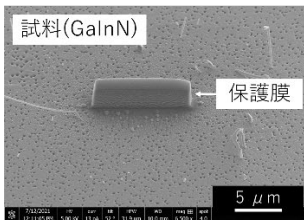
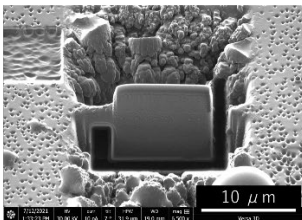
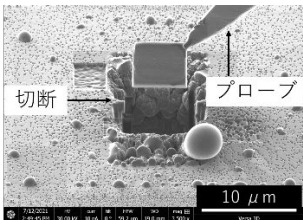
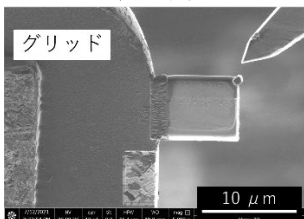
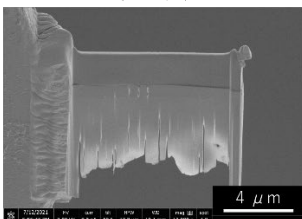
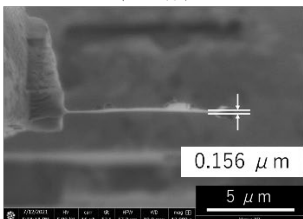


令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻
研修テーマ	オージェ電子分光分析装置を用いる微小領域の表面分析
研修先	北海道大学 微細構造解析プラットフォーム
受入担当者	坂入 正敏様、鈴木 啓太様、吉田 すずか様
研修期間	令和3年9月1日～9月3日
研修内容	今年はコロナの影響により ZOOM を用いたオンライン研修となった。最初は資料を ZOOM 上で共有し、オージェ分光分析装置及びその関連装置についての説明を受けた。次に ZOOM の画面を通して測定サンプル作製や表面分析を実施するところを見学した。そして、測定結果のスペクトルの帰属や元素マッピングといった解析方法を紹介頂き、実演して頂いた。最後に予め郵送しておいた私が研究で用いている基板の表面分析を実施頂き、その結果について議論した。
研修の成果等	オージェ電子分光分析装置についての説明を受け、各パーツにどのような役割があり、どのように稼働して表面分析が行われるのかを学ぶことができた。また検出原理についての説明も受け、似た分析手法である X 線光電子分光分析との違いを学び、オージェ電子分光分析の方が微小領域の測定に向いている一方で、電子を照射するため、試料がチャージアップして測定が困難になることや試料が変質しやすいということを知った。 実際のサンプル測定では、SEM の観察画面から複数の領域を選択して分析し、得られたスペクトルから各観察箇所で見出された原子の違いを確認した。実際に測定したスペクトルのピーク位置や形状から各ピークの帰属を自身で行い、より理解が深めることができた。また Ar による表面エッチング前後の分析結果を比較し、C や O の原子のスペクトルが小さくなったことから、表面の汚れや酸化が測定に影響することを確認できた。更に観察画面全体で任意の原子のスペクトル強度を測定していくことで元素マッピングする技術を紹介して頂き、その他にも組成比の予測など様々な解析技術を教えて頂いた。 自身の研究で用いている基板を表面処理したサンプルについても表面分析を実施頂いた。絶縁性の材料であったため、チャージアップが発生しオージェ電子分光分析による微小領域の分析はできなかった。しかし、X 線光電子分光分析でも表面分析を実施頂き、こちらでは表面に存在する原子の検出はできた。ただし、確認しなかった表面原子の化学状態の推定はできなかった。化学状態を推定するためには更に高濃度で表面処理を実施し、基板全体を官能基で覆う必要があると知ることができた。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	工学院大学 応用物理学科 結晶成長研究室 学部4年生
研修テーマ	FIB および TEM を用いた基礎的微細構造解析
研修先	東北大学
受入担当者	今野 豊彦、竹中 佳生、兒玉 裕美子
研修期間	令和3年7月9日、7月12日～7月14日
研修内容	7月9日：zoomにて電子顕微鏡の原理と応用に関する講義 7月12日：FIBを用いた試料の薄片化 7月13日：TEMを用いて機械的研磨による薄片化試料の解析 7月14日：TEMを用いてFIBによる薄片化試料の解析
研修の成果等	7月9日 電子顕微鏡における回折現象と結像の原理、動力学的効果、位相コントラスト、走査型透過電子顕微鏡等の原理と応用について学んだ。 7月12日 FIBを用いて試料を薄片化した。このとき試料を傾けることでイオンビームの広がり方を考慮して削ることができることを学んだ。実際に薄片化した過程を図1～6に示す。図6より、TEMに適しているとされる厚さ$0.1 \sim 0.2 [\mu\text{m}]$の範囲まで薄片化できたことを確認した。  図1. 加工前 (SEM像)  図2. 1カット (SIM像)  図3. プローブで取り出し (SIM像)  図4. グリッドに固定 (SIM像)  図5. 加工後横から見た図 (SEM像)  図6. 加工後上から見た図 (SIM像) 7月13日

TEM を用いて機械的研磨による薄片化試料（図 7）を解析した。このとき図 8 のように等厚干渉縞を確認した。また軸上入射の暗視野法を考慮した像の取得方法を学んだ。これは試料を 2θ 傾けることで回折パターンの任意のスポットを中心に移動させるという方法である。

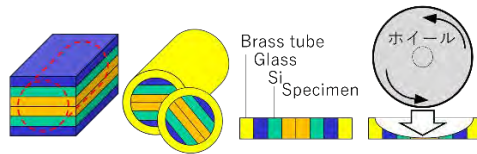


図 7. 機械的研磨による試料の薄片化

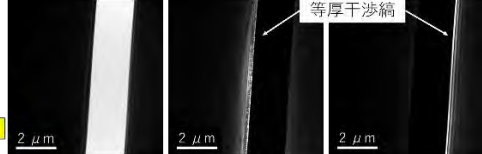


図 8. 明視野像

図 9. 暗視野像

7 月 1 4 日

TEM を用いて FIB による薄片化試料を解析した。このとき 7 月 1 2 日に製作した GaInN 試料を解析する予定だったが、薄片化試料がグリッドから剥がれ落ちたため、青銅試料をお借りして解析した。明視野像を図 1 0 に示す。この解析から図 1 1 のようにベンドコントゥアーを確認した。また STEM-EDS を用いて元素分析をおこなった。元素分析の結果を図 1 2 に示す。図 1 2 より、Ga、C、Cu、Sn を確認した。それぞれ Ga を FIB の Ga イオンビーム、C を保護膜、Cu および Sn を青銅と判断した。これに加えて倍率を 1 0 0 万倍にして解析した結果、図 1 3 に示すようにアモルファスであることを確認した。

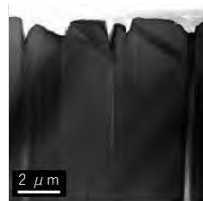


図 1 0. $\times 20k$ 明視野像

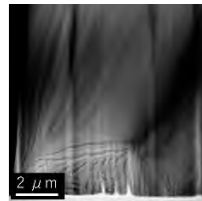


図 1 1. ベンドコントゥアー

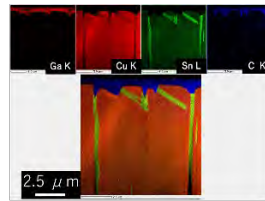


図 1 2. 元素分析

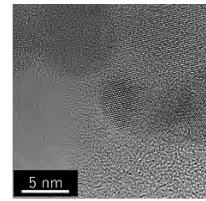


図 1 3. $\times 1M$ アモルファス

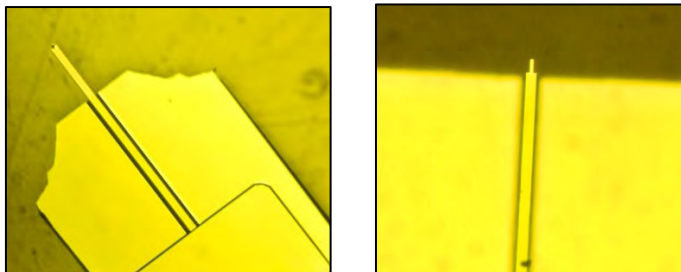
令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	九州大学工学部エネルギー科学科・4年
研修テーマ	FIBによる試料作製とTEMによる観察・分析
研修先	物質・材料研究機構
受入担当者	竹口 雅樹、西宮 ゆき
研修期間	8/23～8/26
研修内容	1日目：FIBとTEMの基礎講義・FIBの操作方法 2日目：FIBによる試料作製 3日目：遠隔実施のため実習中止 4日目：TEM・STEM、EDSによる観察と分析 本研修は全てオンラインで行った。試料はゲームコントローラの基板を用いた。指定した位置をFIBで薄膜に加工した後、TEM・STEMで観察し、EDSにより元素分析を行った。
研修の成果等	研修の成果や得られたこととして以下の3点が挙げられる。 1つ目はFIBとTEMについて原理や操作法を理解することができた。オンラインであったため、物質・材料研究機構の方が装置を操作しているところを見るという形になったが、適宜質問し、装置の詳細を知ることができた。 次に、STEM、EDSの観察と分析により、試料断面に現れた層状の構造を観察し、組成を確認することができた。STEMのコントラストが試料に含まれる元素の原子番号に影響を受けるということを、EDSと組み合わせることで実際に調べられた。 3点目として、上記の結果を元にポスター発表を行った。ポスター発表は初めての経験であったが、今後学会等で発表する機会があると考えられるため、こういった発表形態かを知ることができ、非常に有意義であった。さらに他の研修内容を聞くことにより、新たに分析方法や加工方法の知識が身についた。 本来であれば、実際に装置を操作する予定であったが、物質・材料研究機構の方々のご協力でオンラインながらも詳しく装置の操作を学ぶことができた。その結果、研修以前に比べ、現在はTEMによる分析をより円滑に行うことができると考えられる。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	茨城大学大学院 理工学研究科 博士前期課程 1 年
研修テーマ	陽電子ビームによる欠陥・ナノ空隙評価
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	満汐 孝治 様
研修期間	令和3年8月18日～8月20日
研修内容	1 日目：オンラインでの講義 ・陽電子・ポジトロニウムの性質や発生方法、陽電子寿命測定 of の原理について ・陽電子寿命測定装置の種類と仕組みについて ・実際にどのように使われているのか 2 日目：装置の見学と、陽電子ビームの調整や持ち込んだ試料の測定 3 日目：解析法についての講義と実際に 2 日目に得られたデータの解析
研修の成果等	陽電子寿命測定法がどのような原理や仕組みで行われているのか理解でき、測定結果をどのように生かすことができるのか学ぶことができた。 実際に行った試料の測定では水熱法を用いて合成したチタン酸ストロンチウムと、同じ条件で合成した後に焼成したものを持ち込んだ。その後得られたデータから専用のソフトを用いて解析を行った結果、焼成後の試料において 3 つの陽電子寿命成分があることが分かった。焼成の有無での比較を行うと、焼成後の試料において空孔型欠陥に起因する第二成分の寿命が減少していることが分かり、さらに空隙に捕捉されたオルトポジトロニウム由来の第三成分が確認された。焼成前の試料ではオルトポジトロニウムがほとんど生成していないことから、焼成によってオルトポジトロニウムを生成する空間が生じたと考えられる。焼成で減った寿命成分については、論文のデータとの比較からストロンチウム単空孔に捕捉された陽電子の消滅成分に帰属すると考えられる。 今回の研修プログラムでは水熱法で合成し、焼成したものとしていない試料で陽電子寿命測定を行い比較したが、今後試料の焼成温度や時間、合成方法を変えて陽電子寿命測定を行うことで、粒子内部の欠陥の変化を観察していきたい。 図.実際に得られた陽電子寿命スペクトル No.98:焼成有り No.99:焼成無し

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	神奈川工科大学大学院 工学研究科 応用化学・バイオサイエンス専攻 博士前期課程1年
研修テーマ	走査型プローブ顕微鏡（SPM）の原理と実環境ナノ物性計測
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	井藤 浩志様
研修期間	7/27-7/30、8/2
研修内容	7/27（火）【担当者：井藤様】 原子間力顕微鏡（AFM）の基本原理についての講義、光学顕微鏡を用いたカンチレバー先端部分観察、AFMを用いた大気中での半導体チップ表面観察 7/28（水）—7/30（金）【担当者：七里様】 高速AFMを用いた溶液中でのプラスミドDNA観察、その太さと塩基数測定、AFMを用いた大気中でのプラスミドDNA切断、その切断力の解析と切断前後のサンプル観察 8/2（月）【担当者：井藤様、七里様】 研修のまとめと、観察データの解釈
研修の成果等	本研修では、走査型プローブ顕微鏡の基本原理についての講習を受講するとともに、原子間力顕微鏡（AFMatomic force microscope）を用いてナノ構造材料の基礎的な微細構造解析手法の一連の流れを実践的に理解した。以下に本研修で得られた主な成果を示す。 <u>1.カンチレバーの観察</u> AFMを用いた半導体観察で使用したカンチレバーである Cont DLC と高速AFMを用いた環状プラスミド観察で使用した BL-AC10FSの先端部分観察を、光学顕微鏡を用いて行った（図1）。前者は観察結果から、カンチレバーの長さ・幅も求めた。測定の結果、長さ $440\mu\text{m}$・幅 $50.0\mu\text{m}$ となり、実際値である $450\mu\text{m}$・$50.0\mu\text{m}$ とほぼ値が一致した。  図1 カンチレバーの観察結果（左：Cont DLC、右：BL-AC10FS） <u>2.AFMによる半導体チップ表面の観察</u> AFMを用いて、大気中での半導体チップ観察を行った。チップの表面形状像をダイナミックモードにて得て、表面の凹凸を観察した（図2）。またコンタク

トモードで得たフォースカーブの傾きから、カンチレバーの光テコの光学感度係数を求め、 14.0 mV/nm となった。加えてカンチレバーのバネ定数を計算し、 0.185 N/m となった。この実際値であるバネ定数 0.200 N/m と近い値を求めることができた。

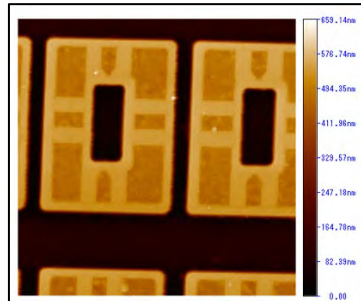


図 2 半導体チップ表面の観察結果

3.AFM を用いた環状プラスミド DNA の解析と観察

環状プラスミド DNA である pUC19 の観察と解析を、高速 AFM を用いた溶液中と、AFM を用いた大気中の 2 つの手法で行った。

3-1.高速 AFM を用いた溶液中での環状プラスミド DNA の観察と解析

高速 AFM を用いて溶液中にて、環状プラスミド DNA である pUC19 の観察と解析をダイナミックモードにて行った。観察した結果、環状のものや中には切断されて直鎖状になった pUC19 の観察結果を得られた (図 3)。観察途中で pUC19 が切断されていく様子も観察でき、カンチレバーの力が強いと DNA が切断されてしまうことが分かった。観察して得た表面形状像からプラスミド DNA の太さと塩基数を求めた。太さを測定した結果、約 1.9 nm となり (図 4)、一般的なプラスミド DNA の太さである約 2.0 nm とほぼ数値が一致し、おおよそ正しく測定できたと判断した。太さの計測は表面形像上は色の明るさの度合いで観察試料の凹凸を示しているため、その明るさを測定することで求めた。塩基数は、プラスミド DNA の周長から求めた (図 5)。周長を測定した結果、約 949 nm であった。DNA の 1 塩基対の結合の長さは 0.34 nm であるため、計算した結果、塩基数は 2793 bp となった。観察した pUC19 の塩基数は 2686 bp であるため、おおよそ正しく測定できたと判断した。

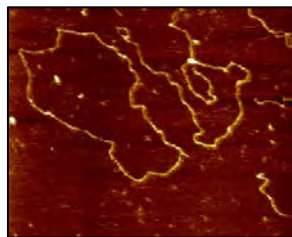


図 3 溶液中での環状 pUC19 の観察結果

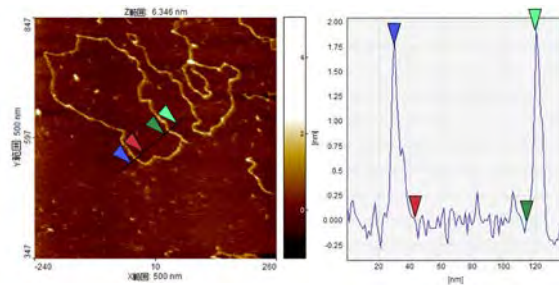


図 4 pUC19 の太さ測定結果

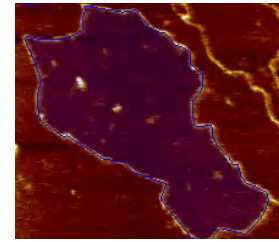


図 5 p UC19 の塩基数測定

3-2.AFM を用いた大気中での環状プラスミド DNA の切断解析と観察

AFM を用いた大気中での環状プラスミド DNA である pUC19 の切断解析と観察をコンタクトモードにて行った。pUC19 をマイカ基盤上に固定化し大気中で観察した場合のホスホジエステル結合の切断に必要な力の測定と、切断操作前後の観察を行った (図 6,7)。切断に必要な力はカンチレバーの横方向に振れた力により測定した。その結果、切断時に装置が検知した力は 4.3 mV であった。これを実際の力に変換する変換係数は時間が足りなかったため、求めることができていない。切断操作前後で行った pUC19 の観察結果から、プラスミド DNA を指定した位置で切断し、移動させることができたことを確認した。

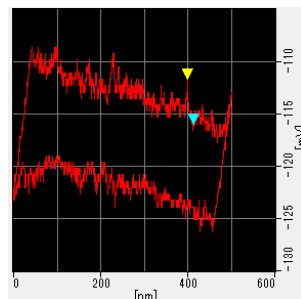


図 6 pUC19 切断の際に検知した力

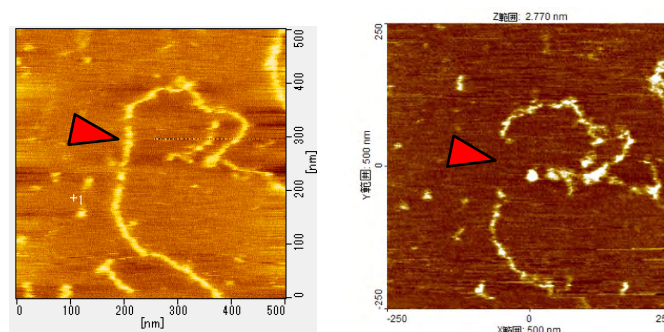
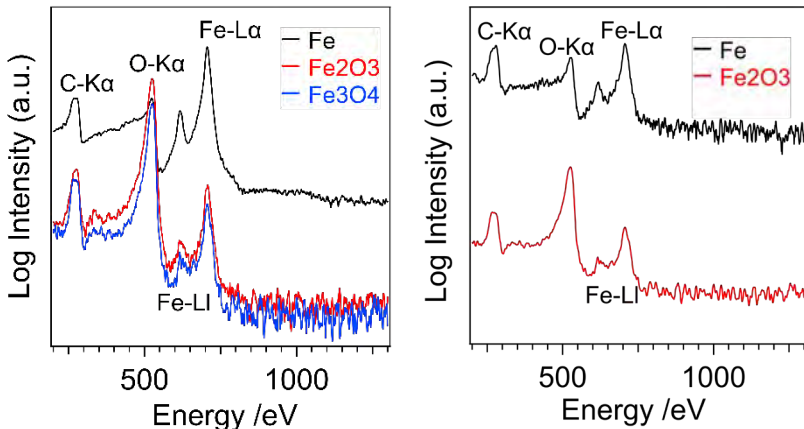


図 7 切断前後の pUC19 (左：切断前、右：切断後)

最後になりましたが、このような貴重な機会を与えて下さいました、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の関係者の皆様、5 日間丁寧にご指導して下さった産業技術総合研究所の皆様に厚く御礼申し上げます。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	早稲田大学先進理工学研究科 一貫制博士課程2年
研修テーマ	超伝導検出器による軟X線分光測定の基本講習
研修先	産業総合技術研究所 微細構造解析プラットフォーム
受入担当者	藤井 剛
研修期間	2021年8月30日～2021年9月2日
研修内容	超伝導検出器による軟X線分光測定の基本講義の後、実際に装置を使用した測定、データ解析分析を行った。1日目、2日目はオンラインによる講義を実施し、超伝導検出器の仕組みや開発された背景などについて学んだ。3日目に、茨城県つくば市の産総研に訪問し、超伝導検出器付き走査型電子顕微鏡を用いた試料観察とEDS分析を行った。4日目に、3日目に得たEDSスペクトルの解析を行った。
研修の成果等	1日目、2日目のオンライン研修にて、超伝導検出器の仕組みについて学んだ。従来のSiドリフト検出器では、エネルギー値が低い軟X線領域におけるエネルギー分解能が低いという問題点があり、結晶分光器により検出効率の低下も問題であった。産総研にて、開発された超伝導検出器では、検出効率とエネルギー分解能の両立が可能であり、軽元素検出において非常に有用であることを学んだ。 3日目、4日目の試料観察、EDSスペクトル測定、解析においては、試料として、Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄の3種類の試料を加速電圧10 kVと5 kVでそれぞれ観察した。その結果、以下に示すスペクトルが得られた。特に、FeとOとCがそれぞれ別のピークとして分離されていることが特徴的である。  Fig.1 異なる加速電圧で得られた EDS スペクトル(左:10 kV, 右 5 kV)

特に、加速電圧 5 kV における 700 eV 付近のピークにおいて、酸化数の違いにより、FeL α 線だけでなく、FeL β 線がピークとして違いが生じることが確認できた。

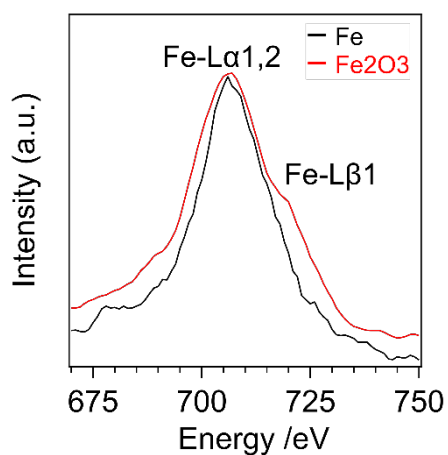


Fig.2 加速電圧 5 kV で得られた EDS スペクトル(Fe)

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東邦大学大学院理学研究科化学専攻修士1年
研修テーマ	レーザー時間分解分光
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	細貝 拓也, 松崎 弘幸, 北濱 康孝
研修期間	2021年8月3日(火)–6日(金)
研修内容	1日目：時間分解分光測定についての座学, ナノ秒過渡吸収分光法による測定 (13:00 – 17:15) 2日目：時間相関単一光子計数法による測定 (9:00 – 17:15) 3日目：フェムト秒レーザーポンプ・プローブ分光法、ストリークカメラによる測定 (9:00 – 17:15) 4日目：データの解析 (9:00 – 12:00) 研修は全日実地にて行われた。 測定サンプルは, 産総研の方で用意していただいた 4CzBN を用いた。



研修の成果等

まずナノ秒過渡吸収分光法、フェムト秒レーザーポンプ・プローブ分光法の測定結果を下に示す。

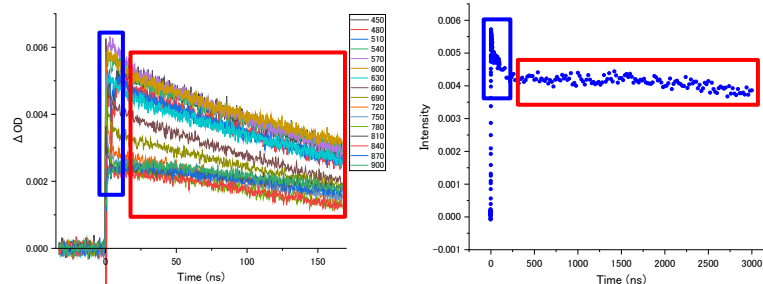


図 1. (左) ナノ秒過渡吸収分光法, (右) フェムト秒レーザーポンプ・プローブ分光法による PL の減衰曲線.

これらの結果から, 4CzBN の光励起による瞬時蛍光 (青枠線) とそれに続く熱活性化遅延蛍光 (TADF, 赤枠線) の観測が示唆された。

次に, 4CzBN の発光特性を調べるため, 時間相関単一光子計数法 (TCSPC) とストリークカメラによる測定を行った。その結果を下に示す。

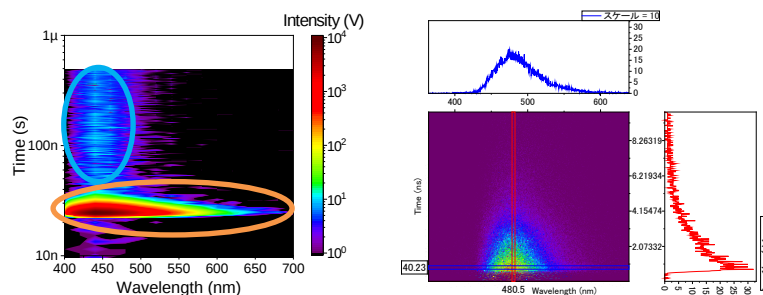


図 2. (左) TCSPC, (右) ストリークカメラによる 3 次元プロット.

TCSPC の結果より, 4CzBN は光励起による瞬時蛍光 (橙枠線) とそれに続く TADF (水色枠線) を発していること, また瞬時蛍光と TADF の波長は同一であることが分かった。更にカーブフィッティングにより発光寿命 ($\lambda = 440$ nm) を計算したところ 1.7 ns となり, これは既報の値 (1.4–1.6 ns) に近い結果となった。TCSPC の結果を 2 次元対数プロットで表現したところ, 直線的な相関が 2 種類見られ, このことから 4CzBN の発光種は 2 種であり, それは瞬時蛍光と TADF であることの裏付けとなった。

またストリークカメラのデータからもカーブフィッティングにより発光寿命 ($\lambda = 480.5$ nm) を計算したところ, 2.03 ns となりこちらも既報の値に近い結果となった。

本研修において多大なるご指導をいただきました産業技術総合研究所の細貝 拓也様, 松崎 弘幸様, 北濱 康孝様に厚く御礼申し上げます。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京理科大学・学部4年
研修テーマ	レーザー時間分解分光
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	細貝拓也、松崎弘幸、北濱康孝
研修期間	2021.8/3~8/6
研修内容	8月3日 時間分解分光法についてのイントロ・施設見学、 ナノ秒発光寿命測定の説明、実習 8月4日 ナノ秒過渡吸収測定の説明、実習 8月5日 ピコ過渡吸収測定およびピコ秒発光寿命測定の説明、実習、 8月6日 データ解析、全体のまとめ
研修の成果等	光触媒材料(SrTiO_3)のナノ秒過渡吸収解析より、波長が長くなるほど、可視光領域では短寿命成分から高寿命成分までの光の吸収量が増加した。これより浅いトラップ準位に入っている電子が多いということが考えられる。このことは、SrTiO_3がn型半導体であることから正しいと考えられる。 今回の実験では、波長が長くなるほどノイズが大きくなるため、長波長側で得られたデータの解析を行わなかった。今後、長波長側のS/N比を改善し長波長側での議論を行いたい。 可視光応答に注目し、 プローブ光の 可視光領域の結果を抜粋

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	愛知学院大学大学院薬学研究科医療薬学専攻1年
研修テーマ	固体 NMR 計測・解析技術
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	服部 峰之 先生、林 繁信 先生
研修期間	2021年9月2日~3日、6日
研修内容	講義と測定実習を行った。講義では、NMR の原理や NMR 分光器の仕組みなど基本的な情報からカップリング、化学シフトなど理論を解説して頂いた。その後、固体 NMR について溶液 NMR と対比しながら得られるスペクトルや用いられる測定技術についての理論などを学んだ。また、固体 NMR スペクトルに見られる相互作用について解説して頂いた。測定実習では、水、グリシン、アダマンタンを使用して、講義で学んだ様々な測定方法を用いて固体 NMR 測定を行った。測定結果から、高分解能なスペクトルを得るための測定方法の違いについて学んだ。
研修の成果等	講義により、溶液 NMR と固体 NMR の違いや固体 NMR 測定に用いられる測定技術など理論について学ぶことが出来た。また、双極子-双極子相互作用など固体 NMR の測定を行う上で注意すべき相互作用について勉強することが出来た。特に固体は分子運動が液体と比較して制限されていることから、双極子-双極子相互作用や化学シフト異方性により幅広いスペクトルになりやすい。そのため、固体 NMR では様々な測定技術を用いて高分解能なスペクトルを得る必要がある。測定実習では、講義で学んだ測定技術の交差分極法(CP 法)、マジック角回転法(MAS 法)、双極子デカップリング法(DD 法)を用いて測定した(図1)。また、物質の性質などに合わせて測定技術を組み合わせることで、高分解能な固体 NMR スペクトルを得ることが可能になることを再確認した。 図1 アダマンタンの固体 NMR ^{13}C MAS NMR の比較 (MAS 8kHz) (a) CP-MAS NMR (b) DD-MAS NMR 図1より、アダマンタンにおいては、高分解能なスペクトルを得るためには DD-MAS 測定の方が適していることが分かった。

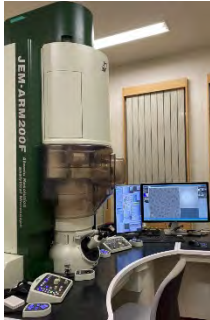
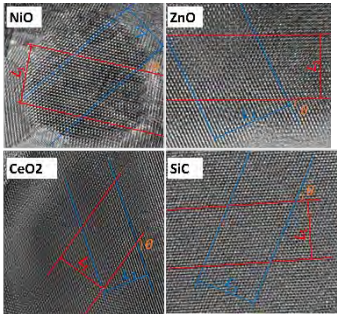
令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	茨城大学大学院 博士前期課程 1 年
研修テーマ	顕微鏡の基礎から応用
研修先	名古屋大学 微構造解析プラットフォーム
受入担当者	山本 剛久
研修期間	8 月 31 日
研修内容	新型コロナウイルスによる緊急事態宣言のため、WEB 講義のみとなった。 WEB 講義では、3 人の教授方による TEM,STEM についての授業および技師の方による実際に使用する際の注意事項であった。 1.電子顕微鏡概論-山本剛久 教授 2.S/TEM 結像理論-斎藤晃 教授 3.施設 S/TEM による化学分析事例-武藤俊介 教授 4.装置故障事例の紹介-樋口公孝 技師  走査透過電子顕微鏡 JEM-2100Plus
研修の成果等	講義では実物の写真などを提示しながら行われたため理解しやすく、普段使用しているつまみやボタンについてより詳しく知ることができた。 知識の再確認により深い理解に繋がっただけではなく、STEM に関することも講義頂いたため新しい知見も広がった。   顕微鏡の操作パネル 長時間の講義であったが、テキストも配布されており授業もわかりやすく、高いモチベーションで受講することができた。 やはり実技の実習を行えなかったことは大変残念であるが、講義で学んだことを生かし TEM の操作技術向上に努めたい。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	信州大学・修士2年
研修テーマ	CSCNTを用いたリチウムイオン二次電池の特性評価
研修先	京都大学
受入担当者	倉田博基
研修期間	8/3~8/6
研修内容	・スケジュール説明、持参試料の説明と施設見学、分析電顕全般の講義 - 電子顕微鏡の歴史、概要を教えてください、過去の電子顕微鏡や現在のARM200Fを見学しました ・STEMの講義、ARMを使ってSTEMの結像法及びEDS分析の実習 ・EELSの講義、ARMを使ってEELSの実習 STEM-EELSの概要について教えてください、実際に使用しているところを見学させていただきました ・ARM200Fで持参試料の実験 自分が研究に用いている試料を撮らせていただきました
研修の成果等	今回の研修ではSTEM-EELSの全容を知ることができました。まず電子顕微鏡の進展について、これまで高電圧にすることで分解能を高くしようとしていましたが、近年球面収差補正を行うことでより分解能をあげることができたことを知りました。今後新しい操作で更なる分解能の向上に取り組んでいることも知り、期待が高まりました。 STEM-EELSの講義と見学について、自分は初心者のため実際の触れることはできませんでしたが、STEMではチタン酸ストロンチウムを、EELSでは銀ナノロッドを観ることができました。測定中の前処理や操作方法を学ぶことができたので今後使用する機会があったらこの経験を活かしたいと思います。 EELSはかなり難しい内容で、まだ整理しきれていない部分が多いです。EELSによる定量分析等、今回の研修では行うことができなかったのも、今後の課題として持ち帰り、勉強していきます。 自分が持ってきた持参試料であるCSCNTをARM200 Fで観察させていただきました。CSCNTはカップ状のグラフェンと積層した構造となっており、新しいナノチューブ材料として注目を集めている材料です。自分の期待としてはカップ状に積層しているのか、六員環構造が観られるのかなど期待していました。しかし、今回は電子線の強度が強すぎてコンタミネーションが現れる像となってしまう、六員環構造を観ることはできませんでした。複雑な構造は観察することが難しいと伺ったので、今後は、CSCNTに異種元素をドーピングし、どの辺りにドーピングされているのかを観ると面白いかもしれないと感じました。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	同志社大学大学院 理工学研究科 機械工学専攻 博士課程3年
研修テーマ	透過電子顕微鏡法による材料微細構造解析
研修先	大阪大学 微細構造解析プラットフォーム
受入担当者	山崎 順
研修期間	令和3年8月18日～8月20日
研修内容	1日目：TEM法の基礎（散乱・回折の物理）の講義と実習 2日目：高分解能TEM/STEMの基礎の講義と実習 3日目：解析ソフトを用いた分析
研修の成果等	1. TEM法の基礎に関する講義と実習 TEM装置の構造，電子線の散乱・回折の理論を学んだ．実際にTEMの装置を用いて，照射系レンズ，結像レンズおよび投影系レンズの役割や，像から得られる情報の読み取り方を学んだ． 2. 高分解能TEMによる実習と解析 高分解能TEM（JEM-ARM200F，Fig. 1）によって4種類の供試材（SiC，ZnO，CeO₂，NiO，Fig. 2）を観察した．得られた像を用いて，面間隔と交差角を計測し，試料の同定を行った．試料の同定は，事前に各材料の結晶構造から結晶面を書き出し，格子定数から面間隔を算出し，組み合わせる結晶面の面間隔の比および交差角を求め，この理論値と実験値との比較により行った．実験より計測した面間隔と交差角には理論値とのずれがあり，試料の同定するためには，格子定数の大きさなどの結晶系の特性や，積層欠陥などの結晶組織の特徴から判断する必要があることを学んだ．  Fig. 1. JEM-ARM200F  Fig. 2. HRTEM 像

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	名城大学 理工学部 材料機能工学科 3年
研修テーマ	固体表面の軟X線光電子分光分析の実習
研修先	日本原子力開発機構 微細構造解析プラットフォーム
受入担当者	吉越章隆先生、坂本徹哉先生
研修期間	2021年7月12日～7月15日
研修内容	大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU を用いて X 線光電子分光(XPS)を行った。始めに、試料の $\text{SiO}_2(001)$ の固体表面の化学状態分析を行ったのち、一度、表面の SiO_2 を除去することにより、Si の清浄表面を作り出し表面状態分析を行った。Si の清浄表面に酸素がどのように Si に吸着して酸化物を形成していくのかの観測を行った。また、これらの試料に対して光電子検出角が変化したときの結果の違いについても比較を行った。
研修の成果等	初めに、図1に入射角が 0° と 70° (試料法線方向から測った角度)のときの単結晶 Si 基板上に熱酸化膜(SiO_2)の光電子スペクトルを示す。X線の光源として放射光を使い約 700eV に設定した。試料の設定温度は室温である。 図1 入射角 0° での SiO_2 の光電子スペクトル 図2 入射角が 70° での SiO_2 の光電子スペクトル 両図ともに主な信号として Si2p、Si2s、O1s に帰属されるピークが観測された。このことから、この試料はシリコン、酸素の2つの元素からなる資料であることが分かった。炭素などの不純物を含まないことが分かった。次に、スペ

クトルを見比べると、 70° の場合、 100eV 付近の Si の $2p$ のピークが小さくなり、 530eV 付近のピークである $\text{O}1s$ が強く現れていることが分かる。これは光電子が試料から脱出する際に図 3 のように 0° の時には SiO_2 の影響が大きく、 70° の時には SiO_2 の影響が強く現れるため、スペクトルに違いが生じた。

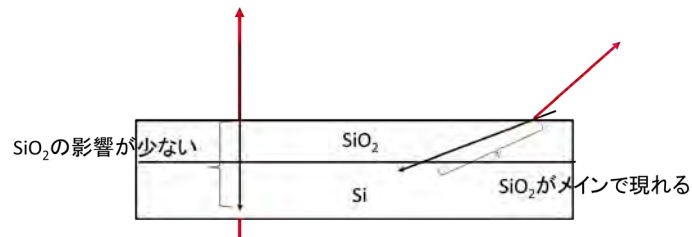


図5 入射角が変化したときの光の脱出深さ

図 3 放射光の入射角変化による試料の脱出深さの違い

次に、Si の表面の酸素を真空中の加熱により除去したのちのスペクトルを図 4、そして、この表面を酸素ガスによって再度酸化処理をしたものを図 5 に示す。2 つの成分からなるスペクトルを観察でき、これはスピン軌道相互作用を反映した Si に帰属される。一方、再度酸化処理をしたものは、酸化によってこのピークの高結合エネルギー側(104eV 付近)に新たなピークをもたらした。このピークが観察された原因は、酸化によって酸化物(SiO_2)が表面に生成し、酸化物の Si 原子の価数が反映したものであり、ケミカルシフトとして知られるものである。

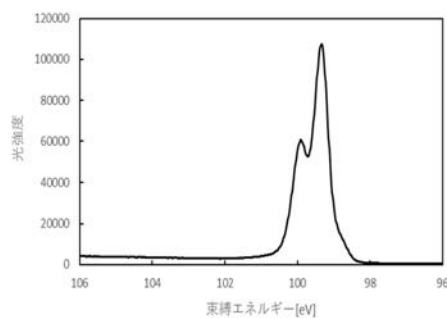


図 4 3 時間酸素除去後の $\text{Si}2p$ のスペクトル図

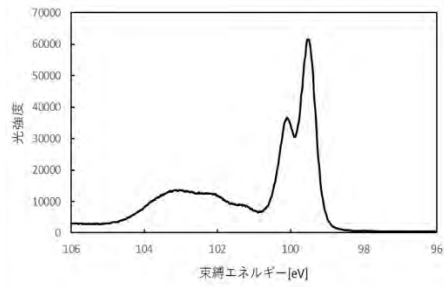


図 5 再度酸化処理後の Si2p のスペクトル図

以上の実験を通じて、X線光電子分光測定実験を通して、元素分析、表面敏感測定、科学状態分析の基礎を学ぶとともに、表面清浄化に必要な処理技術、真空技術といった関連する研究技術を習得することが出来た。

最後に、今回のこのような社会的状況の中で本研修への参加を許可して頂いた吉越先生、坂本先生、津田先生および日本原子力開発機構 微細構造解析プラットフォームの職員の皆様にお礼申し上げます。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	工学院大学 工学研究科 電気・電子工学専攻 修士1年
研修テーマ	分子線エピタキシー法による窒化物半導体の結晶成長と特性評価
研修先	量子科学技術研究開発機構
受入担当者	佐々木 拓生
研修期間	令和3年8月2日～令和3年8月6日
研修内容	本研修の目的は次世代の研究者・技術者の育成支援強化のひとつとして、ナノテクノロジープラットフォームの先進的な施設を利用した「学生研修プログラム」によるものである。このプログラムでは、ナノテクノロジーに関連する研究・開発への興味を深めるとともに、最先端装置に関する技術を体験することである。 研修では放射光施設 Spring-8 において、半導体の結晶成長方法の一つである高周波プラズマ支援分子線エピタキシー(RF-MBE)法を用いて、窒化物半導体の薄膜を製作することで、結晶成長技術を習得した。 グラフェンは成長薄膜との間に化学結合をもたないため、結晶性の良い薄膜が成長できればそれを剥離することで透明性や柔軟性の機能を有した自立基板薄膜を製作できると期待される。本実習では Ni 上グラフェンでの高品質な InGaN 成長をめざして MBE による InGaN 結晶成長への AlN バッファ層の温度変化の効果を調べた。
研修の成果等	MBE 成長には、放射光施設 Spring-8 のビームライン 11XU に設置された成長中その場 X 線回折(XRD)測定が可能な MBE-XRD 装置を利用した。本実習では大型放射光施設 Spring-8 は夏季休業停止期間中であるため、放射光 X 線を用いた実習は行わなかった。 実験では多層グラフェン/Ni 基板上への GaInN/GaN/AlN バッファ層の成長を行った。AlN の成長温度(熱電対温度)を 880℃及び 1100℃とした 2 サンプルを製作した。下図に成長シーケンスを示す。成長中のその場観察として反射高速電子線回折(RHEED)による観察を行った。また、成長後に走査電子顕微鏡(SEM)を用いて試料を評価した 図 1: 成長シーケンス. 図 2: サンプル構造.

以下に AlN 緩衝層成長後、GaN 緩衝層成長後、GaInN 成長中の時間ごとの RHEED 像を示す。また、2 サンプルの成長後の表面 SEM 像を示す。

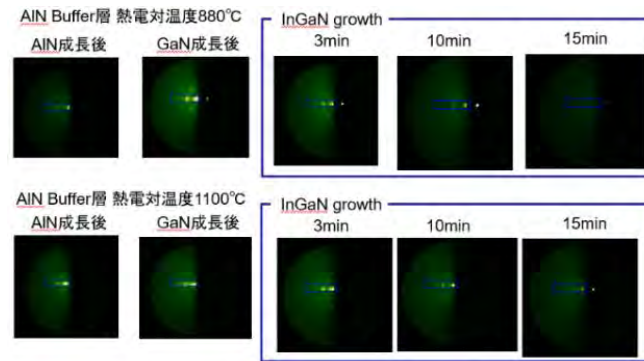


図 3: AlN, GaN 緩衝層成長後、GaInN 成長中の時間ごとの RHEED 像。

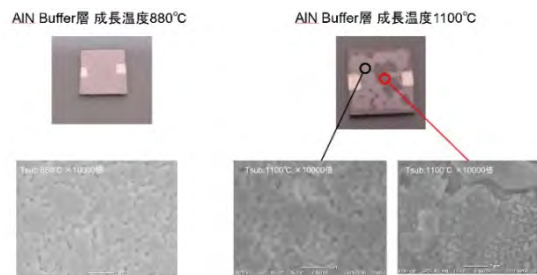


図 4: 成長した 2 サンプルの GaInN 表面 SEM 像。

RHEED では、両サンプルともに多結晶であることが示唆された。AlN 成長温度 1100°Cにおいて AlN 成長温度 880°Cと比較するとストリークを示した。また、表面 SEM では AlN 成長温度 1100°Cにおいて表面の不均一性が確認できた。グラファイトとの直接の結合がないため、単結晶にならなかったと考えられる。表面 SEM 像では、両サンプルとも三次元成長し、島がつながり膜になったと考える。

本実験では、初の Ni 上グラフェンにおける InGaN 成長であることからバッファ層である AlN の成長温度を低い温度、高い温度で製作した。今後の方針としては、変化可能なパラメータが多いため今回の実験を踏まえた AlN バッファ層単膜の成長からの条件出しが必要であると考えた。

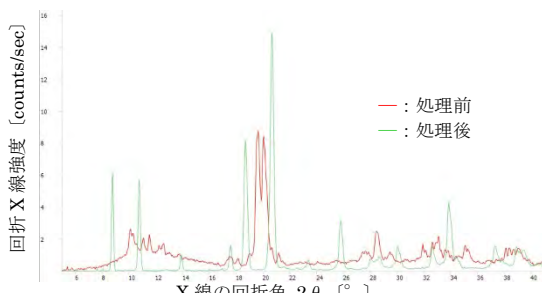
今回、学生研修プログラムで参加したからこそできた経験が多くとても貴重な経験となった。学内だけでなく学外との交流により研究に対してより広い視野を持てるようになった。様々な質問にも丁寧に答えてくださり、研究のモチベーションを上げることができた。この経験を活かして更に自身の研究を進めていきたい。

研究に際して、基礎から丁寧に指導いただき、親身に相談に乗ってくださった受入担当者の皆様に厚くお礼申し上げます。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東工大物質理工学院 博士後期課程 3年
研修テーマ	高温高圧法による新規物質合成
研修先	量子科学技術研究開発機構 微細構造解析プラットフォーム
受入担当者	齋藤 寛之 グループリーダー
研修期間	令和3年8月16日～8月20日
研修内容	本実習では、「バルク水素吸蔵合金の水素化とその評価」及び、「水素化物エピタキシャル薄膜試料の高圧水素処理」の2つの課題を実施した。 最初に $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 合金を出発物質とし、キュービックアンビル装置を用いて高圧水素化処理を行った。作製した試料は微小部 X 線回折装置(XRD)により結晶構造を、重量変化-示差熱-質量分析(TG-DTA-MS)により水素脱離温度と水素脱離による温度・質量変化を評価した。 次に、大気圧下で合成できない水素化物である VH_2, fcc-YH_3, YbH_3 の合成を目的とし、基板上に作製した $\text{VH}_{0.5}$, YH_2, $\text{YbH}_{2.5}$ 薄膜を出発物質として、キュービックアンビル装置を用いた高圧水素処理を行った。作製した試料は光学顕微鏡により形態を観察した。より詳細な評価は東工大に持ち帰ってから実施する。
研修の成果等	(1) バルク水素吸蔵合金の水素化とその評価 処理前後の XRD 測定結果を比較したところ、処理前後の回折パターンが大きく変化し、高圧水素処理により結晶構造が変化することを観測した。処理後の試料を TG-DTA-MS で測定したところ、178°C 付近において吸熱反応・質量減少・水素の放出が同時に生じた。これは、高温で不安定な水素化物の分解(水素放出)を示す結果であると考えられる。水素吸蔵合金の水素放出反応は一般的に吸熱反応であることが知られているため、確からしいと考えられる。 (2) 水素化物エピタキシャル薄膜試料の高圧水素処理 大気安定な VH_x に関して、光学顕微鏡を用い、処理前後の色や形態を調べた。出発物質はどの基板上に作製した薄膜も類似した金属光沢を有していたが、処理後は基板に応じて異なった結果が得られた。$\text{Al}_2\text{O}_3(001)$基板とガラス基板上に作製した試料は金属光沢を持つ薄膜が得られ、$\text{YSZ}(111)$基板上に作製した試料は透明な薄膜が得られた。高圧水素処理により合成が期待される VH_2 は金属であるため、$\text{Al}_2\text{O}_3(001)$基板とガラス基板上に得られた金属光沢を有した薄膜が期待される結果である。$\text{YSZ}(111)$基板上の薄膜が透明化した理由は、YSZ が酸化物イオン伝導体であるため、250°C という低温処理でも酸化物イオンが伝導し、VO_x 薄膜となった可能性が考えられる。残りの薄膜を含め、東工大で薄膜 X 線回折測定を行うことで得られた相の同定や生じた現象の考察を進める。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	名古屋大学農学部応用生命科学科・学部3年
研修テーマ	高温高压法による新規物質合成
研修先	量子科学技術研究開発機構
受入担当者	齋藤 寛之
研修期間	2021年8月16日～20日
研修内容	始めに、高压処理によって水素化することが知られている $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ を高温高压水素化処理することで、高温高压合成法の基礎を学んだ。その後、持ち込み試料6種（味の素、コーヒー、みかんの枝・葉、ブルーンの枝・葉、てんさい糖、片栗粉）とチョコレートの、計7種に対して、高压処理や水素化を行った。処理はキュービックアンビル装置で行った。処理前後の試料について、微小部X線回折計の測定結果を比較することで、変化の有無を調べた。 また、水素化処理後の $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$、加圧処理後のコーヒーについては、TG-MSを用いて加熱し、それぞれ水素、水が放出される様子も確認した。
研修の成果等	本研修で実験を行ったものの中から、抜粋して結果を掲載する。 ① $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の高温高压水素化処理 水素源には NH_3BH_3 を使い、9 GPa, 750 °Cで2時間処理した。処理前後の微小部X線回折計での測定結果を、図に示す。処理前後の微小部XRDを比較し、ピークの位置が異なっていることがわかった。高温高压水素化により $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の結晶構造が変化したことを確認できた。  図 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ の水素化前後のXRD ② 味の素（グルタミン酸ナトリウム 97.5%）の加圧処理 4 GPa, 室温, 31 分の条件と、9 GPa, 室温, 一晚の条件で加圧した。いずれも、処理前後のXRDのピークの位置は変化しなかった。つまり、9 GPaまでの加圧処理では、結晶構造は変わらなかった。これは、すでに加圧前の結晶が、かなり高密度であるためと考えた。 ③ 味の素の水素化処理 4 GPa, 250 °C, 30 分の条件で、水素源に NH_3BH_3 を用いて水素化した。処理後の試料は吸湿していた。グルタミン酸ナトリウムの Na^+ と H^+ とでイオン交換が起こり、潮解性を持つ NaH が生じた（残部はグルタミン酸となった）と考えた。これは、非常に高密度な結晶構造を持ち、高温高压下でさえ、水素が入り込む隙間がなかったため、イオン交換が起こったと考えた。 ④ インスタントコーヒー（ネスレ日本(株)製 レギュラーソリュブルコーヒー）の加圧処理 4 GPa, 室温, 41 分の条件で処理した。XRDのブロードなピークの位置が全体的に右に移動した。つまり、加圧前後ともアモルファスであったが、加圧後は、より高密度となった。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京都立大学 修士2年
研修テーマ	透過電子顕微鏡による微細構造解析法
研修先	九州大学
受入担当者	松村 晶
研修期間	8月23日～8月25日
研修内容	初心者を対象に、透過電子顕微鏡を使いこなすために必要な装置の基礎知識と操作法、電子回折の基礎と解析法を学習した。研修は当初5日間の講義と実習と演習を行う予定だったが、新型コロナウイルスの影響で3日間のオンラインによる講義と演習に変更された。1日目は、電子顕微鏡の基礎とレンズの仕組みと原理についての講義と演習を行った。2日目は電子回折の原理と仕組みおよび、STEMとTEMの違いや共通点についての講義を行った。3日目は、超高压電子顕微鏡の操作の実演とコントラストの原理についての講義および、カメラ長とミラー指数の付け方の演習を行った。
研修の成果等	本研修の主な成果は、透過電子顕微鏡の原理や仕組みを知ることが出来たことである。研修を受講する前は、マニュアルを見ながら訳も分からずに透過電子顕微鏡を操作していたが、研修後は、自分が今何をしているのかを理解しながら操作することが出来るようになった。その結果、マニュアルの中で不要な工程を自分の判断で省くことができたり、分からないことを自分で解決出来るようになったりした。今回は、オンラインでの研修で、操作方法を習得するための実習はなかったので、操作方法自体は、これから透過電子顕微鏡を操作していく中で覚えていかなければならないが、今後は、同じ研究室のメンバーの試料を観察したり、後輩に操作方法や原理についての知識を継承したりしたいと考えている。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	実践女子大学 生活科学部 食生活科学科 健康栄養専攻								
研修テーマ	透過電子顕微鏡による微細構造解析法								
研修先	九州大学 微細構造解析プラットフォーム								
受入担当者	松村 晶 様								
研修期間	令和3年8月23日～8月25日								
研修内容	本研修はコロナ禍で緊急事態宣言によりオンラインで開催された。 電子顕微鏡の原理や操作方法について演習を交えながら学んだ。 以下に3日間の研修内容を記載する。 表1 研修スケジュール <table border="1"> <thead> <tr> <th>日付</th><th>研修内容</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>8月23日</td><td>講義：電子顕微鏡の取り扱い説明、透過電子顕微鏡の構成 演習：光学系演習問題・解説</td></tr> <tr> <td>8月24日</td><td>講義：結晶学の復習と電子回折の基礎 演習：結晶方位、ミラー指数、面間隔・解説、結晶構造因子</td></tr> <tr> <td>8月25日</td><td>講義：電子顕微鏡操作のオンライン見学 演習：電子回路図形の指数付け</td></tr> </tbody> </table>	日付	研修内容	8月23日	講義：電子顕微鏡の取り扱い説明、透過電子顕微鏡の構成 演習：光学系演習問題・解説	8月24日	講義：結晶学の復習と電子回折の基礎 演習：結晶方位、ミラー指数、面間隔・解説、結晶構造因子	8月25日	講義：電子顕微鏡操作のオンライン見学 演習：電子回路図形の指数付け
日付	研修内容								
8月23日	講義：電子顕微鏡の取り扱い説明、透過電子顕微鏡の構成 演習：光学系演習問題・解説								
8月24日	講義：結晶学の復習と電子回折の基礎 演習：結晶方位、ミラー指数、面間隔・解説、結晶構造因子								
8月25日	講義：電子顕微鏡操作のオンライン見学 演習：電子回路図形の指数付け								
研修の成果等	1.得られた成果 電子顕微鏡の原理や注意事項、観察例など演習問題を通して学ぶことができた。透過電子顕微鏡（TEM）は、薄切りにした試料に電子線を当て内部を観察でき、走査電子顕微鏡（SEM）は試料表面を電子線で走査することで表面の構造を観察できるなど、電子顕微鏡には様々な種類があり、観察対象によって使い分ける重要性を学んだ。 2. 今後の目標 高校時にイースト菌に興味を持ち、金属により大きさや数が増減することが分かり、光学顕微鏡で観察した。外見の大きさは観察できたが、金属がイースト菌に取り込まれる様子は観察できなかった。したがって、電子顕微鏡を用いてより詳しく観察したいと思い参加した。 今回の研修を通して、内部を調べる際にはTEMを用い、表面の観察にはSEMが適していると分かった。実際に電子顕微鏡を用いて反応を調べていく。また、イースト菌以外にもビール酵母などその他の微生物を用いて金属塩との反応を研究し、殺菌や増殖効果を調べる。 3. 謝辞 本研修プログラムにて研究者松村晶教授、玉岡武泰助教、山本知一助教、三島伸治様、福永裕美学術研究員、松元真弓様、九州大学関係者の皆様のご支援・協力を頂きました。深く御礼申し上げます。								

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

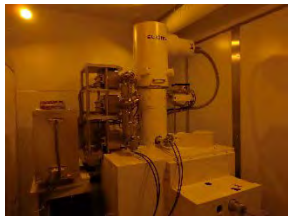
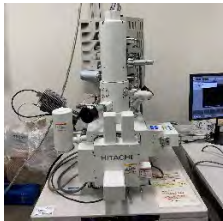
所属・学年	早稲田大学大学院創造理工学研究科総合機械工学専攻 修士課程2年
研修テーマ	原子層堆積装置等による薄膜作製と FIB・TEM による構造解析
研修先	北海道大学
受入担当者	松尾保孝, 柴山環樹, 石旭, 中村圭祐, 平井直美, 森有子
研修期間	令和3年8月23日～8月25日
研修内容	本研修では, 原子層堆積法(ALD; Atomic Layer Deposition)を用いた薄膜作製および集束イオンビーム加工(FIB; Focused Ion Beam)・走査型透過電子顕微鏡(STEM; Scanning Transmission Electron Microscope)を用いた薄膜ナノ構造評価を行った。なお, 研修には北海道大学微細加工プラットフォームおよび微細構造解析プラットフォームの装置群を利用した。また, 装置を用いた基礎的な実験と併せて研修内容に関する基礎講義やナノテクノロジープラットフォーム事業について学ぶことでナノテクノロジーおよび装置共用についての理解を深めた。
研修の成果等	1. <u>薄膜の作製および顕微観察の実施</u> 100℃と300℃の2パターン of 成膜温度で, 原子層堆積法により酸化チタン薄膜を作製した。次に, 集束イオンビーム加工を用いて厚さ数10nmの観察用サンプルを作製した。そして, 薄膜の断面を走査型透過電子顕微鏡で観察することに成功した。 2. <u>薄膜ナノ構造の評価</u> 薄膜断面の顕微鏡像から膜厚を測定したところ, 成膜温度が100℃の場合は47nmであった一方, 成膜温度が300℃の場合は40nmであった。また, 成膜温度が高い膜の方が, 酸化チタンが密に堆積している様子も観察された。以上の結果から, 成膜温度が高い方が基板表面上での化学反応が起こりやすくなり, 純度が高く緻密な膜を作製できることが明らかになった。また, 薄く均一な膜が作製できたことも確認されたことから, 原子層堆積法は薄膜製造法として優れた手法であると考えられる。 3. <u>エネルギー分散型X線分析による元素の同定</u> エネルギー分散型X線分析を用いて, 膜を構成する元素の同定を行ったところ, 成膜温度が100℃および300℃のいずれの場合にも酸素及びチタンが検出された。以上の結果から, 実験前の計画通り, 酸化チタン膜が作成できていることが確認された。 4. <u>ナノテクノロジープラットフォーム事業についての理解</u> 実験と講義により, ナノテクノロジープラットフォーム事業および装置共用についての理解を深めることができた。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	徳島大学大学院光システムコース原口研究室 修士課程2年
研修テーマ	原子層堆積装置等による薄膜作製と FIB・TEM による構造解析
研修先	北海道大学 微細構造解析/微細加工プラットフォーム
受入担当者	松尾保孝、柴山環樹、石旭、中村圭祐、平井直美、森有子
研修期間	8/31, 9/1
研修内容	本研修はすべてオンラインで行った。最初に微細加工の歴史や現状、そして実習で用いる薄膜形成方法 (ALD) や集束イオンビーム (FIB)、透過電子顕微鏡 (TEM) の講義を行った。実験もオンラインで行い、作業風景や実験結果を中継しながら研修を行った。実験内容は Si 基板上に ALD 法で TiO₂ 膜を2種類の条件 (成膜時の温度が 100 度と 300 度、サイクル数は共に 800) で成膜し、FIB 法で TEM 観察基板用の加工を行った。その後、TEM・STEM による2種類の TiO₂ 膜の観察・評価・考察を行った。
研修の成果等	講義では各種薄膜形成法の特徴を理解できた。その中でも ALD 装置の機構や原理を勉強することで、ALD 法の優位性を理解できた。また TEM と STEM の機構やその違いを勉強し理解することができた。 図1に TEM・STEM 観察結果を示す。図1の BF 像から TiO₂ 膜は 300 度では凹凸が確認でき、100 度と 300 度で成膜したときのそれぞれ膜厚は 50.51 nm と 40.98 nm となった。また、300 度では規則的な構造があり結晶性が確認できる。以上の結果より、300 度の方が 100 度の TiO₂ 膜と比較して、膜密度が高いことがわかる。図1の EDX 解析結果から、100 度で成膜したときのみ Cl にピークが確認できる。これは低温成膜では発生した副産物の拡散や着脱が不十分となり、結晶性や膜質に影響があったと考えている。 最後に、微細加工の専門家の話を聞き、様々な知見を得た貴重な体験ができた。今後の自分の研究に活かしていきたいと思う。

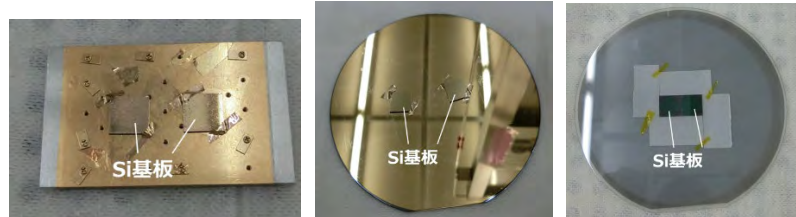
図1 TEM・STEM 観察結果 (上) BF 像 (下) EDX 解析結果

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	徳島大学大学院 創成科学研究科 理工学専攻 電気電子システムコース 修士課程1年										
研修テーマ	電子ビームリソグラフィを用いた金属/半導体微細構造の作製										
研修先	北海道大学 創成研究機構 創成科学研究棟										
受入担当者	松尾 保孝 (教授)、小田島 聡 (特任准教授)										
研修期間	令和3年8月13日, 8月18日～8月20日										
研修内容	表1 研修スケジュール <table border="1"> <thead> <tr> <th>日付</th><th>研修内容</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>8月13日</td><td>リモートによる描画パターンの作製(事前学習)</td></tr> <tr> <td>8月18日</td><td>ナノスケールの作製パターンの描画 試料: Si基板 使用装置: ELIONIX ELS-F130HM</td></tr> <tr> <td>8月19日</td><td>金属/半導体微細構造の作製 (Au/Ti電子線蒸着、Au/Crスパッタリング、ドライエッチング) 使用装置: 蒸着装置 SANVAC ED-1500R スパッタ装置 ULVAC MPS 4000C1/HC1 エッチング装置 SAMCO RIE-101iHS</td></tr> <tr> <td>8月20日</td><td>作製した微細構造の観察・評価 使用装置: レーザー顕微鏡 キーエンス VK-9700/9710 電子顕微鏡 日立ハイテクテクノローズ SU8230</td></tr> </tbody> </table>  ELIONIX ELS-F130HM  SANVAC ED-1500R  ULVAC MPS 4000C1/HC1  SAMCO RIE-101iHS  VK-9700/9710  SU8230 図1 使用装置	日付	研修内容	8月13日	リモートによる描画パターンの作製(事前学習)	8月18日	ナノスケールの作製パターンの描画 試料: Si基板 使用装置: ELIONIX ELS-F130HM	8月19日	金属/半導体微細構造の作製 (Au/Ti電子線蒸着、Au/Crスパッタリング、ドライエッチング) 使用装置: 蒸着装置 SANVAC ED-1500R スパッタ装置 ULVAC MPS 4000C1/HC1 エッチング装置 SAMCO RIE-101iHS	8月20日	作製した微細構造の観察・評価 使用装置: レーザー顕微鏡 キーエンス VK-9700/9710 電子顕微鏡 日立ハイテクテクノローズ SU8230
日付	研修内容										
8月13日	リモートによる描画パターンの作製(事前学習)										
8月18日	ナノスケールの作製パターンの描画 試料: Si基板 使用装置: ELIONIX ELS-F130HM										
8月19日	金属/半導体微細構造の作製 (Au/Ti電子線蒸着、Au/Crスパッタリング、ドライエッチング) 使用装置: 蒸着装置 SANVAC ED-1500R スパッタ装置 ULVAC MPS 4000C1/HC1 エッチング装置 SAMCO RIE-101iHS										
8月20日	作製した微細構造の観察・評価 使用装置: レーザー顕微鏡 キーエンス VK-9700/9710 電子顕微鏡 日立ハイテクテクノローズ SU8230										
研修の成果等	1. 得られた成果 本研修において、実習を通して、作製方法により異なる結果、寸法(ナノスケール・マイクロスケール)により適切なドーズ量を設定する必要性を実証し、作りたい構造・寸法により最適な作製方法を選択する重要性を学んだ。										

1.1 異なる方法による試料の作製

描画パターンにおいて、4種類のパターン(北海道大学の校章、RIES ロゴ、ライン&スペース、円柱の正方格子)を作製した。作製条件として、1つのパターンに対し、一様なドーズ量で電子線露光した。その後、電子線蒸着、スパッタリング、ドライエッチングの異なる作製方法により 3 種類の試料を作製した。蒸着装置を用いて、Si 基板上に Au/Ti を成膜、スパッタ装置を用いて Si 基板上に Au / Cr を成膜、エッチング装置を用いて、Cl₂/ Ar 混合ガスにより Si 基板を削った。

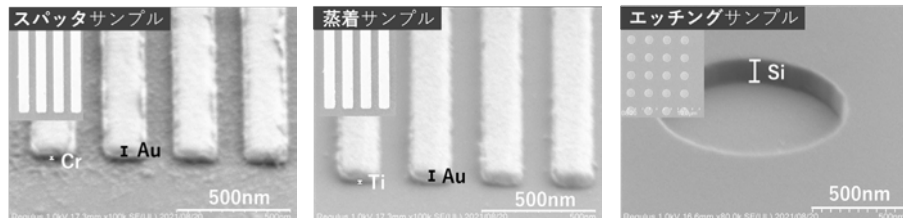


Au/Ti 蒸着後 Si 基板 Au/Cr スパッタ後 Si 基板 ドライエッチング後 Si 基板
図 2 金属/半導体微細構造の作製パターン

1.2 走査電子顕微鏡(SEM)像による観察・評価

1.2.1 剥離後のナノスケール作製パターン

SEM(走査電子顕微鏡)により、作製した試料の観察・評価を行った。それぞれの方法で作製したパターンの一部を図3に示す。評価を行うことで、金属の膜厚がどのくらい付いたのか、どのくらい基板が削られたのかを確認した。



Au = 40 nm, Cr = 5 nm
ライン&スペース

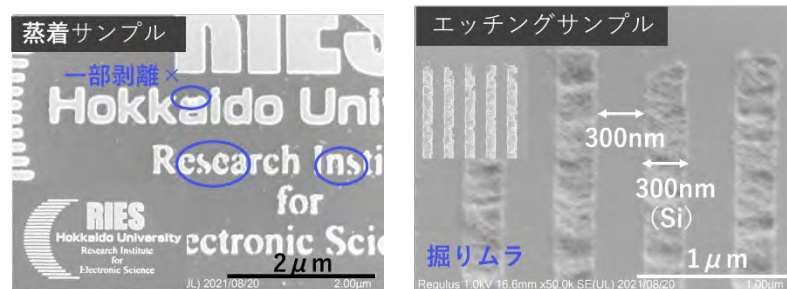
Au = 40 nm, Ti = 5 nm
ライン&スペース

Si = 150nm
円柱の正方格子

図 3 電子顕微鏡

1.2.2 適切ドーズ量の違いによる結果

SEM(走査電子顕微鏡)により、1.2.1 と異なり、金属が剥がれたパターンや完全にエッチングできていないパターンが観察された。



RIES ロゴの一部

ライン&スペース

図 4 電子顕微鏡

観察結果より、蒸着したサンプルは、描画パターンにおいて、1つのパターン(RIES ロゴ)に対し、一様なドーズ量で電子線露光しているため、RIES ロゴの細い文字の箇所では、オーバードーズとなり、文字が潰れてしまったと考えられる。一方、エッチングしたサンプルは、ドーズ量不足のため、現像後のレジスト残りがあつた状態でエッチングしたので、掘りムラができたと考えられる。

1.2.3 異なるリフトオフ作製方法による結果

SEM(走査電子顕微鏡)により、蒸着で成膜したパターンとスパッタで成膜したパターンを比較すると、スパッタのパターンが、剥がれていることが観察された。

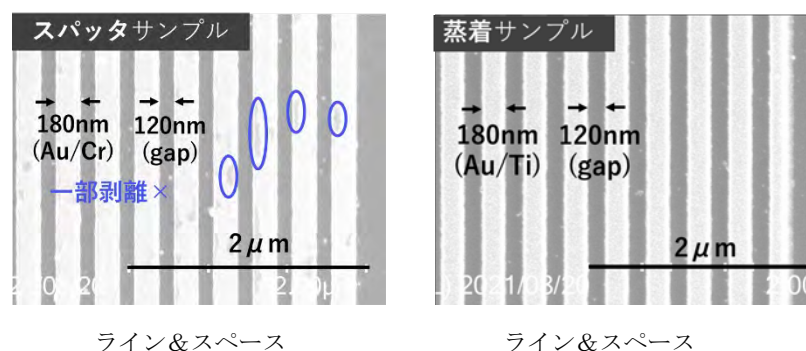


図 5 電子顕微鏡

スパッタリングの特徴には、成膜した金属と基板との密着性が高い点と、等方的に金属を成膜するのでレジストの側面にも付きやすい点の二つが挙げられる。観察結果より、ナノスケールにおいて、後者の影響が大きくなり、リフトオフで除去する部分と残るべきところがつながってしまい、除去するときに、残るべきところも一緒に剥がれたということが考えられる。

2 今後の目標

本研修を通して、最適な作製条件を選択する重要性を学び、特に、2種類のリフトオフ作製によって、完成したパターンに顕著な違いが観察でき、非常に興味深い結果が得られた。今後は、自身の研究である、ナノスケールの周期構造物を用いた屈折率センサーの開発に向けて、どの作製方法が適切か検討する時に生かせるのではないかと考えている。

3 謝辞

本研修プログラムの参加において、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の関係者の皆様にご協力を頂きました。また、本研修を通して、北海道大学/電子科学研究所の松尾保孝教授、小田島聡特任准教授のご支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	長岡技術科学大学 M2
研修テーマ	MEMS フォースセンサと小型 IoT モジュールの作製
研修先	東北大学 微細加工プラットフォーム
受入担当者	戸津 健太郎
研修期間	令和3年8月23日～8月27日
研修内容	ピエゾ抵抗形の MEMS フォースセンサの試作を通して、微細加工プロセスの基礎を習得し、実際に体験する。試作したセンサをプリント基板に実装し、WiFi モジュールを介して測定値をモニタリングする。
研修の成果等	今回の研修は下記成果があります： 【微細加工】 微細加工の基礎を習得しました。微細加工プロセスのフォトリソグラフィ、イオン注入、CVD、ウェットエッチング、スパッタリング、シリコン DeepRIE、ダイシング、ワイヤボンディングなどを実習しました。 【IoT デバイス】 作製したセンサの電気性能を確認した後、センサをプリント基板にワイヤボンディングで実装し、A/D 交換、WiFi モジュールを追加して IoT デバイスを作りました。作ったデバイスをスマートフォンに連携して力を印加し、電圧測定値をスマートフォンに表示されました。 【その他】 安全教育、フォースセンサの原理などを習得しました。

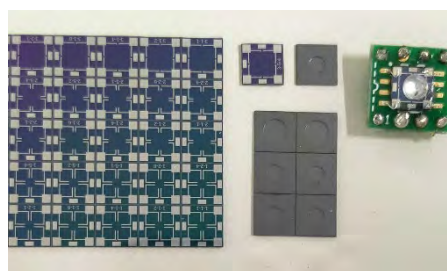


図 1. 作製した MEMS フォースセンサ

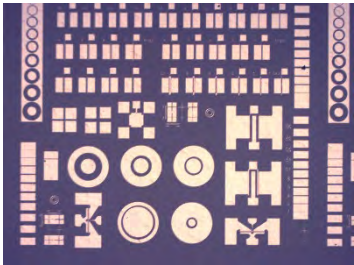
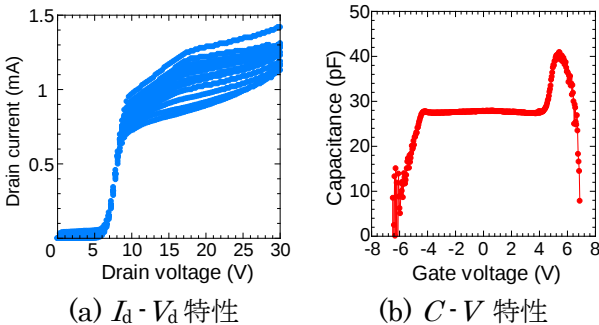


図 2. IoT デバイス

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京工業高等専門学校 機械工学科 5年
研修テーマ	MEMS フォースセンサと小型 IoT モジュールの作製
研修先	東北大学
受入担当者	戸津健太郎先生
研修期間	令和3年8月23日～8月27日
研修内容	フォトリソグラフィを利用して、シリコンウェハー上に微細加工を行い、ピエゾ抵抗フォースセンサを作製した。作製したフォースセンサをアプリを用いてスマホで反応があるかを確認した。
研修の成果等	普段利用できないような機器を体験することができて、自分の研究や将来に役立つような知識や経験を得られた。 自分の研究で利用しているフォトリソグラフィの手順の問題点や改善点を見つけることができた。 センサ作製に必要な機器の原理を理解し、身につけることができた。 普段できない他の研究者や学生との交流ができた。 一人でこのようなプログラムに参加したことで、今後このような自分の知識や経験を得ることができる機会があったときに、進んで参加できるようになったと思う。

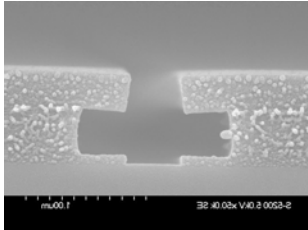
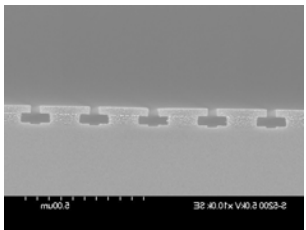
令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	熊本大学・博士前期課程1年
研修テーマ	窒化物半導体トランジスタの作製と評価
研修先	筑波大学（微細加工プラットフォーム）
受入担当者	末益 崇、奥村 宏典
研修期間	令和3年8月18日～8月19日
研修内容	窒化ガリウム（GaN）高電子移動度トランジスタ（HEMT）試料の作製を行った。特に微細加工の基本的な工程であるフォトリソグラフィ、電子線金属蒸着を実際の装置を用いて体験した。作製した試料は半導体パラメータアナライザを用いて電気的特性評価（I-V特性、C-V特性）を行った。 1日目：ソース・ドレイン電極のフォトリソグラフィ、電子線金属蒸着 2日目：ゲート電極のフォトリソグラフィ、電子線金属蒸着・電気特性の測定
研修の成果等	HEMT 試料を微細加工によって作製した。作製した試料を光学顕微鏡で観察した結果を図1に示す。マスクレスリソグラフィの一種であるレーザ描画装置を用いた微細加工により、アライメントのないパターンの形成を確認できた。 電気特性の測定結果を図2に示す。出力（I_d-V_d）特性および容量・電圧（C-V）特性を確認した。どちらも理想的な結果とはならなかった。この原因として、ドライエッチングによる素子分離を行っていないことが挙げられる。また電子線金属蒸着を行った後、熱処理（アニール）を施していないためオーミック電極の形成が不十分であったと考えられる。 研修への参加を通して、微細加工がデバイスの特性に大きな影響を及ぼすことを実感した。半導体作製プロセスを習得できた今回の経験を活かし、今後の研究活動では測定結果に対する考察を深めていきたい。  図1 HEMT 試料表面の観察図  (a) I_d-V_d 特性 (b) C-V 特性 図2 電気特性の測定結果

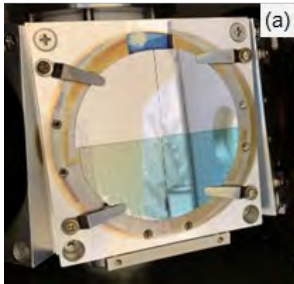
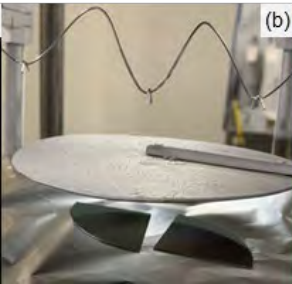
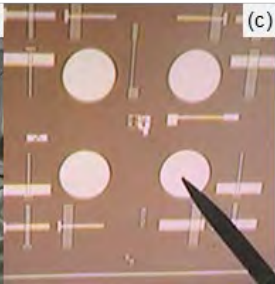
令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	慶應義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻 修士課程2年
研修テーマ	電子ビームリソグラフィ
研修先	東京工業大学
受入担当者	宮本恭幸
研修期間	令和3年7月7日～7月9日
研修内容	講義「電子ビーム露光の基礎」より、電子ビームリソグラフィの特徴や原理を学んだ。また、シリコン基板上に電子ビーム感光レジスト (ZEP)・PMGI・ZEPの順でレジストが塗布された基板を用いて、基板のセット・装置の操作（焦点合わせ、アライメントマークの確認）・露光の実習を行った。露光後は現像液を用いた現像の方法と、顕微鏡による露光の確認を行った。また、作製したサンプルの評価方法として、SEMによる観察を行い、作製したパターンの寸法の測定を行った。
研修の成果等	講義において、電子ビームリソグラフィ装置の種類や原理の違いを細かく学ぶことができ、現在の主流や市場のニーズなどを捉えることができた。 実習においては、自らの手でアライメント合わせを行ったり、ストップウォッチを用いて現像を行ったりすることで、実際の作製プロセスの緊張感を肌で感じることができた。サンプルを作製するだけでなく、SEM 観察のための準備（サンプルの切断）なども行い、生産工程だけでなく評価におけるプロセスも重要であることを学べた。 作製された構造物は、SEM による観察の結果電子ビームがオーバードーズだったことが分かり、目的としたパターンを作製するには至らなかった。今回の失敗から、作製だけでなく評価のプロセスも重要であることと、電子ビームリソグラフィの注意すべきポイントを学ぶことができた。具体的には、電子ビームリソグラフィを行う際には細かな条件出しが必要であることと、基板作製の際にレジスト膜厚を精密に制御する必要があることを学べた。 また、自分でパターンをデザインし、任意の形状の描画も行った。描画の結果、目的としていた図形パターンではなく大部分が塗りつぶされたパターンが得られた。このことから、電子ビームリソグラフィに用いる描画データ作製の際に注意すべきポイントを学ぶことができた。具体的には、図形が重なるパターンは避けることと、出力するデータ形式に注意することを学べた。 今回の実習から、電子ビームリソグラフィにおける特徴を、実際に使用した際の失敗から学ぶことができた。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	徳島大学大学院 創成科学研究科 光システムコース 修士課程1年								
研修テーマ	電子ビームリソグラフィ								
研修先	東京工業大学 微細加工プラットフォーム								
受入担当者	宮本恭幸 梅本高明								
研修期間	2021年7月7～9日								
研修内容	表1 研修スケジュール <table border="1"> <thead> <tr> <th>日付</th><th>研修内容</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7月7日</td><td>講義「電子ビーム露光の基礎」(宮本先生) 実習概要説明、露光準備、電子ビーム露光装置操作</td></tr> <tr> <td>7月8日</td><td>露光ビーム露光実習(1st露光、2nd露光、現像) 露光評価実習(光顕観察、SEM評価準備)</td></tr> <tr> <td>7月9日</td><td>露光評価実習(SEM操作説明、SEM観察)</td></tr> </tbody> </table> JBX6300SJ  SEM S-5200  光学顕微鏡  図1 使用装置	日付	研修内容	7月7日	講義「電子ビーム露光の基礎」(宮本先生) 実習概要説明、露光準備、電子ビーム露光装置操作	7月8日	露光ビーム露光実習(1st露光、2nd露光、現像) 露光評価実習(光顕観察、SEM評価準備)	7月9日	露光評価実習(SEM操作説明、SEM観察)
日付	研修内容								
7月7日	講義「電子ビーム露光の基礎」(宮本先生) 実習概要説明、露光準備、電子ビーム露光装置操作								
7月8日	露光ビーム露光実習(1st露光、2nd露光、現像) 露光評価実習(光顕観察、SEM評価準備)								
7月9日	露光評価実習(SEM操作説明、SEM観察)								
研修の成果等	3層レジストを用いてEB露光を2回行う重ね合わせ露光を行い、光学顕微鏡、断面SEM像で解析を行った。ボトム層のZEPは思うような形状にならなかった。要因としては1st露光の際にボトム層のZEPまで光が透過し、露光され、2回目で露光されるべき部分が残っていなかったと考える。対策として1st露光でのドーズ量を低くする必要がある。今研修を通してEB露光装置の原理、リソグラフィーの原理などの理解を深めることができた。  断面SEM像  平面SEM像								

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	香川大学大学院 工学研究科 知能機械システム工学専攻
研修テーマ	半導体集積回路作製プロセス技術の基礎実習
研修先	名古屋大学
受入担当者	中塚理
研修期間	2021年8月3日～8月5日
研修内容	1 プロセスフローの解説・インプラ解析 2 製作プロセス (パターニング・イオン注入・真空蒸着) 3 特性評価 (分光測定・電流電圧測定・四探針法測定) 4 データ解析の指導 5 質疑応答
研修の成果等	私は、自身の研究で取り組んでいる ISFET を用いた pH センサの製作において、現状の拡散法による反転層の形成に替えイオン注入法を用いたより高精度なデバイス製作を行いたいと思い、ナノテクノロジープラットフォーム学生研修に参加した。 本研修では、(a)イオン注入プロセスの学習を目的に、SRIM を用いたインプラ解析・製作プロセス・基礎特性評価を行った。微細加工プロセスではイオン注入装置の他に、普段使用することのない(b)真空金属蒸着などの技術にも触れることができ、微細加工技術についての知見を深めることが出来た。また、製作後の特性評価において違いを確認するためにリファレンスとして bare-Si ウエハと、インプラ後の熱処理の有無の3種類を製作した。それぞれにおいて(c)特性評価を行うことでイオン注入におけるウエハ内の結晶構造への影響などを学ぶことが出来た。今後は、自身のセンサデバイス製作プロセスへ導入し、目標の測定精度を有する pH センサの製作を目指していく。また、成果発表会でも多くのテーマの研修内容を確認することで、多くの知見を得ることが出来た。  (a)イオン注入  (b)金属蒸着  (c)特性評価

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京大学大学院 工学系研究科 電気系工学専攻
研修テーマ	MEMS 技術を用いたマイクロ流路の作製
研修先	京都大学 微細加工プラットフォーム
受入担当者	松嶋 朝明、大村 英治、高橋 英樹
研修期間	令和3年8月26日（オンライン実習）
研修内容	各自がデザインしたマイクロ流路デバイス（PDMS／ガラス基板）をレーザー直接描画装置等を用いて作製し、2種類のインクを流して混合状態を観察・評価することが本来の実習であるが、今回はコロナウイルス感染拡大のため、オンラインでの実習となった。 ① マイクロ流路の形状、障害物とその配置等のデザインを行い、CAD データを作成する。 ② レーザー描画（露光）、レジスト現像、Cr ウェットエッチングとレジスト剥離を行い、フォトマスクを作製する。 ③ レジスト塗布、紫外線露光、PM シンナー現像等でレジスト原盤を作る。 ④ PDMS プレートの成形・加工・接着でマイクロ流路デバイスの組立とその評価を行う。

研修の成果等	実験の手順により、研修内容とその成果は大まかに以下の通りである。 (なお、今回はコロナ感染防止のため現場での実習は実施しなかった) ① 初めに T 字のマイクロ流路の中に流体の流れを乱すような障害物を配置したデザインを行い、CAD データを作成する。レーザー描画装置により、CAD データを変換後、2.5 インチのフォトマスクブランクスをセットして、デザインされたパターンに沿ってレーザー描画 (h 線露光) を行う。次に、現像装置により室温で 60 秒の現像を行い、レジストパターンを作成する。 ② 室温で 60 秒の Cr ウェットエッチングを行い、フォトレジストをカバーしていない部分を除去し Cr のパターニングを行った。最後にウェハスピン洗浄装置を使って、Cr 上のフォトレジストを除去し、2.5 インチフォトマスクを作製する。 ③ ウェハスピン洗浄装置を使って、比率が硫酸 5 : 過酸化水素水 1 の混合液 (ピラニア溶液) を 20 秒間スプレーし、Si 基板表面を洗浄する。Si 基板にスピナーを使ってレジスト (SU-8) を塗布する。その後、ホットプレートにより 95℃・15 分のソフトベークを行う。両面マスクアライナーにより、上記フォトマスクをセットして紫外線露光を行う。露光後は、ホットプレートにより 65℃・2 分、95℃・6 分の 2 段階の PEB (露光後ベーク処理) を行う。次に、PM シンナーを使って室温 6 分間浸漬して現像を行う。これにより、設計にあったレジスト原盤 (SU-8) が作製される。 ④ PDMS の調合として、PDMS 主剤 10、硬化剤 1 の割合で容器に取り出し、攪拌装置により 2 分間の混合攪拌、2 分間の脱泡を行う。次に、レジスト原盤の上に離型剤を付け、調合された PDMS を流し込み、脱泡し、80℃で 2 時間加熱する。PDMS が硬化すると、レジスト原盤から外す。これにより、レジスト原盤のパターンが転写された PDMS プレートを作成する。 ⑤ PDMS プレートのサイズ切り出し・穴あけ加工を行い、PDMS プレートとガラス基板の接着面をプラズマアッシング処理した後、両方を貼り合わせ、接着 Cure のため、ホットプレートの上に 120℃で 1 時間の加熱を行う。これにより、マイクロ流路デバイスの組み立てが完了する。 ⑥ 最後に、このデバイスにチューブを接続し、2 種類の色のインクを注入してインクの流れを観察および評価を行う。 以上は本研修のマイクロ流路デバイスの組立の過程とその評価である。今回は自分でクリーンルームに入って作製の流れを体験しなかったが、MEMS 技術についての知識や過程を勉強することができた。今後にも自分の研究に活かして大いに役立つものが期待される。来年度に本研修が実施される場合は、是非参加したい。本報告書は、京都大学の微細加工プラットフォームの資料を参考にしたものである。指導員の方々にこの場をお借りして感謝申し上げます。
---------------	--

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	筑波大学数理物質科学研究科 博士課程1年
研修テーマ	MEMS技術を用いたマイクロ流路の作製
研修先	京都大学
受入担当者	松嶋 朝明, 大村 英治, 高橋 英樹
研修期間	令和3年8月26日 13:00~16:00 (1日間) (オンライン研修)
研修内容	各自がデザインしたマイクロ流路をレーザー直接描画装置等を用いて作成 (PDMS/ガラス基板) し、2種類の液体を流して混合状態を観察・評価する。
研修の成果等	This internship program was held online due to Covid-19. The professors at Kyoto University gave a comprehensive lecture online, and I learned much more with respect to how to make a microfluidics device step by step. Although I did not make a microfluidics device practically, I think of a lot about the design of the barrier shape in the channel of a microfluidics device. The operation mechanism of a microfluidics device is that two separated fluids were input into the channel, and a mixed fluid outputs after mixing and reaction under the control of the channel geometry. The basic idea is that we can design the barrier shape of the channel and manipulate the output products. I have done a finite element method simulation and investigate how to harness micro-cavities to control the products.

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	京都大学理学部 4 回生
研修テーマ	ヘリウムイオン顕微鏡によるナノ加工と観察
研修先	大阪大学
受入担当者	法澤公寛
研修期間	令和3年7月7日から7月9日
研修内容	1 日目：ヘリウムイオン顕微鏡の原理説明、試料作り(不織布マスク、カーボンナノチューブ、モルフォ蝶の鱗粉) 2 日目：1 日目に作った試料をヘリウムイオン顕微鏡で観察。 3 日目：1 日目に作った試料を走査型電子顕微鏡で観察し、2 日目にヘリウムイオン顕微鏡で観察した時との違いを知る。
研修の成果等	まず、第1日目ではヘリウムイオン顕微鏡、及び、走査型電子顕微鏡の両方で用いる試料の作り方に習熟できた。特に、今回の観察対象には生態試料であるモルフォ蝶の鱗粉が含まれていたため、ミクロ生物学を専門に勉強している私にとっては、大きな経験になったと言える。 次に、第2日目ではヘリウムイオン顕微鏡を用いて、第1日目に作った試料を観察した。この日は一日全ての研修時間をヘリウムイオン顕微鏡の操作方法の習熟に費やしたので、大型の顕微鏡を操作するのが初めてであった私も扱うことができるようになった。 それから、第3日目では走査型電子顕微鏡を用いて、第1日目に作った試料を観察した。そして、第2日目にヘリウムイオン顕微鏡を用いて観察した時との違いを知ることができた。この日も一日全ての研修時間を走査型電子顕微鏡での観察に費やすことができただけでなく、ヘリウムイオン顕微鏡と走査型電子顕微鏡の基本的な操作方法が似ていたこともあり、走査型電子顕微鏡の操作方法に素早く習熟することができた。また、ヘリウムイオン顕微鏡と走査型電子顕微鏡の特徴にどのような違いがあるかを知ることができた。 3日間を通して、ヘリウムイオン顕微鏡、及び、走査型電子顕微鏡それぞれの特徴や操作方法に習熟することができ、また両方の顕微鏡を用いて実際に観察することができた。ミクロ生物学を専門に勉強している私としては、走査型電子顕微鏡を用いた観察を実際に行うことができたこと、また、ヘリウムイオン顕微鏡の存在を知ることができたということは、今後の勉学や研究において大きな成果となったと断言できる。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	静岡大学 自然科学系教育部 ナノビジョン工学専攻 博士課程3年
研修テーマ	CMOS トランジスタ・IC 作製実習
研修先	広島大学 微細加工プラットフォーム
受入担当者	黒木 伸一郎、山田 真司 先生
研修期間	令和3年7月26日～7月31日1;
研修内容	The CMOS training program at Hiroshima University is the great platform to learn hands on experience on CMOS fabrication technology. This program enhanced and deepen my knowledge on fabrication process under the experts teaching. This program includes the Designing the circuits, Fabrication of designed devices on bulk Silicon and Measuring electrical characteristics. Fabrication was executed in a class 10 super clean room. The overall experience was very much helpful to proceed my further research in the fruitful direction.
研修の成果等	Integrated circuits (ICs) is a complex and versatile concept for high performance electronics, coupling larger and larger number of transistors onto the Chip. CMOS circuit is using the p-channel and n-channel MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistors) as logic circuits or logic gates. In this program I designed nmos and pmos transistors, CMOS inverter, n-doped and Co-doped transistors, pn diodes and SRAM circuit using the Layout editor. After successful fabrication these devices, electrical properties are measured. All the basic transistor designed exhibited their basic transfer and output characteristics with low power (I_{on}/I_{off}) and high performance (in terms of Subthreshold Slope (SS), Threshold Voltage (V_{TH})). n-doped and Co-doped transistors exhibit overall the metallic behavior (transistor is not switched off even at larger V_G) and weak nmos transistor and pmos transistor characteristics respectively. In pn diode typical current-voltage characteristics is observed, lower current (without Negative differential conductance (NDC)) in forward bias and higher current in reverse bias. Figure shows the all the designed device electrical characteristics.

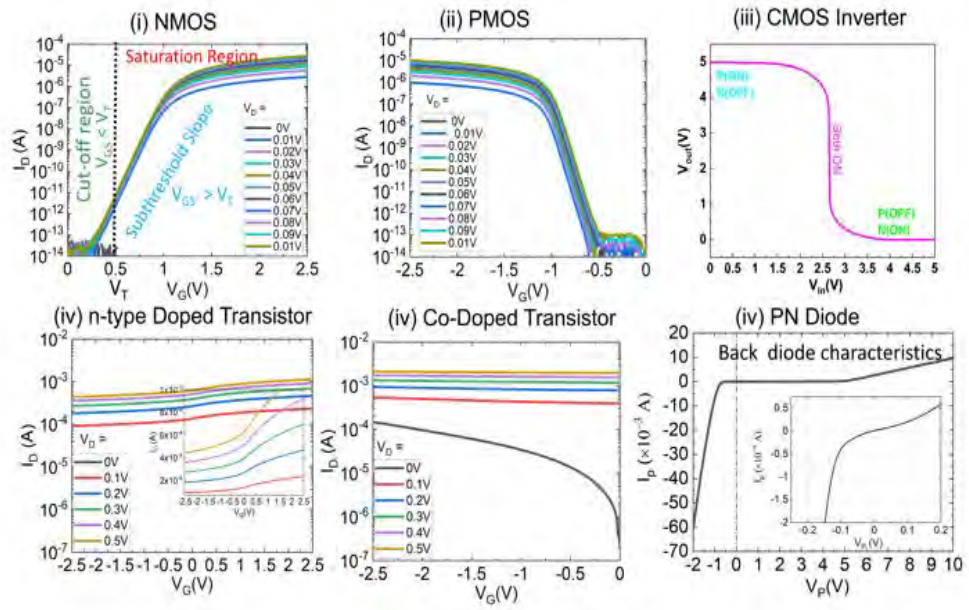
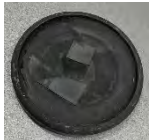
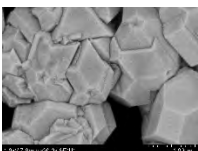
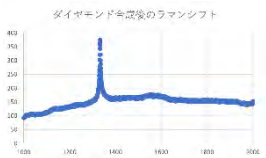


Fig. 1. IV characteristics is shown (i) NMOS (ii) PMOS (iii) CMOS Inverter (iv) n-type Doped Transistor (v) Co-Doped Transistor ((iv) PN Diode

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	北海道大学 総合化学院
研修テーマ	真空技術に関する基礎講義
研修先	山口大学 微細加工プラットフォーム
受入担当者	栗巢 普輝先生、浅田 裕法先生
研修期間	令和3年8月30日～8月31日
研修内容	本講義では、以下の項目について学んだ。 1日目：真空の基礎（気体の性質、気体の流れ、気体と固体表面） 真空排気過程とガス放出 2日目：真空ポンプ、真空計測、真空システム
研修の成果等	本講義により、真空技術の基礎知識を習得することができた。学部時代に学んだ圧力や気体の状態方程式、気体の速度や平均自由行程、入射頻度を、研究する立場から再度学ぶことで、自分の研究にどのように応用可能かのヒントが得られた。さらに粘性流や分子流、またコンダクタンスについても学び、粘性流と分子流でコンダクタンスが異なる理由も理解することができた。固体表面における分子の挙動として、衝突、反射、物理吸着、化学吸着、滞在、脱離プロセスについて学び、また真空材料の吸着・溶解・透過ガスについて併せて学ぶことで、真空排気過程を理解することができた。特に、超高真空及び極高真空に到達するためには、真空ベアキングによる水分子の排気が重要であることがわかった。さらに、低真空から中真空領域、また高真空から極高真空領域において、それぞれに適した真空ポンプや真空計の動作原理や注意点について、包括的に学ぶことができた。特に、ピラニ真空計でアルゴン雰囲気中の圧力を測定すると、実際の圧力よりも低く計測されることを学んだため、今後、当該条件下での取り扱いには十分気をつけたいと思う。 講義後の質疑では、真空蒸着プロセスにおける一般論を議論することができた。これにより、高品質の薄膜形成のためには、蒸着圧力を高くして不純物圧力を小さくする必要があることがわかった。さらに、蒸着距離を適切に設定することや基板温度による制御によっても薄膜の性質が変わることを学んだ。上記のことを踏まえて、今後は研究室にある蒸着装置に基板温度センサーやヒーターを増設し、研究を進めて行きたいと考えている。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京大学 物性研究所 M1
研修テーマ	新しいカーボンを作る、そして混ぜ合わせて強くする
研修先	信州大学
受入担当者	橋本佳男
研修期間	2021 年 9 月 1 日～2021 年 9 月 3 日
研修内容	・研修内容の座学 ・ダイヤモンドの合成 ・SEM での観察 ・ラマン分光での観察 ・電気炉での不純物除去 ・合金の引張試験
	最初に実験全体の座学を行い実験の全体像を掴んだ後、実験を行った。 ・ダイヤモンドの合成について メタンガスにマイクロ波を照射することで Si 基盤へダイヤモンドの気相合成を行った。肉眼では Si 基盤に何か付着していることしか分からず、SEM による観察を行った。   確かにダイヤモンドのような結晶が生成されていることが確認できた。次に結晶がダイヤモンドであるかを確認するため、ラマン分光により炭素間の SP3 軌道が存在するかを調べた。確かに SP3 軌道に対応するラマンシフトが観察されダイヤモンドの存在が確認できた。  ・電気炉による不純物の除去について 炭素材料をアルゴン環境下で 2000° 程度加熱すると結晶構造が不揃いな炭素原子が遊離していき、より結晶構造が揃った材料となる。これらを SEM により観察したところ、僅かではあったが不純物が少なくなっていた。  ・合金の引張試験について カーボンナノチューブの 1 種である V G C F という繊維をアルミニウムに混ぜ合わせた合金に対し引張試験を行った。結果として繊維を多くするほど合金が破壊されるまでの最大応力が増加していることが分かった。しかし破壊までの最大ひずみは減少しており、V G C F の分量をうまく調節し使用用途に合わせた機能を持たせることが重要であると分かった。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	奈良先端科学技術大学院大学 博士前期課程1年
研修テーマ	分子・物質合成と機能評価
研修先	名古屋工業大学
受入担当者	日原 岳彦 教授
研修期間	2021/8/2～2021/8/5 (4日間)
研修内容	8/2(月)：気相合成法によるナノ粒子の合成と燃料電池触媒性能の評価(日原岳彦教授) ナノ粒子や燃料電池触媒、ナノクラスター試料合成装置について学んだ。また、ナノ粒子の合成と TEM 等による解析、性能の評価を行った。 8/3(火)：生体分子の合成と構造解析(小澤智宏教授) 金属錯体の合成を行い、単結晶 X 線構造解析により結晶構造が得られた。また、X 線構造解析の原理について学んだ。 8/4(水)：ナノカーボン材料の合成(種村眞幸教授) 化学気相合成法によってグラフェンを合成し、ラマン分光装置と光学顕微鏡を用いて得られたグラフェンを分析した。また、グラフェンや CNT について学んだ。 8/5(木)：メスバウアー分光法による磁性体または錯体の分析(壬生攻教授) メスバウアー分光法の原理と装置について学び、カイロの鉄粉の分析を行った。
研修の成果等	① 気相合成法によるナノ粒子の合成と燃料電池触媒性能の評価 使用装置：プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置、高分解能透過電子顕微鏡 <背景> ナノ粒子は量子サイズ効果や表面効果といったバルク材には無い性質が存在する。量子サイズ効果はエネルギー準位の離散化に伴う性質を総称したものであり、表面効果は比表面積の増大や融点の低下といった固体と異なる性質の発現を指している。 燃料電池の電極には一般的に白金触媒が用いられるが、異なる金属を混ぜることで、合成にあたっては粒径を小さくする効果が期待されるほか、燃料電池の電極触媒としては酸素還元反応(ORR)での性能向上も期待される。今回の研修プログラムでは白金に加えてガドリニウムを用いた金属ナノ粒子を合成し、その構造を観察するとともに電流－電力($I-P$)特性を調べ、性能について考察した。

<合成>

金属ナノ粒子の合成には
(2 源) プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置を用いた(図 1)。原料をスパッタリングにより気化させ、希ガス中で凝縮させた後に堆積させる装置で、高い融点の原料に適用できる点や粒子のサイズをコントロールしやすい点の特徴として挙げられる。

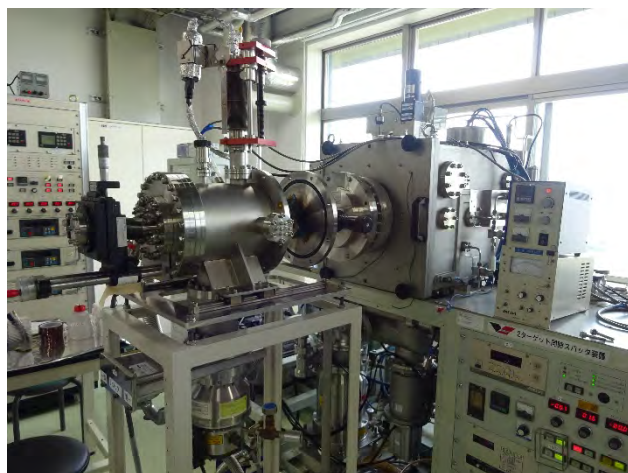


図 1 プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置

今回の実験ではターゲットとなる原料として Pt に Gd 片を載せたものを用い、Ar+He ガスを流した減圧状態で 200 V 程度の電圧をかけてグロー放電を行った(その様子は装置の窓から観察することができ、紫色に発光していた)。このとき、Ar の陽イオンが金属に衝突することで原料が気化する。その後希ガス中で気化した粒子の衝突と冷却が起こり凝縮していき微粒子が成長する。そして真空中に放出され基板に付着する。今回は燃料電池の電極評価用として用いるカーボンペーパー(100 nm 堆積させる)、XRD で用いるガラス(300 nm 以上)、TEM で用いるマイクログリッド(1 nm)の 3 つの基板に付着させた。

<分析>

事前に同様の方法で合成して頂いたサンプル($\text{Pt}_{76}\text{Gd}_{24}$, $\text{Pt}_{83}\text{Gd}_{17}$)を用いて SEM・TEM による観察、XRD、*I-P*測定を行った。

SEM を用いた分析では電極表面の状態が観察でき、一面にナノ粒子が付着している様子が観察できたほか、剥がれている部分を拡大することで付着の状態をより詳しく観察できた。また、同時に EDX 分析を行うことで組成の情報を得ることができた。TEM を用いるとより高い分解能で粒子を観察できる(図 2)。これは、TEM が透過電子を用いた測定であることに起因しており、SEM と違って周辺原子の影響が小さいためである。



図 2 透過型電子顕微鏡

SEM を用いた分析では電極表面の状態が観察でき、一面にナノ粒子が付着している様子が観察できたほか、剥がれている部分を拡大することで付着の状

態をより詳しく観察できた。また、同時に EDX 分析を行うことで組成の情報を得ることができた。TEM を用いるとより高い分解能で粒子を観察できる(図 2)。これは、TEM が透過電子を用いた測定であることに起因しており、SEM と違って周辺原子の影響が小さいためである。実際の測定でも一つ一つの粒子の状態や格子間隔に由来する縞を見ることができた(図 3)。また、TEM によって得られた画像を研究室の学生の方に分析して頂き、粒子径の分布のデータが得られた(図 4)。Pt₇₆Gd₂₄ の試料の平均粒径は 5.1 nm だった。

また、粉末 X 線回折装置による解析で得られたピークとデータベースを比較すると Pt の面心立方格子の格子定数とほぼ一致することがわかった。このことからナノ粒子を構成する元素と構造に関する考察を行うことができる。

最後に燃料電池触媒性能を評価するために *FP* 測定を行った。合成したナノ触媒を表面に保持した炭素電極をカソード側に用い、白金触媒の電極とナフィオン膜とを挟み装置にセットした。そして、それぞれの電極に酸素と水素を流し、電流を引き出していったときの電力を測定しグラフにプロットした。すると Pt₈₃Gd₁₇ は Pt₇₆Gd₂₄ と比較すると良好な結果を示し、電力密度は最大で 42.3 mW/cm² になった。

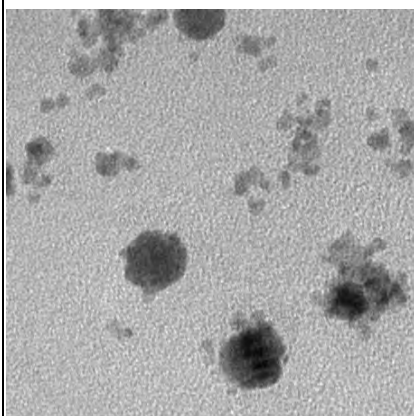


図 3 TEM による粒子の像

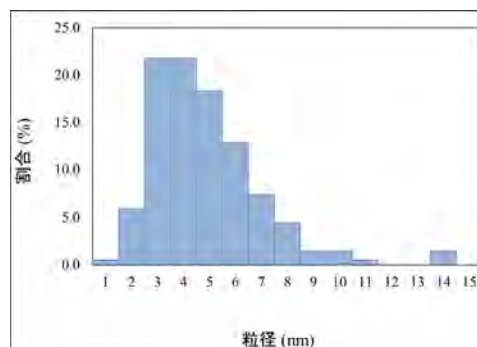


図 4 粒子径の分布

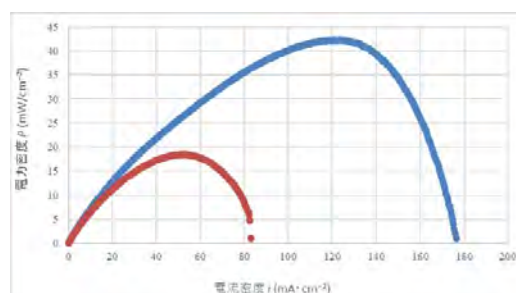


図 5 *FP* 測定

② 生体分子の合成と構造解析

使用装置: 単結晶 X 線構造解析装置

<背景>

固体試料の単結晶の X 線回折を測定する手法が単結晶 X 線構造解析である。この測定により試料の元素情報が得られ、構造を推定することができる。類似

の分析法として粉末 X 線回折法も知られている。粉末の方は得られる情報が 2 次元に関するものに限られ通常は化合物の同定に用いられるのに対し、単結晶の方は 3 次元に関する情報が得られるため構造の分析に用いることが可能である。

今回はトリオキサラト鉄(III)酸カリウムの単結晶を合成し、それを(CCD 型)単結晶 X 線構造解析装置(図 6)で解析し、構造を同定した。

<合成>

トリオキサラト鉄(III)酸カリウムの単結晶は以下の要領で合成した。

硫酸アンモニウム鉄(III)(鉄ミョウバン)を温水に溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液と反応させて水酸化鉄(III)の沈殿を得た。遠心分離を用いて溶媒を除去し、さらに水を加えて遠心分離する操作を 2 度繰り返した。その後、シュウ酸カリウム水溶液に水酸化鉄(III)を加え、得られた緑色の溶液を蒸発皿の上で加熱しながらゆっくりと濃縮した。液量がある程度減ったところで加熱をやめ、室温で徐々に濃縮した。しばらくすると結晶が析出するが、今回は時間が間に合わなかったため事前に合成してくださったサンプルを用いて分析した(図 7)。

<分析>

得られた単結晶をカッターで 0.2 mm 角程度に切り、グリッドを用いて単結晶を針の上にセットした。このとき、結晶が小さすぎると照射が外れてしまう恐れがあり、大きすぎると X 線の吸収の影響が大きくなってしまう。測定した結果は分析ソフトで解析し、単結晶の分子構造が得られた(図 8)。鉄の周囲にシュウ酸が配位していることがわかる。



図 6 単結晶 X 線構造解析装置



図 7 トリオキサラト鉄(III)酸カリウム

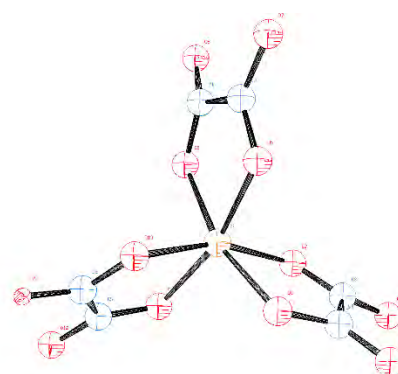


図 8 単結晶の分子構造

③ ナノカーボン材料の合成

使用装置: グラフェン・カーボンナノチューブ合成装置

<背景>

グラフェンは炭素が sp^2 結合によって平面上に六角形の格子状に並んだ物質である。機械特性や電気特性、光学特性に優れた材料であり、超高速トランジスタや光電デバイス、透明電極、複合材料として期待されている。グラフェンの特性は層数によって変化することが知られている。例えば、透過度は一層増えるごとに 2.3%低下する。その一方で、シート抵抗は層数の増加とともに小さくなることから、応用にあたっては抵抗と透過率のバランスを考慮する必要がある。

このような合成や構造に関する重要性をふまえ、今回は化学気相合成法(CVD)によるグラフェンの合成を行った。さらに、ラマン分光法による解析や光学顕微鏡による観察を通して合成したグラフェンの構造について考察した。

<合成>

グラフェンの合成に用いたのは減圧下で成膜する装置(LPCVD)で、装置内部が真空の状態では炭素を蒸発させ銅箔上に付着させることでグラフェンが生成する(図 9)。研究室では大気圧下でCVDを行う装置(APCVD)も用いられており、そちらもグラフェンやカーボンナノチューブの合成に用いられる。



図 9 グラフェン・カーボンナノチューブ合成装置

まず管の中に基板となる銅箔と炭素源であるポリスチレンの粒を配置し、装置に組み込んだ後に真空にした。次に水素を流しながら管の中央部分を 1080 °Cまで加熱し、水素分圧を下げた後($H_2:Ar = 1:10$ のガスを流した)に炭素源を熱源に近づけ(100 °C程度の場所でゆっくりと蒸発させる)、20 分間放置した。その後炭素源は熱源から離し、熱源を冷ました。この操作において、水素は単層膜の生成に寄与している。もし水素を用いないとアモルファスになったり多層膜になったりする。一方で水素が多すぎるとエッチングによりグラフェンが生成しない。

<分析>

今回合成したサンプルと、今回同様の条件で合成し既に PMMA を用いる手法でシリコンに転写されたサンプルの二つをラマン分光法で分析した(図 10)。

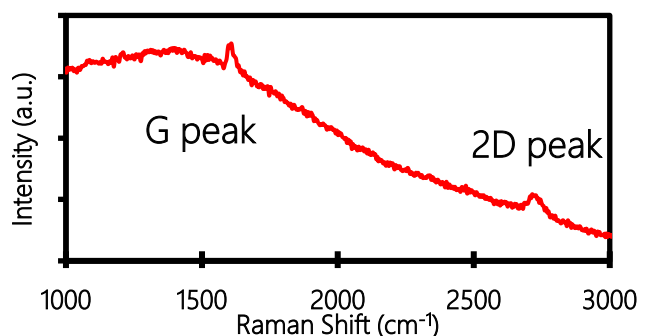


図 10 銅箔上のグラフェンのラマン分光測定結果

ラマン分光法は物質に光を照射したときの散乱光を観測する手法で、分子の振動のエネルギーに応じたスペクトルが得られる。グラフェンを分析するに際しては 1600 cm^{-1} 付近のピーク(G ピーク)と 2700 cm^{-1} 付近のピーク(2D ピーク)の強度比が重要となる。 $G:2D \simeq 1:2$ だと 1 層のグラフェン、 $G:2D \simeq 1:1$ だと 2 層のグラフェンと推定され、以降層が増えていくと 2D ピークが小さくなっていく。また、欠陥がある場合は 1400 cm^{-1} 付近に D ピークが現れる。今回合成したサンプルの任意の三点を測定した結果、いずれのスペクトルも同様の結果を示し、G と 2D の強度比はおよそ 1:1 であった。このことから、合成したサンプルでは 2 層のグラフェンが基板上に均一に生成していると考えられる。

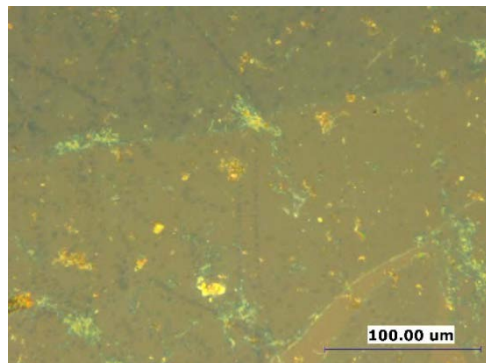


図 11 銅箔上のグラフェンの光学画像

また光学画像による分析結果も、均一なグラフェンの層が生成していることを示唆していた(図 11)。

④ メスバウアー分光法による磁性体または錯体の分析

使用装置: メスバウアー分光装置

<背景>

メスバウアー分光法は特定の原子核に因るガンマ線の吸収スペクトルを測定することによって原子核周りの電子の局所状態を観測する測定法である。測定可能な原子核は ^{57}Fe や ^{119}Sn などに限られるものの、いずれも幅広い分野で研究対象にされている元素の原子核であり、物質の局所情報を得られる有用な測定法である。

メスバウアーは、固体結晶中では、ガンマ線がフォノンに吸収されず原子核だけに吸収される確率があること、つまり無反跳共鳴吸収の確率があることを発見した。これは、ある核から放出されたガンマ線を同じ同位体で吸収させられることを意味しており、メスバウアー分光測定の原理となっている。一方で観測可能な核種には放出/吸収ガンマ線エネルギーや励起寿命などに関する条件があり、この測定法を用いることのできる核種は限られる。

^{57}Fe の測定では、線源として ^{57}Co が用いられる。測定に用いるガンマ線のエネルギーは 14.4 keV 程度で極めて単色である。メスバウアー分光法装置ではこのガンマ線のエネルギーをドップラー効果によって μeV オーダーで変化させている。

得られるスペクトルから、アイソマーシフト、四極子分裂、磁気分裂を読み取り分析する。アイソマーシフトは電子密度に関する情報で、シフト値から価数

やスピンの情報が得られる。四極子分裂は電場の勾配を観測でき、分子の対称性について考察できる。磁気分裂は有効磁場に関わり、吸収ピークの分離幅や強度比から磁性に関する情報を得られる。

今回の研修では、まずメスバウアー分光法と装置の仕組みに関するレクチャーを受けた(図 12)。



図 12 メスバウアー分光装置

用いてカイロの使用前と使用後の粉末を分析し、含まれている鉄の状態の変化を解析した。

<分析>

事前にカイロの使用前の粉末を分析して頂いた。その後 12 h ほど放置し、熱を放出しなくなったカイロの粉末をグリスと混ぜたうえで純度の高いアルミニウムで出来た箔に均一にのせ、折りたたんで包んだ。その試料をメスバウアー分光装置で測定し、得られたデータをローレンツ曲線による近似を用いて分析し、鉄の状態を考察した。

「メスバウアー分光学ー基礎と応用ー」(佐野博敏、片田元己著)の表 4-2-2 に基づき、測定結果のアイソマーシフト、四極子分裂、内部磁場の値から鉄の状態を同定した。まず使用前のカイロ粉末は α -Fe であると推定した(図 13)。また、使用後のカイロ粉末は、 α -FeOOH(緑)、 β -FeOOH(紫とオレンジ)、 γ -Fe₂O₃ (Maghemite, 水色)であると考えた(図 14, カッコ内はフィッティングした曲線の色に対応している)

「メスバウアー分光学ー基礎と応用ー」(佐野博敏、片田元己著)の表 4-2-2 に基づき、測定結果のアイソマーシフト、四極子分裂、内部磁場の値から鉄の状態を同定した。まず使用前のカイロ粉末は α -Fe であると推定した(図 13)。また、使用後のカイロ粉末は、 α -FeOOH(緑)、 β -FeOOH(紫とオレンジ)、 γ -Fe₂O₃ (Maghemite, 水色)であると考えた(図 14, カッコ内はフィッティングした曲線の色に対応している)。

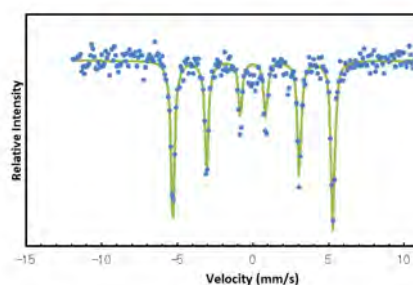


図 13 使用前のカイロ

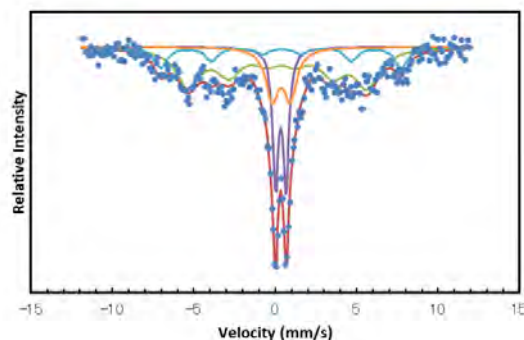


図 14 使用後のカイロ

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	同志社大学生命医科学部医情報学科 3 年																																																	
研修テーマ	RF スパッタ装置による透明導電膜（ITO 膜）の成膜とその評価																																																	
研修先	大阪大学 分子・物質合成プラットフォーム																																																	
受入担当者	北島 彰、山崎 昌信、和辻 祐規子、田中 秀和																																																	
研修期間	令和3年8月4日～8月6日																																																	
研修内容	下記の表1の条件1～5でRFスパッタ装置(サンヨー電子株式会社製, SVC-700LRF)による ITO 成膜を行い，①10×10×0.5 の石英ガラス板に対し，シート抵抗・透過率・XRD の測定，②10×10×0.525 の N 型 Si 基板に対し走査型プローブ顕微鏡による表面観察，③15×15×0.525 の N 型 Si 基板（SUS マスク）に対し膜厚測定を行った。 表 1 成膜条件 <table><tr><th></th><th>条件1</th><th>条件2</th><th>条件3</th><th>条件4</th><th>条件5</th><th>条件6</th></tr><tr><td>到達真空度(Pa)</td><td><5.0E-04</td><td><5.0E-04</td><td><5.0E-04</td><td><5.0E-04</td><td><5.0E-04</td><td><5.0E-04</td></tr><tr><td>RF出力(W)</td><td>20</td><td>25</td><td>30</td><td>35</td><td>40</td><td>35</td></tr><tr><td>Ar流量(SCCM)</td><td>5</td><td>5</td><td>5</td><td>5</td><td>5</td><td>5</td></tr><tr><td>Ar分圧(Pa)</td><td>0.30</td><td>0.30</td><td>0.30</td><td>0.30</td><td>0.30</td><td>0.30</td></tr><tr><td>成膜時間(min)</td><td>45</td><td>30</td><td>22</td><td>16</td><td>15</td><td>16</td></tr><tr><td>試料台加熱(℃)</td><td>270</td><td>270</td><td>270</td><td>270</td><td>270</td><td>無し</td></tr></table>		条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6	到達真空度(Pa)	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04	RF出力(W)	20	25	30	35	40	35	Ar流量(SCCM)	5	5	5	5	5	5	Ar分圧(Pa)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	成膜時間(min)	45	30	22	16	15	16	試料台加熱(℃)	270	270	270	270	270	無し
	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6																																												
到達真空度(Pa)	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04	<5.0E-04																																												
RF出力(W)	20	25	30	35	40	35																																												
Ar流量(SCCM)	5	5	5	5	5	5																																												
Ar分圧(Pa)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30																																												
成膜時間(min)	45	30	22	16	15	16																																												
試料台加熱(℃)	270	270	270	270	270	無し																																												

研修の成果等

I 膜厚測定

使用装置：触針式膜厚計 Dektak-XT

測定試料：Si 基板への成膜試料

表 2 膜厚測定結果

	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6
Median膜厚 (Å)	994.325	1081.5	1143.2	1023.3	1159.4	1048
成膜レート (Å/min)	22.10	36.05	51.96	63.96	77.30	65.47

膜厚測定結果より，Rf 出力を上げることで成膜レートが上がっていることが確認できた。

II シート抵抗測定

使用装置：共和理研製 4 探針抵抗測定器

測定試料：石英ガラス基板への成膜試料

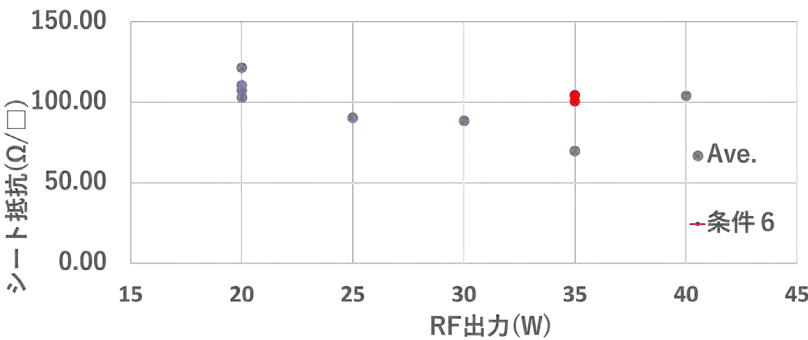


図 1 シート抵抗測定

シート抵抗測定結果より，Rf 出力とシート抵抗との間には特別な相関関係がないこと，透過率測定結果より Rf 出力と透過率との間に特別な相関関係がないことがわかった。

III 透過率測定

使用装置：日本分光製紫外線可視分光光度計(V-550)

測定試料：石英ガラス基板への成膜試料

測定条件：測定波長 200~850nm，データ取り込み間隔 2nm

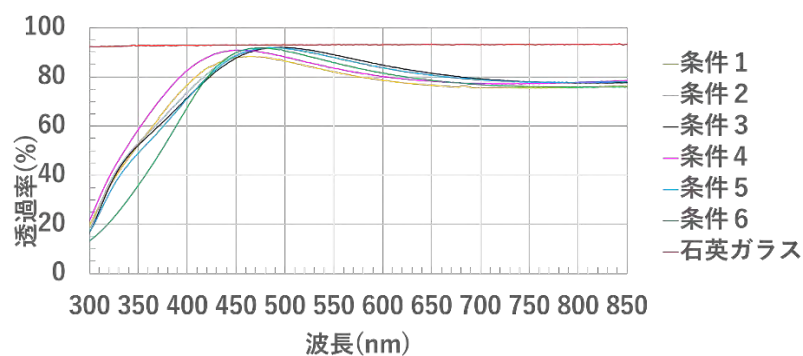


図 2 透過率

透過率測定結果より Rf 出力と透過率との間に特別な相関関係がないことがわかった。

IV 走査型プローブ顕微鏡(SPM)による表面形状観察

使用装置：日立ハイテクサイエンス製 AFM5000/AFM5300E

測定試料：Si 基板への成膜試料

測定条件：測定モード DFM(コンタクトモード)

X データ数 512 / Y データ数 512

表 3 表面形状観察

	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6
平面形状像						
鳥瞰図						
算術平均粗さ(nm)	0.0702	0.1097	0.1817	0.1296	0.1553	0.0386
二乗平均粗さ(nm)	0.0831	0.1411	0.2212	0.1580	0.1893	0.0471

SPM の結果より、条件 6 の加熱した膜の粗さが小さくなっていることがわかったが、これはスパッタで成された膜中の空隙が過熱によって減っているのではないかと推測される。

VXRD 測定

下地基板：石英ガラス

測定モード：低角入射法[2 θ スキャン] (入射角 0.4° (固定))

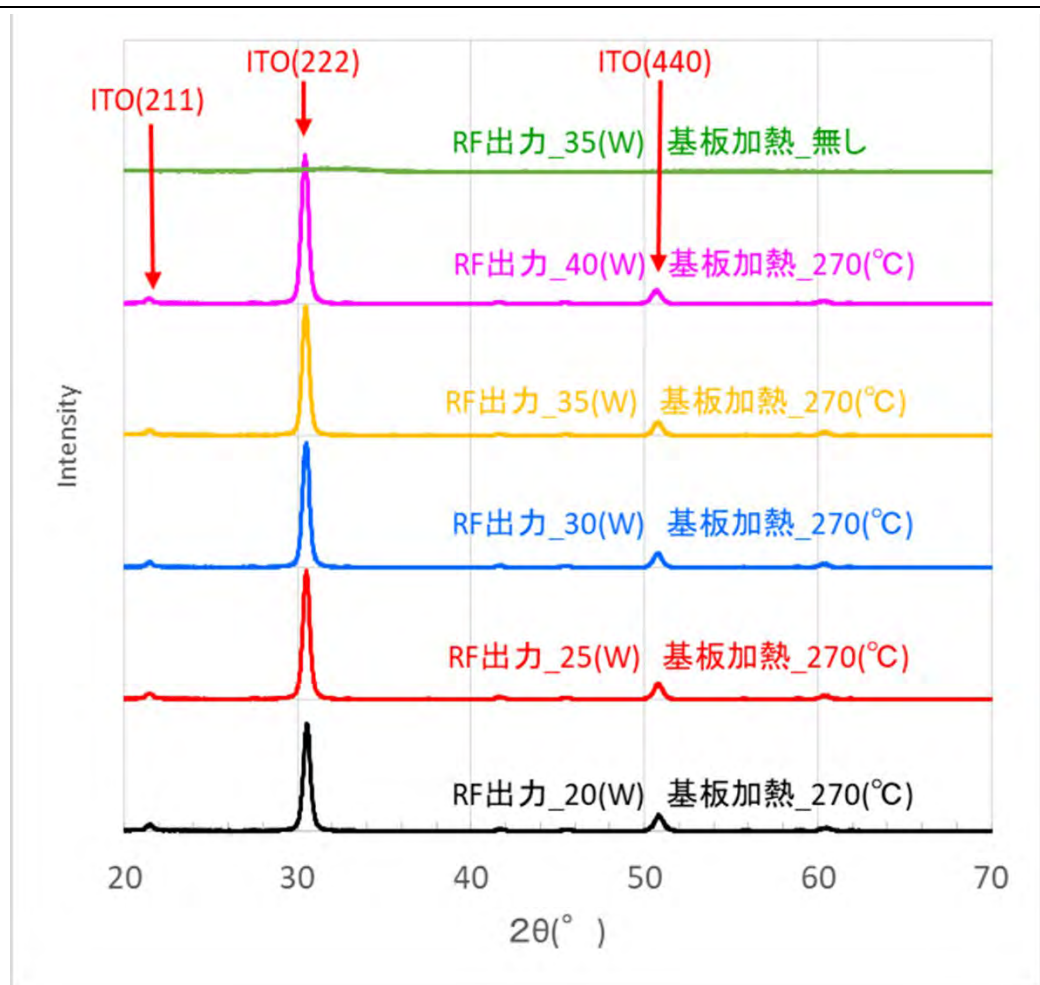


図3 XRD測定結果

XRDの結果より図3基板加熱なしの条件6にピークが現れなかったのに対し、他の基板加熱ありではそれぞれのスペクトル内にピークが3箇所現れていることから、基板加熱によりITO膜の結晶化が進んでいることが示唆される。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	立命館大学・修士課程1年
研修テーマ	ナノカーボンの可溶化と分光分析およびナノ構造解析の実習
研修先	九州大学
受入担当者	藤ヶ谷剛彦先生、利光史行先生、荒谷弘幸先生
研修期間	令和3年7月28日～7月30日
研修内容	単層カーボンナノチューブの可溶化と構造解析の基礎を習得した。種々の可溶化剤を用いて分散したナノカーボン溶液について、紫外可視近赤外吸収分光、顕微ラマン分光、そして近赤外蛍光分光装置などのスペクトル測定法から、ナノ構造とスペクトルの相関を観測した。また、走査型電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡による構造観測と、計算化学によるシミュレーションを併用し、ナノカーボンの構造解析技術を学習した。
研修の成果等	単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、炭素の層の巻き方の違いにより金属性 SWCNT と半導体性 SWCNT が存在する。本研修では、半導体性 SWCNT を分離することを目的とした。まず、SWCNT とフラビンとを混合して超音波処理を行い、SWCNT とフラビンが結合することによりトルエン中に溶かした。その後、遠心分離により半導体性 SWCNT のみが上清中に分離されるため、上清を回収した。 回収した SWCNT の性質を解析するため、紫外可視近赤外分光測定および近赤外蛍光分光装置による2次元フォトルミネッセンスマッピングを行った。紫外可視近赤外分光測定では、金属性 SWCNT の 600nm 付近のピークが減少していることから、半導体性 SWCNT の分離が確認できた。また近赤外蛍光分光装置による2次元フォトルミネッセンスマッピングで得られたデータから、SWCNT のカイラリティの帰属を行った。CoMoCAT 法で作られた SWCNT を使用したため、(6, 5) や (7, 5) を含んでいることが確認できた。 本研修を終えて、SWCNT に関する基礎的な知識や、ナノ材料を扱う際の実験手技、分析機器の仕組みと使用方法など多くのことを学ばせていただきました。短い期間ではありましたが、本研修でお世話になった先生方やホスト研究室の皆様に感謝申し上げます。

令和3年度ナノテクノロジープラットフォーム学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	信州大学大学院 総合理工学研究科 工学専攻 修士課程1年
研修テーマ	ナノカーボンの可溶化と分光分析およびナノ構造解析の実習
研修先	九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門 藤ヶ谷研究室
受入担当者	藤ヶ谷剛彦、利光忠行、荒谷弘幸
研修期間	令和3年7月28日～7月30日
研修内容	研修内容は、カーボンナノチューブに可溶化剤を添加し、分離させるということを行なった（以下カーボンナノチューブをCNTとする）。CNTとは、グラフェンシートを円筒状に巻いた構造となっている。また、CNTはその巻き方(カイラリティ)により、導電性などの物性が異なる。しかし、現在CNT内では様々なカイラリティが存在するため、基礎特性にばらつきが生じ、応用の幅を狭めている。そこでCNTをカイラリティ毎に分離する手法に注目が集まっている。実験手順は、可溶化剤(PFOとdmc12)とCNTをそれぞれ混合し、カイラリティ毎に分離させた。そして、分離させたものを紫外可視近赤外吸収スペクトルとPLを測定し、分離の確認を行なった。
研修の成果等	吸収スペクトルとフォトルミネッセンス(PL)の結果からCNTが分離していることが分かった。まず、吸収スペクトルでは、数本のピークが確認できた。このピークは各カイラリティのピークになる。そのため、PFOとdmc12を比較した際、PFOの方がピークの本数が少なくなったため、PFOの方がより分離している事が分かった。また、PLからもポイントとなる点がPFOの方が少なくなったため、こちらからもPFOの方がより分離していることが分かった。 自分の使用するCNT分散液も吸収スペクトルやPLなどの測定を行い、特性評価をしたいと感じた。また、実験方法や取り組む姿勢など自分の大学より優れている点を取り入れていきたいと思った。