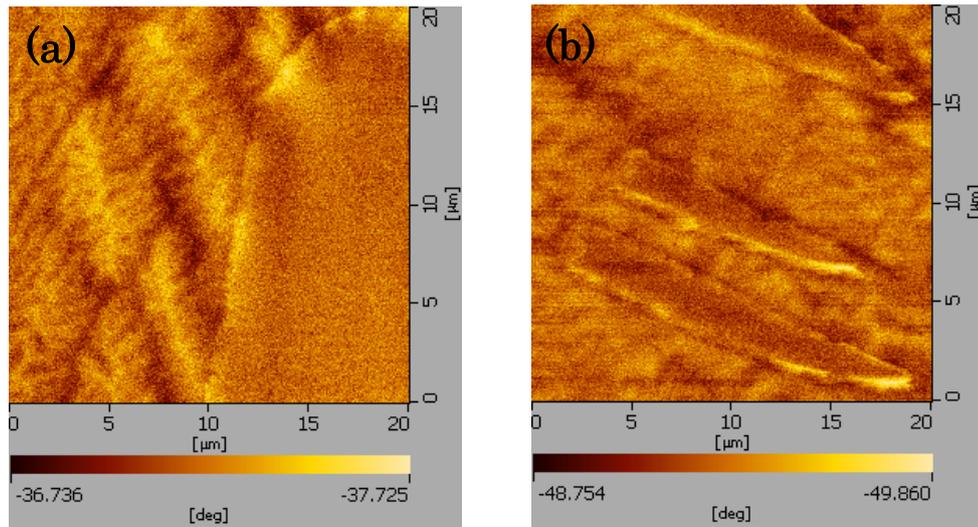


Fig.2 MFM images of duplex steel.

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  $2\ \mu\text{m}$ , 長さ  $10\ \mu\text{m}$  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.

今後の課題: 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.

#### 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

## The study of ion-implantation parameters and annealing condition for Silicon solar cells

**Jong-Han Lee, Min-Gu Kang, Kyung-Dong Lee, Hyunpil Boo, Donghwan Kim**

Department of Materials Science and Engineering, Korea University

This study has investigated the ion-implant parameter, such as dose and energy, and annealing condition for Si solar cells. The sheet resistance related with an electrical activation was more influenced by ion dose and annealing temperature than ion energy. Phosphorus was electrically activated more than boron due to ion mass affecting on amorphizing dose. These were confirmed by dark I-V, sheet resistance using four point probe method, and RBS/channeling measurement.

**Introduction:** In the conventional Silicon solar cells, the p-n junction fabrication methods are typically based on tube furnace diffusion as a doping process [1]. After tube furnace diffusion process, a wet process of should be followed to remove the by-products such as a phosphosilicate glass (PSG) or borosilicate glass (BSG), which is formed after reaction of doping source and oxygen during diffusion process. In addition, this method is required to isolate p-n junction by laser or wet process in the solar cell surface, that is, edge isolation process for separating p-n junction.

Ion-implantation technique is well known for introducing dopant into semiconductors in CMOS devices and could be an alternative to this tube furnace diffusion. This technique is cost effective because it does not need PSG removal and edge isolation process. Furthermore, it has advantages of a uniformity, controllability, and reproducibility of doping. When implantation is used to introduce dopant atoms into a substrate, not all of the atoms are initially electrically active and a high temperature annealing is needed to activate the implanted dopants.

This study has investigated the ion-implant parameter (i.e., dose, energy) and annealing condition which can be used to yield p-n junctions and bulk silicon properties of sufficient quality to form efficient solar cells.

**Experiments :** Phosphorus and boron ions was implanted into p-type and n-type CZ si wafers, respectively, with various doses ( $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ ) and energies (10 keV~60 keV) by using

Varian/extron model 200 CF4. After implantation, the samples were subsequently subjected to a tube furnace annealing from 900 to 1050 °C 10 or 30 min in flowing N<sub>2</sub>. In order to analyze the electrical properties, the sheet resistance ( $R_{\text{sheet}}$ ) and dark I-V was measured via the four point probe technique and Keithley 238 as a source meter. Also, the structural property was measure by RBS/channeling method.

**Results and Discussios :** Fig.1 shows  $R_{\text{sheet}}$  of P implanted-samples annealed at 900 °C as function doses and annealing time.  $R_{\text{sheet}}$  was affected by ion dose and annealing time. Fig. 2 shows  $R_{\text{sheet}}$  of P implanted-samples annealed as function doses, and annealing temperature and time. This shows that  $R_{\text{sheet}}$  was more sensitive by annealing temperature and time than ion dose. In addition, the implantation energy is not serisous factor to do activation (see fig.3).

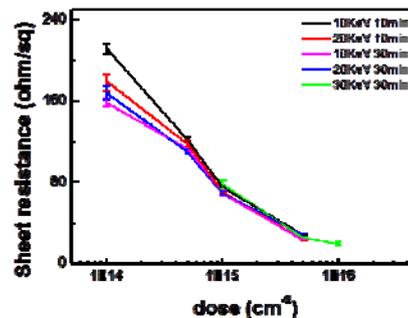


Fig.1:  $R_{\text{sheet}}$  of P implanted-samples annealed at 900 °C as function doses and annealing time.

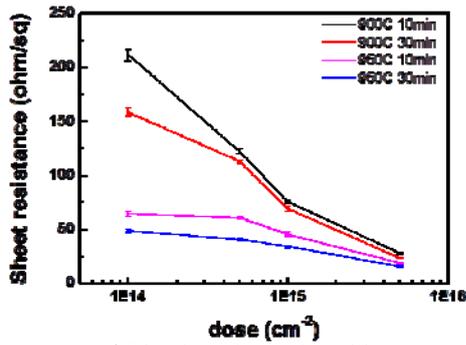


Fig.2:  $R_{sheet}$  of P implanted-samples with energy of 10 keV as function doses, and annealing temperature and time.

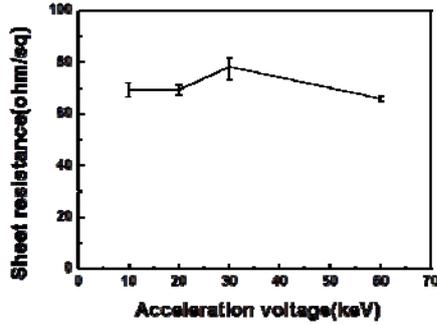


Fig.3:  $R_{sheet}$  of P implanted-samples with a dose of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  annealed at 900 °C as function doses, and annealing temperature and time.

Fig.4 shows dark I-V of 30 keV-P implanted sample with a dose of  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . This indicates that p-n junction was well formed.

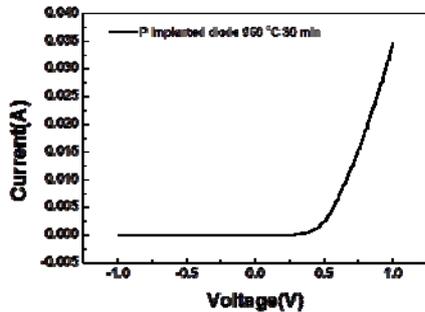


Fig.4: Dark I-V of 30 keV-P implanted sample with a dose of  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Boron ion-implanted samples were annealed at high temperature comparing to Phosphorous. Table 1 shows  $R_{sheet}$  with various treatment conditions.

energy	Dose [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$R_{sheet} [\Omega/\square]$	
		Annealing at 1000 °C for 30 min.	Annealing at 1050 °C for 30 min.
30 keV	$5 \times 10^{15}$	21.44	13.62
	$1 \times 10^{16}$	20.42	9.155
60 keV	$5 \times 10^{15}$	15.43	13.30
	$1 \times 10^{16}$	16.52	9.165

Table. 1.  $R_{sheet}$  of Boron implanted samples as function of implantation energy, dose and annealing temperature.

Fig. 5 shows dark I-V of 60 keV-B implanted samples with a dose of  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . However, the leakage current of all sample was very high at reverse bias. This seems to be not fully recovered the damage introduced by implantation. In the Fig.6, RBS/channeling yield of 60 keV-B implanted sample at was only about 10 % indicating that the sample annealed at 1000 °C is not completely recovered, even though a high temperature comparing to Phosphorous. This might be due to ion-mass related with amorphizing dose.

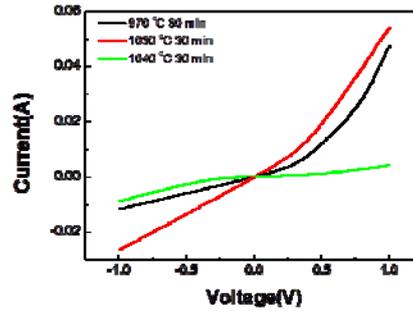


Fig.5: Dark I-V of 60 keV-B implanted sample with a dose of  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

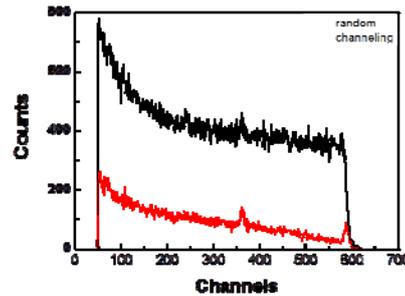


Fig.6: RBS/channeling measurement of 60 keV-B implanted sample with a dose of  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  annealed at 1000 °C for 30 min.

**Summary :** This study has investigated the ion-implant parameter, such as dose and energy, and annealing condition for Si solar cells. The sheet resistance related with an electrical activation was more influenced by ion dose and annealing temperature than ion energy. Phosphorus was electrically activated more than boron due to ion mass affecting on amorphizing dose.

## Reference

- 1) E. Douglas et al.: IEEE trans. Electron Devices, 27 (1980) 792.

装置利用

豊田工大 10-21

## 太陽電池の封止材劣化度のラマンによる検証

### Depleted sealing material for solar panel investigation by RAMAN scattering

長谷川 守<sup>a</sup>、仲濱 秀斉<sup>b</sup>、前田 修二<sup>c</sup>、Loo Hugo<sup>d</sup>、筒井 悠司<sup>e</sup>

Mamoru Hasegawa<sup>a</sup>、Ph.D.Hidenari Nakahama<sup>b</sup>、Shuji Maeda<sup>c</sup>、Loo Hugo<sup>d</sup>、Yuji Tsutsui<sup>e</sup>

<sup>a</sup> レニショー株式会社 名古屋支社 ラマンシステムグループ、<sup>bcde</sup> 日清紡ホールディングス株式会社  
美合工機事業所 材料開発部

<sup>a</sup>Renishaw kk Nagoya office Spectroscopy Products Division <sup>bcde</sup>Nisshinbo Holdings Inc. Material  
Development Department

30年経過した太陽電池モジュールと未使用の太陽電池モジュール中の封止材のラマン分光による同定解析

Verification analysis for the 30 years old solar module sealant and brand-new one by RAMAN scattering.

**背景と研究目的：** 太陽電池パネルは高効率に加え高寿命であることを求められている。屋外に設置される前提なので、様々な環境を想定する必要があり、モジュールの構成部品の中でも封止材が重要な項目の1つと考える。耐久年数が向上すれば、導入後のメンテナンスサイクルが長くなる。モジュールの耐久年数を延ばすためには、モジュールのシール性を機能させて雨や雪などのモジュール内への水の浸入を防ぐことが必要となる。水中やガラス越しにでも分子構造の状態を分析できるラマン分光を活用して、太陽電池中の封止材を非破壊で分析できることに着目した。

30年以上フィールドで使用された中古モジュールを入手し、製造したばかりの未使用のモジュール中の封止材と比較することにした。

ラマン分光は、分子に単波長のレーザーをあてることによって分子を振動、回転させ、わずかに変調された光をラマン散乱という。ラマン散乱はレイリー光と比較して $10^{10}$ の1程度と極めて小さなエネルギーであるため、検出には高感度のCCD検出器、明るい分光器が必要となる。横軸を波数で表現し、縦軸を信号強度のグラフで表現すると、その分子構造の違いで顕著にピ

ークの出現する波数位置が異なる。分子の種類・結合状態に分子構造に欠陥や劣化があった場合にもピーク強度の変化や波数位置のシフトが観測される。

本研究では分子構造を測定する再現性の高い手法として、ラマン分光による分子構造解析を行い、封止材の同定を行うことが目的である。

封止材による高寿命化の研究として大変重要である。

**実験：** 実験はレニショー社製 ラマンケミカルイメージングシステムinVia Reflexを用いて行った。レーザー波長は785nmを選択した。サンプルモジュールは80年代松下製(約30年経過)単結晶品及び2010年多結晶試作品の太陽電池内の封止材である。

図1に測定レイアウトを示す。レーザーは顕微鏡の対物レンズにより集光され試料を励起、ホログラフィックエッジフィルタにより、レイリー光を除去した後、スリットを通してラマン散乱を再び集光させ、シングルモノクロメーターのグレーティングにより分光された光がCCD検出器によって検出される。



## GaAs 基板のステップ観察 Observation of Steps on GaAs Substrates

本多 貴彦, 小島 信晃

Takahiko Honda, Nobuaki Kojima

豊田工業大学

Toyota Technological Institute

GaAs 基板および同基板上に化学ビームエピタキシー (CBE) 法で成長した GaAsN 薄膜の表面ステップ観察を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて行った。GaAs 基板表面ではステップバンチングが起きているが、(001)面からの傾斜角の増加により表面ステップ密度が増加することが確認された。また、GaAsN 薄膜の成長後においても、ほぼ等間隔のステップが維持されていることから、GaAsN 薄膜はステップフロー成長をしていることが確認された。

The surfaces of GaAs substrates and GaAsN film grown by chemical beam epitaxy (CBE) were observed by atomic force microscope (AFM). Although step bunching was occurred on the surfaces of GaAs substrates, step density was increased with the increase of tilting angle from (001). The interval of steps was almost equal after GaAsN film growth, which indicated the step-flow growth of the film.

**背景と研究目的:** (In)GaAsN は N 組成の増加により格子定数が減少すると共にバンドギャップが減少するという特異的な性質があり、多接合太陽電池等のデバイス応用が期待されている。しかし、N 組成の増加によりキャリア移動度が減少するという問題があり、実用化には至っていない。移動度の減少は不純物濃度に依存しないことから、GaAsN に固有な N 起因のキャリア散乱が存在することが示唆されている。<sup>1)</sup>

一方で、これまでの我々の研究では、GaAsN 薄膜の化学ビームエピタキシー (CBE) 成長において、(001)面からの傾斜角が異なる表面を有する GaAs 基板を用いると、傾斜角 ( $2^{\circ}$ ~ $10^{\circ}$ ) の増加 (表面ステップ密度の増加) により N 組成が増加するにも関わらず、移動度が従来の値よりも向上することが明らかとなっている。<sup>1)</sup>この結果から、N はステップにおいて取り込まれ易いこと、N のステップでの取り込みを促進する

ことで N 起因のキャリア散乱体形成が低減される可能性が示唆された。しかし、①基板傾斜角の増加により表面ステップ密度が増加しているか否か、また、②GaAsN 薄膜がステップフロー成長をしているか否かは不明である。①②を明らかにすることは、N 組成増加による移動度減少の原因と考えられる N 起因のキャリア散乱体の形成過程を理解する上で重要である。

本研究では、①②を明らかにするため、傾斜角の異なる GaAs 基板および GaAsN 薄膜成長後の表面観察を行うことを目的とした。

**実験:** 表面観察は、(001)面からの傾斜角が [010]方向へ  $2^{\circ}$ 、 $8^{\circ}$  の GaAs 基板、および傾斜角  $2^{\circ}$  の基板上に CBE 成長した GaAsN 薄膜について、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて行った。表面走査はノンコンタクトモードで行った。尚、GaAs 基板の表面観察は、GaAsN 薄膜の成長前に

行う自然酸化膜除去の後に行った。

**結果、および、考察：** GaAs 基板および GaAsN 薄膜表面の AFM 像を図 1 に示す。表面形状の分解能は、面内方向に関しては 2 nm、高さ方向 ([001] 方向) に関しては 0.1 Å 程度である。全ての像において、[010] 方向に山と谷の周期構造が見られ、これがステップに対応している。傾斜角が 2° と 8° の基板表面を比較すると、8° の方がステップ間隔は短い。よって、基板傾斜角の増加により表面ステップ密度が増加することが確認された。傾斜角が 2° の基板上に成長した GaAsN 薄膜表面において、ほぼ等間隔のステップが維持されている。よって、GaAsN 薄膜はステップフロー成長をしていることが確認された。

図 1 の断面プロファイルから、ステップの高さ  $h$  (山の高さ)、およびステップ間隔、すなわちテラス幅  $L$  (隣り合う谷の間隔) を測定した。理論的なステップの高さ  $h_0$ 、およびテラス幅  $L_0$  は、 $h_0 = 0.56 \text{ nm}/2 = 0.28 \text{ nm}$  (GaAs の格子定数の半分)、 $L_0 = h_0/\tan\theta$  ( $\theta$  は基板傾斜角) である。傾斜角 2° の場合  $L_0 = 8.1 \text{ nm}$ 、傾斜角 8° の場合  $L_0 = 2.0 \text{ nm}$  となる。ステップの高さとステップ間隔の測定値と理論値の比を表 1 に示す。測定値は理論値よりも大きいことから、GaAs 基板表面ではステップバンチングが起きていると考えられる。

本結果から、GaAs 基板表面ではステップバンチングが起きているが、基板傾斜角の増加により表面ステップ密度が増加すること、GaAsN 薄膜はステップフロー成長をしていることが確認された。

**今後の課題：** 今回は、GaAsN 薄膜については傾斜角 2° の基板上に成長したもののみ、ステップフロー成長していることを確認した。今後は、傾斜角がより大きな基板上に成長した GaAsN 薄膜についても、同様にステップフロー成長しているか否かを確認する。その結果を基に、ステップにおける N 取り込みが、N 起因のキャリア散乱体の形成に与える影響を検討する。

**謝辞：** 本研究における AFM 測定は、豊田工業大学の神谷格教授、山田郁彦 PD 研究員にご協力頂いた。あたらめて感謝する。

**参考文献**

- 1) H. Suzuki, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 04DP08.

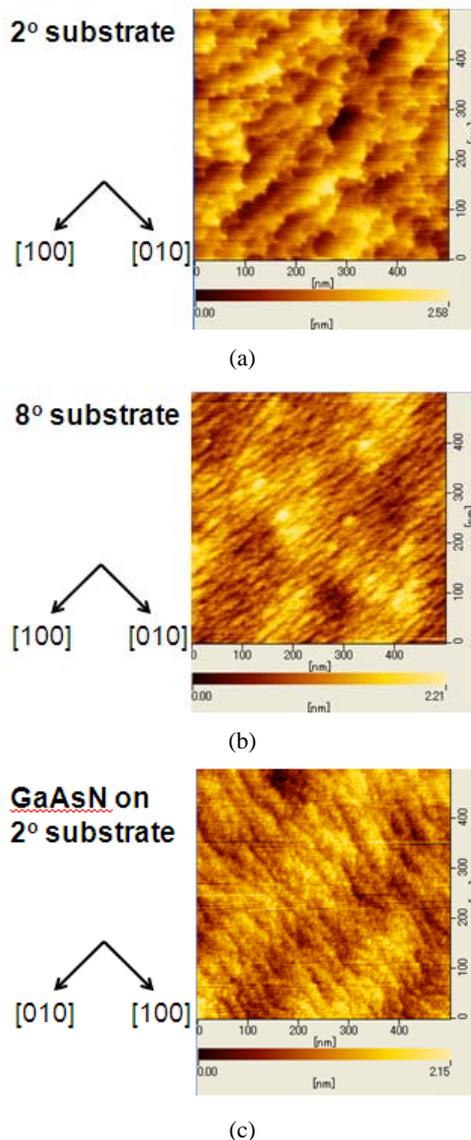


Fig. 1 AFM images of (a) 2° substrate, (b) 8° substrate, and (c) GaAsN film grown on 2° substrate. 2° and 8° mean the tilting angle from (001) toward [010]. The scale of the images is 500 nm x 500 nm.

Table 1 Ratios of step height ( $h$ ) and terrace length ( $L$ ) for the ideal ones ( $h_0, L_0$ ).

Sample	$h/h_0$	$L/L_0$
2° substrate	3~6	8~9
8° substrate	2~3	7
GaAsN on 2° substrate	2	5

( $h_0 = 0.28 \text{ nm}$ ,  $L_0 = 8.1 \text{ nm}$  for 2° substrate,  $L_0 = 2.0 \text{ nm}$  for 8° substrate.)

## PbS ナノ粒子の光吸収測定 Absorption measurements on PbS nanoparticles

Wei Lü, 松尾菜実子, 神谷格

Wei Lü, Namiko Matsuo, Itaru Kamiya

豊田工業大学

Toyota Technological Institute

我々は水溶液中での PbS ナノ粒子の液相合成に取り組んでおり、粒子の光学特性として、内部に形成される量子準位を赤外領域における光吸収の計測によって試みた。

We are trying to develop a route to synthesize PbS nanoparticles in aqueous solutions. To clarify the nature of the quantized states formed in the particles synthesized, we performed absorption spectroscopy in the infrared regime.

**背景と研究目的：** PbS は 0.41eV (bulk, @300K) とバンドギャップが狭く、量子サイズ効果によって 1.5eV 程度までバンドギャップを広げることができる。そのため、近赤外領域の発光素子や量子ドット太陽電池など様々な応用が考えられ、研究が盛んに行われている[1]。

液相中での PbS ナノ粒子は有機溶媒を用いた合成法が一般的である。しかし、経済的な面や環境に対する負荷を考えると、有機溶媒よりも水溶媒が好ましい。しかしながら、水溶媒で有機溶媒と同様の発光効率を示す PbS ナノ粒子は作製できていない[2]。我々は強い発光を示す PbS ナノ粒子の水溶媒中での合成を検討しており、そのため PbS ナノ粒子の成長メカニズムの解明と発光特性の制御を狙う。

本研究では光吸収測定で PbS ナノ粒子の粒子径を求めて、成長メカニズムの解析に利用し、同時に発光測定の結果と比較し、粒子内の電子状態を検討することを目的とする。

**実験：** 日本分光の V-550 型分光光度計を用いて近赤外領域の吸収スペクトルを測定、評価した。試料は 3-メルカプトプロピオン酸 (MPA, HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) でキャップした PbS 分散水溶液で、合成手順は Fig.1 に示す。

**結果, および, 考察：** 本実験に先立ち XRD 測定 (Rigaku X-RAY DIFFRACTOMETER) により、合成された粒子の結晶相は PbS であることを確認した。

Fig.2 に合成された粒子の代表的な TEM 像 (JEOL JEM-2100) を示す。粒子は球状で、粒子径はナノメートルのオーダーであるが、大きさに分布が見られた。

Fig.3 に合成の際の原材料のモル比をふった時に得られた粒子の発光スペクトルを示す。Ti:sapphire レーザーを光源として励起波長は 760nm, 励起強度は 0.14mW/cm<sup>2</sup>, 積算時間は 1 秒である。これより合成条件を変化させること

で発光強度と発光波長が変化することが分かった。

Fig.3 で用いた粒子に形成されている量子準位を詳しく調べるために光吸収測定を行った。得られた吸収スペクトルを Fig.4 に示す。得られた生スペクトルと水のスペクトルを比較すると 900nm から 1300nm の領域は良く似た形状を示しており、水スペクトルをバックグラウンドとみなして校正すると、太線の様にピークの有無が判別し難いスペクトルとなる。この理由としては i) 粒径にバラつきがある, ii) 粒子密度が低すぎる, 等の可能性が挙げられる。

**今後の課題：** 鮮明な吸収スペクトルを得るために、粒径を揃えるとともに濃度を高める必要がある。また、水の吸収が PbS ナノ粒子の吸収端付近にあるために校正が難しいので、重水を利用してバックグラウンドの吸収スペクトルを長波長側に移動させ PbS ナノ粒子の吸収特性を明確などの対策が考えられる。鮮明な吸収スペクトルが得られたら、吸発光スペクトルの時間経過を追い、成長メカニズムと発光の関係を調査する予定である。

**論文発表状況・特許出願**

[1] 荒川修一, 松尾菜実子, Wei Lu, 神谷格, 日本セラミック協会 2011 年会 (ポスター)

**参考文献**

- 1) Edward H.Sargent, Adv. Mater. **17** (2005) 515.
- 2) X Zhao *et al.*, Langmuir **21** (2005) 1086.

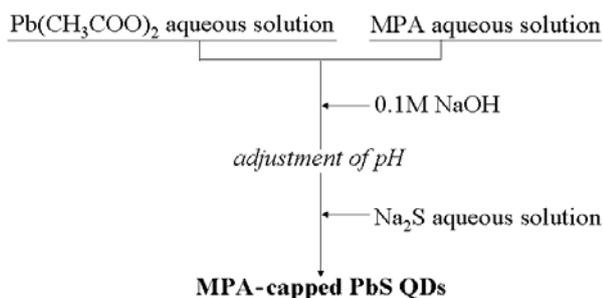


Fig.1. Flow diagram for the preparation of PbS NPs.

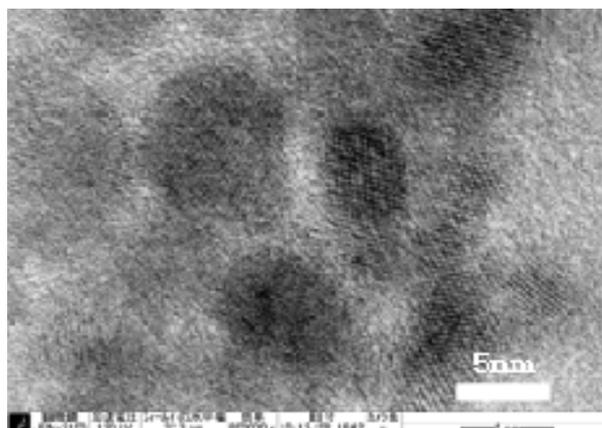


Fig.2. TEM image of PbS NPs; Molar precursor ratio Pb : MPA : S = 1 : 3 : 0.5 (pH=11.1).

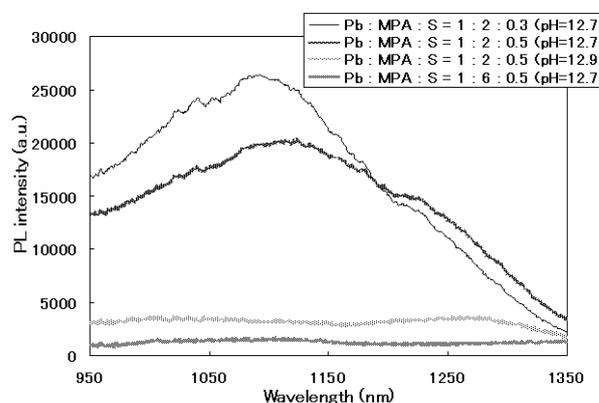


Fig.3. Photoluminescence spectra for PbS NPs synthesized under various conditions.

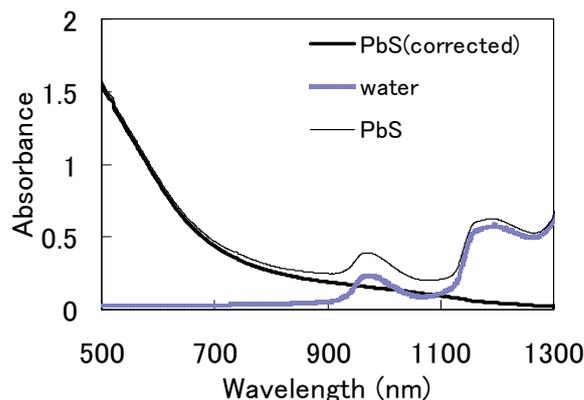


Fig.4. Absorption spectra for water and PbS NPs, the precursor molar ratio is Pb : MPA : S = 1 : 2 : 0.5, pH= 12.7.

## CdSe 量子ドット薄膜作製 Fabrication of thin CdSe quantum dots layer

大森 雅登、田中 俊成

Masato Ohmori、Toshinari Tanala

豊田工業大学

Toyota Technological Institute

CdSe コロイド量子ドットを光電子デバイスに応用するために、量子ドットをガラス基板上に数層だけ密に敷き詰めた試料の作製を行った。CdSe 量子ドットは水に分散したものを扱い、ITO 膜が付いたガラス基板上に薄膜を作製した。作製した試料は PL 測定や電界を印可した PL 測定を行い、量子ドットの光学特性を評価した。

We have fabricated a thin CdSe quantum dots layer on a quartz substrate in order to study quantum dot optoelectrical devices. In this study, we used CdSe quantum dots dispersed in the water. The quantum dots thin layers were fabricated on a thin film of indium-tin-oxide (ITO) deposited on quartz substrate. We also study the electric field dependence of photoluminescence of CdSe quantum dots.

**背景と研究目的：** コロイド量子ドットは、半導体微小結晶であり、その大きさは数 nm から数十 nm ほどの大きさを持つ。このようなナノサイズの半導体はバルクのサイズでは見られなかった量子サイズ効果などの特性が現れる[1]. そのためその粒径によって、蛍光の色が様々である(Fig.1). さらに多くの場合、結晶をバンドギャップの異なる材料で覆うコア/シェル型で作製され、高い発光効率と光安定性を持つ。

コロイド量子ドットはその優れた蛍光特性から細胞の特定などの生体イメージング用途に関する研究が行われてきた。また、近年、LED やレーザなどの電子デバイス応用へ向けた研究も盛んである[2]. そこで、本研究では量子ドットをセンサ素子や発光素子に応用するために、ITO 薄膜付き石英基板への量子ドット薄膜の作製と、その光学特性の電界依存性を測定することを目的として実験を行った。

**量子閉じ込めシュタルク効果：** コア/シェル型のコロイド量子ドットのバンドの形状は量子井戸型である。これに電界を印加すると、ポテンシャルの対称性が失われ、波動関数の対称性も失われる。この時、電子正孔間の遷移エネルギーが  $\Delta E_{TR} = \Delta E_{1e} + \Delta E_{1h}$  低下し、蛍光波長がレッドシフトする。また、量子井戸中の励起子の分極により、発光強度も低下する。このような現象を量子閉じ込めシュタルク効果という。

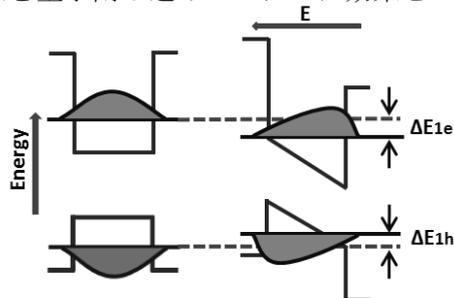


Fig.1:無電界時と電界印加時のエネルギーバンド図と波動関数の模式図

**実験：** コロイド量子ドットは蛍光波長625nmのCdSe/ZnS(Qdot ITKシリーズ, invitrogen)を用いた。透明性と導電性を持つITO(酸化インジウムスズ)が塗布された石英基板を有機洗浄した後、PDDA(poly diallyl dimethyl ammonium chloride)とCdSe量子ドットを交互に4層塗布した。塗布方法はLayer by Layer法を用いた[3]。その後、EB蒸着装置を用いてAlを120nm蒸着し、さらに導電性ペーストでAl線を電極部につなげた。測定は波長405nmの半導体レーザを、電極部とは反対側から当て、電圧を印加しながら蛍光を測定した。また、コロイド量子ドットは温度依存性を持つため、同時に蒸着部に熱電対を取り付け、温度測定も行った。

コロイド量子ドットの温度依存性の実験はヒーターで基板を加熱し、その時の蛍光を測定した。

**結果、および、考察：** Fig.2に蛍光の印加電圧依存性を示す。量子閉じ込めシュタルク効果の特徴である波長のレッドシフトと発光強度の低下が見られ、最大で20nmの波長シフトが見られた。実効膜厚は50nmである。しかし、これは同時に行った温度測定により、CdSe量子ドットの発熱による影響も含まれることが明らかとなった。

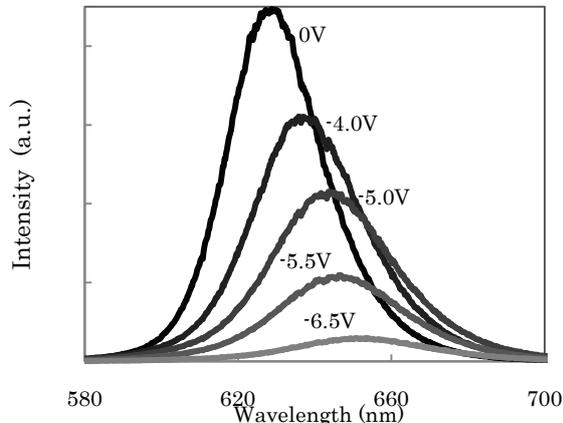


Fig.2: CdSe(625nm)の蛍光の印加電圧依存性

発熱によるエネルギーシフトの影響を考慮するため、CdSe量子ドットの温度依存性を測定した。Fig.3にその結果を示す。

そして、今回測定したエネルギーシフトから発熱によるエネルギーシフトを引くことにより、量子閉じ込めシュタルク効果によるエネルギーシフトを算出した。その結果をFig.4に示す。

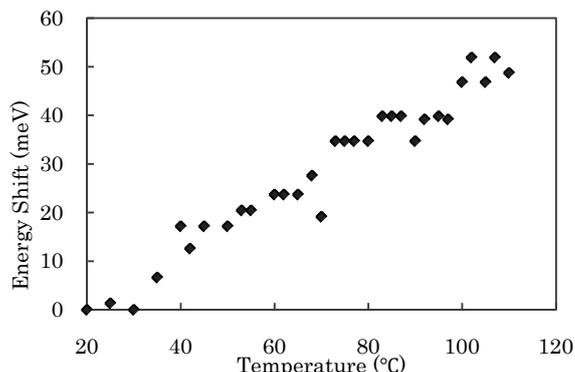


Fig.3: CdSe(625nm)の蛍光ピーク温度依存性

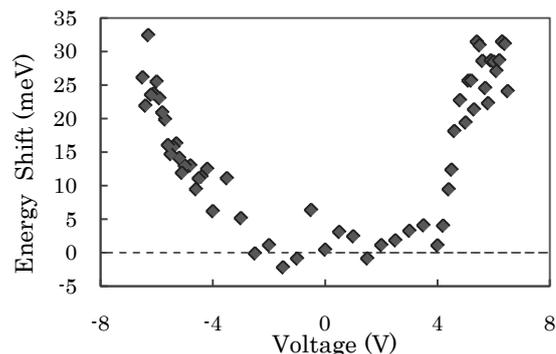


Fig.4: CdSe(625nm)の蛍光のシュタルクシフト

ばらつきがあるものの、最大で約32meVのエネルギーシフトが得られた。シュタルクシフトは二次関数的に変化することが分かっているため、これは実験結果と一致する。

**謝辞：** 豊田工業大学量子界面研究室の神谷格教授および呂威博士には、量子ドットの基板への塗布方法についてご協力を頂きました。深く感謝しております。

#### 参考文献

- 1) Victor I. Klimov, "Semiconductor and Metal Nanocrystals", Marcel Dekker, 484pp.(2004)
- 2) Hans-Jürgen Eisler et al, Appl. Phys. Lett. **80**, 4614(2002)
- 3) Gero Decher, SCIENCE **277**, 1232(1997)

## CdSe 量子ドット薄膜の FM-AFM 観察 FM-AFM Observation of CdSe quantum dot films

山田 郁彦<sup>a</sup>, 神谷 格<sup>a</sup>, 田中 一郎<sup>b</sup>

F. Yamada<sup>a</sup>, I. Kamiya<sup>a</sup>, and Ichiro Tanaka<sup>b</sup>

豊田工業大学<sup>a</sup>, 和歌山大学 システム工学部<sup>b</sup>

Toyota Technological Institute<sup>a</sup>,

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University<sup>b</sup>

CdSe/ZnS コロイダルナノドットの単粒子層の薄膜をポリメチルメタクリレート(PMMA)層上に形成し、周波数変調型の原子間力顕微鏡によって観察した。平坦性が良い PMMA 表面に単粒子膜を作製することにより、個々のナノドットが明瞭に識別できるようになった。その結果、単粒子層膜を形成するナノドットの密度を評価することができた。また、その値はナノドット単粒子膜をフローティングゲートに用いた有機メモリトランジスタにおけるしきい値電圧シフト量から推定した値とほぼ一致した。

We fabricated monolayer films of CdSe/ZnS colloidal nano-dots on poly(methyl methacrylate) (PMMA) layers, and observed them by frequency modulated atomic force microscopy (AFM). Individual nano-dots were clearly observed, and it was therefore possible to calculate the dot density, which agreed well with the density estimated from the threshold voltage shifts of organic memory transistors in which the nano-dot monolayer films were used as floating gates.

**背景と研究目的：**半導体コロイダルナノドットは、直径が数ナノメートル程度の無機半導体結晶の表面に有機分子が配位したもので、サイズばらつきが小さく有機溶媒に対する分散性が良いという特徴がある。<sup>1)</sup>

われわれは、水平付着法<sup>2)</sup>を用いて CdSe/ZnS コロイダルナノドットの単粒子層から成る薄膜(ナノドット単粒子膜)を作製し、それを原子間力顕微鏡(AFM)で評価している。

しかし、水平付着法で作製したナノドット単粒子膜を大気中においてサイクリックコンタクトモード AFM で観察しても個々のドットは分解できないため、ナノドットの密度の評価ができないという問題がある。

サイクリックコンタクトモードはカンチレバ

一の振動振幅の変化により探針と表面の相互作用を検出する。一方、カンチレバーの振動数の変化により、より弱いレベルの相互作用を検出して試料表面形状を観察する周波数検出型の AFM (FM-AFM) ではより高い分解能が得られる。

そこで、本研究では、真空中における FM-AFM を用いて、より高分解能なナノドット単粒子膜の表面観察を行い、個々のドットを識別することによりドット密度の評価を行うことを目的とした。

**実験：**厚さ300nmの熱酸化SiO<sub>2</sub>膜が形成されたSi(001)基板を用意し、その上にスピコート法により、ポリメチルメタクリレート(PMMA)

層を形成した。次に、直径約9 nmのCdSe/ZnSコロイダルナノドットをクロロホルムに分散させ、その液を水面上に滴下して単粒子薄膜を形成した。さらに、それをSi/SiO<sub>2</sub>基板の上にスピコートしたPMMA層表面に付着させてナノドット単粒子膜試料を作製し、その表面を高真空中でFM-AFMにより観察した。

**結果、および、考察：** Fig.1 に FM-AFM 測定で得られたナノドット単粒子層表面の凹凸像を示す。大きさが 10nm 程度の粒子が高密度に存在していることが明瞭に観察されており、個々のドットが分解されていると考えられる。Fig.1 に示された 80nm×80nm の領域に存在するナノドットの数 は 75 個であり、これから計算したナノドット密度は  $1.2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  である。

一方、Fig.2 に示すように、有機半導体であるペンタセン層とゲート絶縁層の間にこのようなドット単粒子層を埋め込んだ有機電界効果トランジスタ(FET)を作製し、ゲートに 70V の書き込み電圧を 5 分間印加して、その前後での伝達特性を比較すると Fig.3(a) のようにしきい値電圧が大きく正の方向にシフトすることがわかった。<sup>3)</sup>しかし、Fig.3(b)のように、ナノドット単粒子層を含まない参照用FETではそのような現象は見られなかった。したがって、Fig.3(a)に見られるメモリ効果はナノドット単粒子層に起因するものである。そこで、ナノドットに負電荷が蓄積されて生じたものと考え、しきい値電圧シフト量の最大値が 20V 程度であることから、各ナノドットに 1 つずつの電子がトラップされたとして、ナノドットの密度を計算すると  $1.4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  となった。この密度は Fig.1 の FM-AFM 像から求めたナノドット密度に近い値であり、両者がほぼ一致することから、正しくナノドット密度を評価できたものと考えられる。

**今後の課題：** 個々のナノドットを識別できることが確認されたので、ドットの配列を制御する技術の開発を検討する。

### 論文発表状況・特許出願

なし

### 参考文献

- 1) C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, J. Am. Chem. **115**, (1993) 8706.
- 2) K. Fukuda, H. Nakahara, T. Kato, J. Colloid Interface Sci. **54** (1976) 430.
- 3) K. Kajimoto, K. Uno, and I. Tanaka, Physica E **42** (2010) 2816.

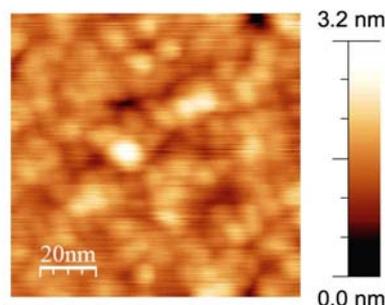


Fig.1. FM-AFM image of monolayer-thick film of CdSe colloidal nano-dots

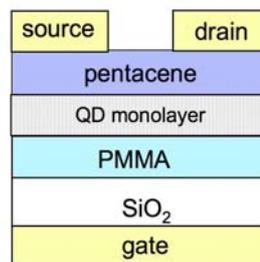


Fig.2 Schematic illustration of the organic memory transistor using QD monolayer

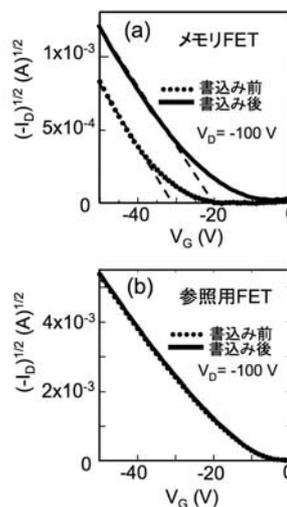


Fig.3 Transfer characteristics of (a) the organic memory FET and (b) the reference FET.

## カーボンナノチューブ探針の作成とその応用 Fabrication and Application of Carbon Nanotube Probes

前田 康二<sup>a</sup>, 飛田智史<sup>a</sup>, 目良 裕<sup>a</sup>, 吉村雅満<sup>b</sup>

**Koji Maeda<sup>a</sup>, Tomofumi Hida<sup>a</sup>, Yutaka Mera<sup>a</sup>, Masamichi Yoshimura<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> 東京大学工学系研究科, <sup>b</sup> 豊田工業大学大学院工学研究科

<sup>a</sup>School of Engineering, The University of Tokyo, <sup>b</sup>Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

STM 探針の先端に接着した一本の2層カーボンナノチューブ(DWNT)の光吸収スペクトルを STM-光吸収フーリエ変換分光法により測定できること, また同じ DWNT につきトンネル分光測定の結果と直接比較できることを昨年度報告した. 同様の測定を, 単層カーボンナノチューブ(SWNT)探針を用い行うために, 試料の作成と評価を行った.

It was reported in the last year that optical absorption Fourier transform spectroscopy combined with STM allows us to measure the optical absorption spectrum, comparable with the scanning tunneling spectrum, of an isolated double-walled carbon nanotube (DWNT) attached to the tip apex of STM probe. In order to conduct similar experiments on single-walled carbon nanotubes (SWNTs), SWNT-attached STM tip were prepared by two different techniques and assessed by several methods.

昨年度, 豊田工大で作成した DWNT 探針を用い, 開発中の STM-光吸収フーリエ変換(FT)光吸収分光(PAS)法<sup>1)</sup>により探針先端に接着した DWNT の光吸収スペクトルを測定し, 同じ DWNT について走査トンネル分光法により測定した局所状態密度と比較可能であることを報告した. 今年度は, 同様の実験を行うために, 2つの方法を用いて SWNT を付着した探針を作成し, 評価した結果を報告する.

**実験方法:** 次の2つの方法を用いて, SWNT を付着した探針を作成した. 1) 市販のPt-Ir探針(PicoTip)の先端に市販SWNT CoMoCATを豊田工大のナノテク支援装置を用い接着させる方法(直接接着試料), 2) Pt-Ir探針先端にCo-Fe触媒微粒子を担持したゼオライト粉末を接着し, アルコールCVDによりSWNTを成長させる方法(直接成長試料). STM実験にはJEOL社の超高真空STMを用い, Au薄膜を対向試料にして, I-V曲線を測定した. また直接成長試料を評価す

るために, 波長可変励起光を用いたラマンマッピング法を, またFT干渉計を通過した白色光を探針に照射し光吸収に伴う探針電流変化をインターフェログラム信号に使用してSTM-FT-PAS測定を行った.

**実験結果:** Fig. 1に示すように探針先端からバンドル状に突出して直接接着したSWNT試料に



Fig. 1 SEM micrograph of an STM probe tip attached with a bundle of SWNTs.

について測定した I-V 曲線は, どの試料におい

でもヒステリシスが観察された. これは, SWNTバンドルが印加電場によって分極力を受けて変形するためと推定され, この異常現象を防ぐためには, SWNTを長く突出させるのではなく探針先端からループ状に張り出すような状態でループ両端を探針に強固に接着する工夫が必要で, 今後の技術的課題であることが分かった.

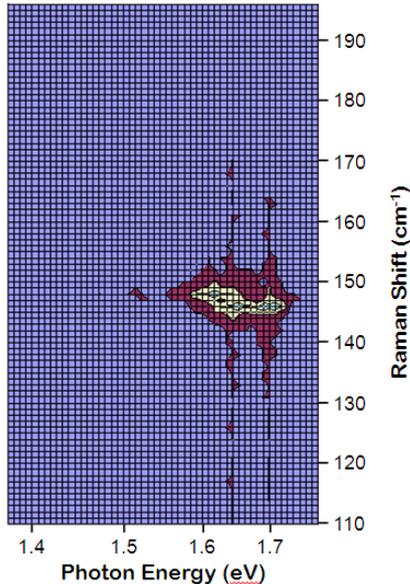


Fig. 2: Raman map of CVD-grown SWNT.

Fig. 2 は直接成長試料のラマンマッピング測定の結果である. 1.6~1.7eV に共鳴吸収を示す SWNT が成長していることが分かる. Fig. 3 は直接成長試料が付着した探針を用いて測定した STM-FT-PAS スペクトル (青) である. SWNT を成長していない試料 (黒) に比べ, 1.6~1.7eV に有意なピークが観測される.

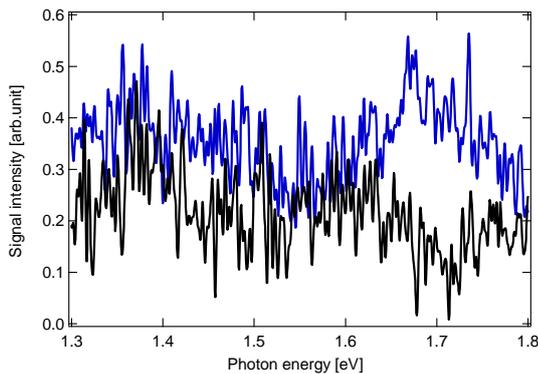


Fig. 3: STM-PAS-FT spectrum of an STM tip attached with (blue) and without (black) CVD-grown SWNTs.

同じ試料について測定した I-V 曲線を Fig. 4 に示す. 3eV 程度の間隔でバンド端が観測される.

**考察:** CVD 直接成長試料は, Fig. 2 から分かるように 1.6~1.7eV に共鳴吸収を示すことから, Fig. 3 の STM-FT-PAS スペクトルで観測される

1.6~1.7eV の信号は, SWNT 由来であると結論してよいであろう. この SWNT は, Radial Breathing Mode (RBM) のラマンシフト 140~150 $\text{cm}^{-1}$  から推定すると直径は 1.6~1.7nm で, 共鳴吸収エネルギーの値と照らし合わせると金属型 SWNT であると同定される.

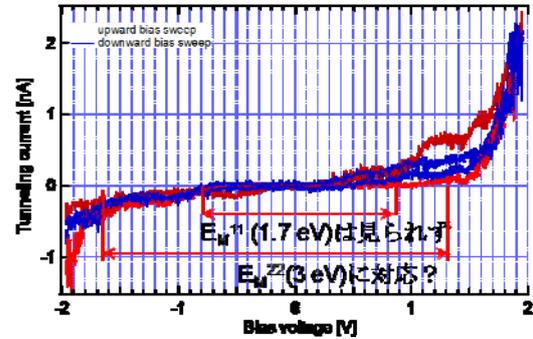


Fig. 4 I-V curves obtained for an STM tip attached with CVD-grown SWNTs. Multiple curves indicate the reproducibility of the data.

直径 1.6~1.7nm の金属型 SWNT の  $E_M^{22}$  遷移エネルギーは 3eV であるので, Fig. 4 の I-V 曲線に観測されるバンドギャップ約 3eV は, これと良く一致する. しかし, 約 1.7eV の共鳴吸収に対応する  $E_M^{11}$  遷移バンドギャップは観測されない. I-V 曲線がやや不安定で再現性に乏しいためこれ以上の議論ができないが, 半導体 DWNT で STM-FT-PAS スペクトルと I-V 曲線の結果がよく一致していたのとは対照的である.

金属型 SWNT では STM-FT-PAS スペクトルの信号起源を半導体 SWNT の場合のように光伝導や光起電力に求めることはできない. 試料探針の SEM 観察を行ったところ, Fig. 5 に示すように, SWNT が探針側面に付着していることが確認された. このことから, STM-FT-PAS スペクトルは, SWNT の光吸収に伴う探針の光熱膨張効果を観測しているものと解釈できる. 極微量の SWNT の検出に STM-FT-PAS を応用できる可能性がある.

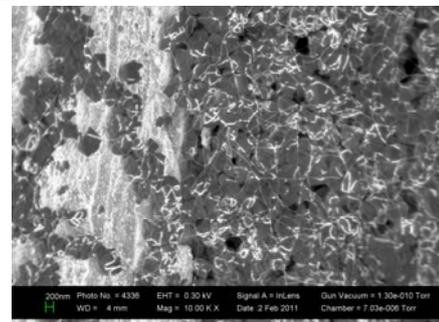


Fig.5 SEM micrograph of the tip sidewall covered with SWNTs.

### 論文発表状況・特許出願

[1] 飛田智史: 修士論文 (東京大学) 2011.

## 新規プローブの金属配線の改良 Improvement of new probe's metal conductor

森田 幸治, 長村 俊彦, 佐々木 徹

Kouzi Morita, Toshihiko Nagamura, Touru Sasaki

株式会社ユニソク

UNISOKU Co.,Ltd.

近年ナノスケールデバイスの開発において、その表面形状または電気的特性を評価するためのプローブの必要性が高まってきている。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新しいプローブの要素技術開発を行った。

Recently, new probe to evaluate surface shape and electrical characteristics are required in nanometer scale device's development. Here we developed functional elements of new probe with piezo resistance and metal wiring is isolated other metal wiring.

### 研究背景：

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・力学的特性・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プローブの開発・製品化が強く求められている。

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。

### 研究目的：

現在試作中のプローブの先端には金属配線として窒化チタン(TiN)薄膜を採用している。これはプローブ先端の耐摩耗性を向上させるためである。しかしこの配線抵抗が理論値より大幅に大きいことが判明した。その時の比抵抗値は約4000μΩ・cmであった。また理論値は25mΩ・cmである。本研究のプローブはSTM測定ができることを目的としている。STM測定時にプローブに流れるトンネル電流は数nA程度の微小な電流量であるため、それが流れる配線の抵抗が高くと、ノイズが発生し、トンネル電流がノイズの中に隠れてしまう。弊社の経験上、数100Ω程度であれば、原子分解能が得られることが分かっている。そこでTiN配線の抵抗値を1kΩ以下に低減させることを目標とした。

### 実験：

TiNの成膜には芝浦メカトロニクス株式会社製のスパッタリング装置(CFS-4ES)を使用した。ターゲットはチタン(Ti)、プラズマガスはアルゴン(Ar)と窒素(N<sub>2</sub>)の混合ガスを使用し、反応性スパッタリングによりTiNを成膜させた。RF

Powerは200W、スパッタ時のチャンバ内圧は0.7Paで行った。実験は混合ガスのN<sub>2</sub>比率を100,50,20,10,5,0%と変化させて成膜し、それぞれの膜厚・シート抵抗を測定し、比抵抗を求めることで最適な混合比を探った。

### 作製結果：

Fig.1に混合ガス内のN<sub>2</sub>比を変化させた時の比抵抗変化を示す。改良前の成膜条件はN<sub>2</sub>100%である。N<sub>2</sub>比が小さくなると比抵抗も小さくなり、最終的にAr100%で成膜したTi膜の値に近づく傾向が見られた。また膜の色はN<sub>2</sub>比100%の時は茶色になり、N<sub>2</sub>比10%の時に最も綺麗な金色になり、N<sub>2</sub>比5%の時はTi色に近づいた。Fig.2にN<sub>2</sub>比100%と10%の時のTiN膜を使い、試験的に作製したプローブの写真を示す。この膜の色の違いからN<sub>2</sub>比10%の膜が最もTiNに近いと判断し、以後この条件を採用した。またこの条件のTiN膜ではまだ比抵抗が高すぎるため、Ti(100nm)/TiN(20nm)の積層膜にして比抵抗を小さくしつつ、耐摩耗性を確保した。

### 性能評価：

上記の実験結果を元に、プローブを試作し、接触試験を行った。Fig.3にプローブを金(Au)薄膜に接触させた時の電流値のグラフを示す。横軸の+方向は離れた状態で、0で接触し、-方向でサンプルに押し込まれている。改良前は200nm押し込んでも14μAしか流れていないが、改良後は接触から10nmの押し込みで100μA以上流れており、良好な接触が得られている。Fig.4にAu薄膜にプローブを100nm押し込んだ状態で電圧を変化させた時の電流値のグラフを示す。改良前は半導体特性のようなカーブであったが、改良後はオーミックな接触が得られた。またこの時のプローブ-サンプル間の抵抗値は300~500Ωであった。

### まとめ：

TiNの反応性スパッタリングにおいて、ArとN<sub>2</sub>の混合比を変化させることで、より比抵抗の小さいTiN膜を得ることができた。これにより現在開発中のプローブの配線抵抗が1kΩ以下に減少し、目標を達成することができた。

### 参考文献：

- 1) 江刺正喜、藤田博之、五十嵐伊勢美、杉山進 共著、「マイクロマシーニングとマイクロメカトロニクス」、培風館
- 2) M.エルベンスポーク、H.V.ヤンセン 著、田畑修、佐藤一雄 訳、「シリコンマイクロ加工の基礎」、シュプリンガー・フェアラーク東京

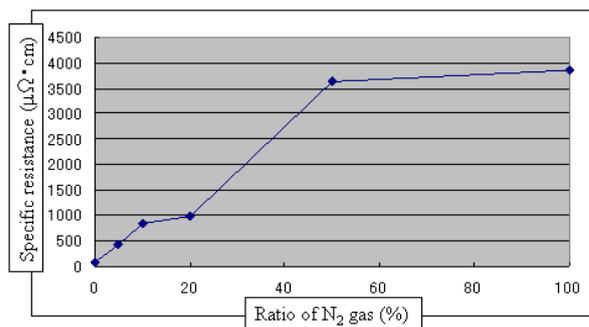


Fig.1 Specific resistance when changed ratio of N2 gas in mixed gas used TiN Sputtering.

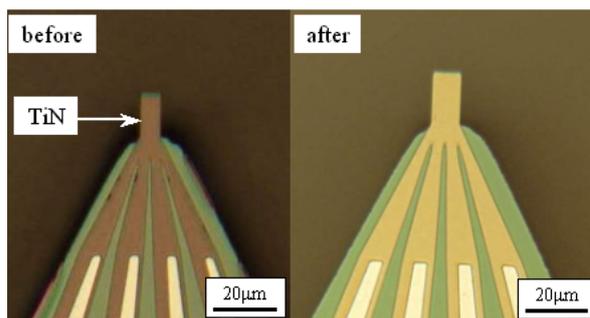


Fig.2 Picture of before and after improvement test pattern probe.

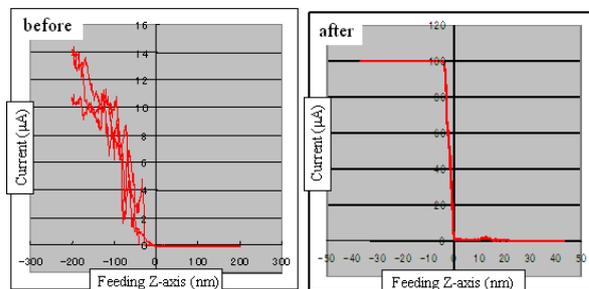


Fig.2 Current change when pushed test pattern probe to Au sample.

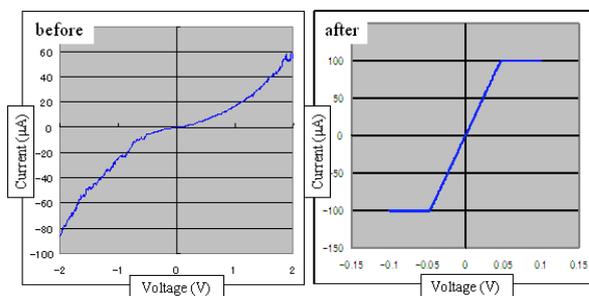


Fig.3 Current change when changed voltage whole holding down test pattern probe to Au sample.

## 共鳴トンネル電流計測と素子構造の改良

### Measurement of resonant tunneling current and improving device structures

賀数 広海<sup>a</sup>, 神谷 格<sup>a</sup>, 田中 一郎<sup>b</sup>

H. Kakazu<sup>a</sup>, I. Kamiya<sup>a</sup>, and Ichiro Tanaka<sup>b</sup>

豊田工業大学<sup>a</sup>, 和歌山大学 システム工学部<sup>b</sup>

Toyota Technological Institute<sup>a</sup>,

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University<sup>b</sup>

GaAs 表面に成長した InAs 自己形成量子ドットをナノ電極として用いたナノスケールの共鳴トンネルダイオードでは、表面におけるフェルミレベルピンニングの影響により、共鳴トンネル電圧が増大する。その影響を低減するために GaAs キャップ層へのドナーのドーピングを行って素子構造を改良した。その結果、共鳴トンネル電圧が低下し、InAs ドットの電気抵抗を考慮すれば理論値と一致することがわかった。

In nano-scale resonant tunneling diode that uses self-assembled InAs quantum dot grown on a GaAs surface, the measured resonant voltage exceeds that of the ideal due to Fermi level pinning at surface. In order to reduce this effect, we modified the device structure by doping donors into the GaAs cap layer. We observed that the resonant voltage can be reduced, and can match the theoretical value considering the series resistance by the InAs dot itself.

**背景と研究目的：** われわれは、GaAs(001) 表面上に形成された InAs 自己形成量子ドットがナノスケールの電極としてしよことができることを見出し、導電性探針を用いた原子間力顕微鏡 (AFM) を使用してナノスケールの共鳴トンネルダイオード (RTD) の電流・電圧特性を検討して来た。<sup>1)-4)</sup> その結果、ミクロンスケールの RTD に比べて、共鳴トンネル効果による電流ピークが測定される電圧 (共鳴トンネル電圧) が大きくなることがわかった。

これは、電極がナノスケールになったため、GaAs(001) 表面におけるフェルミレベルピンニングの影響がナノ電極直下まで及び、バイアス電圧の印加による電位の低下が生じにくくなっているためであることが計算およびナノショットキーダイオードによる実験から明らかになっている。また、InAs 量子ドットを形成した GaAs

層にドーピングをするとそのような影響が緩和されることもわかった。

本研究では、上述のフェルミレベルピンニングの影響を緩和し、ナノ RTD における共鳴トンネル電圧を低減するために素子構造の改良とその測定を行った。

**実験：** 分子線結晶成長法を用いて、Fig.1(a) に示した構造の試料を作製した。n+-GaAs(001) 基板上にバッファ層として厚さ200nmのn-GaAs層を成長し、その上に厚さ1.7nmのAlAs障壁層と厚さ50nmのGaAs井戸層から成る量子井戸を形成した。さらにその上に厚さ20nmのアンドープまたはnドーパのGaAsキャップ層を積層し、最後にナノ電極となるInAs量子ドットを成長した。n-GaAsキャップ層のドナー濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の2種類とした。キャップ層がア

アンドープGaAsの場合が従来のナノRTDで、n-GaAsの場合が改良されたナノRTDである。

作製した試料を真空AFMのチャンバーに入れ、導電性探針をInAs量子ドットに接触させた状態でバイアス電圧を印加して電流を測定し、得られた電流・電圧特性から共鳴トンネル電圧を求めた。

また、Fig.1(b)に示したモデルを用い、バイアス電圧を印加した状態で有限要素法により決定した電極下の電位分布から共鳴トンネル電圧を計算した。

**結果、および、考察：** Fig.2 にナノ RTD における共鳴トンネル電圧のドット（電極）サイズ依存性の測定結果および計算結果を示す。

ここで、黒丸、橙色の四角、緑色の△は、それぞれキャップ層がアンドープ、ドナー濃度  $N_D=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $N_D=5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  の場合である。どの場合でも、ドットサイズが大きいくほど共鳴電圧が低下する傾向にある。これは電極が大きいくほど周囲のフェルミレベルピンギの影響を受けにくいためである。また、アンドープの場合と  $N_D=1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  の場合では共鳴トンネル電圧にあまり差が見られないが、 $N_D=5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  の場合には、明らかに低下していることがわかる。これは、前者ではドナー濃度が低くてフェルミレベルピンギの影響を緩和できないが、後者ではドナー濃度が高いためにある程度緩和できているためと考えられる。

これらの実験結果が示す傾向はそれぞれ対応する計算結果にも現れており両者は定性的に良く一致している。

しかし、定量的には実験結果の方が  $0.5 \sim 1 \text{V}$  程度大きくなっており、電圧損失が生じる直列抵抗が存在すると考えられる。共鳴トンネル電流の大きさは  $100 \text{nA}$  程度なので、その抵抗値は  $5 \sim 10 \text{M}\Omega$  程度と推定される。ここで、直列抵抗となるものとしては、電極である InAs 量子ドットの抵抗が考えられる。そこで InAs 量子ドットを底面の直径が  $50 \text{nm}$ 、高さが  $10 \text{nm}$  の円錐と見なして、その頂点と底面の間の抵抗を計算すると  $1 \text{M}\Omega$  程度になり、Fig.2 の結果から推定される値と同程度となる。

なお、計算では  $N_D=1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  とするとさらに共鳴トンネル電圧が低下することが示されており、実験的にはフェルミレベルピンギの影響がまだ存在していると考えられる。

**今後の課題：** GaAs の表面処理によりフェルミレベルピンギの影響を緩和する可能性について検討する。

## 論文発表状況・特許出願

なし

## 参考文献

- 1) I. Tanaka, I. Kamiya, H. Sakaki, N. Qureshi, S. J. Allen, Jr., and P. M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 844.
- 2) I. Kamiya, I. Tanaka, Y. Tada, M. Azuma, K. Uno, and H. Sakaki, J. Cryst. Growth **278**, (2005) 98.
- 3) I. Tanaka, Y. Tada, S. Nakatani, K. Uno, M. Azuma, K. Umemura, I. Kamiya, and H. Sakaki, Phys. Stat. Sol.(c) **5** (2008) 2938.
- 4) I. Tanaka, Y. Tada, S. Nakatani, K. Uno, I. Kamiya, and H. Sakaki, Physica E **42** (2010) 2606.

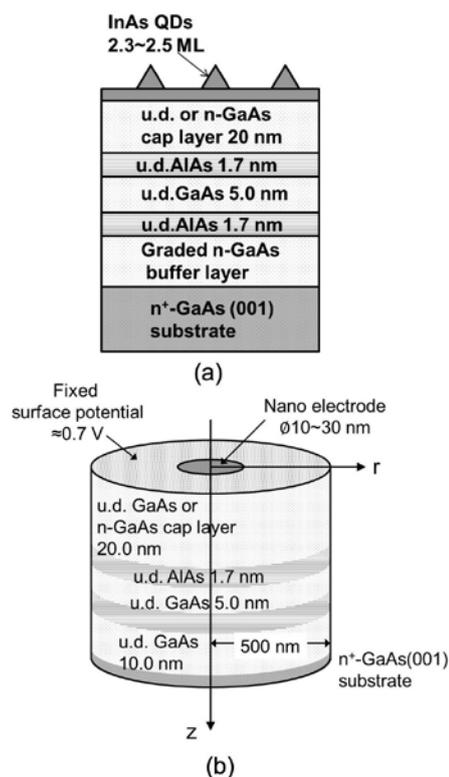


Fig.1 (a) The device structure and (b) calculation model of the nano-RTDs.

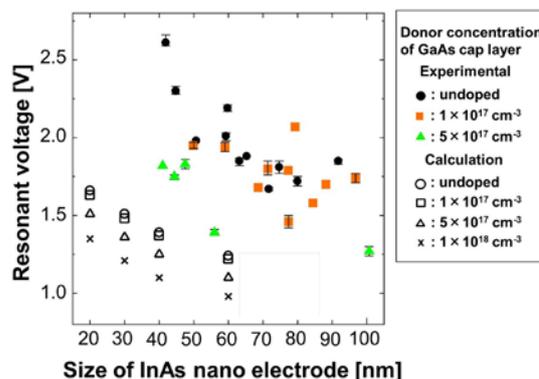


Fig.2 Measured calculated resonant voltage of nano-RTDs; the dependence on the dot size.

## GaAs 系半導体薄膜表面へのナノ電極作製 Preparation of nano-electrodes on GaAs-based thin films

賀数広海<sup>a</sup>, 白坂健生<sup>a</sup>, 山田 郁彦<sup>a</sup>, 神谷 格<sup>a</sup>, 田中 一郎<sup>b</sup>  
H. Kakazu<sup>a</sup>, T. Shirasaka<sup>a</sup>, F. Yamada<sup>a</sup>, and I. Kamiya<sup>a</sup>, Ichiro Tanaka<sup>b</sup>

豊田工業大学<sup>a</sup>, 和歌山大学 システム工学部<sup>b</sup>

Toyota Technological Institute<sup>a</sup>,

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University<sup>b</sup>

量子ドット等のナノ構造を有効に利用する素子においては、これに対応した電極もナノサイズでの作製を行う必要がある。本研究においては、共鳴トンネルダイオード構造を埋め込んだ素子に構造の表面上に、ナノ電極を作製する事に取り組んだ。分子線エピタキシー (MBE) により GaAs 系半導体薄膜の表面の上に 1) InAs ナノ電極、と 2) In ナノ電極 の作製を行った。InAs ナノ電極によっては、ほぼ InAs の抵抗で決まるレベルの直列抵抗のみ含む素子を作る事に成功し、その直列抵抗の低減のために In ナノ電極の作製を行ったが、ショットキー特性を示した。

To explore the potential of nanostructures such as quantum dots (QDs), it is necessary to fabricate nano-sized electrodes accordingly. In this work, we prepared nano-electrodes on surfaces with resonant tunneling diode structure buried beneath. Using molecular beam epitaxy (MBE), 1) InAs nano-electrodes and 2) In nano-electrodes were prepared on GaAs-based thin films. We were able to obtain device structures whose series resistance is determined by that of InAs. To reduce the series resistance, we prepared In nano-electrodes instead. However, the I-V showed Schottky-like behavior.

**背景と研究目的:** デバイスの微細化にあたってはこれに対応して電極の微細化が求められている。我々はこれまでに MBE により InAlGaAs 系の量子井戸や量子ドットを用いた共鳴トンネルダイオードのナノ化を目指した研究を進めて来ているが、その一つとして InAs ナノ電極の利用を提唱してきている。<sup>1-4)</sup>

この時 GaAs 表面で生じる Fermi level pinning のため、InAs ナノ電極にバイアス電圧を印加しても十分に内部に電圧が掛からないという問題がある。これを解決するため、協力研究 10-28 においては AlGaAs/GaAs の量子井戸層を用いた共鳴トンネルダイオード構造の表面近傍層にドーピングを加える事で Fermi level pinning を

試みた。ドーピング濃度と InAs 電極を変化させた構造を作製し、その I-V 計測を行った処、理論的な予測に準じた結果が得られ、理論と実験の差異については InAs 電極がバルク同等の抵抗率を有し、直列抵抗を生じていると考えると定量的にも説明がついた。<sup>5)</sup>

そこで、理想的にバイアス印加を行うためにはより抵抗の小さい電極を作製する必要がある。ここで選んだのは MBE 中 droplet epitaxy による In ナノ電極の作製である。<sup>6)</sup>

In ナノ電極の形成過程の観察とその電気特性の計測を目的とした。

**実験：** MBE を用いて通常の GaAs 層 (n 型) を成長後、基板を室温に下げて、約 3ML の In を成長速度約 0.03ML/s 照射し作製した。これを大気中に取り出した後、AFM を用いて形状観察、更に、個々の電極に導電性針を接触させて I-V 特性の観察を行った。

**結果、および、考察：** Fig.1 に作製した構造と成長条件を示す。この表面を観察した AFM 像が Fig.2 であり、併せてその断面図も掲載した。1  $\mu\text{m}$  角の領域に数個の In ナノ電極が形成されており、その形状は底面を一辺 100nm、高さを 46nm 程度とする四角錐状である。

導電性 AFM の針をこれらの電極に接触させて、その I-V 特性を計測したものを Fig.3 に示す。その概形から、In-GaAs の Schottky 接触が生じている事が見て取れる。

半導体の InAs 電極を用いると Ohmic 接触が得られるのに対し、金属の In 電極では Schottky 接触になる事に関し現在考察を加えているが、界面における合金化や欠陥の存在がこうした導電性に寄与している可能性があり、引き続き検討する必要がある。

**今後の課題：** 上述の通り、In 電極では Schottky 接触が形成される機構について考察を行うと共に、より適切なナノ電極の作製方法・材料についての検討が必要である。

### 論文発表状況・特許出願

なし

### 参考文献

- 1) I. Tanaka, I. Kamiya, H. Sakaki, N. Qureshi, S. J. Allen, Jr., and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 844.
- 2) I. Kamiya, I. Tanaka, Y. Tada, M. Azuma, K. Uno, and H. Sakaki, *J. Cryst. Growth* **278**, (2005) 98.
- 3) I. Tanaka, Y. Tada, S. Nakatani, K. Uno, M. Azuma, K. Umemura, I. Kamiya, and H. Sakaki, *Phys. Stat. Sol.(c)* **5** (2008) 2938.
- 4) I. Tanaka, Y. Tada, S. Nakatani, K. Uno, I. Kamiya, and H. Sakaki, *Physica E* **42** (2010) 2606.
- 5) 本報告書、協力研究 10-28.
- 6) N. Koguchi and K. Ishige, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 2052.

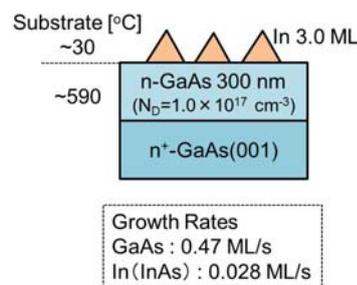


Fig.1 The structure and growth conditions of the sample structure studied in the present work.

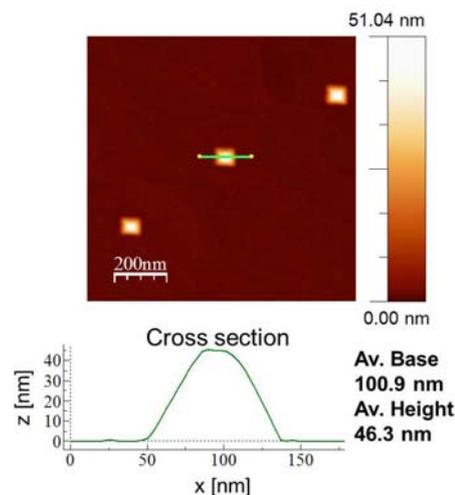


Fig.2 An AFM image of the In nano-electrodes prepared by droplet epitaxy. The lower panel shows the cross section of one of the electrodes.

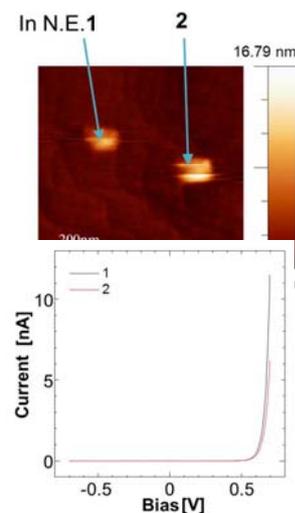


Fig.3 The AFM image of the In nano-electrodes and the I-V obtained by bringing a conductive AFM tip in contact with the electrodes. Both I-Vs show Schottky-like behavior.

## 多段形状マイクロ流路チップの開発

### Prototyping of microfluidic device with multistage structure

中野 圭洋<sup>a</sup>, 安池 雅之<sup>a</sup>, 梶原 建<sup>b</sup>

**Keiyo Nakano<sup>a</sup>, Masayuki Yasuike<sup>a</sup>, Ken Kajiwara<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>株式会社ESPINEX, <sup>b</sup>豊田工業大学

<sup>a</sup>ESPINEX, Inc., <sup>b</sup>Toyota Technological Institute

マイクロ流路チップは、高感度・高精度のセンサーとして生化学検査や医療診断分野への応用が期待されており、さらなる構造の微細化・集積化技術が求められている。本開発では、検体となる生体分子をより高感度で検出するため、検体を効率的に局所に集めることを可能とした多段形状の流路構造を有するマイクロ流路チップの試作を行った。

Microfluidic devices have obtained intensive attention recently due to their vast potential applications such as medical diagnostics, ultra sensitive sensor or biochemical detections. Now, higher level of density, integration and miniaturization for microfluidic channel fabrications are highly demanded. In this report, we have demonstrated a fabrication of such microfluidic channels with multistage structure increasing the concentration of bio-molecular samples and detection sensitivity.

**背景と研究目的:** 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、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。本研究では、タンパク質等の生体分子を効率的に検出するために、検出対象を局所に集め、濃縮する構造をマイクロ流路チップに設ける。具体的には Fig.1 のように、流路断面を段階的に小さくする形状を複数のマスクを用いて石英ガラス上に作成し、ターゲット分子を  $2.2\ \mu\text{m} \times 0.2\ \mu\text{m}$  の狭小領域に集め、検出に適した流路を製作する。なお、本試作で製作されたマイクロ流路デバイスは、米国 Texas A&M

University の Gerard Cote 教授と亀岡准教授の共同研究[1][2][3]である、表面増強ラマン散乱分光法 (SERS) によるタンパク質の解析への使用を予定している。

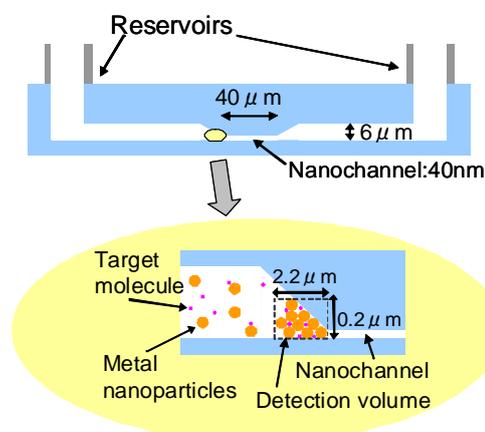


Fig.1 Schematic diagram of optofluidic device with multistage structure

**多段形状マイクロ流路チップの加工方法：**

Fig.2は多段形状マイクロ流路の加工工程を示している。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、最小流路幅40nm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。その後、ドライエッチングで深さ40nmの流路を形成し、アッシングによりレジストを除去する。その後、アモルファスシリコンでコートした後、更に2回目のポジティブ型レジストをスピコートし、20 $\mu$ mの流路パターンが描画されたメタルマスクを用いて露光後に現像する。RIE (CF<sub>4</sub>)で露出したアモルファスシリコン層を除いた後、ウェットエッチで3 $\mu$ mの流路を形成する。レジスト及びアモルファスシリコンを除去した後、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、蓋材の石英ガラス板と熱溶着し、1基板上に多数の流路を有するマイクロ流路デバイスを作製した(Fig.3)。Fig.4はマイクロ流路中心部の顕微鏡画像である。流路が段階的に狭くなる入り口部分にポリスチレン(PS)のナノ粒子が凝集しており、最少流路幅40nm $\times$ 流路深さ40nmの超微細加工を含む多段形状が機能していることが分かる。

Side View	Top View	Fabrication Flow
fused silica wafer	Fused silica	4" fused silica wafer
photoresist (PR1) fused silica wafer	PR1	Spin coat photoresist (PR1)
PR1 fused silica wafer		UV exposure and develop
PR1 fused silica wafer		Dry etch to 40nm
photoresist(PR2) A-Si layer fused silica wafer	PR2	Strip of PR1, PECVD deposited A-Si layer and spin coat a 2 <sup>nd</sup> layer PR2
PR2 A-Si layer fused silica wafer		Align, pattern and develop
PR2 A-Si layer fused silica wafer		Remove A-Si layer by CF <sub>4</sub> reactive ion etching
PR2 A-Si layer fused silica wafer		Wet etch to 3 $\mu$ m
fused silica wafer		Remove PR & A-Si layer
fused silica wafer		Sand blasting inlet and outlet holes
fused silica wafer		Bond with another wafer

Fig.2 Fabrication process for the optofluidic device

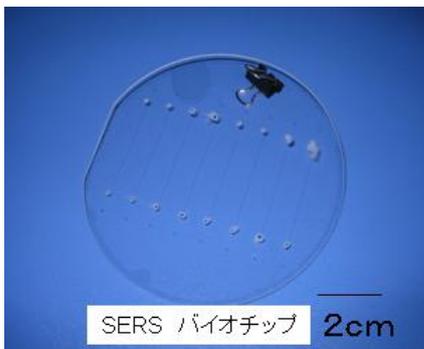


Fig.3 Optofluidic device with multistage structure

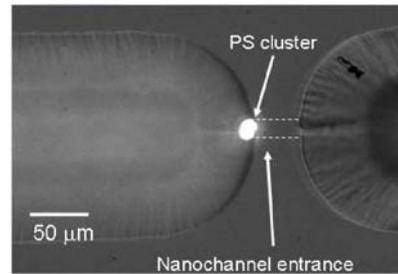


Fig.4 Optical microscopic image of polystyrene nanoparticles trapped at the step boundary of the optofluidic device

**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、また、多段形状によりエッチング回数が増加したため、熱溶着の際の不良が増加する傾向がみられた。今後は洗浄方法や加工方法を見直し、不良率の改善を目指す。

**謝辞：** 本研究では、梶原建氏をはじめとする豊田工業大学共同クリーンルームの皆様にご助言・ご協力頂き、高精度な試作品が完成した。ここに深く感謝致します。

**参考文献**

- [1] Miao Wang, Nan Jing, I-Hsien Chou, Gerard L Cote and Jun Kameoka, *Lab Chip*, **7**, 630-632 (2007)
- [2] I.Hsien Chou, et al Jun Kameoka, *Nano Letter*, **5**, 1729-1735, (2008)
- [3] Miao Wang\*, Nick Jing\*, et al, Jun Kameoka, *Microfluidics and nanofluidics*, **6**, 411, (2009)

## マイクロ流路の微細加工精度向上に関する研究 Study of nano-fabrication technologies for microfluidic devices

中野 圭洋<sup>a</sup>, 安池 雅之<sup>a</sup>, 梶原 建<sup>b</sup>

Keiyo Nakano<sup>a</sup>, Masayuki Yasuike<sup>a</sup>, Ken Kajiwara<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社ESPINEX, <sup>b</sup>豊田工業大学

<sup>a</sup>ESPINEX, Inc., <sup>b</sup>Toyota Technological Institute

マイクロ流路チップは、高感度・高精度のセンサーとして生化学検査や医療診断分野への応用が期待されており、さらなる構造の微細化・集積化技術が求められている。本開発では前年度に続いて、タンパク質を単一分子レベルで検知するための単一分子検出マイクロ流路チップについて、検出結果の一貫性を向上させるために流路の微細化及び流路側壁の垂直性の改善をおこなった。

Microfluidic devices have obtained intensive attention recently due to their vast potential applications such as medical diagnostics, ultra sensitive sensor or biochemical detections. Now, higher level of density, integration and miniaturization for microfluidic channel fabrications are highly demanded. In this report, optimizing the fabrication technologies for smaller channels and rigid cross-sections has been conducted in order to achieve the stable experimental results.

**背景と研究目的：** マイクロ流路チップを含む単一分子検出システムは、新規生命現象の解明につながる画期的な発明として、Fig. 1 に示すように癌のメカニズムの解明や効果的な抗癌剤の創薬への応用が期待されている。このシステムで使用されるマイクロ流路チップは最小線幅数 $\mu$ 以下の高精度な流路形状を必要とし、原理上石英ガラスを用いる必要があるため、貼り合せ加工や素材の硬度、製造コストなどの技術面での課題が多い。

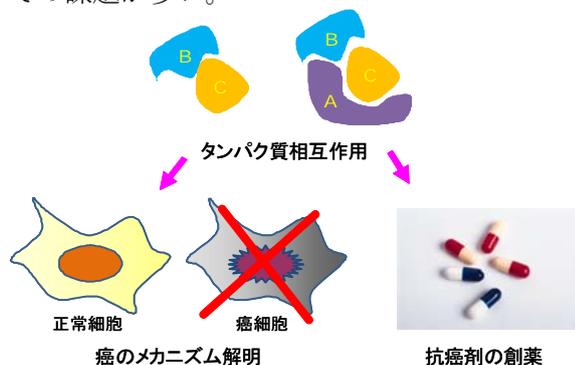


Fig.1 Applications for the single-molecule detection system

本研究では、より正確に生体分子を制御して検出感度を向上させるために流路の微細化及び流路側壁の垂直性を保つリソグラフィとエッチングの加工条件を探った。

### 単一分子検出マイクロ流路チップの加工方法：

Fig.2はマイクロ流路の加工工程を示している。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(b)、プリベイクした後、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(c)。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(d)、アッシングによりレジストを除去する(e)。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(f)、蓋材の石英ガラス板と熱溶着し(g、h)、1基板上に多数の流路を有するマイクロ流路デバイスを作製した(Fig.3)。

Side View	Fabrication Flow
(a)  ← fused silica wafer	4-inch fused silica wafer
(b)  ← photoresist	Spin coat photoresist
(c) 	UV exposure and develop
(d) 	Dry etch to 500nm
(e) 	Remove photoresist
(f) 	Sand blasting inlet and outlet holes
(g)  ← Upside down fused silica wafer	Bond with another wafer
(h) 	Top View of fig(g)

Fig.2 Fabrication process for the microfluidic device (a)–(h)

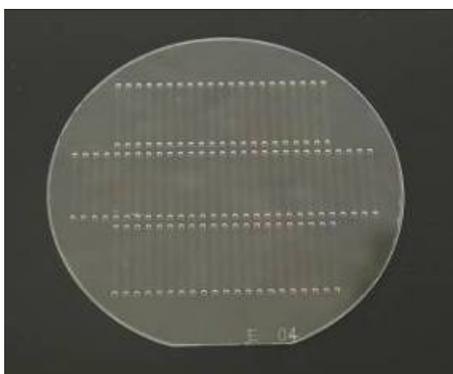


Fig.3 Microfluidic device for single molecule detections

**現状と改善結果：** Fig.4(a)は作製したマイクロ流路デバイスの流路断面のSEM画像、(b)はその流路側壁の拡大部である。流路側壁の角度が10度程度で垂直性が悪く、高分子溶液を送液する際の空気層が残留する原因になっており、計測データのバラツキの原因になっていた。検討の結果、側壁角度の垂直性が低い原因は現像時点でのレジストの垂直性に起因しており(Fig.5)、使用するレジストをTSMR-V90(東京応化工業株式会社製)からAZ1500-3.8cp (Micro Chemicals社製)に変更し、露光時間等の最適化を行った結果、Fig.6に示すように垂直性は改善された。これにより、送液の際に空気層が流路内に残留する現象が改善された。

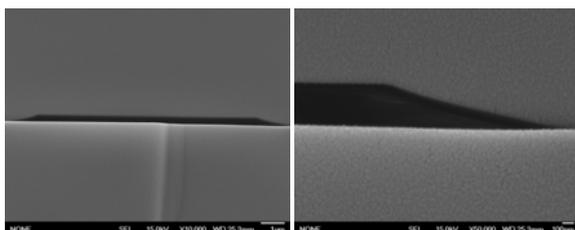


Fig.4(a) SEM image of the microfluidic channel from cross-sectional view (b) Enlarged view of the inner wall of microfluidic channel



Fig.5 Optical microscopic image of photoresist (TSMR-V90) from side view



Fig.6 Optical microscopic image of photoresist (AZ1500 3.8cp) from side view

**謝辞：** 本研究では、梶原建氏をはじめとする豊田工業大学共同クリーンルームの皆様にご助言・ご協力頂き、高精度な試作品が完成した。ここに深く感謝致します。



ピエゾのストローク方向を変換する。またてこ比は2.5:1である。本装置をESEMステージ上に設置した際の写真をFig. 2に示す。

試験片は厚さ 380  $\mu\text{m}$ 、抵抗率 4.0~6.0  $\Omega\text{cm}$  の n 型単結晶シリコンウェハを厚さ方向に貫通エッチングして作製した。試験片形状を Fig. 3 に示す。実際に破壊試験を行う部分は中央上部のはりであり、中央の空孔にてこの先端を挿入し、はりの下面を押しこむことで上面に引張の曲げ応力を負荷する。これにより、破壊強度や疲労寿命を決定すると考えられているエッチング面の繰り返し応力による酸化の進行と転位の集積を EBIC により観察する。また、試験片の下部は補強板、固定部の役割を担っている。

Fig. 1 の変位拡大機構を介することでピエゾアクチュエータの最大ストローク 30  $\mu\text{m}$  の変位を与えたとき、試験片の荷重点に 40  $\mu\text{m}$  の変位が与えられる。このとき、有限要素法による応力解析より観察面には約 2.1 GPa の最大曲げ応力が生じ、試験片に十分な破壊応力が発生することを確認した。

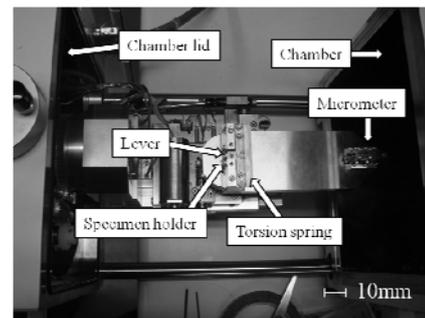


Fig.2. Schematic view of fatigue testing experiment

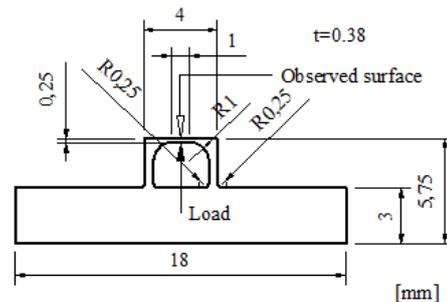


Fig.3. Specimen profile

**結果、および、考察：** EBIC 観察に先行して、試験装置の動作確認のために静的破壊試験を行った。実験の結果を Fig. 4 に示す。これより本研究で製作した疲労試験装置によって試験片を破壊できることを確認した。ピエゾの変位増大に伴い、この支持系のみによる荷重増大が見られ (see Fig.4 A)、次にこの先端が試験片に接触して荷重の増加率が大きくなり (see Fig. 4 B)、その後試験片の破断により荷重降下 (see Fig. 4 C) が見られた。試験片の破断後、荷重は図中細線で示すこの支持系が同一のピエゾ変位に対して負担する荷重まで戻っていない。これは両端支持ばりとして押し込まれていた試験部の中心が割れたことで片持ちばり二つを押し込む形となり、試験片が破断後も荷重を負担していたためと思われる。このため破壊時に試験片が受けていた荷重を、観測された全荷重とその際のピエゾ変位に対して予測したこの支持系の荷重の差として求めた。これより得られた試験片の破断荷重は 7.62 N であり、破壊応力は 0.4 GPa であることがわかった。ピエゾアクチュエータのストロークに対する応力が先述した有限要素解析による結果よりも小さくなっているが、これは実験装置のコンプライアンスが設計時の予測より大きくなっているためと考えられる。

**今後の課題：** EBIC によるシリコンの疲労過程解明を目指し、ESEM 内で動作する疲労試験装置の製作を行った。静的破壊試験を行った結果より、ESEM 内で疲労試験が可能であることが

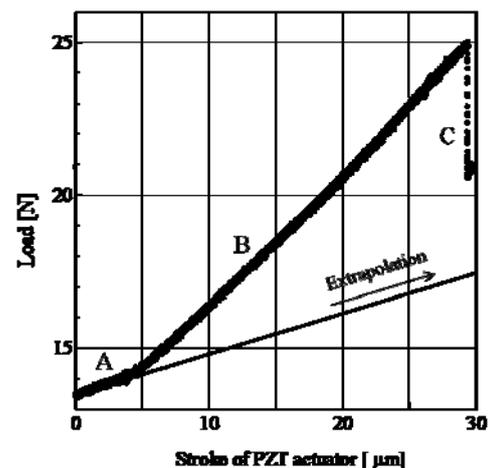


Fig.4. Result of static fracture test.

確認できた。今後、疲労試験時に EBIC を計測することで疲労メカニズムの描像を試みる。

#### 論文発表状況・特許出願

該当なし。

#### 参考文献

- 1) H. Kahn et al, *Acta Mater.* **54** (2006), 667.
- 2) C. L. Muhlstein et al, *Acta Mater.* **50** (2002), 3579.

2.3 成果の外部への公表

平成22年度支援成果による発表件数(H23年3月末時点)

拠点名	機関名	機能名	原著論文発表				プレス発表・解説記事等				口頭発表(講演)				特許出願						
			和文	(内 投稿中)	英文等	(内 投稿中)	計	国内	(内 投稿中)	海外	(内 投稿中)	計	国内	(内 申込中)	海外	(内 申込中)	計	国内	海外	計	
中部地区ナノ テク総合支援	豊田工業大 学	計測・分析																			
		超微細加工	0	0	19	2	19	0	0	0	0	0	30	0	17	0	47	0	0	0	
		分子合成					0					0					0				0
		極限環境					0					0					0				0
		計	0	0	19	2	19	0	0	0	0	0	15	0	17	0	32	0	0	0	

注1: 空欄に数値を記入してください

注2: 査読のあるプロシーディングは論文とみなす、査読のないプロシーディング等(和文、英文、その他)は口頭発表とする

注3: プレス発表・解説記事等 には、原著論文以外の紙上発表を記入する

## 学会等発表実績

委託業務題目:「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」(ハイブリッド化ナノ構造ものづくり支援)

機 関 名:学校法人トヨタ学園 豊田工業大学

## 2. 学会誌・雑誌等における論文掲載

業務コード	実施 年度	論文タイトル	発表者名	発表誌名	掲載号、ページ、(年)	和誌/ 洋誌	支援機能名
07008049	22	Nanofluidics for single molecule identification	Nick Jing, Jun Kameoka	Journal of Photopolymer Science and Technology	21, p.531-536, (2008)	洋誌	超微細加工
07008049	22	Optofluidic single molecule flow proteometry	Nan Jing, Chin B. Su, Chao-Kai Chou Mien-Chie Hung and Jun Kameoka	SPIE	71850W, (2009)	洋誌	超微細加工
07008049	22	High speed digital protein interaction analysis using microfluidic single molecule detection system	Chao-Kai Chou, Nan Jing, Hirohito Yamaguchi, Pei-Hsiang Tsou, Heng-Huan Lee, Chuu-Te Chen, Ying-Nai Wang, Sungmin Hong, Chin Su, Jun Kameoka and Mien-Chie Hung	Lab Chip	10, p.1793-1798 (2010)	洋誌	超微細加工
07008049	22	Rapid detection of two-protein interaction with a single fluorophore by using a microfluidic device	Chao-kai Chou, Nick Jing*, et al, Jun Kameoka	Analyst	135, p.2907-2912, (2010)	洋誌	超微細加工
07008049	22	An optofluidic device for surface enhanced Raman spectroscopy	Miao Wang, Nan Jing, I-Hsien Chou, Gerard L. Cote and Jun Kameoka	Lab Chip	7, p.630-632 (2007)	洋誌	超微細加工
07008049	22	Nanofluidic biosensing for $\beta$ -amyloid detection using surface enhanced Raman spectroscopy	I.Hsien Chou, et al Jun Kameoka	Nano Letter	5, p.1729-1735, (2008)	洋誌	超微細加工
07008049	22	Optofluidic device for ultra-sensitive detection of proteins using surface enhanced Raman spectroscopy	Miao Wang*, Nick Jing*, et al, Jun Kameoka	Microfluidics and nanofluidics	6, p.411, (2009)	洋誌	超微細加工
07008049	22	TEM analysis of SiC crystal grown on (001) 3C-SiC CVD substrate by solution growth	87. K. Morimoto, R.Tanaka, K. Seki, T. Tokunaga, T. Ujihara, K. Sasaki, Y. Takeda, K. Kuroda	International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, Letters	2, pp 242-243 (2010)	洋誌	超微細加工
07008049	22	High-quality and large-area 3C-SiC growth on 6H-SiC(0 0 1) seed crystal with top-seeded solution method.	89. Toru Ujihara, Kazuaki Seki, Ryo Tanaka, Shigeta Kozawa, Alexander, Kai Morimoto, Katsuhiko Sasaki, Yoshikazu Takeda	Journal of Crystal Growth	318, pp 389-393 (2011)	洋誌	超微細加工
07008049	22	Scanning Tunneling Microscopy Study of In situ Hydrogenation of Si(110) Surface	Anton Visikovskiy, Masamichi Yoshimura, and Kazuyuki Ueda	Jpn. J. Appl. Phys.	49 (2010) 08LB05.	洋誌	超微細加工
07008049	22	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. Technol.	B28 (2010) 1148-1152.	洋誌	超微細加工
07008049	22	Effect of Hydrogen on Carbon Nanowall Growth by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition	Seiya Suzuki, Anindita Chatterjee, Chia-Liang Cheng, and Masamichi Yoshimura	Jpn. J. Appl. Phys.	50 (2010) 01AF08.	洋誌	超微細加工
07008049	22	Estimation of Interfacial and Adhesion Energies of Anthracene/Graphite (0001) System Based on Wulff's Theorem	Sadaharu Jo and Mitsuru Takenaga	J. Phys.: Conf. Ser.	Vol. 258,p.0120171 (2010)	洋	超微細加工
07008049	22	Morphologies of Pentacene crystals obtained by physical vapor growth technique	Sadaharu Jo and Mitsuru Takenaga	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 49, p.0780021 (2010)	洋	超微細加工
07008049	22	Determination of Backbone Chain Directions of PDA using FFM	Sadaharu Jo, Kentaro Okamoto and Mitsuru Takenaga	Appl. Surf. Sci.	Vol. 256, p.1969 (2010)	洋	超微細加工
07008049	22	Two-Dimensional Phase Diagram of Lead on Mo(110) Substrate	Sadaharu Jo and Yoshihiko Gotoh	J. Phys. Soc. Jpn.	Vol. 80, p.0350011 (2011)	洋	超微細加工
07008049	22	Growth Modes of Ba/Mo(110) System	Sadaharu Jo and Yoshihiko Gotoh	J. Surf. Anal.	in press.	洋	超微細加工
07008049	22	Quality of Naphtacene Single Crystals Obtained by Physical Vapor Transport Method	Sadaharu Jo, Noriko Takada, and Mitsuru Takenaga	Jpn. J. Appl. Phys.	in press.	洋	超微細加工
07008049	22	Effects of Mg doping on optical and electrical properties of GaNAs multiple quantum wells	Masahiro Shiraga, Yuko Nakai, Tomohiko Hirashima, Akinobu Kittaka, Mari Ebisu, Naoshi Takahashi, Takeshi Noda, Masato Ohmori, Hidefumi Akiyama, Noriaki Tsurumachi, Shunsuke Nakanishi, Hayato Miyagawa, Hiroshi	Phys. Status Solidi C	8,p.420 (2010)	洋誌	超微細加工

学会等発表実績

委託業務題目:「中部地区ナノテクノロジー総合支援:ナノ材料創製加工と先端機器分析」(ハイブリッド化ナノ構造ものづくり支援)  
機 関 名:学校法人トヨタ学園 豊田工業大学

1. 学会等における口頭/ポスター発表

業務コード	実施年度	講演タイトル	発表者名	講演会名	発表年月日	国内/国際	口頭/ポスター	支援機能名
07008049	22	Effects of Mg doping on optical and electrical properties of GaNAs multiple quantum wells	C.Masahiro Shiraga, Yuku Nakai, Tomohiko Hirashima, Akino Kikkawa, Mari Ehsu, Naoshi Takahashi, Takeshi Noda, Masato Ohmori, Hidefumi Akiyama, Noriaki Tsurumachi, Shunsuke Nakanishi, Hayato Miyagawa, Hiroshi Itoh, and Shoun Kozhita	The 37th International Symposium on Compound Semiconductors	2010/6/4	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	TEM analysis of SiC crystal grown on (001) 3C-SiC CVD substrate by solution growth	K. Morimoto, R.Tanaka, K. Seki, T. Tokunaga, O.T. Ujihara, K. Sasaki, Y. Takeda, K. Kuroda	The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, Nagoya Congress Center, Nagoya	2010年6月24日-26日	国際	口頭	超微細加工
07008049	22	Formation mechanism of 3C-SiC on 6H-SiC (0001) by solution growth	K. Seki, Alexander, S. Kozawa, O.T. Ujihara, Y. Takeda	The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16) in conjunction with The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE-14)	2010年8月8日-13日	国際	口頭	超微細加工
07008049	22	Solution growth of high-quality and large-area 3C-SiC	O.T. Ujihara, K. Seki, R. Tanaka, S. Kozawa, Alexander, Y. Takeda	The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16) in conjunction with The 14th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE-14)	2010年8月8日-13日	国際	口頭	超微細加工
07008049	22	SiC polytype grown on (0001) seed crystal by solution growth	K. Seki, Alexander, S. Kozawa, O.T. Ujihara, Y. Takeda	8th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Oslo, Norway	2010年8月29日-9月2日	国際	口頭	超微細加工
07008049	22	Defect evaluation of SiC crystal grown by solution method: The study by synchrotron X-ray topography and etching method	S. Kozawa, K. Seki, Alexander, O.T. Ujihara, Y. Takeda	8th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Oslo, Norway	2010年8月29日-9月2日	国際	口頭	超微細加工
07008049	22	6H-SiC上への3C-SiCヘテロ成長における多形変換過程	関和明, アレキサンダー, 小澤茂太, ○宇治原徹, Patrick Chaudonet, Didier Chaussende, 竹田美和	第71回応用物理学学会学術講演会, 長崎大学 文芸キャンパス	2010年9月14日-17日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	6H-SiC(0001)上への溶液成長における3C-SiC優先成長メカニズム	関和明, アレキサンダー, 小澤茂太, 山本祐治, ○宇治原徹, 竹田美和	第19回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会, つくば国際会議場, つくば市	2010年10月20日-22日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	溶液成長における4H-SiCの成長多形安定性	アレキサンダー, 関和明, 小澤茂太, 山本祐治, ○宇治原徹, 竹田美和	第19回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会, つくば国際会議場, つくば市	2010年10月20日-22日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	溶液成長で作製したSiC結晶における欠陥挙動の評価	小澤茂太, 関和明, アレキサンダー, 山本祐治, ○宇治原徹, 竹田美和	第19回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会, つくば国際会議場, つくば市	2010年10月20日-22日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	6H-SiC上への3C-SiC溶液成長における成長多形と過飽和度の関係	関和明, アレキサンダー, 小澤茂太, 山本祐治, ○宇治原徹, 竹田美和	第19回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会, つくば国際会議場, つくば市	2010年11月25日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	放射光トポグラフィによるSiC溶液成長における転位挙動解析	小澤茂太, 関和明, 山本祐治, アレキサンダー, ○宇治原徹, 山口博隆, 竹田美和	PF研究会「放射トポグラフィの現状と展望」, 高エネルギー加速器研究機構, つくば	2011年1月11日-12日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	溶液成長における4H-SiC(0001)面上の成長多形変化過程の観察	アレキサンダー, 関和明, 小澤茂太, 山本祐治, ○宇治原徹, 竹田美和	第58回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学	2011年3月24日-27日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	溶液成長により作製したSiC結晶の転位挙動解析	小澤茂太, 関和明, 山本祐治, アレキサンダー, ○宇治原徹, 竹田美和	第58回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学	2011年3月24日-27日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	溶液法によるSiC結晶成長 - 多形制御・結晶性 -	○宇治原徹	第58回 応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学	2011年3月24日-27日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	溝形状パターン媒体の磁化反転解析	○栗野博之, 池田浩太郎, 野村祐浩	第71回応用物理学学会学術講演会	2010/9/17	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	Hydrogen termination and metal epitaxy on Si(110)	○M. Yoshimura, A. Visikovskiy, and I. T. Clark	9th Russia Japan Seminar on Semiconductor Surfaces (RJSS-9)	Sep. 26-30, 2010.	国際	口頭	超微細加工
07008049	22	Carbon nanotubes integrated on commercial atomic force microscopy tips for optimal electrical and mechanical characterization	ジェマ リウス, イアン・トーマス クラーク, 松岡佑樹, 鈴木誠也, 吉村雅満	第71回応用物理学学会学術講演会	2010年9月14日-17日	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	プラズマCVDによるPdナノワイヤ/CNT複合構造の作製機構	Ian Thomas Clark, Gemma Ruis, 松岡佑樹, 吉村雅満	第71回応用物理学学会学術講演会	2010年9月14日-17日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	大気中加熱によるカーボンナノウォールの高品質化	鈴木誠也, 吉村雅満	第71回応用物理学学会学術講演会	2010年9月14日-17日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	エタノールを用いたナノカーボン複合体合成	松岡佑樹, 吉村雅満	第71回応用物理学学会学術講演会	2010年9月14日-17日	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	大気中加熱によるカーボンナノウォールの構造変化	鈴木誠也, 吉村雅満	第39回フラーレン/ナノチューブ総合シンポジウム	2010年9月5日-7日	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	エタノールからのナノカーボン複合体合成	松岡佑樹, 吉村雅満	第39回フラーレン/ナノチューブ総合シンポジウム	2010年9月5日-7日	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	SPM-Probe-Mounted Pd-Catalyzed CNTs: Growth and Characterization	Ian Thomas Clark, Masamichi Yoshimura	18th International Vacuum Congress	Aug. 23-27, 2010.	国際	口頭	超微細加工
07008049	22	Effect of Buffer Layers on the Synthesis of Carbon Nanotubes by Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition	Yuki Matsuoka, Masamichi Yoshimura	Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy (SPSTM-3)	Aug. 19-20, 2010	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	Tuning of Carbon Nanowalls Structure through hydrogen-methane flow rate ratio	Seiya Suzuki, Masamichi Yoshimura	Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy (SPSTM-3)	Aug. 19-20, 2010	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	Development of Carbon Nanotube-based Scanning Tunneling Microscopy tips	Gemma Ruis, Ian Thomas Clark, Yuki Matsuoka, and Masamichi Yoshimura	Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy (SPSTM-3)	Aug. 19-20, 2010	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	Novel Co-Axial Pd-Nanowire/Carbon Nanotube Heterostructures Grown by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Growth Mechanism and Applications	Ian Thomas Clark, Gemma Ruis, Yuki Matsuoka, Masamichi Yoshimura	SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures	July 5-7, 2010	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	Fabrication of Carbon Nanotubes for High Performance Scanning Probe Microscopy	M. Yoshimura, I.T. Clark and G. Ruis	18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	Dec 9-11, 2010	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	真空中加熱によるカーボンナノウォールの高品質化	Seiya Suzuki, Masamichi Yoshimura	第40回記念フラーレン/ナノチューブ総合シンポジウム	March 8-10, 2011	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	真空中加熱によるカーボンナノウォールの構造変化	鈴木誠也, 吉村雅満	第58回応用物理学関係連合講演会	25-Mar-11	国内	口頭	超微細加工
07008049	22	Influence of the aluminum in glass frits of front-side silver paste on PV electrical properties	○C. Kawano, Y. Yoshino, K. Sugimura, T. Kojima, Y. Onishi	26th EUPVSEC	2011/9/6予定	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	The mutual relationship between the anisotropic frictional property and the brittleness of a kind of PDA	○Sadaharu Jo	ISSP International Workshop on Soft Matter Physics	2010/8/10	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	Energetic Stability of Anthracene Crystal on Graphite (0001) Substrate analyzed by Wulff's Theorem	○Sadaharu Jo	International Conference on Science of Friction	2010/9/15	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	Line Coincidence of Anthracene Crystals grown on Graphite(0001) Substrate	○Sadaharu Jo	The 3rd International Kyushu Colloid Colloquium	2010/9/23	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	The Effect of Thin Cu Films on the Habit of Cu Whiskers	○Sadaharu Jo and Kiyoshi Kishi	18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy	2010/12/9	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	Current-Voltage Characteristics of a kind of PDA LB Film Measured by Conductive Mode AFM	○Sadaharu Jo, Kentaro Okamoto, and Mitsuru Takenaga	The 6th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics	2010/3/11	国際	ポスター	超微細加工
07008049	22	水溶液法によるPbSナノ粒子の合成	○荒川修一, 松尾菜葉子, Wei Ln, 神谷裕	日本セラミックス協会2011年年会	2011/3/17	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	単一分子検出マイクロ回路チップの開発	○中野幸洋	nano tech 2011	2011/2/16-18	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	新規プローブの開発	○森田幸治	H22年度中部地区ナノネット成果報告会	2011/3/30	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	金属ナノドット層の作製	○上野幸夫, 岩武泰徳, 宮崎毅, 山田登, 伊藤忠, 元康, ○神谷 裕, 山田郁彦, Wei Ln, 松尾菜葉子, 小島信晃, 田中俊成, 大森雅彦, 榎裕之 (豊田工業大学), 田中一郎 (和歌山大学)	H22年度中部地区ナノネット成果報告会	2011/3/30	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	コロイドドット薄膜の作製と物性計測	○岡田有実, 野原七々恵, 石川洋一 (京都工芸繊維大学)	H22年度中部地区ナノネット成果報告会	2011/3/30	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	酸化物表面におけるナノ構造の原子レベル観察	○田中圭 (株)大同分析リサーチ	H22年度中部地区ナノネット成果報告会	2011/3/30	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	クワトロ基板上に成長したアントラセン結晶の形態評価	○松本 直 (愛知学院大学)	H22年度中部地区ナノネット成果報告会	2011/3/30	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	磁性ナノワイヤにおけるステン分制御の基礎検討	○栗野博之, Duc The Ngo, 池田浩太郎, 野村祐浩, 梶原 謙 (豊田工業大学)	H22年度中部地区ナノネット成果報告会	2011/3/30	国内	ポスター	超微細加工
07008049	22	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 (リタケカンパニー) 木下桂隆 (豊田工業大学)	H22年度中部地区ナノネット成果報告会	2011/3/30	国内	ポスター	超微細加工

特許

業務コード	実施年度	発明の名称	発明者	出願人	出願登録区分	出願番号 (出願日)	出願区分	出願国	登録番号 (登録日)	支援機能名
		該当なし								

プレス発表

業務コード	実施年度	発表タイトル	掲載新聞名	掲載日	支援機能名
		該当なし			

受賞

業務コード	実施年度	受賞件名	受賞者氏名	所属機関名	受賞年月	受賞理由 (本プロジェクトと の関係)	メモ
		該当なし					

2.4 活動(運営委員会等の活動等)

平成22年度の活動(運営委員会等の活動等)

支援機関名	研究会名称	主催機関名	日時	場所	参加者数	内容	特記事項
豊田工業大学	中部地区ナノテック総合支援 H21年度成果報告会	名古屋工業大学 (分子科学研究所) (名古屋大学) (豊田工業大学)	2010.5.11	名古屋工業大学 講堂会議室	4機関 約50名	・発表件数 各機関2件計8件 ・招待講演 3件 ・ポスター発表 22件	H22年度成果報告会は、 H23.3.30に、豊田工業大学にて開催 する
	豊田工大 学内 ナノ・ネット委員会 (第1回)	豊田工業大学 ナノ・ネット運営委員会	2010.5.17	学内、8号棟 中会議室	学内関係 者11名	1. H21年度実績 ・支援件数 ・委託費消費実績 2. H22年度委託金について 3. H22年度中部地区成果報告会 について 4. その他	・H21年度委託費消費実績 26,571,249円(自己充当分:571,249 円) ・H21年度支援件数:43件 ・H21年度分の成果報告は、H22年5 月/11に実施した。 (機関相互の情報提供、実施レベルの 確認等の効果がある)
	H22年度ナノネット・超微細加工機能別 グループ会議	独立行政法人 産業技術総合研究所	2010.6.17~18	東北大学	超微細加 工機能別 グループ 46名	報告内容 1.MEMS/Etching 2.Litho/成膜/加工 3.SPM/分光等観察手法 4.Free talk	・拠点、機関代表者等 次回は阪大にて開催する(H23.1)
	半導体プロセス実習・講習会	豊田工業大学	2010.8.4-5	豊田工業大学 クリーン ルーム、3号棟	受講者50 名	半導体プロセスの実習・講習 ・クリーンルームを利用した実習 ・ナノテック総合支援のアピール	クリーンルーム設立以後毎年1回計2 5回実施
	豊田工大 学内 ナノ・ネット委員会 (第2回)	豊田工業大学 ナノ・ネット運営委員会	2010.10.26	学内、8号棟 中会議室	学内関係 者10名	議題: 1. H21年度実績 ・支援件数 ・委託費消費実績 2. H22年度委託金について 3. H22年度中部地区年度成果報告会 について 4. その他	・H22.9.8実施された文科省およびJS TIによる額確定、および技術確定検査 では特に問題はなかった。 ・10.15付で中部地区報告会開催の案内を、委員長名で発信した。 ・招待講演その他本件に関する提案 事項について、随時提案いただくことと した。
	豊田工大 学内 ナノ・ネット委員会 (第3回)	豊田工業大学 ナノ・ネット運営委員会	2010.12.17	学内、8号棟 中会議室	学内関係 者10名	議題: 1. H22年度実績 ・支援件数 ・委託費消費実績 2. H22年度中部地区年度成果報告会 について 3. その他	・H22.9.8実施された文科省およびJS TIによる額確定、および技術確定検査 では特に問題はなかった。 ・10.15付で中部地区報告会開催の案内を、委員長名で発信した。 ・招待講演その他本件に関する提案 事項について、随時提案いただくことと した。
	第4回ナノテクノロジーネットワーク総会	NIMS国際ナノテクノ ロジー・ネットワーク拠点	2010.10.29	京都大学 船井哲良記念講 堂、国際連携ホール	55名	(1)ナノテクノロジー・ネットワーク H22年度のこれまでの全体活動につ いて (2)H23年度概算要求等について (3)ナノテクノロジー・ネットワーク中 間評価への対応について (4)設備共用ネットワークのあり方について (5)その他	・追跡調査方法等についての検討 ・設備共用ネットワークのあり方につ いてアンケート結果
	豊田工大 学内 ナノ・ネット委員会 (第3回)	豊田工業大学 ナノ・ネット運営委員会	2009.11.30	学内、8号棟 中会議室	学内関係 者6名	議題: 1. H20年度委託費消費状況 2. H21年度支援受付状況 3. ナノ・ネット総会報告 4. その他	・ラボツアー (京大桂キャンパス) ・成果報告 ・ポスター発表 実施された
	豊田工大 学内 ナノ・ネット委員会 (第4回)	豊田工業大学 ナノ・ネット運営委員会	2010.2.4	学内、8号棟 中会議室	学内関係 者10名	議題: 1. H22年度委託費消費状況 2. H22年度中部地区ナノ・ネット成 果報告会 3. ナノネット事業終了課題追跡調査 について 4. H21年度ナノネット総合支援5大 成果選出について	・研究室への依頼事項(応援学生選 出)等の付帯事項も合わせて説明
	2011.ナノテック総合展示会	nano tech実行委員会	2011.2.16~ 2.18	東京ビッグサイト	約46,000 名 (3日間合 計)	・ナノテック総合支援5大成果報告 「単一分子検出マイクロ流路チップの 開発」 支援依頼: (株)ESPINEX ・環境負荷低減技術「Green Nanotechnology」の展望	ナノテクノロジー総合展示会において 5大成果報告と、相互の情報交換
	第9回ナノテクシンポジウム	NIMS国際ナノテクノ ロジー・ネットワーク拠点	2011.2.18	東京ビッグサイト	約700名	・参加26機関の支援内容および支援 実績報告 ・温室効果ガス排出量の低減による 地球環境の保全	・効率的なエネルギー生成、利用、貯 蔵、消費 ・環境に配慮した技術開発
	豊田工大 学内 ナノ・ネット委員会 (第5回)	豊田工業大学 ナノ・ネット運営委員会	2011.3.23	学内、8号棟 中会議室	学内関係 者10名	議題: 1. H22年度中部地区ナノ・ネット成 果報告会について 2. H22年度委託費消費状況 3. H21年度ナノネット総合支援5大 成果選出について	・応援学生の決定 ・事前準備事項・担当決定
	中部地区ナノテック総合支援 平成22年度成果報告会	豊田工業大学 (分子科学研究所) (名古屋大学) (名古屋工業大学)	2011.3.30	学内 ・8号棟 講義室 (招待講演、口頭発表等) ・8号棟0301教室 (ポスター発表)	学内関係 者42名 学外73名	1.来賓挨拶 nims 野田理事 2.各機関口頭報告 計7件 3.招待講演 2件 4.特別講演 2件 ポスター発表 31件	・最新情報交換 ・各機関成果公開

## 2. 5 実施体制

### 1. 業務責任者

役職・氏名 豊田工業大学大学院 教授 榎 裕之E-メールアドレス:h-sakaki@toyota-ti.ac.jp  
TEL : 052-809-1706 FAX : 052-809-1741

### 2. 実施場所

- ・大学院工学研究科（各担当者研究室）
- ・豊田工業大学共同利用クリーンルーム

### 3. 業務項目（支援要素名）別実施区分及び担当者

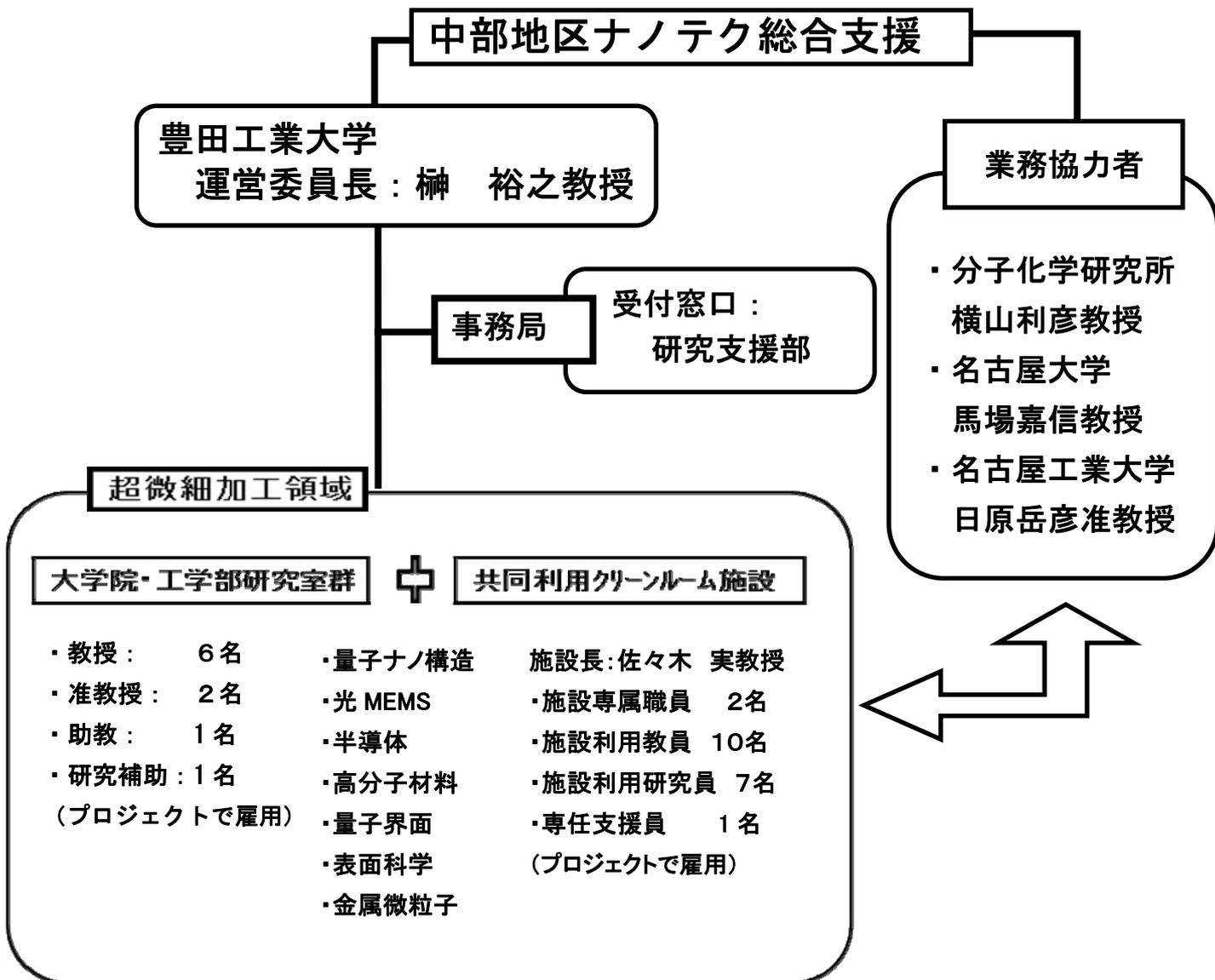
研究項目	担当機関等	担当責任者及び担当者
1. シリコン超微細加工用要素プロセス技術と評価の支援	豊田工業大学 工学部	◎ 佐々木 実教授兼任（施設長） ○ 近藤憲司施設専任職員 ○ 梶原 建専任支援員
2. 3次元フォトリソグラフィなどによる（微細）デバイス構造の製作と評価の支援	豊田工業大学 工学部	◎ ○ 佐々木 実教授
3. 化合物半導体ナノ構造の形成と評価の支援	豊田工業大学 工学部	◎ ○ 榎 裕之教授
4. 化合物半導体ナノ構造の形成および有機物との複合化と評価の支援	豊田工業大学 大学院	◎ ○ 神谷 格教授
5. フラーレンナノ構造の作製と評価および化合物半導体・シリコンナノ構造の評価の支援	豊田工業大学 大学院	◎ 山口 真史教授 ○ 大下祥雄准教授 ○ 小島信晃助教
6. カーボンナノプローブ・ナノチューブの形成と評価の支援	豊田工業大学 大学院	◎ ○ 吉村 雅満教授
7. 金属微粒子の形成と評価の支援	豊田工業大学 工学部	◎ ○ 柳瀬 明久准教授
8. 有機物および高分子系材料のナノ構造・物性評価	豊田工業大学 大学院	◎ ○ 田代孝二教授

注1. ◎：課題代表者、○サブテーマ代表者

注2. 本業務に携わっている方は、すべて記入

H22年度ナノ・ネット運営体制  
(ハイブリッド化ものづくり支援)

学校法人トヨタ学園  
豊田工業大学



## 2. 6 支援装置

### 2. 6. 1 超微細加工領域

#### クリーンルーム施設

##### 【仕様】

クリーン度クラス 100、およびクラス 1,000 の 2 室からなる、面積 400m<sup>2</sup> の本格的なものです。

付帯設備として、純水製造装置 (18MΩ・cm)、ガス精製供給装置、廃水処理装置、ガス除害装置のほか、空調維持装置などを備えています。

##### 【特徴】

本学クリーンルームの特徴としては、主としてシリコン系プロセス装置を利用して、一連の各種素子試作や各種機能薄膜等との複合化プロセスと評価が行えることです。化合物系では、シリコン系と分離したホトリソ、洗浄、ウェットエッチング等の薬品処理も実施可能です。

主に以下の項目を実施できます。①アライナ用のマスク作製や電子線描画による直接露光 ②イオン注入や熱拡散による不純物導入プロセス ③ウェットおよびドライエッチングプロセスなど ④試作プロセス途中および完了後の評価 (必要に応じて関係研究室の支援を得ます)



#### 電子ビーム露光装置

##### 【仕様】

電子ビーム最小径φ3nmにて線幅20nm前後の細線描画および直径約20nmのドットサイズまで加工を行います。基板サイズはφ4inchまで、レーザ干渉計ステージによる100nmのステージ位置読み取り分解能により、50nmのフィールドつなぎ精度と50nmの重合わせ精度でのプロセスが可能です。描画フィールドサイズは500μm四方に対して60000×60000ピクセルに分割(8nm/pixel)が可能です、より小さなフィールドサイズの例としては、例えば100μmに対しては1.7nm/pixelのサイズで描画パターンを与えることができます。



##### 【特徴】

電子線を走査してレジスト上にパターンを直接描くため、マスクなしでナノオーダーの微細なパターンが形成できます。リフトオフやエッチング等のプロセスと組み合わせて、微細な電極形成などの加工を行うことができます。パターンニングされた結晶成長のためのマスク形成や、DFBレーザ用パターン、ドットマトリクスパターンの形成、などにも用いることが可能です。

## プラズマCVD装置

### 【仕様】

13.56MHzの高周波プラズマにより

- ①  $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \alpha\text{-Si}$
- ②  $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{P-SiN}$

を成膜する装置です。

基板加熱は max250℃まで可能。反応槽のクリーニングは CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> プラズマで行います。

### 【特徴】

φ 4インチ以下の各種基板上に成膜可能です。

基本レシピによる成膜レートは、

- ①  $\alpha\text{-Si}$  ; 3.5nm/min
- ② P-SiN ; 20nm/min

であり、プロセス条件の例としては、以下のとおりです。

- (1)  $\alpha\text{-Si}$

SiH<sub>4</sub>;2.5sccm, H<sub>2</sub>;30sccm, Press. ;0.3Torr, Power;80W, Temp. ;200℃

- (2) P-SiN

SiH<sub>4</sub>;3.0sccm, NH<sub>3</sub>;6.0sccm, H<sub>2</sub>;6.0sccm, Press. ;0.4Torr, Power;100W, Temp. ;250℃



## マスクアライナ装置

### 【仕様】

i線、h線、g線を用いた露光装置です。マスク寸法は 50mm角～102mm角、基板寸法は 3“Φ以下。

露光最小線幅は 0.75 μm、位置決め精度は 0.5 μm です。

研究用に下記仕様の 2台所有しています。

1. マスク寸法 102mm角、基板寸法 3“用アライナー

- ・プロキシミティーギャップ量可変 (0～48 μm)
- ・露光最小線幅 2 μm

2. マスク寸法 50mm角、基板寸法 40mm角以内

- ・ハードコンタクト (真空方式) 可能
- ・露光最小線幅は (0.5) ～0.75 μm、位置決め精度 0.5 μm



### 【特徴】

研究者が使用する多様な寸法の基板に対応可能です。また、本アライナーで製作した基板上の位置決めパターンを利用して、上記の電子ビーム露光装置による微細パターンと組み合わせることも可能です。

そのことにより、パターン全体の描画時間の短縮や、各種パターン要素の組み合わせによる効率的な研究を進めることも可能です。

## Deep RIE

### 【仕様】

Deep RIE（深掘り RIE）は、誘導結合プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）と呼ばれる高密度プラズマとボッシュプロセスを利用した反応性イオンエッチング装置です。シリコン基板を、高い異方性を持って、高速・高精度に加工できる装置であり、基板上に微細な機械素子（マイクロマシン）を三次元的に加工することが可能となります。

また、高いアスペクト比を有するエッチングに優れており、高速・低側壁荒さプロセスを実現、シリコン基板への微細な貫通孔作製も可能です。

- ・エッチレート：10  $\mu\text{m}/\text{min}$  以上
- ・アスペクト比：20 $\geq$

### 【特徴】

イオンエッチングで深く掘る手法は通常高密度プラズマを使い、サンプルを低温に冷やす方法とボッシュプロセスと呼ばれるエッチング技術を用いる方法などがあります。MEMS ではより深いエッチングが要求されるので、ボッシュプロセスと呼ばれるエッチング側面の保護とエッチングを繰り返し行うエッチング方法が用いられます。本機もスイッチングプロセスに合わせて最適化された SF<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, O<sub>2</sub> 等のガスをチャンパー内に導入してエッチングを行ないます。微細な機械システムとして、シリコン MEMS、光 MEMS、CSP、3D 実装、パワーデバイスなど多様なアプリケーションがあります。センサと電気回路を集積した製品は多いが、アクチュエータと電気回路を集積した製品は少なく、デジタル・ミラー・デバイス（Digital Mirror Device, DMD）などがあるが、今後の適用拡大が期待されています。

- ・エッチングステップ：主に六フッ化硫黄（SF<sub>6</sub>）を用いて等方エッチングを行います。エッチング穴底面に保護膜が付いている場合があるので底面の保護膜を除去する働きもある。
- ・保護ステップ：テフロン系のガス（C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>など）を用いて側壁を保護する。側壁を保護することで横方向のエッチングを抑制しています。



## 斜め露光用アライナ

### 【仕様】

密着型露光装置です。マスクは2インチ角、基板寸法は2cm角~1インチ角、ウェハ厚みは200  $\mu\text{m}$  から1mmです。ウェハ側がxy粗微動の2重度をもつため、マニュアル式ながらも操作性が高い。研究開発用です。アライメント等は、一般の片面アライナと同様です。

### 【特徴】

ウェハとマスクをメカクランプ機構によって固定できるため、アライメントした状態のまま、別装置2にセット可能です。垂直壁面にパターニングを行うためには、ウェハ壁面に対して斜め方向からUV光を照射することが必須になりますが、別に用意した斜め露光用照射系にセットすることが可能です。更に、アライナにウェハを固定する前に、ウェハを純水で濡らした状態にすることで、ウェハとマスク間の隙間を、空気から純水に置換することが出来ます。レジスト表面と媒体の屈折率差が小さくなるため、界面反射を小さく押さえることが可能となります。2009年3月の時点で、段差100  $\mu\text{m}$ の垂直壁に、幅30  $\mu\text{m}$ の斜め線も含めた任意パターンが、アライメントした状態で転写可能です。





装置 2

### ラピッド熱処理システム

#### 【仕様】

温度範囲：30-500°C

昇温速度：最大 50°C/s

降温速度：最大 12°C/s

適用試料サイズ：最大 12mm×12mm。

#### 【特徴】

このラピッド熱処理システムは、半導体のオーミック電極形成のための熱処理はもちろんのこと、熱処理中に電極端子を用いた電気伝導測定、上面窓からの光学特性の測定が可能な応用性の高い装置です。この装置を用いることで、GaAs や InAs などの化合物半導体のオーミック電極の最適条件の導出や、熱処理中の材料の組成変化などを蛍光測定により観測することが可能になります。



## X線光電子分光装置 (XPS)

### 【仕様】

X線源は、 $MgK\alpha$ ・ $AlK\alpha$ デュアルアノードX線源と、モノクロメータX線源の2種を装備しています。Ag試料を使用してAg  $3d_{5/2}$ ピークを測定した時のエネルギー分解能(半値幅)は、モノクロメータX線源使用時で0.48eV以下となっています。試料上の分析位置を走査して、水平分解能 $10\mu m$ で空間マッピングが可能です。Arイオンエッチング銃を使用して深さ方向分析ができます。電子中和機構により、絶縁性試料の測定にも対応しています。試料サイズは、最大 $15mm\phi$ (厚さ4mm)です。



### 【特徴】

材料の元素分析、化学状態分析を行う装置です。モノクロメータX線源による高エネルギー分解能での測定、空間分解能 $10\mu m$ でのマッピング測定が可能です。

## DC & AC ホール効果測定装置

### 【仕様】

以下の仕様でVan der Pauw法による半導体薄膜材料のホール効果測定が可能です。

ホール測定電圧感度： $10^{-8} V$ 、抵抗測定範囲： $0.01 \sim 10^{12} \Omega$  (電極端子間)、試料印加電流： $5 pA \sim 100 mA$  (電圧リミット100V)、最大磁場： $0.79 T$  (AC磁場での測定可能)、測定温度： $4.2 \sim 400 K$ 、試料サイズ：最大 $10mm$ 角。

### 【特徴】

Van der Pauw法によるホール効果測定により、半導体薄膜材料の抵抗率、伝導型、キャリア濃度、移動度を測定する装置です。交流磁場を使用したACホール効果測定により、高抵抗試料で問題となる測定器のDCドリフトや試料の不均衡電圧による誤差を除去し、高感度な測定が可能です。



## ナノ秒パルスYAGレーザー装置

### 【仕様】

小型のナノ秒パルス Nd:YAG レーザー装置です。レーザー本体の出力は、2倍波 (532 nm) で 200 mJ です。基本的に2倍波を使用しています。パルス時間幅は約 6 ns です。フライアイレンズを用いた照射光学系によって照射エネルギー密度の均一化を図っています。4 ミリ角の照射領域に対して、照射エネルギー密度は 300 mJ/cm<sup>2</sup> までの範囲で調整可能です。レーザーは 10 Hz の運転ですが、手動シャッターによって1パルスを切り分けて照射できます。



### 【特徴】

空气中、高真空中 ( $\sim 10^{-4}$  Pa)、液体中に置かれた試料に対してパルスレーザー照射が可能です。用いる波長の光を吸収する物質を中心に加熱することができること、きわめて短時間での加熱・冷却が可能なことが特徴です。

## X線回折装置

### 【仕様】

高輝度小角 X 線散乱装置、高分子専用 X 線装置、単結晶解析用 X 線装置、等各種 X 線解析装置群で構成されています。

### 【特徴】

各種の有機材料、特に高分子材料について、ナノスケールでその階層的な構造（結晶構造、非晶構造、高次組織など）や構造形成プロセス、あるいは試料中での応力分布などを本装置群である X 線回折に加えて、ラマン、赤外分光法などの手法を組み合わせることにより解明できます。その理論的理解のための計算機シミュレーションなども行い、総合的に学術・技術支援を実施します。さらに、構造と種々の物性との相関解明の支援を実施できる。







2.7.2 課金収入実績

平成22年度課金実績(H23年3月末時点) 委託事業(外部利用)

拠点名	支援機関名	支援機能名		支援																				技術相談					総計
				利用機関					利用形態																				
									共同研究					装置利用					技術代行										
				大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	
中部地区 ナノテク総合 支援	豊田工業 大学	計測・分析	金額(円)	0	0	0	0	0						0						0						0	0		
		超微細加工	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		分子合成	金額(円)	0	0	0	0	0								0					0							0	0
		極限環境	金額(円)	0	0	0	0	0								0					0							0	0
		計	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注1: 空欄に数値を記入してください  
 注2: 大学は大学、高等専門学校等の教育機関  
 注3: 公は公的研究機関(国研、独法、財団、地方自治体等の試験研究機関)  
 注4: 大企業は、資本金3億円以上または従業員300人以上

0

平成22年度課金実績(H23年3月末時点) 自主事業(外部利用)

拠点名	支援機関名	支援機能名		支援																				技術相談					総計
				利用機関					利用形態																				
									共同研究					装置利用					技術代行										
				大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	
中部地区 ナノテク総合 支援	豊田工業 大学	計測・分析	金額(円)	0	0	0	0	0						0						0						0	0		
		超微細加工	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		分子合成	金額(円)	0	0	0	0	0								0					0							0	0
		極限環境	金額(円)	0	0	0	0	0								0					0							0	0
		計	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注1: 空欄に数値を記入してください  
 注2: 大学は大学、高等専門学校等の教育機関  
 注3: 公は公的研究機関(国研、独法、財団、地方自治体等の試験研究機関)  
 注4: 大企業は、資本金3億円以上または従業員300人以上

平成22年度課金実績(H23年3月末時点) 委託事業(内部利用)

拠点名	支援機関名	支援機能名		支援																	技術相談					総計		
				利用機関					共同研究					利用形態					技術代行									
														装置利用														
				大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公		大企業	中小企
中部地区 ナノテク 総合 支援	豊田工業 大学	計測・分析	金額(円)	0	0	0	0	0					0								0					0	0	
		超微細加工	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		分子合成	金額(円)	0	0	0	0	0				0				0						0					0	0
		極限環境	金額(円)	0	0	0	0	0				0				0						0					0	0
		計	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注1: 空欄に数値を記入してください  
 注2: 大学は大学、高等専門学校等の教育機関  
 注3: 公は公的研究機関(国研、独法、財団、地方自治体等の試験研究機関)  
 注4: 大企業は、資本金3億円以上または従業員300人以上

平成22年度課金実績(H23年3月末時点) 自主事業(内部利用)

拠点名	支援機関名	支援機能名		支援																	技術相談					総計		
				利用機関					共同研究					利用形態					技術代行									
														装置利用														
				大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公	大企業	中小企	合計	大学	公		大企業	中小企
中部地区 ナノテク 総合 支援	豊田工業 大学	計測・分析	金額(円)	0	0	0	0	0					0								0					0	0	
		超微細加工	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		分子合成	金額(円)	0	0	0	0	0				0				0						0					0	0
		極限環境	金額(円)	0	0	0	0	0				0				0						0					0	0
		計	金額(円)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注1: 空欄に数値を記入してください  
 注2: 大学は大学、高等専門学校等の教育機関  
 注3: 公は公的研究機関(国研、独法、財団、地方自治体等の試験研究機関)  
 注4: 大企業は、資本金3億円以上または従業員300人以上

本報告書は、文部科学省の平成22年度産学官連携支援事業による委託業務として、学校法人トヨタ学園豊田工業大学が実施した平成22年度「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（ハイブリッド化ナノ構造ものづくり支援：超微細加工領域）」の成果を取りまとめたものです。