

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	群馬大学大学院 博士前期課程 1年
研修テーマ	MEMS フォースセンサと IoT モジュールの作製
研修先	東北大学 西澤潤一記念研究センター
受入担当者	戸津 健太郎様
研修期間	令和4年8月2日～8月6日
研修内容	<p>はじめに、ピエゾ抵抗型フォースセンサの原理について講義を受けた。</p> <p>MEMS フォースセンサはとても繊細で、小さなホコリも許さないため、クリーンルーム内で半導体製造装置を用いて作製をした。作製した MEMS フォースセンサを実装するために、センサを実装した基板をはんだづけやワイヤボンディングで作製した。作製した基板と Arduino でプログラムを組んだマイコンボードを接続し、クラウド上で接続するためのソフトウェア Blynk を用いて、センサの数値を読み取ることに成功した。</p>
研修の成果等	<p>単結晶シリコンにおいて、ひずみによって抵抗が変化する、ピエゾ抵抗効果を用いたフォースセンサを作製した。結晶方位とピエゾ抵抗の向きを揃えて、抵抗変化が大きくなるようにした。</p> <p>MEMS フォースセンサの作製において、様々な半導体製造装置を使用して作製した。普段使うことのできないような高価な装置を、装置の原理や技術の説明を聞き、実際に操作することで体系的に学ぶことができた。私は研究で、ポリマーベースの加工により MEMS 振動発電デバイスの作製を行っている。今回シリコンベースの加工について学ぶことで、プロセスの知識を広げることが目的に参加した。今後は、MEMS フォースセンサの作製で得た知識をもとに、MEMS 振動発電デバイスの歩留まり向上のためのプロセスの改善や、新たなプロセスについて検討したいと考えている。</p> <p>MEMS フォースセンサの実装のための回路作製において、ワイヤボンディングやはんだづけを通して、それぞれの利点や欠点について学んだ。また、クラウド上でデバイスと通信を行うことができるソフトウェア「Blynk」を用いて通信するため、Arduino でコードを作成し通信するための手法について学ぶことができた。これらの体験を通して、今後は、私の研究内容である振動発電デバイスを電源として、センサを動かすような系全体を設計したいと考えている。</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	金沢大学 数物科学類物理学コース ナノ物理学研究室 学部4年
研修テーマ	MEMS フォースセンサと IoT モジュールの作成
研修先	東北大学 マイクロシステム融合研究開発センター
受入担当者	戸津 健太郎 先生
研修期間	令和4年8月2日～8月6日
研修内容	<p>研修概要</p> <p>MEMS フォースセンサ作成を通して、半導体加工から IoT 化までの一連の流れを行った。それにより、量産化・自動化によりブラックボックスとなっている半導体加工プロセスを原理から理解すること、さらには現代のデジタル社会で重要となっている IoT 技術を体験することを目的としている。</p> <p>研修スケジュール</p> <p>8/2 (火) ～8/5 (金) : 半導体加工 8/5 (金) ～8/6 (土) : センサ組み立て・IoT 化</p>
研修の成果等	<p>研修成果</p> <p>MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) は微細機械部品・電気回路・センサ・アクチュエータを一体化・集積化したものであり、自動車・家電・医療・通信・バイオといった現代産業に欠かせない技術である。本研修では、MEMS の中でも比較的作成の簡単な MEMS フォースセンサに関して、半導体加工 (Figure 1) から、様々なモノがインターネットを通じて情報を相互交換できる仕組みである IoT (Internet of Things) までの一連の流れを行った。以下では、研修で行った半導体加工と IoT の成果について簡単に説明する。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>(A)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>(B)</p>  </div> </div> <p style="text-align: center;">Figure 1 A : クリーンルーム、B : スパッタリング装置</p> <p>■ 半導体加工</p> <p>フォースセンサとなる、ピエゾ抵抗特性 (力が加わると抵抗が変わる性質) をもつ半導体素子を作成するために、フォトリソグラフィやアッシング、Deep-RIE をはじめとした半導体加工に関する一連のプロセスを体験した。スパッタリングや Deep-RIE などでは装置が実際に稼働するところを見</p>

て、そのプロセスについて学習した。また、フォトリソグラフィやレジスト除去では、実際に自分の手で行うことで、原理を学んだ。

MEMS フォースセンサの半導体加工プロセスとしては大きく分けて5つある。

- ① プロセス全体における位置決め基準となるアライメントマークの作成 (フォトリソグラフィ・Siドライエッチング・レジスト除去)
- ② ボロンイオン注入 (フォトリソグラフィ・プラズマアッシング・ウェット処理・ボロンイオン注入・アニール処理)
- ③ 後の加工でウェーハの変形を防ぎ、絶縁膜となるSiO₂薄膜生成 (TEOS-PECVD・フォトリソグラフィ・ウェット処理)
- ④ 電極となるAl薄膜の作成 (逆スパッタリング・Alスパッタリング・フォトリソグラフィ・ウェットエッチング・ウェット処理・シンター処理)
- ⑤ ボタン部分となるダイアフラムの作成 (フォトリソグラフィ・ダミーウェーハ接着・BOSCH法 Deep-RIE・ダミーウェーハ除去・プラズマクリーニング)

上記の半導体加工を通じて、Figure 2のようなウェーハが得られた。

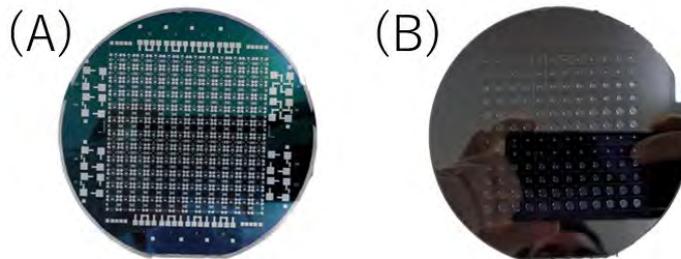


Figure 2 加工後のウェーハ

最後にPCB上に部品をあつめ、配線をして(ワイヤーボンディング)、センサを作成した(Figure 3)。



Figure 3 MEMS フォースセンサの断面モデル

(薄い灰色：n型半導体、赤色：p型半導体、濃い青色：SiO₂、
薄い青色：接着剤、黒色の板：Al 黒色の線：金線、濃い灰色：PCB)

■ IoT化

半導体加工で製作したピエゾ抵抗型フォースセンサは、フリスクの箱に入る大きさの基板に組み込んだ。基板にはセンサのほかに、ICチップ(ADS1232)やWi-Fiモジュール(ESP8266)を搭載した。

センサに加えた力はブリッジ回路の電圧差信号として取り出され、IC チップで A/D 変換される。さらに、Wi-Fi モジュールで信号データはクラウド上 (Blynk) にアップロードされ、スマホやタブレットでモニタリングすることができる (Figure 3)。



Figure 4 MEMS フォースセンサのIoT化

■ センサの評価

MEMS フォースセンサからクラウド上にあげられたデータは A/D 変換されたデジタル信号であるから無次元量である。したがって、物理量としての意味をもたせるために、荷重と AD 変換値に関するグラフを作成した。実験にはフォースゲージを用いた。

荷重と AD 変換値の関係は Figure 4 のようになり、力と A/D 変換値の間には線形性がある。15 N と 50 N を境にして傾きが異なっているが、これはフリスクの箱の弾性が影響しているためである。したがって、中央部分の傾きがセンサの特性をより正確に表していて、変位感度は 0.431 /N である。

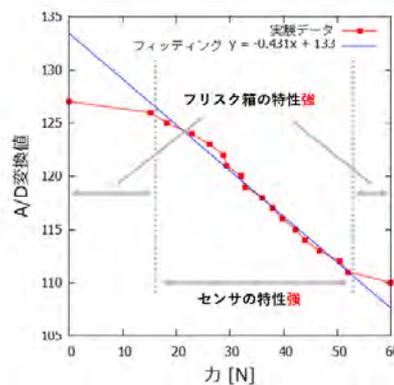


Figure 5 荷重と AD 変換値の関係

感想と今後の展望

本研修では、MEMS フォースセンサ作成を通じて半導体加工と IoT について学んだ。半導体については理論でしか知らなかったが、実際に様々な装置を使いながら自分の手で行うことで、より深く理解することができた。このような貴重な経験は普段の研究生活では体験できなく、マイクロシステム融合研

究開発センターのような最先端の施設で研修を行えたことは非常に有意義であった。また半導体加工だけでなく、インターネットを通じてスマホからセンサをモニタリングできるようにするという IoT 技術の体験もできたことで、MEMS が如何に普段の生活で重要な役割を果たしているのかを身をもって知ることができた。

さて私は現在、「周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) の開発と試料の物性評価・構造制御」をテーマとして研究を行っている。FM-AFM とは、試料に近づくことによるカンチレバーの共振周波数の変化に着目して、試料表面を原子分解能で観察することのできる顕微鏡である (Figure 6 参照)。カンチレバーからの信号の検出にはカンチレバーのひずみによって抵抗が変化するピエゾ抵抗特性を用いている。このピエゾ抵抗特性は今回作成した MEMS フォースセンサにも非常に関係があるため、今回の研修で学んだ知識を用いて、開発装置に対する理解を深め、さらに装置の性能を向上させていきたい。

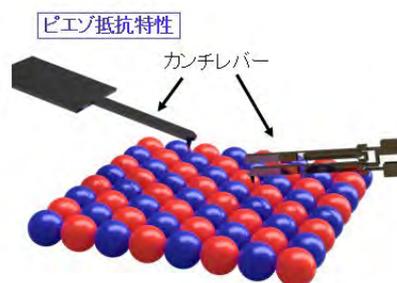


Figure 6 FM-AFM のイメージモデル

最後になるが、本研修では MEMS の知識だけでなく、最先端で活躍されている多くの研究者の方と関わることができた。研究者の方からは技術的な知識は勿論、研究を進める上での考え方など将来にわたって重要なことを学ぶことができた。修士での研究活動がより実りのあるものになるように活かしたい。また、将来は半導体製造装置業界に関わりたいため、進路を考える参考にもしたい。

謝辞

まずは、本研修という貴重な機会を与えてくださった文部科学省マテリアル先端リサーチインフラの関係者様に感謝いたします。また研修では、東北大学マイクロシステム融合研究開発センターの皆様には終始丁寧にご指導していただき、ありがとうございました。最後になりますが、ともに研修に参加し、良い刺激をいただいた、他大学の学生の方にも御礼申し上げます。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京理科大学大学院理工学研究科物理学専攻金井研究室博士後期課程1年
研修テーマ	FIBおよびTEMを用いた基礎的微小構造解析
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4年7月25日～7月27日
研修内容	<p>1日目：オンラインによるTEMに関する基礎知識の研修。結像の基本的な原理から、明視野・暗視野像、SAEDなどの基礎的な説明を受けた。</p> <p>2日目：FIBを用いたSi単結晶基板の加工。Si基板にFIBを照射し、TEM観察が可能な100nmオーダーまで加工した。</p> <p>3日目：2日目に作成したSi試料をTEMによって観察した。SADを見ながら、111面から110面方向へ試料を回転させ、パターンの変化を観察した。</p> <p>4日目：自身の研究対象である材料について、HRTEMによって観察した。2nmオーダーまで拡大し、位相コントラストによる原子像を観測した。</p>
研修の成果等	<p>(1) FIBによる微小加工 自身の扱っているポリマー材料について、微小加工を検討していたので、FIBによってどの程度微小加工が可能なのか、その扱いやすさなどを学ぶことが出来たのは大きな進展であった。またイオンビームによる試料へのダメージがTEM観測に与える影響について、実地でFIBを扱っている竹中様から話を聞くことが出来、今後の試料作りにおいて非常に参考になった。</p> <p>(2) HRTEMによる原子像の観測 自身の扱っている試料(Poly(heptazine imide): PHI)について、HRTEMをもちいてその原子像を観測した。その結果を図1に示す。HRTEM像を解析することで、原子が3回対称かつ2.92Åの間隔で並んでいることがわかった。このように原子が配列するパターンは、測定対象であるPHIにはなく、合成の際に不純物として混入するMn₂O₃がHRTEMによって観測されたものだと考えられる。事前に測定した磁化率の温度依存性測定の結果から、不純物が混入されている可能性が示唆されていたため、この結果は妥当である。本来の目的であるPHIの原子像を得ることはできなかったが、試料合成過程における問題点が見つかったため、今後の合成指針を得ることが出来た。</p>

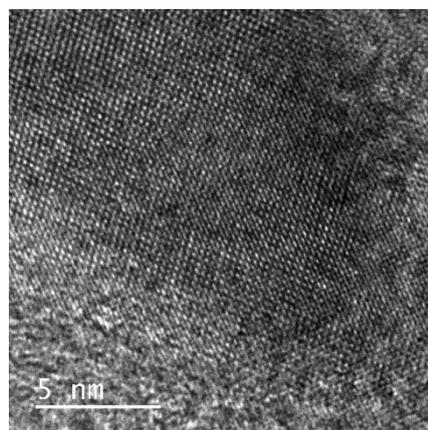
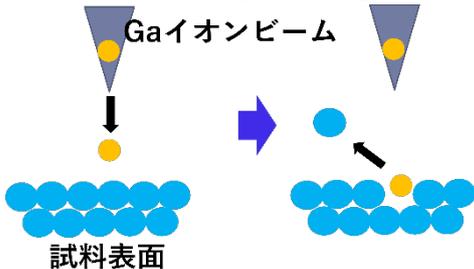
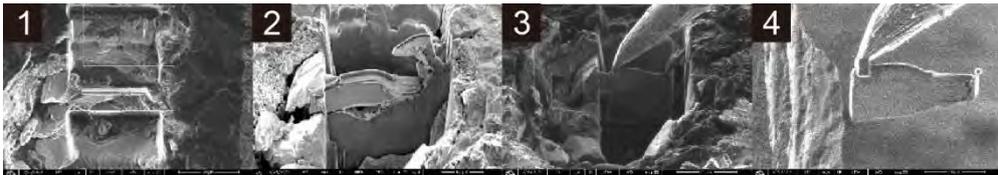


図1.Mn-PHIにおけるHRTEM像。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	信州大学 理学部 理学科 地球学コース 学部4年生
研修テーマ	FIB および TEM を用いた基礎的微小構造解析
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4年7月20日、7月25日～7月27日
研修内容	<p>7月20日：TEMの原理や機能等についてのオンラインセミナー</p> <p>7月25日：FIBを使用した薄片試料作製実習</p> <p>7月26日：試料の薄片化とTEMの原理と使用法についての講義と実習</p> <p>7月27日：STEMを使用した薄片試料観察実習</p>
研修の成果等	<p>7月20日 オンラインにて、電子顕微鏡の結像の仕組みと回折現象等について学び、透過型電子顕微鏡（TEM）の原理と仕組みを勉強した。</p> <p>7月25日 集束イオンビーム（FIB）を用いた試料のサンプリングを行った。FIB法はGaイオンビームで試料表面の原子をはじき出して削り出しを行う試料作製法である（図1）。加えて、FIBは試料の固定や保護膜の成膜も可能である。今回用いたのは岩石試料（玄武岩）であり、試料中の1μm程度の穴の中に見られた物体を狙い、薄片化した（図1）。手順は、「観察地点から薄片を削り出す（図2-1、2-2）、削り出した部分を切り離す（図2-3）、Moグリッドに接着する（図2-4）、薄片化する（図2）」というものであった。</p> <div style="text-align: center;">  <p>図1. Gaイオンビームで試料を削り出す仕組み。青の○は試料を構成する原子、黄色の○はGaイオン。 (東北大学集束イオンビームについてのパネル参考)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2. FIBによる試料の削り出しの様子（1~4の順で行った）。FIBはVERSA 3Dを使用した。</p> </div> <p>7月26日 引き続き、FIBを用いて試料作製を行った。26日は主に試料の薄片化を行い、</p>

「粗削り（300 μm まで、図 3-1）、仕上げ削り（加速電圧 5 kv の SEM 像が白くなるまで、図 3-2）、クリーニング」の手順で試料の薄片化を行った（図 3-3）。

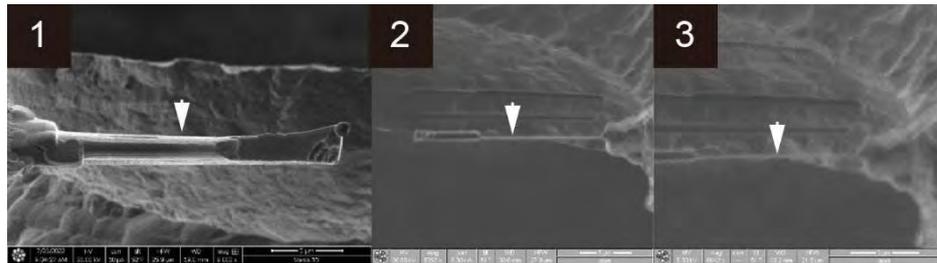


図 3. FIB による試料研磨の様子（1~3 の順に行った）。白い矢印の先が薄片試料。
FIB は、1 には VERSA 3D、2・3 には QUANTA 200 3D を使用した。

また、TEM の原理と観察できる像の種類の話を受講した。加えて照射系の仕組みや対物・制限視野しぼりの仕組み等について、実際に TEM を使用して勉強した。照射系の第 1・第 2 コンデンサレンズで電子光源の縮小を行い（図 4）、視野しぼりで電子線の微調整や倍率合わせを行った（図 5）。

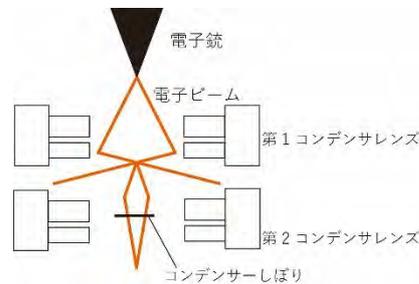


図 4. 照射系の仕組み

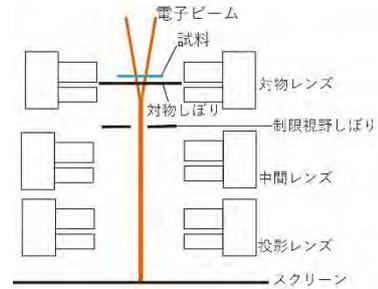


図 5. レンズとしぼりの種類と仕組み

7月27日

TEM を用いて FIB で作成した薄片試料（玄武岩試料、 SiO_2 試料）を観察した。ビームの収束の調整のために、ロンチグラムの調整を行い、STEM の検出器の違いによる明視野像と暗視野像の見え方の違いについて学んだ。

岩石試料薄片については、ディフラクションパターンと STEM-EDS による組成分析で主に Si が検出されたことから、観察対象が試料中に残っていた研磨粉であった可能性が高いことが分かった。 SiO_2 試料については、動力学的効果によって結晶系に見られるひずみとディフラクションパターンを観察することができた（図 6）。

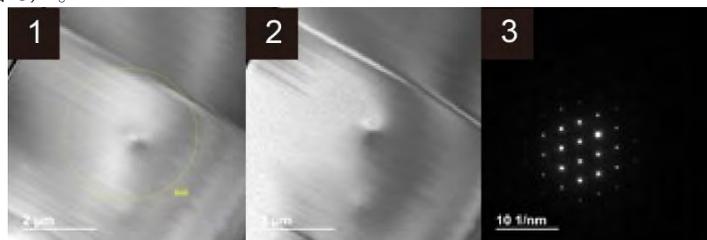


図 6. 観察された SiO_2 の STEM 像（明視野像（1）、暗視野像（2））とディフラクションパターン（3）。

以上の実習を通して FIB の使用手順と TEM の基礎知識を身につけることができた。今後は本研修で学んだことを生かし、自分の研究試料についてのより細かい観察設定と微細な範囲の観察を目標としていきたい。

今回の研修に際して、TEM や FIB の仕組みや使用方法を基礎から丁寧に教えてくださり、また試料の作製について親身に相談に乗ってくださった研修受け

	<p>入れ先の東北大学の方々に厚く御礼申し上げます。</p>
--	--------------------------------

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	信州大学 総合理工学研究科 繊維学専攻 博士課程前期1年
研修テーマ	X線光電子分光測定入門
研修先	筑波大学
受入担当者	末益 崇、岡野 彩子
研修期間	令和4年8月3日～8月5日
研修内容	<p>1日目：安全教育、真空技術・分光に関する講義 2日目：装置の説明、試料準備、XPS測定実習 3日目：データ解析方法の説明・実習、測定結果のまとめ</p> <p>本研修は全て対面で実施した。実習では、パスエネルギーを変化させた時のスペクトルの変化や、Ar⁺エッチングによる影響を観察し、解析した。また、真空技術についても講義および実習で学んだ。</p>
研修の成果等	<p>講義で、XPS装置の原理および構成について学んだ。パスエネルギーが大きいほど検出器に到達する電子の数が多いため強度は高くなる。実際にパスエネルギーを10 eV, 30 eV, 50 eVと変化させてAu基板を測定すると、パスエネルギーが大きいほどAu4fピーク強度が大きくなることが確認できた(Fig. 1)。一方で、パスエネルギーが大きいほど様々な運動エネルギーを有する電子が検出器まで到達するため、分解能は低下する。このことから、パスエネルギーの設定では、強度と分解能がトレードオフの関係であることを考慮すべきであることを学んだ。</p> <p>次に、持参したサンプル(層状水酸化ニッケル)の測定を行い、Ar⁺エッチングによる試料表面への影響を観察した。XPSで分析可能な試料深さは約5 nmであり、表面酸化などでより深い領域を分析したい場合に表面エッチング処理を施す。今回はAr⁺によるエッチングを行った。実際に測定を行い、データ解析を行なったXPSスペクトルをFig. 2に示す。層状水酸化ニッケルは表面も内部もNi²⁺が存在しているため、エッチング前後でピークが変化しないと考えられる。一方、実測データではエッチング後のNi 2p_{3/2}のピーク位置が、低エネルギー側にシフトしていることが確認できた。これは、エッチングが試料にダメージを与えたことによって、還元や変質が生じた可能性がある。それぞれのピークについて解析すると、エッチング前はNi²⁺のピークのみで分離できる。一方、エッチング後はNi⁰やNiOに由来するピークで分離できることから、エッチングによって試料表面が還元された可能性が考えられる。これらのことから、エッチングは深い領域の分析が可能であるが、試料へのダメージが生じる可能性があるため、扱いには注意すべきであると学んだ。</p>

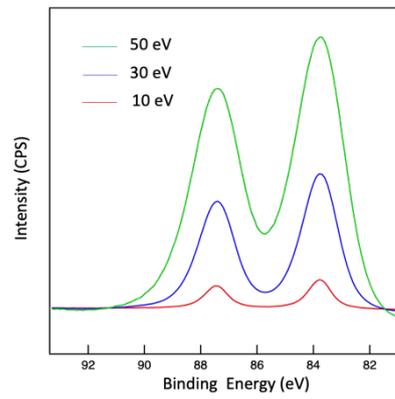


Fig. 1 パスエネルギー変化に対応したAu4fのXPSスペクトル

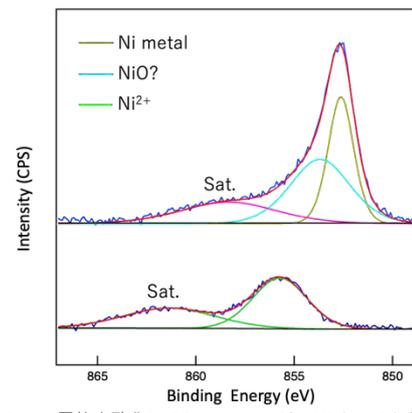


Fig. 2 層状水酸化NiのNi_{2p_{3/2}}におけるXPSスペクトル

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ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 修士課程1年
研修テーマ	両面からのシリコン深掘りエッチングで創る MEMS デバイス
研修先	豊田工業大学
受入担当者	佐々木 実
研修期間	8月29日～8月31日
研修内容	<p>本研修では、現地で行った。豊田工業大学の設備を用い、『櫛歯型静電アクチュエータの作製を通したシリコン MEMS デバイスの作製方法』を学習した。下記にその研修概要を示す。</p> <p>はじめに、クリーンルームについての安全講習を受けた。その後、作製するデバイスの全体像についての説明を受けた。マスクレス露光装置を使用して作製したフォトマスクを用いて、デバイス作製を行った。具体的にはマスクアラライナ (SÜSS MICROTREC 社、MA6/BA6) を用いてパターンニング、Deep RIE (SPP テクノロジーズ社、MUC-21 ASE-SRE) を用いて Si エッチングを基板の表裏の両面に行った。最終工程の、フッ酸を用いたウェットエッチング犠牲層酸化膜の除去も行った。</p>
研修の成果等	<p>本研修では SOI 基板を加工する、ナノ構造制御のための櫛歯静電アクチュエータ作製を目標とした。図1は表面シリコン層 125μm をエッチングして撮影した光学顕微鏡像である。幅 10 μm に対して、アスペクト比 12.5 の深い溝となるため、高倍率の光学顕微鏡では底の像が観えない。低倍率観察での像の明るさから、エッチングが酸化膜まで到達したかを推測した。底面が表面粗さのあるシリコンから、平滑な酸化膜になると、斜め照明で観る反射光学系では、散乱光が減って像が暗くなる。図1のサスペンション部分は暗くエッチングが到達している。同じ溝幅でも、櫛歯の溝は明るく、シリコンが残っている。溝長さが短いため、実効的なアスペクト比がより大きく、ラグが生じるためである。エッチングは継続したが、細いサスペンション部分がオーバエッチングとなり、底部が抉られて、浮いた状態になったと考えられる。</p> <div data-bbox="673 1624 1129 1928" data-label="Image"> <p>The image shows a top-down view of a microfabricated device on a substrate. It features a central vertical structure with two horizontal arms extending outwards, resembling a comb or a bridge. The surface is illuminated from an angle, creating bright highlights on the top surfaces and deep shadows in the recessed areas, which emphasizes the three-dimensional structure. A scale bar in the bottom right corner indicates 100 μm.</p> </div> <p>図1 表面を加工した基板の斜め光照射顕微鏡像</p>

次工程の裏面エッチングの前に、図2のように表面をレジストで保護した。アスペクト比の高い構造であったため、レジストが溝内部にまで入らず、液面の表面張力が働くことで、構造が破損してしまった。この他、パターンニングの際にエッジバンプの盛り上がり基板端にあると、マスクと基板間にギャップを生じて、数 μm ほど噛み合うように設計されている向かい合う櫛場が、退行して噛み合いが減ったり、無くなったりすることを確認した。

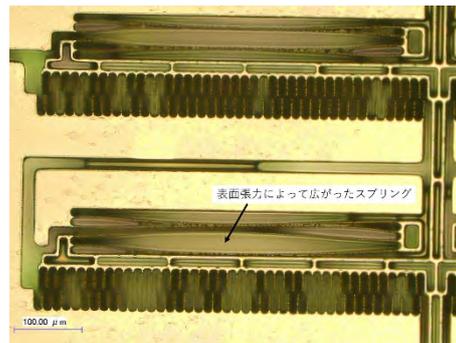
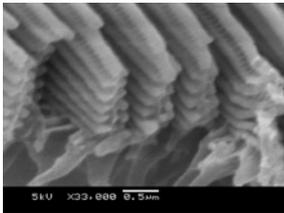
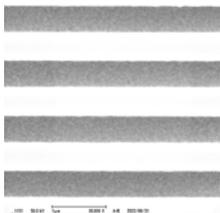


図2 表面張力によって破損した構造

今回の研修を通して、シリコン基板を用いたエッチングに関する一連の加工手順を学習することができた。また、作製を通して論文には掲載されていないような試行錯誤の様子を、一緒に体験したことは非常に有益であった。その中でも作製中のサンプルをデジタルマイクロスコープで確認しながら都度、エッチングの条件（圧力を低くしたラグの低減）を変更し調整していく様子や、マスクアライナを使用するためにエッジバンプを綿棒で取り除く作業など、ハイテク装置の性能を出すためにローテク部分も丁寧に処理している場面は今後の自身のデバイス作製にも必要となると感じた。ここで得た経験を自身の研究に生かしていきたい。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京理科大学大学院修士1年
研修テーマ	三次元ナノ構造を見る・作る –モルフォ蝶を例にして–
研修先	香川大学
受入担当者	下川 房男
研修期間	8/29~8/31
研修内容	<p>1日目は、モルフォ蝶が持つ柵構造を、カメラ、光学顕微鏡、Hirox、Wyko（3次元白色光干渉型顕微鏡）、電子顕微鏡を用いて、観察を行った。</p> <p>2日目は、1日目で観察を行ったナノ構造を参考に、電子線描画装置と、ICP-RIE装置を用いたボッシュプロセスというキー技術の習得を行った。</p> <p>3日目は、2日目で作製した構造を、1日目と同様の評価系を用いて観察を行った。</p>
研修の成果等	<p>・研修の成果</p> <p>1日目は、電子顕微鏡による観察を行った際に、図1に示されるようなモルフォ蝶の代表的な柵構造を観察することができた。</p> <p>2日目は、電子線描画装置、ICP-RIE装置という最先端の装置を利用し、500nm 間隔の Line&Space 構造を作製した。</p> <p>3日目は、作製した構造を、図2に示されるように、電子顕微鏡にて実際に確認し、ほぼ設計通りの三次元構造の形成を実現できた。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>図1 柵構造の電子顕微鏡写真</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2 作製した構造の電子顕微鏡写真</p> </div> </div> <p>・研修で学んだこと、今後の予定</p> <p>私は本研修を通して、微細加工のスキル、知識を高め、さらに普段とは違う環境で作業をし、新たな知見を得ることを目的として参加をした。</p> <p>微細加工のスキルを高めるという観点では、電子線描画やボッシュプロセスを実際に体験し学ぶことができ、新たな知見という観点では、普段のやり方と異なる基板の洗浄方法や現像の方法を学ぶことができ、十分に目的が達成できたと考える。</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ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 先端科学技術研究科 博士前期課程1年
研修テーマ	三次元ナノ構造を見る・作る —モルフォ蝶 を例にして—
研修先	香川大学
受入担当者	下川 房男 様
研修期間	令和4年8月29日 ～ 8月31日
研修内容	<p>—研修スケジュール—</p> <p>8月29日 研修概要の説明（事前学習） モルフォ蝶の構造観察Ⅰ・Ⅱ、回折格子・CDの観察</p> <p>8月30日 ナノメータ構造の加工</p> <p>8月31日 ナノメータ構造の観察、全体のまとめ</p>
研修の成果等	<p>モルフォ蝶の構造観察では、モルフォ蝶の鱗粉で観察される構造色の原理を理解し、三次元的な柵構造を走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。製作実習では、三次元構造の基本となるナノメータサイズの構造をリソグラフィ技術とエッチング技術を用いて観察し、その構造観察を行った。</p> <p>モルフォ蝶の構造観察Ⅰ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・モルフォ蝶を角度を変えて観察 →角度変化によって生じる色相の違いを確認 ・屈折率の異なる液体に含浸させて観察 →光学的実験によって屈折率の違いで生じる翅の色の変化を確認 <p>モルフォ蝶の構造観察Ⅱ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・光学顕微鏡、ハイロックス、走査型電子顕微鏡を用いた観察 →走査型電子顕微鏡によって鱗粉断面の微細な柵構造を観察 <p>一般的パターン（回折格子・CD）観察</p> <ul style="list-style-type: none"> ・光学顕微鏡、ハイロックス、Wyko、SEMを用いて観察 <p>ナノメータ加工・観察</p> <ul style="list-style-type: none"> ・パターン設計（CAD）、電子線描画（EB）、エッチング（ICP-RIE）による加工 →500nmのLine&Space、CDの疑似ドットパターンを描画 →ICP-RIEによるエッチング・洗浄 ・光学顕微鏡、ハイロックス、Wyko、EBを用いて観察 →作製したナノメータ構造を各種の評価装置を用いて確認 <p>上記プログラムで得られた経験を足掛かりにすることで、これまでに自身が取り組んできた研究テーマに応用したいと考えている。</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	茨城大学 工学部 物質科学工学科 学士4年
研修テーマ	初心者のための TEM 基本操作
研修先	東京大学
受入担当者	押川浩之・木村鮎美・寺西亮佑・森田真理・森山和彦
研修期間	8月22日～8月25日
研修内容	<p>1日目：TEMの基本講座。FIBによる試料作製。 試料はSiウエハーを用いた。</p> <p>2日目：TEM観察。Arイオンミリングによる仕上げ加工（1回目）。</p> <p>3日目：STEM観察。Arイオンミリングによる仕上げ加工（2回目）。</p> <p>4日目：STEM-EDSでの元素分析。装置の見学。</p>
研修の成果等	<p>本研修は、TEMの基本的知識を身に付けるとともに、応用までの一連の流れを学ぶことができた。得られた成果を以下に示す。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ FIBでの試料作製では、30kV仕上げで行った。その後TEM観察を行い、格子像を得た。その図を以下の図1に示す。全体的にダメージ層が残っているのがわかる。これより、FIBでの仕上げは低電圧（$\leq 2\text{kV}$）で行うことが望ましいと分かった。 ・ Arイオンミリングによる仕上げ加工を行い、STEM観察を行った。ここでは原子分解能でSi原子のダンベル型を観察した。その図を以下の図2に示す。ダメージ層は減り、原子がはっきりと観察できたことで、仕上げ加工および試料作製の重要性を実感した。 ・ 最後に、STEM-EDSでの元素分析を行った。元素マッピングより、SiだけでなくWやMoも検出された。試料作製の段階や、機械由来で考えられる元素である。これより、解析を明確に行うために試料の表面保護などの工夫が必要である。これはTEMに限らず、元素分析において様々な可能性を考慮する必要性があると改めて学んだ。 ・ 実際の操作については、試料ホルダーの準備、非点補正などのいくつかの操作をさせて頂いた。試料がナノスケールであるため慎重な作業であるのに加え、フォーカスをずらしての補正操作には経験が必要であることを学んだ。

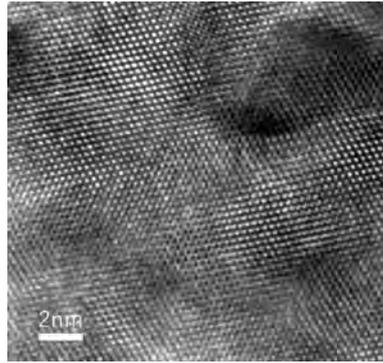


図 2 高分解能暗視野 TEM 像

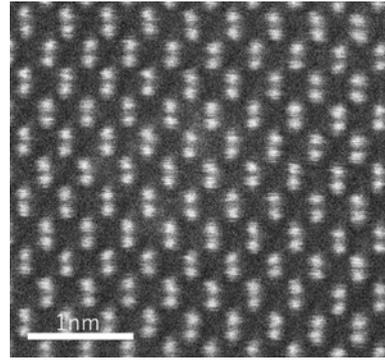
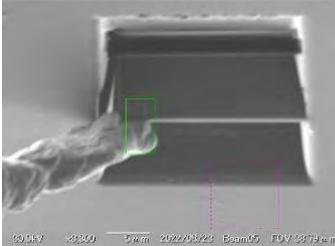
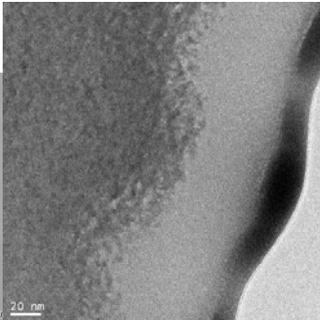
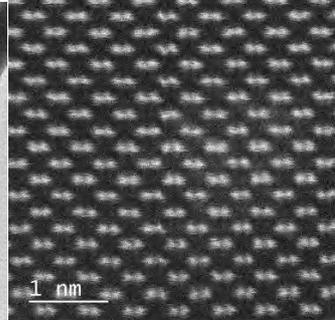


図 1 原子分解能暗視野 STEM 像

本研修を通して、TEM についての更なる学習および実際に触れることで得られる経験など、今の自分に必要なものを明確化できた。今後は自身の研究内容における、複動式摩擦攪拌点接合による Fe/Al 接合界面に形成される微細な IMC の更なる解析につなげたい。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ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 1年
研修テーマ	初心者のための TEM 基本操作
研修先	東京大学
受入担当者	押川 浩之 木村 鮎美 寺西 亮佑 森田 真理 森山 和彦
研修期間	8月22日～8月25日
研修内容	<p>TEM について基礎から応用まで習得するため、JEM1400/JEM-2800 を使用した TEM 操作実習を行い、TEM/STEM 操作・観察・分析技術を習得する。</p> <p>1 日目：体調不良により、欠席 2 日目：FIB 実習 TEM 用薄膜試料作成 3 日目：TEM 実習 (基本操作・断面観察) 4 日目：TEM 実習 (STEM と EDS 分析)</p>
研修の成果等	<p>基板は研修先が用意したシリコン基板で FIB 加工により薄膜試料作成を行った。私自身、FIB 加工を当時したことがなかったが、丁寧なご指導により綺麗な薄膜試料を作成することができた。</p> <p>TEM に作成した試料を入れ断面観察を行った。試料表面に FIB 加工時に発生したと思われるガリウムダメージや、アモルファス層が観察することができた。そこで予め用意されたプログラム内容で Ar ミリング処理を合計 2 回し表面洗浄を行った。その結果、ガリウムダメージの減少は見ることはできたが、完全に消えることはなく、アモルファス層も消える事はなかった。綺麗な基板の断面観察を見るのが非常に難しい事が分かった。</p> <p>超高分解能 TEM を使い、試料内の Si 原子を見ることが出来た。高校生の頃から勉強してきた化学の原子配列を見ることが出来、非常に感動した。さらに作成した試料内の EDS 分析を行い、試料内の元素分析をすることが出来た。</p> <p>丁寧なご指導により、操作が非常に難しい TEM 観察をすることが出来、普段お目にかかるのも難しい TEM を使用させて頂き、貴重な体験をさせて頂くことが出来た。自身の研究では、作成した石英ガラス基板の断面観察に TEM を使用したいと考えており、本研修は非常に役に立つ内容だと感じている。</p> <p>指導員の方々にこの場をお借りして感謝申し上げます。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">    </div> <p>FIB 加工による薄膜作成 TEM による断面観察像 Si 原子像</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ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量子線科学専攻修士1年
研修テーマ	初心者のための TEM 基本操作
研修先	東京大学
受入担当者	押川 浩之、木村 鮎美、寺西 亮佑、森田 真理、森山 和彦
研修期間	令和4年 8/22～8/25
研修内容	<p>1日目：オリエンテーション、FIBによる試料作製 2日目：FIBによる試料作製、TEM実習 3日目：STEM実習 4日目：EDSによる組成分析、研究所見学</p> <p>本実習では、TEM観察の技法を学ぶため、試料作製やTEM/STEMによる観察を基本から学んだ。</p>
研修の成果等	<p>今回の研修では、TEM/STEM観察手法を基本からご教授いただき、実際に自らの研究に活かせる技法を学ぶことができました。TEM観察法について今まであまり触れる機会がなかったため、大変勉強になりました。</p> <p>FIBによる試料作製では、SEMで観察しながら薄膜を作成しました。今回は試料が曲がってしまったため、今後TEM用に試料作製するにあたってよりよい試料を作製することを目標にしたいです。</p> <p>TEM/STEM観察について、私の研究を今後進展させるにあたって、高分解能な解析や電子回折パターンやEDS組成分析が重要になると考えています。本実験では、TEM/STEMに実際に触れ、格子像や電子回折パターン(図1)、HAADF像、EDS組成分析(図2)などを得ました。今回得たTEM/STEMの操作・分析の技法を今後の研究活動に活かせるよう努めたいと思います。</p> <div data-bbox="1102 1171 1374 1435" data-label="Image"> </div> <div data-bbox="1129 1451 1358 1532" data-label="Caption"> <p>図1. Siの電子回折パターン</p> </div> <div data-bbox="405 1559 1353 1850" data-label="Figure"> </div> <div data-bbox="699 1865 986 1899" data-label="Caption"> <p>図2.EDS組成分析結果</p> </div>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京理科大学・先進工学部・マテリアル創成工学科・学部4年
研修テーマ	オージェ電子分光装置とイオンミリング装置を用いた微小領域の表面分析及び断面分析
研修先	北海道大学
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4年8月2日～8月4日
研修内容	<p>1日目：オージェ電子分光装置(AES)及びその関連装置の説明</p> <p>2日目：AESとX線光電子分光装置(XPS)による測定、イオンミリング装置による試料作製</p> <p>3日目：AESとXPSによる持ち込み試料(Ti-Al-C系セラミックス化合物)の測定と分析</p>
研修の成果等	<p>本研修ではオージェ電子分光装置(AES)及び関連分析装置(X線光電子分光法(XPS))を用いた微小領域における元素分析、化学結合状態分析、元素マッピングに関する技術と、イオンミリング装置による試料作製技術の習得を目指して実践的に理解した。以下に本研修で得られた主な成果等を示す。</p> <p>オージェ電子分光法(AES)は、試料に電子を照射してオージェ電子を検出し測定することで試料最表面の元素分析や化学結合状態を得ることができる手法である。まず、AESではクライオクロスセクションポリッシュ(CCP)を用いて試料の断面作製を行った。作製時間は12時間を要した。以下の図1にCCPと作製した試料の画像を示す。試料作製後、AES測定ではSEM画像で点分析を行い、試料最表面の局所部分分析を行った。その結果、試料最表面の局所部分にどの元素が含まれているかをスペクトルから分析することが出来た。さらに元素マッピングによる組成分布評価を行った。マッピング画像から試料に含まれている各元素の分布を可視化することが出来た。以下の図2にAESとSEM画像による点分析画像を示す。</p>



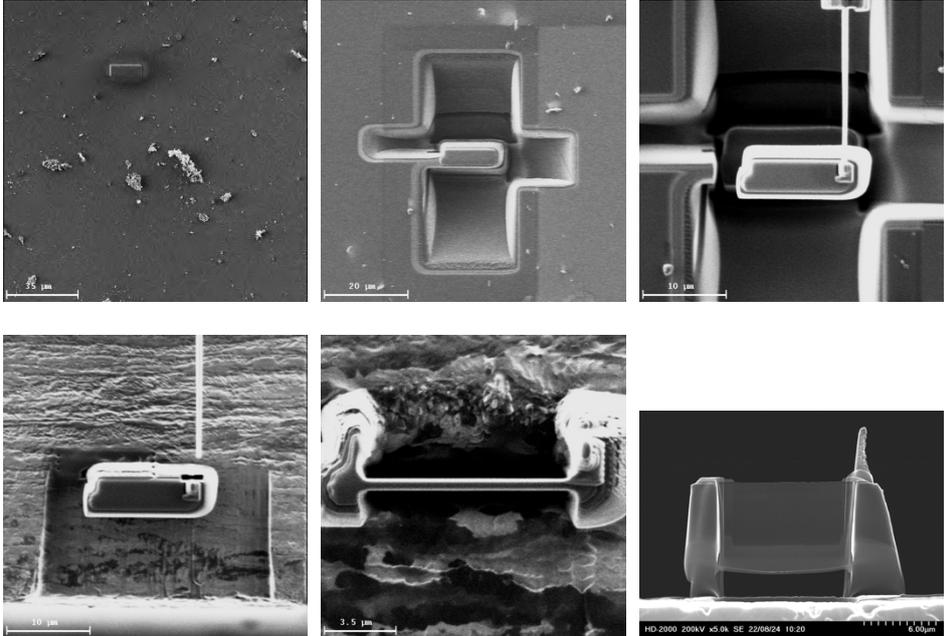
令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	北見工業大学院 工学研究科 工学専攻 応用化学プログラム 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 電子科学研究所
受入担当者	松尾 保孝 教授、石 旭 准教授
研修期間	8月17日～8月19日
研修内容	<p>1日目は、微細加工プロセスに関する講義を受けました。その後、微細加工実習に移り、Si基板を洗浄し、その上にレジストをスピコートした。次に、CADで描画パターンを作製し、電子線描画装置を用いて、Si基板上のレジストにパターンを描画した。2日目は、レジストの現像によって、パターンを形成し、レーザー顕微鏡で観察した。そして、ヘリコンスパッタリング装置により、CrとAuを堆積させて金属微細構造を、反応性イオンエッチング装置により、Si基板をドライエッチングして半導体微細構造を作製した。作製した金属/半導体微細構造は、レーザー顕微鏡により構造観察を行った。3日目は、作製した金属/半導体微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により構造観察を行った。</p>
研修の成果等	<p>微細加工実習では、電子線描画装置を用いて、ドットアレイ（直径150, 300, 500, 1000 nm）、Line & Space（線幅と間隔150, 300, 500, 1000 nm）、北大とRIESのロゴ（大きさ1, 5, 15倍）の金属/半導体微細構造のパターンをレジストに描画した。Fig. 1 (a)のように、現像したレジストは、目的のパターンを形成していた。作製した金属および半導体微細構造は、レーザー顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いて、Fig. 1 (b, c, d)のような構造を観察でき、目的の構造が得られたことを確認した。このように本研修では、電子ビームリソグラフィを用いて、金属や半導体の微細加工を行い、その作製した構造をSEMなどで観察するまでの一連の微細加工プロセスを習得することができた。また、微細加工技術を体験する中で、疑問が生じた際には、先生方に答えていただき、微細加工技術についての理解が深まり、学びの多い時間となりました。</p> <p>本研修を通して、さらに微細加工技術に興味を持ち、微細構造を作製する上で、電子ビームリソグラフィは、強力な手法の1つであることを、身をもって体感しました。そして今後は、自身の研究でも、微細加工装置を使用して、微細構造を持つデバイスを作製することによって、研究を前進させていきたいと考えるようになりました。</p> <p>最後に、本研修でご指導いただきました松尾保孝教授、石旭准教授、浮田桂子様、中村圭佑様、ならびに、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業の関係者各位には深く感謝申し上げます。</p>
	 <p>Fig. 1 (a) 現像したレジスト (b) 金属微細構造の光学像 (c) 金属微細構造のSEM像 (d) 半導体微細構造のSEM像</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	名古屋大学化学システム工学専攻博士課程前期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, 中村圭祐, 平井直美, 森有子
研修期間	令和4年8月22日~8月24日
研修内容	<p>薄膜形成と電子顕微鏡観察の実習を通してナノテクノロジーの理解を深める目的で、ナノテクノロジーに関する講義、ALD を用いた TiO₂ 薄膜作製の実習、FIB による STEM 観察のための薄片試料の作製、STEM による薄膜の断面観察を行った。ALD 実習では 100℃と 300℃の 2 条件で薄膜を作製し、STEM によってその違いを、膜質、厚さ(成膜レート)、成分元素の観点で比較を行った。</p> <p>また、FIB による微細加工の体験として、基板上に約 23 μm 四方のロゴを FIB によって加工した。</p>
研修の成果等	<p>実験結果として、100℃と 300℃では以下の様に違いが見られた。</p> <p>膜質；100℃：均一な厚さのアモルファスの TiO₂ 薄膜が形成された。 300℃：TiO₂ 薄膜にナノオーダーの凹凸と結晶性が観察された。</p> <p>成分；100℃：TiO₂ 薄膜中に原料由来の Cl 元素が観察された。 300℃：TiO₂ 薄膜中に原料由来の Cl 元素が観察されなかった。</p> <p>膜厚；100℃：44.0nm 300℃：47.2nm(最大),35.2nm(最小)</p> <p>成膜レート；100℃：0.055nm/cycle 300℃：0.059nm/cycle(最大)</p> <p>研修を通じて、社会的なナノテクノロジーの重要性を学び、ALD による原子層オーダーでの均一な薄膜を形成する手法や、透過電子顕微鏡によって作成した薄膜をナノレベルで観察する手法を学ぶ事が出来た。また、同じ材料という分野でも普段と違う研究に触れられたことや、一緒に研修を受けた研修生や指導頂いた研究者の方々と関わったことはとても刺激的であった。</p> <p>研修によって得た加工や観察といった実験のプロセスのイメージを、文献からの情報抽出と抽出した情報を分析する研究の中で扱う様々な実験データやプロセス情報の理解に活かしたい。</p> <p>最後に、この様な貴重な機会を頂き、大変充実した時間を過ごすことが出来ました。ありがとうございました。</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京大学大学院修士1年
研修テーマ	原子層堆積装置等による薄膜作成と FIB・TEM による構造解析
研修先	北海道大学
受入担当者	松尾保孝様, 中村圭祐様, 平井直美様, 森有子様
研修期間	令和4年8月22日～8月24日
研修内容	<p>研修目的：薄膜作製と構造解析の実習を通してナノテクノロジーに関する理解を深める。</p> <p>1日目午前：原子層堆積法（ALD）と透過電子顕微鏡（TEM）に関する講義 1日目午後：原子層堆積装置を用いた TiO₂ 薄膜の作製</p> <p>2日目：集束イオンビーム（FIB）装置を用いた TEM 試料加工</p> <p>3日目：走査透過電子顕微鏡（STEM）とエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）を用いた構造解析</p>
研修の成果等	<p>初日の講義を通して、原子層堆積法と透過電子顕微鏡の原理について学んだ。その後、クリーンルーム内の原子層堆積装置を用いて、Si 基板に TiO₂ 薄膜を作製するプロセスを体験した。100℃と 300℃の温度でそれぞれ成膜を行った。作製した TiO₂ 薄膜の最表面の構造情報を守るためにまずカーボン蒸着を施し、そして FIB 加工装置を用いて厚さ 100 nm 以下の断面 TEM 試料に加工した（図1）。</p>  <p>図1 FIB 加工のプロセス。左上から W 保護膜形成，周辺加工・底面切断，ピックアップ，メッシュへ固定，薄膜加工，完成した FIB 試料</p>

FIB加工した試料をSTEMのいくつかの分析法を用いて構造解析を行った。まず二次電子によるSEM像から、試料の表面が平坦であることを確認した。次に散乱電子による暗視野像から、 TiO_2 の領域を確認し、膜厚を見積もった。そして透過電子による明視野像から、異なる成膜温度による結晶性の違い（ 100°C ではアモルファス、 300°C では多結晶）を確認した（図2）。最後に、特性X線によるEDS元素マップから、断面試料におけるC, O, Si, Ti, Wなど各元素の分布を確認した。

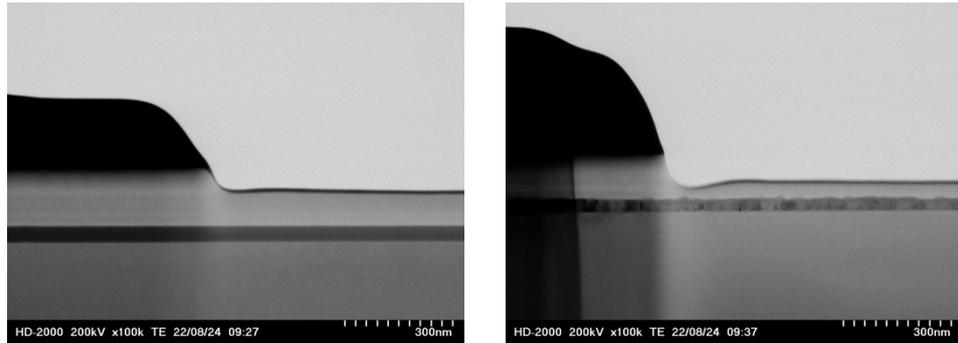


図2 100°C （左）と 300°C （右）で成膜した TiO_2 薄膜の明視野像

研修では装置の使い方のみならず、関連した話題についても多くのご指導をいただきました。さらに、私自身の研究についてまで相談に乗っていただき、有益なアドバイスをいただきました。3日間の短い間でしたが、大変充実した研修となりました。研修を受け入れてくださった北海道大学の松尾様、森様、平井様、中村様、北大ナノテク連携研究推進室の皆様、学生研修プログラムで支援してくださった皆様に深く感謝申し上げます。

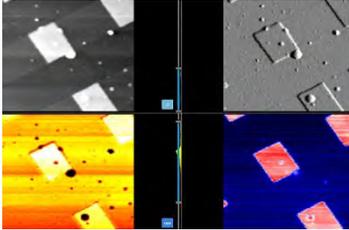
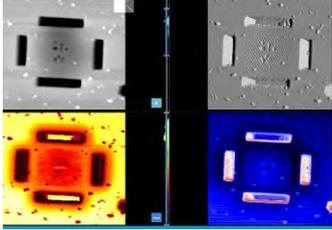
令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	大阪公立大学 博士後期課程1年
研修テーマ	陽電子プローブマイクロアナライザーによる欠陥・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
研修期間	令和4年8月1日～8月3日
研修内容	陽電子寿命測定法は、電子の反粒子である陽電子を材料中に打ち込み、電子と対消滅するまでの時間を測定することで、材料中に含まれる微小な欠陥（原子空孔）やナノ空隙の構造を評価する手法である。本研修では、参加者の研究室において扱われている全固体電池を構成する粉体材料を対象に材料内のナノ空隙評価を行った。測定では平均情報を測定するバルク法と深さ情報を測定可能なビーム法の2種の測定手法で、硫黄粉末および多孔性炭素粉末の陽電子寿命を測定した。また、測定した陽電子寿命を解析することで材料内に存在するナノ空隙評価を行った。
研修の成果等	<p>実験はバルク法およびビーム法によって行った。まず、バルク法において、標準物質であるステンレス鋼の陽電子寿命を測定した。次に、硫黄をバルク法で測定した。測定では100万カウントで陽電子寿命スペクトルを測定した。解析では標準物質からカプトンおよび接着材の陽電子寿命を決定してから、硫黄における陽電子寿命を決定した。ビーム法では、陽電子の入射エネルギーを6.0 keV、チャンネル当たりの時間幅を25.6 psに設定し100万カウントで陽電子寿命スペクトルを測定した。測定した試料は、バックグラウンドを評価するためのテストとしてのカプトン、標準物質であるポリカーボネートおよび導電助剤である多孔性カーボンブラックを測定した。カプトンの測定結果からビーム法によるバックグラウンドを決定し、その結果を除いた陽電子寿命スペクトルよりポリカーボネートと多孔性カーボンブラックの欠陥・空隙を評価した。</p> <p>バルク法による標準物質であるステンレス鋼の陽電子寿命を3成分に分解した結果、ステンレス鋼の陽電子寿命として102 psが得られた。これは標準物質の参考値である106 psの95%以内の信頼区間であったため、測定の妥当性が確認できた。次に標準物質から得られた成分を基に、硫黄粉末における陽電子寿命の結果を解析した。その結果、硫黄中における陽電子寿命として319 psが得られた。この寿命値は、欠陥がない硫黄結晶における陽電子寿命よりも長いと考えられることから、硫黄粉末中にナノボイドが存在することが示唆された。ビーム法による測定ではカプトンによる測定結果から、表面で跳ね返った陽電子の影響を決定した。この跳ね返り陽電子の影響を考慮して、陽電子寿命を解析した。その結果、標準物質であるポリカーボネートの寿命は2.07 nsとなり、参考値である2.10 nsの95%以内の信頼区間であったため、測定の妥当性が確認できた。全固体電池の正極材料である多孔性カーボンブラックの測</p>

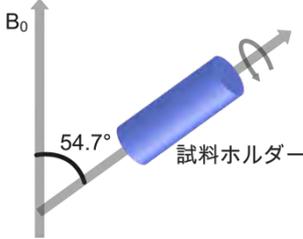
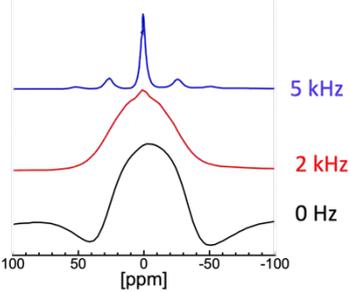
定では、第一成分として 375 ps, 第二成分として 2.56 ns の寿命が測定された。第一成分の寿命は、過去の文献との比較から、炭素ナノボイド中での陽電子寿命であると考えられた。第二成分である 2.56 ns の寿命を空孔半径に換算すると 0.33 nm であり、これは多孔性カーボンブラックにおける細孔の大きさであると考えられた。

また研修では、専門外の技術を体感できるだけでなく、研究に対する考え方についても広く話し合うことが出来た。得られた知識をさらに広げ、博士人材として広く活躍できるように、今後の研究活動に努める。最後に、本研修では専門外の技術について基本的な部分を分かりやすく講義および実験を指導していただいた産業技術総合研究所の皆様に感謝の意を表す。

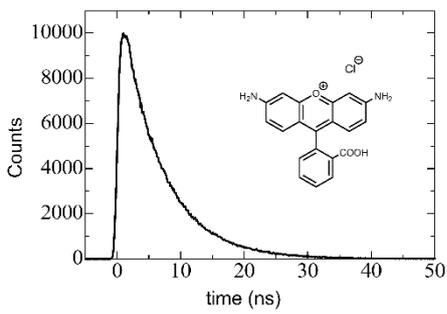
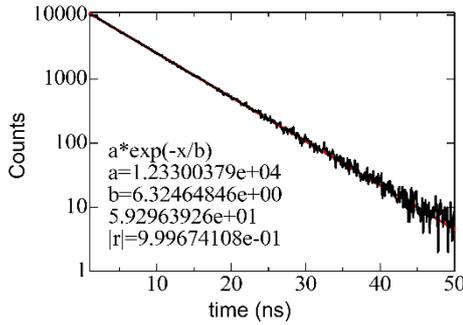
令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	電気通信大学4年
研修テーマ	走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の原理と分光ナノ計測
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	井藤 浩志
研修期間	令和4年7月27日～8月2日
研修内容	<ul style="list-style-type: none"> ● 走査プローブ顕微鏡の原理を理解 <p>走査プローブ顕微鏡の原理を理解して、ナノ材料の物性と特性を計測するための、分光計測技術を習得するための実習を行った。</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 原子間力顕微鏡(AFM)のダイナミックモードでの力学特性評価 ● 近接場顕微鏡(SNOM)による赤外吸収での光学評価 ● ケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)による電位計測 <p>また、高速 AFM、超高真空 STM など SPM 装置の紹介をしていただいた。</p>
研修の成果等	<p>研修を通して、SPM の基本原理についての理解を深めた。実際に研修が終わった後に、所属大学内の AFM でも操作を行うことができた。また、近接場顕微鏡を使用するという貴重な機会を得られた。</p> <p>研修では、サンプル試料と持ち込み試料を AFM のダイナミックモード、SNOM、KFM モードでの評価を行った。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>図1 SiO₂ on silicon の試料 レーザー波長 1050 /cm</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2 中空構造の研究試料 レーザー波長 1150 /cm</p> </div> </div> <p>図1にSNOMでの観察結果を示した。左上がAFM像、右上がAFMでの位相変化像、左下が反射強度像、右下が吸収強度像を示したものである。AFM観察より、微小領域での表面観察に成功した。また、反射強度観察より反射光の減少が見られた。これにより中空構造が作成されている部分を、非破壊で画像化できた。</p> <div style="text-align: right;">  <p>図3 SNOM装置全体写真 カンタムデザイン社 neaSNOM</p> </div>

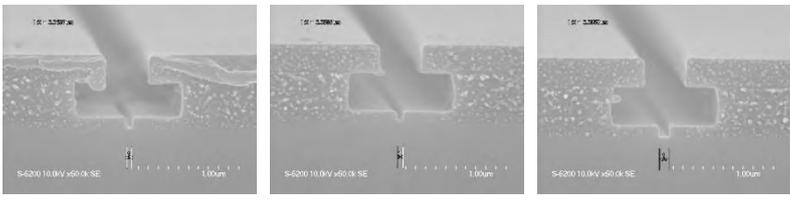
令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	兵庫県立大学 大学院・博士後期課程 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
研修期間	令和4年8月17～19日
研修内容	1日目はオンラインで核スピンの働く種々の相互作用と固体 NMR における緩和と運動についての講義を受講した。2,3日目は現地で実習を行なった。実習では安全教育を受けた後、200 MHz と 600 MHz の固体 NMR 装置を用いて、測定条件を変化させながら、アダマンタンの ^1H と ^{13}C 、およびグリシンとアラニンの ^{13}C の測定を行なった。
研修の成果等	<p>講義では固体 NMR の原理と理論、および測定方法について学習できた。固体 NMR 測定で得られるスペクトルの中には、化学シフト相互作用や電子スピンの相互作用などの様々な情報が含まれていることを知った。さらに、それらの相互作用がスペクトルに与える影響について学んだ。溶液 NMR ではブラウン運動によって磁場と分子の配向が平均化されるのに対し、固体試料では運動性が低下するため、高い分解能のスペクトルを得るには異方性相互作用を取り除く必要がある。そのため、サンプル管と静磁場の角度をマジック角に傾けて高速回転させながら測定を行う Magic Angle Spinning(MAS)法 (Fig.1) という手法があることを知った。</p> <p>Fig. 2 に 200 MHz の固体 NMR 装置を用いて、静止状態と 5 kHz までの速度で回転させながら Single Pulse・MAS 法で測定したアダマンタンの ^1H の NMR スペクトルを示す。静止状態では、ピークはブロードとなり鮮明なピークを得ることができなかった。一方、試料を回転させると顕著なピークが得られ、分解能が上昇していることを確認できた。本研修において、固体 NMR 測定ではサンプルの状態に応じて適した条件を設定しなければ、高感度のピークを得られないことを理解できた。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Fig.1 MAS 法の概念図</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Fig.2 アダマンタンの ^1H NMR スペクトル</p> </div> </div>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東北大学・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	松崎弘幸、細貝拓也、
研修期間	2022 8/2~8/5
研修内容	<p>8月2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</p> <p>8月3日 ナノ秒過渡吸収測定およびピコ秒発光寿命測定の説明、実習</p> <p>8月4日 フェムト秒過渡吸収測定の説明、実習</p> <p>8月5日 データ解析、全体のまとめ</p>
研修の成果等	<p>講義により、時間分解発光測定と過渡吸収分光測定の原理について学ぶことができた。どちらもパルスレーザー光を用いて励起状態を生成し、その高速な状態変化を発光測定や吸収測定を用いて追跡しているということが理解できた。また講義の中では具体的な研究例についても教えていただき、本測定が非常に幅広い研究分野で用いられていることがわかった。</p> <p>実際の測定については、Rhodamine 110の発光寿命測定を行った。試料は産総研のホストの方に用意していただいた Rhodamine 110 chloride の水溶液を用いて、励起光を 375 nm、検出光を 600 nm とした。</p> <p>以上の条件に基づいたナノ秒時間分解発光測定の結果について以下に示す。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p>一般的な蛍光分子と同様に、指数関数的な減衰曲線が得られた。フィッティングして解析を行ったところ、蛍光寿命が 6.32 ns であると見積もられた。</p> <p>本研修を通じて、時間分解分光測定の原理から、測定、解析の一連の流れを経験したことで、本測定法への理解が非常に深まり、今後の研究に生かすことができればよいと考えている。</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東北大学 学部4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, 梅本 高明
研修期間	令和4年7月27日～令和4年7月29日
研修内容	<p>電子ビーム重ね露光による T ゲート型の作製を通して、電子ビームリソグラフィによるパターンの作製方法を学んだ。また、学生の要望により微細なラインアンドスペース (L&S) 形状の作製も試みた。</p> <p>1 日目は電子ビーム露光の基礎について講義を受けたのち、電子ビーム露光装置にセットする試料のアライメント調整から露光までの実習を行った。</p> <p>2 日目は T ゲートの 2nd 露光及び L&S 形状のためのレジスト塗布、そして現像を行った。</p> <p>3 日目は SEM による試料の観察を行った。また、最後に自身の研究テーマについて発表し、先生方と質疑応答を行った。</p>
研修の成果等	<p>講義では電子ビームリソグラフィの原理および、前方散乱や後方散乱の影響によってパターンの寸法に誤差が生じることや、装置の汚れによってビームが歪むこと等、利用する際の注意点について学んだ。</p> <p>作製した T ゲート型の SEM 像を図 1 に示す。図 1(a) はドーズ量 $250\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で設計幅 20nm のゲートを露光した際の結果である。図より、実際に作製されたパターンの幅はおよそ 40nm であり、設計値より幅が広がっていることが分かる。図 1(b) はドーズ量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で幅 60nm のゲートを露光した結果であり、図より設計値に近い幅のゲートが得られていることが分かる。しかし図 1(c) に示す様に、ドーズ量を $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に上げると幅が約 95nm にまで広がってしまった。よって、Si 基板上でレジストが ZEP-520A、膜厚 120nm という条件では、線幅 60nm に対して $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ではオーバードーズであるといえる。所望の線幅を得るには、新たにレジストや現像時間等の条件出しをする必要があることが分かった。</p> <div style="text-align: center;">  <p>(a) (b) (c)</p> </div> <p>図 1 作製した T ゲート型の SEM 像</p> <p>(a) $250\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 20nm (b) $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 60nm (c) $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 60nm</p> <p>次に、作製した L&S 形状の SEM 像を図 2 に示す。図 1(a) より、ドーズ量 $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ではきれいな 500nm L&S 形状が作製可能であることが確認でき</p>

た。一方、ドーズ量が $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ のまま溝幅を 100nm に狭めると、溝の底部が丸くなってしまいきれいな凹凸形状が作製されなかった。これはビームがレジスト内で散乱してしまったためであると考えられる。溝幅は 100nm としたまま、ドーズ量を $250\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に上げた際の結果が図 2(c)である。この結果から、ドーズ量を $250\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に上げることで底部の形状が改善されることが分かった。図 2(d)はドーズ量 $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で溝幅 50nm の L&S を作製した結果である。図より、幅 50nm 以下では凸部が倒れてしまい L&S 形状が保てないということが分かる。以上より膜厚が約 450nm である試料に対しては、作成可能な L&S の最小溝幅は 100nm であることが分かった。

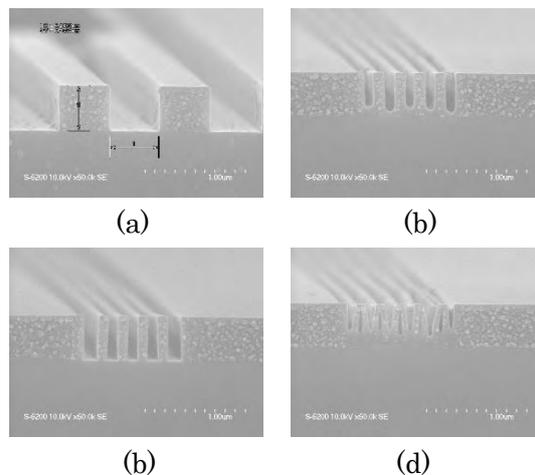


図 2 作製した L&S 形状の SEM 像

(a) $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 500nm (b) $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 100nm
(c) $250\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 100nm (d) $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 50nm

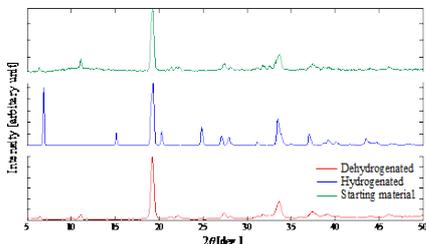
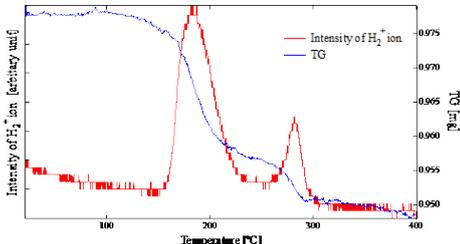
研修を通して、基本的な電子ビームリソグラフィの手順について学ぶとともに、試料を現像液に浸す際の扱い方や試料の割り方など、細かい手順についても参考となる場面が多くあった。以上の経験を自身の研究に活かしていきたい。

最後に、電子ビームリソグラフィについてご講義頂くとともに、自身の研究テーマについてアドバイス下さった宮本先生、電子ビームリソグラフィの実習について細かくご指導下さった梅本先生に深く感謝申し上げます。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ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 博士前期課程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	2022年7月27日～7月29日								
研修内容	<p style="text-align: center;">表1 研修スケジュール</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">研修内容</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">7月27日</td> <td style="text-align: center;">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 style="text-align: center;">7月28日</td> <td style="text-align: center;">露光ビーム露光実習(1st露光、2nd露光、現像) 露光評価実習(顕微鏡)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">7月29日</td> <td style="text-align: center;">露光評価実習(SEM評価準備、SEM操作説明、SEM観察)</td> </tr> </tbody> </table>	研修内容		7月27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28日	露光ビーム露光実習(1st露光、2nd露光、現像) 露光評価実習(顕微鏡)	7月29日	露光評価実習(SEM評価準備、SEM操作説明、SEM観察)
研修内容									
7月27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28日	露光ビーム露光実習(1st露光、2nd露光、現像) 露光評価実習(顕微鏡)								
7月29日	露光評価実習(SEM評価準備、SEM操作説明、SEM観察)								
研修の成果等	<p>講義から電子線ビームリソグラフィの技術の原理や構造、特徴を学ぶことができた。</p> <p>実習では、シリコン基板上に3層のレジスト(ZEP520A,PMGI,ZEP520A)が成膜された基板を用いた。アライメント調整や電子ビーム露光(EB露光)を2回行い現像した。また別のシリコン基板にレジスト(ZEP520A)を成膜し私が希望した構造を露光し、現像を行った。今回のこの実習を通して、ドーズ量の振り方の考え方を学ぶことができた。また、現像を行う際の知識とやり方を教わり、従来私が行っていた現像方法の反省点を見つけることができた。また現像時間の重要性を理解した。</p> <p>作製した後、SEM評価観察する際の準備の重要性やSEM観察の際、フォーカスやスティグマの合わせ具合のよってかなり詳細に構造を観察できることを学習した。</p> <p>成果発表では様々なテーマの研修内容を見聞でき、また色々な学生の話聞いて知見を広げることができた。</p> <p>今回の研修は、今後の研究や私自身の技術の向上をする大変良い機会となり、研究に生かしていきたいと考えている。</p>								

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	学部4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 量子ビーム科学部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター 高压・応力科学研究グループ
受入担当者	齋藤 寛之 グループリーダー
研修期間	2022年8月7日～2022年8月12日
研修内容	新規物質合成のための強力な手法の一つである数百度・数万気圧領域での高温高压合成について基礎から応用まで修得するため、キュービックマルチアンビル装置を使用した高温高压合成実習を行い、高温高压発生と合成された試料の分析技術の習得を目指した。実習では、実験のためのセルパーツ作製、キュービックマルチアンビル装置を用いた高温高压実験、および、常温常圧下に回収された試料について粉末X線回折測定、走査電子顕微鏡、熱分析装置を用いた評価などを行った。また、SPring-8のビームラインの見学を行った。
研修の成果等	<p>上記研修内容に従って、アルミニウム合金を750℃、9万気圧で1晩高温・高压処理した。得られた材料のX線回折測定結果を Fig. 1 に示す。水素化前、脱水素化後のX線回折との比較を行った。また、Fig. 2 脱水素化に伴う水素放出量と重量変化の測定結果を示す。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Fig. 1 水素化前、水素化後、脱水素化後におけるアルミニウム合金のX線回折</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Fig. 2 脱水素化に伴う水素放出量と重量変化</p> </div> </div> <p>Fig.1, Fig. 2 より、水素重量比が0.09%、水素のサイト数比が2:1で、繰り返し水素化する水素貯蔵材料を作製出来たことが分かった。</p> <p>研修を通して、高温・高压処理の手法の修得は勿論のことながら、題材を通して齋藤グループリーダーのされている研究の醍醐味も味わわせていただきました。現在は薄膜物性を通して金属-絶縁体転移の研究をしているため、原子配列を並び替えるという点で共通しており、今回の研修での経験を今後の研究に活用させていただきたいです。</p> <p>最後になりますが、このような機会を設けていただいた齋藤グループリーダーをはじめとする量研の方々、ARIMの方々には厚く御礼申し上げます。</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

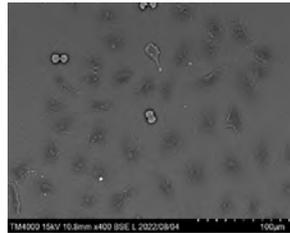
所属・学年	大阪公立大学基礎医学研究科・博士課程2年
研修テーマ	動物細胞の電子顕微鏡観察実習
研修先	物質・材料研究機構
受入担当者	服部 晋也、鴻田 一絵
研修期間	令和4年8月3日～8月5日
研修内容	<p>1. A549 細胞の培養を行った。</p> <p>2. A549 細胞を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。</p> <p>3. A549 細胞を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) の試料 (図1) と切片 (図2) を作成し観察した。</p> <div style="text-align: center;"> <p>TEM 試料を作成する流れ</p> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>細胞継代 フィルム</p> <p>+</p> <p>樹脂 包埋</p> <p>→</p> <p>重合</p> <p>↓</p> <p>図1</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>ガラス ultramicrotomy ナイフ</p> <p>→</p> <p>→</p> <p>→</p> <p>↓</p> <p>図2</p> </div> </div>

研修の成果
等

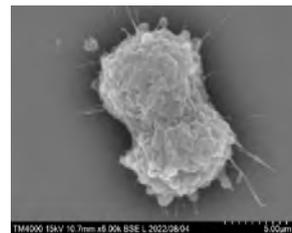
SEMの観察



卓上 SEM M4000 II シリーズ



400 倍



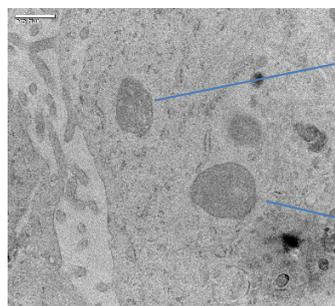
6000 倍

分裂中の A549 細胞を観察した。

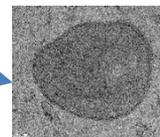
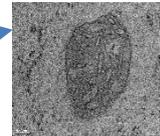
TEMの観察



JEM-2100



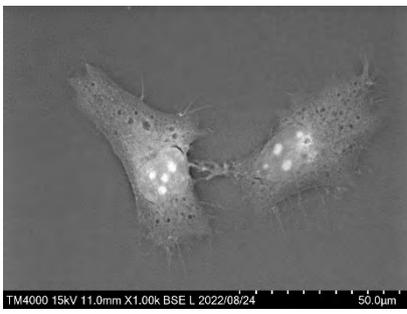
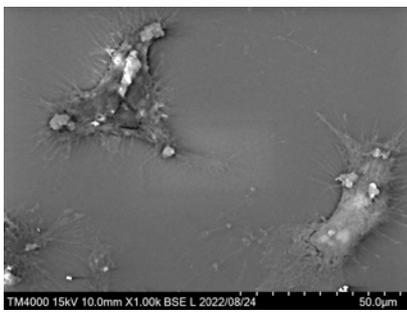
50,000 倍



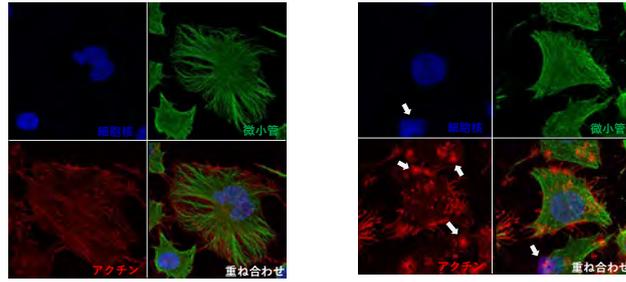
80,000 倍

A549 細胞のミトコンドリア（上）と層板小体と思われる構造物（下）を
観察した。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	兵庫県立大学工学部応用化学工学科3年
研修テーマ	細胞実験・イメージング基礎講習
研修先	物質・材料研究機構 千現地区
受入担当者	李 香蘭、竹村 太郎
研修期間	8月23日～8月25日(3日間)
研修内容	<p>1日目 細胞に関する座学、細胞にアポトーシス誘導試薬の添加、細胞固定、卓上SEM観察をするための細胞染色</p> <p>2日目 顕微鏡に関する座学、細胞の蛍光染色、卓上SEMによる細胞観察</p> <p>3日目 共焦点レーザー蛍光顕微鏡による細胞観察、施設見学</p>
研修の成果等	<p>実習では、Hela細胞を用いた。</p> <p>卓上SEMを用いた実習では、アポトーシス誘導無と有のHela細胞をT1ブルーで染色し観察を行った(図1)。その結果、いずれの細胞で、細胞表面の形状を観察することができた。しかし、アポトーシス誘導有の細胞では、十分な数のアポトーシスプレブを観察することができなかった。原因として、染色を行う過程で洗浄液の添加や除去の不注意でプレブが離れたことが考えられる。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>アポトーシス誘導無</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>アポトーシス誘導有</p> </div> </div> <p>図1 SEMで観察した細胞画像</p> <p>共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いた実習では、同細胞を蛍光染色した後に観察した(図2)。核はDAPI、アクチンはAlexa Fluor® 555 Phalloidin、微小管は一次抗体としてAnti-alpha Tubulin antibody、2次抗体としてAlexa Fluor 488 Goat anti-rabbit IgGを用いた。図2で、核は青色、アクチンは赤色、微小管は緑色で示している。尚、右下は重ね合わせた画像である。アポトーシス誘導無の細胞では、繊維状のアクチンであったが、アポトーシス誘導有では、アクチンの繊維の消失、そして、アクチンはプレブに局在していることや核の分断化などを</p>

観察することができた。



アポトーシス誘導無

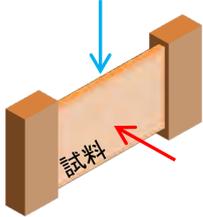
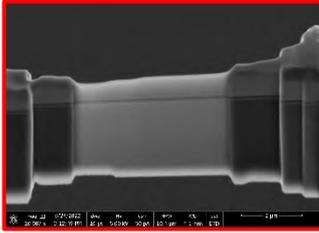
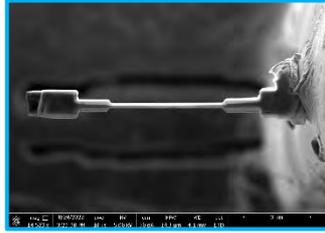
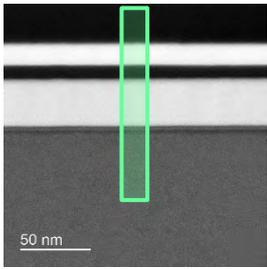
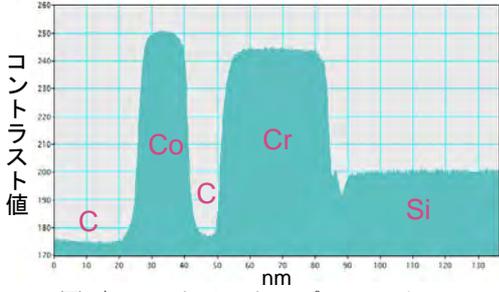
アポトーシス誘導有

図2 共焦点レーザー蛍光顕微鏡で観察した細胞画像

今回の研修では、バイオ系の実験の一部や、実際にバイオ系の研究室に配属された場合に行うであろう操作について勉強することができた。今回は失敗してしまった実験操作もあった。研究室に配属された際は、実験に慣れることも意識しつつ、研究を進めていきたいと考える。

最後に、本研修でお世話になった方々に感謝申し上げます。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	福岡大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 博士課程前期2年
研修テーマ	FIBによる試料作製とTEMによる観察・分析の研修
研修先	国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）
受入担当者	竹口 雅樹 様、石川 信博 様、上杉 文彦 様、下村 周一 様、根本 善弘 様
研修期間	令和4年8月22日～25日
研修内容	<p>【概要】 FIBを用いて試料を薄片化し、TEM・STEMにより分析を行う</p> <p>【目的】 EDS, EELS それぞれの分析方法の長所・短所を理解する</p> <p>【日程】</p> <ul style="list-style-type: none"> 1日目：FIB, TEM 基礎講習、安全講習及び設備見学 2日目：FIBによる薄片化試料の作製 3日目： " 4日目：TEM, STEMによる観察・分析
研修の成果等	<p>《FIBによる試料の薄片化》</p> <p>TEM, STEMによる分析の際は試料の厚みを100nm以下まで薄く削る必要があり、今回は試料厚み約75nmの薄片化試料の作製に成功した。（写真1）</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>写真1) 試料横からのSEM像</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>上からのSEM像</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p>《TEM, STEMによる観察・分析》</p> <p>① HAADF-STEM像（写真2）を用いた元素分析</p> <p>→厚さ t と原子番号 Z とするとコントラストは tZ^2 に比例することから、図1のようにある程度の組成分析が可能</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>写真2) HAADF-STEM像</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図1) コントラストのプロファイル</p> </div> </div>

研修の成果等

② EDS (エネルギー分散型 X 線分光法)

→電子線を試料に照射した際に発生する特性 X 線のエネルギーから組成分析

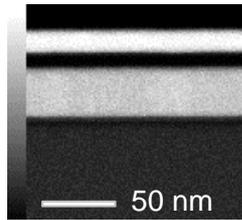


写真 3) ADF 像

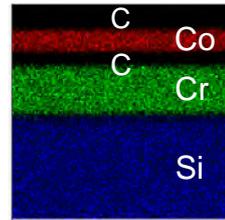


図 2) EDS 分析マップ

EDS 分析の結果 (図 2) より、試料は Co/Cr/Si (層間は C) の多層膜であることが確認されたが、EDS はエネルギー分解能が低く Si と Cr の間の層が識別できなかったため EELS 分析を追加実験として担当の根本様に行って頂いた。

③ EELS (電子エネルギー損失分光法)

→電子線が試料を透過し、エネルギーを失った電子をプリズムによって分光することで組成分析

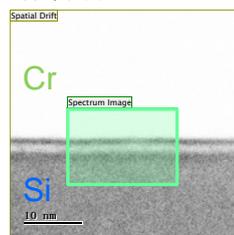


写真 4) STEM 検出器による ADF 像

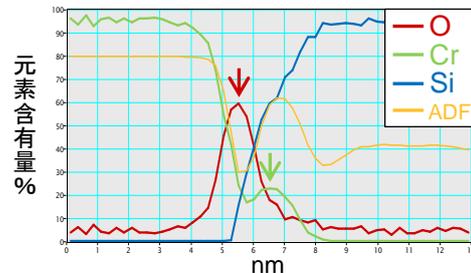


図 3) 元素マップのプロファイル

エネルギー分解能が高い EELS 分析を用いて Cr と O のスペクトルの分離を行い、層間の組成が O/Cr という元素になっていることが判明した。

《研修を通して学んだこと》

EDS と EELS それぞれの長所・短所を理解し目的に応じて使い分けることが重要であることを学んだ。

感想・謝辞

以前まで「TEM は原子レベルで断面を観察できる」というイメージしかなかった。しかし研修を通して TEM 試料を FIB で作製するという“職人技”や、EDS・EELS を用いて組成分析ができるという TEM・STEM の“奥深さ”を実感した。特に FIB において、試料を 100 nm 以下まで薄く削るためにティルト・加速電圧・ビーム電流量を調整し、最適解を見つけていく作業にはとても感動した。今回の経験を活かし、FIB と TEM・STEM を使いこなしていきたいと思う。最後になりますが、研修を担当していただいた技術者の皆様に心より感謝申し上げます。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	公立千歳科学技術大学 理工学研究科 理工学専攻 博士課程前期1年
研修テーマ	エネルギーデバイスの作成と評価
研修先	名古屋工業大学
受入担当者	日原岳彦
研修期間	令和4年8月3日～8月5日
研修内容	<p>○全固体電池の作成実習、FE-SEM・EDSによる観察</p> <p>現在利用が期待されている全固体電池に関する知識の座学の後、正極に InLi を用いたものと Li 単体を用いた電池を実際に作成した。作成した電池を一日程度稼働し、データを計測した。</p> <p>研修中に作成した電池は予備実験での結果よりも性能が低く、特に一回目の充放電から二回目の充放電での性能低下が著しかった。FE-SEM と EDS で観察した結果、材料の混合が予備実験の電池に比べて不完全であることが分かった。このことから、性能安定化のためにはミルなどで可能な限り均一に混合することが必要であることが分かった。また、固体を用いる上では混合をいかに行うか、いかに均一にできるかが重要であるということが分かった。</p> <p>○燃料電池の評価、分析</p> <p>スパッタによってカーボンに金属粒子を付着させ、燃料電池の触媒を作成、性能評価及び結晶構造解析を行った。</p> <p>作業そのものは TA の方に行っていただき、研修では実際にスパッタを行っている様子の観察や装置の原理の学習を行い、作業としては FE-SEM による観察や X 線回折装置による結晶構造の分析を行った。</p> <p>この研修では Pt のスパッタと同時に Nb のスパッタも微量行い、燃料電池の性能がどのように変化するか観察・分析した。サンプルを解析した結果、このサンプルの構造は fcc であることが分かった。Pt は構造が fcc であり、Nb は bcc である。このことから、結晶をなしている Pt の一部が Nb に置換していると考えられる。また I-P 測定を行った結果、この電池の最大電力密度は 25.3618 [mW・cm⁻²]であった。Pt のみを用いた電池では最大電力密度が 48[mW・cm⁻²]だったので、Nb の含有によって触媒としての性能が下がったといえる。</p> <p>Pt は高価で希少な金属なので、ほかの金属の含有によって Pt の使用量を減らしつつ、性能低下を抑えることは経済的にも有意義なことである。</p>

研修の成果等

○電気エネルギー関係の知識

私の分野は材料化学、特に天然多糖類であり、金属材料や電気関係の材料に関する知識、量子科学についてもまったく馴染みがなかった。この研修を通じ、これらの最低限の知識を得ることが出来た。その成果として、先日行われた高分子討論会においてエネルギーデバイスの研究に対してディスカッションを行うことが出来た。有機物を用いた半導体や電気エネルギーの材料は近年非常に注目されており、これらの最先端の研究者とディスカッションを行うことが出来たのは、非常に大きな成果であると考えている。また、近年経済分野で注目されている全固体電池や燃料電池に関する教授をいただいた経験そのものが、今後の情勢の観察や理解、他者へ説明する場面において有意義であると考えている。

○固体混合に関する知識

私の研究では粉粒体のキチン・キトサンをいかに均一に混合するかということが大きな課題となっていた。全固体電池の実習において電解質の混合方法の違いや、違いによる EDS の観察結果の変化などは今後の研究の突破口になるのではないかと考えている。

○実験装置の原理について

私の大学に設置されている EF-SEM は比較的新しく、難しい設定や操作を必要とせずに使用することが可能である。しかし研修先で利用したものは非常に古く、液体窒素を用いなければ観察できないなど、複雑な操作を有する。その過程で私はまったく FE-SEM の原理を知らなかったことを指摘され、研究において原理を知る必要性を痛感させられた。また、ソフト側の操作でなくダイヤル等の操作によって極めて高い解像度を出すことが出来る先生の技術に驚愕し、原理の理解や経験の重要性を確認させられた。

○X 線回折装置の利用について

私は春学期に X 線回折装置の講義を受けていたが、授業の難易度が高く、講義の中で理解できない部分が多かった。また実際私の研究では結晶構造解析をすることがなく、ただ講義を受けただけの状態になっていた。

しかしこの研修によって、実際に X 線回折装置によってどのようなことが分かり、どのように利用できるのか理解することが出来た。

○実際にエネルギーデバイスの研究を行っている方々との交流

全固体電池や燃料電池などは経済系のテレビ番組やネット記事、新聞などでもよく名前を聴き、今後の経済を左右するとても重要な技術として認識していた。私は当初自身の分野と関係ないと考えており、原理を勉強してはいなかつ

たが、あまりにもこれらのトピックが過熱しており、理系の教養を持つものとして知らないことは許されないと考えていた。このような中でこれらの知識を得ることが出来たことは大きな成果であると考えている。

原理や構造を知ることが出来たことも大きな成果ではあるが、これらは事前知識があれば論文や番組などから入手することは出来る。しかし実際に研究活動を行っている方々の生の声はメディアを通して入手することは出来ない。これらの声を直接聞くことが出来たことは、この研修でしか出来ない貴重な経験であったと考えられる。

○ランダムな他分野の学習の意義について

私は偶然研修前に量子科学に関する本を読んでいた。自分の研究には直接役に立たないが、この研修ではそれらの知識によってどうにか内容に食らいつくことが出来た。自身の分野に限らず、他分野をランダムに学習することの意義を改めて実感した。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	富山県立大学 工学部医薬品工学科 4年
研修テーマ	マイクロトームによる生物試料作製技術の習得
研修先	名古屋大学
受入担当者	山本剛久様、荒井重勇様
研修期間	7/20～7/22 3日間
研修内容	<p>1 日目：名古屋大学 超高压電子顕微鏡施設の見学、マイクロトーム操作方法解説、ガラスナイフ作製</p> <p>2 日目：マイクロトーム操作実践練習</p> <p>3 日目：透過電子顕微鏡での試料観察、支持膜作製方法の習得</p> <p>マイクロトームの操作方法を学び、超薄切片を作製した。またグリッドに回収する際の繊細な操作を習得した。その他にも生物試料作成の際の樹脂包埋について適切な方法を学んだ。</p>
研修の成果等	<p>名古屋大学の超高压電子顕微鏡施設の見学で、施設内の様々な電子顕微鏡を見せていただいた。その後、マイクロトームの基礎的な知識を教えていただき、今後の研究計画について議論した。</p> <p>マイクロトームで生物試料の切片を作製するには、その前段階である生物試料の浸漬や固定、樹脂包埋の工程で適切な処理ができていないと、マイクロトームでスライスする時にムラができ、薄膜ができなくなってしまうことがある。よってしっかり揺すって浸漬させるなど、前段階の処理方法を確立し、欠陥が起きないようにすることが大切であると教えていただいた。</p> <p>実際に網膜の試料をマイクロトームでスライスした。</p> <p>自分で作製したガラスナイフを用いて $1\mu\text{m}$ の準超薄切片と 200nm の超薄切片を作製した。マイクロトームでスライスした切片を図2に示すと、黄色と青色の切片が観察できるが、これは $1\mu\text{m}$ 程度であると、黄色に見え、より薄いと透明や青色に見える。実際は、まず準超薄切片をスライスし、光学顕微鏡で目的の細胞組織が表面に観察できるか確認してから、超薄切片を作製すると効率が良く、また目的の観察対象物によって適切な厚さ条件を自分で決定する。</p> <p>マイクロトームで試料作製をする際、参考書に書かれた内容以外の詳細な工程が多く、実際に講師の方に教えてもらわないと習得が難しいと感じた。私は自身の研究で顕微鏡下での繊細な作業をしたことがなかったので、今回の研修</p>



図1 マイクロトーム

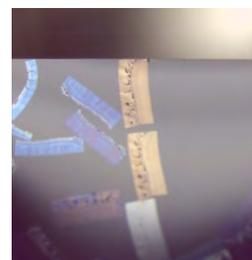


図2 スライスした切片

で、試料の回収操作やグリッドをピンセットで扱う際の力加減など実際に体験することで習得できた。

スライスした切片を透過電子顕微鏡(図3)で観察した結果を図4に示す。今回の研修では透過電子顕微鏡の操作は教わってないため、荒井様に操作していただいた。網膜の10層構造中の内顆粒層、外網状層、外顆粒層が観察でき、内顆粒層の双極細胞や水平細胞もはっきり見えていた。ミクロトームで切片を作製したことで、細胞組織がはっきり観察できるようになるということがわかった。

研修に参加させていただき、普段関わることの難しい他大学の教授や博士の方と交流でき、様々なことを教えていただいて、研究に対する自分の足りない部分を見つけることができた。また、研究報告会では他大学の学生の発表の仕方や研究について学ぶことができた。この学生研修プログラムに参加して自分の成長や知らない世界を知り、今後の研究意欲を向上させることができた。

今回お世話になった先生方、学生の方、運営をしてくださった皆様に感謝申し上げます。

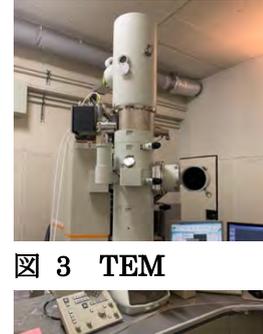


図3 TEM

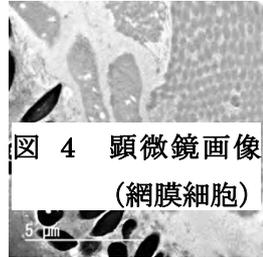
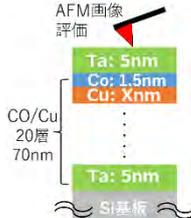


図4 顕微鏡画像
(網膜細胞)

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	徳島大学創成科学研究科理工学専攻電気電システムコース博士課程前期一年
研修テーマ	巨大磁気抵抗効果を利用した磁気センサの試作
研修先	名古屋大学
受入担当者	加藤剛志
研修期間	2022年8月1日～8月4日
研修内容	<p>磁性体層を反磁性体層で挟む多層膜構造に対し、磁場を印可すると磁性体層における磁化配置が変化する(図 1)。この磁化配置の変化により、電子のスピンの散乱が小さくなり、抵抗値が小さくなる。この抵抗値の変化から磁場の大きさをセンシングすることができる。</p> <p>本研修ではスパッタ法により磁性体層/反磁性体層の多層膜を作製し、膜の平坦性及び、磁性体層/反磁性体層界面の平坦性が磁気センサの感度にどのように影響するかを定量的に評価し、考察した。</p> <p>手順としては以下の通りである。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・スパッタを用いた Co/Cu 多層膜の成膜及び AFM による表面粗さ観察(図 2) (Ar ガス圧力が 4 Pa, 0.6 Pa Cu 膜厚が 2 nm, 2.2 nm の 4 つのパターンで成膜 基板は半絶縁体の Si 基板) ・スピスコートをを用いたポジ型レジストの塗布 (レジスト:ローム・アンド・ハース電子材料株式会社 s1813g) (レジストの膜厚は 1.3 μm) ・マスクレス露光及び、現像処理 (マスクレス量:120 mlJ/cm² 露光時間:1 分程度) ・多層膜を Ar 粒子を用いて物理エッチングし、多層膜の抵抗値 R が 1 kΩ のミランダパターンとなるよう作製した。 ・磁気センサの感度の指標となる磁気抵抗比(= ΔR/R)を計算 <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>図 1a 磁場印可前磁化配置</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図 1b 磁場印可後磁化配置</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図 2 作製した多層膜構造</p> </div> </div>

研修の成果等

作製した構造の磁性体層/反磁性体層界面における AFM 画像を図 3 に示す。

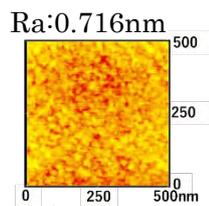


図 3a AFM 画像(Ar ガス 4 Pa, Cu 2nm)

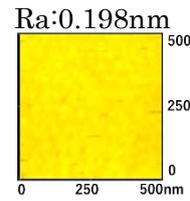


図 3b AFM 画像(Ar ガス 0.6 Pa, Cu 2nm)

成膜時の Ar ガス気圧が 4Pa の時 Ra は 0.716nm、成膜時の Ar ガス気圧が 0.6Pa の時 Ra は 0.198nm となり、成膜時の Ar ガス気圧が 4Pa 時の方が 0.6Pa 時よりも磁性体層/反磁性体層界面の平坦性は荒くなるのが図 3 より分かる。

図 4 に示すミアンダパターンをマスクレス露光によって作製した。その後、パターンングしたサンプルに対し、Ar 粒子を用いて物理エッチングした後の光顕微鏡像を図 5 に示す。エッチング処理を行った多層膜は 1kΩ の抵抗値であることを確認した。



図 4 マスクレス露光(光顕画像)



図 5 エッチング後サンプル写真

作製した多層膜に対し平行に磁場を印可した際の磁気抵抗比のグラフを図 6 に示す(成膜時 Ar ガス 0.6 Pa、Cu 2nm)。

下の図 7 が Cu の膜厚別及び、成膜時 Ar ガスの気圧別磁気抵抗比の値を示している。

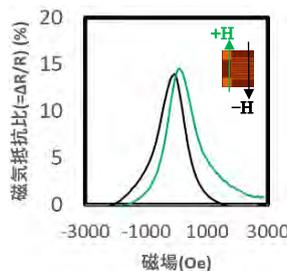


図 6 磁気抵抗比(Ar ガス 0.6 Pa Cu 2nm)

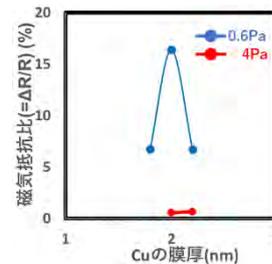


図 7 磁気特性に対する Cu 膜厚及び成膜時の Ar ガスの気圧依存性

- ・磁場が加わってない時磁気抵抗比がピーク値を持つ。
- ・磁界の大きさが大きくなるにつれて、磁気抵抗比は小さくなる。
- ・印可磁場の向きによって磁気抵抗比のグラフの概形は変わる。
- ・成膜時の Ar ガスの気圧が大きいと磁気抵抗比のピーク値は小さくなる。

研修の成果等

[考察]

- ・磁場を加えていない時、磁化配置が図 1a のようになる。このことによって、電子のスピンの散乱は大きくなり ΔR が大きくなり磁気抵抗比が大きくなったと考えられる。
- ・磁場を加えることによって磁化配置が図 1b のようになる。このことによって電子のスピンの散乱は小さくなり、 ΔR が小さくなり磁気抵抗比が小さくなったと考えられる。
- ・磁場の向きを変化させた時、残留磁場が磁化に影響を与える(ヒステリシス現象)。このことによって磁場の向きを変えた時にグラフの概形が変化したものと考えられる。
- ・反磁性体層が特定の膜厚の時、0 磁場において図 1a のような磁化配置になる(本研究では Cu 2 nm)。

[まとめ]

- ・磁性体層の磁化配置によって、抵抗値が決まる。
- ・特定の反磁性体層の膜厚(本研究では Cu2 nm)において、磁場を加えた時にそれぞれの磁性体層の磁場の向きが揃う。
- ・成膜時の圧力が高いと界面の平坦性が荒くなる。
- ・Co/Cu 界面の平坦性が荒いと Cu の膜厚が均一でなくなる。
このことによって磁場センサの感度が低下した。
- ・本質的には反磁性体層の膜厚(本研究では Cu の膜厚)が磁場センサの感度に影響する。

[今後の目標]

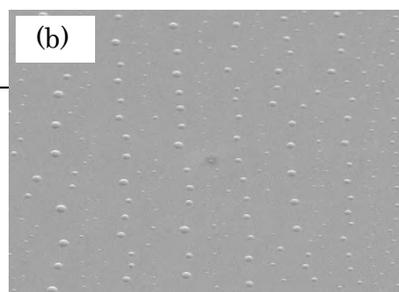
本研修で得られた界面の平坦性を制御する技術及び平坦性を評価する技術を用いて、自身の研究の構造の作製に活かしたい。また、磁化配置の変化により抵抗値が変化する性質や、磁場の印可によって磁性層の磁化配置が変化する性質が自身の研究にも取り入れることができないか検討したいと考えている。

[謝辞]

本研修プログラムの参加において、マテリアル先端リサーチインフラ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、名古屋大学/未来材料・システム研究所の加藤剛志教授、大島大輝助教、大往克史研究員、本田杏奈技術補佐員、小室虎祐様(修士課程 2 年)のご支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	慶應義塾大学 修士1年
研修テーマ	自己組織化現象を利用した高分子メゾスコピック構造の作製とイメージング
研修先	公立千歳科学技術大学
受入担当者	Olaf Karthaus
研修期間	7月4日～7月6日 (3日間)
研修内容	ポリスチレンの自己組織化現象を利用して、均一に並んだサブマイクロのドット構造やライン構造そしてハニカム構造などの、メゾスコピック構造の作製方法を習得し、その形成原理を学んだ。その後、実際に作製した構造を光学顕微鏡や電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、自身が持ち込んだ粒子の観察をSEMや原子間力顕微鏡(AFM)で行った。
研修の成果等	<p>今回の研修により、下記3点の成果を得ることができた。</p> <p>まず1点目は、ポリスチレンの自己組織化現象による、均一に並んだサブマイクロのドット構造・ライン構造の作製である。これは、ポリスチレンを溶解した有機溶剤を基板に滴下し、その溶液をガラスローラーで引き延ばすことで作製した。また作製した構造を光学顕微鏡とSEMで観察した。その結果、数μmほどのドット・ライン構造を観察することができた(図1)。またSEMで元素分析を行い、構造物がポリスチレンで構成されていることも確認した。これらの構造は、溶液端における有機溶剤の蒸発により、溶液端と内部でポリスチレン密度差が生じた結果、溶液の端でフィンガリング現象を生じ、その出芽したフィンガーが切り離されることで、形成された。</p> <p>2点目は、ポリスチレンの自己組織化現象による、ハニカム構造の作製である。これは、ポリスチレンを溶解させた有機溶剤と界面活性剤を混合させた溶液をガラス基板に滴下し、その溶液を湿った空気で乾燥させたことで作製した。この構造もSEMで観察し、実際にポリスチレンがハニカム構造を形成していることを確認した(図2)。この構造は、溶液内に存在する液滴が、有機溶剤の蒸発により厚さが薄くなった溶液の端に、毛細管現象によって集まり、最密構造をとることで、形成された。なお溶液内に存在する水滴は、乾燥時にあてた湿った空気により形成され、界面活性剤によってその存在が安定化された。</p> <p>3点目は、ヤヌス粒子の観察である。ヤヌス粒子とは、半球毎に異なる材質で構成された粒子である。このヤヌス粒子を持ち込み、SEMやAFMで観察を行った。その結果、AFMでは、完全なデータを取得することができなかった。粒子の固定が不十分であり、観察中に粒子が動いてしまったためである。しかし、SEMでは粒子の形状だけでなく、2つの材質の境界線も観察することができた(図3)。</p>



令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	茨城大学工学部4年
研修テーマ	透過電子顕微鏡とデータ科学に基づく原子スケール元素解析
研修先	北陸先端科学技術大学院大学
受入担当者	大島 義文、麻生 浩平、東嶺 孝一
研修期間	2022年8月22日～8月26日
研修内容	<ul style="list-style-type: none"> ● TEM/STEM <ul style="list-style-type: none"> • TEM/STEMの原理、分析手法の紹介 • TEM基本操作（軸合わせ・収差補正） • STEM基本操作（HAADF像・ABF像） • 試料作製（FIB、ウルトラマイクローム） • EDS/EELS（元素マッピングの作成） ● データ解析 <ul style="list-style-type: none"> • Pythonの基礎、コード実行の練習 • Pythonを用いた電子顕微鏡像の画像処理 • Pythonを用いた粒径分布測定データの解析 <p>その他に施設見学等（ナノマテリアルテクノロジーセンター）を行った。</p>

研修の成果等

● TEM/STEM

一連の講義を通して、TEM・STEMの原理、分析手法について知識を深めることができた。透過型電子顕微鏡の実習では、実際に装置に触れて、照射軸合わせや非点収差補正といった撮像前の各種調節操作の流れを実践することができた。EDSやELS測定については、講義を通してそれぞれの原理や使い分けについて理解したうえで、実際にSTEM装置を使ってチタン酸ストロンチウムの元素マッピング（図1）を作成することができた。

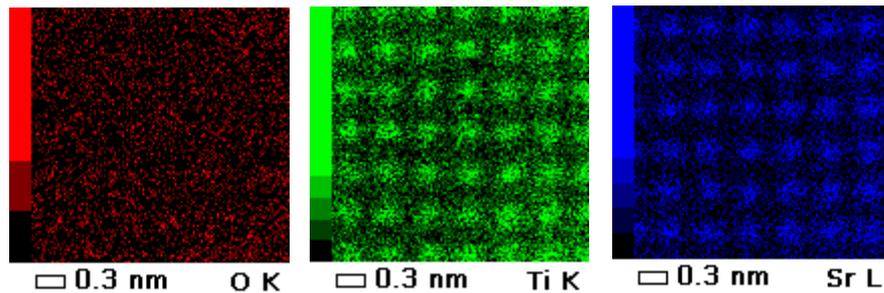


図1 STOのEDS元素マッピング（左からO, Ti, Sr）

● データ解析

基本的なPythonの実装方法の学習からデータのプロットまでを行い、画像処理の手法について理解することができた。

図2に示すソースコードは明視野像にて撮像したチタン酸ストロンチウム原子配列のライン分析をPythonにて作成したものである。

上図の原子配列上に引かれた2本の直線における、Sr原子・Ti原子の存在位置とその強度を下図のプロットで示している。

```
112 %%  
113 y_Sr_start = 20  
114 y_Sr_end = 23  
115  
116 y_Ti_start = 39  
117 y_Ti_end = 42  
118  
119 plt.figure(figsize=(3,6))  
120 ax1 = plt.subplot(211)  
121 plt.imshow(rot_img_cut,  
122            vmin=vmin, vmax=vmax,  
123            cmap='cmo.dense_r')  
124 plt.axhspan(y_Sr_start, y_Sr_end, color='m', alpha=0.6, lw=0)  
125 plt.axhspan(y_Ti_start, y_Ti_end, color='c', alpha=0.6, lw=0)  
126 plt.axis('off')  
127  
128 profile_Sr = np.mean(rot_img_cut[y_Sr_start:y_Sr_end,:],  
129                       axis=0)  
130  
131 profile_Ti = np.mean(rot_img_cut[y_Ti_start:y_Ti_end,:],  
132                       axis=0)  
133  
134 ax2 = plt.subplot(212, sharex=ax1)  
135 plt.plot(profile_Sr, c='m', label='Sr')  
136 plt.plot(profile_Ti, c='c', label='Ti-O')  
137 plt.xlabel('Position (px)')  
138 plt.yticks([])  
139 plt.ylabel('Image count (a.u.)')  
140 plt.ylim(None, profile_Sr.max()*1.3)  
141 plt.legend()  
142 plt.tight_layout()  
143  
144 plt.savefig('analyzed.png')
```

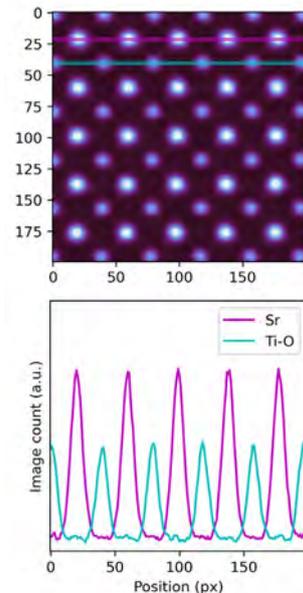
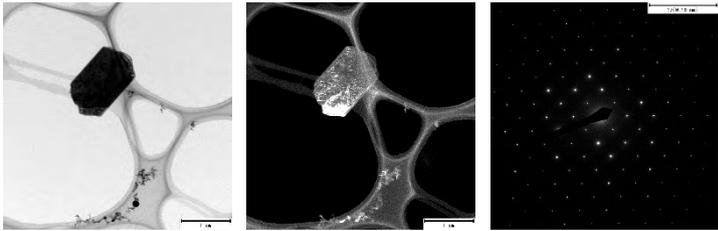
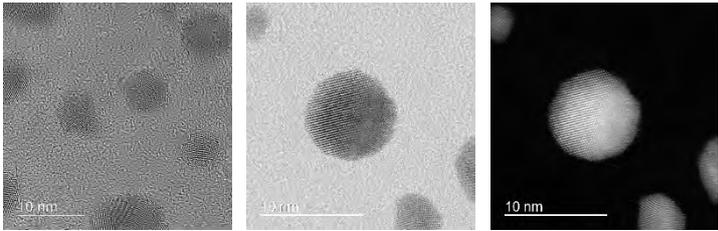


図2 STO原子配列のライン分析
(Pythonを用いてプロットを作成)

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	県立広島大学 総合学術研究科生命システム科学専攻 博士前期課程1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	九州大学超顕微解析研究センター
受入担当者	村上 恭和 先生
研修期間	2022年8月22日～24日 (3日間)
研修内容	<ul style="list-style-type: none"> ・電子顕微鏡の基礎や原理についての講義 ・顕微鏡のレンズについて光線図の作図 ・九州大学超顕微解析研究センターにある超高压電子顕微鏡などの施設見学 ・TEMの基本操作を学ぶ実習 ・電子回折の基礎や解析法についての講義と結晶構造、電子回折図形についての演習 ・高分解能法・走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法についての講義 ・収差補正電子顕微鏡を用いたHR-TEM像、ABF-STEM像、HAADF-STEM像の観察
研修の成果等	<p>今回の研修では講義形式で電子顕微鏡について学ぶだけでなく、実習として実際に2種類の顕微鏡 (透過型電子顕微鏡: JEM-2100HC、収差補正電子顕微鏡: JEM-ARM200F) を操作し、立ち上げから軸調整や非点補正など操作法から試料の観察まで一連の流れを体験することができた。図1はJEM-2100HCで撮影した三酸化モリブデン(MoO_3) 試料の明視野像 暗視野像 電子回折図形、図2はJEM-ARM200Fで撮影したHR-TEM像、ABF-STEM像、HAADF-STEM像である。講義で像の違いについて学んだあとに実際にその像を観察することで違いをよく理解することができた。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">  </div> <p>図1. MoO_3 試料 (左から明視野像 暗視野像 電子回折図形)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">  </div> <p>図2. 金ナノ粒子 (HR-TEM像 ABF-STEM像 HAADF-STEM像)</p>

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	秋田大学大学院 理工学研究科・博士後期課程2年
研修テーマ	ナノマテリアルの合成
研修先	信州大学
受入担当者	橋本 佳男 先生
研修期間	8月24日~8月26日
研修内容	<p>ナノマテリアルとして、カーボンナノチューブ (CNT)、ダイヤモンド薄膜、層状物質の3種類のナノマテリアルを合成した。合成した材料をSEM像やラマン分光、フォトルミネッセンスを用いて解析した。その他、Nanocyl社製のCNTについて、合成したCNTと同時に処理および解析した。</p> <p>8月24日</p> <ul style="list-style-type: none"> ・化学気相成長法 (CVD法) を用いたCNTの合成 ・マイクロ波CVD法を用いたダイヤモンド膜の合成 ・ラマン分光を用いた合成したCNTとダイヤモンド膜の解析 <p>8月25日</p> <ul style="list-style-type: none"> ・CNTの高温処理 ・高温処理前のCNTとダイヤモンド膜のSEM像の観察 ・層状物質の合成およびフォトルミネッセンスを用いた解析 <p>8月26日</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高温処理後のCNTのSEM像の観察およびラマン分光 ・測定データのまとめ

研修の成果
等

1. CNT の合成と解析

CNT の概要や合成法等の講義の後、実際に CVD 法を用いて CNT を合成した。さらに、合成した CNT の黒鉛化、構造欠陥の除去を目的に、電気炉を用いて 2200℃で高温処理を行った。このとき、Nanocyl 社製の CNT を同時に高温処理し、それぞれ処理前後の構造について、SEM 像とラマン分光（入射光:532 nm）を用いて解析した。

表 1 に、高温処理前後の CNT の重量を示す。いずれの CNT も高温処理後に重量が減少した。これは、CNT の合成過程で含まれていた触媒金属等の炭素以外の不純物を除去できたことによる影響だと考えられる。

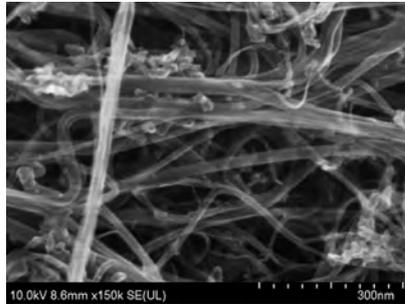
図 1 に CNT の SEM 像を示す。図 1(a), (b)より、合成した CNT は、高温処理後、小さい形状の CNT が減少しているように見えた。これは、高温処理によって、小さい形状の CNT 同士が融合することで、大きい形状の CNT に変化したことが考えられる。一方で、図 1(c), (d)より、Nanocyl 社製の CNT は、高温処理による顕著な変化は見られなかった。

図 2 に、高温処理前後の CNT のラマン分光の測定結果を示す。図 2 (a) は合成した CNT, 図 2 (b) は Nanocyl 社製の CNT の結果である。ここで、100-300 cm^{-1} の範囲は RBM, 1350 cm^{-1} 付近のピークは CNT の D-band, 1600 cm^{-1} 付近のピークは CNT の G-band である。図 2 (a) より、RBM におけるピークが高温処理後では減少した。RBM は CNT の直径に由来して発生するピークであり、大きなラマンシフトにピークがあるほど、直径が小さい CNT があることが分かる。このことから、小さい形状の CNT は、高温処理によって融合して大きい形状の CNT に変化したことが考えられる。また、D-band では大きな変化はなく、G-band のピークは高温処理後では減少した。D-band は CNT の欠陥に由来するピークで、高温処理による欠陥の変化はあまりなかったことが考えられる。G-band は炭素固有のピークで、高温処理後でピークの半値幅が小さくなった。このことから、より純度が高い炭素が得られたことが考えられる。一方で、ピークの大きさ自体は処理前よりも減少したが、D-band と比較して十分大きな値であることから、CNT の欠陥が生じた影響ではないと考えられる。図 2 (b) より、高温処理後では、D-band のピークが減少し、G-band のピークが増加した。これは高温処理により、CNT の欠陥が減少し、黒鉛化が進行したことによる影響であると考えられる。また、RBM の変化はほとんど確認できなかった。これは、Nanocyl 社製の CNT には、小さい形状の CNT は含まれておらず、CNT の融合が発生しなかったことが考えられる。

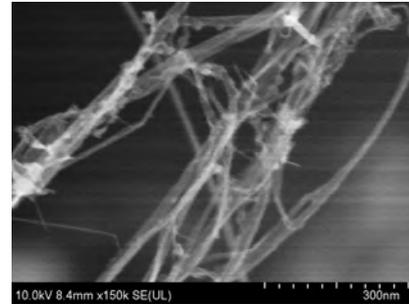
以上より、CNT を合成する方法を学び、実際に合成を行った。さらに、合成した CNT を SEM 像やラマン分光を用いて解析し、高温処理による CNT 合成の影響を定性的に明らかにした。

表 1 CNT の重量

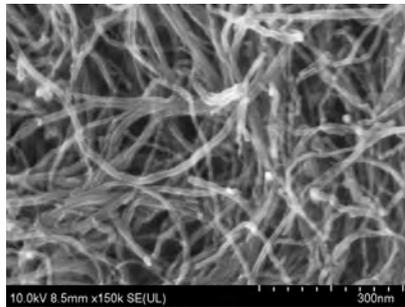
Sample	高温処理前	高温処理後
合成した CNT	11.4 mg	6.96 mg
Nanocyl 社製 CNT	30.3 mg	24.2 mg



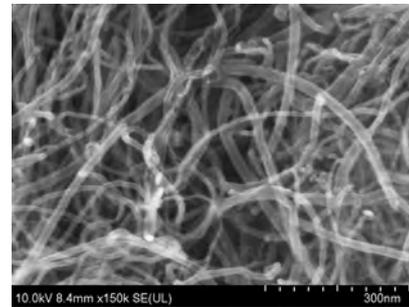
(a) 合成した CNT (高温処理前)



(b) 合成した CNT (高温処理後)

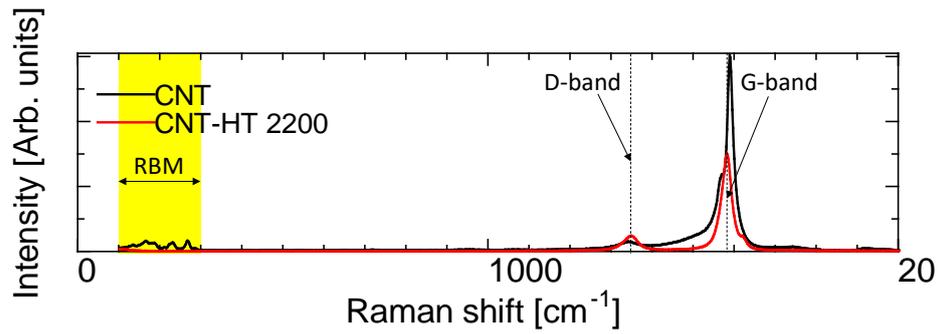


(c) Nanocyl 社製 CNT (高温処理前)

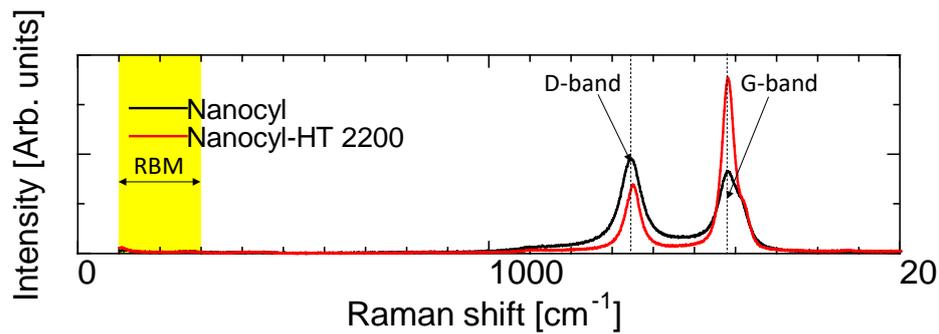


(d) Nanocyl 社製 CNT (高温処理後)

図 1 CNT の SEM 像



(a) 合成した CNT



(b) Nanocyl 社製の CNT

図 2 ラマン分光の測定結果

2. ダイヤモンド (DLC) 膜の合成と解析

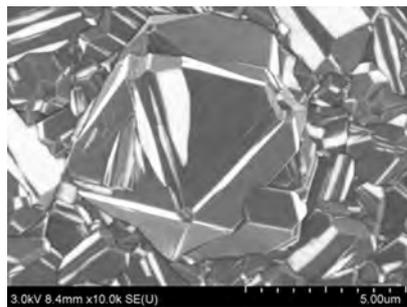
ダイヤモンドの概要や合成法等の講義の後、実際にマイクロ波 CVD 法を用いて、DLC 膜を合成した。このとき、合成前に触媒基板に摩擦して、ダイヤモンドを成長しやすくする必要があるが、摩擦方法が異なる 2 種類の基板を触媒に用いた。ダイヤ粒子で基板全体を摩擦して成長させた DLC 膜を Sample A、ダイヤモンドペンで基板を摩擦して成長させた DLC 膜を Sample B とする。それぞれの基板上に成長させた DLC 膜を SEM 像とラマン分光 (入射光:532 nm) によって、合成した DLC 膜を解析した。

図 3 にそれぞれの基板に成長させた DLC 膜の SEM 像を示す。図 3 (a) より、Sample A では、ダイヤモンドと考えられる単結晶は確認できなかった。図 3 (b) より、Sample B では、ミラー指数[1,0,0]と考えられる格子面が確認でき、この結晶がダイヤモンドの単結晶であると考えられる。

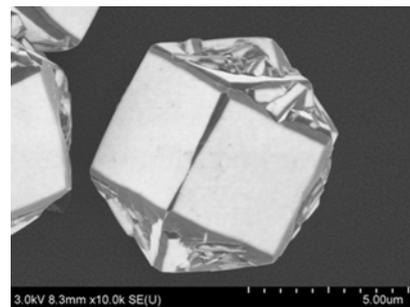
図 4 にそれぞれの基板に成長させた DLC 膜のラマン分光の測定結果を示す。ここで、ラマン分光におけるダイヤモンド固有のピークは、 1330 cm^{-1} 付近で見られることが知られており、このピークが確認できるとダイヤモンドが製膜できていることが分かる。図 4 より、いずれの DLC 膜の場合も 1330 cm^{-1} 付近でピークを確認でき、ダイヤモンドが製膜できていることが確認できた。このとき、Sample A の場合よりも、Sample B の場合の方がダイヤモンド固有のピークが大きかった。このことから、ダイヤモンドペンで触媒基板を摩擦する方がダイヤ

モンドを成長させやすいことが分かった。また、**Sample B**の方がピークの半値幅が小さいことが分かり、これにより、結晶性が高いダイヤモンドが製膜されていることが分かった。一方で、ダイヤモンド固有のピーク以外に、広範囲でピークが得られた。これは合成過程において、触媒基板や DLC 膜の汚染によってダイヤモンドではない化学結合が発生した影響だと考えられる。

以上より、DLC 膜を合成する方法を学び、実際に合成を行った。さらに、合成した DLC 膜を SEM 像やラマン分光を用いて解析し、触媒基板の摩擦方法による DLC 膜の合成の影響を定性的に明らかにした。



(a) Sample A



(b) Sample B

図 3 DLC 膜の SEM 像

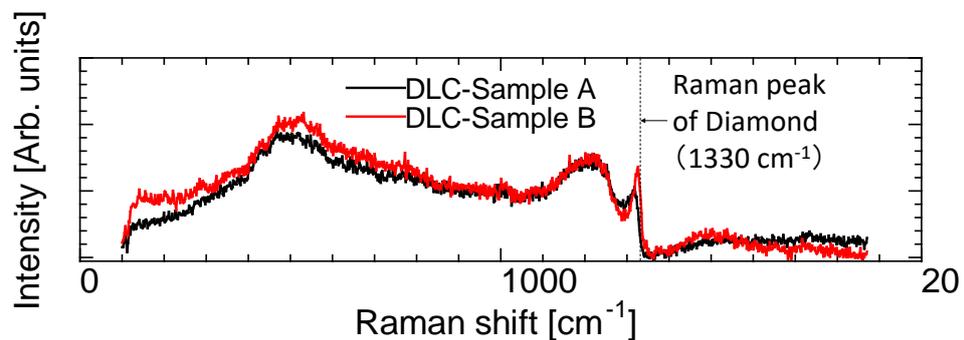


図 4 DLC 膜のラマン分光

3. 層状物質の合成

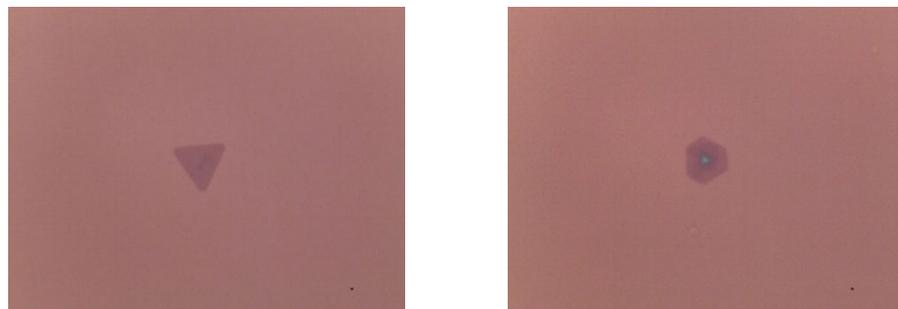
層状物質に関する講義の後、遷移金属ダイカルコゲナイドを、CVD 法を用いて合成した。合成の原料にはタングステンと硫黄を用いて二硫化タングステン (WS_2) を合成した。合成した材料を光学顕微鏡で観察した。また、原料に 6 族の金属を用いているため、合成した材料は半導体の性質をもつ。これを評価するため、フォトルミネッセンス (入射光:532 nm) を用いて、 WS_2 の構造を解析した。

図 5 に、触媒基板上に合成した WS_2 の顕微鏡によって観察した結果である。図 5 (a) より、三角形の物質が合成されていることが確認できた。これは、遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶構造を反映した単分子膜であり、

WS₂が単分子膜で成長できたことを確認できた。一方で、図5 (b) より、同一基板上で、多角形の物質が合成されていることも確認した。これは、図5 (a) で示した単分子膜が積層されていることが考えられる。

図6に、合成したWS₂のフォトルミネッセンスの測定結果を示す。このとき、WS₂の厚さの差異を議論するため、図5 (a)、(b) それぞれについて解析した。図6より、単分子膜のWS₂の場合、630 nm 付近でピークが確認できた。しかし、肉眼では発光の様子を確認することはできなかった。一方で、単分子膜を積層したWS₂では、ピークを確認できなかった。このことから、WS₂の厚さが異なることで、物性が異なることが分かった。

以上より、層状物質として、WS₂を合成する方法を学び、実際に合成した。さらに、合成したWS₂を光学顕微鏡やフォトルミネッセンスを用いて解析し、WS₂の厚さによる物性の差異を明らかにした。



(a) 厚さが小さい材料

(b) 厚さが大きい材料

図5 合成したWS₂の観察像

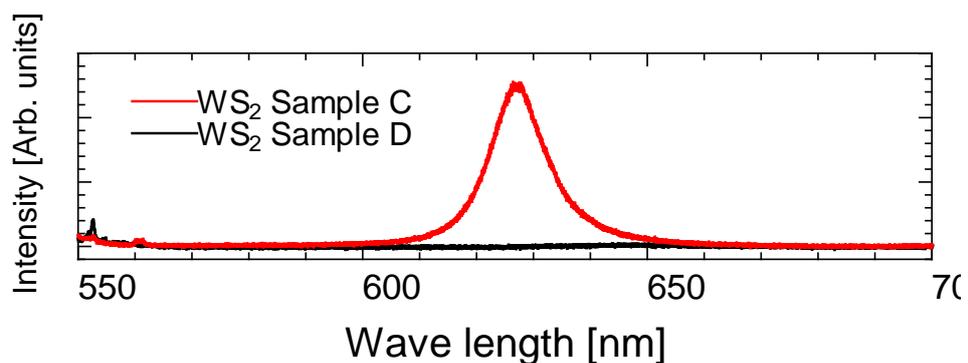


図6 WS₂のフォトルミネッセンス

4. まとめ

本研修では、3種類のナノマテリアルの合成や解析法をそれぞれ学び、実践した。その結果、ナノマテリアルの合成法や解析法の基礎技術を理解することができた。今後、自身の研究である次世代電磁ノイズ抑制体の設計に活かす。具体的には、ナノマテリアルを用いたノイズ抑制体の提案、試作、解析を行うことを目

指す。

5. 謝辞

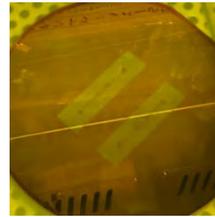
本研修で懇切丁寧にご指導，および，実験にご協力いただいた信州大学の橋本佳男様，森本信吾様，浦上法之様，姜天水様，小畑美智子様にご感謝申し上げます。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	北海道大学大学院 修士1年
研修テーマ	ソフトリソグラフィーによるPDMS製マイクロ流体デバイスの作製・評価
研修先	京都大学 ナノテクノロジーハブ拠点
受入担当者	松嶋 朝明、江崎 裕子、岸村 眞治
研修期間	令和4年8月31日～9月2日
研修内容	<p>厚膜レジストへのグレイスケール露光、Si ウエハへのレジスト形状増幅転写加工（エッチング）によってモールドを作製し、ソフトリソグラフィー技術を用いてPDMS（シリコーン樹脂）へ転写することで、PDMS製細胞・粒子ソーティングチップを作製した。</p> <p>1日目：グレイスケール露光 2日目：エッチング、ソフトリソグラフィー 3日目：マイクロ流体デバイスの組み立て、評価</p>
研修の成果等	<p>本研修では、スロープ構造を持つマイクロ流体デバイスの作製を通して、グレイスケール露光の基礎、ソフトリソグラフィー技術を学んだ。設計したデバイスは、バイナリ露光による流路部分とグレイスケール露光によるスロープ状の堰堤部分からなる。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">     </div> <p style="text-align: center;">レーザー描画装置 ウエハプロファイラ エッチング装置 段差計</p> <p style="text-align: center;">図1 使用装置</p> <p>1. 研修内容詳細</p> <p><u>1日目：グレイスケール露光</u></p> <p>事前にレジスト（ma-P1275G）を塗布した（膜厚14μm）Siウエハに対し、レーザー直接描画装置（DWL2000）を用いてグレイスケール露光を行った。本番パターンの描画をする前に、露光量とレジストの残膜厚をプロットした感度曲線を作成した。膜厚の測定には、ウエハプロファイラ（Zeta-388）を用いた。ソフト（BEAMER）を用いて露光量を最適化した描画データを作成し、本番パターンを描画した。</p>

2日目：エッチング、ソフトリソグラフィ

描画後のウエハを、現像液に15分間浸漬揺動させた。純水によるリンスは、現像液の残留抑制のため現像装置を用いて行った。現像後のレジスト形状を段差計（Dektak 150）で確認してから、深掘り Si ドライエッチング装置（RIE-800iPB-KU）で non-Bosch 法によるエッチングを行った。エッチング後、剥



現像後



エッチング後

図 2 シリコンモールド

離液を用いて残ったレジストを除去し、モールドを完成させた。段差計で形状測定し、流路深さは $52\mu\text{m}$ 、スロープ高さは $20\mu\text{m}$ であった。モールドに UV オゾン装置を用いて親水化処理をした後、離型剤（PFOCTS）処理を蒸気下で施した。PDMS は主剤と硬化剤を 10:1（重量比）で混合し、よく攪拌して調合した。モールドの上に流し込んだ後、真空オーブンで脱気、 80°C で一昼夜硬化ベークした。

3日目：マイクロ流体デバイスの組み立て、評価

硬化した PDMS を切り出し、流路の出入り口部分に生体トレパンで 1mm 径の穴を開けた。UV オゾン装置を用いて親水化処理をした後、PDMS をスライドガラスに貼り付けた。ピペットポート、チューブを取り付けた後、複数の大きさの粒子を含んだ溶液を流し込んで顕微鏡による観察を行った。その結果、大きな粒子（径 $20\mu\text{m}$ 以上）がスロープで堰き止められ、小さな粒子は流れていく様子が観察できた。このことから、作製したデバイスが粒子ソーティングチップとして機能していることを確認した。

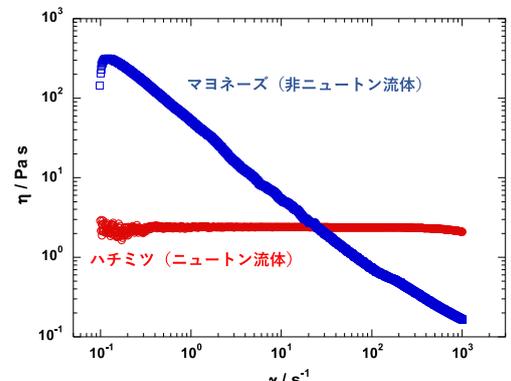


図 3 作製したデバイス

2. 研修にて学んだこと、研究テーマへの展開

研修を通して、グレイスケール露光の具体的な手順を教わり、レジストの感度曲線の作成や露光のパラメーターの最適化の方法を学んだ。 $10\mu\text{m}$ 超の厚膜レジストを使うのは初めてだったが、レジストの膜厚や状態を均一にするための工夫、難しさを知ることができた。また、ソフトリソグラフィ技術について理解を深め、モールドの表面状態の重要性や蒸気下での離型剤処理といった知識を得た。所属大学にない装置を使うことができたことも、良い経験となった。今後は、研修で学んだグレイスケール露光、ソフトリソグラフィ技術を用いて、三次元的な微細構造の作製、PDMS 等の高分子材料への転写など、私の研究への応用を考えている。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	富山県立大学 工学部 4年
研修テーマ	高分子レオロジーの基礎とフィルム加工
研修先	山形大学
受入担当者	SUKUMARAN SATHISH KUMAR 先生
研修期間	令和4年8月3日～8月5日
研修内容	<p>レオロジー実習</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高分子・レオロジーに関する講義 ・身近な高分子のレオロジー現象の体験 (ワイゼンバルク効果・バラス効果) ・ニュートン流体・非ニュートン流体のせん断粘度のせん断速度依存性測定 ・ポリスチレンの動的粘弾性測定 ・温度-時間換算則を用いたグラフの作成 ・PP/PSブレンド体の動的粘弾性測定 <p>フィルム加工</p> <ul style="list-style-type: none"> ・PP/PSブレンドフィルムの作製 ・PP/PSブレンドフィルムの引張試験 (MD方向)
研修の成果等	<p>ニュートン流体・非ニュートン流体のせん断粘度のせん断速度依存性測定</p> <p>マヨネーズ (非ニュートン流体)、ハチミツ (ニュートン流体) のせん断粘度のせん断速度依存性測定の結果を図1に示す。 測定装置：Physica MCR 301, Anton Paar</p>  <p>図1 マヨネーズ・ハチミツのせん断粘度曲線</p> <p>非ニュートン流体であるマヨネーズは、せん断速度の上昇に伴いせん断粘度が低下し、ニュートン流体であるハチミツはせん断速度にかかわらず粘度が一定であることが分かる。変形を加えた際の際の非ニュートン流体・ニュートン流体における挙動の違いを理解することができた。</p> <p>ポリスチレンの動的粘弾性測定</p>

以下の条件でポリスチレンの周波数分散測定を行なった。
ひずみ：0.1 (10%) 周波数：0.1~100 rad/s
温度：180℃、200℃、220℃、240℃、260℃の5つの温度で測定
測定装置：Physica MCR 301, Anton Paar

得られた測定データを用いて、温度-時間換算則によるグラフの重ね合わせを行なった。温度-時間換算則の適用により、複数の温度における狭い周波数範囲の測定データを重ね合わせることで、データの周波数範囲の拡張ができる。周波数範囲の拡張によりレオメーターで直接測定が不可能の周波数でも動的粘弾性データを取得することが可能であることを理解した。

作成したマスターカーブ（基準温度 220℃）を図2に示す。

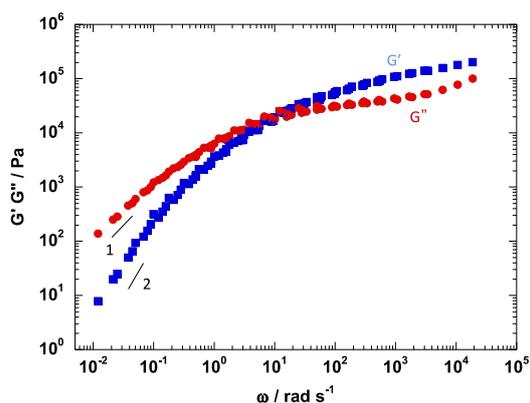


図2 ポリスチレンのマスターカーブ（基準温度 220℃）

各温度での測定条件は、周波数 10^{-1} ~ 10^2 rad/s であったが、グラフの重ね合わせにより周波数 10^{-2} ~ 10^5 rad/s まで拡張することができ、より広い範囲にわたる周波数依存性曲線を得ることができた。

プラスチックリサイクルの課題

一般にプラスチックごみを処理する際、異なる樹脂がまとめて粉碎処理されるため、それを樹脂ごとに分別することが困難である。そこで、異なる樹脂を混錬した状態でのリサイクル・製品化を目的とし、ポリプロピレン・ポリスチレンのブレンド体を用いたフィルムの成形加工と特性向上を試みた。

〈樹脂単体の特性〉

ポリプロピレン PP：半結晶 引張特性が高く延性的

ポリスチレン PS：非結晶 伸び率が小さく破断しやすい

PP/PS ブレンドフィルムの作製

フィルムの押し出し成形を行い、ダイスウェル効果・ネックイン現象について理解した。また、押し出されたフィルムの巻き取り速度の変化によるネックイン現象の制御を試みた。

フィルム加工の条件を以下に示す。

樹脂：PP/PS (80/20)

成形温度：230℃ 金型サイズ：幅 16 mm 厚み 1.6 mm

巻き取りの回転速度：① 0.31 rpm ② 0.15 rpm

吐出量：1.97 g/min

結果は、回転速度が0.31 rpm の時、フィルムの幅は9 mm であり、0.15 rpm の時、15 mm であった。したがって、フィルムの巻き取り速度が速くなると、ネックイン現象が起こりやすくなることが分かった。

PP/PS ブレンドフィルムの動的粘弾性測定

PP/PS(80/20)ブレンドフィルムのレオロジー測定の結果を図3に示す。
(測定装置：Physica MCR 301, Anton Paar)

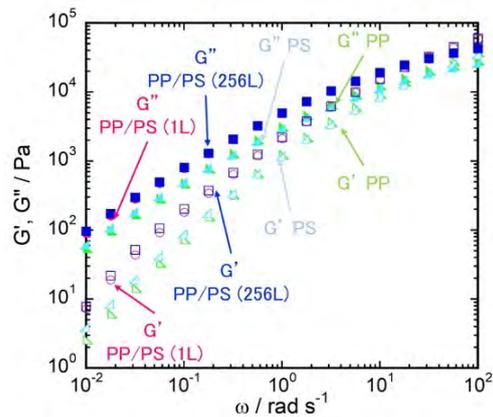


図3 PP・PS 単体とブレンドフィルム（1層・256層）の周波数分散測定

PP/PS ブレンドフィルムにおいて、1層（1L）と256層（256L）でレオロジー特性に大きな差はないことが分かった。

PP/PS ブレンドフィルムの引張試験

PP/PS(80/20)ブレンドフィルムの引張試験を以下の条件のもと行なった。
引張速度：10 mm/min 測定温度：25°C 標線間距離：10 mm
測定装置：STROGRAPH TD, TOYOSEIKI
試験結果を図4に示す。

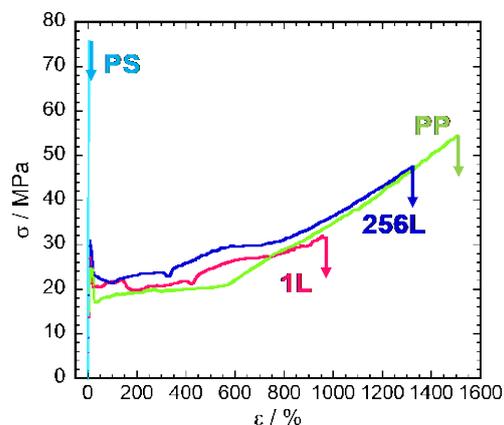


図4 PP・PS 単体とブレンドフィルム（1層・256層）の応力-ひずみ曲線

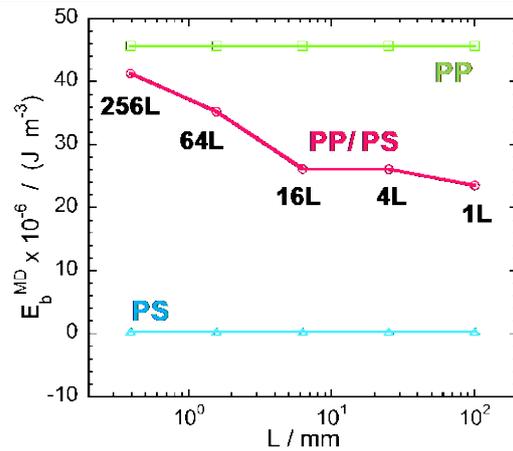


図5 PP・PS単体とブレンドフィルムの破断エネルギー

応力-ひずみ曲線より、1層と比較して256層では破断ひずみが増大しており、PP単体の性質に近づいていることが分かる。

図5における破断エネルギーは、応力-ひずみ曲線と横軸で囲まれた面積を積分することにより算出した。この結果から、分割数の増加に伴い破断エネルギーが上昇し、強度が向上していることが分かる。また、256層ではPP単体の性質に近づいていることが分かる。

以上の結果より、フィルムの多層化により、PP/PSブレンドフィルムの機械的特性を向上させ、PP単体の特性に近づけることができると考えられる。この結果は、PPの代用品として多層化したPP/PSブレンドポリマーを使用できる可能性を示しており、混廃されたプラスチックごみのリサイクル問題解決において非常に有用であるといえる。

本研修を通して、高分子・レオロジーに関する基礎的な知識や、粘弾性測定やフィルム成形・引張試験などのスキルを得ることができたとともに、成形加工におけるレオロジーの重要性を学ぶことができた。習得した知識・技術を自身の研究「ガス透過性金型を用いたナノインプリントリソグラフィによる超微細マイクロニードルの開発」に活かし、マイクロニードルフィルムの粘弾性・成形条件の最適化に努めたい。

謝辞

このような貴重な学びの機会をご提供いただき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、4日間にわたり基礎から熱心に、ご丁寧にご指導いただきました山形大学 SUKUMARAN SATHISH KUMAR 先生、学生の皆様に厚く御礼申し上げます。

令和4年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	米子工業高等専門学校 電気情報工学科 5年
研修テーマ	パルスレーザー蒸着装置(PLD)による透明導電膜(ITO)作製およびその評価
研修先	大阪大学
受入担当者	田中 秀和、和辻 祐規子
研修期間	令和4年8月22日～8月24日
研修内容	<p>1日目：PLDによるITO膜の成膜(基盤加熱温度200℃) 講義「セラミックス薄膜結晶成長とエレクトロニクス適用」</p> <p>2日目：PLDによるITO膜の成膜(基盤加熱温度R.T.) クリーンルームでのUV-Vis, 膜厚, シート抵抗の測定</p> <p>3日目：SPMによる表面形状観察・質疑応答</p>
研修の成果等	<p>1日目：ITO膜の成膜を行う過程で、PLDの基本操作方法を学ぶことができた。講義からは、今回の研修に関連する基礎学習を行うことができた。</p> <p>2日目：UV-Vis, 触針式膜厚計Dektak-XT, 4探針抵抗測定器(K705RS)の使用方法を学ぶことができ、実際に測定することができた。</p> <p>3日目：SPMに使用方法を学ぶことができ、実際に測定することができた。</p> <p>以下に得られた実験結果をまとめる</p> <ul style="list-style-type: none"> ・基盤加熱R.T.の試料は200℃の試料よりはるかに着色していた。(目視, 光学顕微鏡) ・両試料とも平滑な表面で、200℃は細かい凹みが多く、R.T.は全体定期的に凹凸があった。(SPM) ・200℃の方が可視光透過率が高かった。(UV-Vis) ・膜厚値、シート抵抗値共に200℃の試料の方が小さかった。