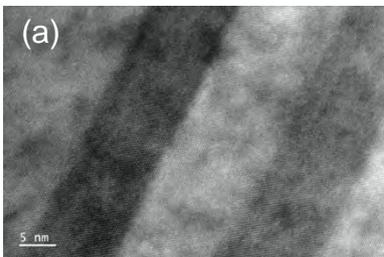
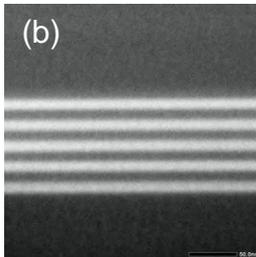
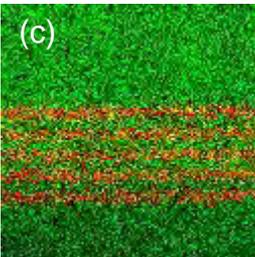


令和5年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	大分工業高等専門学校 機械・環境システム工学専攻2年
研修テーマ	TEMを用いた微細構造解析の基本
研修先	東北大学
受入担当者	今野豊彦, 早坂浩二
研修期間	令和5年8月28日～9月1日
研修内容	TEMの原理を学び、試料の微細構造解析の基本を習得する目的に今回の研修を行った。まず、明視野像と暗視野像、歪みを観る手法などの基礎講義を受けた。講義では、TEMで観察する上で必要な知識を、波の干渉などの物理学的視点やその歴史などから深く学ぶことができた。次に、TEMを用いて試料を観察し、暗視野像や明視野像、その回折パターンを取得した。さらに、高分解能電子顕微鏡では、原子を起因とする位相コントラスト像を観察した。最後に、STEMを用いてHAADF像を取得し、同領域のEDS分析を実施した。
研修の成果等	<p>TEMはJEM-2100 Plusを用いて、MAG*1*CALという世界最小のものさしを観察した。Siを母層にSi-Ge化合物が5本のラインとして走っている。厚さは100nm以下で、加速電圧200kVで観察した。</p> <p>まず、明視野像と暗視野像を観察し、そのディフラクションパターンを得た。回折現象から生じた像を実際に観察することで、回折についてより実践的に理解することができた。</p> <p>次に、高分解電子顕微鏡を用いて試料を観察した。高分解電子顕微鏡では、波の干渉が二回起きているため、より高分解能な像を得ることができる。Fig.1(a)に位相コントラスト像を示す。原子を起因とする位相コントラスト像を観察することができた。</p> <p>最後に、STEMを用いて、試料を観察した。Fig.1(b)にHAADF像を示す。BF像と異なり、DF像では重い元素は白く明るく検出される特徴がある。同領域をEDS分析すると、HAADF像で白く明るく検出された箇所には、Geが存在していることが確認できた。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">    </div> <p>Fig.1 (a)位相コントラスト像, (b)HAADF像, (c)EDSによるSi-Ge重複マップ</p>

令和5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2年
研修テーマ	TEMを用いた微細構造解析の基本
研修先	東北大学 金属研究所
受入担当者	今野 豊久,早坂 浩二
研修期間	8月28日~9月1日
研修内容	<p>1日目 TEMの構造と結像原理、応用についての説明</p> <p>2日目 TEM実習 TEMの基本的な操作、電子線アライメント、軸上暗視野、2波励起、ウィークビーム法の習得</p> <p>3日目 体調不良により午前休、TEM・STEM実習 高分解能法、EDS分析</p> <p>4日目 TEM・STEM実習 対物非点球面収差補正付きSTEMでのSTEM観察、電子線アライメント</p>
研修の成果等	<p>【1日目】 TEM構造と原理、TEMを用いた実験手法について学びました。最新のTEMを用いた研究についても知識を深めました。</p> <p>【2日目】 TEMを実際に拝見し、どのレンズがどのような機能を司るのかを学びました。TEM操作の基本的なアライメントを復習し、明視野像、暗視野像の撮影の仕方、2波励起状態への試料傾斜方法、軸上暗視野法、ウィークビーム法での観察を行い、習得しました。</p> <p>【3日目】 ロンチグラムの調整を行い、STEMの電子線アライメントを体験しました。STEMのBFとHAADFを実際に観察し、原理とともにそれらの違いを理解しました。 EDSを用いて元素分析を行いました。STEMとTEMの違いを理解するとともに使い分ける場面を学びました。</p> <p>【4日目】 FIB、XRDなどの装置を見学させていただき、球面収差補正付きSTEMの操作も体験させていただきました。 以上が研究報告になります。 今野先生、早坂先生丁寧なご指導ありがとうございました。今後もTEM操作の修練を重ね精進していきたいと思っております。お忙しい中貴重なお時間を割いてくださり感謝いたします。</p>

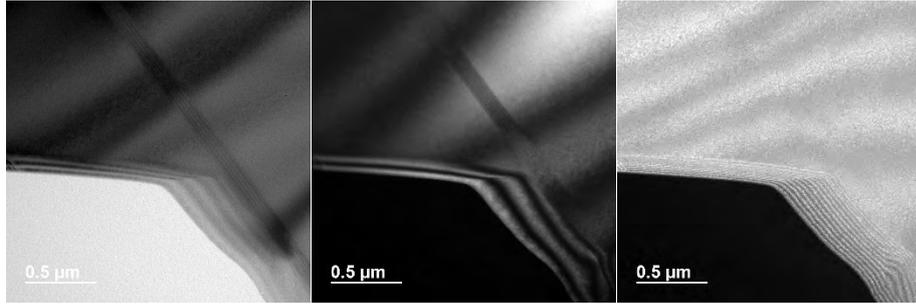


図1 2日目に撮影した試料の外観(1枚目:明視野像、2枚目:暗視野像、3枚目:ウィークビーム像)

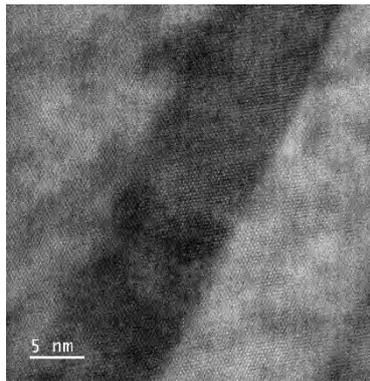
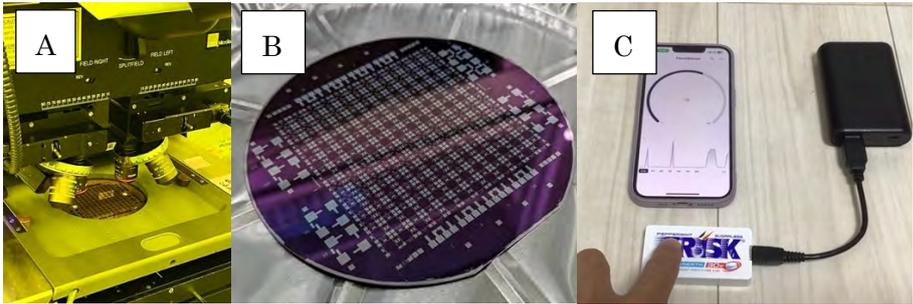


図2 高分解能で撮影された格子像

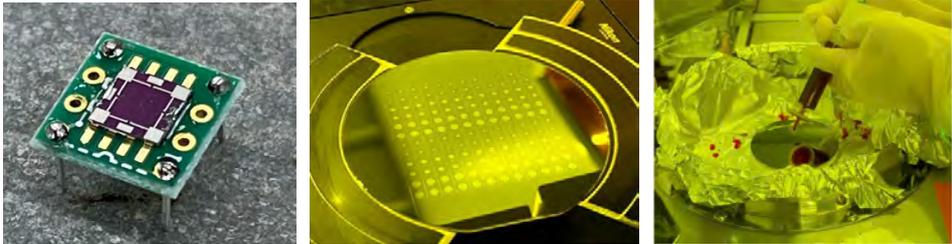
令和5年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京大学工学系研究科・修士課程2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
受入担当者	戸津健太郎
研修期間	令和5年8月28日~9月1日
研修内容	<p>ピエゾ抵抗型の MEMS フォースセンサ(force sensor)の試作を通して、様々な微細加工プロセスの習得を目指す。さらに、試作したセンサは測定値をスマートフォン等でモニタリングできるよ IoT化する。</p> <p>1日目：イントロ、安全教育、フォトリソグラフィ、イオン注入、ランプアニール</p> <p>2日目：SiO₂ TEOS-PECVD、フォトリソグラフィ、SiO₂ ウェットエッチング、Al スパッタリング</p> <p>3日目：フォトリソグラフィ、Al ウェットエッチング、Al シンタリング、フォトリソグラフィ、Si DeepRIE、チップ分割</p> <p>4日目：Si DeepRIE、チップ分割、ワイヤボンディング、プリント基板実装</p> <p>5日目：プリント基板実装、マイコンプログラミング、評価、まとめ</p>
	 <p>(A)フォトリソグラフィ (B)完成後のウェハ (C)測定値のモニタリング</p>
研修の成果等	<p>これまで教科書でしか学んだことのなかった様々な半導体プロセス(フォトリソグラフィ、イオン注入、CVD、ウェットエッチング、sputtering、シリコン Deep RIE、ダイシング、ワイヤボンディングなど)を MEMS デバイス 作製の過程で経験することができた。また、プロセスにおいて歩留まりを上げるための注意点を熟練の技術者の方々から直接学ぶことができた。半導体が社会的・地政学的に重要な意味をもつ中で、それを開発する能力を持つことには大きな価値があると思う。半導体プロセス技術を身をもって学んだ今回の貴重な経験を、今後の研究やデバイス開発 などこれからのキャリアの中で活かしたい。</p>

令和5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	千葉大学融合理工学府先進理化学専攻 博士前期課程2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
受入担当者	戸津健太郎
研修期間	令和5年8月28日~9月1日
研修内容	<p>ピエゾ抵抗型の MEMS フォースセンサの試作を通じて、微細加工プロセスの基礎を学習した。また試作したセンサをプリント基板に実装し、WiFi 無線モジュール、インターネットを介してスマートフォン等で測定値のモニタリングを行った。微細加工プロセスとしては、フォトリソグラフィ、イオン注入、CVD、ウェットエッチング、スパッタリング、シリコン DeepRIE、ワイヤボンディングを行った。</p>
研修の成果等	<p>研修では戸津先生を始めとした東北大学の職員の方々の丁寧な説明をして頂いたおかげで、デバイス作製に関する知見だけでなく、μsic としての取り組みと社会的意義についても解像度高く理解することが出来た。特にデバイス作製に関しては、上流から下流までを一貫して自らの手で行わせて頂けたため、それぞれ独立した知識として存在していた各プロセスを有機的な繋がりを持って理解し直すことが出来た。また研修に参加した同じ学生同士では、互いの研究テーマに関して専門性が異なるからこそ得られる新鮮な目線を持って議論を行えた点に非常に価値を感じた。今回獲得したデバイス作製を一貫して理解するジェネラリストとしての視点を活かし、自らの研究の意義や位置付けをソリッドなものへと昇華させたいと感じている。</p>

令和5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 博士課程2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
受入担当者	戸津 健太郎
研修期間	2023年 8月28日～9月1日
研修内容	1日目は、イントロ、安全教育、フォトリソグラフィ、イオン注入、ランプアニールを行った。2日目は SiO ₂ 、TEOS-PECVD、フォトリソグラフィ、SiO ₂ ウエットエッチング、Al スパッタリングを行った。3日目は、フォトリソグラフィ、Al ウエットエッチング、Al シンタリング、フォトリソグラフィ、Si DeepRIEを行った。4日目は、Si DeepRIE、チップ分割、ワイヤボンディングを行った。5日目は、プリント基板実装、マイコンプログラミング、評価、まとめを行った。
研修の成果等	 <p>まず、シリコンウェハー上にフォトレジストを塗布し、アライアでの露光を行うことで、目的とするフォースセンシングのためのパターンを形成した。次に、イオン注入を行い、特定の領域の電気的特性を変更した。この後、ウエットエッチングを用いて、ウェハーの特定の部分を選択的に除去し、任意の形状を得ることができた。その後、TEOSを用いたSiO₂のCVDを行い、センサーの絶縁層を形成した。さらに、アルミスパッタリングを行うことで、電極や配線のための薄いアルミニウム層をウェハー上に形成した。その後、裏面の凹部分の加工を行うことで、MEMSセンサーの動作に必要な機械的な構造を作り出した。最後に、これらのプロセスを組み合わせ、回路作成を行い、MEMSセンサーの機能を完成させた。</p> <p>機械学習に用いるGPU用汎用半導体は企業などの開発が激しい一方で、一極集中型のMEMSはまだ発展途上である。そのため、自身の研究テーマとの関連性を踏まえ、UI/UXを考えた上で、特定用途のMEMSセンサを開発し、検証することを今後の目標とした。</p>

令和5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・修士2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	8月2日～8月4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</p> <p>真空技術や分光、装置については実際に装置を見ながら学んだ。また、実習では持参した試料を測定し、解析した。</p>  <p>図1 X線光電子分光装置</p>
研修の成果等	<p>講義でXPS装置の原理や構成について学んだ。最初にWideスペクトルを取得しどのような元素が存在しているのか確認する。このWideスペクトルは検出器に到達する電子の数を増やし強度を大きくするためにパスエネルギーを大きく設定する。その後、測定したい元素が現れるエネルギー範囲でNarrowスペクトルを取得する。NarrowスペクトルはWideスペクトルより検出器へ到達できる電子の数を減らし分解能をあげるためにパスエネルギーを小さくする。このNarrowスペクトルを取得することでピーク分離することが可能になる。</p> <p>次に持参した試料（シリコン基板に堆積させたアモルファス炭素膜）の測定を行った。試料を試料ホルダーにセットする際、試料は導電性をもっていないため、導電テープを使用した。導電テープを使用することでチャージアップを抑えることができる。その後、試料を装置内部入れ、測定を行った。その結果、炭素と酸素のピークを確認することができた。しかし、酸素のピーク強度が大きくでていた。これは、XPSで分析可能な資料深さは5nmであり、表面の酸</p>

化膜が影響していると考えられる。そのため、表面の酸化膜を取り除くために Ar エッチングをして再度測定した。その結果、炭素と酸素、銅のピークを確認することができた。炭素はアモルファス炭素膜に、酸素は膜中に含まれている酸素に、銅はエッチングした際に導電テープの銅が膜表面へ付着したことに起因していると考えられる。そして、銅の $2p_{3/2}$ 軌道で試料のチャージアップの有無を判断すると、ほとんどチャージアップしていないことがわかる。そして、炭素をピーク分離したところ炭素のピークでは炭素の sp^2 、 sp^3 結合と炭素と酸素の結合のピークを確認することができた。今回の測定では表面の酸化膜を取り除くために Ar エッチングを行ったが、Ar エッチングを行うことで試料へダメージが生じる可能性があることも学んだ。

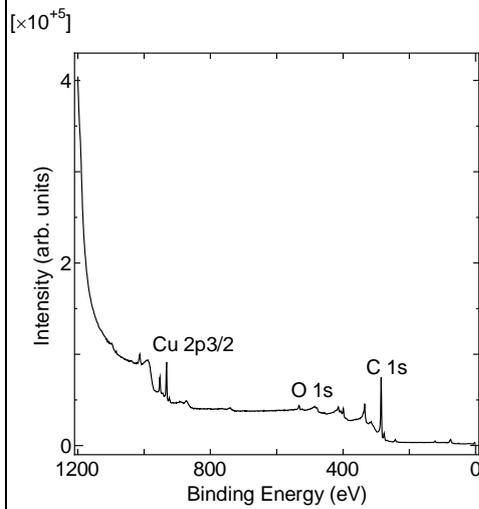


図 2 Wide スペクトル

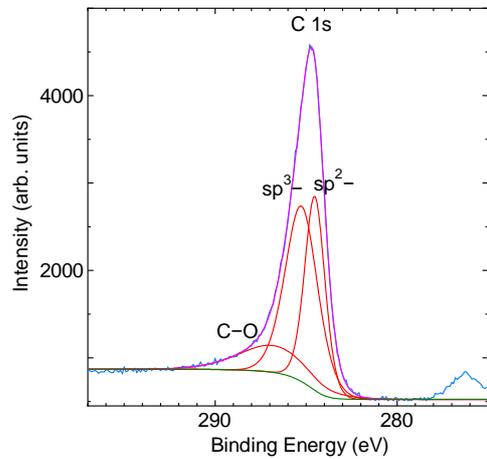


図 3 Narrow スペクトル(C 1s)

令和5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	立命館大学 修士1年
研修テーマ	両面からのシリコン深堀りエッチングで創るMEMSアクチュエーター
研修先	豊田工業大学
受入担当者	佐々木 実
研修期間	令和5年 8月2日～8月4日
研修内容	シリコンを加工し、静電マイクロアクチュエーターを作製した。 表面リソグラフィを施した後、エッチング。裏面も同様にリソグラフィ後エッチングを行った。最後に埋め込み層の除去を行って目的の形状が完成した。 その後、実際に電圧を印加しアクチュエーターが動作することを確認した。
研修の成果等	<p>研修を通じてマイクロ加工の注意点を学んだ。</p> <p>私は自身の研究でもシリコンを同じように加工し、マイクロチップを作製している。その作製段階でリソグラフィのパターンがつぶれたり、エッチングがうまくいかず失敗することがよくあった。このような失敗を防ぐためには、加工前の下準備が重要だと学んだ。</p> <p>① リソグラフィの失敗</p> <p>リソグラフィの失敗にはウェハ上のパーティクルが大きくなると学んだ。リソグラフィは同じ条件で行われれば同じ質のものができるはずだが、私はこれがうまくできなかった。今回の指導者の方々は何度もウェハ上にごみが乗っていないかを確認し、ウェハ上を常にクリーンな状態にしていた。また、リソグラフィ前に、マスクとウェハの密着性を上げるため、遠心力の影響でレジストが周辺部分をあらかじめ露光し除去していた。正確なリソグラフィには下準備が重要であると学んだ。</p> <p>② エッチングの失敗</p> <p>ドライエッチングにはウェハのサイズが重要であると学んだ。エッチングを行う際、ウェハの周辺部から反応が進むことを学んだ。これにより、場所によりエッチングの進み具合に差が出るようになり、均一なエッチングができなくなる。これを防ぐためにはウェハ自体のサイズを小さくし、エッチレートに差が出ないようにすることが重要だと学んだ。</p>

令和5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

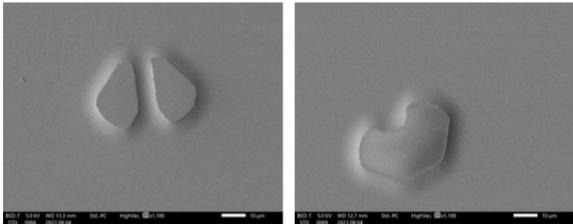
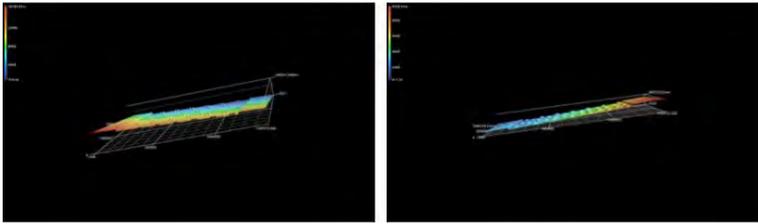
所属・学年	慶應義塾大学大学院 総合デザイン工学専攻 修士一年
研修テーマ	マイクロ流路デバイスの作製とデバイス内細胞培養
研修先	香川大学
受入担当者	寺尾 京平様
研修期間	令和5年8月2日~8月4日
研修内容	<p>初日はまずマイクロ流体デバイスの作成方法・活用先と研修内容について簡単な説明を受けた。次に SU-8 鋳型作成に使用するフォトマスクをマスクレス露光装置によって二種類作成した。さらに COMSOL にて流体解析を行った。二日目は初日に作成したフォトマスクを用いて SU-8 鋳型を作成した。また、作成した SU-8 鋳型を用いて PDMS を作成した。最終日は作成した PDMS の形状評価を卓上電子顕微鏡にて行った。また PDMS に実際に細胞を導入し、その様子を観察した。PDMS に導入した細胞を培養し、研修の数日後の様子を観察した。</p>
研修の成果等	<p>クロムエッチング液を用いてクロムエッチングを行うことで一部分が突起状になっている二種類のフォトマスクの作成に成功した。</p> <p>COMSOL にて突起物が割れている場合と割れていない場合のマイクロ流体デバイスにおける流体解析を行った結果、突起物が割れているマイクロ流体デバイスは割れていないデバイスに比べて多くの粒子を捕捉出来るというシミュレーション結果を得た。</p> <p>フォトマスクとスピンコーターとホットプレートを用いて SU-8 を作成した。</p> <p>SU-8 上に主材と硬化剤を混ぜ合わせ真空脱気を行った。その後ホットプレートにてベイク作業を行いボンディングすることで二種類の PDMS(図 1)を作成した。その後作成した PDMS の形状評価を行った結果 PDMS 内に突起ができていたことを確認した(図 2)。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">図 1 PDMS の突起</p> <div style="text-align: center;">  </div>

図2 PDMSの形状評価

作成したPDMSへの細胞の導入に成功した。細胞の導入において突起が割れているPDMSは突起が割れていないPDMSに比べて効率的に細胞を捕捉することを確認した(図3)。

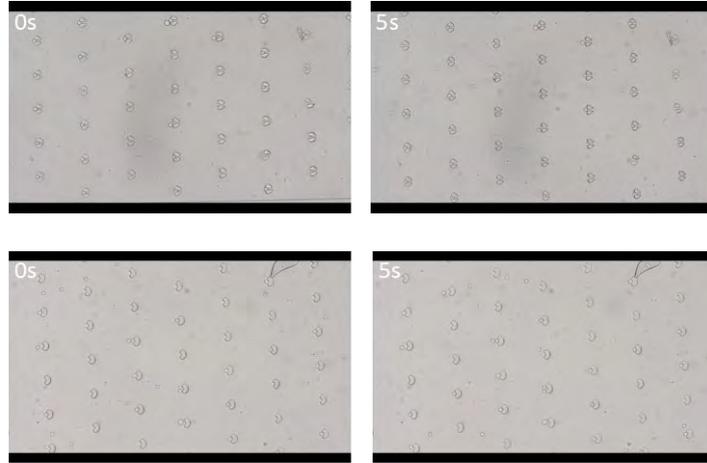
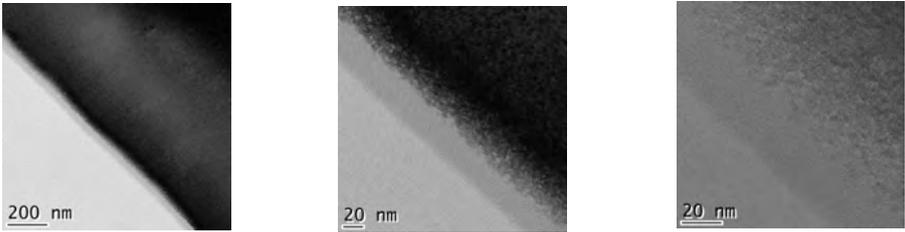
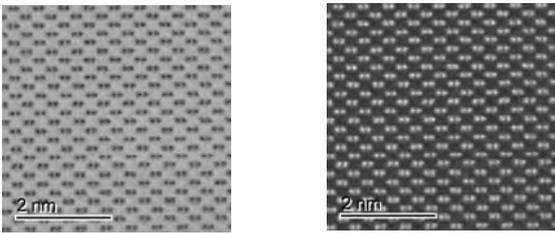


図3 細胞の捕捉の様子

令和5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	大阪公立大学大学院工学研究科 博士前期課程1年
研修テーマ	マイクロ流路デバイスの作製とデバイス内細胞培養
研修先	香川大学
受入担当者	寺尾京平
研修期間	8/28～8/30
研修内容	<p>1日目：施設見学・安全講習、フォトマスク作製、数値流体解析</p> <p>2日目：SU-8 鋳型プロセス、PDMS モールドィング・ボンディング、SEM での流路形状評価</p> <p>3日目：白色干渉レーザー顕微鏡での流路形状評価、デバイスへの細胞導入</p>
研修の成果等	<p>実験の結果としては、マイクロ流路デバイスの作製には成功し、デバイス内の構造による単独の細胞の捕捉にも成功したが、デバイス内での単独の細胞の培養は困難だと考えられる（培養期間が2日間と短いために、十分に増殖していない可能性もあったが、成果発表会で同様の研修テーマの参加者のポスターを確認したところ、そちらでは4日間での培養が行われたと記載があったが、顕微鏡写真を見る限り、捕捉した単独の細胞からは増殖していないと考えた）。</p> <p>普段作製しているマイクロチップが、PMMA 製であり、レーザーカッターでの加工、加熱圧着での接合を行う簡易的なものであるため、今回の研修でPDMS 製のデバイス作製方法を学び、微細加工技術の定法を体験できたのは大きな経験値だと考えている。クリーンルームに入ったことすらなかったが、マスクレス露光装置やマスクアライナー、反応性イオンエッチング装置などの操作方法を知ること、今後自身の研究でより細い流路・細かい構造が必要になった場合でも、マテリアル先端リサーチインフラの共用設備を用いれば作製可能だと知ることができたのも、成果の一つだと感じている。</p> <p>また、デバイスの作製だけでなく、COMSOL Multiphysics での流体解析・SEM や白色干渉レーザー顕微鏡での流路形状評価を行い、これらの使用方法を習得できたのも、今後の研究の参考になる貴重な経験だと捉えている。</p> <p>加えて、細胞を取り扱う実験は初めてだったものの、丁寧な指導のおかげで言われたとおりに手を動かすのではなく、その操作を行う理由から理解できたため、自身の研究からやや離れた分野でも知見を深められたと考えている。</p>

令和5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	神奈川県立大学 修士2年
研修テーマ	No.7 「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	7/31～8/3 (4日間)
研修内容	<p>1日目；TEM の基本講座 JEM-2800F での持ち込み試料の TEM 観察</p> <p>2日目；FIB での試料作製(シリコン)</p> <p>3日目；柴田直哉 教授と対談 JEM-2010F でのシリコンの TEM 観察及び 持ち込み試料の STEM-EDS</p> <p>4日目；JEM-ARM200F でのシリコンの HAADF-STEM</p>
研修の成果等	<p>FIB 法による試料作製を行い、JEM-2010F/JEM-ARM200F を使用した TEM/STEM 操作・観察・分析技術及び原子分解能像を習得した。また、自己の研究で使用している試料を持ち込み、観察技術ならびに EDS マッピングを取得した。</p> <div style="text-align: center;">  <p>Fig. 1 シリコンの TEM 像</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Fig. 2 シリコンの BF と HAADF 像</p> </div> <p>また、柴田教授は磁性材料の原子分解能像や解析を可能にした対物レンズを開発しており、MARS という電顕についてなど貴重な経験をさせていただいた。今後は習得した技術を生かして、より適切な観察をしていきたい。</p>

令和5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	北海道大学大学院情報科学院 修士課程2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5年7月31日～8月3日
研修内容	<p>本研修では透過電子顕微鏡(TEM)の原理や構造等の講義や試料作製及び TEM/STEM 観察の実習を行った。</p> <p>1日目午前：TEM と試料作製法に関する講義</p> <p>1日目午後：TEM と試料作製装置の見学及び持ち込み試料に関する技術相談</p> <p>2日目：集束イオンビーム(FIB)装置を用いた TEM 試料作製</p> <p>3日目・4日目：TEM 基本操作実習及び走査透過顕微鏡(STEM)とエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)による構造解析</p>
研修の成果等	<p>1. TEM に関する講義及び TEM の見学</p> <p>TEM に関する講義により、TEM/STEM の構成や原理について学ぶことができた。試料作製方法についても学び、試料形状や材料により適切な作製方法を選択する重要性を理解した。</p> <p>また、TEM 装置の見学を行った。高加速電圧のものや球面収差補正装置のついたもの、磁場フリーで観察できるもの等様々な特徴を持つ TEM が存在することが分かった。また、最先端の TEM 装置を研究している研究者のお話を頂き、今後の研究へのモチベーションに繋がった。</p> <p>2. Si 基板の TEM/STEM/EDS 観察</p> <p>TEM/STEM 観察のために FIB 加工により薄片化試料作製を行った。使用した基板は Si(110)基板であり、加速電圧 5kV～30kV の Ga イオンビームにより薄片化を行った。観察した TEM 像を図 1 に示す。今回は装置及び時間の制限により Ar イオンや低加速電圧による最終仕上げが行えなかったことから、FIB ダメージ層がコントラストに反映されている。これより、試料作製の重要性を学んだ。</p> <p>次に薄片化した Si 基板に対し STEM/EDS 観察を行った。Ar イオンミリングによる最終仕上げ加工を行った後観察した STEM 像及び EDS スペクトルを図 2、3 に示す。STEM 像より Si(110)のダンベル(原子ペア)構造を観察することができた。Si(110)のダンベル構造は原子間距離が 1.36Å であることから、原子分解能での観察を行うことが出来た。また、EDS スペクトルは基板である Si と保護膜として使用した C、Ga がピークとして検出された。さらにマッピング像も得られ、TEM は試料の微小領域の組成分析が可能であることが分かった。</p>

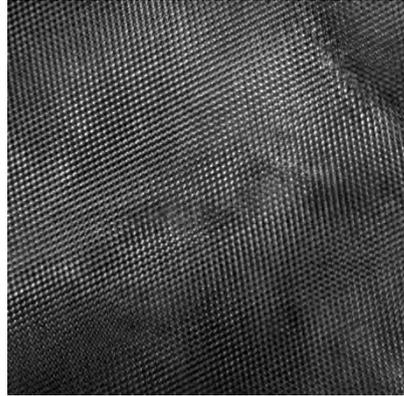


図 1 Si(110)TEM 像

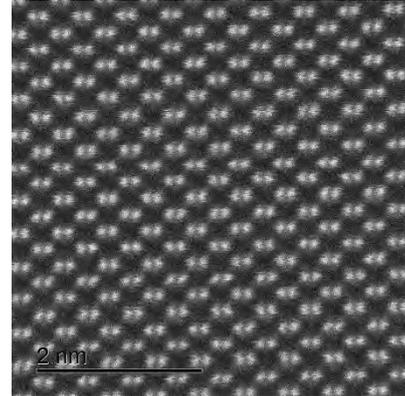


図 2 Si(110)STEM 像

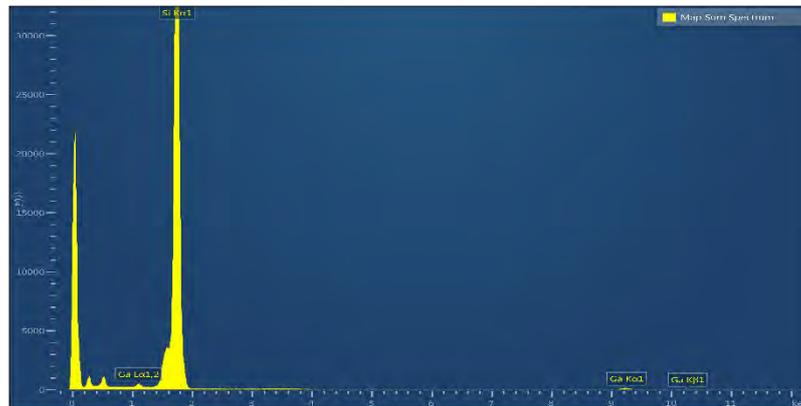


図 3 Si(110)EDS スペクトル

3. 持込試料の STEM/EDS 観察

持込試料に対し STEM/EDS 観察を行った。持込試料は MgO 基板の上に Cr をエピタキシャル成長させ、ウェットエッチングにより探針状に加工した Cr/MgO 単結晶探針である。持込試料は加工して頂き、STEM/EDS 観察を行った。観察から探針の結晶性や組成等を考察することが出来、今後の探針作製の研究へ生かしていきたい。

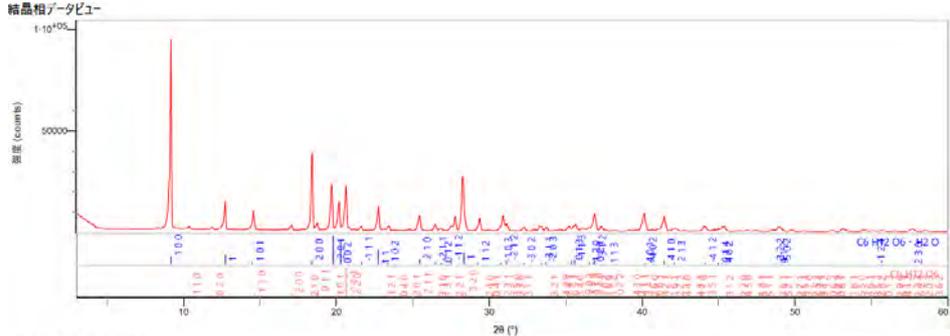
4. まとめ

本研修を通して、TEM 観察のための基本操作を学習することが出来た。また、基礎原理や構造、試料作製方法等も学習することが出来た。レンズの補正や電圧軸の調整、照射系の調整等は実際に体験しなければ修得することが難しい操作と感じ、ご指導賜りながら体験することが出来、自身や今後の研究にとって非常に有意義であった。今後の研究でも TEM の使用を考えており、本研修で得た経験を生かしていきたい。

5. 謝辞

本研修において貴重な機会を設けて頂きました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の皆様、ご指導及び実験協力頂きました東京大学マテリアル先端リサーチインフラ・データハブ拠点微細構造解析部門の皆様 に厚く御礼申し上げます。

令和5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	大阪大学大学院 基礎工学研究科 修士課程1年																		
研修テーマ	X線回折法の基礎（初心者向け）																		
研修先	東京大学																		
受入担当者	府川 和弘, 飯盛 桂子, 森山 和彦																		
研修期間	令和5年8/2 - 8/4																		
研修内容	<p>1日目：X線回折法の測定原理と、装置の種類などについて学習した。また、蛍光板試料やその他の粉末の試料についても実際にXRDを行い、定性分析から化合物に含まれる元素の同定を行った。</p> <p>2日目：主に我々の研究グループで作製した試料について観察を行った。集中法と薄膜法という2つの光学系で計測を行い、その違いを観察した。</p> <p>3日目：In-plane法という測定法で計測を行い、薄膜法とのグラフの違いを観察した。結晶構造の配向性の影響について学んだ。</p>																		
研修の成果等	<p>1日目は、ブラッグの条件に基づきX線回折法の原理、様々な測定方法を学習した上で、研修先で用意して頂いた複数種類の粉末の同定を行った。XRDの正確性はステップ幅や速度によっても様々に左右されるため、条件を適宜変化させて計測した。今回は集中法という、発生したX線を単色化することなく、そのまま用いる光学系で計測した。これは試料が平坦な場合に用いられ、強度が大きい一方、凹凸がある試料に向かないという欠点もある。粉末によく用いられる計測方法である。一部の結果をFig. 1に示す。横軸は回折角度、縦軸は回折強度を表す。この結果から、含有されていたのは主にD-グルコースの水和物と、ブドウ糖だと同定できた。</p>  <p>結晶相データベース</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>結晶相名</th> <th>化学式</th> <th>FOM</th> <th>結晶相登録詳細情報</th> <th>空間群</th> <th>DBカード番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>D-Glucose hydrate</td> <td>C₆H₁₂O₆ · H₂O</td> <td>1.055</td> <td>サーチマッチ:PDF-2 Release 2019</td> <td>4: P1211</td> <td>00-030-1736</td> </tr> <tr> <td>dextrose</td> <td>C₆H₁₂O₆</td> <td>1.166</td> <td>サーチマッチ:PDF-2 Release 2019</td> <td>19: P212121</td> <td>00-024-1964</td> </tr> </tbody> </table> <p>情報概要 (定性分析結果)</p>	結晶相名	化学式	FOM	結晶相登録詳細情報	空間群	DBカード番号	D-Glucose hydrate	C ₆ H ₁₂ O ₆ · H ₂ O	1.055	サーチマッチ:PDF-2 Release 2019	4: P1211	00-030-1736	dextrose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1.166	サーチマッチ:PDF-2 Release 2019	19: P212121	00-024-1964
結晶相名	化学式	FOM	結晶相登録詳細情報	空間群	DBカード番号														
D-Glucose hydrate	C ₆ H ₁₂ O ₆ · H ₂ O	1.055	サーチマッチ:PDF-2 Release 2019	4: P1211	00-030-1736														
dextrose	C ₆ H ₁₂ O ₆	1.166	サーチマッチ:PDF-2 Release 2019	19: P212121	00-024-1964														
	<p>Fig. 1 粉末の相同定, 化合物同定</p> <p>次に、全日通して、様々な測定条件で、我々の研究グループが作製した試料について観察を行った。今回はPVDF-TrFE圧電薄膜を24×32 mm ガラス基板上に約1μm製膜し、アニーリング時間を変化させて作製した12枚の試料を用意して実験を行った。集中法による結果をFig. 2に、薄膜法による結</p>																		

果を Fig. 3 に、In-plane 法による結果を Fig. 4 に示す。横軸は回折角度、縦軸は回折強度を表す。20°付近のピークが PVDF-TrFE によるものである。集中法では強度が上がっているものの、ガラス基板のハローが 10-30°付近に観測された。薄膜法では、全体的に強度が減少しているが、ハローの影響がほぼ見られない。このハローの影響の違いは、集中法では深くまで X 線が侵入するが、薄膜法では X 線の入射角度を浅く固定することにより、侵入深さを浅く保つことができるためと考えられる。In-plane 法では、前者 2 つの測定では見られなかった角度にもピークが見られている。このことから面内配向性を持つ試料であることが分かった。

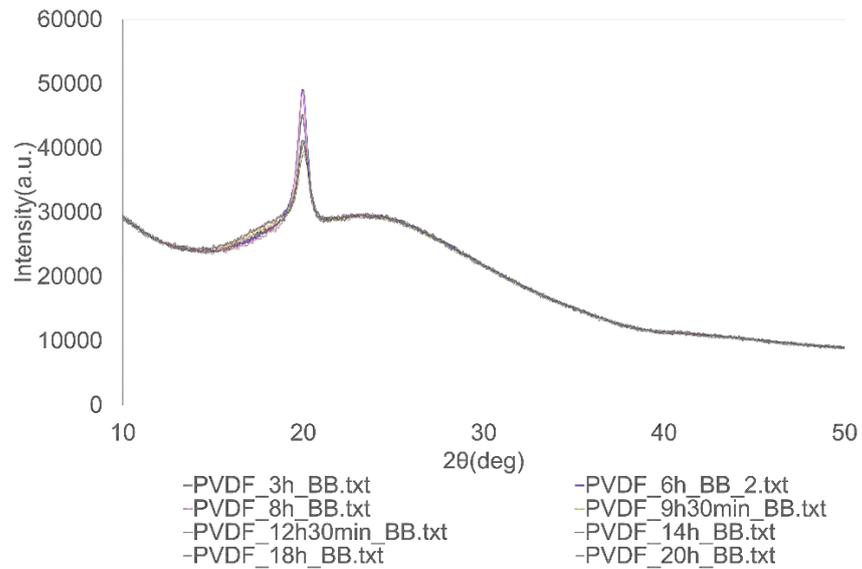


Fig. 2 PVDF-TrFE 圧電薄膜の XRD 結果 (集中法)

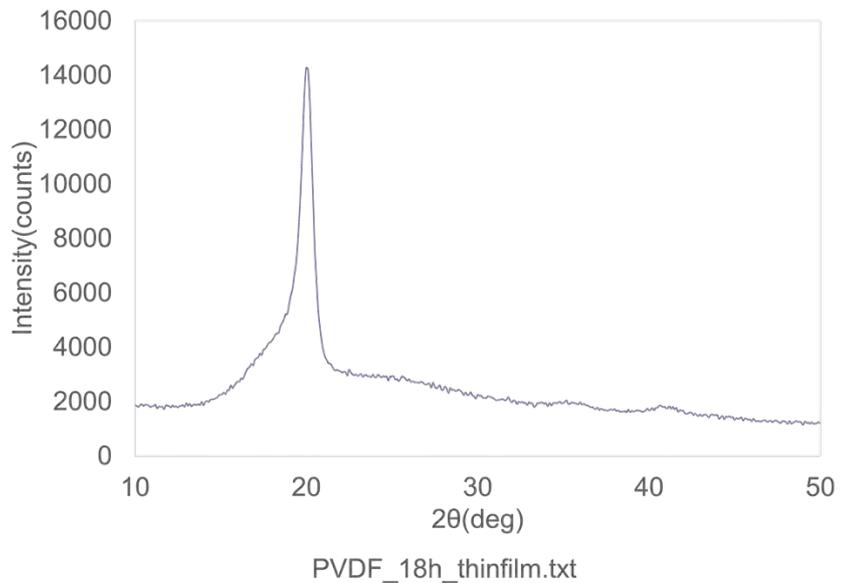


Fig. 3 PVDF-TrFE 圧電薄膜の XRD 結果 (薄膜法)

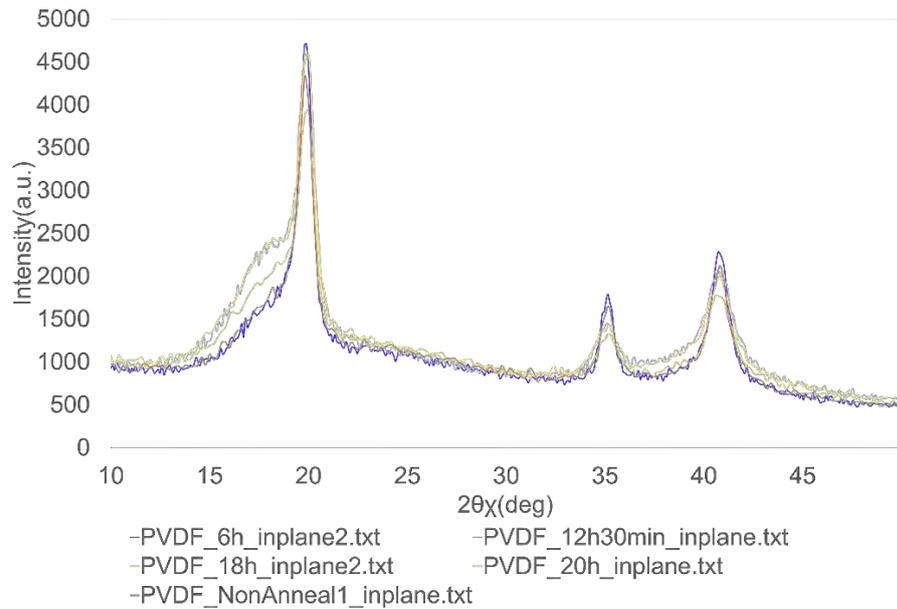


Fig. 4 PVDF-TrFE 圧電薄膜の XRD 結果 (In-plane 法)

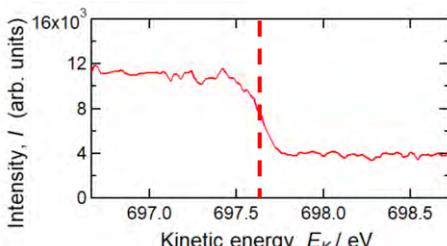
研修を通して、X線回折法の原理から、用途に応じた様々な測定法まで詳細に学ぶことができました。印象的だったのは、データベースに見られるピークとほぼ近傍にピークが存在していても、細かく見ていくと若干の差異が見られることから、担当者の方が厳重に観察されていたことです。K α 線やK β 線は近い位置にピークが出てくること等にも注意して測定結果を観察することが大事なのだとよく分かりました。

最後になりますが、本研修を担当して頂いた技術者、および学生研修プログラム事務局の皆様に心より感謝申し上げます。

令和5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	中央大学大学院理工学研究科電気電子情報通信工学専攻・修士1年
研修テーマ	MOS キャパシタの製作・評価とトランジスタの測定実習
研修先	広島大学
受入担当者	黒木伸一郎 山田真司
研修期間	7月24～7月26日
研修内容	<p>MOS キャパシタ製作を同大学内のクリーンルームで行った。シリコンウェハの洗浄、酸化膜形成、フォトレジスト塗布、ステンレス・マスクを用いたAlスパッタによる電極形成、PMA処理を経て、MOS キャパシタを製作した。</p> <p>製作したMOS キャパシタのC-V特性をLCRメータで測定し、シリコンウェハの不純物濃度、フラットバンド容量C_{FB}やフラットバンド電圧V_{FB}を算出した。</p> <p>また、既成のMOS トランジスタとCMOS インバータを半導体パラメータアナライザで特性測定を行った。</p>
研修の成果等	<p>今回の研修では、MOS キャパシタの製作から評価までを習得することが出来、MOS 素子実物を見ながら測定することが出来た。MOS キャパシタの製作では、酸化膜(SiO_2)の形成について注意深く学ぶことが出来た。均一な酸化膜の形成のために、元々ついている酸化膜の除去をする。フッ酸水溶液を使った酸化膜除去を行った。なお、シリコン表面がフッ酸水溶液をはじく様子をもって、酸化膜の除去を確認した。その後、石英製のシリコンウェハ用ボートに載せたシリコンウェハを酸化炉へ導入し、20 nm程度の酸化膜の生成を行った。酸化膜成膜後、Alスパッタを行いMOS キャパシタの電極を生成した。最後に、PMA処理をしたウェハと未処理のウェハの、2つのサンプルを得た。</p> <p>製作したMOS キャパシタを、細いコンタクト用の針を持つプローバという器具とそれに繋がられたLCRメータで、MOS キャパシタのC-V特性を測った。C-V特性では主に1 kHzと100 kHzでのMOS キャパシタの応答を測定した。その結果、PMA処理をしたウェハとしなかったウェハ間で、C-V特性のグラフに差異が生まれた。この特性グラフから酸化膜が作るキャパシタンス、スレッショルド電圧、酸化膜中の電荷量等を算出することができた。</p> <p>既成のMOS トランジスタの特性測定では半導体パラメータアナライザを用いてV_G-I_DとV_D-I_D測定を行った。得られた特性グラフから、キャリア移動度やスレッショルド電圧を算出することが出来た。また、既成のCMOS インバータの特性測定では、電源電圧毎のCMOS インバータの入出力電圧特性とそれに伴う貫通電流を観察することが出来た。</p> <p>以上から、本研修の成果はMOS 素子の実物を通じた計測をしたことである。</p>

令和5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	豊田工業大学 工学部 先端工学基礎学科 エネルギー材料研究室・学部4年
研修テーマ	固体材料表面の光電子分光分析の実習
研修先	日本原子研究開発機構 SPring-8
受入担当者	吉越 章隆 先生 ・ 津田 泰孝 先生
研修期間	2023年7月22日～7月24日
研修内容	<p>・ 研修概要</p> <p>軟X線光電子分光により、固体材料表面(Si基板表面)の化学反応をリアルタイムで観察する実験を通して、光電子分光の原理や分析手法、放射光施設の特徴について理解を深める。</p> <p>・ 研修のスケジュール</p> <p>1日目</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 事前講義 (放射光およびSPring-8の特徴・光電子分光の原理・表面化学分野の研究・実験概要等について) ・ 場内の見学 <p>2日目</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 光電子分光測定の実験・実習 ・ SPring-8蓄積リング棟内見学 <p>3日目</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 実験結果のデータ解析 ・ 全体のまとめ
研修の成果等	<p>・ 研修成果</p> <p>研修を通して、①光電子分光測定の原理と手法 ②ナノテクノロジーにおける表面化学反応研究の重要性 ③放射光施設を用いた実験の特徴 について理解を深めることができた。</p> <p>・ 実験概要および結果</p> <p>① Au多結晶表面の光電子分光測定</p>  <p>図1. Au多結晶表面の価電子帯付近における光電子スペクトル</p>

まず、Au 多結晶表面の光電子分光測定を行った。図 1 よりフェルミ準位が 697.66 eV であることが明らかとなった。このエネルギーを結合エネルギーの基準とした。

② 加熱前後での Si 単結晶板表面の光電子分光

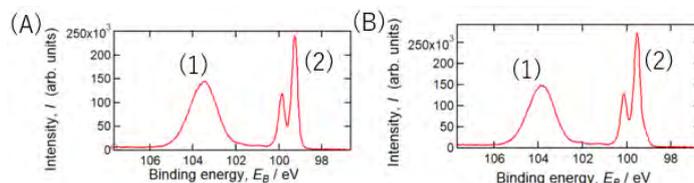


図 2. 加熱前後での Si 基板表面の光電子スペクトルの比較

ピーク (1): Si^{4+} (酸化膜由来), ピーク (2): Si^0 (バルク由来)

次に加熱前および加熱後の Si 単結晶板表面の光電子分光測定を行った。図 2 は Si の 2p 内殻準位近傍のスペクトルを示している。図 2 より、ピーク (1)/ピーク (2) の強度比が加熱により 0.61 から 0.54 に減少したことが明らかとなった。 SiO_2 膜が加熱により SiO として昇華し、膜厚が減少したことが考えられる。

・所感と今後の目標

研修では、光電子分光の測定手法や原理だけではなく、表面化学研究の歴史や放射光施設の各ビームラインの特徴についてもお話してください、多くのことを学ぶことができました。また、実験では、些細なことであっても気になったことを気軽に質問することができ、非常に充実した研修となりました。本研修を通して学んだことを自身の研究テーマである熱電材料・素子の研究に活かしたいと思いました。

最後になりますが、3 日間にわたり熱心・丁寧にご指導いただきました、吉越章隆先生・津田泰孝先生および、貴重な機会を設定していただいた ARIM 学生研修プログラム担当の方々に厚く御礼申し上げます。

令和5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・学部4年
研修テーマ	エネルギー分散型 X 線分光法及びオージェ電子分光法を用いた表面分析
研修先	北海道大学
受入担当者	坂入 正敏、鈴木 啓太、吉田 すずか
研修期間	令和5年8月1日～8月3日
研修内容	<p>1日目：EDS 搭載走査型電子顕微鏡及びイオンミリング装置の講義及び実習 2日目：オージェ電子分光装置及びその関連装置(XPS など)の講義及び実習 3日目：持ち込み試料の AES 及び XPS 測定と分析</p> <p>本研修ではエネルギー分散型 X 線分光装置(EDS)搭載走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)による表面状態の観察や元素分析に加え、クライオクロスセクションポリッシャー(CCP)を用いた試料の断面の作製について実践的に学ぶことができた。また、オージェ電子分光装置(AES)の原理及び試料表面の元素の同定方法について、講義に加えて実際に試料を測定する中で修得することができた。さらに、X 線光電子分光装置(XPS)を用いた試料表面の化学結合状態の測定及び分析を行い、その技術を身につけることができた。</p>
研修の成果等	<p>以下に本研修で得られた主な成果を示す。</p> <p>まず、Ti-Al-C 系セラミックス化合物 Ti_3AlC_2 の粉体試料を図 1 に示す SEM-EDS で観察した。その結果、粒子端に層状構造が観察された(図 2a)。EDS により試料に含まれる元素を分析し、元素分布マップを作製した。その結果、試料は Ti、Al、C が均一に含まれていることがわかった。しかし、副反応生成物の Al_2O_3 や原料由来不純物の Fe も含んでいることがわかった。また、イオンミリング装置のクライオクロスセクションポリッシャー(CCP)を用いて、試料の断面加工を行った。その結果、試料の断面を作製できた(図 2b)。</p>



図 1. (左) EDS 搭載走査型電子顕微鏡. (右) CCP.

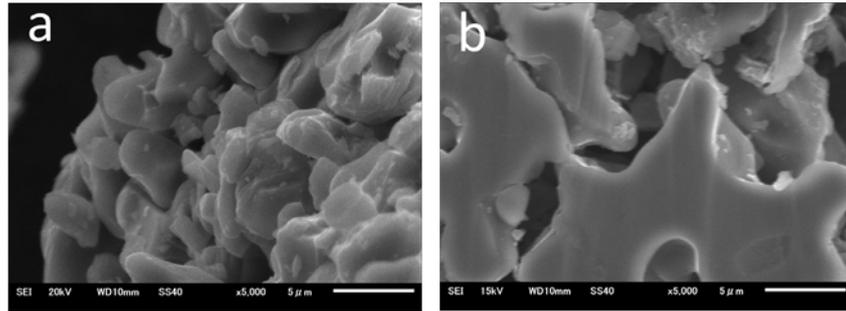


図 2. (a)試料の SEM 画像. (b)断面加工後の試料

次に、図 3 に示す AES を用いて、作った試料断面の微小領域の元素分析を行った。その結果、図 4 に示すオージェ電子スペクトルが得られ、Ti、Al、C が検出される箇所や Al と O が多く検出される箇所など、組成の異なる部分があることがわかった。



図 3. オージェ電子分光装置

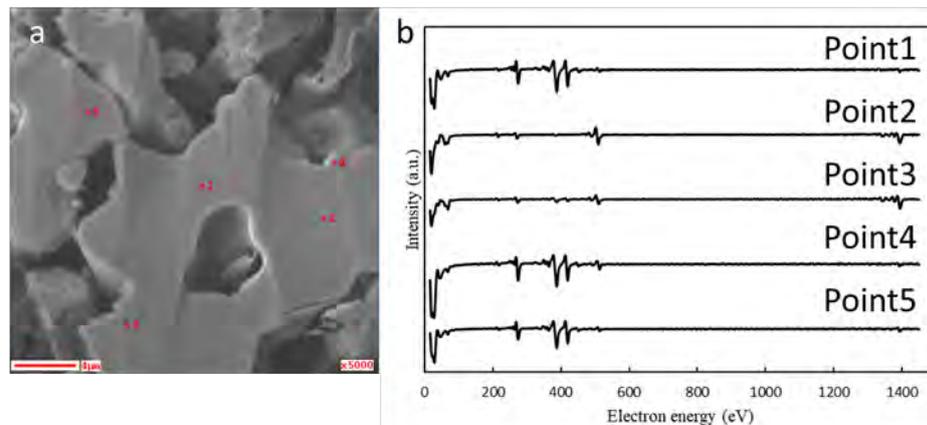


図 4. (a)AES の測定箇所. (b)各測定箇所の AES スペクトル.

次に、図 5 に示す XPS 装置で内殻光電子スペクトルを測定した。その結果、図 6 に示すスペクトルが得られ、試料の組成や化学結合状態を分析できた。また、試料表面をエッチングして再測定した結果、酸素が減ったことから、エッチングによって表面の酸化物コンタミを除去してより正確な分析ができることがわかった。



図 5. X 線光電子分光装置

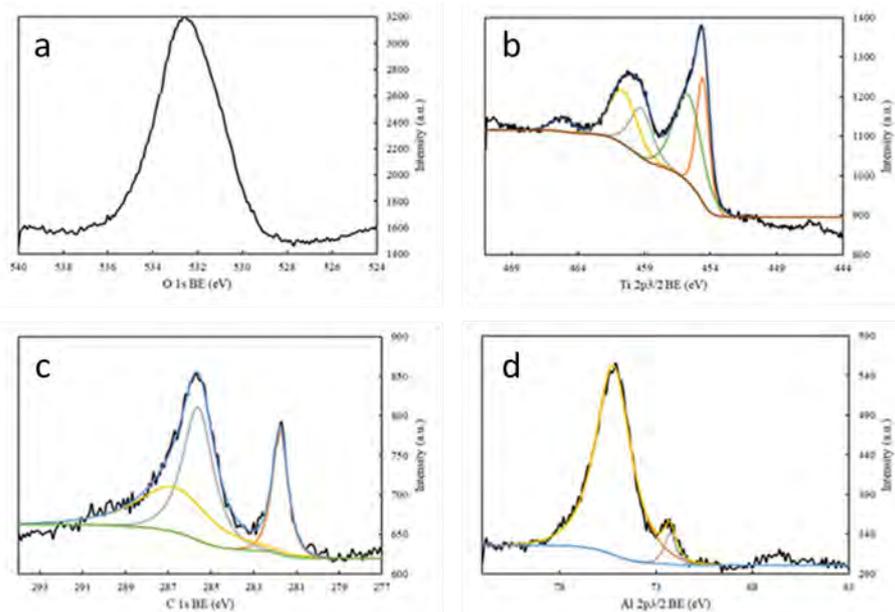
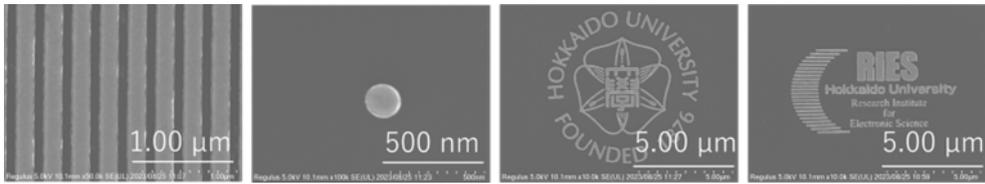


図 6. エッチング前の XPS スペクトル(a)O 1s. (b)Ti 2p_{3/2}. (c)C 1s. (d)Al 2p_{3/2}.

最後に、北海道大学の皆様に各装置の原理や扱い方、分析方法に至るまでたくさんのご指導をいただきました。研修を受け入れていただいた皆様に心より感謝申し上げます。

令和5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 創域理工学研究科 電気電子情報工学専攻 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
受入担当者	松尾 保孝、中村 圭佑、石 旭
研修期間	令和5年8月23日～8月25日
研修内容	<p>1日目は、微細加工技術とクリーンルームに関する講義を受けた。その後、CADを使用して描画パターンの作製方法を学んだ。最後に、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、現像を行うことでパターンを形成し、それをレーザ顕微鏡で観察した。そして、ヘリコンスパッタリング装置を用いて、Auを堆積させ、金属微細構造を、シリコン深掘りエッチング装置を用いて、Si基板をエッチングし、半導体微細構造をそれぞれ作製した。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)で観察した。</p>
研修の成果等	<p>本研修では、ラインアンドスペース(150,300,500,1000 nm)、ドット(直径150,300,500,1000 nm)、北大ロゴ(1倍,5倍,15倍)、RIESロゴ(1倍,5倍,15倍)の4種類のパターンを描画した。Fig. 1 にスパッタリングにより作製した金属微細構造を、Fig. 2 にエッチングにより作製した半導体微細構造をそれぞれ示す。Fig. 1 および Fig. 2 より、いずれのパターンでもナノスケールの構造を作製することができることが分かる。しかし、Fig. 1 (a)よりラインアンドスペースのデューティ比が1:1でないことが分かる。これは、電子線描画時のドーズ時間が長かったことによるものだと考えられる。また、Fig. 2 (a)よりSiの微細構造が倒れていることが分かる。これは、レジストリムーブ時の超音波振動が強すぎたことによるものだと考えられる。</p> <div style="text-align: center;">  <p>Fig. 1 金属微細構造のSEM像 (a)ラインアンドスペース (150 nm) (b)ドット (直径150 nm) (c)北大ロゴ (1倍) (d)RIESロゴ (1倍)</p> </div>

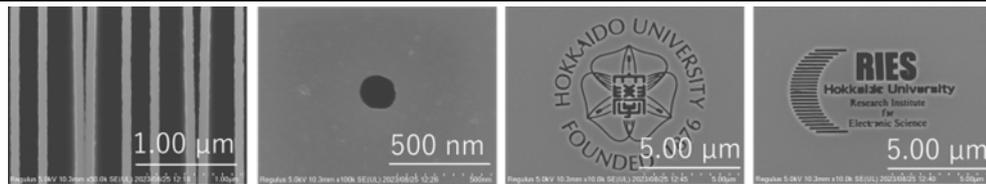


Fig. 2 半導体微細構造の SEM 像

(a)ラインアンドスペース (150 nm) (b)ドット (直径 150 nm)
(c)北大ロゴ (1 倍) (d)RIES ロゴ (1 倍)

本研修を通して、微細加工からその構造評価までの一連の基本的なプロセスを習得することができた。初めて使う装置ばかりだったが、先生方に質問をすれば丁寧にご指導いただき、非常に学びの多い時間となった。また、得られた結果をもとに考察する際に、自分にはなかった視点を養うことができた。習得した微細加工技術や先進の研究者の方から得た視点を、自身の研究でも活用し、より高度な研究成果を得ることができるように、今後も精進していきたいと思う。

最後に、この研修を受け入れてくださった松尾様、中村様、石様、遠堂様、学生研修プログラム関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

令和5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	東京工業大学 工学院機械系原子核工学コース 修士課程1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, 遠堂 敬史, 平井 直美, 森 有子
研修期間	令和5年8月28日~8月30日
研修内容	<p>研修概要</p> <p>図1に研修で使用させてもらった装置を示す。図1(a)の FIB 装置では集束させたイオンビームを試料に照射して加工や観察を行うことができる。図1(b)や1(c)の装置では電子線プローブを試料上で走査することで試料の観察を行うだけでなく、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)によって観察面の化学組成の分析を行うことが可能である。特に図1(c)の装置では球面収差補正機構が備わっており、原子レベルでの構造分析が可能である。したがって、これら装置を用いることで試料の特定箇所を超高分解能で構造分析を行う事ができる。</p> <p>本研修では図1の装置を用いて自前の試料に対してナノ構造解析を行った。試料は大気下で 1000 °C、10 時間の予備酸化処理によって表面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜を形成させた FeCrAl 合金円管の内壁である。研修以前の分析で確認された酸化膜の異常成長 (abnormal growth) 部分への構造解析を行った。曲率を有している面に対して分析を行うため、試料サイズや分析箇所等を研修前にメールで相談させていただいた。研修期間のスケジュールは以下に示した通り、1,2 日目に薄膜片の作製と仕上げ、2 日目の午後から STEM での構造解析を行った。主に EDS マッピングとスポット分析といった組成構造の分析に関して取り組んだ。また、2 日目は HITACHI HD-2000、最終日は JEM-ARM200F という装置を使用した。</p> <p>研修スケジュール</p> <p>1 日目:装置の説明、FIB での薄膜片の作製</p> <p>2 日目: FIB での薄膜片作製の仕上げと HITACHI HD-2000 での構造分析</p> <p>3 日目:JEM-ARM200F でのナノ構造評価</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 style="text-align: center;"> <p>(c)</p>  </div> </div> <p style="text-align: center;">図 1 (a)FIB 加工装置(FB-2100)、(b)STEM 装置(HD-2000)、(c)TEM/STEM 装置(JEM-ARM200F)</p>
<p>研修の成果等</p>	<p>構造解析の成果</p> <p>図 2 に FIB 加工で薄膜片を作製した位置と作成できた薄膜片を示す。図 2(b)に示している薄膜片のサイズは $15\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ である。また、厚さは $100\ \text{nm}$ 以下である。薄膜片を作製することで、abnormal growth がクラック部分で発生していることと正常な部分よりも厚膜化していることが分かった。</p> <p>図 3 に作製した薄膜片の EDS 分析の結果を示す。母材と酸化膜の界面では Fe や Cr といった元素が検出されなかった。このことから、母材の表面では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が正常に成長したことがわかる。酸化膜が形成されている箇所において、Fe や Cr のピークは abnormal growth 部分でのみ検出された。FeCrAl 合金は低温での酸化時に Fe,Cr-rich な Al 酸化物を形成するため、abnormal growth を構成している酸化物は低温時に形成されるものと同じであると考察する。また、abnormal growth 部分では粒界が正常な部分よりも大きくてポーラスも見られた。これは不均一な酸化反応速度が原因と考えられる。クラック部分では表面積が大きくなるため、クラックがない部分よりも酸素の拡散が頻繁に行われる。そのため、クラックの有無によって酸化反応速度に差が生じて、酸化膜中にポーラスが形成されたと考えられる。</p>

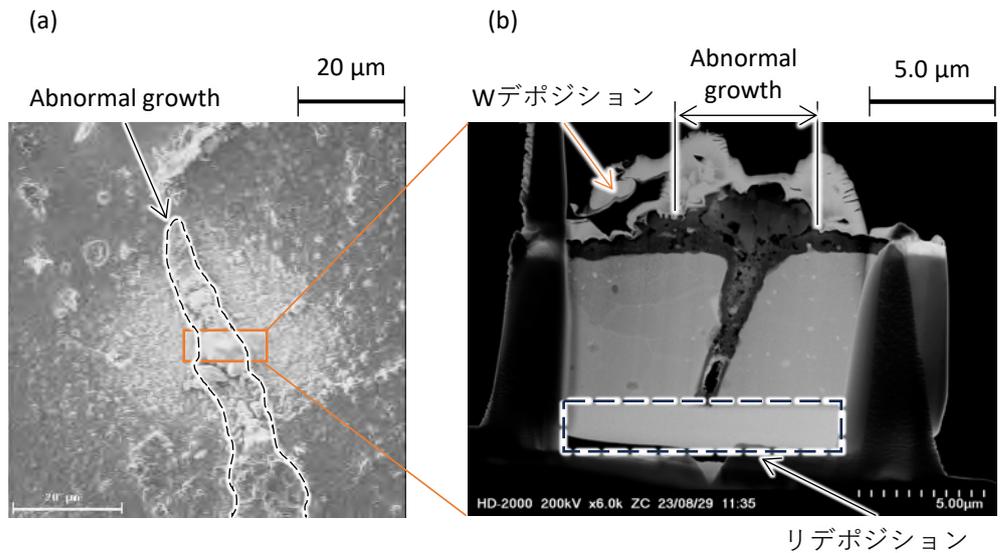


図2 (a)FIB加工で薄膜片を作製した位置と(b)作製した薄膜片

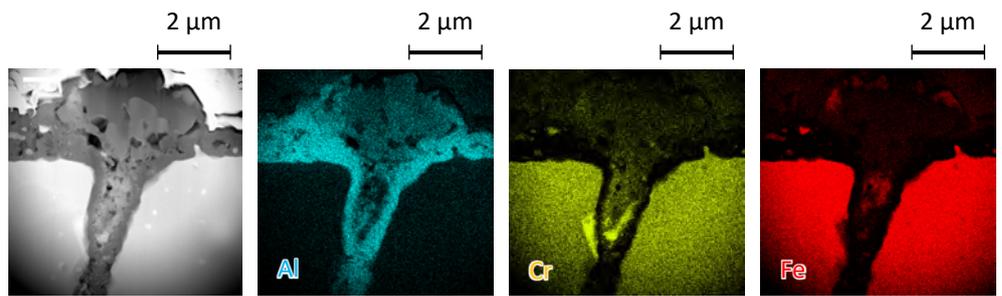


図3 作製した薄膜片へのEDSマッピング分析の結果

今後の展望

FIB・STEMの使用方法を学ぶとともに abnormal growth 部分の構造解析を行った。以下に本研修で得た学びと構造解析の結果について示す。

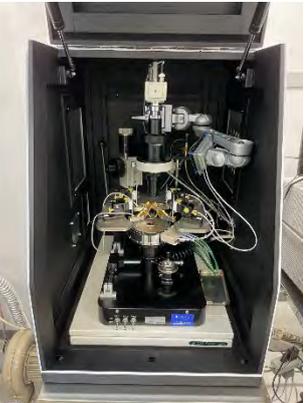
本研修を通じて数 μm 程度にしか満たない部分であっても FIB・STEM で構造分析を行うことができるとわかった。このような知見を得ることができたのは、指導教員である近藤先生や研究室の先輩に FIB・STEM というナノ構造分析の方法を教えていただいたからである。今後、調べたいことに対してどのような分析が可能であるかといった調査や分析方法の特徴についても学んで研究を進めていきたい。また、研修にあたって遠堂先生とメールでやり取りをさせていただいた。メールを通じて、分析したいことの詳細を伝えることの難しさを痛感した。これから協力して物事を進める機会が多くある。その際に適切に伝えることができるように力をつけていきたいと思う。

構造解析の結果、母材のクラック部分で abnormal growth が形成されたことが明らかとなった。また、abnormal growth は Fe-rich あるいは Fe,Cr-rich なアル

ミ酸化物であることが示唆された。今後はクラックがなぜ発生したのかなど **abnormal growth** の発生メカニズムに関連する考察を文献調査や議論を通じて進めていく。

最後に本研修に際して、事前の相談から研修当日に至るまでご指導いただいた松尾先生をはじめ、遠堂先生、森さん、平井さん、またこのような貴重な機会を設けてくださった **ARIM** の方々に深く感謝申し上げます。

令和5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 工学研究科 電気工学専攻 博士課程（前期）1年
研修テーマ	グラフェンマイクロデバイスの作製
研修先	物質・材料研究機構
受入担当者	渡辺 英一郎、津谷 大樹
研修期間	令和5年7月25日～7月28日
研修内容	<p>二次元層状物質“グラフェン”を用いたグラフェンマイクロデバイスを作製した。フォトリソグラフィや成膜プロセス、エッチングプロセス、電気伝導測定など微細加工プロセス技術の基礎・装置操作を習得した。</p> <p>➤ 使用装置 マスクレス露光装置、電子銃型蒸着装置、水蒸気プラズマ洗浄装置、室温プローバシステム</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <p style="text-align: center;">図 1 使用装置 (左上：マスクレス露光装置、右上；電子銃型蒸着装置、左下：水蒸気プラズマ洗浄装置、右下：室温プローバシステム)</p> <p>1日目：機械的剥離法によるグラフェン転写 2日目：ドライエッチングによるグラフェン加工 3日目：グラフェンへのコンタクト電極作製 4日目：グラフェン素子の電気特性評価</p>

研修の成果等

1. グラフェン転写（機械的剥離法）

酸化膜 90nm と 300nm の SiO_2/Si 基板に HMDS 塗布し、 N_2 ブローを行った。その後、Scotch テープを用いてキッシュグラファイト（Kish graphite）を剥離し、基板の上に転写した。転写後、基板洗浄（アセトン \Rightarrow IPA \Rightarrow N_2 ブロー）を行い、光学顕微鏡で基板の上に転写されたグラフェンの観察を行い、画像を取得した（図 2：酸化膜 90nm の SiO_2/Si 基板、図 3：酸化膜 300nm の SiO_2/Si 基板）。

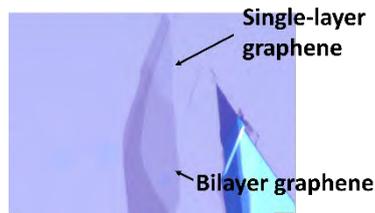


図 2 グラフェン転写
（酸化膜 90nm の SiO_2/Si 基板）



図 3 グラフェン転写
（酸化膜 300nm の SiO_2/Si 基板）

【研修成果】

○ この工程で主に光学顕微鏡を扱ったため、装置操作技術を習得できた。また基本的なピンセットの持ち方や N_2 ブローを行う際に基板が飛ばないように押さえ方、薬品でサンプルケースと基板がくっつかないように基板の裏面までブローを行うことを学んだ。

○ グラフェン転写後に光学顕微鏡で酸化膜が 90nm と 300nm の基板の観察を行い、酸化膜の厚さによって見え方が異なった。90nm は初心者でもグラフェンを見つけることが容易だったが、300nm は干渉効果から少し外れているため見つけるのが難しく、かなり時間がかかった。さらにグラフェンが干渉効果で光学顕微鏡で観察できることは知っていたが、実際に図 2 のように一層や二層、多層グラフェンを観察できた時には感動した。

2. グラフェン加工

① マスクレス露光

スピコートを使用して 1st slope 5sec / 2nd 5,000rpm 30sec / 3rd slope 5sec の条件でレジスト（ZPN1150：ネガレジスト）を基板の上に塗布し、110℃の 2min でバークを行った。その後、マスクレス露光装置（CAD によるパターンの下にグラフェンを持ってくることで露光できる装置）で事



図 4 現像後

前に作成してあるパターンにグラフェンを合わせて露光量 110[mJ/cm²]で露光した。現像前バーク（Post Exposure Bake：PEB）を 110℃の 2min で行い、TMAH2.38, 少し揺らしながら 1min \Rightarrow リンス：DI-Water, 30sec \Rightarrow N_2 ブロ

一の条件で現像を行った（図 4：酸化膜 90nm の SiO₂/Si 基板）。

② ドライエッチング

水蒸気プラズマ洗浄装置で H₂O：20sccm、圧力 10Pa、パワー100W の 60sec でドライエッチングを行った（図 5：酸化膜 90nm の SiO₂/Si 基板）。

③ レジスト剥離

アセトンに基板が重ならないように入れ、一晩中つけておく。その後 IPA ⇒ N₂ ブローを行い、レジストを剥離した（図 6：酸化膜 90nm の SiO₂/Si 基板）。



図 5 ドライエッチング後

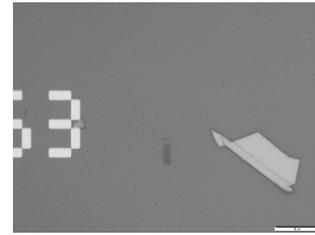


図 6 レジスト剥離後

【研修成果】

○ この工程では主にマスクレス露光装置を扱って装置操作技術を習得し、装置で重要なパラメータである当てる光の量の Dose[mJ/cm²]の値とグラフィエンと CAD パターンの大きさに注意しながら露光を行った。

○ スピンコート, DIGITAL HOT PLATE (ベークで使用), 水蒸気プラズマ洗浄装置も使用した。スピンコートでは回転した際に基板が飛ばないようになるべく中心に配置することやレジストをのせて気泡が含んだ際の対処方法、レジストの種類によって塗布する量を変更することを学び、ZPN1150 は伸びにくいので多めに塗布した。DIGITAL HOT PLATE ではベークの際に直接装置に置くのではなく、シリコンウエハ上に置くことを学び、水蒸気プラズマ洗浄装置は操作方法を習得した。

○ ZPN1150 はネガレジストで、光が当たった箇所が残るものであることを学んだ。またドライエッチング後もレジスト通りに多くのグラフィエンが生き残っており、自分の中でイメージしづらかったリソグラフィをこの工程を通して理解を深めることができた。

3. コンタクト電極作製

① マスクレス露光

スピンコートを使用してレジスト (LOR5A：ポジレジスト) を 2.と同条件で基板上に塗布し、180℃の 5min でベークを行った。基板が冷めたことを確認して、再びスピンコートを使用してレジスト (AZ5214E：ポジレジスト) を先程と同条件でスピンコートを用いて塗布し、110℃の 2min のベークを行った。その後

マスクレス露光装置で2.で作成した加工のグラフェンに電極パターンをその場で観察しながら電極がグラフェンに接するように位置決めを行い、露光する（※他のグラフェンの電極と導通しないようにする）。PEBを行わず、TMAH2.38, 少し揺らしながら1m40sec ⇒ リンス : DI-Water, 30sec ⇒ N₂ブロー

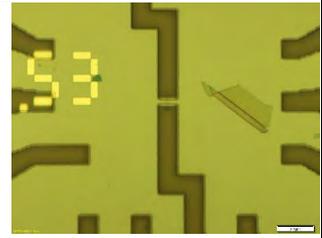


図 7 マスクレス露光後の条件で現像を行った（図 7 : 酸化膜 90nm の SiO₂/Si 基板）。

② 金属蒸着

電子銃型蒸着装置を使用して Cr を 0.2Å/s~0.5Å/s のレートで膜厚が 10nm になるまで蒸着を行い、その後 Au を 0.5Å/s のレートで膜厚が 200nm になるまで蒸着を行った。

③ リフトオフ

HMP (80°C, 1h) ⇒ アセトン ⇒ IPA ⇒ N₂ブローの条件でリフトオフを行い、半導体基板表面の付着物を離脱させた（図 8 : 酸化膜 90nm の SiO₂/Si 基板で 2 端子, 図 9 : 酸化膜 300nm の SiO₂/Si 基板で 4 端子）。

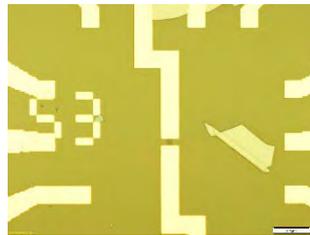


図 8 リフトオフ後
(電極 : 2 端子)



図 9 リフトオフ後
(電極 : 4 端子)

④ アニール

RTP-6 を使用して Ar+H₂(3%)雰囲気中で 300°C, 10min の条件でアニールを行った。

【研修成果】

○ この工程では LOR5A と AZ5214E というポジレジストを使用し、光が当たった箇所以外が残るものであることを学び、ZPN1150 より伸びやすいため少なめに量を調節して塗布した。また 2 種類のレジストを用いて 2 層フォトリソトすることで、HMP が染み込みやすくなり金属蒸着後のリフトオフの時間を大幅に短縮できることも学んだ。

○ コンタクト電極の CAD パターンは 2 の工程の CAD パターンよりも大きく、近くにあるグラフェンの電極と重ならないことや Does の値が異なることに

注意しながら露光を行った。また CAD パターンが大きいので露光に時間がかかると考えていたが、短時間で終わったことに驚いた。

○ 蒸着は参考書で軽くしか触れたことがなかったため、研修で原理や装置の仕組みを教えていただき、大変勉強になった。

○ リフトオフ後に基板の上に目視で電極が確認できた時に感動した。

4. グラフェンマイクロデバイスの電気伝導測定

室温プローブシステムを使用して I_d - V_d 測定と I_d - V_g (R - V_g)測定を行った (図 10 : I_d - V_d , 図 11 : I_d - V_g (R - V_g))。

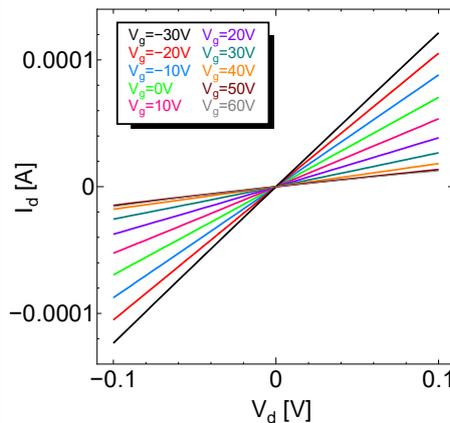


図 10 I_d - V_d

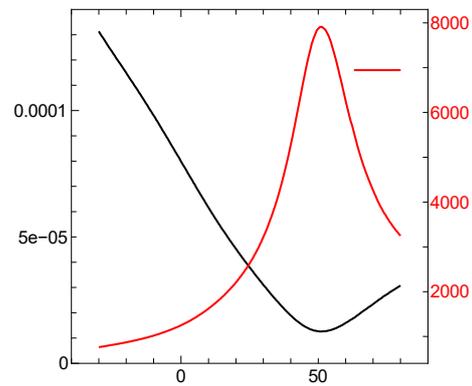


図 11 I_d - V_g (R - V_g)

【研修成果】

○ 電気伝導測定で室温プローブシステムを扱い、装置の操作方法や条件の変更方法を習得できた。

○ 今回の研修で 2 端子素子と 4 端子素子を作製したが、電気伝導測定は 4 端子よりも 2 端子の方が図 10 や図 11 のようにきれいな特性が測定できた。原因として 4 端子の電極が 2 端子の電極よりも細いことが考えられる。またゲート電圧 V_g の値を酸化膜 90nm の基板では最大 85V にして一度測定を行ったが絶縁破壊した。色々試しながら実験を行えたため、楽しく測定ができた。

○ 図 4 のように基板の上に番号が印字されているため、工程ごとにグラフェンを探す手間が省けてプロセスを通して大変便利だった。

【感想】

グラフェン作製の 1 つの手法である機械的剥離法やリソグラフィや成膜プロセス、エッチングプロセスなど微細加工技術の一連の流れ・装置に触れることでデバイス作製のプロセスの理解を深めることができた。また今後、自分の研究で SiO_2/Si 基板を使用する予定があり、光学顕微鏡を用いて観察する場面があるためこの研修は大変有意義な時間であった。

【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渡辺 英一郎様をはじめ NIMS 微細加工ユニットの皆様に心より感謝申し上げます。

令和5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 工学専攻 博士課程前期1年
研修テーマ	グラフェンマイクロデバイスの作製
研修先	国立研究開発法人 物質・材料研究機構
受入担当者	渡辺 英一郎、津谷 大樹
研修期間	令和5年7月25日～7月28日
研修内容	<p>1日目：剥離法によるグラフェンの転写およびCAD作成 2日目：ドライエッチングによるグラフェン加工 3日目：グラフェンへのコンタクト電極作製 4日目：グラフェン素子の電気特性評価</p> <p>本研修はすべて対面で実施した。実習ではクリーンルームでグラフェンの作製、加工、電気特性評価を行った。またグラフェンの加工技術や電極作製技術についても講義及び実習で学んだ。</p>
研修の成果等	<p>本研修では、機械的剥離法による単層・多層グラフェンを用いた素子作成を行い、リソグラフィプロセスや成膜プロセス、エッチングプロセスなど微細加工技術の基礎・装置操作等を習得することを目的とした。</p> <p>主に使用した装置はマスクレス露光装置、水蒸気プラズマ洗浄装置、電子銃型蒸着装置、室温プローブシステムの4つである。</p> <p>① マスクレス露光装置 この装置ではグラフェンの加工と微細電極の作製を行った。基板上のランダムな位置に配置され、様々な形状を有するグラフェン片に対して、種々寸法の矩形パターンやホールパターン等をあてはめることや近接したグラフェン同士が干渉しないような電極配置や、できる限り多くのグラフェンデバイスを作製できるように考えて行わなかった点が大変であった。</p> <p>② 水蒸気プラズマ洗浄装置 この装置ではドライエッチングを行った。装置にパネルがついており操作しやすかった。</p> <p>③ 電子銃型蒸着装置 この装置では金属蒸着を行った。加熱用の電子ビーム電流や蒸着される金属の量を手動で操作した。手動で微小電流を制御するため、操作のタイミングや電流値に気を付けなければならないと思った。</p> <p>④ 室温プローブシステム この装置では作製したグラフェンマイクロデバイスの電気特性を測定した。デバイスの電極が小さく、細やかな操作が必要なため難しかった。</p> <p>このような装置を用い、グラフェンマイクロデバイスを作製し電気特性を測定した結果を以下のグラフに示す。</p>

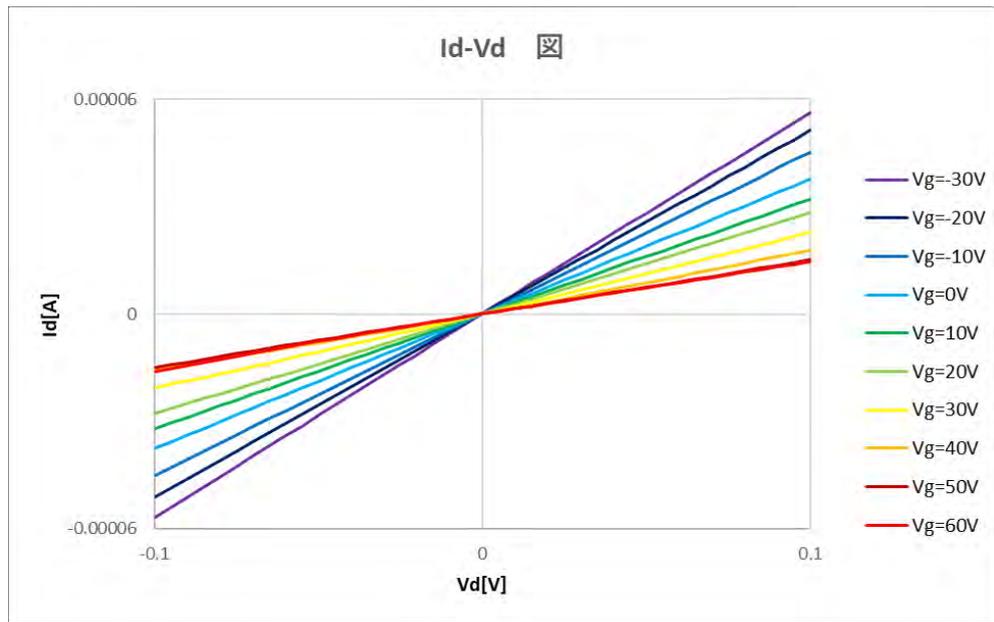
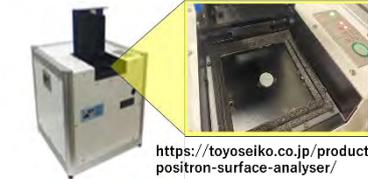
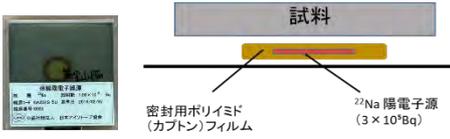
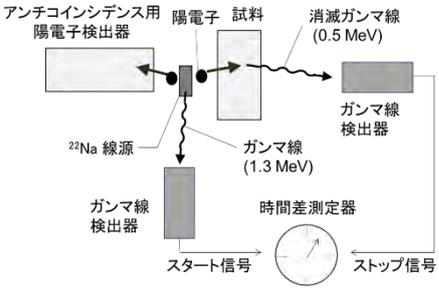


図 1 I_d - V_d

この図からゲート電圧 V_g の変化に追従してコンダクタンスが変化しているため、グラフェンデバイスのゲート変調効果を観測することができた。

令和5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	兵庫県立大学理学部物質科学科 3年
研修テーマ	陽電子寿命測定法の基礎研修
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	大島 永康、オローク・ブライアン
研修期間	7月18日～7月20日 (3日間)
研修内容	<p>本研修では陽電子寿命測定法を基礎から学び、図1にある positron surface analyzer 通称 PSA(東洋製鋼製)を用いて、製造年度の違う昭和39年製・平成10年製の1円玉内部の空孔を評価する実験を行いました。この装置では、物質を破壊することなく、微小空孔のプローブとして陽電子を用いる陽電子寿命測定法を行うことができます。陽電子は通常、加速器や放射性同位体で生成されますが、PSAでは、規定値以下の密封線源であるナトリウム22を陽電子線源として用いる計測を行いました。陽電子線源については、半減期は2.609年、強度はおよそ $3.0 \times 10^5 \text{ Bq}$ と求められました。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>測定装置 (東洋製鋼製)</p>  <p>https://toyoseiko.co.jp/product/positron-surface-analyser/</p> <p>図1 測定装置と試料を設置した様子</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2 本実験で用いる放射線源とその模式図</p> </div> </div> <p>陽電子寿命測定法とは、ガンマ線の検出によって物質内を調べる方法です。今回は、陽電子線源から発生したガンマ線をスタート信号、試料内で陽電子が電子と対消滅した際に発生したガンマ線をストップ信号として検出し、この時間差を陽電子寿命としてカウントしていくアンチコインシデンス式バルク測定法にて測定しました。</p> <div style="text-align: center;">  <p>図3 アンチコインシデンス式バルク測定法</p> </div>

研修の成果等

今回の実験から、図4の陽電子寿命スペクトルと3つの結果が得られました。1つ目は陽電子寿命を1成分でフィッティングできたこと、2つ目は製造年度の異なる試料(青→基準となる標準物質のステンレス鋼、赤→昭和39年の1円玉、灰色→平成10年の1円玉)で陽電子寿命値に差異が見られなかったこと、3つ目は本試料中の陽電子寿命値が $\sim 0.22\text{ns}$ であることから主に陽電子は転位で消滅していることが分かりました。3つ目について、陽電子寿命値が $\sim 0.22\text{ns}$ ということは、アルミニウムの単空孔中の陽電子寿命値、約 0.25ns よりも小さい値を示したことが確認できました。このことから、1円玉内部で陽電子は主に転位で消滅していることが分かりました。そしてこの結果は、金属加工により大量の転位が導入されるという一般的な事実に基づいたものだと捉えることができ、試料中の支配的な欠陥は転位だと考えることは、理にかなっていると考えられます。

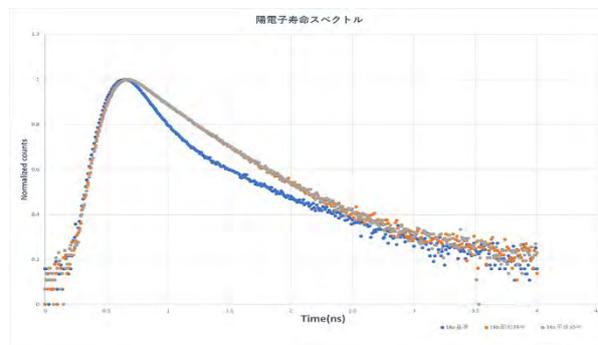
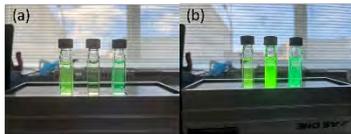
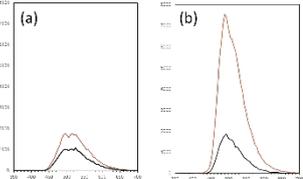
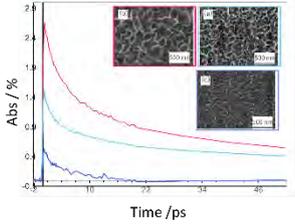


図4
陽電子寿命スペクトルの
グラフ

今後の目標としては、この研修で得た経験を今後の研究生活に活かしていくとともに、さらなる研究への興味を深め、将来の科学発展のための貢献ができるように努めていきます。まだ学部3年で経験が浅い私に、研究そのものから本研修の基礎的な仕組み、実験方法、考察のポイントまで丁寧に指導して下さった大島先生に深謝の意を表します。そして今回、様々な協力をして下さった産業技術総合研究所の方々に感謝申し上げます。

令和5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	名古屋工業大学大学院工学研究科博士前期課程工学専攻創造工学プログラム																				
研修テーマ	レーザー時間分解分光																				
研修先	産業技術総合研究所																				
受入担当者	細貝 拓也、松崎 弘幸																				
研修期間	2023/08/01-2023/08/04																				
研修内容	時間分解分光について基礎から応用まで習得するため、ナノ秒とピコ秒の時間分解蛍光寿命測定の説明、実習、また時間分解過渡吸収測定の説明、実習、データ解析等を行い、パルスレーザーの使い方と同時に時間分解分光法の基礎的概念を学習、測定を実施した。																				
研修の成果等	<p>座学、実習を通じてパルスレーザーを用いた光学特性評価について理解した。ナノ秒及びピコ秒のパルス状態を変更することによって観測する現象が異なることを理解した。</p> <p>時間分解蛍光寿命測定では蛍光材料、リン光材料、TADF材料の異なる発光メカニズムを有する試料を用いて、実験条件を変化させることで発光メカニズムの違いを視覚的にも、測定データからも理解することができた(上図、上グラフ)。また過渡吸収分光測定では自身の持込み試料を測定していただいた。そして合成条件の異なる試料を比較すると異なる減衰挙動を示し、三重指数速度関数から導出した時定数もまた異なることがわかった(下グラフ、下表)。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a) N₂置換前の発光材料、(b) N₂置換後の発光材料(左からAlq3、Ir complex、TADF材料)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>N₂置換前後の発光材料のナノ秒可視・近赤外発光寿命変化; (a) Alq3、(b) Ir complex 黒線がN₂置換前、オレンジ線がN₂置換後</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>異なる集積状態のTiO₂ナノシート構造膜のピコ秒過渡吸収分光法による吸収率の経時変化</p> </div> <div style="text-align: center;"> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>T₁</th> <th>T₂</th> <th>T₃</th> <th><T></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>L-U</td> <td>287.03</td> <td>18.44</td> <td>2.29</td> <td>249.96</td> </tr> <tr> <td>L-N</td> <td>347.25</td> <td>18.36</td> <td>1.46</td> <td>322.97</td> </tr> <tr> <td>H-N</td> <td>315.58</td> <td>8.10</td> <td>0.87</td> <td>504.61</td> </tr> </tbody> </table> </div> </div>		T ₁	T ₂	T ₃	<T>	L-U	287.03	18.44	2.29	249.96	L-N	347.25	18.36	1.46	322.97	H-N	315.58	8.10	0.87	504.61
	T ₁	T ₂	T ₃	<T>																	
L-U	287.03	18.44	2.29	249.96																	
L-N	347.25	18.36	1.46	322.97																	
H-N	315.58	8.10	0.87	504.61																	

令和5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	宇都宮大学大学院地域創生科学研究科工農総合科学専攻 博士前期課程 2年
研修テーマ	レーザー時間分解分光
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	細貝 拓也, 松崎 弘幸
研修期間	2023年8月1日(火) - 4日(金)
研修内容	<p>1日目：時間分解分光法についての講義. ナノ秒過渡発光寿命計測の実習</p> <p>2日目：ナノ秒過渡発光寿命計測の実習 (有機 EL 材料の計測) ナノ秒過渡吸収分光計測の実習</p> <p>3日目：ピコ秒過渡吸収分光計測の実習</p> <p>4日目：データ解析についての講義. 全体のまとめ</p>
研修の成果等	<p>レーザーや LED からの光を試料に照射し、光と物質の相互作用を計測することで物性を捉える、時間分解分光の原理と手法について学んだ。時間分解分光法では光によって試料中の電子にエネルギーを与え励起状態を生成し、発光・吸収計測によって試料内部の高速な状態変化を計測している。本研修ではナノ秒過渡発光寿命計測、ピコ秒・ナノ秒過渡吸収分光計測の3種類の計測を行った。</p> <p>ナノ秒過渡発光寿命計測の実習では、3種類の有機 EL 材料からの発光寿命を計測した、有機 EL 素子は液晶に変わる次世代ディスプレイ技術として大きな期待が寄せられており、有機分子が電流によってエネルギーの高い励起状態となり基底状態に戻る際の発光を利用する素子である。有機 EL 材料には初期は蛍光材料が用いられ、その後発光効率を高めるためレアメタルを用いた燐光材料が注目された。さらにレアメタルを用いずに高い発光効率を持つ材料として TADF (熱活性化遅延蛍光) 材料が開発された。</p> <p>蛍光と燐光はどちらも物質中の電子がエネルギーを受け励起状態となった後、基底状態に戻る際に放出される光である。蛍光と燐光の違いは電子が励起される際の電子のスピン変化の有無である。蛍光の場合は電子のスピンは変化せずに励起され、励起から発光までの時間が短く発光時間が短い。一方の燐光は電子のスピン変化を伴う発光であり、励起から発光までの時間が長く発光時間が長いことが特徴である。今回の計測では蛍光材料の Alq3, 燐光材料の Ir(ppy)₃, TADF 材料の 4CzIPN を試料として計測を行った。</p> <p>計測は試料をトルエンに溶かし石英でできた容器に入れて行った。励起光源は 342 nm の LED 光源を使用した。各試料はエネルギーギャップが異なり、励起波長が異なるため試料に合わせて検出光の波長を変化させた。</p> <p>図1から図3に各材料の発光寿命の計測結果を示す。縦軸が対数軸での計測した光子数、横軸が励起光源の発光からの時間を示す。グラフの青い線はトルエ</p>

ン溶液に空気が含まれた状態での計測結果、赤い線は容器内部を窒素で満たし脱気した際の計測結果である。燐光は空気下では励起した電子のエネルギーが酸素に奪われ消光されることが知られており、溶液から酸素を取り除く脱気が必要とされている。図1から脱気によって燐光寿命が延びたことがわかる。図2のTADF材料は、最低一重項励起状態 (S_1) と最低三重項励起状態 (T_1) のエネルギー差を室温程度の熱エネルギーで遷移可能なほど小さくしており、 S_1 由来の初期蛍光と T_1 由来の遅延蛍光が生じる。遅延蛍光は燐光と同様に酸素の影響を受けるため脱気によって燐光寿命が延びた。図3の発光材料は燐光ほど変化が見られないが、蛍光の場合も脱気によって寿命の延びが見られる。研修を通して、化学専攻ではない私にとって実験手順や実験室の装置など初めて経験することや見るものが多くとても勉強になった。計測前の容器を洗浄といった準備段階の見学、計測装置の光学系の見学や講義を通して多くの学びが得られた。我々の研修を受け入れてくださった細貝 拓也先生と松崎 弘幸先生に深く感謝する。また本研修を企画・運営してくださった皆様、支援して下さった皆様に深く感謝する。

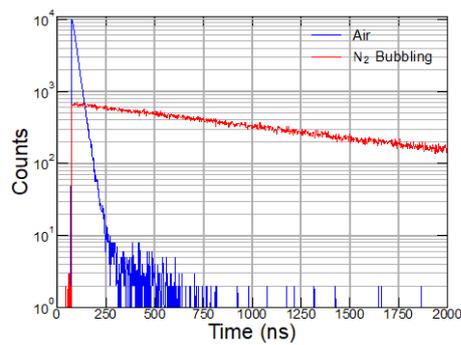


図1：燐光材料 Ir(ppy)₃

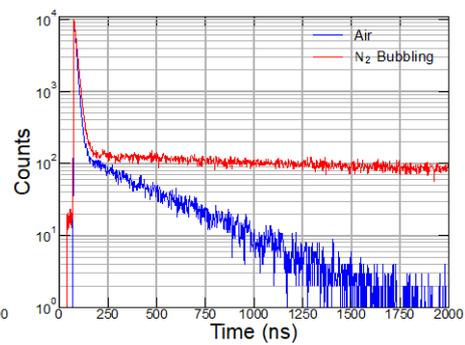


図2：TADF材料 4CzIPN

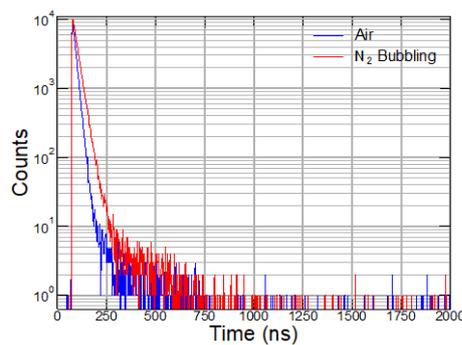
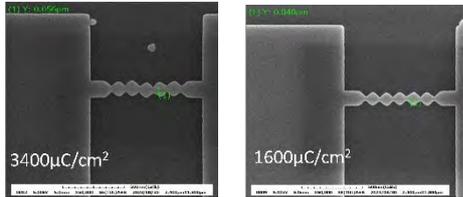
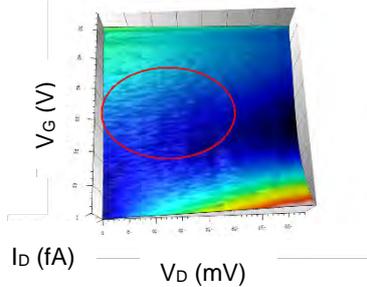


図3：発光材料 Alq₃

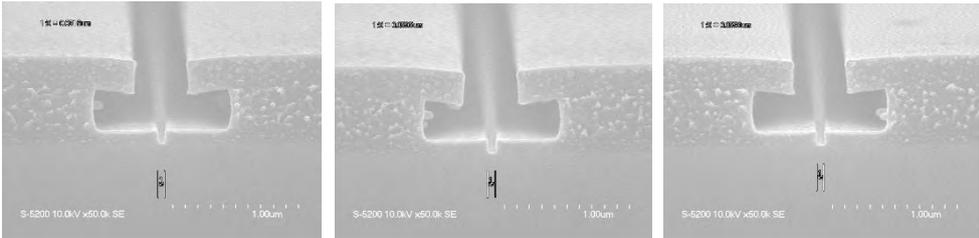
令和5年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東北大学大学院・理学研究科化学専攻
研修テーマ	レーザー時間分解分光
研修先	産業技術総合科学研究所
受入担当者	細貝拓也、松崎弘幸
研修期間	8月1日～8月4日
研修内容	<p>1日目：イントロダクション、ナノ秒過渡発光寿命計測</p> <p>2日目：ナノ秒過渡発光寿命測定、ナノ秒過渡吸収分光測定</p> <p>3日目：フェムト秒過渡吸収分光測定</p> <p>4日目：データ解析、総括</p>
研修の成果等	<p>1日目</p> <p>イントロダクション：今回の研修で行う測定の原理について、講習を受けた。励起光となるレーザーを照射した後、特定の時間での発光、吸収について測定を行う原理について理解した。また、測定したいサンプル、現象に合わせて適切な励起光を選択すること、フェムト秒などの特に短いオーダーでの測定では光学系を工夫することが重要であると学んだ。</p> <p>ナノ秒過渡発光寿命計測：持ち込みサンプルについて、測定を行ったところ、343nmの励起に対して、サンプルからの発光は観測されなかった。</p> <p>2日目</p> <p>ナノ秒過渡発光寿命測定：準備していただいた蛍光材料、燐光材料、TADF材料の溶液について、窒素バブリング前後での発光寿命測定を行った。酸素の除去によって、燐光寿命が顕著に長くなる様子が確認できた。</p> <p>ナノ秒過渡吸収分光測定：持参した化合物の単体と混合物の薄膜サンプルについて、800nm励起に対する吸収度変化を測定した。混合物サンプルでは単体サンプルに対して、基底状態へ戻る時間が遅くなっており、励起子が混合物と反応している可能性が示唆された。</p> <p>3日目</p> <p>2日目の混合物サンプルについて、1082nm励起に対する吸光度変化を測定したところ、1500nm付近にブロードな新たな吸収が観測された。化合物の励起状態もしくはラジカルカチオンに由来する吸収であると考えており、研究室での同定を試みる。</p> <p>4日目</p> <p>グラフの関数フィッティング、時定数の算出方法について教えていただき、実際に測定したデータについて解析を行った。</p>

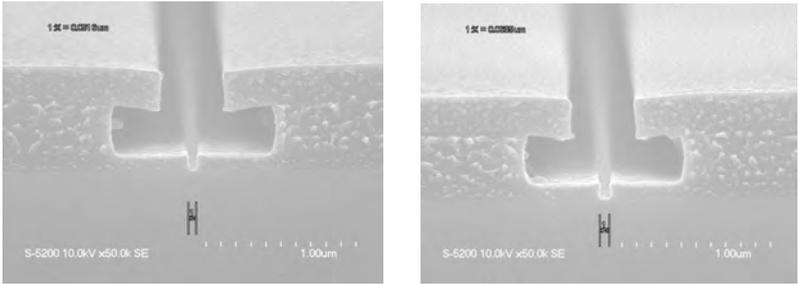
令和5年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

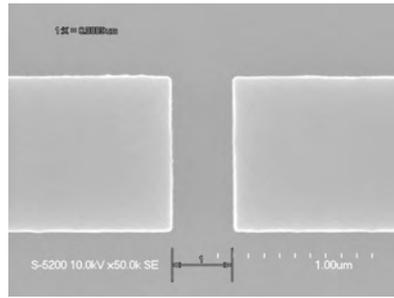
所属・学年	東北大学工学研究科電子工学専攻 修士1年
研修テーマ	電子線描画技術による単一電子トランジスタ作製と評価
研修先	産業技術総合研究所 TIA 推進センター プラットフォーム運営ユニット 共用施設ステーション ナノプロセッシング施設
受入担当者	大塚照久 木塚優子 多田哲也
研修期間	2023年8月21日 ~ 2023年8月25日
研修内容	Si ウェハ内に SiO ₂ 層が挿入されたサンプルを使い EB リソグラフィによってナノアイランド形状からなる単一電子トランジスタを作製した。3D-SEM と AFM を使い作製したトランジスタの形状観察を行った。2つのマシンで観測した 3D 像の差異と、EB リソグラフィ時の電子線密度と近接効果補正の有無がトランジスタの形状に与える影響について調べた。また、常温下での FET 特性と、2K 以下の極低温下での量子特性を測定した。
研修の成果等	<p>ウェハ形状のサンプルに対して描画装置、エッチング装置、蒸着装置などを使いナノアイランド形状の作製を行った。実際に装置を操作し実験を行うことで研究現場にて使われている微細加工技術について学んだ。</p> <p>EB リソグラフィの電子線密度が描画形状に与える影響について図にて示す。</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p>複数条件測定したものの一部を示しているが、電子線密度の増加に伴ってナノアイランド部が太く描画されていることが分かった。</p> </div> </div> <p>3D-SEM と AFM の 3D 像比較を行った。3D-SEM は試料から反射された電子を複数の検出器で測定し、コンピューター状で 3D 像を生成するものである。今回のような平面が多く直角部分が存在するサンプルでは 3D-SEM での測定が難しいということが分かった。</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p>最後に作製したデバイスの電気特性を計測した。常温下では FET と同様のトランジスタ特性が測定されたが、多少のヒステリシスが見られた。</p> <p>2K 以下まで冷却し特性を測定したところ、クーロンダイヤモンドと呼ばれる量子特性が観測された。</p> </div> </div>

令和5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

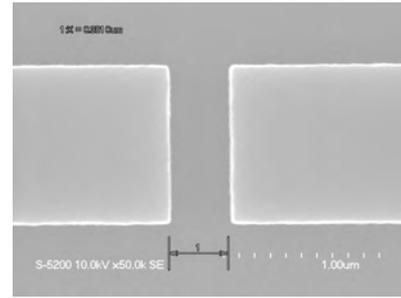
所属・学年	徳島大学大学院 修士課程1年
研修テーマ	電子ビームリソグラフィ
研修先	東京工業大学
受入担当者	宮本 泰幸、梅本 高明
研修期間	2023年8月2日~8月4日
研修内容	<p>1日目：電子線リソグラフィの基礎についての講義を受けたのち、露光装置の操作説明を受け、Tゲートの電子線リソグラフィを行った。</p> <p>2日目：自分の実験で作りたい構造を実際に電子線リソグラフィにより自作製し、顕微鏡で露光評価を行った。</p> <p>3日目：SEMによる試料の観察を行い、作製したパターンの寸法を測定し、評価を行った。</p>
研修の成果等	<p>講義から電子線ビームリソグラフィの原理や特徴を学び、前方散乱や後方散乱の影響によりパターンの寸法に誤差が生じることを知ることができた。</p> <p>自習では、シリコン基板上に3層の基板を製膜した基盤を用いて、同じ場所に露光・現像を2回行う重ね合わせ露光を行い、Tゲートを作製した。また、自分が希望した構造をレジスト塗布・露光・現像を行った。この自習を通して、設計通りに作成するための条件出しやリソグラフィの知識ややり方についての理解を深めることができた。</p> <p>SEM観察では、実際ドーズ量によって幅がどのくらい変わるのかをSEM像により観察することができた。</p>
	 <p style="text-align: center;">(a) (b) (c)</p> <p style="text-align: center;">図1 作製したTゲートのSEM像</p> <p style="text-align: center;">(a)150 μC/cm², (b) 200 μC/cm², (c) 250 μC/cm² (設定幅 30nm)</p>
	<p>今回の研修を通して学んだ電子線リソグラフィの知識や技術や宮本先生や梅本さんとの会話で学んだことはすぐにでも自分の研究に活かしていきたい。</p>

令和5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	大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻博士前期課程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
受入担当者	宮本 恭幸
研修期間	令和5年 8月2日～8月4日
研修内容	<p>初日に電子線リソグラフィについての講義や露光実習を受講し、電子線リソグラフィの基礎を習得する。</p> <p>2日目と3日目において、EB露光装置を操作して重ね合わせ露光を行い、SEMによる露光評価までの基本的な電子線露光プロセスを体験する。</p> <p>また、私自身の研究テーマに沿ったEB露光も行った。</p>
研修の成果等	<p>まず最初に講義を受講し、電子ビームリソグラフィの原理、構造、および特徴について学ぶことが出来た。最新の露光装置がどれほどの性能を持っているのか、また、どのくらいの値段がするのか、という話が最も興味深かった。</p> <p>実習では、TGateと呼ばれるパターンと、私が研究で用いている実験デバイスのパターンを作製した。まずTGateのSEM像を図1に示す。図1(a)、(b)、(c)はそれぞれ、溝径およびドーズ量を(溝径, ドーズ量) = (30 nm, 150 nC), (30 nm, 300 uC) とした際の結果である。図から、同じ溝径ならドーズ量が多い方が溝の形がより明瞭になっていることから、ドーズ量が少ないと想定したとおりにエッチングするのが困難になることが分かった。</p> <div style="text-align: center;">  <p>(a) (b)</p> </div> <p>図1TGateのSEM像</p> <p>次に、私が研究で用いている実験デバイスのパターンのSEM像を図2に示す。図2(a)、(b)はそれぞれ、オリフィスの短辺およびドーズ量を(オリフィスの短辺, ドーズ量) = (400 nm, 350 uC), (400 nm, 550uC) とした際の結果である。図から、同じ短辺の長さならドーズ量を変えても作製精度は変わらないことから、このスケールの寸法ならドーズ量が少なくても問題なく作製できることが分かった。</p>



(a)



(b)

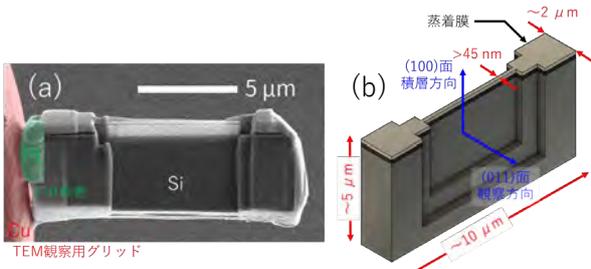
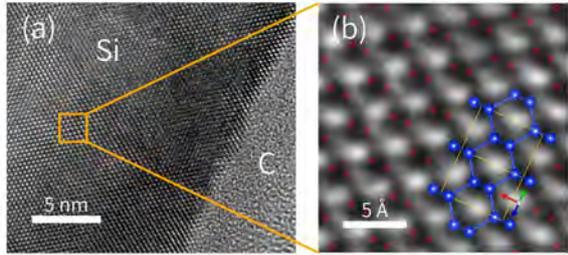
図 2 私が研究で使用しているパターンの SEM 像

これらの研修を通して、基本的な電子ビームリソグラフィの原理や手順とともに、現像の仕方や、試料の割り方など、技術者として、身につけるべき基本的な技能を学ぶことが出来た。

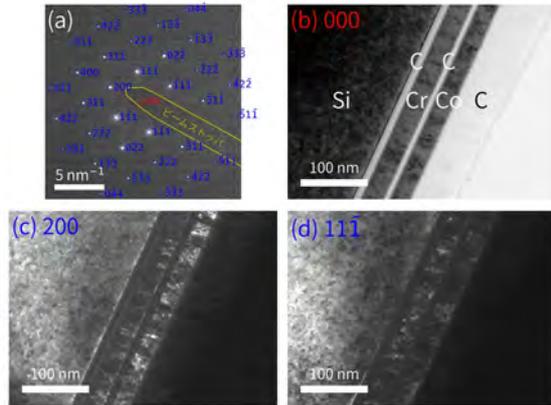
今回学んだことを研究室に持ち帰り、手を動かすことで電子ビームリソグラフィについてより深く学び、自身の研究に活かしていきたい。

最後に、本研修において、電子ビームリソグラフィについてのご講義をして頂くとともに、私の研究についてアドバイスを下さった宮本先生、実習において親切かつ丁寧に、様々な技術的指導をして下さった梅本先生に深く感謝申し上げます。

令和5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	総合研究大学院大学・5年制博士課程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	物質・材料研究機構 (NIMS)
受入担当者	上杉 文彦
研修期間	2023年8月21日～24日
研修内容	<p>概要</p> <p>FIB加工したSi試料をTEM・STEM-EDSで観察・分析を行った。</p> <p>スケジュール</p> <p>1日目: TEM、FIBの基礎講義、FIBによる試料作製</p> <p>2日目: FIBによる試料作製</p> <p>3日目: TEMによる試料観察</p> <p>4日目: STEMによる試料観察・分析</p>
研修の成果等	<p>1. FIBによる試料作製</p> <p>Si(100)上に蒸着でいくつかの層を形成した基板に対して、デュアルビームFIB装置(Helios 650)を用いてTEM観察用の薄片サンプルを削り出した。劈開面と平行となるように(011)面を削り出し、最薄部の厚みは約45nmであった(図1)。観察を困難にする試料の変形を防ぐため大枠をコの字型に残すように加工し、観察部のみを薄膜化した。</p> <p>2. TEMによる試料観察</p> <p>FIBで薄膜化したSi試料の断面をTEM(JEM-2100F)によって観察した(図2(a))。周期的な構造が見られ、Siの格子定数から予測される原子位置の間隔と一致したことから(図2(b))、原子分解能での測定ができたことを示している。また、Si-C界面の法線方向が[100]であり、[011]方向から見た原子配列をしていることから、元の基板で(100)面が出ていて、FIBによって狙い通り、TEMホルダの回転可動範囲内で(011)面を切り出したことが確かめられた。[011]入射のSi上</p>  <p>図1 FIB加工したSi基板 (a) TEM観察用グリッドにPt蒸着で取り付けられた状態のSEM像、(b) 概略図。</p>  <p>図2 Si(011)のTEM像 (a) Si-C境界を含む広域像、(b) Si領域拡大図(格子定数: 5.4 Å [1]を用いて予測される原子位置(赤丸)と[011]方向から見た結晶格子を重ねて描画している)。</p>

の回折パターン(図 3(a))に対して、透過光のみを結像した明視野像、200 反射光、111̄反射光のみをそれぞれ結像した暗視野像を取得した(図 3(c), (d))。明視野像では、単結晶の Si は暗く、暗視野像では、逆に Si が明るく見えた。また、2つの暗視野像間で Si 上の明るさは顕著な違いがなかったが、多結晶である Cr、Co では2つの像が異なっており、結晶粒の方位の違いを反映していることが分かる。



3. STEM による試料観察・分析

TEM 観察と同じく JEM-2100F を用いて STEM 観察した。

3-1. HAADF-STEM 像

高角度散乱環状暗視野-走査 TEM (HAADF-STEM)像を取得した(図 4(a))。HAADF-STEM 像では広角散乱成分のみを検出するので、弾性散乱よりも非弾性散乱が支配的であり、原子番号Zが大きいほど像が明るくなるため、定性的に元素分析が可能である。実際に深さ方向の HAADF-STEM 像の強度プロファイル (図 4(d))は、原子番号を反映していることが確かめられた。

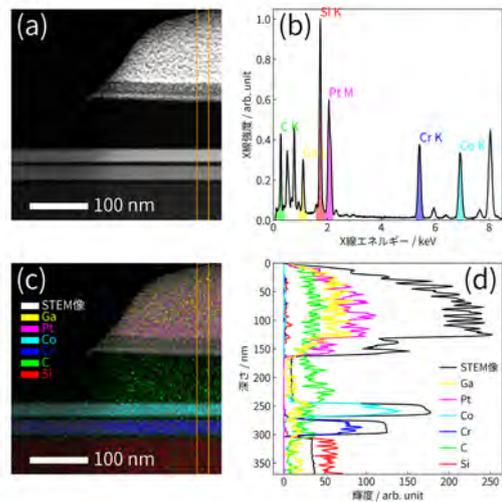


図 4 STEM 分析の結果 (a) HAADF-STEM 像、(b) STEM 像取得領域の蛍光 X 線スペクトル、(c) STEM 像と EDS マッピングと重ねて描画、(d) STEM 像、EDS マッピングの明るさの深さプロファイル(a), (c)におけるオレンジ枠領域)、原子番号は Pt: 78、Co: 27、Cr: 24、Si: 14、C: 6 であり、HAADF-STEM の強度は原子番号が大きいほど大きくなっている。

3-2. STEM-EDS による元素マッピング

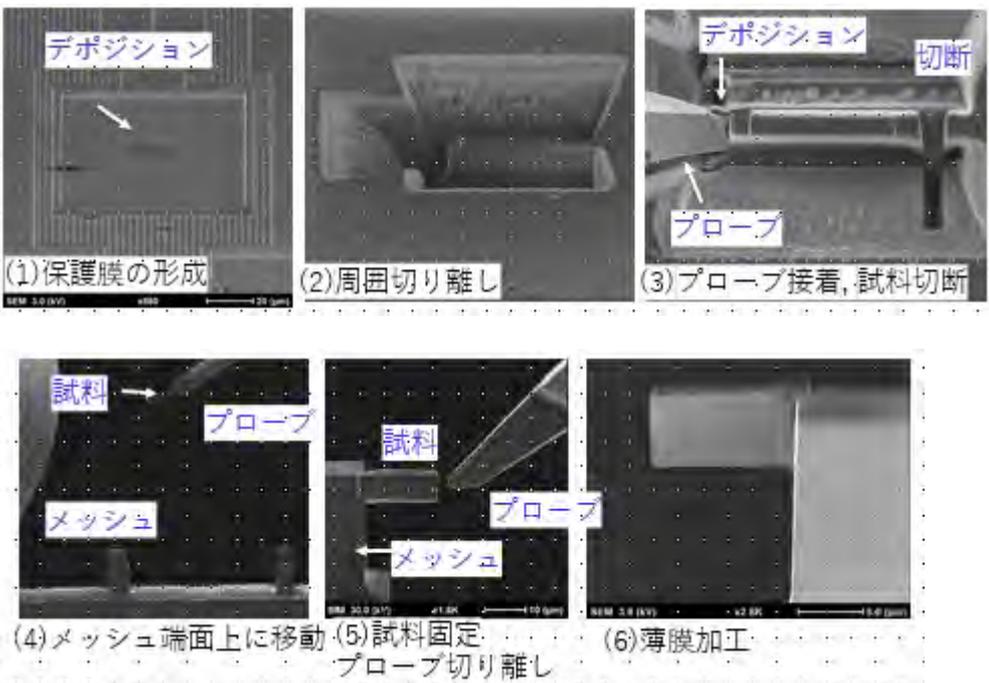
STEM-エネルギー分散型分光(EDS)によって蛍光 X 線スペクトル(図 4(b))と元素マッピングを取得した(図 4(c))。元素マッピングの深さプロファイル(図 4(d))より Si 基板上に蒸着した C、Cr、C、Co、C の層と FIB 加工によるサンプルの不要な切削を防ぐために FIB 蒸着した Pt 層が観測された。FIB 加工によって特に Pt 蒸着時に Ga も堆積することが確かめられた。

参考: [1] Y. Okada, et. al. *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1984)

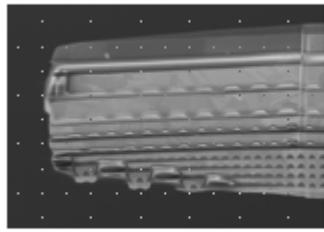
令和5年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京工業大学 修士一年
研修テーマ	動物細胞の電子顕微鏡観察
研修先	物質・材料研究機構
受入担当者	鴻田一絵、服部晋也
研修期間	2023/8/23-2023/8/25
研修内容	<p>培養細胞を電子顕微鏡で観察するまでの過程を体験した。培養細胞には II 型肺胞上皮のモデル細胞株である A549 細胞を用い、培養フィルム上に播種した状態のものを観察した。初日には、電子顕微鏡に関する基礎知識を習得するための座学、及び観察に向けたサンプル調製（固定、脱水、樹脂包埋）を行った。2 日目には調整したサンプルを用いて SEM による観察、SEM-SDS を行ったほか、TEM 観察に向けたウルトラミクロトームによる超薄切も体験した。最終日には TEM を用いた培養細胞の観察をメインに、物質・材料研究機構の研究環境を見て回った。</p>
研修の成果等	<p>第一に自分の参加の動機として、専門分野に直接活用したいという目標があった。細胞外小胞をメインテーマに研究しているため、電子顕微鏡、とりわけ TEM による観察技能は必須のスキルである。経験がなく機会を欲していた自分にとって、座学から始まり、観察までの一連の流れに実際に触れられる期間は非常に有意義だった。動物細胞という観察対象も馴染み深いものであり、生体試料の取り扱いという観点から留意すべき点などを学ぶこともできた。受入担当の方々がサンプル等の事前準備もしてくださったお陰で、短い期間の中でかなり網羅的に体験することができたのもありがたい。TEM の観察では自分が調製したサンプルに不具合がある、という結果だったのだが、その考察も理解を深めることに繋がった上に、予備のサンプルを用いて成功体験もできた。総合的にみて貴重な経験ができたと考えている。</p> <p>また別視点の成果として、共同利用機器について知ることができたことが挙げられる。基本的に実験操作が研究室の中で完結した研究生生活を行っていたため、研究室外、とりわけ大学とも異なる施設における施設利用について知ることのできる機会は貴重だった。今回の実習内容のみでは TEM を単独で操作できるレベルには至っていないので、NIMS における講習の受講、共同利用機器の活用も本格的に視野に入れていきたい。さらに、研究室見学の中で LC-MS/MS の利用機会にも悩んでいる、と相談したところ、タイミングよく公開講習の機会を紹介していただいた。既にそちらの講習も受講したのだが、非常に実りある時間だった。異なる研究環境への接触、研究者との交流という収穫があり、多面的に見て今後につながる研修だったと言える。</p>

令和5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	北海道大学大学院工学院応用物理学専攻極限量子光学研究室修士課程1年
研修テーマ	超高圧電子顕微鏡による生物試料観察
研修先	名古屋大学
受入担当者	山本 剛久 様, 荒井 重勇 様, 中尾 知代 様, 依田 香保留 様, 中野 美恵子 様
研修期間	令和5年8月2日～8月4日
研修内容	<p>超高圧電子顕微鏡を用いて、生物試料を観察する予定だったが、私の研究テーマが半導体ということもあり、FIB-SEMによるTEM観察用の半導体試料の作製を行った。</p> <p>8月2日 FIB-SEMの使用方法講習 8月3日 FIB-SEMによる薄片試料作製 8月4日 TEM観察, EDSによる元素分析, 超高圧電子顕微鏡によるSiの原子配列観察</p>
研修の成果等	<p>FIB-SEMによるSi基板回路の薄片試料の作製</p> <p>保護層としてデポジションを特定の領域に堆積する(1)。不要な部分をイオンビームで除去し、目的の領域を際立たせる(2)。マイクロプローブを使用し、試料の目的の領域に接触させ、切断する(3)。摘出した試料をメッシュ上に移動する(4)。試料をメッシュ上で固定する(5)。イオンビームを使用して、試料を薄く研磨し、TEM観察に適した厚さにする(6)。</p>  <p>The images illustrate the following steps:</p> <ul style="list-style-type: none"> (1) 保護膜の形成 (Formation of protective film) (2) 周囲切り離し (Removal of surrounding areas) (3) プローブ接着, 試料切断 (Probe attachment, sample cutting) (4) メッシュ端面上に移動 (Moving to the mesh surface) (5) 試料固定, プローブ切り離し (Sample fixation, probe removal) (6) 薄膜加工 (Thin film processing)

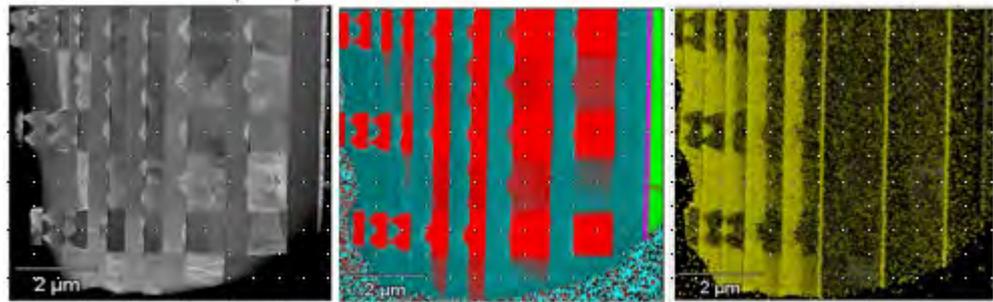
TEM 試料完成:



(7)断面観察用TEM試料完成

100 nm 以下に薄膜加工し、TEM での観察に適した試料が完成(7)。EDS による元素分析を行い、半導体試料の元素組成を同定した。

EDS による元素分析



薄片試料のTEM像

Ti, Al, Cu, Si, Cのオーバーレイ

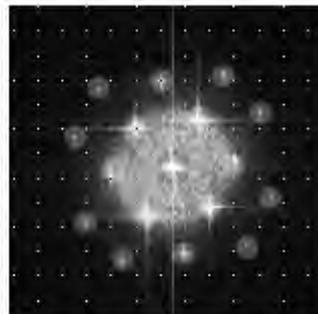
元素分析により使用した半導体試料の元素分布がわかった。複雑な構造が何層にも堆積されている。

超高圧電子顕微鏡による Si の原子配列観察

暗視野像をフーリエ変換し、回折パターンを得た。回折パターンの位置や強度から、結晶の格子定数、結晶の配向、結晶の欠陥に関する情報が得られた。



Siの原子配列

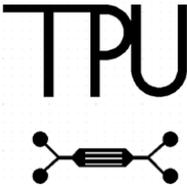


像のフーリエ変換

まとめ

本研修で、FIB-SEM での試料の精密な薄片作製を学び、TEM での暗視野像観察や、EDS による元素分析の手法を習得した。また、原子レベルでの格子欠陥や歪みの観察技術は、自分の研究に活かしていきたい。

令和5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 学部4年
研修テーマ	フォトリソグラフィ技術を利用したマイクロ流体チップの試作
研修先	名古屋大学
受入担当者	丸山 央峰 様、加藤 剛志 様
研修期間	令和5年8月1日～8月4日
研修内容	<p>研修スケジュール</p> <p>8/1～8/4の4日間、対面で行った。</p> <p>1日目：マイクロ流体チップ・微細加工技術の歴史・作製技術・応用の講義、装置・薬品に関する安全教育</p> <p>2日目：CADを用いたマイクロ流路のパターン作成、ウエハーの洗浄等の準備</p> <p>3日目：フォトレジスト工程（スピコート）の体験、マスクレス露光装置を用いたマイクロ流路のモールド作製（露光の条件出しを含む）</p> <p>4日目：PDMSを用いたマイクロ流体チップの作製と流体観察</p>
研修の成果等	<p>本研修では、マイクロ流体チップの作成についての技術を身につけるとともに、フォトリソグラフィ、ナノインプリントの微細加工技術の歴史、作成技術、応用についての知識を学んだ。得られた成果を以下に示す。</p> <p>〈研究の成果〉</p> <p>マイクロ流体チップ・微細加工技術の歴史・作製技術・応用の講義にて知識を得て、装置・薬品に関する安全教育を受けた。</p> <p>CADを用いたマイクロ流路のパターン作成</p> <p>今回の研修ではマスクレスの露光装置を用いたため、既存のマスクにはないマイクロ流路のパターンが作成できた。実際にCADデータにより作成したものを図1に示す。図1の上部に示すパターンをA、下部に示すパターンをBとする。</p> <div style="text-align: center;">  <p>The diagram shows the letters 'TPU' in a large, bold, sans-serif font. Below the letters is a schematic of a microfluidic channel. It consists of a central horizontal channel with a narrow constriction in the middle. From the left and right sides of this central channel, two lines extend outwards, each ending in a small circle, representing inlet and outlet ports.</p> </div> <p>図1 マイクロ流路パターン（上：A、下：B）</p>

フォトレジスト工程 (スピコート)

今回、SU-8 3025 というネガ型レジストを用いてスピコートを行い、ウエハー上にレジストを塗布した。ネガ型レジストとは、光を当てることで構造が変化し、露光した部分が現像液に溶けなくなる材料のことである。

スピコート後のフォトレジストの膜厚は約 50 μm であった。

マスクレス露光装置を用いたマイクロ流路のモールド作製

次に、クリーンルームで図 2 に示すマスクレス露光装置 PALET (ネオアーク社) を用いて図 1 をもとに実際にモールドを作成した。マスクレス露光装置を用いて露光後、バイク、現像して完成したモールドを図 3 に示す。そのモールドを顕微鏡で観察した図を図 4 に示す。自分で設計したマスクと比較して形が想定通りにモールドに転写されていた。



図 2 マスクレス露光装置 (PALET)



図 3 作成したモールド

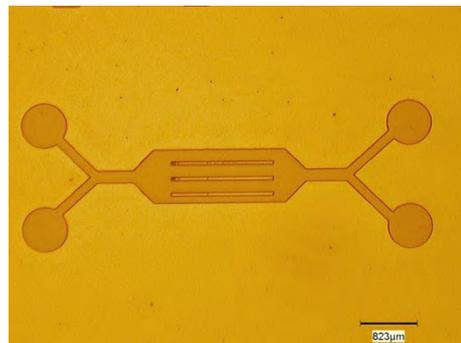
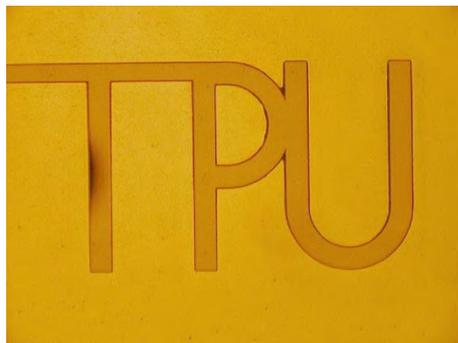


図 4 顕微鏡で観察したモールド (左 : A、右 : B)

PDMS を用いたマイクロ流体チップの作製と流体観察

PDMS を用いてモールドからマイクロ流路を転写した。完成したものを図 5 に示す。この写真から、問題なくモールドから PDMS にマイクロ流路パターンが転写できていることが確認できた。この流路を用いて水を流し、流体観察をしている様子を図 6 に示す。マイクロ流路にチューブを繋ぎ、水を流すことで流路に問題なく液体が流れるかを確認した。今回作成したモールド

は一番微細なところで $50\mu\text{m}$ 程度のラインがあるが、問題なく水が流れることが確認できた。

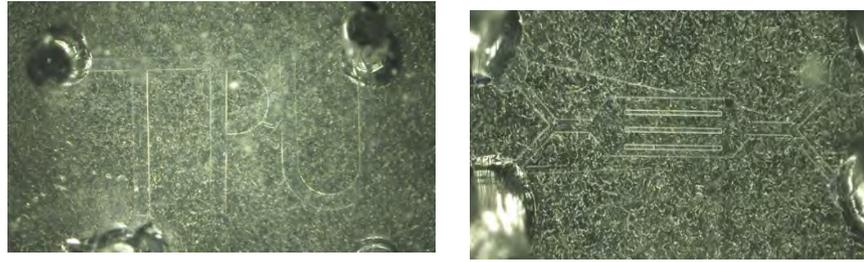


図 5 顕微鏡で観察したマイクロ流体チップ (左 : A、右 : B)



図 6 マイクロ流体チップの流体観察

CAD データで指定した幅と作製したモールドおよび PDMS 流路の幅の比較

今回作成したより微細なラインを持つ B のパターンで流路の幅を比較する。作成したモールドを図 7、PDMS のマイクロ流体チップを図 8 に示す。CAD でパターンを作成した際、①は $100\mu\text{m}$ 、②、③は $50\mu\text{m}$ で幅を指定した。その幅の比較を表 1 に示す。

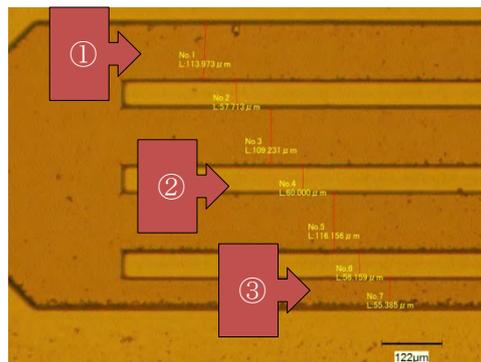


図 7 幅を計測したモールドの写真

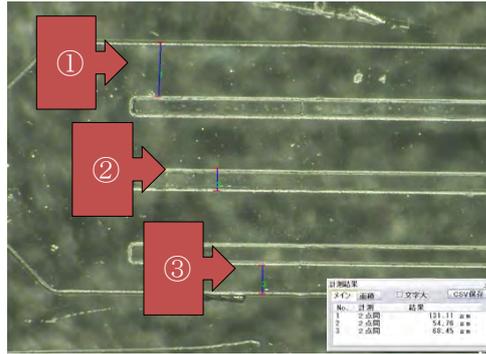


図 8 幅を計測したマイクロ流体チップの写真

表 1 CAD データで指定した幅とモールド、マイクロ流体チップの幅の比較

	CAD	モールド	マイクロ流体チップ
①	100 μm	113.973 μm	131.11 μm
②	50 μm	60.00 μm	54.76 μm
③	50 μm	55.385 μm	68.45 μm

表 1 からわかるように、10~30 μm 程度の誤差はあるが、モールドとマイクロ流体チップそれぞれの流路の幅は CAD データで指定した幅と同じ程度であると言える。

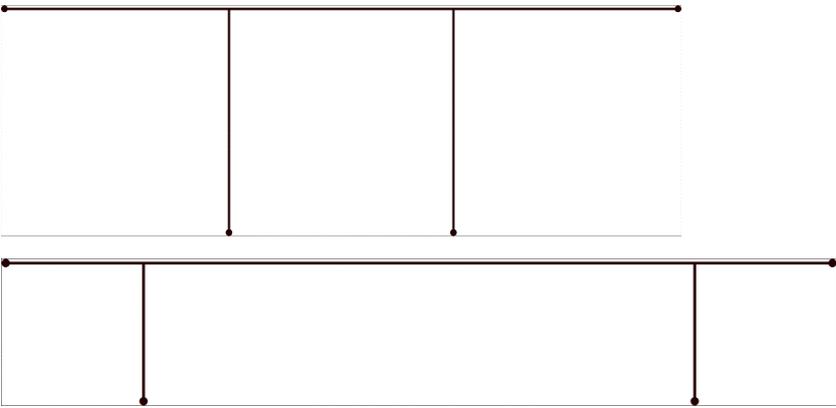
今後の予定

本研修を通して、現在自分が研究しているテーマに関わる微細加工の「フォトリソグラフィとナノインプリント」の技術を用いてマイクロ流路を作成することができた。今後は、今回のプログラムで得られた経験を足がかりにし、自分の研究をさらに発展させ、応用に活かせるように努めたいと思います。

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マテリアル先端リサーチインフラ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名古屋大学丸山 央峰 先生、加藤 剛志 先生、学生の皆様に厚く御礼申し上げます。末筆にはなりますが、共に研修に参加し、い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5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	お茶の水女子大学大学院 修士課程1年
研修テーマ	No.33 「フォトリソグラフィ技術を利用したマイクロ流体チップの試作」
研修先	名古屋大学
受入担当者	丸山央峰様 加藤剛志様
研修期間	8/1～8/4 (4日間)
研修内容	<p>一日目 マイクロ流体チップ作製技術についての講義、安全講習</p> <p>二日目 Layout Editor を用いたマイクロ流路のパターン作成 シリコンウエハのカット</p> <p>三日目 スピンコーターによるレジスト塗布 マスクレス露光装置を用いたマイクロ流路のモールド作製</p> <p>四日目 PDMS を用いたマイクロ流体チップの作製 流体観察実験を行い、作製した流路に液体を流すことに成功した</p>
研修の成果等	<p>本研修ではフォトリソグラフィ技術を用いてマイクロ流体チップを作成した。</p> <p><u><一日目></u> マイクロ流体チップ作製技術についての講義、安全講習 微細加工技術の基礎知識・二日目以降に行う作業の手順についての講義を受けた。</p> <p><u><二日目></u> CAD を用いたマイクロ流路のパターン作成 CAD を用いて図1のようなマイクロ流路のパターンを作成した。このとき流路幅 100 μm として作成している。</p>  <p>図1 作成したマイクロ流路のパターン</p>

シリコンウエハの準備

二日目の後半では、シリコンウエハのカットと洗浄を行った。厚み 500 μm のシリコンウエハを用いた。ダイヤモンドカッターを用いて約 4cm 四方にカットした。カットしたウエハをアセトンに漬けて超音波振動によって 15 分程度洗浄を行ったのち、アルコールですすいだ。スピンドライヤーを用いてアルコールを飛ばした。

<三日目>

スピンドライヤーによるレジスト塗布



図2 スピンドライヤーにシリコンウエハをセットしレジストを乗せた様子

図2のようにスピンドライヤーにセットしたシリコンウエハにレジストを垂らし、1600rpm で回転させる工程を 2 回行い、レジストの厚さが 100 μm になるようにした。フォトリソグラフィとして、シリコンとの密着性が高いネガ型（露光部分が現像液に溶けにくくなる）を選択し、具体的には SU-8 3025 を用いた。レジスト塗布後、密着性を向上させるため、プリバークを行った（65 $^{\circ}\text{C}$ 15分程度）。

マスクレス露光装置を用いたマイクロ流路のモールド作製



図 3 マスクレス露光装置（ネオアーク社 PALET DDB-701）

図 3 に示すマスクレス露光装置を用いて露光を行った。露光時間について、10 秒、5 秒の 2 パターンを試した。

露光後、ポストバーク（65°C1 分、95°C3-5 分）を行った。ポストバークを行うことで、SU-8 の鎖状高分子が架橋して硬質のエポキシ樹脂となる。その後 pm シンナー（現像液）に 10 分程度漬け、現像を行い、最後にアルコールですすいだ。

ウエハの様子を観察すると図 4(a)のようになっており、露光時間を 10 秒に設定したウエハは過露光になってしまっていることがわかる。本来流路の幅が 100 μm になるよう設計していたが、図 4(b)に示したように、露光時間を 10 秒にしたウエハは余分な部分まで感光してしまっており、その幅は 333 μm であることがわかる。対して、露光時間を 5 秒にしたウエハは流路の幅が 95 μm になっている。

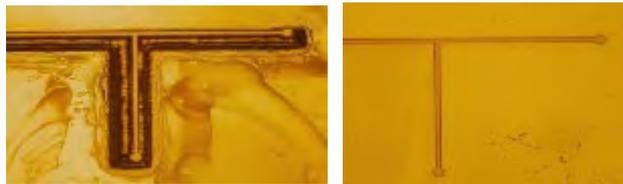


図 4(a) 作成したモールド

左：露光時間 10 秒 右：露光時間 5 秒

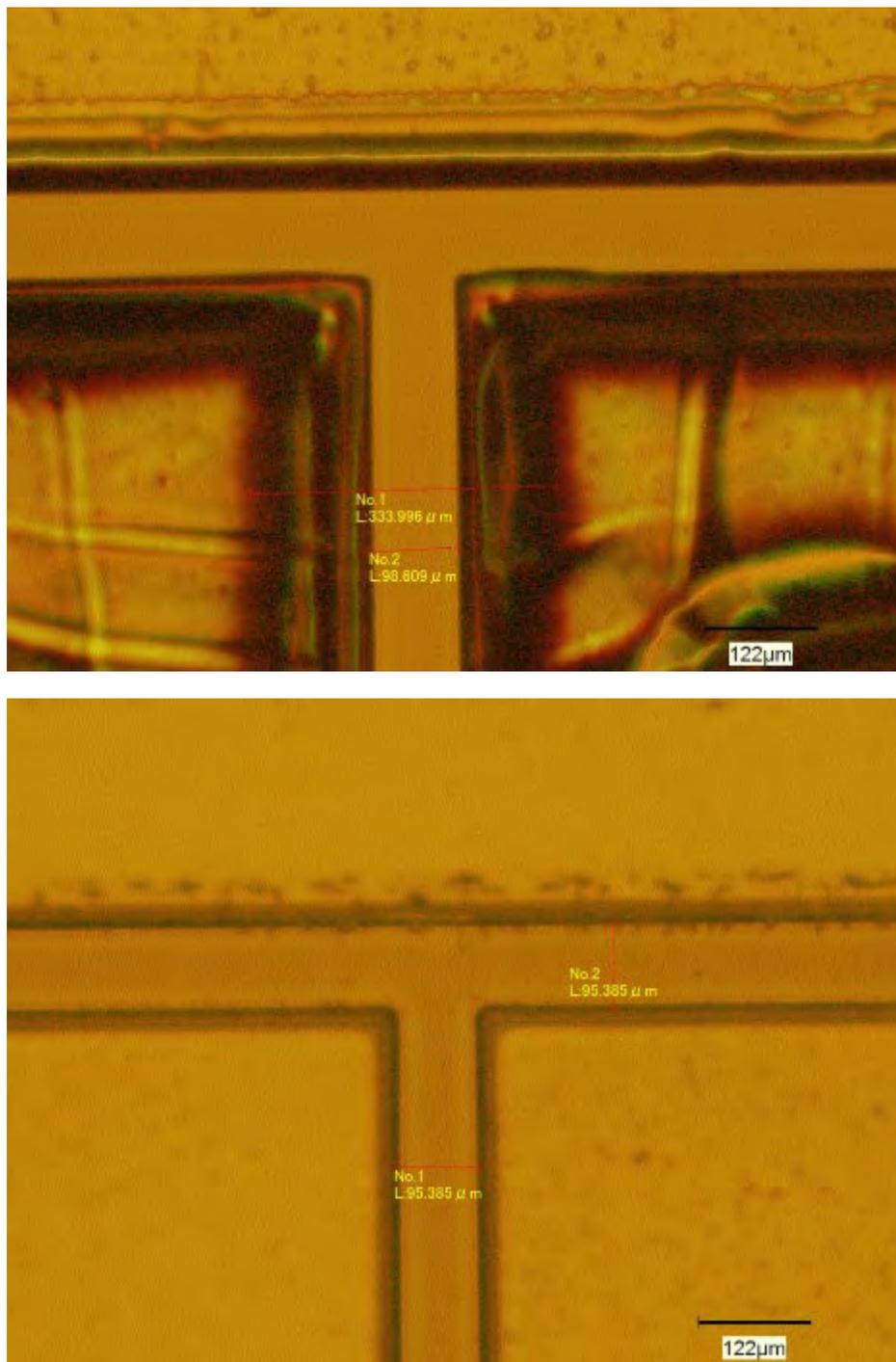


図 4(b) 作成したモールド

上：露光時間 10 秒　下：露光時間 5 秒

<四日目>

PDMS を用いたマイクロ流体チップの作製

PDMS の主剤と硬化剤を 10:1 の割合で混ぜ、30 分間減圧器に入れ脱泡した。ウエハをアルコールですすぎ、スピンドライヤーで水分を飛ばした。ウエハを容器に置き、PDMS を流し込んだ。このとき、ウエハ一枚あたり主剤は約 40g 使用した。60-70°C1 時間程度オープンで加熱したのち、ウエハを割らないように注意しながらウエハから PDMS をはがした (図 5)。



図 5 ウエハからはがした PDMS

PDMS とガラス基板をプラズマに当て、表面を洗浄・活性化し、貼りつけを行った。重しを乗せた状態で、ホットプレートで加熱 (100°C5-10 分) した。完成したマイクロ流体チップを図 6 に示した。



図 6 完成したマイクロ流体チップ

完成したマイクロ流体チップを顕微鏡で観察した様子を図7に示した。

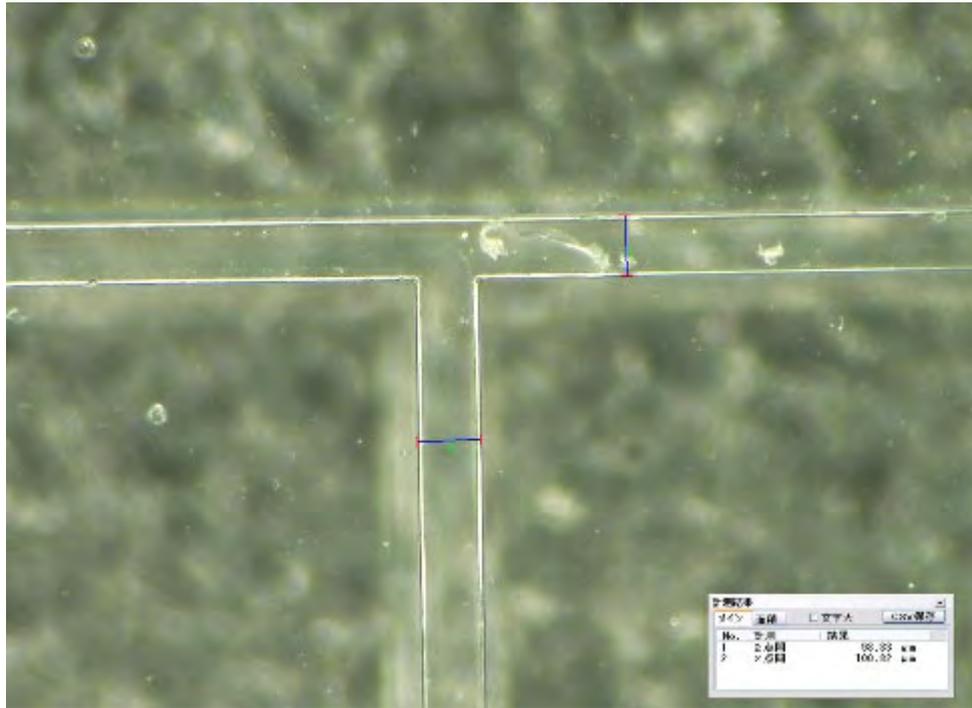


図7 完成したマイクロ流体チップを顕微鏡で観察した

このチップの作成工程における流路幅をまとめると表1のようになっており、おおよそ設計通りの幅で作成できたことがわかる(参照: 図4(b), 図7)。

表1 流路幅

CADで設定した値	モールド	完成した流路
100 μm	95.385 μm	98.83 μm

流体観察実験

完成したマイクロ流体チップに、チューブポンプを用いて液体を流しその様子を観察し(図8)、問題なく水が流れることが確認できた。チュービングにはアラムミニコネクターS型異径を用いた。過露光が起こったモールドを用いて作成した流路では、設計時より広がった形で余分な部分(テーパー部)にまで水が流れてしまっている様子が確認できた。



図8 流体観察実験の様子

<最後に>

現在私は、液体金属の流れによりスピンドルを介して起電力を取り出すことができる現象（スピンドル流体発電現象）に関する研究を行っております。研究を進める中で、自身でマイクロ流路を作成する必要性が出てきたものの、学内に微細加工の知見がなかったため、本研修へ参加させていただきました。本研修で得た微細加工技術の知見を、自身の研究におけるマイクロ流路作製に生かし、安全かつ効率的に作製を行い、研究を前進させていきたいと考えております。

<謝辞>

このような貴重な機会をくださった文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業ご関係者様、お忙しい中4日間丁寧にご指導くださった丸山先生、加藤先生、TAの方に深く感謝申し上げます。また、共に研修に参加し良い刺激をくださった学生の方にも感謝申し上げます。

令和5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	富山高等専門学校 本郷キャンパス エコデザイン工学専攻 2年
研修テーマ	Python を用いた透過電子顕微鏡像の原子スケール定量解析
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	令和5年8月28日～9月1日
研修内容	<p>北陸先端科学技術大学院大学で実施された5日間の研修では、主にTEM/STEM、Pythonの講義と実習が行われた。特に、私はデータ駆動型解析によるAuナノ粒子の構造情報の抽出方法を検討した。具体的には、実際に研修先で透過電子顕微鏡を用いて得られたAuナノ粒子のTEMやSTEM画像から、PythonでAuナノ粒子の「粒径」や「面積」などの構造情報の抽出を行った。</p> <p>・TEM/STEMの講義</p> <p>透過型電子顕微鏡(TEM : Transmission Electron Microscopy)と走査型透過電子顕微鏡(STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy)は、材料の原子配列を見ることができる装置であることを学んだ。また、TEM画像のコントラストの違いから原子が振動していることが考察でき、熱電材料の物性に影響することがわかった。その他にも、TEM/STEMの性能(分解能)は、光や電子の波長とレンズ収差によって決定することが理解できた。一般に、生物系の有機材料をTEM/STEMで観察する場合、加速電圧が100kVであるが、無機材料は、200kVほどである。そして、レンズ収差が少なくなると分解能が向上するため、球面収差を収差補正する必要がある。</p> <p>また、電子線とX線との違いを学ぶことができた。その違いは、クーロン相互作用の影響である。電子線は、電子雲や原子核との影響があるためクーロン相互作用で原子1個の観測が可能である。しかし、X線は、電子雲や原子核にゆらぎを与えるが、相互作用がないため原子1個の観測が難しい。</p> <p>・TEM/STEMの実習</p> <p>JEM-ARM200Fを用いてAuナノ粒子を観察した。使用ソフトは、GATAN Digital micrographを用いた。きれいなTEM画像を撮るコツとして、少しだけアンダ・フォーカスで調整することを学んだ。その他にも、ion CLEANERを用いて、試料ホルダーに付着している炭化水素を除去する(測定中にすすになり汚れの原因となるため)ことや照射系軸合わせ、集束レンズの非点補正、焦点あわせ(不足焦点・正焦点・過焦点の違い、非点補正はFFTを見ながら行う)、電子回折パターン(CCDカメラに影響を与えないようストッパーを利用する)を取得することも実習で学ぶことができた。</p>

STEM も TEM と同様に JEM-ARM200F を用いて、Au ナノ粒子を観察した。その際、ロンチグラムの調整や非点収差、コマ収差を実習で学んだ。その他にも、窒化ガリウムの原子配列も確認することもできた。図 1 は JEM-ARM200F、図 2 は研修で得られた Au ナノ粒子の TEM 画像、図 3 は研修で得られた Au ナノ粒子の STEM 画像、図 4 は STEM のロンチグラムを示す。



図 1. JEM-ARM200F

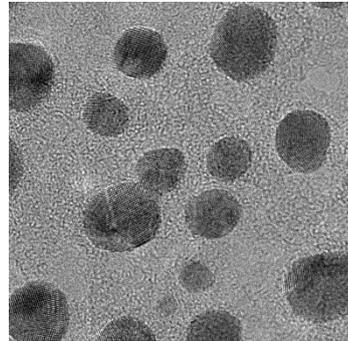


図 2. Au ナノ粒子の TEM 画像

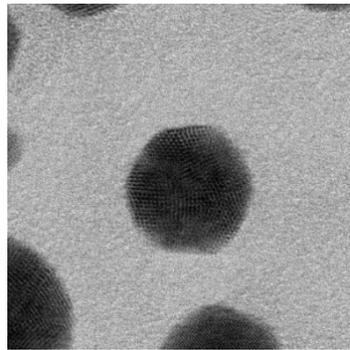


図 3. Au ナノ粒子の STEM 画像



図 4. ロンチグラム

・ Python の講義・実習

Python でプログラムを実行できるように Spyder を PC に導入した後、Python の基礎を学んだ。Python は、科学系で広く用いられるプログラム言語のひとつであり、画像の読み込み、解析、処理、結果をまとめたファイルの出力、プロットの描画と保存まで、一括でコード化ができる特徴がある。また、高度な解析も比較的ライブラリが揃っているため、効率化・統計処理・解析の高度化をするうえで Python を利用する。

本研修では、Python で Au ナノ粒子の「粒径」や「面積」などの構造情報の抽出を、実際に研修先で得られた Au ナノ粒子の TEM や STEM 画像で実行した。今回は、画像処理ライブラリである scikit-image を用いた。これは、フィルタリングや特徴検出などが可能で、NumPy などと相互運用することが可能である。

研修の成果等

本研修では、データ駆動型解析による Au ナノ粒子の構造情報の抽出方法を検討した。その結果、解析時間を短縮することができ、複数のサンプルから構造情報を自動で抽出することが可能となった。従来では、統計的に金属ナノ粒子の構造情報を解析するために、手動で画像の補正や閾値の設定を行っていた。しかし、Python を用いることで、画像解析に必要なスケール合わせやトリミング、閾値の設定が自動化された。さらに、解析データの出力やヒストグラムの作成も Python を用いることで自動化することができた。

Python での解析手順としては、はじめにフィッティングを行った。その結果、STEM 画像のバックグラウンドの明るさの傾きを補正することができた。図 5 に、フィッティング前と後の STEM 画像を示す。図 6 は、フィッティングの概要を示す。

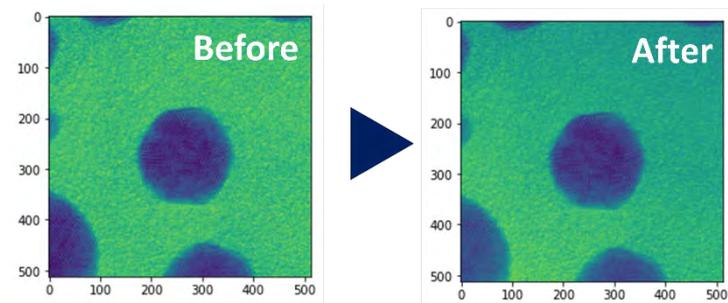


図 5. フィッティング前と後の STEM 画像

■ フィッティング 得られたデータに最も当てはまるような関数を求める方法

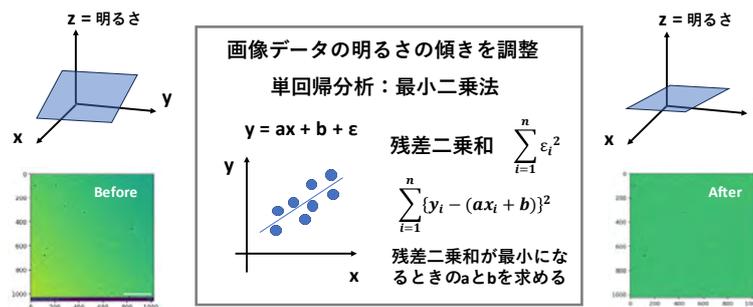


図 6. フィッティングの概要

また、画像のノイズを低減させるために、ガウシアンフィルタを用いることで、画像の情報をある程度保ちながら画像を平滑化することができた。図 7 にガウシアンフィルタを用いた後の STEM 画像を示す。図 8 は、ガウシアンフィルタの概要を示す。

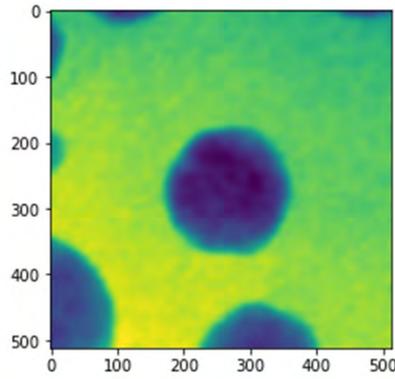


図 7. ガウシアンフィルタを用いた後の STEM 画像

■ 画像処理前のノイズ除去方法

[平均化フィルタ-画像をぼかす | MVIlog \(ミブログ\) \(mitani-visual.jp\)](#)
[平均化フィルタ-画像をぼかす | MVIlog \(ミブログ\) \(mitani-visual.jp\)](#)

① 平均化フィルタ

カーネル内の重みは一定

150	150	150	1/9	1/9	1/9
154	150	255	1/9	1/9	1/9
154	190	200	1/9	1/9	1/9

輝度値 重み

3x3の範囲の中心の輝度値は平均を求めると輝度値が150から171へ変化する

② ガウシアンフィルタ

ガウス分布に従ってカーネル内の重みを計算

σ : 標準偏差

$$f(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right)$$

ガウス分布関数

1/16	2/16	1/16
2/16	4/16	2/16
1/16	2/16	1/16

平均化フィルタと異なり、カーネル内の重みが異なるため、画素付近の情報をより残したまま画像をぼかすことが可能

図 8. ガウシアンフィルタの概要

次に、STEM 画像の Au ナノ粒子とバックグラウンドを区別するために、大津の二値化を行った。この方法では、画像の情報をもとに閾値を求めることができ、使用した閾値を輝度のヒストグラムで確認することができた。図 9 は大津の二値化後の STEM 画像、図 10 は輝度のヒストグラム、図 11 は大津の二値化の概要を示す。

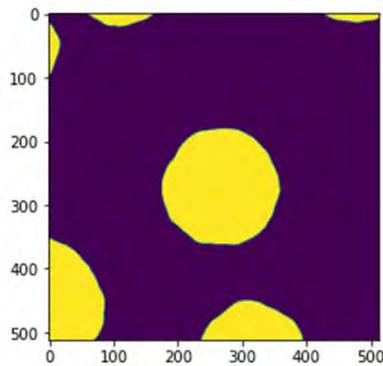


図 9. 大津の二値化後の STEM 画像

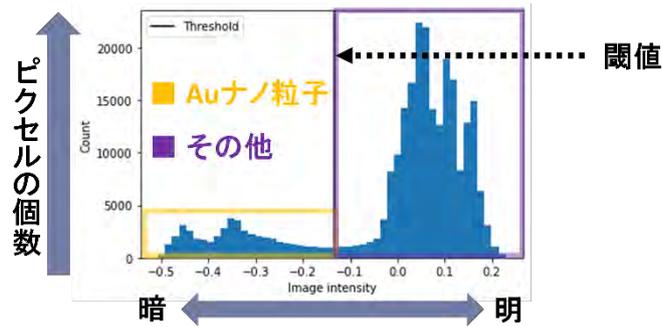


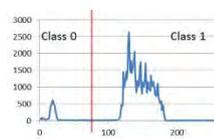
図 10. 輝度のヒストグラム

■ 大津の二値化

[2値化 \(二値化\) | sanko-shoko.net](http://2値化(二値化) | sanko-shoko.net)

画像の輝度値の分布から閾値を自動設定する方法

輝度のヒストグラムを分離した時の分離度 x が最大になる閾値を求める



$$X = \frac{\sigma_B^2}{\sigma_W^2} = \frac{\sigma_B^2}{\sigma_T^2 - \sigma_B^2}$$

σ_B^2 を最大化するように 閾値 (0 から 255) を計算

クラス内分散 σ_W^2 : クラス内の画素値の平均的な分散
 クラス間分散 σ_B^2 : 2つのクラス間の広がり

$$\sigma_W^2 = w_0 \sigma_0^2 + w_1 \sigma_1^2$$

$$\sigma_B^2 = w_0 (\mu_0 - \mu_T)^2 + w_1 (\mu_1 - \mu_T)^2 = w_0 w_1 (\mu_0 - \mu_1)^2$$

$$\sigma_T^2 = \sigma_W^2 + \sigma_B^2$$

$w_0 \cdot w_1$: 各クラスの画素数の割合 ($w_0 + w_1 = 1$)
 $\sigma_0 \cdot \sigma_1$: 各クラスの画素値の分散
 $\mu_0 \cdot \mu_1$: 各クラスの画素値の平均値
 μ_T : 画像全体の画素値の平均値 ($w_0 \mu_0 + w_1 \mu_1 = \mu_T$)

図 11. 大津の二値化の概要

その他にも、STEM 画像からはみ出た Au ナノ粒子を除去することや抽出した Au ナノ粒子を赤色の四角で囲み数字で示すこともできた。図 12 に抽出した Au ナノ粒子を表示した画像を示す。そして、Au ナノ粒子を楕円形に近似した際の長軸と短軸、面積を算出することができた。

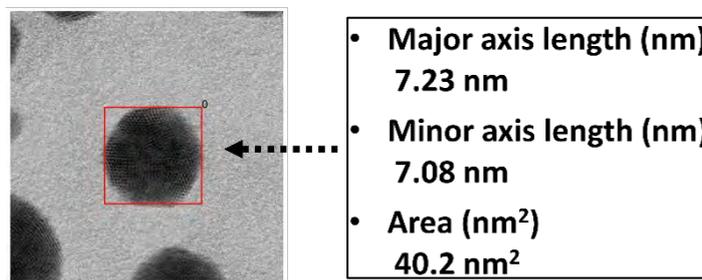


図 12. STEM 画像の Au ナノ粒子の解析結果

また、TEM 画像でも同様に Python を用いて画像解析した結果、ヒストグラムを作成することができた。図 13 に TEM 画像の Au ナノ粒子の長軸、短軸、面積のヒストグラムを示す。

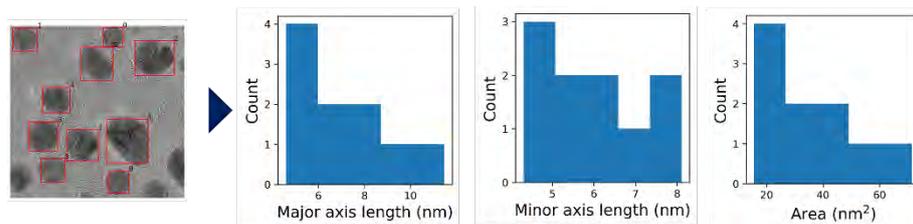


図 13. TEM 画像の Au ナノ粒子の長軸、短軸、面積のヒストグラム

そして、Au ナノ粒子以外に合金型 Ag-Au ナノ粒子の解析も同様に解析することができた。その結果を図 14 に示す。

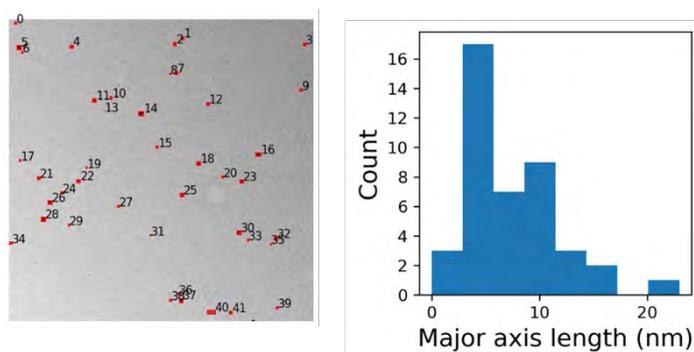
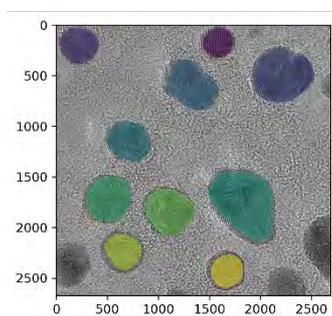


図 14. 合金型 Ag-Au ナノ粒子の構造情報の抽出結果

しかし、図 15 のように TEM 画像の Au ナノ粒子のコントラストの差によっていくつかの Au ナノ粒子の縁が認識されていない場合があった。そのため、Python での閾値の設定を検討し、より厳密に Au ナノ粒子の粒径や面積を解析していきたいと考えている。



いくつかのAuナノ粒子の
縁が認識されていない



閾値の設定方法を検討

図 15. 今後の検討事項

令和5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	熊本大学大学院 自然科学教育部 材料・応用化学専攻 修士課程2年
研修テーマ	Pythonを用いた透過電子顕微鏡像の原子スケール定量解析
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	令和5年8月28日～9月1日
研修内容	<p>透過型電子顕微鏡(TEM)を利用して、原子やナノスケールレベルで材料の構造を明らかにすることを目的とし、電子顕微鏡の原理から分析電子顕微鏡法の講義や実習を行い正しく操作する技術を習得し像の解釈の仕方を学んだ。それに加えて、データの画像処理をPythonによって行った。また後半は各自与えられたテーマに沿ってTEM観察と解析を行った。私自身は、「Au単結晶薄膜内の格子欠陥の観察」をテーマとして観察・解析を行った。</p> <p>[スケジュール]</p> <p>1・2日目 透過型電子顕微鏡(JEM-ARM200F)の講義と実習</p> <p>3・4・5日目 Au単結晶薄膜の観察とPythonによる解析</p>
研修の成果等	<p>テーマ</p> <p>「Au単結晶薄膜内の格子欠陥の観察」</p> <p>市販の金単結晶薄膜を用いて、単結晶中に存在する欠陥について透過型電子顕微鏡を用いて観察を行った。観察中にFigure.1に示すような縞状の欠陥が多く観察された。これは双晶変形によって生じた双晶面を反映している。格子像(Figure.1)からPythonを用いて画像のフーリエ変換を行った後のFFTパターンをFigure.2に示す。FFTパターンからは電子線回析図形に相当するパターンが得られる。これを解析することにより結晶内に双晶に起因する斑点が観察され、格子像に見られる縞状の欠陥が双晶であることが明らかになった。</p> <p>感想</p> <p>今回の研修を通して、透過型電子顕微鏡の原理を学習するだけでなく、実際に装置を使わせていただく時間を多く設けて下さり、今後自分自身の研究において透過型電子顕微鏡を使用する際に活かせる良い経験になった。</p>

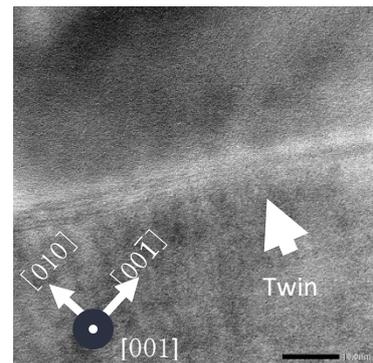


Figure.1 TEM像

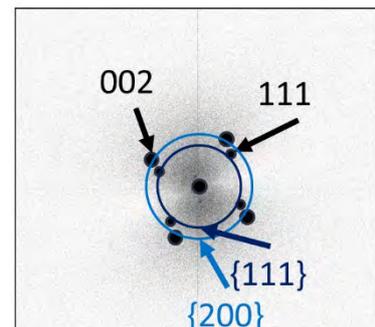
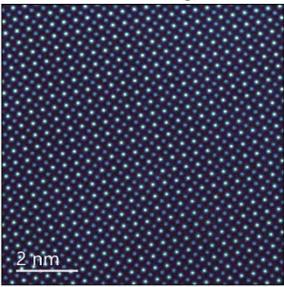
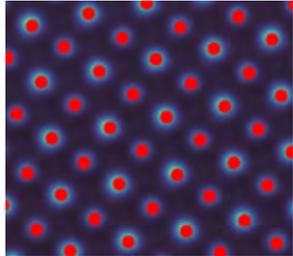


Figure.2 FFTパターン

令和5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	Pythonを用いた透過電子顕微鏡の原子スケール定量解析	
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, 東嶺考一	
研修期間	令和5年8月28日～9月1日	
研修内容	<p>1日目：TEM/STEMでわかること・観察例の紹介（座学），TEMの基本操作について（金ナノ粒子の観察）</p> <p>2日目：Pythonの基礎について，STEMの基本操作について（STOの観察）</p> <p>3日目～5日目：Pythonを用いたSTEM像データ解析の実習</p>	
研修の成果等	<p>始めに透過電子顕微鏡からどのような手順で原子スケールの画像が取得できるのかを座学と実習を合わせて学び，図1のようなチタン酸ストロンチウム(STO)のHAADF-STEM像を取得した。この像は細く絞った電子線を試料に走査させながら当て，透過電子のうち高角に散乱したものを検出している。原子に対応したコントラストを示し，多い原子は明るく観察されて軽い原子は見えにくいという特徴がある。</p> <p>その後，Pythonを用いてSTEM像データ解析を行った。まずノイズを低減するためにガウス平滑化による前処理を行い，ピクセル単位でピーク検出をし，原子のおおまかな位置を算出しました。図2の赤い点が原子のおおまかな位置を表しています。1原子ごとに周りのピクセルを他の原子のコントラストと被らないように抽出し，ガウスフィッティングをかけることで，ピーク位置をサブピクセルで検出することができ，より細かい分解能で原子位置を特定することが出来ました(図3)。ガウスフィッティングは以下の式で表されます。</p> $f(x, y) = h \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{2\sigma^2}\right) + bg$ <p>図4に示すように，フィッティング前のピークを示す青い円に対して，フィッティング後のピーク位置を示す黒い円がずれていることが分かります。</p>	 <p>STO STEM image</p> <p>2 nm</p> <p>図1 STO試料のSTEM画像</p>  <p>図2 ピーク検出をした画像</p>

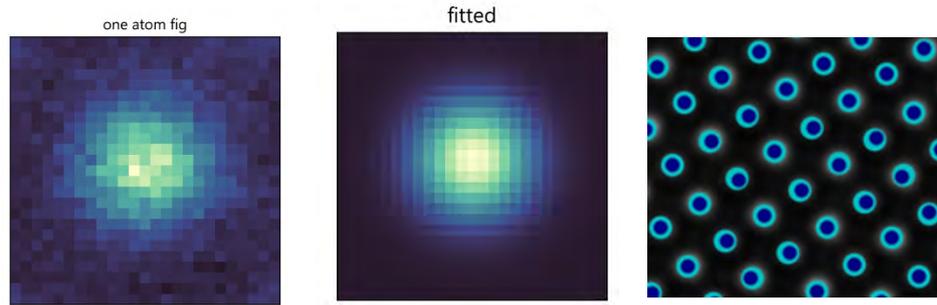


図3 ガウスフィッティングする前(左)と後(中央) 図4 原子座標の検出

次に、原子列に対応するピークの明るさを評価した。ガウスフィッティングの式の係数 h が明るさの強度を表しており、それらの強度をヒストグラムを用いて表してみると図5のようになり2つに分裂していた。図6は原子の位置ごとに明るさの強度をマッピングしたもので、拡大してみると強度の強い部分は重い元素である Sr、弱い元素は Ti に対応しており、それらは規則正しく並んでいることが分かる。

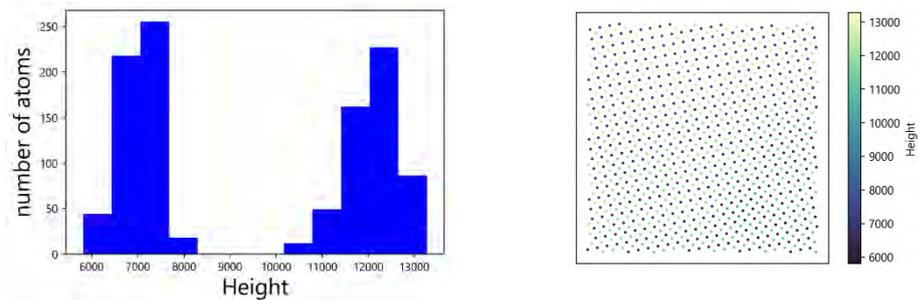


図5 明るさの強度 h のヒストグラム 図6 原子の位置に強度 h をマッピングした図

以上より、STEM 画像から Python を用いて原子の正確な位置を特定し、原子の組成を判別することを行った。今後の展望としては、半導体試料にも応用し原子の正確な座標から界面の歪み計測が行うことができるのではないかと考えている。

【謝辞】

本研修で懇切丁寧にご指導、および実習にご協力いただいた北陸先端科学技術大学院大学の 大島義文様、麻生浩平様、東嶺考一様、大島研究室の皆様へ感謝申し上げます。

令和5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 博士前期課程1年
研修テーマ	Pythonを用いた透過電子顕微鏡像の原子スケール定量解析
研修先	北陸先端科学技術大学院大学
受入担当者	大島 義文教授、麻生 浩平助教、東嶺 孝一様
研修期間	2023年8月28日 - 2023年9月1日
研修内容	<p>本研修では、透過型電子顕微鏡を用いて金属材料をナノスケールで観察する技術を学んだ。5日間の研修のテーマを「金ナノ粒子のTEM観察」と設定した。私の専門は有機化学であり、本研修までに電子顕微鏡を扱ったことがなかった。したがって、本研修においては透過型電子顕微鏡の原理を学んで操作の技術を身に着けることを目的とした。このように目的を設定したので、本研修においてPythonの画像処理は行っていない。以下、研修内容を報告する。</p> <p><u>1日目・8月28日</u></p> <p>講義を通して、透過型電子顕微鏡及び走査型透過電子顕微鏡の歴史や原理を学んだ。また、透過型電子顕微鏡で得たデータを、Pythonを用いて解析するために必要なアプリケーションのインストールや設定を行った。</p> <p><u>2日目・8月29日</u></p> <p>透過型電子顕微鏡を実際に操作しながら原理や仕組みについて学んだ。そして、実際に金ナノ粒子を透過型電子顕微鏡で観察するために試料作製を行った。作成した試料を透過型電子顕微鏡で観察し、非点収差の補正や焦点ずれの影響を学んだ。</p> <p><u>3日目・8月30日</u></p> <p>透過型電子顕微鏡で金のナノ粒子の電子回析を観察した。走査型透過型電子顕微鏡を用いて金の単結晶の双晶を観察した。双晶とは、複数の単結晶が規則的に接合したものである。金の双晶は2つの正四面体のうち一面が互いにずれて正六角形となるような配置で接合している。また、ガリウムナイトライドを用いて暗視野と明視野のコントラストの違いを観察した。</p> <p><u>4日目・8月31日</u></p> <p>透過型電子顕微鏡を用いて、29日に行った焦点合わせの実習を再度行った。29日に行った際は手際が悪く撮影した像はドリフトが目立つものだった。したがって、この日は手際よく多くの写真を撮ることを意識し、撮影後焦点ずれがよくわかるものを選んで成果発表会及び参加報告書に使用することとした。</p>

5日目・9月1日

研修中に得たデータを基に成果発表会のポスターと参加報告書の作成を行った。

研修の成果等

本研修では、前述のとおりテーマを「金ナノ粒子のTEM観察」と設定した。実習を通して、TEM観察において以下の4つの操作が重要であると学んだ。1. 光軸のセンタリング 2. 電圧軸のセンタリング 3. 焦点調整 4. 非点収差補正である。今回は、焦点ずれと非点収差の影響に着目し、観察を行った。

1. 焦点ずれ

TEMにおいて、焦点の調整は対物レンズの電流値を調節することで行う。対物レンズの物面が試料面と一致した状態を正焦点あるいはジャストフォーカス、インフォーカスという。[1] 物面位置と焦点距離がともに正焦点の場合よりも長い場合は不足焦点あるいはアンダーフォーカスという。そして、物面位置と焦点距離がともに正焦点の場合よりも短い場合を過焦点という。

本研修では、焦点ずれの影響を観察するため金ナノ粒子を用いて焦点を調整し過焦点から不足焦点にかけて試料を撮影した。金ナノ粒子の試料作成方法を説明する。BBI Solutions製のGold Colloid Particle size 2 nmと10 nmを5 μLずつバイアルにとり、エタノールで5倍希釈した。この溶液をカーボン薄膜を張ったCuグリッド上に3 μL滴下し、エタノールを揮発させて蒸着させた。これを透過型電子顕微鏡で観察した。使用した機器はJEOL製JEM-2100 Plusである。

この結果を図1に示した。

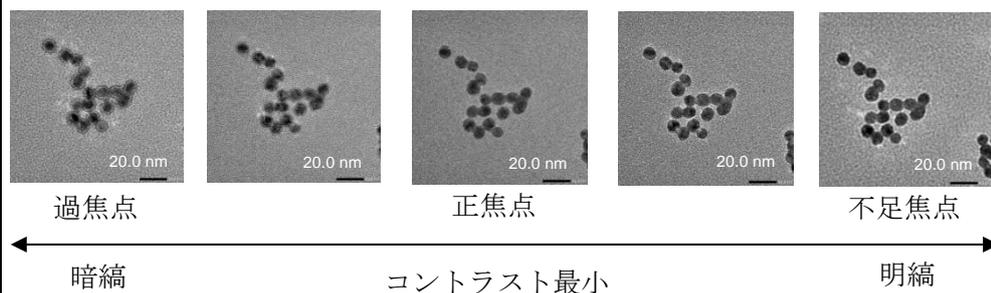


図1 金ナノ粒子 焦点ずれ 倍率 200k倍

過焦点の場合は、ナノ粒子の周りに暗い縞が現れる。一方、不足焦点の場合はナノ粒子の周りに明るい縞が現れる。正焦点の場合は縞が現れないので、コントラストが最小となる。したがって、観察をする際は焦点をやや不足焦点寄りに合わせる人が多いと学んだ。

また、図1から過焦点から不足焦点にかけて試料の位置が少し変わっているように見える。これは試料ドリフトと呼ばれ、温度変化や帯電などにより試料がゆっくりと移動することである。

2. 非点収差

非点収差とは、「レンズの磁場や電場が軸対象でない場合に生じる収差」[2]である。図2に非点収差の図を示した。

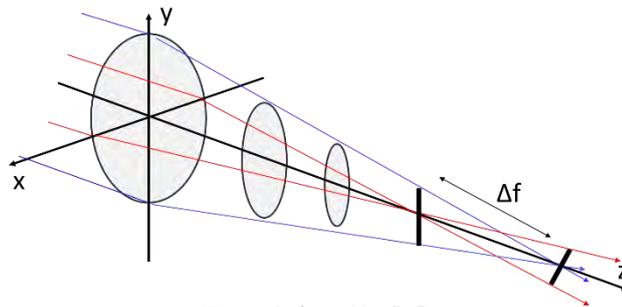


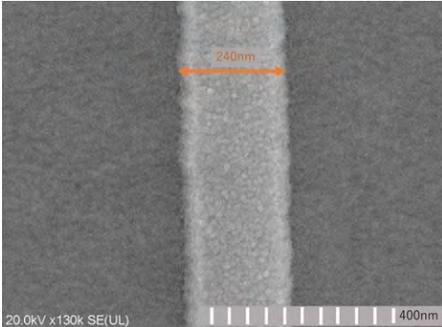
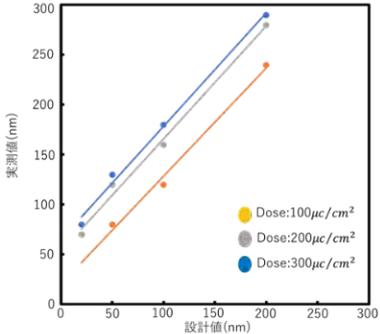
図2 非点収差 [2]

Z 軸負方向から正方向に向かい電子線がレンズに入射している。図のように x 軸方向と y 軸方向の焦点位置が異なる場合、電子線は直線状に収束する。この結果、像は流れているように見える。今回の研修では、電圧軸のセンタリングなどが適切にできていない場合に流れているように見える像が観察された。

参考文献

- [1] 日本顕微鏡学会 (2011) 「新電顕入門ガイドブック」国際文献社, pp.134-136.
- [2] 日本顕微鏡学会 (2011) 「新電顕入門ガイドブック」国際文献社, p.184.

令和5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

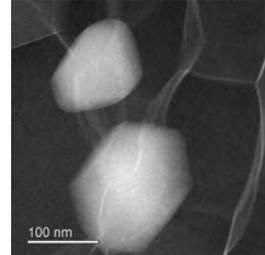
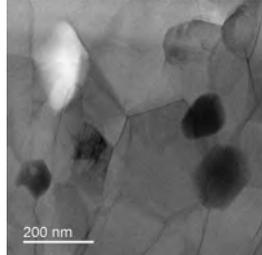
所属・学年	東洋大学 電気電子情報工学科 学部4年
研修テーマ	半導体基板上への金属ナノパターンの形成とその評価
研修先	北陸先端科学技術大学院大学
受入担当者	赤堀 誠志
研修期間	8月23日から8月25日
研修内容	半導体製造技術の基礎を習得するために、クリーンルーム施設・電子線リソグラフィ(EBL)装置・真空蒸着装置等を使用して、半導体基板上へ金属ナノパターンを形成する実習を行う。さらにナノ材料評価技術の基礎を習得するために、エネルギー分散型エックス線分光(EDX)装置および電子線後方散乱回折(EBSD)装置付き走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を使用して、形成した金属ナノパターンを評価する実習を行う。
研修の成果等	<p>今回の研修で作成したナノパターンを SEM を用いて観察した結果、EB リソグラフィにおいて、ドーズ量を変更することによって電子線の照射時間が変わるため、露光不足もしくは露光過多となり、描画されるナノパターンにかなり大きな違いが生じてしまうことを確認できた。また、電子線の散乱の影響を受けて、ドーズ量が適切と考えられる値で描画を行っても、CAD 上での設計値より、描画されるナノパターンは少し拡張してしまうことを観察できた。これらの結果から、厳密なナノパターンの形成では、適切なドーズ量の設定や、実際に描画されるパターンサイズを予測し設計を行うなど、装置の特性や物理を理解してオペレーションすることの重要性を再認識することができた。</p> <p>研修後は成果報告会に参加し、制限時間が設けられた発表を初めて経験できた。また、電子顕微鏡関連の研修を受けられた方と意見交換を行い、他分野での電子顕微鏡の活用に関する知見を得られた。</p>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>図1 設計値が横幅200nmでの実測値</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2 各ドーズ量での設計値と実測値</p> </div> </div>

令和5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

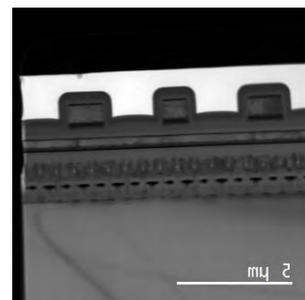
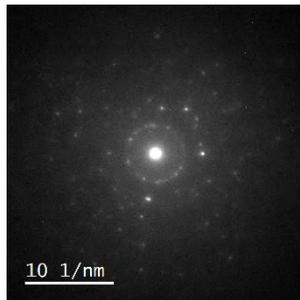
所属・学年	長岡技術科学大学 エネルギー・環境工学専攻 博士課程3年
研修テーマ	透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造解析法
研修先	九州大学 超顕微解析センター
受入担当者	村上 恭和 先生
研修期間	令和5年8月21日(月)～8月25日(金)
研修内容	<ul style="list-style-type: none"> ・机上講義：電子顕微鏡の原理、装置構成、扱いの注意点、物質の結晶構造と観察方法の関連性、回折図、撮像図の観察方法、解析方法など ・机上演習：結晶面とミラー指数の相互導出、六方晶の結晶粒ベクトル図、結晶面図から3指数、4指数の導出 ・九州大学 超顕微解析センターの設備視察：Hc-TEM、超高電圧TEM、収差フィルタCs-TEM、FIBの各装置を視察。 ・実習 (FIB)：FIB装置による切削等のサンプル作成 ・実習 (TEM 基本操作)：TEM装置を実際に操作し晶体軸調整等基本操作を理解。特に操作上の注意点を習得。 ・実習 (Cs-TEM、STEM)：TEM、Cs-TEMを操作し、アルミ缶のサンプルを観察。回折図、明視野像、暗視野像、EDS分析など習得。 ・実習 (HV-TEM)：超高電圧電子顕微鏡を操作し、その特徴を活用した厚いサンプル観察として市販のDRAMメモリ半導体素子の観察を実施。晶体軸調整に加え制限視野回折による特徴のある回折図の観察なども実施。
研修の成果等	<p>机上研修にてTEMの原理、操作の基本事項に加えて回折の特性による明視野、暗視野像の見方、収差補正、特性X線エネルギー分析などの応用技術について学んだ。学部時代に学んだことの復習となり基本事項を思い出す良い機会となった。</p> <p>実際の装置を用いた実習ではTEMの操作が一人で出来るようになることを前提とした基本操作を学んだ後、実用材サンプル(アルミ缶の切出し片)の結晶構造の観察をCs-TEM(JEM-ARM200F)装置を用いて、DRAMの半導体素子(比較的厚いサンプル)の結晶構造観察を超高電圧HV-TEM(JEM-1300NEF)を用いてこれらの晶体軸調整、電子回折図、明視野、暗視野像の確認から結晶構造の分析を教官の指導により行った。</p>

研修の成果等
(つづき)

事前に TEM の基本操作を学んだとは言っても電子回折図などを単独で実施できるスキルにはまだ達していないと感じた。ただし、教官の指導の元であれば操作の意味を理解しながら電子回折図、カメラ像の取得は実施できるレベルにはなったと思った。



Cs-TEM による実用材のアルミ缶の観察結果
(明視野・暗視野象)



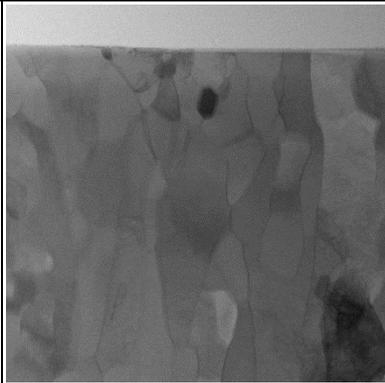
HV-TEM による実用材の DRAM 半導体素子の観察結果
(電子回折図・暗視野象)

この後、さらに応用解析技術として、特性 X 線の EDS 分析による元素特定により Mn の同定性を高める試みや、HV-TEM では菊池バンド観察による厚いサンプルの詳細な結晶構造の把握にチャレンジしたが、EDS 分析では EDS 検出器のメンテナンスが未完了でありエネルギーレベルのキャリブレーションの未実施により、菊池バンド観察ではサンプルの方位と電子ビームの調整の困難さにより明確な結論はいずれも得られなかった。ただし、これらのチャレンジの中での操作や指導教官との議論によりこれらの応用技術への理解が深まり、今後同様の解析の際には準備を行った上でより高度な解析ができる技術が習得できたと考える。

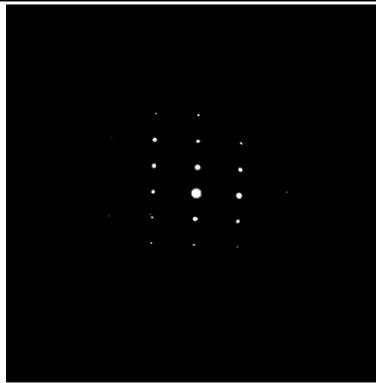
以上

令和5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	東京工業大学 博士課程2年生
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	令和5年8月21日～8月25日
研修内容	<p>1日目：研究センター内の装置見学、電顕原理についての講義・演習</p> <p>2日目：電子回折基礎についての講義、TEMの基本操作実習（観察試料：酸化モリブデン）</p> <p>3日目：Cs-STEMの基本操作実習（観察試料：アルミ缶、純アルミ）</p> <p>4日目：電子回折についての演習、FIBの基本操作実習（観察試料：他研修生持ち込み試料）</p> <p>5日目：HV-TEMの基本操作実習（観察試料：半導体メモリ64Mbit-DRAM）</p>
研修の成果等	<p>【見学】</p> <p>超顕微解析研究センター内の電子顕微鏡および試料分析前処理のための装置の見学を行い、各装置の特徴を学んだ。</p> <p>【講義・演習】</p> <p>講義では装置構成、撮像原理、結晶構造と結晶面、像の見え方、電子回折の基本的な原理、散乱現象、回折図形について学んだ。電子顕微鏡に用いられている電界レンズの光線図やミラー指数での方位・面の表し方を図示することで、理解を深めることが出来た。</p> <p>【TEM】</p> <p>利用装置：JEM-2100HC</p> <p>Cuメッシュ上の酸化モリブデン粉末の観察を行い、軸調整の方法を実際に体験した。また、TEMホルダーへの試料の配置および装置への試料導入、試料観察時の操作手順、撮像時のカメラの取扱い時の注意すべき点など一般的なTEMの操作の流れを学んだ。</p> <p>【Cs-STEM】</p> <p>利用装置：JEM-ARM200F</p> <p>FIBを用いて切り出された飲料用アルミ缶および純アルミニウムの切片について、明視野像・暗視野像の観察およびEDS分析を行った。また、多結晶体組織から制限視野で一部の結晶を選択しエワルド球・回折パターンの観察を行った。加えて、結晶の晶帯軸へ電子線が入射するように試料の傾斜の調整の方法について実際に体験して理解を深めることが出来た。</p>



アルミ缶試料の像



回折パターン

【FIB】

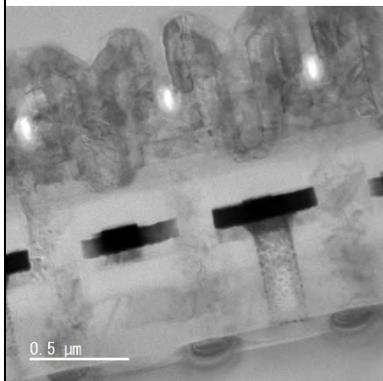
利用装置：Thermo Fisher Scientific 製 Helios 5 UX

他研修生の持ち込み試料を用いて、TEM 観察用の切片作成を行った。加えて、自動加工ソフトを用いた切片作成も行い、マニュアルおよびオートでの作業手順と時間の違いについて知ることが出来た。

【HV-TEM】

利用装置：日本電子製 JEM-1300NEF

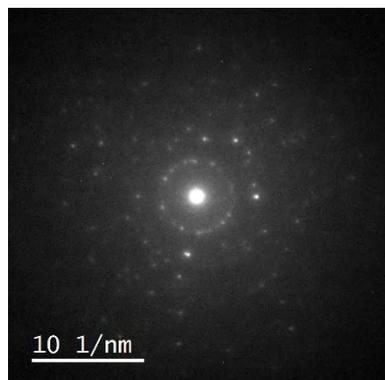
FIB を用いて切り出された半導体メモリ（64Mbit DRAM）の厚い切片について観察を行い、一般的な TEM を用いるよりも Stacked-capacitor cell 構造がはっきりと捉えられる高分解能の像を得ることが出来た。超高圧電子顕微鏡の高圧タンク部や耐震制御機構を見学した。



1250kV 加速電圧での像

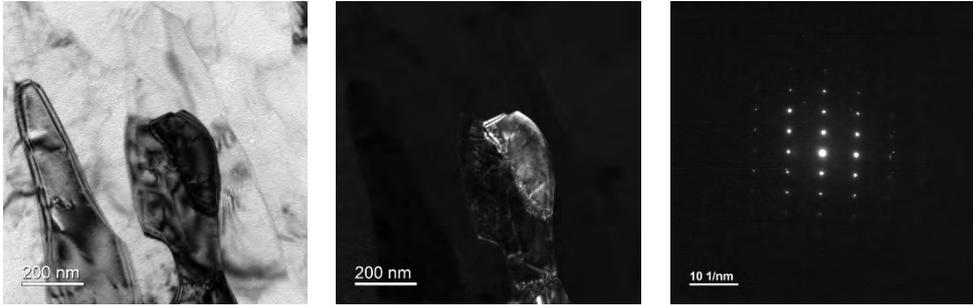


200kV 加速電圧での像

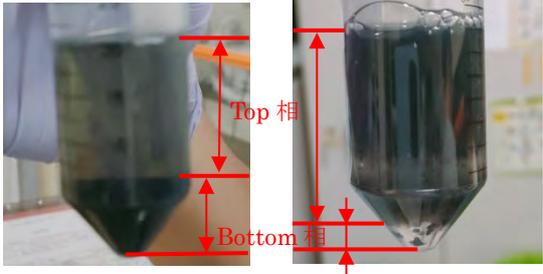


電子回折によるデバイリング

令和5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	東京農業大学 応用生物科学研究科醸造学専攻 博士後期課程2年
研修テーマ	透過電子顕微鏡による微細構造解析法
研修先	九州大学 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	2023年8月21~25日
研修内容	<ul style="list-style-type: none"> ● 電子顕微鏡の施設見学 ● 電子顕微鏡の基礎や原理についての講義 ● 光線図を用いたレンズや絞り、電子解析の理解 ● 電子回折と解析法、TEM像についての講義と実習 ● HC-TEM, Cs-TEM, FIB, HV-TEMの実習
研修の成果等	<p>研修は5日間行われ、電子顕微鏡の実習のみではなく、電子顕微鏡の原理や基本操作を講義形式で学んだ。講義によって金属や結晶などに疎い異分野の私でも理解を深めることができた。</p> <p>実習ではHC、Cs、HVの3種のTEMとFIBの4つの装置を扱った。</p> <p>Cs-TEM(日本電子社製：JEM-ARM200F)観察では、一般的な飲料用のアルミ缶のボディからFIBを用いて切り出した試料を観察した。TEM観察から多結晶組織であることを確認し、結晶粒を選び、試料傾斜して、制限視野電子回折パターンを取得した。観察領域を変えて、同様に電子回折パターンを得て、明視野/暗視野観察での像の見え方を確認した(図1)。</p>
	
	<p>図1. 飲料用アルミ缶試料(左から明視野像、暗視野像、電子回折)</p>

令和5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	長野工業高等専門学校 電気電子工学科 5年																
研修テーマ	ナノカーボンの可溶化と分光分析およびナノ構造解析の実習																
研修先	九州大学																
受入担当者	藤ヶ谷 剛彦 先生																
研修期間	令和5年8月28日～8月30日																
研修内容	<p>1日目：ナノカーボンの構造と分光化学的性質について講義 超音波分散と水性二層抽出について 単層カーボンナノチューブとデオキシコール酸ナトリウムの分散液づくり</p> <p>2日目：ナノカーボンの可溶化実験とスペクトル測定 ATPE用複合溶液の作製 吸収スペクトルの測定</p> <p>3日目：顕微鏡によるナノ構造解析 ラマンスペクトルの測定 TEM観察</p>																
研修の成果等	<p>研修目的：径の異なる2種類の単層カーボンナノチューブ(single wall carbon nano tube:SWCNT)を水性二層抽出(Aqueous Two Phase System :ATPE)によって、金属と半導体のものに分離させ、その分離を吸収、発光、ラマンの測定によって確認する。</p> <p>実験内容：まず、20mgの径の異なる2種類のSWCNT(TuballとCoMoCAT)2層の分離(参考:B.S.Flavel et al.,ACS Nano 2019y,13,2567.)を行った。各SWCNTを1wt%のデオキシコール酸ナトリウム(Sodium Deoxycholate:DOC)溶液と混ぜ、バス型超音波照射装置で30min、プローブ型超音波照射装置で60min分散させ、SWCNTとDOCの分散液を作った。その後、遠心分離(46000g,60min)によって分散されている上澄み9割を回収した。分散液を含む表1の溶液たちを混ぜ、攪拌したのち遠心分離(5000rpm,2min)を行った。これによって、2つの溶液で色の違う2層ができた(図1)。その2層から、図のようにTop相とBottom相として抽出した。</p> <p>表1 ATPE 溶液の複合割合</p> <table border="1"> <tr> <td>水溶液</td> <td>20 wt% デキストラン</td> <td>40 wt% PEG</td> <td>10 wt% SDS</td> </tr> <tr> <td>体積 (mL)</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>水溶液</td> <td>SWCNT 分散液</td> <td>水</td> <td>0.5 M HCl</td> </tr> <tr> <td>体積 (mL)</td> <td>1</td> <td>10</td> <td>0.02</td> </tr> </table>  <p>図1 2層に分かれたCNT複合溶液(左)CoMoCAT(右)Tuball</p> <p>測定結果：2日目から3日目にかけて吸収スペクトル、発光スペクトル、ラマンスペクトルのそれぞれを測定した。Tuballの下層には今回のCNTの特性が</p>	水溶液	20 wt% デキストラン	40 wt% PEG	10 wt% SDS	体積 (mL)	4	4	1	水溶液	SWCNT 分散液	水	0.5 M HCl	体積 (mL)	1	10	0.02
水溶液	20 wt% デキストラン	40 wt% PEG	10 wt% SDS														
体積 (mL)	4	4	1														
水溶液	SWCNT 分散液	水	0.5 M HCl														
体積 (mL)	1	10	0.02														

見られなかった(図 2)。これは、Tuball が CoMoCAT に比べ、径が大きいことにより孤立分散しなかったことなどが原因として考えられる。CoMoCAT では、各測定で Top 相と Bottom 相の結果に違いがあった(図 3)。近赤外吸収測定では、1000nm 付近で現れる(6,5)の CNT の吸収の全体的な割合が Top 相では少なくなっていた。PL 測定では、Bottom 相では励起波長 550nm 付近発光波長 1000nm 付近の(6,5)のカイラリティの CNT の発光が見られるのに対し、Top 相では(7,5)、(8,3)といった径の大きい CNT の発光が見られた。ラマンでは 2 相で RBM の範囲に違いがあり、Top 相で $275\sim 293\text{cm}^{-1}$ 程、Bottom 相で $275\sim 310\text{cm}^{-1}$ 程であり、 $\nu[\text{cm}^{-1}]=248/d[\text{nm}]$ よりここからも Top 相のほうに径の大きな CNT が存在していることがわかる。これらの情報より、CoMoCAT は上層と下層でカイラリティによる分離ができていることが確認できた。

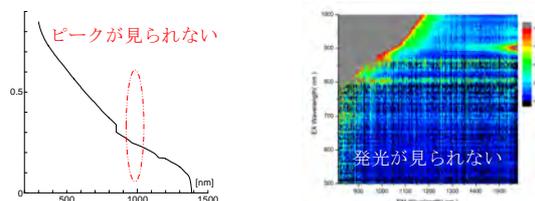


図 2 Tuball の Bottom 相、吸収スペクトル(左)と PL マップ(右)

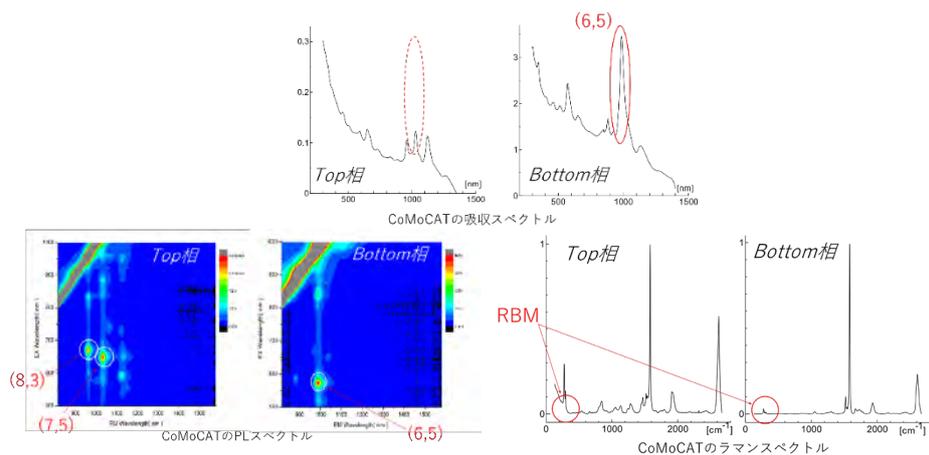
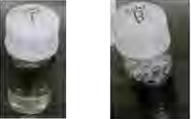


図 3 CoMoCAT の各解析結果

感想： 今回の研修では、CNT の吸収、発光、ラマンスペクトルに現れる特性を学んだ。カイラリティによって吸収する波長が違い、今回の(6,5)では 1000nm 付近で光を吸収すること、PL 測定ではその励起波長による発光波長をマッピングすることで実験事実からそのカイラリティがわかること、ラマン分光測定ではカーボンの六員環構造の有無、その結晶性、CNT の直径など確認できる、といったこれからの自分の研究で役立つ知識を得られた。また、九州大学研究室に足を踏み入れ実際に研究を行うところを見て、その研究室の方たちの研究に対する熱を肌で感じ、自分の研究に対するモチベーションの向上になった。これからも、CNT と電気化学の知識を広げていきたい。

令和5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 修士1年
研修テーマ	ナノカーボンの可溶化と分光分析およびナノ構造解析の実習
研修先	九州大学
受入担当者	藤ヶ谷 剛彦 先生
研修期間	令和5年8月28日～8月30日
研修内容	<p>1日目：ナノカーボンの構造と分光化学的性質について講義 超音波分散と水性二層抽出について 単層カーボンナノチューブとデオキシコール酸ナトリウムの分散液づくり</p> <p>2日目：ナノカーボンの可溶化実験とスペクトル測定 ATPE用複合溶液の作製 吸収スペクトルの測定</p> <p>3日目：顕微鏡によるナノ構造解析 ラマンスペクトルの測定 TEM観察</p>
研修の成果等	<p>研修目的：ATPE法 (Aqueous Two-Phase Extraction)を用いたSWCNTの分離実験を通してSWCNTの分散方法や分散したCNTを直径で分ける方法や原理、PL法、ラマン分光分析によるSWCNTの光学特性の評価方法について学ぶ。SWCNTの分散は界面活性剤であるSDSとDOCを用い、分離はデキストラン(親水性)とPEG(疎水性)を混合し、SWCNTの直径により行う。実験の流れをFig.1に示す。</p> <p>①SWCNTの分散 ②ATPE</p> <p>20mLスクリーン管 50mL遠心チューブ</p> <p>バス型超音波照射 ボルテックスで攪拌 30min 1min</p> <p>プローブ型超音波照射 遠心分離 60min 5000rpm, 2min</p> <p>Top相とBottom相に分けて回収</p> <p>遠心分離  45560G, 60min (上澄み9割回収)</p> <p>光学特性評価(PL法, ラマン分光分析)</p> <p>Fig.1 Aqueous two-phase extraction (ATPE)によるSWCNTのカイラリティ分離実験</p>

実験内容:まず、20mg の径の異なる 2 種類の SWCNT(Tuball と CoMoCAT) 2 層の分離(参考:B.S.Flavel et al.,ACS Nano 2019y,13,2567.)を行った。各 SWCNT を 1wt % のデオキシコール酸ナトリウム (Sodium Deoxycholate:DOC)溶液と混ぜ、バス型超音波照射装置で 30min、プローブ型超音波照射装置で 60min 分散させ、SWCNT と DOC の分散液を作った。その後、遠心分離(45560g,60min)によって分散されている上澄み 9 割を回収した。分散液を含む表 1 の溶液たちを混ぜ、攪拌したのち遠心分離(5000rpm,2min)を行った。これによって、2つの溶液で色の違う 2 層ができた。その 2 層から、Top 相と Bottom 相として抽出した。

測定結果: SWCNT (CoMoCAT)を界面活性剤を用いて分散し、Top 相と Bottom 相に分離し、PL 法やラマン分光分析によってそれぞれの光学特性を評価した。Fig2 に(a)Top 層(b)Bottom 層のラマンスペクトルを示す。結果よりどちらも Gband と円筒由来の RBM が確認できた。Fig3 に PL 法による(c)分離前(d) Top 層(e)Bottom 層の光学特性の評価による結果の比較を示す。結果より、Top 相には直径の大きい SWCNT が存在し、Bottom 相には直径の小さい SWCNT が存在することが分かった。

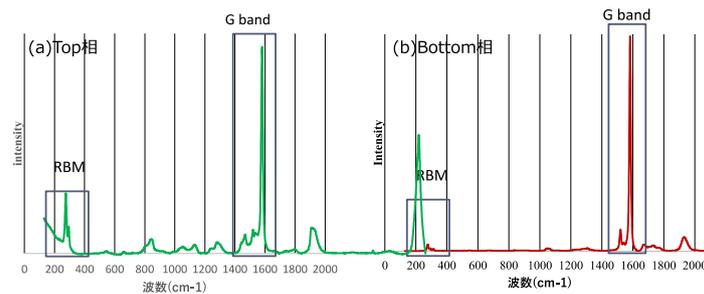


Fig2.(a)Top層(b)Bottom層のラマンスペクトル

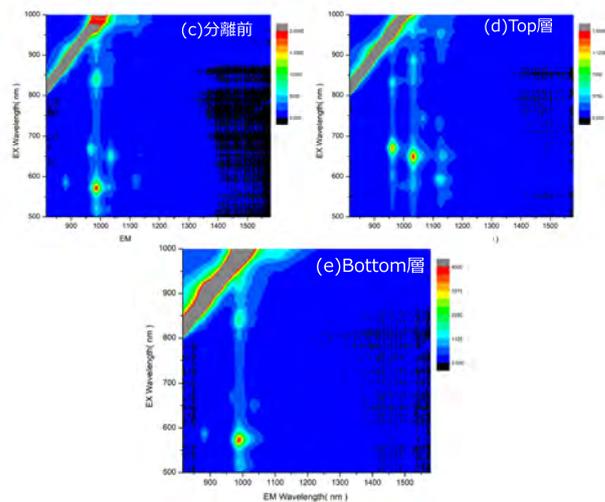
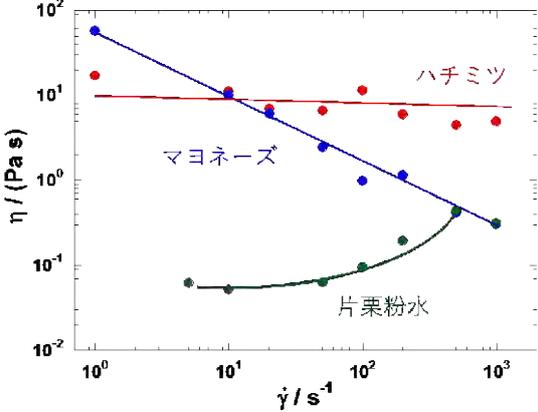


Fig3. PL法による(a)Top層(b)分離前(c)Bottom層に存在する半導体CNTの光学特性の評価による比較

感想: 今回の研修では、CNT の吸収、発光、ラマンスペクトルに現れる特性を学んだ。カイラリティによって吸収する波長が違い、PL 測定ではその励起波長による発光波長をマッピングすることで結果から CNT のカイラリティを特定できること、ラマン分光測定ではカーボンの六員環構造の有無、その結晶性、CNT の直径など確認できることなど自分の研究で役立つ知識を得られた。今回の研修では装置の原理や CNT の物性など様々なことを学びました。参加したことで自分自身の研究へのモチベーションも上がりました。今後は使用したことのない装置を積極的に使い、自分自身の研究への知見を深めていきたいと思います。

令和5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	東京大学大学院工学系研究科博士後期課程1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	Sathish K. Sukumaran 先生
研修期間	令和5年9月12日～14日
研修内容	<ul style="list-style-type: none"> レオロジーの基礎概念(複素弾性率、伸長粘度など)の修得 ニュートン流体・非ニュートン流体の定常粘度測定 合成高分子材料の応力緩和・動的粘弾性測定 高分子フィルムの成形性とレオロジーの関係の考察
研修の成果等	<p><u>身の回りの流体のせん断粘度測定</u></p> <p>ハチミツ、マヨネーズ、片栗粉水懸濁液のせん断粘度を一定のせん断速度下で測定した(図1、$\eta(\dot{\gamma}) \equiv \sigma(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$)。ハチミツは、せん断速度に対してせん断粘度は一定であった。一方で、マヨネーズでは、せん断速度の増加に対してせん断粘度は低下し、片栗粉水懸濁液では、せん断速度の増加に対してせん断粘度は増加した。</p>  <p>図1 ハチミツ、マヨネーズ、片栗粉水懸濁液のせん断粘度曲線</p> <p><u>シリーパティール(シリコン系樹脂)の応力緩和測定</u></p> <p>シリコン系樹脂の1種であるシリーパティールに対して一定ひずみを加え、緩和弾性率の時間依存性を測定した(図2、$G(t) \equiv \sigma(t)/\gamma$)。ひずみ1%における緩和弾性率は、周波数分散の結果から近似された緩和弾性率$G(t)$(図2 黒線)に一致しており、線形領域と考えられる。ひずみ10、100%では、応力緩和に時間依存性だけでなく、ひずみ依存性も見られ、非線形領域と考えられる。</p>

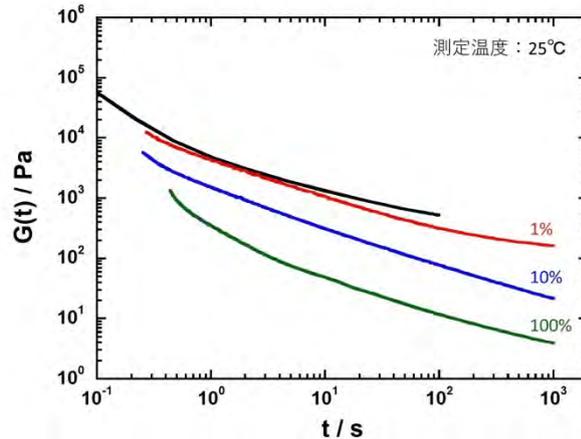


図 2 シリーパティアーの応力緩和曲線

ポリプロピレン(PP)溶融体の動的粘弾性測定

フィルム成形に用いた分子構造が異なる 2 種類のポリプロピレンは直鎖状(PP)と分岐が有する系(SH-PP)である。その試料の動的粘弾性測定結果は図 3 に示す。PP の融点以上の 200 °C で、一定の角周波数の振動せん断ひずみを入力し、出力の応力振動を測定した。ひずみ分散測定では、PP および SH-PP のいずれも測定範囲で線形性を示した。線形性を十分に維持すると考えられるひずみ 5% の条件のもと、周波数分散測定を行った。PP では、最長緩和の挙動が見られたが、SH-PP では最長緩和の挙動は見られなかった。SH-PP の緩和時間はその分岐構造のために、PP の緩和時間よりも長くなったと考えられる。

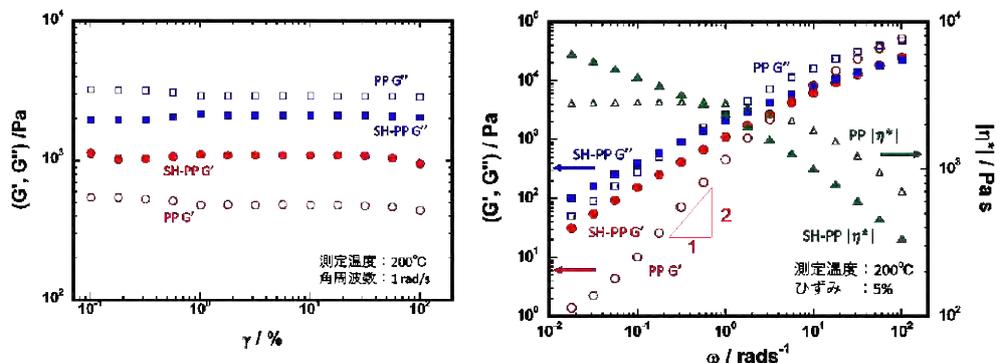


図 3 PP、SH-PP の(左)ひずみ分散測定、(右)周波数分散測定

PP、SH-PP 溶融体の非定常一軸伸長粘度測定

一定のひずみ速度下において、PP および SH-PP の非定常一軸伸長粘度測定を行った (図 4、 $\eta_E^+(\dot{\epsilon}, t) \equiv \sigma_E(\dot{\epsilon}, t) / \dot{\epsilon}$)。PP の伸長粘度は Trouton 式($\eta_E^+ = 3\eta_0^+$)で記述されるように、線形領域でのせん断粘度の 3 倍に一致した。分岐構造を有する PP では、伸長粘度の立ち上がりがみられ、ひずみ硬化性を有していることが確認された。PP ではこの傾向は見られなかった。

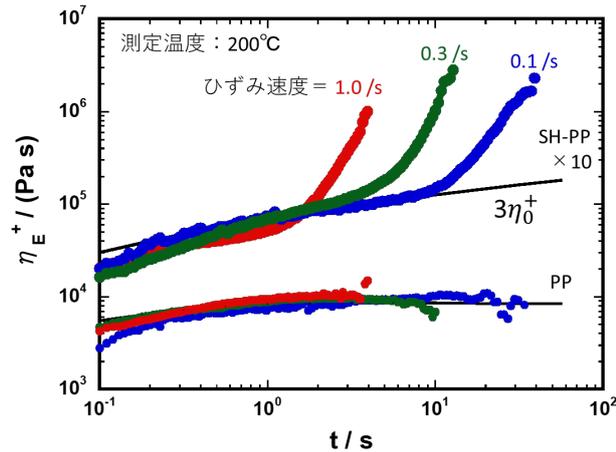


図4 ひずみ速度一定でのPP、SH-PPの非定常一軸伸長粘度測定

PP、SH-PPのフィルム成形加工

PP、SH-PP 溶融体を押出成形することで、フィルム加工を行った。高分子溶融体のフィルム成形では、図5に示すネックインと呼ばれる現象が起きるため、延伸速度が速くなるとフィルム幅が抑制されてしまう。直鎖構造と分岐構造を有するPPを用いてフィルム成形を行うと、ひずみ硬化性を有するSH-PPにおいて顕著にネックインが抑制された。図6には、延伸程度を示す Draw Ratio (DR) = 43.9 でのPPの押し出し成形の結果の一例を示した。フィルム幅のDR依存性を示すグラフからは、早い延伸条件では、ひずみ硬化性を有する分岐状PPの方がフィルム幅の収縮を抑制できていることがわかった(図7)。

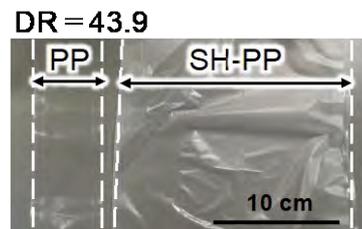
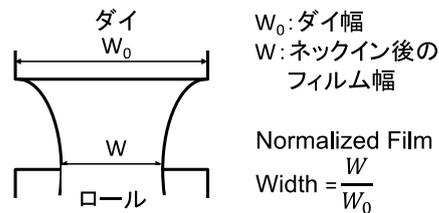


図5 ネックインの概略図

図6 DR = 43.9 でのフィルム成形

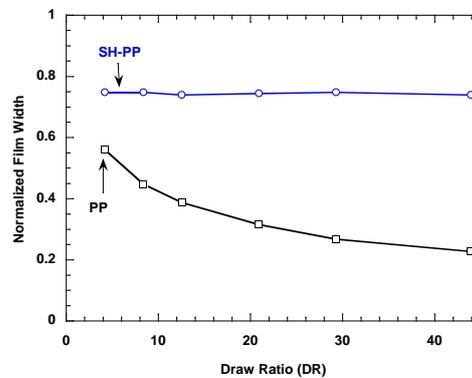


図7 フィルム幅の Draw Ratio(DR)依存性

謝辞

本研修において、3日間ご指導いただきました Sathish 先生、また、実習・解析でお世話になりました杉本・Sathish 研の教職員・学生の皆様に深く感謝申し上げます。また、学生研修プログラム事務局の方々にも手続き等で大変お世話になりました。本プログラムを通して得た知見を活かして、自身の研究をより深化させることのできるように邁進して参ります。

令和5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	筑波大学大学院修士課程1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5年9月12日(火)～9月14日(木)
研修内容	<ul style="list-style-type: none"> ・レオロジー基礎の講義 ・身近なレオロジー現象の体験(ワイゼンベルグ効果/バラス効果) ・ニュートン流体と非ニュートン流体の定常粘度測定 ・シリーパティエーの応力緩和測定 ・高分子溶融体(ポリプロピレン PP)の動的粘弾性測定 ・直鎖状 PP と分岐型 PP の一軸伸長粘度測定 ・高分子フィルムの成形加工
研修の成果等	<p>ニュートン流体と非ニュートン流体の定常粘度測定</p> <p>流体に作用するせん断応力が流体に与えられたせん断速度に比例するというニュートンの粘性法則にしたがう流体をニュートン流体と呼び、それ以外の流体は非ニュートン流体と呼ばれる。本実験では、ニュートン流体としてハチミツ、非ニュートン流体としてマヨネーズと片栗粉水を用いてこれらの流体の定常せん断粘度のせん断速度の依存性を調べた。本実験の測定では、平行プレート間に上述の流体を十分充填させ、一定のせん断速度を与えた。Fig. 1 に各流体のせん断粘度とせん断速度の関係を示す。ただし、せん断粘度は次式で定義される。</p> $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$ <p>せん断粘度はニュートン流体であるハチミツでは、せん断速度に依存せず一定の値を示した。一方、非ニュートン流体である片栗粉水はせん断速度の上昇に伴いせん断粘度が増加を示し、マヨネーズはせん断速度の上昇に伴いせん断粘度の低下を示した。本実験によって、ニュートン流体と非ニュートン流体のせん断速度に対するせん断粘度の応答の違いが理解できた。</p>

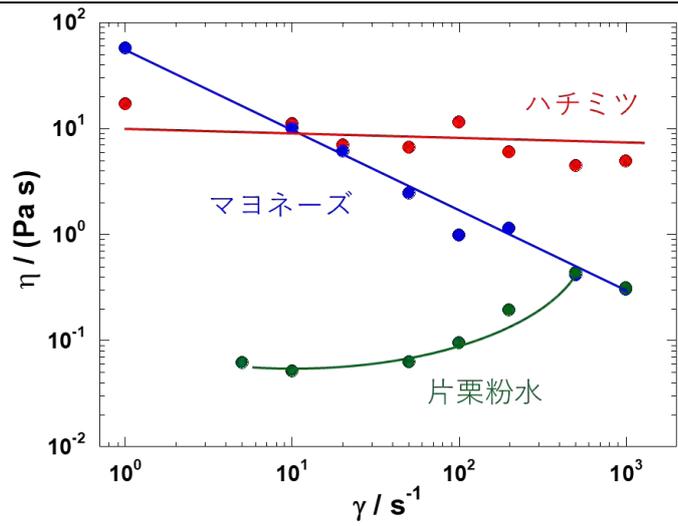


Fig. 1 Shear rate vs steady shear viscosity of honey(Newtonian), starch water and mayonnaise(non-Newtonian)

シリーパティの応力緩和測定

シリーパティは、手でゆっくり引き延ばすと粘土のように簡単に変形するが、地面にたたきつけるなどの速い変形を与えると弾性的な性質を示すシリコン製の樹脂である。このシリーパティを平行プレートと同サイズに切り出し、1、10、100[%]の一定のひずみを与えた。各ひずみに対する応力緩和の様子を Fig. 2 に示す。ここで緩和弾性率は次式で定義される。

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma}$$

ひずみ 1[%]では概ね緩和弾性率は一定値であり線形領域とみなすことができる。一方、ひずみ 10[%]以上においては非線形領域となっている。

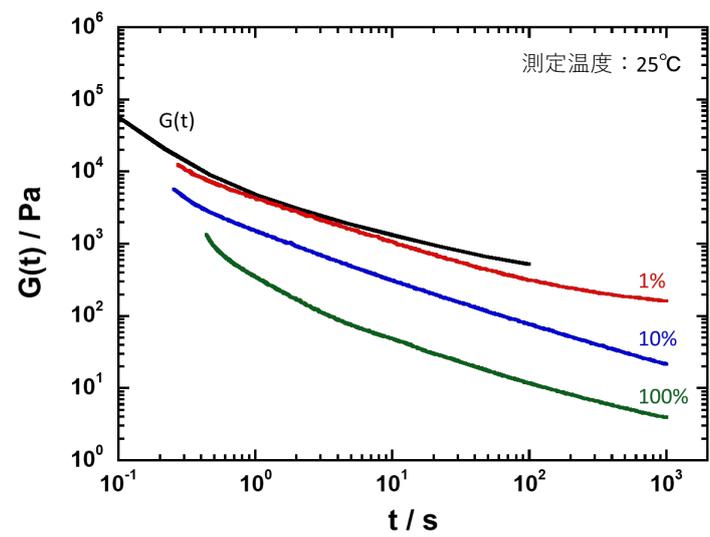


Fig. 2 Experimental results of stress relaxation of silly putty

本研修では、応力緩和のモデルとして Fig. 3 に示す弾性を示すばねと粘性を示すダッシュポットが直列に接続されたマクスウェルモデルを用いて考察を行った。

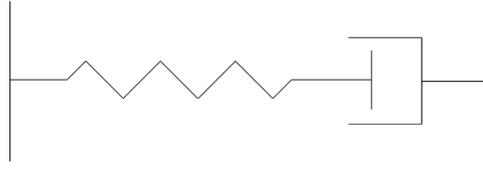


Fig. 3 Maxwell model

まず、システムに作用する応力はばねとダッシュポットで等しく以下で表される。

$$\sigma = G\gamma_s = \eta\dot{\gamma}_d \quad (1)$$

一方、システム全体のひずみは 2 つの要素のひずみの和となり以下で与えられる。

$$\gamma = \gamma_s + \gamma_d \quad (2)$$

(2)式の両辺を時間で微分し、(1)式を用いることでマクスウェルモデルの基本方程式を得る。

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_s + \dot{\gamma}_d = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3)$$

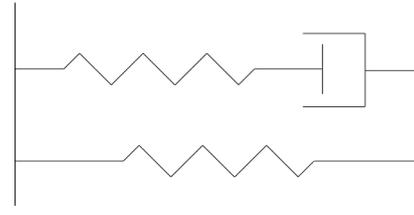
応力緩和では、ひずみを一定値に保持するため(3)式の左辺は 0 となり、応力に関する一階微分方程式を解くことで以下の式を得る。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

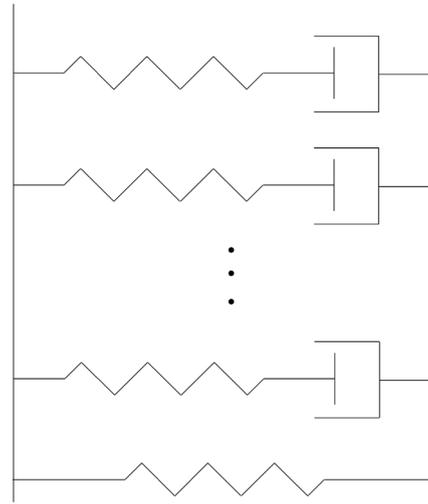
ここで、右辺の τ は緩和時間と呼ばれ以下で定義される。

$$\tau = \frac{\eta}{G} \quad (5)$$

マクスウェルモデルによる応力緩和の考察では、応力は指数関数的に減少し、最終的にゼロに漸近する。しかし、実際の粘弾性体では応力はゼロではない値に収束する場合や、複数の緩和時間を有する場合がほとんどである。これを表現するためには、Fig. 4 に示すような標準線形固体モデルや一般化マクスウェルモデルなどを考える必要がある。また、今回の研修では温度-時間換算則によるマスターカーブの作成まで理解することができなかったので、今後このようなより一般的なモデルやマスターカーブの作成について学習を進めていきたい。



(a)



(b)

Fig. 4 (a)Standard linear model, (b)Generalized Maxwell model

高分子溶融体(ポリプロピレン PP)の動的粘弾性測定

高分子溶融体の動的粘弾性測定として、本研修では 2 種類の異なる分子構造を有するポリプロピレン(PP)を用いた。以下、直鎖状の構造を有する PP を PP、分岐構造を有する PP を SH-PP と表記する。実験は、平行プレート間にプレートと同サイズに切り出したポリプロピレンを設置し、約 200[°C]に加熱後ひずみ分散測定および周波数分散測定を行った。ひずみ分散測定では角周波数を 1[rad/s]とし、0~100[%]のひずみを与えた。周波数分散測定では与えるひずみは 5[%]として周波数を 0.01~100[rad/s]に変化させた。Fig. 5, Fig. 6 にひずみ分散測定および周波数分散測定の実験結果を示す。今回の測定領域では PP, SH-PP 共に貯蔵弾性率と損失弾性率は一定を示し線形領域であることがわかった。また、低周波数領域では貯蔵弾性率と損失弾性率 G の周波数依存性はそれぞれ周波数の 2 乗, 1 乗に比例するが、PP では両対数グラフで貯蔵弾性率の傾きは概ね 2 程度, 損失弾性率のグラフの傾きは概ね 1 程度に見えるため、最長緩和の挙動が表れていることがわかる。一方、SH-PP ではこの傾向が表れていない。したがって、SH-PP では最長緩和時間が PP に比べ長くなることが推測される。

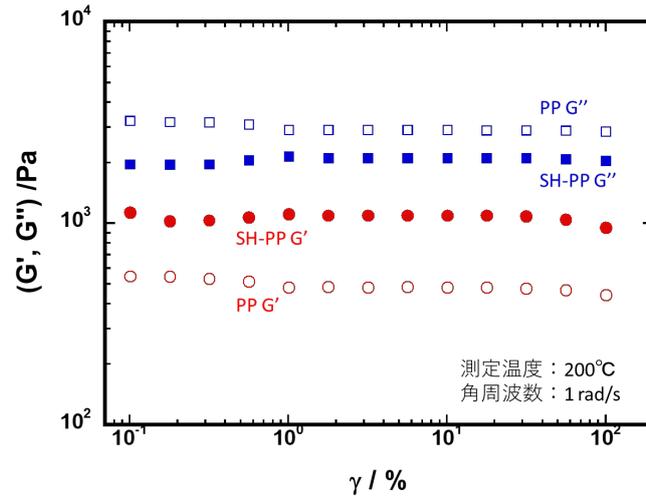


Fig. 5 PP Experimental results of strain steep of PP and SH-PP melts

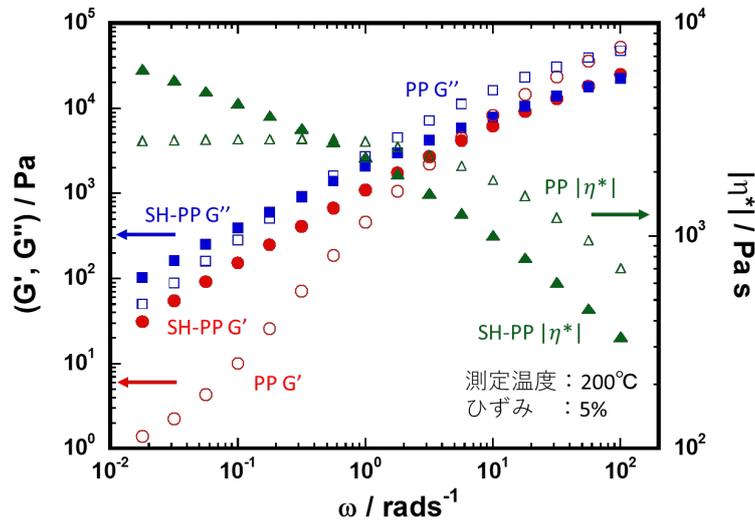


Fig. 6 Experimental result of frequency steep of PP and SH-PP melts

PP と SH-PP の一軸伸長粘度測定

PP と SH-PP の 2 種類の異なる構造を有するポリプロピレンの一軸伸長粘度を測定した。ポリプロピレンのフィルムに対して一定のひずみ速度 0.1, 0.3, 1[s]をそれぞれ与えた。Fig. 7 に実験結果を示す。なお、SH-PP の値はグラフの見やすさのため値を 10 倍にして表示している。PP および SH-PP 両方においてひずみ速度による依存性は見られなかったが、PP では伸長粘度がほぼ一定値を示しているのに対して、SH-PP では大ひずみ領域において伸長粘度が増加するひずみ硬化性が現れている。このひずみ硬化性がフィルムの押出成形加工においてどのように働くかを次の実験で確認した。

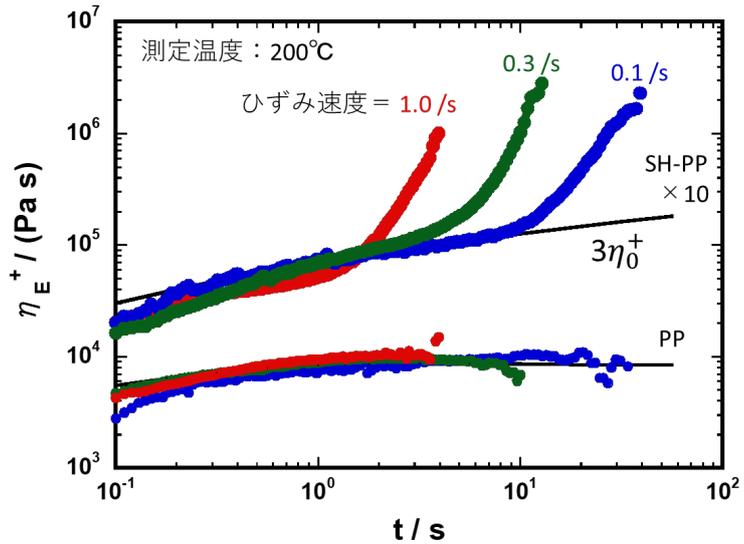


Fig. 7 Extensional viscosity of PP and SH-PP melts under strain rate=0.1, 0.3, 1.0[1/s]

高分子フィルムの成形加工

上記の実験において分子構造の違いにより、ポリプロピレン溶融体の伸長粘度が異なることを確認した。この2種類のポリプロピレンを用いてフィルム押出成形加工を行った。Fig. 8は250~300[°C]において溶融されたポリプロピレンがダイから押し出されている様子である。ダイの幅と比較し溶融体の膜が内側に絞られている様子が確認できる。これはネックインという現象であり、押出成形のような加工において重要な問題となる現象である。PPでは、このネックインが非常に顕著であり、ドロー比の増加に伴いネックイン幅がさらに大きくなっている。一方、SH-PPではネックインはしているもののPPに比べネックイン幅は小さく、ドロー比の増加に対してもほぼ同じ幅を維持している。このことからひずみ硬化性を有する分岐型PPはネックインを抑制するように働くことが考えられる。Fig. 9にドロー比と成形加工後に得られたフィルム幅をダイの幅で規格化した値の関係を示す。PPではドロー比に対してフィルム幅は大幅に低下したが、SH-PPでは0.8程度の値を維持することがわかった。

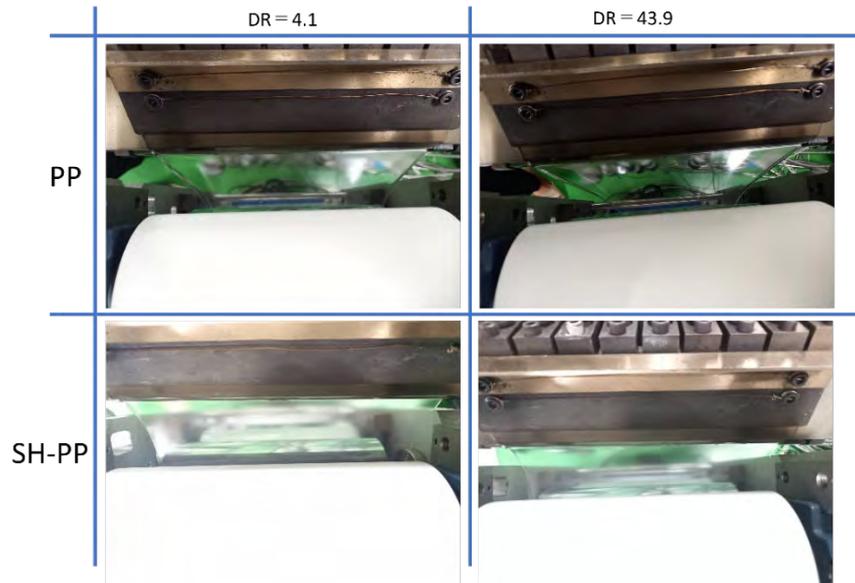


Fig. 8 PP melt under extrusion with DR=4.1, 43.9 and width of neck-in

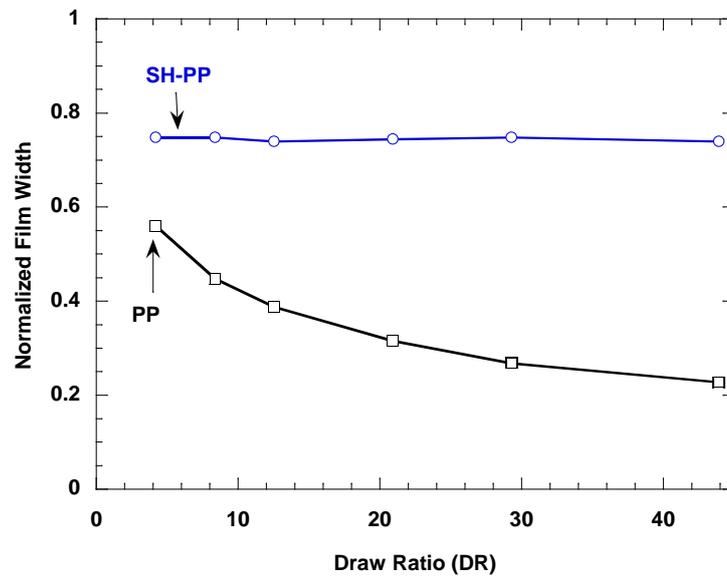


Fig. 9 Draw ratio vs Normalized film width of PP and SH-PP

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に心から感謝いたします。山形大学 SUKUMARAN SATHISH KUMAR 先生には、3 日間に渡りレオロジーの基礎やデータの解釈の方法などご指導いただきました。感謝申し上げます。また、蜂谷さん、中野渡さん、緒方さん、山本さん、白井さんには実験やデータ整理、グラフ作成などにおいて多くのサポートをしていただきました。皆様ありがとうございました。

令和5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	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 修士課程2年
研修テーマ	STEM-EELS/EDSによる構造観察と元素・状態分析
研修先	京都大学化学研究所
受入担当者	治田充貴
研修期間	2023年7月24日から7月25日
研修内容	<p>1日目: 光学的分解能, 電子顕微鏡の歴史および凸レンズを用いた結像方法についての講義を受けた。また, 透過型電子顕微鏡法 (TEM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) の原理・基礎および, STEM を用いた電子エネルギー損失分光法 (EELS), エネルギー分散型 X 線分析法 (EDS) の原理・測定方法についての講義を受けた。</p> <p>2日目: 持ち込み試料 (Ru-Pd 合金ナノ粒子) について, 観察するための TEM グリッドを作成した。JEM-ARM200F を用いて高角環状暗視野 (HAADF) -STEM 像の取得方法やビームシャワーと呼ばれる観察時に不純物の混入を防ぐ方法を学んだ。実際に, 持ち込み試料の原子分解能 HAADF-STEM 像および STEM-EDS 像を取得した。</p>
研修の成果等	<p>講義: TEM, STEM の原理・基礎および, TEM を用いた観察法 (暗視野 TEM, 明視野 TEM, 高分解能 TEM), STEM を用いた観察法 (HAADF-STEM, 低角環状暗視野 (LAADF) -STEM, 環状明視野 (ABF) -STEM) の測定原理やその特徴を学び, 習得することができた。また, TEM の操作法について学び, 光軸系の調整や非点補正, 像観察についての方法を習得することができた。高分解能 TEM 像を取得する方法や注意点を講述していただき, 習得することができた。STEM を使用する際に調整する必要があるロンチグラムの原理について講述していただき, 高解像の STEM 像を得るための手法について理解を深めることができた。</p> <p>実習: 液中に分散している微粒子の TEM 観察試料の作成方法について習得することができた。また, TEM 観察前の観察試料の前処理の方法について学び, 習得することができた。持ち込み試料の HAADF-STEM 像を取得することで, 試料内部の構造や結晶性についての考察を深めることができた。また, STEM-EDS 像を取得し, 試料内部の元素組成について原子分解能で解析することで, ナノ粒子の形成メカニズムへの考察を深めることができた。</p> <p>謝辞: 今回の研修にあたり, TEM/STEM について基礎から丁寧にご指導くださった京都大学化学研究所の治田充貴先生, 清村勤様に厚く御礼申し上げます。</p>

令和5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	グレイスケール露光と熱インプリントによる高分子流体デバイスの作製
研修先	京都大学 ナノテクノロジーハブ拠点
受入担当者	江崎 裕子 様、高橋 秀樹 様、諫早 伸明 様、岸村 眞治 様
研修期間	令和5年8月30日～9月1日
研修内容	<p>◆<u>モールド作製</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・グレイスケール露光により3次元構造の作製 ・Siエッチングによるレジスト形状転写加工 <p>◆<u>PDMS転写</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・PDMSを使用したソフトリソグラフィ <p>1日目：感度曲線描画、描画用データ作製、本番描画 2日目：現像、Si深掘加工、モールド洗浄、PDMS調合、PDMS硬化ベーク 3日目：表面処理、熱・圧による接着、デジタルマイクロスコープ観察</p>
研修の成果等	<p><u>レジスト塗布</u></p> <p>今回使用したレジスト材料を図1に示す。micro resist technology 社製の ma-P1275G を使用した。6インチウエハ基板洗浄、乾燥後、HMDS 処理で基板を疎水化し、レジスト塗布を行い一晩放置した。今回の研修では、あらかじめ用意された基板を使用した。</p> <div data-bbox="737 1243 1056 1675" data-label="Image"> </div> <p>図1、使用したレジスト材料</p>

感度曲線データ作成

図 2 に、以下に示すレーザー露光装置 DWL2000 を用い、ビーム強度の設定を 600、出力を 10 から 70 %で変化させ、8 回重ね描画したパターンを示す。これを段差計 Dektak150 を使用してレジストの残りの高さを測定し、その結果を用いて、グレースケールの感度曲線を作成した。描画した条件の中から、出力 50%のデータが今回のグレースケール描画に適していた。出力 50%の感度曲線の結果を図 3 に示す。

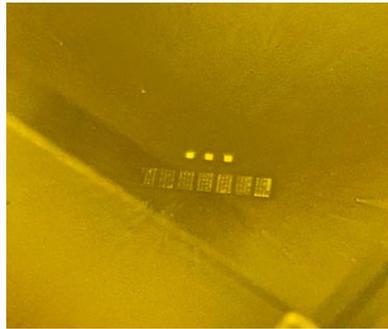


図 2、露光サンプルデータ

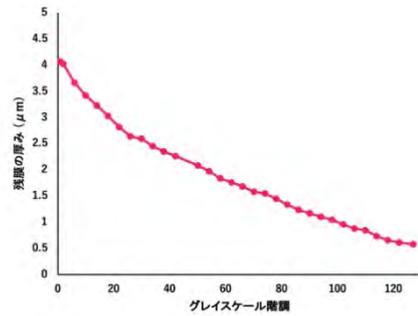


図 3、感度曲線データ

レーザー露光

図 4 に示したレーザー露光装置 DWL2000 (ハイデルベルグ・インストルメンツ製) を使用して図 5 のデバイスを作成した。中央の傾斜の部分はグレースケール露光、周りの堀の部分バイナリ露光を用いて描画した。露光条件を以下に示す。

グレースケール露光(スロープ部分)

CI-OVER : ビーム強度設定 600、50%出力、8 回重ね描画

バイナリ露光(周りの堀)

N-OVER : ビーム強度設定 1000、100%出力、4 回重ね描画

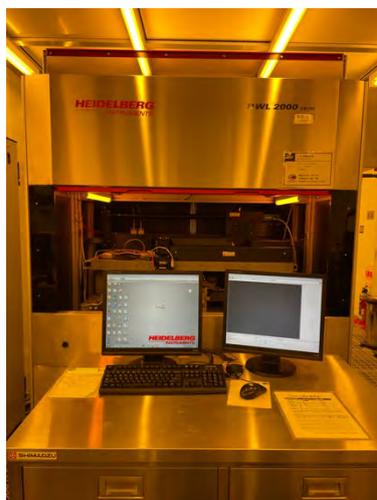


図 4、レーザー露光装置

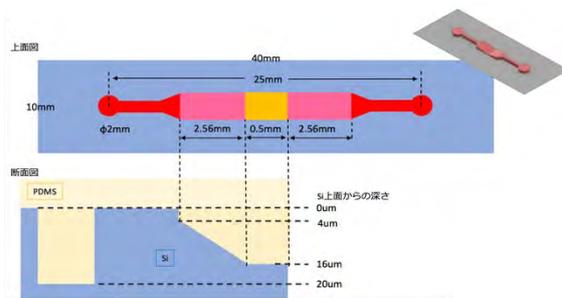


図 5、デバイスの概要

露光結果

露光後、現像して完成したモールドを図6に示す。さらにモールドの顕微鏡観察結果、段差計結果、ウエハプロファイラ観察結果を図7、8、9、10に示す。

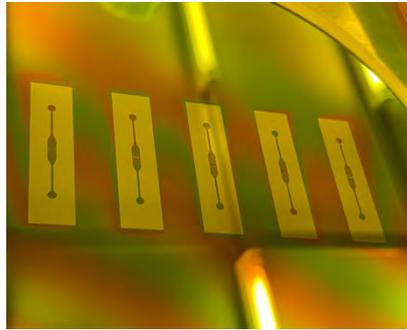


図6、完成したモールド

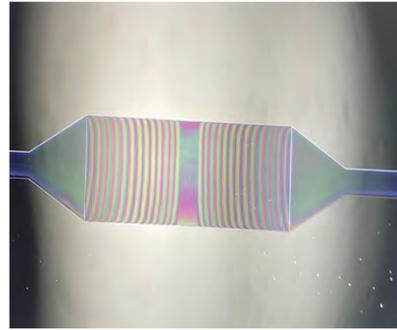


図7、顕微鏡観察結果

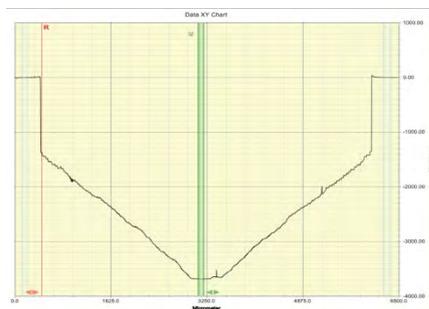


図8、段差計結果

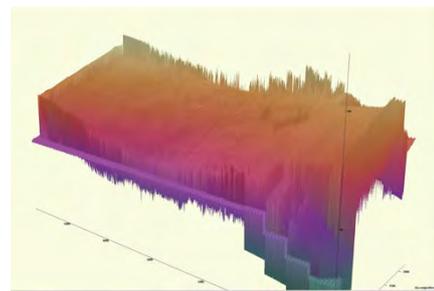


図9、ウエハプロファイラ観察結果①

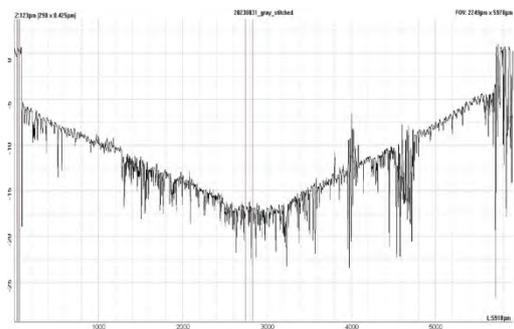


図10、ウエハプロファイラ観察結果②

図6のように、6インチのウエハ基板の上にデバイスを5個描画した。また、図7、8から、中央の部分にしっかり傾斜が設けられていることがわかる。さらに図9、10は、少し荒い様子が見受けられるが、全体的に傾斜がしっかり設けられていることがわかる。

流路評価結果

モールドに PDMS を流し込みパターンを転写して流路デバイスを作成した。左右対称の傾斜を設けているため大きい粒子は中央を通過しないという観点から、 $3\mu\text{m}$ までの大きさが異なる粒子を混合した溶液を流して評価した様子、結果を図 11、12 に示す。0 秒後から 15 秒後を比べると、15 秒後の方が粒子が溜まっている様子がわかり、粒子径のソーティングができている比較的良好な結果が得られた。

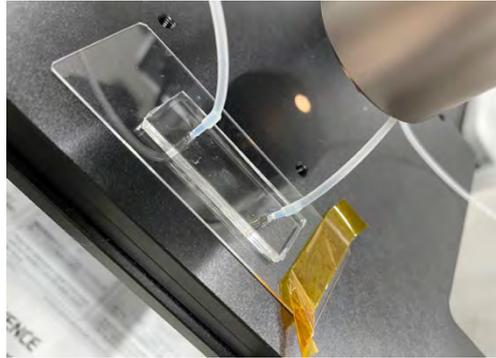


図 11、流路評価の様子

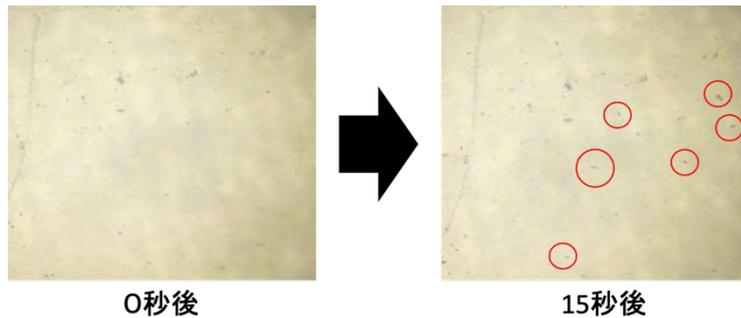


図 12、流路評価結果

今後の目標

本研修を通して、自身が行なっている研究テーマの延長線上の体験をさせていただきました。グレイスケール露光をはじめ流路デバイスの作成も初めてだったため、大変貴重な経験・知識・技術を得ることができました。今後はこの経験を最大限に活かし、自身の研究をさらに飛躍的なものにしていき、努力していきます。

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マテリアル先端リサーチインフラ事業の関係者の皆様、3 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京都大学ナノテクノロジーハブ拠点 江崎 裕子 様、高橋 秀樹 様、諫早 伸明 様、岸村 眞治 様、他スタッフの皆様には厚く御礼申し上げます。