



文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成 27 年度技術スタッフ表彰 優秀技術賞・技術支援貢献賞 ナノ材料物性探索のためのデバイスプロセス技術

受賞者 物質・材料研究機構 NIMS 微細加工プラットフォーム 渡辺 英一郎氏に聞く

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業は、微細構造解析、微細加工及び分子・物質合成の3つの分野で最先端のナノテクノロジー施設・設備を有する25研究機関が、全国の産学官の研究者に対して、利用機会を提供し、イノベーションにつながる研究成果の創出を目指している。平成26年度には2811件の利用があった。

設備の活用にはスタッフの支援が欠かせない。このため、平成26年度より技術スタッフ表彰を行い、平成27年度はスタッフを3つのカテゴリー（優秀技術、技術支援貢献、若手技術奨励）で表彰することになった。



クリーンルームを背にした受賞者 渡辺 英一郎氏と副賞のバッジ
バッジ 優秀技術賞 (左), 技術支援貢献賞 (右)

優秀技術賞には、物質・材料研究機構 (NIMS) 渡辺 英一郎氏の「ナノ材料物性探索のためのデバイスプロセス技術」[1] が選ばれ、渡辺氏は同時に技術支援貢献賞も受賞した。授賞の発表並びに表彰式は、2016年1月29日に、東京ビッグサイトで開催された第14回ナノテクノロジー総合シンポジウム (JAPAN NANO 2016) で行われた [2]。

この技術の内容、支援の経緯などを伺うべく、つくば市の物質・材料研究機構 千現地区 材料信頼性実験棟に、受賞者の物質・材料研究機構 中核機能部門 NIMS 微細加工プラットフォーム NIMS エンジニア 渡辺 英一郎 (わたなべ えいいちろう) 氏を訪ねた。上司のNIMS 中核機能部門 ナノテクノロジー融合ステーション (併任) NIMS 微細加工プラットフォームナノ集積ラインサブマネジャー 津谷 大樹 (つや だいじゅ) 氏も同席され、受賞対象技術の意義等を補足説明された。



1. 受賞対象技術の眼目ープロセスインテグレーション

1.1 物性探索のためのデバイス作製 --- アドレスパターンによるナノ材料の位置特定

新たなナノ材料 (例えば、グラフェンやカーボンナノチューブ) の発見は、新材料の物理的・化学的性質が明らかになって初めて大きなインパクトを与える。グラフェンのノーベル賞受賞 (二次元物質グラフェンに関する革新的実験) はグラフェンを取出し、工夫した観察器具に固定して物性を解明したことによるものだった。

しかし、発見されたばかりの新たなナノ材料では、特

定の位置にナノ材料を成長・配置する制御技術は整っていないから、ある条件で生成した小さな試料が基板上にランダムに存在することになる。電子物性を調べるには電極付けしなければならないが、どこに電極をつけるかの位置も定まらない。そこで、基板上にアドレスパターンを形成し、測定対象がアドレスパターンのどこにあるかを電子顕微鏡などで観察し、試料とアドレスパターンとの相対位置を頼りに、電子線描画などを用いて電極をつける。従って、ナノ新材料の電子物性評価のデバイスプロセス技術には、次の3つの要素技術が必要となる: (1) 基板上にランダムに存在するナノ材料の位置を特定するためのアドレスパターン作製技術、(2) 電子顕微鏡 (SEM)・原子間力顕微鏡 (AFM) 等を駆使したナノ材料観察技術、(3) 極高精度の重ね合わせ電子線描画技術。

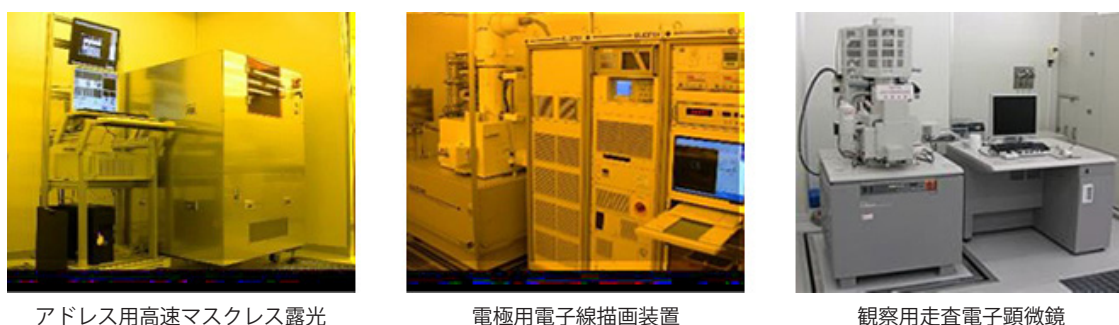
ナノ新材料の電子物性評価のためのデバイスは、これらの要素技術を駆使して、新しいナノ材料そのものの作製、所定形状にするためのナノ加工、試料の観察、アドレスパターンの設計・作製、電子線描画パターンのCAD設計、描画パターンに従った蒸着等による電極作製といったプロセスを通じて作製される。これらの工程を下線のキーワードで表わすと、ナノ材料、ナノ加工、アドレス、観察、CAD設計、電極作製の6つのプロセスとなり、これらを効果的に組み合わせて全体のデバイスプロセスを構築し、物性探索の試料を作製することになる。

渡辺氏の使っている技術や使用装置例を具体的に示すと(図1)、マイクロスケールのアドレスパターンは、高速マスクレス露光装置、レーザー露光装置でのマイクロパターンニングになる。一方、ナノパターンニングには、電子線描画装置(100kV, 125kV)を用いる。コンタクト電極の成膜には、E-gun(電子銃)蒸着装置、UHV(超高真空)E-gun蒸着装置を使う。微細構造観察には、走査電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いる。ナノ加工では、多目的ドライエッチング装置、酸化膜ドライエッチング装置でエッチングして所定形状にし、急速赤外線アニール炉で熱処理して、ナノ材料の表面クリーニングやナノ材料-金属電極間のオーミックコンタクトを形成する。

1.2 プロセス間の関連を考慮したプロセスインテグレーション

ナノ新材料の電子物性評価のデバイス作製は、上記のプロセスの組合せで行われる。プロセス条件やプロセス順序は材料や評価用試料の構造などによって決まる。電子線描画レジストの選択を行うなど、新材料に合わせた個々のプロセスを最適化する一方、グラフェンのように工程を間違えると対象となるグラフェンが剥がれてしまうものや耐熱性に劣る分子ナノワイヤーなどもあるから、各プロセスの関連を考慮し、プロセス全体を考えてデバイス作製を進める。このように個々のプロセスを順序立て、最適化して一貫したデバイス作製プロセスにするプロセスインテグレーションが重要になる。

ナノ材料の形態ごとにどのような順序でプロセスを組んでデバイスを作製したか、1.1で下線を付して示したキーワードを用いて図2に纏めた。各工程自体は一般的で特に新しくはないが、目的とする物性探索デバイスに応じて、各工程には重要な技術ポイントがあり、工程をどう組み合わせるのが、プロセスインテグレーションのポイントである。その具体的内容は、次のナノ材料デバイス作製支援事例で説明する。



アドレス用高速マスクレス露光

電極用電子線描画装置

観察用走査電子顕微鏡

図1 受賞技術に関連する装置例(提供:渡辺氏)

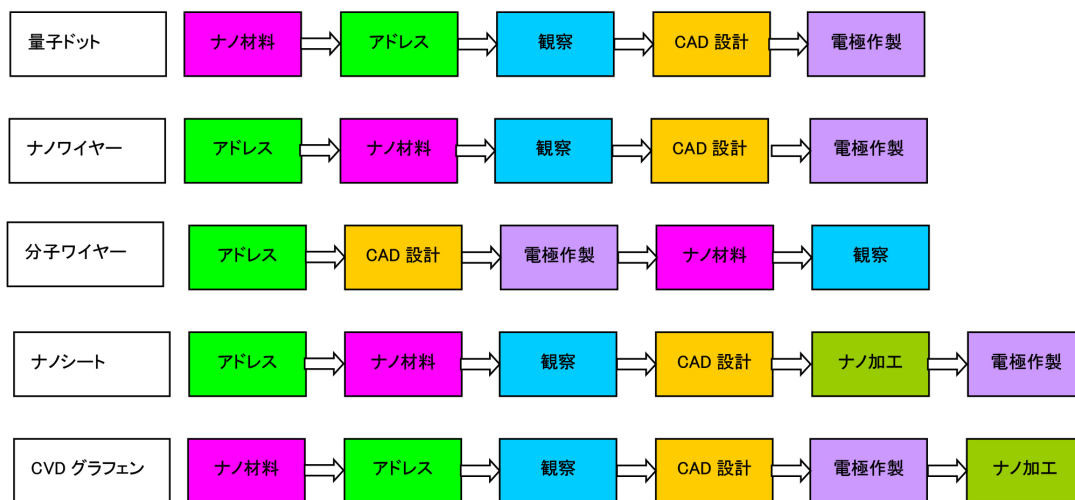


図2 プロセスインテグレーション(渡辺氏提供資料を基に作成)



2. ゼロ (0) 次元から2次元のナノ材料デバイス作製例

2.1 0次元ナノ材料 量子ドットへのナノギャップ電極作製

この例は、GaAs 基板上的 InAs 量子ドット (QD) を介した SQUID (Superconducting quantum interference device, 超伝導量子干渉素子) の作製である。図3に作製した SQUID 模式図と SEM 像を示した。GaAs 基板の上にランダム成長した無数の InAs 量子ドットの中から選択した特定の量子ドット (J1, J2) に対してナノギャップ電極を作製し、InAs 量子ドットを介した正形状の SQUID を作製した。

図4は作製過程を説明するもので、左の図の小さな点がランダムに存在する InAs 量子ドットである。これに図4の右に示すアドレスパターンを金属で作る。AFM でアドレスパターン (右下の2つの四角) と量子ドットと一緒に観察している。この画像を CAD に取込んで電極位置や形状を決める (CAD 設計)。量子ドットの大きさは数十 nm で、これにソース、ゲート、ドレインの3つの電極をつける。アドレスパターンの設計ではパターン間隔の選択が必要で、間隔を量子ドットの高さに合わせた。CAD 設計の結果をもとに超高精度な電子線描画を行い、斜め蒸着により図4左の白線で囲ったナノ電極を形成した。

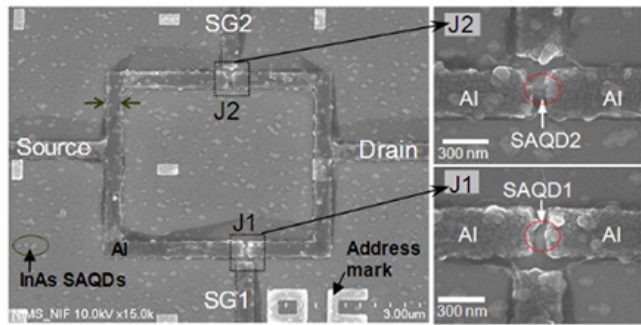
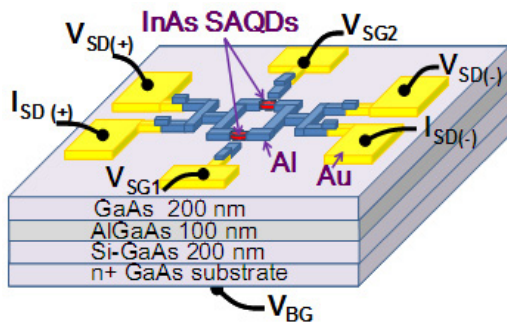


図3 InAs 量子ドットを介した SQUID 一模式図 (左) と SEM 像 (右) (提供: 渡辺氏)

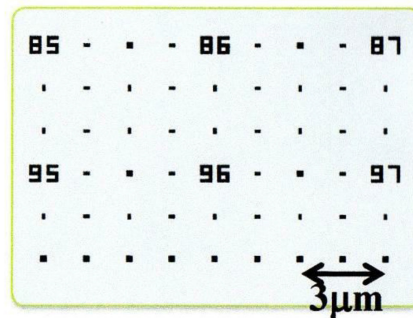
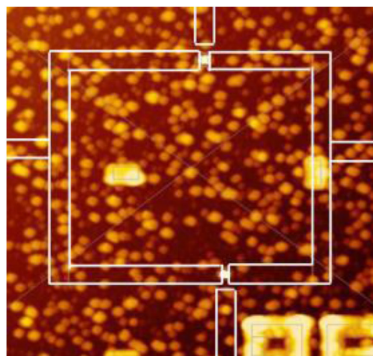


図4 量子ドットとアドレスパターン— AFM 像 (左) とアドレスパターンの設計図 (右) (提供: 渡辺氏)

アドレスパターンを用いて量子ドットに電極をつけることは知られているが、どのように電極付けを行うかの工夫が新しい。すなわち、量子ドット作製は高温処理となるため先に行ない、アドレス作製後に高温プロセスがないようにプロセスを構築し、ナノ材料、アドレス、電極作製という順序を選んでいる (図2 最上段)。ここでの重要な技術ポイントは、量子ドット以外には基板に何も無い試料に対して、量子ドットの位置を特定し、それに対して数 nm レベルの精度でナノギャップ電極を作製している点である。正確なアドレスパターンの作製、極高精度な重ね合わせ電子線描画技術を要する上、ナノギャップ電極の作製ではシャドウイングを利用した斜め蒸着により電極ギャップ幅を制御することによってデバイスを作製した。作製した SQUID によって得られた成果の原著論文は米国物理学協会 (AIP) 刊行の Applied Physics Letters に掲載された。試料作製者の名は謝辞に記されることも少なくないが、渡辺氏はこの論文の共著者となっている [3] (本稿に引用された論文はいずれも渡辺氏が支援したものだが、共著者になっているとは限らない)。

2.2 多様な1次元ナノ材料に対応したプロセス—分子ナノワイヤーおよびカーボンナノチューブへの多端子コンタクト電極作製

もう一つの例は、1次元ナノ材料である分子ナノワイ

ヤーへのコンタクト電極作製である(図5)。あらかじめアドレスパターンを作製した基板に対して、分子ナノワイヤーが分散している溶液を散布し、ターゲットとなる1本の分子ナノワイヤーにのみコンタクト電極を作製した。先述の量子ドットは高温熱処理で作るので、先に量子ドットを作って後からアドレスパターンを作製した。一方、ナノワイヤーは剥がれ易いので、コンタクトまでの工程数を減らすように、先にアドレスパターンを作った。このように材料によってプロセス順序を変えている。また、アドレスパターンに溶液中のナノワイヤーを固定するので、アドレスパターンに分子が絡み付くように、アドレスパターンの厚みを大きくしている。量子ドットの場合には、厚みが量子ドットの高さと同様ようアドレスパターンを薄くした。このように、アドレスの形状・厚みは、ナノ材料ごとに適宜調整する。また、分子ナノワイヤーが多いとコンタクトをとり難くなるので、溶液中のナノワイヤー濃度を調整した。アドレスパターンの上にナノワイヤーを落とした後は、CADで設計して電子線描画で電極を作る(図2の2段目)。図5右はこのように作製したカーボンナノチューブ(CNT)素子のSEM像を示している。

ここでの重要な技術ポイントは、アドレスパターンを先に作製している点である。これは分子ナノワイヤーを散布する際に、敢えて分子ナノワイヤーがアドレスパターンに引っ掛かることを狙っている。ナノチューブやナノワイヤーを散布する際は、基板上に分散されたそれらの量が絶妙な密度で存在することが重要となる。基板上で

のナノワイヤーの量が多すぎると電極が短絡し、少なすぎると素性の良いナノワイヤーを得ることができなくなる。アドレスパターンの形状や厚み、分散溶液の濃度等を最適化し、分散量を制御することによって、1本のナノワイヤーだけを用いたデバイスが作製可能となった。

この技術のお蔭で、脳神経から抽出した微小管(Microtubule)のメモリー作用の論文がApplied Physics Lettersに掲載された[4]。

ナノワイヤーは分散濃度も選んで基板上に生成させるが、電極づくりの順序も選ぶ。有機溶剤耐性のない分子ナノワイヤーなどの場合、先に電極を作り、電極作製後にナノ材料を塗布して、特性を測ることもある(図2の3段目)。

2.3 2次元ナノ材料のナノシートへの高精度極微加工—グラフェン結合量子ドット・MoS₂を用いたデバイスの作製

基板上にランダムに存在する2次元ナノ材料に対して、コンタクト電極を作製するだけでなく、極高精細な電子ビーム描画技術およびドライエッチング技術を駆使して1枚の2次元ナノシートを任意形状に加工し、電子輸送特性測定素子を作製した例について述べる。

一つは、基板上にランダムに存在する2次元材料(グラフェン)に対して、コンタクト電極を作製するだけでなく、極高精細な電子ビーム描画技術およびドライエッチング技術を駆使して1枚のグラフェンシートを任意形

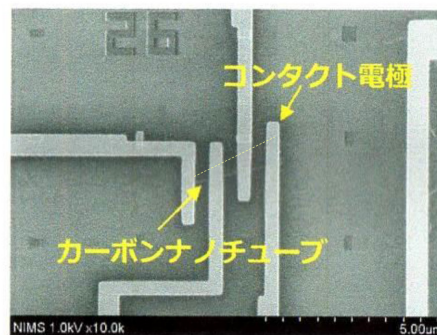
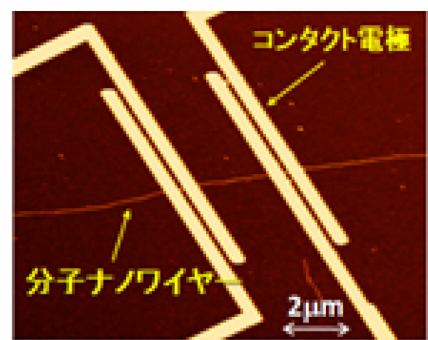


図5 分子ナノワイヤー素子のAFM像(左)とCNT素子のSEM像(右)(提供:渡辺氏)

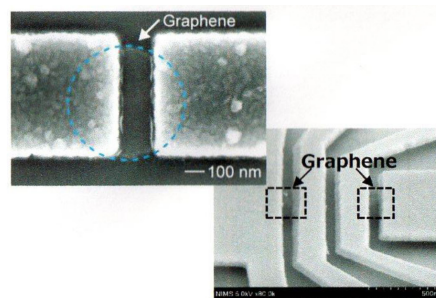
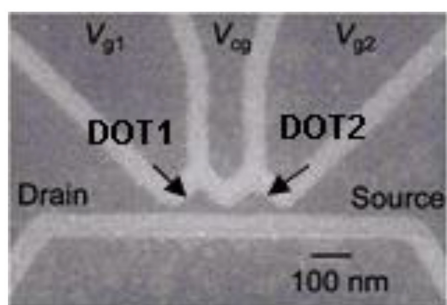


図6 グラフェン結合量子ドット—SEM像(左)と円盤状グラフェンと電極間に架橋したグラフェン素子(右)(提供:渡辺氏)

状に加工し、結合量子ドットを作製したものである（図6左）。二重ドット（double dot）の物性を見ようというもので、その成果は、Nano Letters[5]に掲載された。

また、グラフェンを円盤状に加工し、中空に架橋したグラフェン素子を作った（図6右）[6]。グラフェンの加工には、酸素によるドライエッチングを用いた。Si基板表面を熱酸化してできたSiO₂の上にグラフェンを載せ、電極をつける。SiO₂表面の凹凸によってグラフェンの特性が変わるので、グラフェンの下のSiO₂を除き、グラフェンは中空に浮かしている。グラフェンは基板との密着性が悪いのでプロセス中に剥がれるリスクが高いため溶液プロセスは最小限にする。グラフェンはグラファイトの剥離で作ったものである。電極付け以外でも架橋構造作製などのナノ加工が必要とされる（図2の4段目）。さらに、基板との密着が弱いCVDグラフェンの場合、電極でグラフェンを基板上に固定してから形状加工するなどの工夫が必要になる（図2の5段目）。

この技術はグラフェンだけでなく、他の2次元ナノ材料に対しても適用可能である。図7は、2次元ナノ材料として近年着目されているMoS₂に適用し、MoS₂トランジスタを作製した発展例である[7]。

このように、受賞技術は様々なナノ材料に対してコンタクト電極を作製するだけでなく、ナノ材料を任意の形状に加工できることを実証しており、当該技術が新規ナノ材料を用いたイノベーション創出を導くための重要なキーテクノロジーであることを示している。



3. 技術支援はどのように進められたか — NIMS 微細加工 PF の特徴と支援への今後の抱負

3.1 NIMS 微細加工プラットフォームの特徴

渡辺氏が仕事場とする NIMS 微細加工プラットフォーム[8]は、ナノテクノロジープラットフォーム事業の前身であるナノテクノロジー・ネットワーク事業（ナノ・ネット事業）から始まった施設である。2007年に建設したクリーンルームに、半導体微細加工装置群を新規整備してナノ・ネット超微細加工領域にナノテクノロジー融合ステーションナノ集積ラインとして参画、実質4年間の研究支援を実施した。ナノ・ネット事業は2012年3月に終了し、2012年7月からナノテクノロジープラットフォーム事業における、微細加工プラットフォーム（PF）の実施機関として参画した。NIMSは微細構造解析PF、分子・物質合成PFにも参画している。

NIMS 微細加工プラットフォームの特徴は、(1) 約40台の装置群を同一施設内に集約し、(2) 材料に制限を設けず多様な材料研究に対応し、(3) 装置ごとに専任スタッフを配置して充実した支援体制を整備したことである。また、(4) 微細加工PF、微細構造解析PF、分子・物質合成PFの3つのPFが同じ建物にあり、横断的利用が可能なアンダーワンルーフの施設となっている（図8）。

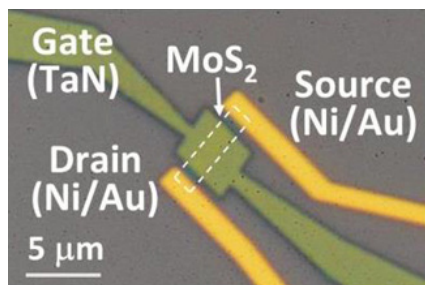


図7 MoS₂ ナノシート素子の光学顕微鏡写真（提供：渡辺氏）

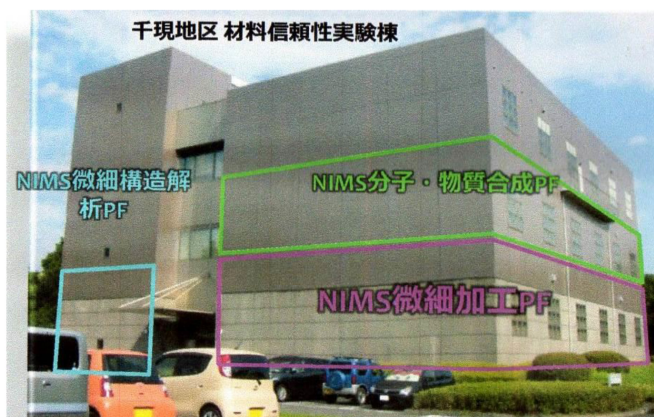


図8 3つのPFが置かれたNIMS千現地区材料信頼性実験棟（提供：渡辺氏）

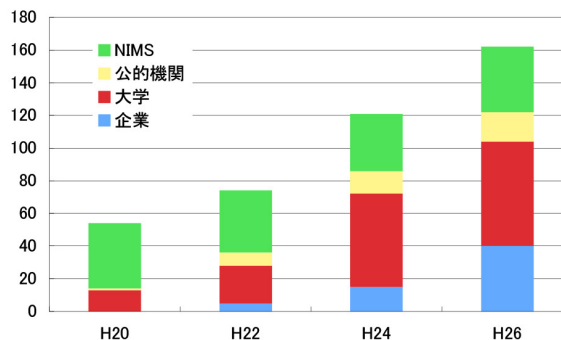
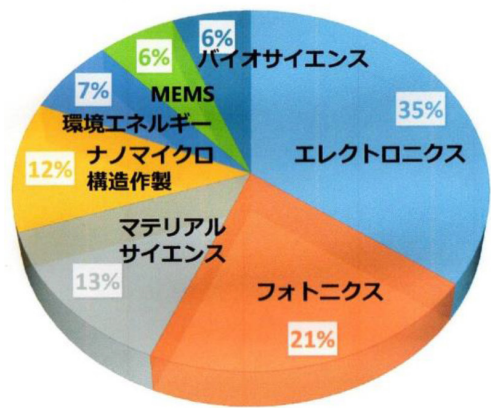


図9 支援分野と支援件数の推移 (渡辺氏提供資料を基に作成)

支援分野は、図9に示すように、エレクトロニクスが最も多く、支援数の35%を占めている。利用実績は、2008年の54件から年々増加し、2014年には162件に達した。利用者はNIMSが当初から40件前後で大きく変わっていないが、大学の利用は13件から64件、公的機関は1件から18件となった。依頼元の大学は、北海道から沖縄まで全国に亘っている。また初年度は0だった企業の利用は最近急速に増え、2014年度は40件に達した。利用企業は電機、素材、化学、精密等の各分野に跨がっている。企業は材料開発における評価やリソグラフィの利用が多く、探索的研究や物性基礎は大学に多い。

NIMS 微細加工 PF は多岐にわたる研究分野への支援を実施する一方、人材育成にも注力し、電子線描画 (EB) や集束イオンビーム (FIB) 加工などのセミナーなどを実施している。また、海外からのインターンシップ生を受け入れ、大学院生向けの微細加工実習を行っている。

利用形態には、(1) 機器利用—利用者自身で装置操作、(2) 技術補助—NIMS 職員のサポートの下に装置操作、(3) 技術代行—NIMS 職員が試料作製等を行い提供、の3通りがある。技術代行はNIMSの支援の特徴で、度々つくばのNIMSまで来なくて済むため、遠方の大学もPFを利用し易い。利用料金は装置ごとの時間課金従量制とし、利用相談・技術相談、実験用消耗品・薬品・ガス使用、蒸着等の貴金属・フォトレジスト・成膜材料には課金しない。利用に当たっての予約、問合せなどは全てWeb (<http://www.nims.go.jp/nfp/>) 上で行える。

3.2 技術支援における今後の抱負—技術力向上とユーザーの気軽な相談を期待

今後の技術支援に向け、渡辺氏は、第1に共用施設の認知度を高めたいという。それにはユーザー満足度を向上させ、ユーザーコミュニティの中での情報拡散を進め、共用施設利用が当たり前となる環境形成を図る。第2に、装置性能維持・技術力向上を図る。装置知識を深め、装置性能を最善の状態に維持管理する。技術が陳腐化しな

いよう情報更新して技術力向上を図る。また、技術指導によるナノテク基盤技術の持続的発展を狙う。

さらに、積極的かつ戦略的に技術代行支援を提供したいという。戦略的な技術代行支援は、民間企業の早期成果創出に貢献し、生命科学、医工連携等の異分野融合研究を促進する。遠方・地方を含む全国的支援を展開し、FIB加工、高度EB描画等の熟練域に達した技術を提供し、難課題解決のためのプロセス支援を行いたい。ユーザーには気軽に相談してもらい、技術支援の活用を広めてほしいと語られた。

一方、NIMS 微細加工 PF のメンバーにはパーマネントとそうでない職員が混在している。契約期間が有限で、比較的短期の場合は、技術の習得、積み上げが継続できるかという不安があることも事実である。お話を伺っていて、技術支援の拡大、その基になる技術の向上、伝承の環境作り、支援員の育成は、共用施設活用を進める上の課題として心すべきものと感じた。

参考文献

- [1] ナノ材料物性探索のためのデバイスプロセス技術, http://nanonet.mext.go.jp/research_support_award/H27_Award_1.pdf
- [2] ナノテクノロジープラットフォーム、秀でた6大成果と技術スタッフ表彰者が決定, http://nanonet.mext.go.jp/topics_gov/?mode=article&article_no=3086
- [3] Sunmi Kim, Ryosuke Ishiguro, Michiya Kamio, Yasushi Doda, Eiichiro Watanabe, Daiju Tsuya, Kenji Shibata, Kazuhiko Hirakawa, and Hideaki Takayanagi, "π junction transition in InAs self-assembled quantum dot coupled with SQUID", Applied Physics Letters, Vol. 98, No. 6, p. 063106 (2011)
- [4] Satyajit Sahu, Subrata Ghosh, Kazuto Hirata, Daisuke Fujita, and Anirban Bandyopadhyay, "Multi-level

- memory-switching properties of a single brain microtubule", *Applied Physics Letters*, Vol. 102, No.12, p. 123701 (2013)
- [5] Satoshi Moriyama, Daiju Tsuya, Eiichiro Watanabe, Shinya Uji, Maki Shimizu, Takahiro Mori, Tomohiro Yamaguchi, and Koji Ishibashi, "Coupled Quantum Dots in a Graphene-Based Two-Dimensional Semimetal", *Nano Letters*, Vol. 9, No. 8, pp. 2891-2896 (2009)
- [6] Satoshi Moriyama, Yoshifumi Morita, Eiichiro Watanabe, and Daiju Tsuya, "Field-induced confined states in graphene", *Applied Physics Letters*, Vol. 104, No. 5, p. 053108 (2014)
- [7] Naruki Ninomiya, Takahiro Mori, Noriyuki Uchida, Eiichiro Watanabe, Daiju Tsuya, Satoshi Moriyama, Masatoshi Tanaka, and Atsushi Ando, "Fabrication of high-k/metal-gate MoS₂ field-effect transistor by device isolation process utilizing Ar-plasma etching", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, No. 4, p. 046502 (2015)
- [8] 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 微細加工プラットフォーム (パンフレット), http://www.nims.go.jp/nfp/link/files/NIMSnanofab_2015pamphlet.pdf

(古寺 博)