











微細構造解析プラットフォーム

ジルコニアセラミックスの力学特性劣化機構の解明 Analysis on degradation of mechanical property of Ceramics Zirconia ユー ザー 氏 名:松井光二 / Koji Matsui(東ソー株式会社 / TOSOH), 吉田英弘 / Hidehiro Yoshida (物質・材料研究機構/NIMS),斎藤光浩 / Mitsuhiro Saito(東京大学 / The University of Tokyo) 実施機関担当者:押川浩之 / Oshikawa Hiroyuki,熊本明仁 / Akihito Kumamoto,幾原雄一 / Yuichi Ikuhara (東京大学 / The University of Tokyo) Ceramics Zirconia, mechanical property, phase transition Key words

概要 / Overview

Y,O,添加によって構造安定化された正方晶ZrO,多結晶体(Y-TZP)は、高強度・高靭性を持つ材料として利用されている。しか し高温や熱水中では正方晶→単斜晶相変態に起因する強度劣化が発生するため常温使用に制限されている。 我々は「Y³⁺の不均一分布が、正方晶→単斜晶相変態を促進させる」との仮説をたてて、Y³⁺が均質分布するY-TZPを実現し、超高耐 久性化に成功した。また、不均一なY-TZPの劣化初期の微細組織解析を行った結果、均質単相の超高耐久性化仮説の妥当性の裏付 を得た

Y₂O₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystal (Y-TZP) has excellent mechanical properties. However, it has been used only at room temperatures, because the degradation on mechanical properties caused by phase transition from tetragonal to monoclinic phase takes place at high-temperature or in hot water. Based on the assumption that the inhomogeneous distribution of Y3+ ions accelerates the phase transition, we have successfully developed Y-TZP with homogeneous Y³⁺-ion-distribution. The nanostructure observations confirmed the mechanism of the degradation in hot water in conventional TZP and the origin of the high resistance against the degradation in the developed Y-TZP.

均質単相の作製

Synthesis of homogeneous single phase Y-TZP

- Y分布の均一化に成功した試料のSTEM-EDSによる結果をFig.1(a)に示す。同時 に添加した微量のAI,Geの分布も示している。これらは粒界に微量存在している。 劣化加速試験の結果をFig.1(b)に示す。図の縦軸は単斜晶/正方晶の比率、3YはY のみを添加した不均一試料、3Y-A,3Y-AGはYの他にAI,Geを添加しY原子の均一 化に成功した試料。Yが均一な試料は単斜晶の生成がほぼ無く機械特性の劣化が ほぼ無い。
- STEM image and corresponding EDS elemental mapping images of Y, Al, Ge in the newly developed. Al and Ge-doped Y-TZP are shown in Fig. 1(a). Change of the monoclinic fraction during the accelerated degradation test in hot water is shown in Fig. 1(b). In Fig. 1(b), 3Y denotes the conventional Y-TZP, and 3Y-A and 3Y-AG are the developed Y-TZP doped with AI and Al-Ge, respectively. Monoclinic phase insignificantly increased in the 3Y-A and 3Y-AG, resulting in no degradation of mechanical property.



¹⁰200 400 600 800 1000 1200 1400 160c ANNEALING TIME / day Fig. 1(a) STEM-EDSによる、均一試料でのZr, Y, Al, Ge原子の分布 状態。Fig.1(b) 劣化加速試験下での単斜晶の比率の変化の状態。 3Y-A, 3Y-AGでは変化がない。

Fig. 1(a) STEM image and corresponding EDS elemental mapping images of Y, AI, Ge in the newly developed, AI and Ge-doped Y-TZP. Fig. 1(b) Monoclinic fraction as a function of heat-treatment time in the accelerated degradation test in hot water (140°C)

機械特性劣化初期状態の微細構造解析

Nanostructure observation at the initial stage of the degradation

- Y³⁺が不均一な従来のY-TZPのSTEM-EDSの結果をFig.2(a),(b)に示す。劣化加速試 験初期のSTEM像 (c),(d),(e)を示す。結晶粒内に高Y³⁺ 濃度の領域が観察され、 方で最表面及び粒界近傍の低Y³⁺ 濃度領域から単斜晶へ変態していることを示して いる。OH が最表面や粒界から酸素空孔を介して結晶粒内に拡散侵入して、相 安定性の低い低Y³⁺ 濃度領域から単斜晶へ相変態させていることが考えられる。
- STEM image and EDS mapping of Y ions in the conventional Y-TZP are shown in Figs. 2 (a) and (b). $Y^{\rm 3*}$ ions are non-uniformly distributed. In the early stage of degradation, the phase transition from tetragonal to the mono-clinic phase started from low-Y³⁺ ion portions in the surface, and proceeded from intergranular to intragranular regions



最表面

粒内



Fig. 2(a) 従来のY不均一試料のSTEM像。(b) EDSによるYの不均一状態。 Fig.2(c),(d),(e) 劣化加速試験初期で、Y低濃度部で単斜晶への変態が観察される。変態は最表面、粒界近傍、粒内の順で進行していく。 Fig. 2(a) STEM image and (b) corresponding Y mapping image of the conventional Y-TZP. The transition to monoclinic starts at the low Y3+ ion re-



氏名:松畑洋文(東京大学微細構造解析プラットフォーム) E-mail : matsuhata@sigma.t.u-tokyo.ac.jp





微細構造解析プラットフォーム

次世代半導体用配線接合材料の高機能材料開発

Development of advanced functional materials for next-generation semiconductor wiring bonding materials

ユ ー ザ ー 氏 名:関根重信 / Shigenobu Sekine(有限会社ナプラ / Napra Co., Ltd.) 実施機関担当者:中尾知代 / Tomoyo Nakao, 榎本早希子 / Sakiko Enomoto, 中野美恵子 / Mieko Nakano 荒井重勇 / Shigeo Arai, 山本剛久 / Takahisa Yamamoto(名古屋大学 / Nagoya University)

Key words

Lead-free solder, semiconductor, intermetallic compound

概要 / Overview

近年、環境問題から鉛フリーハンダの普及が進められるようになっている。有限会社ナプラは、半導体などの接合材料に用いる新規鉛フリーハンダの開発に成功した。この材料は、錫(Sn)に一定の割合で銅(Cu)などを混合し、β-Sn中に金属間化合物をコンポジット化した機能性 微粒子金属である。従来の鉛ハンダと比較して、耐熱性に優れるとともに、-40~200℃の過酷な熱履歴サイクルにも耐えることができる。半 導体の接合用ハンダ材として、大きく期待されている。

In recent years, the spread of lead-free solder has been promoted from a viewpoint of environmental problems. Napla Co., Ltd. has succeeded in developing a novel lead-free solder as a bonding material for semiconductors. This material is a functional fine metal particles produced from alloys of copper (Cu) and tin (Sn), in which an intermetallic compounds are formed in β -Sn. Compared to conventional lead solder, it has excellent heat resistance and can survive severe thermal history cycles of -40 to 200 °C. It is widely expected as novel soldering material for bonding semiconductors.









微細加エプラットフォーム

巨大誘電率を実現する Al₂O₃/TiO₂ 積層膜の検討

Giant Dielectric Constant in Al₂O₂/TiO₂ Multilayer Films Synthesized by ALD

ユーザー氏名:辻田卓司 Takuji Tsujita¹,森田幸弘 Yukihiro Morita¹²,西谷幹彦 Mikihiko Nishitani², 北川雅俊 Masatoshi Kitagawa² (¹パナソニック(株)/ Panasonic Corp.,²大阪大学 / Osaka Univ.) 実施機関担当者:大西広 Ko Ohnishi,中野和佳子 Wakako Nakano,平井直美 Naomi Hirai, 松尾保孝 Yasutaka Matsuo (北海道大学/ Hokkaido Univ.)

▶ Key words

Giant Dielectric Constant , Atomic Layer Deposition

概要 / Overview

近年、メモリーデバイスやキャパシタへの応用を目的に高誘電率材料の開発が勢力的に行われている。この中で、誘電率(ε)が 1000 を超える Al₂O₂(TiO₂ 積層膜に注目し、巨大 ε と電子絶縁性が両立する材料の開発を行った。

原子層堆積装置(ALD)を用いて様々な AI₂O₃/TiO₂ 積層膜を作製し、酸化膜の組成と誘電率および絶縁特性の関係を考察することで、 これまでにない高抵抗・高誘電率のデバイス作製を試みた。

High-permittivity materials have become the subject of vigorous development in recent years with the promise of applications in memory devices and capacitors. We focus on a high-permittivity material composed of AI_2O_3 and TiO_2 layers, which exhibited a giant dielectric constant of about 1,000 due to Maxwell-Wagner relaxation and have assessed the viability of device fabrication using Atomic Layer Deposition (ALD) to investigate the correlation between electric characteristics of the multilayer materials and the film formation process.

積層構造の概要と作製方法

Concept and Fabrication method of multilayer films

高誘電率と絶縁特性を併せ持つデバイス作製を目指し、Fig.1に示した簡易構造 を持つAI_O_(TiO_積層膜を原子層堆積装置(ALD)により作製した。 サブレイヤー膜厚の異なるサンブル(サブレイヤー膜厚:0.3nm~10nm、合計 膜厚を280nm)を作製し、電気特性(誘電率と抵抗値)を測定した。また、 AI_O_を作製する時に用いる酸化剤を変化させることでデバイス特性が大きく変 化することを見いだした(Fig.2)。

 An ALD was used to fabricate the Al₂O₃/TiO₂ multilayer films on glass substrate (Fig. 1). We investigated that The electrical characteristics of the films were measured to determine the mechanism by which both giant permittivity and low dielectric loss could be obtained.





(Total thickness: 280 nm, Sublayer: 0.3 nm \sim 10 nm) Al₂O₃(ϵ =7)/TiO₂(ϵ =80)

Fig. 1 Device structure and Cross section STEM images of $\mathrm{Al_2O_3}$ / $\mathrm{TiO_2}$ multilayer



構造解析とデバイスの最適化

Optimization of the process and structure for high aaaa
 デバイス特性を考察するため、Al₂O₂/TiO₂ 積層界面の構造を収差補正透過電子顕微鏡(CsSTEM)を持いたエネルギー損失分光法(EELS)により調査した。

- 微鏡(CSSTEM)を持いたエネルギー損失分光法(EELS)により調査した。 その結果、Al₂O₃ 層作製に用いる酸化剤により、TiO₂ 層の酸素欠損に影響することが解明された(Fig. 3)。
- We investigate the insulation property of Al₂O₃ by STEM-EELS method. Al₂O₃ layer (TMA) depletes oxygen from TiO₂ layer and O₃ compensates the oxygen defects in TiO₂ layer. The oxygen defects in TiO₂ layer might be necessary for to Maxwell-Wagner relaxation.
 Oxidizer: H₂O



Fig. 3 Investigation of the oxidation state of TiO, layer by using EELS

構造解析の結果を踏まえ、高誘電率と絶縁特性を 併せ持つデバイス構造を検討して作製した結果、 Fig. 4 に示すような高い特性を実現した。



Both a high resistance and a high dielectric constant was achieved with optimizing the oxidizers for Al₂O₃ layer.





氏名: 辻田卓司 (パナソニック(株) / Panasonic Corp.) / 松尾保孝 (北海道大学 / Hokkaido Univ.) E-mail: Tsujita.takuji@jp.panasonic.com / nanoplat@cris.hokudai.ac.jp









広帯域波長掃引パルス量子カスケードレーザの開発

Development of broadly wavelength swept pulsed QCL

- ユーザー氏名:杉山厚志,大河原悟 / Atsushi Sugiyama, Satoru Okawara (浜松ホトニクス株式会社 / Hamamatsu Photonics K.K.)
- 実施機関担当者:戸津健太郎,森山雅昭,江刺正喜 / Kentaro Totsu,Masaaki Moriyama,Masayoshi Esashi (東北大学 / Tohoku University)

Key words

MEMS gratings, Quantum Cascade Lasers (QCLs)

概要 / Overview

高感度のガスセンシングや生体計測を実現するため、外部共振器構造を採用した小形の広帯域波長掃引パルス量子カスケードレーザを開発し製品化した。ナノテクノロジープラットフォームにおいては広帯域波長掃引を実現するため、SOIウェハを用いた電磁駆動形MEMSグレーティングを試作した。ブレーズ形状のグレーティング径は5 mmφの大面積で、高速かつ大きな機械傾斜角を実現した。共振周波数はおおよそ1800 Hz、最大機械傾斜全角は9 degを達成した。開発した波長掃引QCLを用いて、非侵襲血糖値計測実験およびメタンの吸収計測に成功した。

The MEMS grating, with a mirror diameter of 5 mm, is fabricated for broadly wavelength swept quantum cascade lasers to realize high sensitive gas sensing and biosensing. It consists of a Cu damascene coil for the magnetic actuator and a nano-imprinted braze grating. A resonant frequency reaches approximately 1800 Hz. Despite a large mirror, a mechanical scanning angle of 9 deg is measured. Using a MEMS grating, absorption spectroscopies of blood glucose and CH4 are demonstrated with an external-cavity quantum cascade laser.



E-mail : cintsoffice@rpip.tohoku.ac.jp



概要 / Overview

九大・阪大の半導体ナノワイヤ技術に基づいて、バイオ応用可能な水中で機能する金属半導体ナノワイヤの合成支援により、ナノ ワイヤをプラスチック基板に強固に固定した尿の高速処理新規デバイスを創出した。本デバイスにより、尿中細胞外小胞体を99% 以上捕捉でき、従来技術では300種類しか検出できなかったマイクロRNAを1000種類以上検出できる超高効率抽出を世界で初めて 実現した。さらに、肺、肝臓、膀胱、前立腺、膵がん患者で特異的に発現しているマイクロRNAの同定に繋がることを確認し、こ れらのがん診断が可能になることを実証した。

Microfluidic device composed of nanowires anchored into a substrate for urine-based early diagnoses with short treatment time was demonstrated. It enabled collection at high efficiency more than 99% of urine extracellular vesicles and in situ extraction more than 1000 types of microRNA compared to conventional methods identifying around 300 types. Cancer-related microRNAs for lung, liver, bladder, prostate and pancreas were found from this methodology. This device concept will provide new medical application to perform urinary microRNA-based cancer diagnosis.

ナノワイヤデバイスによる尿中マイクロRNA抽出

Extraction of microRNA via Microfluidic Nanowire Device

れ大・阪大の半導体ナ/ワイヤ技術に基づいて、名大・九大共同でバイオ応用可能な水 中で機能する金属酸化物ナ/ワイヤを合成した。名大の支援により、尿中の細胞外小胞 体を捕捉する表面特性を持つナ/ワイヤの合成と尿を導入してもナ/ワイヤが剥離しない ようにブラスチック基板上に強固に固定することが行われ、尿による高速処理可能な新 規デバイス構築技術の創出と、マイクロ流体ナ/ワイヤデバイスの開発に繋がった。本デバ イスにより、尿中細胞外小胞体を99%以上捕捉できることを実証した(図1)。さらに、尿 中細胞外小胞体内部のマイクロRNAの高効率抽出を実現し、従来は尿中から300種類し か検出できなかったマイクロRNAを1000種類以上検出できることを世界で初めて実証し た(図2)。

柳田先生は、半導体ナ/ワイヤに関するこれまでの優れた研究成果に基づいて、バイオ 応用可能であり、細胞外小胞体の捕捉を高効率化できるナ/ワイヤ材料の探索と設計を 担当し、柳田先生の材料設計に基づいて、名古屋大学が、ナ/ワイヤ材料の合成支援を行 った。さらに、柳田先生と名古屋大学が共同で、細胞外小胞体の捕捉効率を最大化でき るマイクロ流体デバイスの設計を行い、名古屋大学が、マイクロ流体ナ/ワイヤデバイスの





Contact

(右)ナノワイヤにより1000種類以上のマイクロRNAを検出

開発支援を行った。柳田先生が設計したナノワイヤ材料の表面特性およびマイクロ流体デ バイスのデザインは、理論的には細胞外小胞体を高効率に捕捉できるものであり、名古屋 大学は、柳田先生の設計した材料・デバイスの理論的な特性が実際の実験系で性能を発 揮できるかについて、共用装置により捕捉細胞外小胞体の定量を行うことで実証した。そ の結果、がん患者尿中細胞外小胞体を99%以上捕捉できることを証明した。

検出したマイクロRNAのがん診断への適用 Cancer Diagnosis by the Detection of microRNA

国立がん研センターと共同でがん患者の尿解析を行い、肺、肝臓、膀胱、前立腺、膵臓 がん患者で特異的に発現しているマイクロRNAを同定し、採決より低侵襲に1mLの尿が あれば5種類のがんが診断できることを実証した(図3)。



図3. (左) 肺がん患者と健常者のマイクロRNA発現量ヒートマップ (右) 膵臓がん患者と健常者のマイクロRNA発現量ヒートマップ

論文発表・プレスリリース

Publication of Paper and Press Release

本成果は、ナノワイヤの合成から5年以上の支援を行った結果であり、柳田先生と安井 先生が責任著者として、T.Yasui*, T.Yanagida*. et al., Science Advances, 3, e1701133 (2017) (*Corresponding Author) に掲載されるとともに、朝日、読売、毎日、日 経新聞など40紙の新聞、国内外の40件以上のWebニュースなどで報道されるなど社会 的注目を集めた。



柳田剛(九州大学)/安井隆雄、馬場嘉信(名古屋大学) E-mail:nano-platform@chembio.nagoya-u.ac.jp

《MEMO》



使えるナノテク

装置とエキスパートの全国ネットワーク ~1000台以上の最新機器とノウハウを提供~



主要研究設備

マルチビーム超高圧電子顕微鏡、収差補正分 析電子顕微鏡、単原子分析電子顕微鏡、陽電 子プローブマイクロアナライザー装置、軽元素対応 型超高分解能走查透過型電子顕微鏡、反応 科学走查透過電子顕微鏡、極低温高分解能 透過電子顕微鏡、超高圧電子顕微鏡、 SPring-8放射光源ビームライン、電子分光型 高圧電子顕微鏡



主要研究設備

電子ビーム露光装置、ステッパー、スパッタ装置 RIE (Reactive Ion Etching) 装置、CVD 装置、収束イオンビーム装置、レーザー加工装置、 膜特性計測·分析装置、形状計測装置、表面 計測装置(SEM等)



主要研究設備

RHMI

7391-74-7

市田田上和市
 市田川丁
 分7・田田山
 第二十四日

核磁気共鳴装置、光分析装置、質量分析 ・その他材料評価、バイオ用光学顕微鏡、 バイオ評価、真空成膜装置や薄膜/ナノ調製加 工、化学材料合成・素子作成、バイオ調製、 透過型電子顕微鏡(TEM)、表面分析(走查 電子顕微鏡(SEM)/EDX/EPMA、電子分光 (XPS/UPS/AES))、X線回折装置、走查型 トンネル顕微鏡(STM)/原子間力顕微鏡 (AFM)

地図をクリックすると、 そのエリアで紹う込み検索した

-2.8

....

