

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノファクトリーとプロセス観測」
平成 14 年度採択研究代表者

松井 真二

(兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 教授)

「高機能ナノ立体構造デバイス・プロセス」

1. 研究実施の概要

本研究では、これまで研究代表者らが培ってきた集束イオンビーム・電子ビームを利用した独自のナノ構造体形成技術をベースとして、ナノ立体構造を有する電子デバイス・メカニカルデバイス・光デバイス・バイオデバイス等に代表される「高機能ナノ立体構造デバイス」の創製、および、デバイス構築に必要なプロセス技術の創製を目指す。最終目標として、これらの研究成果を統合し、細胞内マニピュレーション・センシング機能デバイスの創出を目指す。

2. 研究実施内容

本年度は、本プロジェクトを構成する 3 研究グループ共に、昨年度からの研究テーマを継続遂行し、新規な実験結果および知見を得ている。以下にそれぞれのグループの成果について述べる。

(1) 兵庫県立大学グループ

細胞壁切断ツールの作製と評価

FIB-CVD を用いて、ガラスキャピラリー外壁の側面に細胞壁切断のための DLC ブレードナイフ構造を作製し、さらに、ガラスキャピラリー先端に、細胞に穴をあけ細胞内に侵入するための細胞壁進入針を作製した(図 1)。これを用いて、細胞壁を選択的に切断する実験を行った。実験には、オオカナダ藻(*Egeria densa*) の細胞を使用した。DLC ブレードナイフにより細胞壁が切断された(図 2 (b))。その後、細胞内からナノカッターを取り出すと、浸透圧の違いで細胞内から外へ、葉緑体等の細胞内小器官が出てくるのが観察された(図 2 (d))。このようにしてナノカッターを使って、細胞壁を選択的に切断することに成功した。

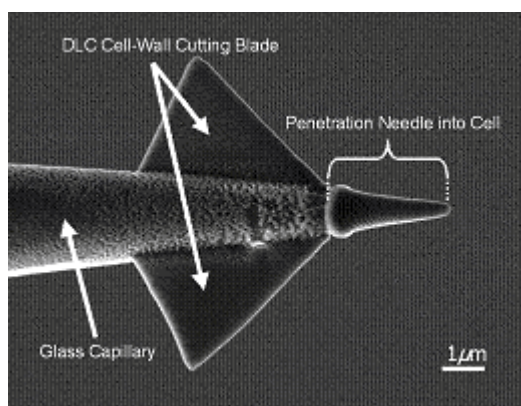


図1 細胞壁切断ナノカッター

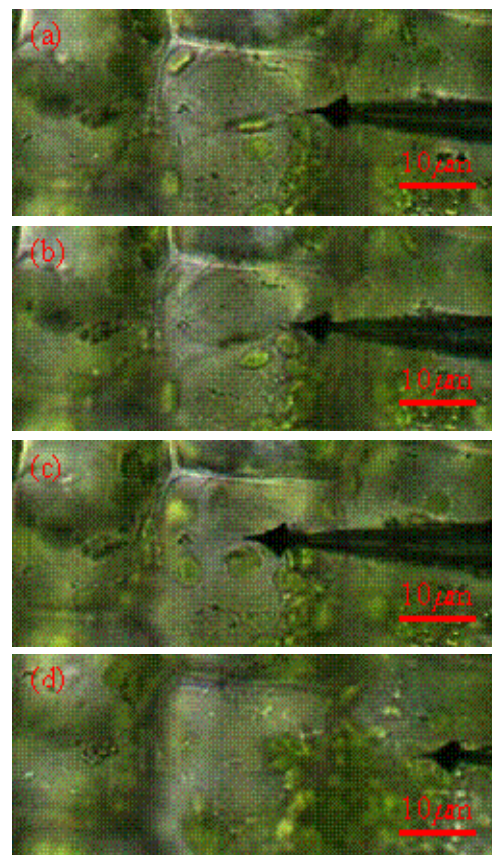


図2 ナノカッターによる細胞壁切断

(2) 日本電気(株)・筑波大グループ

3次元ナノ構造体中の固相反応によるナノチューブ形成技術に関する研究

アモルファスカーボンピラーのグラファイト化技術をさらに押し進め、TEMによるその場観測でグラファイト化の様子を観測する事に成功している。フェロセンを原料とするFIB-CVD母材中に熱処理により析出する鉄微粒子は、温度の上昇とともに液状に変化し、この鉄微粒子がアモルファスカーボンナノピラー中を移動するにつれて、その軌跡がグラファイト化される様子を捉える事に成功した。さらに、アモルファス炭素の結晶化のメカニズムを解明するために、Z-contrast(原子量コントラスト)像を観察した。In-situでZ-contrast像および電子回折図形を観察し、鉄微粒子の周辺部に炭素が取り込まれ、グラファイトとして排出されること。稼動中の鉄微粒子は結晶性であることがわかった。

さらに、固体アモルファスカーボン内を動く鉄微粒子によってカーボンナノチューブが合成される、いわゆる固相ナノチューブ成長を研究する過程で、瞬間放電に伴うGaの触媒作用でナノチューブが固相成長する新しい成長様式を見いだすことができた。FIBを用いて作成されたアモルファスカーボンピラーは内部にGaを含有する。このピラーに瞬間的に電流を流すことで、Gaの瞬間的な動きが誘導され、同時にピラー内部にグラファイトチューブ

構造が形成される。図 3 に実験系の模式図を示す。SEM 試料室内に設置されたピエゾ駆動による 3 軸アクチュエータを操作し、タングステンプローブ先端を FIB-CVD で形成したピラー先端に接触させる。ピラーを成長させた基板は SEM 本体のグランドに接地させ、プローブには任意のバイアス電位が印加できるようになっている。この状態で、プローブに蓄電したコンデンサ ($0.013\mu\text{F}$) を接続すると、瞬間に放電が起こり、アモルファスカーボンピラー (図 4a) が内部に周期的配置で Ga を含んだ多層ナノチューブ (図 4b) に変化する。図 4a の as-grown ピラーでは、ピラー内部にイオン源のガリウムが含まれており、全体に黒く見える。この as-grown のピラーは典型的におよそ $1000\Omega\text{cm}$ 程度の非常に高い抵抗率を示し、低電圧を印加してもほとんど電流は流れない。この as-grown ピラーの I-V 特性は、強い非線形性を持ちホッピング伝導的特性を示す。このため、ある一定電圧以上の電位を与えると、突然電流が流れるようになり、その際に瞬間的な固相反応が誘発される。

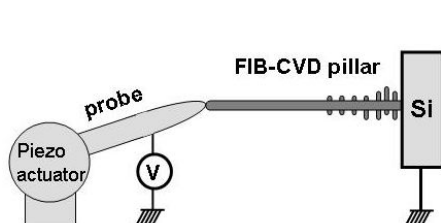


図 3 実験系の模式図

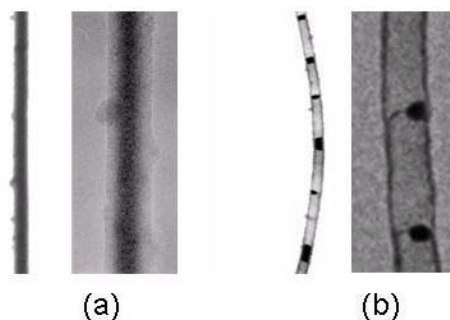


図 4 変化前と変化後のピラー (直径 80nm)

(3) 物質・材料研究機構グループ

GaN ナノ構造体形成と発光特性評価

形状の形成と窒化をまず低温で行い、さらなる窒化とその活性化を高温下で行う二段階成長法を昨年度開発し、本年度も 2 段階成長法による結晶成長の評価を行った。FIB-CVD による 200nm 程度のブロック構造の位置制御選択性が実現されたことが SEM 観察により確認できた。さらに、その CL 発光特性は、従来の手法と比較して不純物や欠陥に起因する発光が劇的に減少し、非常にシャープなバンド端に起因する発光が確認された。

配置制御された構造を機能素子として動作させるためには電極、ヘテロ構造(キャリア制御された接合構造を含む)が必要となる。今期は電極材料の探索もあわせて行った。FIB-CVD 法による GaN 系半導体の電極材料の探索としてコンビナトリアル手法を用いた。基板材料として GaN と同様の性質、構造、表面の極性制御が可能であり、一般的に入手が容易であった ZnO 基板を用いた。電極材料としては仕事関数が異なり、熱力学的に安定な金属でかつ集束イオンビーム成長法による成長が可能である Pt 材料を基本材料として Pt-W、Pt-Ru 系の金属を Combinatorial ion beam assisted deposition 法により作製した。得られた試料は組成分析において Pt から W もしくは Ru まです連続した組成変化を示した。Pt-W 系の材料では低温成長においては結晶化の制御が困難で

あったが、Pt-Ru 合金薄膜は室温での成長であっても、すべての組成で電極が ZnO 上にエピタキシャル成長しており、結晶構造の観点から安定した成長が期待できる材料であることが確認された。図5に示すように、その電気的特性はオーミック特性からショットキー特性へと連続的に制御可能である結果が得られた。今回の成果により Pt-Ru 系材料が GaN 系材料の電極に適当な材料であることがわかった。

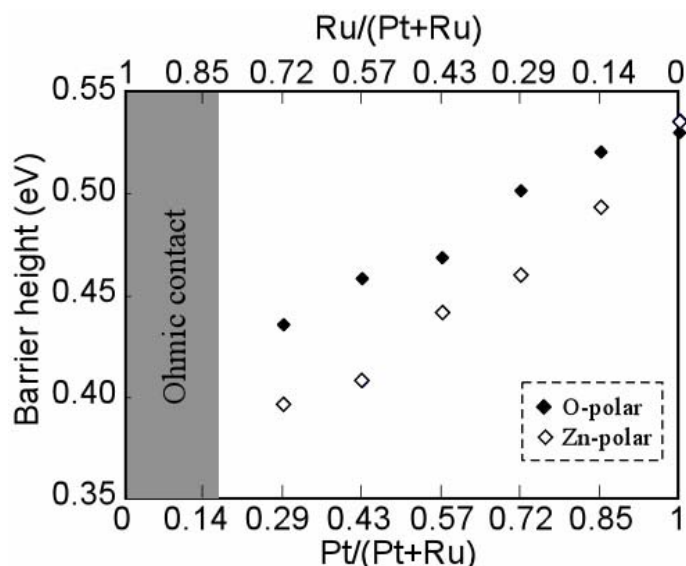


図 5 Pt-Ru 合金の電気的特性変化。Pt 側ではショットキー特性を示し、Ru 側ではオーミック特性を示す。

3. 研究実施体制

「ナノ立体構造電子デバイス」グループ

- ①研究分担グループ長：松井 真二（兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所、教授）
- ②研究項目：研究項目：集束イオン・電子ビーム励起プロセスによる空中配線作製、空中配線間電子デバイス作製・評価基礎技術の確立及びナノマニピュレータの作製・評価

「ナノ立体構造光デバイス」グループ

- ①研究分担グループ長：知京 豊裕（物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所、ディレクター）
- ②研究項目：低エネルギー集束イオンビームによるナノ発光素子の作製と配置制御技術の確立

「ナノ立体構造バイオデバイスⅠ」グループ

- ①研究分担グループ長：市橋 鋭也（NEC 基礎・環境研究所 CNT センター、主任研究員）
- ②研究項目：集束イオン・電子ビーム励起プロセスによるナノ立体構造作製技術の確立と細胞内の観測、測定、操作をおこなうナノバイオサージェリの試作

「ナノ立体構造バイオデバイスⅡ」グループ

①研究分担グループ長：藤田 淳一（筑波大学数理物質科学研究科、助教授）

②研究項目：集束イオン・電子ビーム励起反応による金属・非金属3次元構造形成の基礎物性
とバイオ応用

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- Reo Kometani, Takayuki Hoshino, Kazuhiro Kanda, Yuichi Haruyama, Takashi Kaito, Junichi Fujita, Masahiko Ishida, Yukinori Ochiai, Shinji Matsui, “Three-dimensional high-performance nano-tools fabricated using focused-ion-beam chemical-vapor-deposition”, Nucl. Instr. and Meth. Res. B232 362-366, 2005
- Reo Kometani, Takayuki Hoshino, Kazushige Kondo, Kazuhiro Kanda, Yuichi Haruyama, Takashi Kaito, Junichi Fujita, Masahiko Ishida, Yukinori Ochiai and Shinji Matsui “Fabrication on Nanomanipulator with SiO₂/DLC Heterostructure by Focused-Ion-Beam Chemical-Vapor-Deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44. No.7B. pp5727-5731, 2005
- Ken-ichiro Nakamatsu, Masao Nagase, Jun-ya Igaki, Hideo Namatsu, Shinji Matsui, “Mechanical characteristics and its annealing effect of diamondlike-carbon nanosprings fabricated by focused-ion-beam chemical vapor deposition”, J.Vac.Sci.Technol. B23(6), 2801-2805, 2005
- Takahiro Nagata, Young-Zo Yoo, Parhat Ahmet and Toyohiro Chikyow “Effects of Single-Crystalline GaN Target on GaN Thin Films in Pulsed Laser Deposition Process”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44. No.11. pp.7896-7900, 2005
- Takahito Mukawa, Satoshi Okada, Ryota Kobayashi, Jun-ichi Fujita, Masahiko Ishida, Toshinari Ichihashi, Yukinori Ochiai, Takashi Kaito and Shinji Matsui, “Position-Controlled Carbon Fiber Growth Catalyzed Using Electron Beam-Induced Chemical Vapor Deposition Ferrocene Nanopillars”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44. No.11. pp.5639-5641, 2005
- Satoshi Okada, Takahito Mukawa, Ryota Kobayashi, Jun-ichi Fujita, Masahiko Ishida, Toshinari Ichihashi, Yukinori Ochiai, Takashi Kaito and Shinji Matsui, “Growth Manner and Mechanical Characteristics of Amorphous Carbon Nanopillars Grown by Electron-Beam-Induced Chemical Vapor Deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44. No.11. pp.5646-5650, 2005
- Jun-ichi Fujita, Toshinari Ichihashi, Shotaro Nakazawa, Satoshi Okada, Masahiko Ishida, and Yukinori Ochiai, Takashi Kaito, Shinji Matsui, “Inducing graphite tube transformation with liquid gallium and flash discharge”, Appl. Phys. Lett. 88 pp.093109-383111, 2006

- Jun-ichi Fujita, Takahito Mukawa, Satoshi Okada, Ryota Kobayashi, Masahiko Ishida, Toshinari Ichihashi, Yukinori Ochiai, and Shinji Matsui, “Position controlled growth in carbon nanotubes catalyzed by an iron nano-dot array” Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 900E © 2006, Materials Research Society 0900-O09-03.1
- T. Nagata, P. Ahmet, T. Sekiguchi and T. Chikyow “Low temperature growth of GaN micro crystal from position controlled Ga droplets arrayed by low energy focused ion beam system”, Journal of Crystal Growth, Vol. 283, pp.328-331 , 2005
- Takahiro Nagata, Parhat Ahmet, Yoshiki Sakuma, Takashi Sekiguchi, and Toyohiro Chikyow “GaN nanostructure fabrication by focused-ion-beam-assisted chemical vapor deposition”, Applied Physics Letter, Vol. 87, p. 013103, 2005
- Takahiro Nagata, Parhat Ahmet, Yasushi Yamauchi, Yoshiki Sakuma, Takashi Sekiguchi, Toyohiro Chikyow “Three-dimentional GaN nano-structure fabrication by focused ion beam chemical vapor deposition”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Vol. 242, pp.250-252, 2006
- Takahiro Nagata, P.Ahmet, Y.Z.Yoo, K.Yamada, K.Tsutsui, Y.Wada, T.Chikyow “Schottky metal library for ZnO based UV photodiode fabricated by the combinatorial ion beam assisted deposition”, Applied Surface Science, Vol. 252, pp. 2503-2506, 2006

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 5 件 (CREST 研究期間累積件数 : 8 件)