

「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となる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・大阪大学グループ

#### FIB-CVD DLC の構造・物性のアニール依存性

FIB-CVD 法で作製した立体ナノ構造物の硬度・ヤング率・電気伝導度などの物性がアニールによって大きく変化することが知られている。FIB-CVD 法による立体ナノ構造物の作製において精確な物性制御を行うことは実用化において基本的な要求事項となり、また様々な展開を図る上でも基礎的な情報となる。フェナントレンを原料ガスとして FIB-CVD 法で成型した構造物の基本構造はダイヤモンドライクカーボン(DLC)であることがラマン分光の結果からわかっており、また、ピラーの透過型電子顕微鏡観測やエネルギー分散蛍光 X 線 (EDX) からイオン源に用いた Ga がピラー中心に残留していることがわかっている。さらにピラー中の Ga が 600°C のアニールにより脱離することがわかっていたが、DLC 中の Ga の局所構造やアニールによる Ga の詳細な挙動についてはこれまで全くわかっていなかった。本研究ではアニールによる FIB-CVD DLC の物性変化・構造変化、特に DLC 中の Ga の挙動を理解するために、FIB-CVD DLC 薄膜の局所構造のアニール温度依存性を測定し、一方、昇温脱離質量分析により、放出される脱離種の分析を行った。

図 1 にガリウムの昇温脱離スペクトルを示す。ガリウムには質量数 69 と 71 の同位体が

存在するが検出されたカウントはほぼ天然存在比に相当するため、検出された物質はガリウムに同定できる。200°C、300°C、350°C付近に少なくとも3つのピークが存在し、300°Cで脱離するガリウムがもっとも多いことがわかる。

アニールによる FIB-CVD DLC の構造変化について放射光を用いて炭素原子の K 端近傍において X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) スペクトルを測定した。例として入射角度 60 度でのアニール温度依存性を図 2 に示す。400 度 1 時間のアニールを行ったサンプルでは入射角度を浅くすると Ga-C に由来するピークが非常に強く現れ、一方 C=C 二重結合に由来する  $\pi^*$  ピークが消失する。これは FIB-CVD 法で成膜した薄膜は、製膜直後は表面近傍に Ga はあまり分布しておらず、DLC に近い骨格を成している。これらの結果から FIB-CVD DLC のアニールによる挙動を次のように捕らえることができる。200°C 以上のアニールを行うと DLC 中の Ga の移動および脱離が開始され、400°C 1 時間程度のアニールでは薄膜内部に存在していた Ga が表面近傍に移動して、DLC 中の C=C 二重結合を開裂して DLC 骨格に結合する。さらにアニールを続けると DLC 中の Ga のほとんどが脱離し、表面近傍も再び DLC 骨格に戻り、Ga により開裂した二重結合も再結合する。このように FIB-CVD DLC 中の Ga が DLC の主に  $\pi$  電子と結合して DLC 骨格に取り込まれることを始めて明らかにし、アニールによる Ga の移動を動的に捕らえることに成功した。

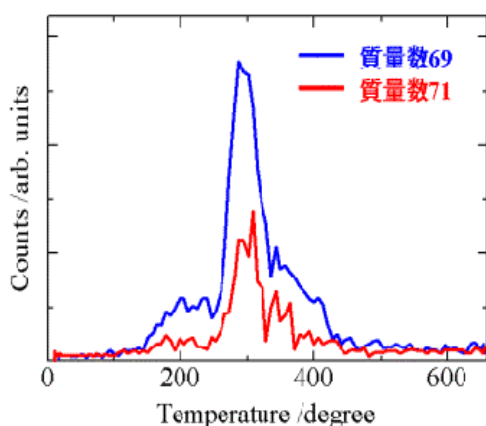


図 1 Ga の昇温脱離スペクトル

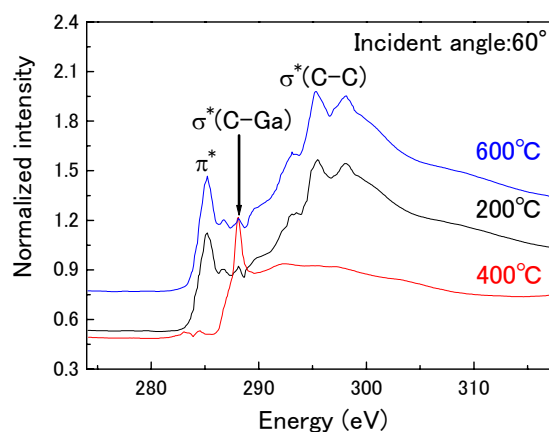


図 2 FIB-CVD DLC の CK 端 NEXAFS スペクトルアニール温度依存性

#### Au および Si イオンを用いた FIB-CVD による堆積薄膜の物性評価

Au-Si 共晶合金イオン源より分離した Au イオンおよび Si イオンビームを用い、フェナントレンガスを試料表面に供給が行なえるシステムを新たに構築した。Au および Si イオンでも FIB-CVD により薄膜が形成できることを確かめるために、ライン状に FIB を走査した結果、どちらのイオンを用いても細線状に堆積物が形成されることを確認した。堆積物の大きさ・形状は、イオン照射量だけでなく、ビームの走査方法に大きく依存することが分かり、さらに、Au と Si の質量の違いによる二次電子の放出量の違いにも依存することが確認された。また、面状の堆積物を形成してオージェ電子分光法で組成分析をした結果、薄膜の表面付近はカーボンしか存在せず、内部には用いたイオンによ

るAuまたはSiが観測されたことから、Ga イオンを用いた場合と同様の構造を持つ立体構造作製の可能性が示唆された。

## (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メカニズムに関する研究

鉄微粒子との固相反応によるグラファイト化のメカニズムの検討およびガリウムの移動に伴うグラファイト化について(S)TEMによるその場観察を行った。さらに、グラファイトチューブを用いた分子センシングについて、予備的な実験を開始した。

鉄微粒子との固相反応によるアモルファスカーボンピラーのグラファイトチューブ化について(S)TEMによるその場観察と相図を詳細に検討し、次の結論を得た。600°C程度の鉄微粒子先端部と接したアモルファスカーボン原子は、鉄微粒子に取り込まれ鉄微粒子先端部が液化する。取り込まれたカーボン原子は鉄微粒子の周辺部を拡散しながら鉄微粒子後部へ移動し、鉄微粒子後部を液化する。これに伴い、鉄微粒子先端部は固化する。鉄微粒子後部に達したカーボン原子は、グラファイト化された状態で排出される。カーボン原子が排出されたことにより、鉄微粒子後部は固化する。このプロセスを繰り返すことにより、アモルファスカーボンピラーをグラファイトチューブ化していく。

また、ガリウムを含むアモルファスカーボンロッドに電圧を印加し、瞬間的に大電流を流すことにより、ガリウムが液化し、陰極側に瞬間的に移動する。このガリウムの移動過程において、カーボンロッドのグラファイトチューブ化が起きる。鉄の場合とは異なり、ガリウムはカーボンと固溶しない。この現象を詳しく解析するために、STEM用のSTMホルダーを購入し、その場観察を行った。ロッドに電流を流すことによりロッド内に含まれるガリウムが粒状化する。ガリウムの粒状化に伴いカーボンは $sp^2$ 的な様相を示し始める。ロッドが断線するまで電圧を増加させていくと、陰極近傍のガリウムは、ほぼ抜けきってしまい、チューブ状となる。

### FIB-CVDピラーの弾性2重構造

Ga 集束イオンビームを用いて形成されるアモルファスカーボンピラーは内部に、Ga が偏析し外側がアモルファルカーボンで覆われた2重構造となっている。イオンビームを水平走査すると、傾斜したピラーを得る事ができ、走査速度に応じて傾斜角と太さが変化する(図 3(a))。傾斜角が小さくなると、Ga を含んだコアサイズはあまり変化しないものの、周囲のアモルファスカーボン層は薄くなる。これら一連の傾斜ピラーのヤング率、密度を測定したところ、図 3(b)に示すように、傾斜が浅くなると急激にヤング率および密度が増えることが分かった。図中の実線はピラーが弾性2重構造(c)を持っていると仮定し、中心コアを300GPa、外周アモルファス層を30GPaと仮定して計算した結果であり、実測結果と良く一致する。さらに、平均値として約140GPaと観測される垂直成長ピラーを酸素プラズマでエッチングして細らせながらヤング率を測定すると、同様にヤング率の急激な増加が観測され、モデル計算とも良く一致した。これらの結果から FIB-CVD ピラーは、300GPa におよぶ高いヤング率を持つコア部と、30GPa 程度の低いヤング率を持つ外周のアモルファス層による弾性2重構造を持っていると考えられる(図 3(c))。

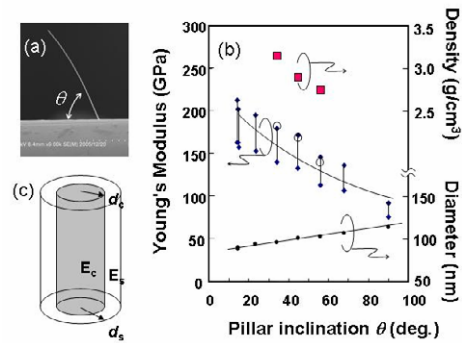


図3 (a)傾斜ピラー (b)傾斜角とヤング率 (c)弾性2重構造モデル

### 鉄微粒子の拡散係数と移動方向

CNTの成長方法の一つとして、固相成長法が知られている。今回、鉄を含むアモルファスカーボンウォールを加熱することで、鉄微粒子の挙動の観察、解析を行った。FIB-CVD法を用いて、内部に鉄の層を含む厚さ約100 nm、幅約1  $\mu$ mのウォール状のアモルファスカーボン構造体を作成し、試料とした(図4(a))。温度勾配に着目し、試料に対して真空中で電気炉による等方的な加熱、及びSTEMチャンバ内でタングステンワイヤをジュール加熱することでウォールの根元からの加熱を行い、鉄微粒子の挙動の違いを観察した。加熱を行うと、鉄微粒子が凝集し、アモルファスカーボンの領域へ拡散する。等方的な加熱では、鉄微粒子はドープされた位置を中心に拡散するのに対し(図4(b))、ウォールの根元から加熱を行うと、鉄微粒子の拡散は、温度の低い方向へシフトすることがわかった(図4(c))。また、680°Cの等方的加熱において、鉄微粒子の拡散定数は約0.06 nm<sup>2</sup>/min.であった。このことより、鉄微粒子の原動力として、温度及び温度勾配が大きく影響していることがわかった。

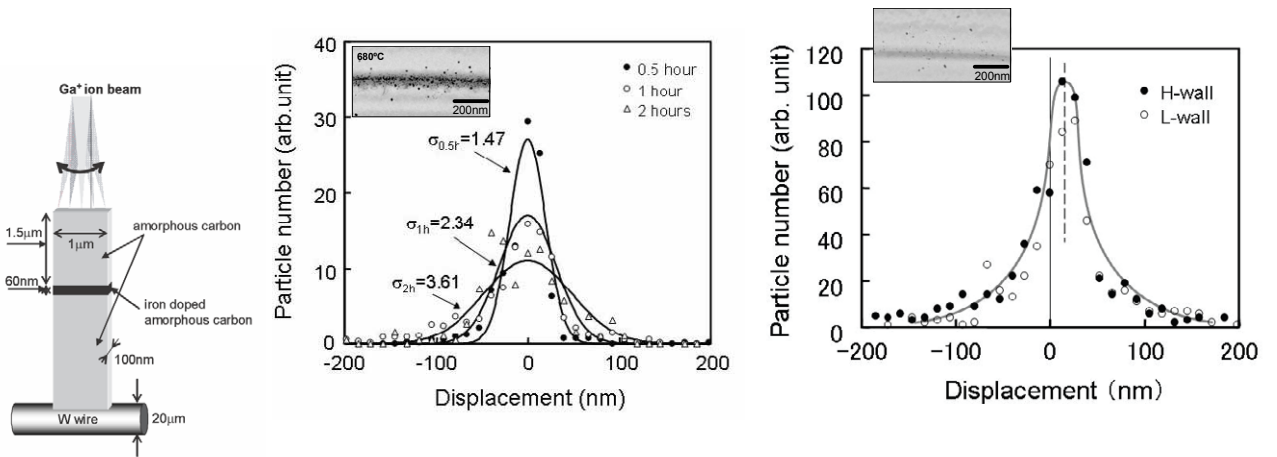


図4 (a) 試料概略 (b)等方加熱時の鉄微粒子の分布 (c) 一方向加熱時の鉄微粒子の分布

## 超尖鋭プローブの合成と局所電界可視化

ピエゾマニピレーターが2基取り付けられた走査型電子顕微鏡内において、陽極のマニピレーターにプラチナ、陰極に電界研磨を施したタングステンプローブにMWNTをとりつけたものを用意し、両電極間を5  $\mu\text{m}$  に保ち電界放射実験を行った。このとき、エミッション電流が10  $\mu\text{A}$  ほどでタングステンがジュール加熱により軟化し、MWNTが融けずにクーロン引力により陽極に引かれることでプローブが引き伸ばされ、さらに引きちぎられることで、曲率先端半径数ナノメートルの先鋭なプローブが形成された。この先鋭なプローブと、電界研磨のみを施したタングステンプローブについて、FNプロットの傾きを比較することで、先鋭プローブの曲率先端半径が数ナノメートルであることが再確認された。

また、同様の実験系において、低加速透過走査電子顕微鏡モードで観察したところ、電極間にバイアスを印加することで、STEM画像中プローブ先端周辺に影が現れた。この影は、バイアスを印加することでプローブ先端に集中した電荷が、電子ビームを散乱し、これが検出器を逸れることで形成される。我々は、散乱された電子ビームの検出感度を向上させるために、1.5mmの穴が開いたオリフィス板を設置し、散乱角を制限することで、低印加バイアスで影を得ることができた。私たちはこの散乱メカニズムにラザフォード散乱を適用し、STEM画像中プローブ先端から距離**b**の位置での電場強度計算式を、 $E = 2V/b \cdot \tan \theta/2$ と得た。この式と、STEM画像に表れた影を用いて、さらに陽極が作る電場の影響を差し引き、電場強度の近似計算を行った。電極間距離が1mm、加速電圧5kV、印加バイアス175Vのとき、プローブ先端から6.5  $\mu\text{m}$  の場所での電場強度は1.8V/ $\mu\text{m}$ と近似計算された。

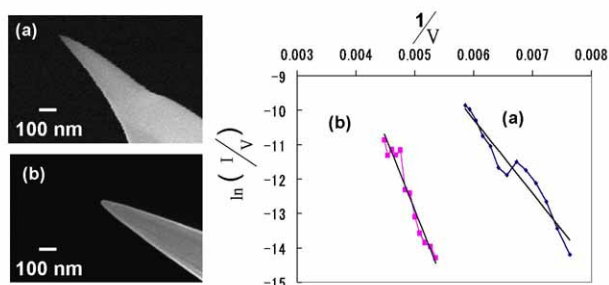


図 5 先鋭なタングステンプローブ(a)と電界研磨のみを施した W プローブ(b)についての FN プロット

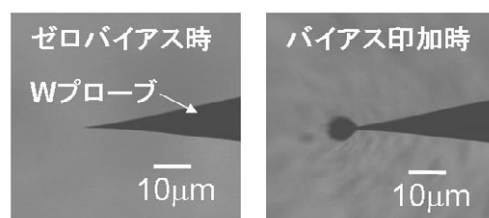


図 6 バイアスを印加することで STEM 像中の W プローブ先端近傍に現われた影

### (3) (独)物質・材料研究機構グループ

#### DLC 薄膜中の Ga イオン残留測定

FIB-CVD 法によって作製された構造体における、Ga イオンの残留についての検討を行った。これまでに兵庫県立大の検討により FIB-CVD 法で作製したカーボン薄膜はその薄膜中に Ga を含みアモルファスカーボンラ

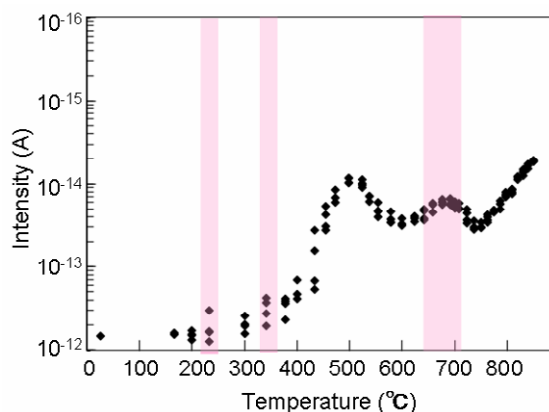


図 7 四重極質量分析による Ga 由来のピーク強度の温度依存性

イクな薄膜であることが確認されている。また薄膜中の Ga は 200°C、300°C で薄膜から脱離する傾向にあるが、すべての Ga が脱離するわけではない。そこで FIB-CVD 法で作製した薄膜の Ga の脱離、及び構造評価を実施した。室温で作製したカーボン薄膜をレーザー加熱法により加熱し四重極質量分析器によるその場観察を実施した。図 7 に示すように従来の結果にあわせて 700°C 近傍で Ga の脱離に由来するピークが確認された。また熱処理前後での蛍光 X 線による Ga 金属の組成分析を実施したところ図 8 に示すように処理前には薄膜作製部分に均等に Ga が確認されるが 700°C 以上の熱処理を行った試料においては薄膜中の Ga が脱離していることが確認される。これまでに兵庫県立大で実施した熱処理後の試料の XPS 測定において熱処理後の薄膜において 500°C 近傍で Ga が膜表面に移動し~800°C 程度で Ga が脱離するという結果にも一致する。次に主組成であるカーボンの構造をラマン分光法により評価した。図 9 に示すように、熱処理前後の両方

において sp<sup>3</sup> 混成軌道に由来する D Band (A<sub>1g</sub> モード, 1360cm<sup>-1</sup>) と sp<sup>2</sup> 混成軌道に由来するバンド G Band (E<sub>2g</sub> モード, 1580cm<sup>-1</sup>) が確認される。一般的に DLC 膜においてアモルファス状態であるほど G バンドのピークシフト及びブロード化がみられる。本結果においても熱処理前の試料において G バンドのピークシフトとブロード化がみられ室温下で作製した試料は Ga を多く含むことによりアモルファス状態であるのに対し Ga の脱離がおこった 700°C 以上の熱処理を実施した試料は DLC 化が進んだことが推察される。以上から FIB-CVD 法で作製した試料において試料中の Ga を脱離する必要がある構造においては 700°C 以上の熱処理を実施する必要がある。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 「ナノ立体構造デバイス」グループ

##### ① 研究者名

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

・ナノ立体構造成長メカニズム・解像度限界・イオン種依存性・バイオナノツールの作成と評価

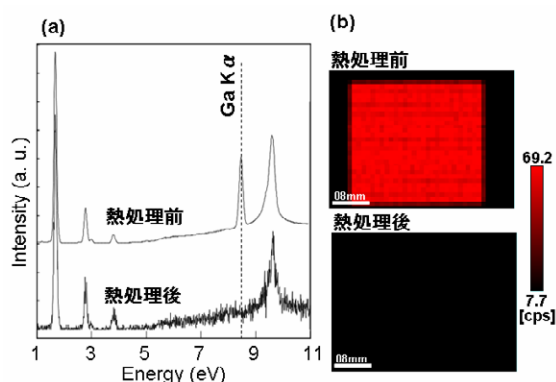


図 8 蛍光 X 線による組成分析 a) スペクトル b) マッピング測定による Ga の分布状況

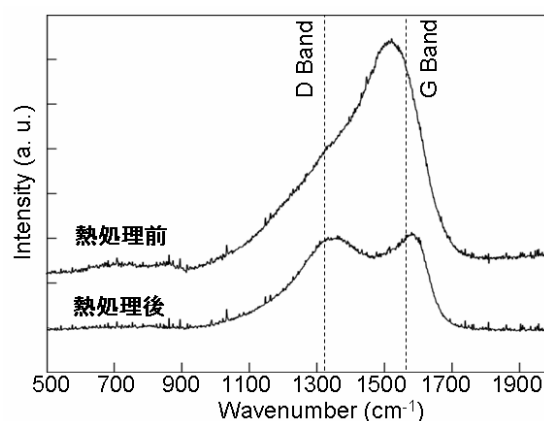


図 9 熱処理前後の試料構造のラマン発光

(2)「ナノ立体構造材料特性」研究グループ I

①研究者名

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

・FIB/EB-CVD によるカーボンナノチューブ成長メカニズムおよび材料特性と応用

(3)「ナノ立体構造材料特性」研究グループ II

①研究者名

藤田 淳一 (筑波大学大学院 数理物質科学研究科 助教授)

②研究項目

・FIB/EB-CVD によるカーボンナノチューブ成長メカニズムおよび材料特性と応用

(4)「ナノ立体構造デバイス」グループ III

①研究者名

知京 豊裕 ((独)物質・材料研究機構半導体材料センター センター長)

②研究項目

・ナノ立体構造体の材料物性評価

## 4. 研究成果の発表等

### (1) 論文発表(原著論文)

#### 国内

- 長田貴弘, 佐久間芳樹, 関口隆史, 知京豊弘, “集束イオンビームCVD法によるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>立体構造の作製と評価”, 日本電子材料技術協会会報, Vol. 37, pp.37-39(2006)
- 米谷玲皇, 神田一浩, 春山雄一, 皆藤孝, 松井真二, 集束イオンビーム励起表面反応による化学気相成長法を用いた単一オルガネラ操作のためのバイオナノツールの作製と評価, 電子情報通信学会論文誌, Vol.J90-C No.1, January ,pp.88-95. (2007)

#### 国際

- T. Ichihashi, M.Ishida, Y. Ochiai, and J. Fujita, “Carbon-nanopillar tubelization caused by liquidlike iron catalyst nanoparticles”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vop1,4, pp401-405, Apr.29(2006)
- S. Okada, T. Mukawa, R. Kobayashi, M. Ishida, Y. Ochiai, T. Kaito, S. Matsui, and J. Fujita , “Comparison of Young's Modulus Dependency on Beam Accelerating Voltage between Electron-Beam- and Focused Ion-Beam-Induced Chemical Vapor Deposition Pillars”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.45,pp.5556-5559, Jun,20 (2006)
- T. Hoshino, A. Ozasa, R. Kometani, S. Matsui, K. Mabuchi, “Development of a regeneration-type neural interface: A microtube guide for axon growth of neuronal cells fabricated using

focused-ion-beam chemical vapor deposition”, J.Vac. Sci.Technol. B24(6) pp.2538-2543 Oct.30(2006)

- J. Igaki, K. Nakamatsu, R. Kometani, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, S. Matsui, “Mechanical characteristics and applications of diamondlike-carbon cantilevers fabricated by focused-ion-beam chemical vapor deposition”, J.Vac. Sci. B24(6) pp.2911-2914 Nov.30 (2006)
- K. Nakamatsu, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Ichihashi, T. Kaito, S. Matsui, “Mechanical property evaluation of Au-coated nanospring fabricated by combination of focused-ion-beam chemical vapor deposition and sputter coating”, J.Vac. Sci. Technol., B24(6) ,pp.3169-3172, Dec.4(2006)
- J.Yanagisawa, H.Matsumoto, T.Fukuyama, Y.Shiraishi, T.Yodo, Y.Akasaka “Effects of Ga ion irradiation on growth of GaN on SiN substrates by electron cyclotron resonance-assisted molecular beam epitaxy”, Nucl. Instr. and Meth. B 257, 348-351 (2007).
- K. Nakamatsu, M. Nagase, T. Ichihashi, K. Kanda, Y.Haruyama, T. Kaito, “Fabrication of Diamond-Like Carbon Nanosprings by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition and Evaluation of Their Mechanical Characteristics”, IEICE TRANS. ELECTRON., Vol.E90-c, pp41-45., January(2007)
- S. Matsui, R. Kometani, “ Three-Dimensional Nanostructure Fabrication by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition”, IEICE TRANS. ELECTRON., Vol.E90-c, pp25-35., January(2007)

## (2) 特許出願

平成 18年度特許出願: 1件 (CREST 研究期間累積件数: 9 件)