

領域評価用資料 添付資料 (CRESTタイプ)

研究領域「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」

1. 応募件数・採択件数

採択年度	応募件数	採択件数
平成14年度	46	7
平成15年度	19	1
平成16年度	25※	0
採択数計		8

※ 平成16年度は戦略目標（3目標）毎に公募し、ナノテク分野別バーチャルラボ9領域全体で選考した。

2. 主要業績

チーム	年	論文		学会発表				ポスター発表		その他		特許	
		国際	国内	国際		国内		国際	国内	国際	国内	国内	海外
				招待	通常	招待	通常						
石橋	2003	7		3	5	9	8	6					
	2004	10		4	2	13	20	8	3		1	1	
	2005	14		7	4	8	12	10	2	1	4	0	
	2006	12		13	2	7	21	10	4		1	2	
	2007	16		4	3	8	17	6	9		6	2	
	小計	59	0	31	16	45	78	40	18	1	12	5	0
市川	2003			3	3	1	2						
	2004	1			2		6					2	
	2005	4		1	3	1	13	3			1		
	2006	7	1	2	5	1	15	10	1	1	1	1	
	2007	13	1	4	7	3	17	8	3	1	2	2	
	小計	25	2	10	20	6	53	21	4	2	4	5	0
彌田	2003	8		1	5		9	3			1	1	
	2004	3			9	9	17	3	4		2	4	
	2005	9			7	7	33	20	23		2	3	1
	2006	13		6	17	8	12	26	27	2	7	2	1
	2007	21		8	22	10	38	19	14		3	1	1
	小計	54	0	15	60	34	109	71	68	2	15	11	3
川勝	2003		1	6	5	7	6	10		1	1		
	2004	3		4	4	3	6	5		1		7	

	2005	4	4	3		3	3	1	2	6			
	2006	10	7			10		1	1	2			
	2007	2	9	1	1	0		1		1			
	小計	19	1	30	13	11	12	28	3	3	3	10	9
木下	2003	2		7		6			1				
	2004	2		1	7	5							
	2005	6		1	3	3	13	1	6		2	2	
	2006	3		2	5		3	1					
	2007	3		1	2	1	2	1	2	2			
	小計	16	0	5	24	4	29	3	8	2	3	2	0
大門	2003	1			9		9			3			
	2004	5			3		11			1	2	1	
	2005	6		2	2	4	9	11	11		5	1	
	2006	14		4	2		16	17	14		2	1	
	2007	13			7	2	40	12	1			2	
	小計	39	0	6	23	6	85	40	26	1	12	4	1
松井	2003	9		4	6	1	7	5	1	2	4		
	2004	12		2	9	6	13	13	6	3	2		
	2005	13	2	4	14	3	15	7	15		4	6	
	2006	14	1	8	12	6	12	22	10	1	8	1	
	2007	11	1		5	1	11	6	7		3	1	
	小計	59	4	18	46	17	58	53	39	1	20	12	2
本間	2003				2			3					
	2004	11	1	1	8		27	5	2			7	
	2005	19	1	6	7	3	37	16	7			11	
	2006	11		7	3	5	46	31	6	1	3	3	
	2007	35	1	6	16	2	70	36	19		4	3	
	小計	76	3	20	36	10	180	91	34	1	7	24	0
合計	2003	27	1	17	42	18	47	27	1	1	8	5	0
	2004	47	1	12	44	31	105	34	15	2	8	24	0
	2005	75	3	25	43	29	132	71	67	1	19	24	8
	2006	84	2	49	46	27	125	127	62	5	23	10	4
	2007	114	3	32	63	28	195	88	55	4	18	10	3
	合計	347	10	135	238	133	604	347	200	13	76	73	15

石橋チーム

(1) CNT人工原子

CNTの量子ドットの離散準位の観測、電子殻構造の観測、ゼーマン分裂の観測、2電子間相互作用

用など、世界で初めて明確な人工原子的振る舞いの直接観測に成功し、スピン型量子ビット素子としての可能性を示した。

カーボンナノチューブ量子ドット(人工原子)は1次元箱形ポテンシャルに閉じこめられた電子系であり、カーボンナノチューブのバンドがフェルミ準位付近に2つあることとスピンの2重縮退を考慮すると、カーボンナノチューブの電子殻は4個の電子で閉殻することが予想される。このことを極低温(100mK以下)での単電子輸送を調べることにより明らかにした。すなわち人工原子で観測されるクーロン振動から得られる1電子帯電エネルギーが4電子周期や2電子周期を持つことを観測した。後者は、バンドの縮退が解けた場合に現れる。大きなソースドレイン電圧でクーロン振動ピークを測定することにより電子殻に電子が1個ある場合と2個ある場合のエネルギースペクトルを測定することに世界で初めて成功した。その結果、電子数が1個の場合には1電子準位のゼーマン分裂が観測されたのに対し、電子数が2個の場合にはエネルギースペクトルは相互作用する2電子系に特有のスピン1重項状態と3重項状態であることを直接観測した。これらの結果は、電子殻に電子を1個入れた場合には単一スピンの形成されていることを示しており、これはスピン型量子ビットが形成されていることに他ならない。また、2電子状態は2電子のエンタングル状態が形成されていることに対応しており、いずれもカーボンナノチューブ人工原子では量子情報処理デバイスにとって重要な特性を得ることが容易であることを示している。

(2) テラヘルツ検出

CNT人工原子で超高感度テラヘルツ検出が可能であることを世界で初めて示した。

カーボンナノチューブ人工原子の特徴の一つは、人工原子としてのエネルギースケールがサブミリ波からテラヘルツ波の領域にあり、カーボンナノチューブ人工原子がテラヘルツ波に対して量子的に(光子として)応答すると考え、カーボンナノチューブ人工原子に1.5Kにおいて様々な周波数のテラヘルツ波を照射することによって、量子ドットからドレイン電極への光アシストトンネルによる電流ピークを観測することに成功した。この光サイドバンドによる電流ピーク的位置は周波数に対して直線的に移動することから、このピークが光アシストトンネルに起因していることを明らかにした。また、光アシストトンネル電流ピークがテラヘルツ波の強度に対してベッセル関数的に変化することも観測しており、これらの結果からテラヘルツ波が量子ドットによって量子的に検出されていることを見出した。量子ドットのテラヘルツ波に対する量子応答の観測は世界で初めての成果である。

(3) 単電子デバイス

イオンビームを多層カーボンナノチューブに局所的に照射して形成したトンネル障壁を用いて単電子トランジスタを2個直列に形成したCMOS型単電子インバータをカーボンナノチューブで実現することに世界で初めて成功した。このデバイスは単電子トランジスタを1本のナノチューブに集積した点、カーボンナノチューブで初めて量子ナノデバイスを作製したという点で意義の深い成果である。単層カーボンナノチューブの両端に電極を形成すると量子ドットが形成できることを利用して、同様の単電子インバータを作製することにも成功した。また、周期的なゲート特性を有する単電子トランジスタの特性を利用することにより、単層カーボンナノチューブを用いて単電子XOR(排他的論理和演算)デバイスを実現した。

(4) CNTとGaAs/AlGaAs構造

CNTとGaAs/AlGaAsのハイブリッド化を初めて提案し、新しいデバイス応用の可能性を示した。

GaAs/AlGaAs 2次元電子ガス(2DEG)基板上にホールバーをメサエッチングにより作製し、量子ポイントコンタクトゲートとカーボンナノチューブ単電子トランジスタを作製し、2次元電子ガスをゲートとして単電子トランジスタを動作させることに成功した。

(5)単層カーボンナノチューブの高真空低温成長

一般にナノチューブの成長は700度程度以上の高温で行われる。このことは、将来の半導体デバイスとの融合を考えた場合にプロセス上問題となる。新しいカーボンナノチューブの成長法として、従来のアルコールを用いたCVD法の成長圧力よりも2桁から3桁低い圧力条件で成長する技術の開発を行った。その結果、成長速度は遅くなるものの、単層カーボンナノチューブの成長に成功し、ラマン散乱で評価した最適条件を与える成長温度が通常のCVDに比べて200~300°C下げることが出来ることを見出した。

主要論文

K. Ishibashi, D. Tsuya, M. Suzuki, and Y. Aoyagi, "Fabrication of single electron inverter in multiwall carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., 82 (19) 3307-3309 (2003), selected for the May 19, 2003 issue of the Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology

Single electron inverter based on the Coulomb blockade effects has been fabricated in multi-wall carbon nanotubes, by using the Ar irradiation method for the tunnel barrier formation in the quantum dots. The device characteristics were measured at 2.6K, and the indication of the inverter-like transfer characteristics has been obtained. The performance of the device was not completely satisfactory for the inverter operation in terms of the voltage gain and the voltage swing, but the present technique turns out to be useful for the fabrication of the single electron logic devices in carbon nanotubes.

S. Moriyama, T. Fuse, M. Suzuki, Y. Aoyagi, K. Ishibashi, "Four-electron shell structures and an interacting two-electron system in carbon nanotube quantum dots", Phys. Rev. Lett. 94, 186806(1-4) (2005). selected for the May 23, 2005 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology

Low-temperature transport measurements on the closed single-wall carbon nanotube quantum dots have been carried in magnetic field up to 8 Tesla. The four-electron shell filling has been observed, and the magnetic evolution of each Coulomb peak was investigated, in which the magnetic field induced singlet-triplet transition was observed. Excitation spectroscopy measurements have revealed the Zeeman splitting of single

particle states for one electron in the shell, and singlet and triplet states with a direct observation of the exchange splitting at zero-magnetic field for two electrons in the shell, the simplest example of the Hund's rule. The effects are discussed in terms of various energy scales associated with the dot.

T. Fuse, Y. Kawano, T. Yamaguchi, Y. Aoyagi, K. Ishibashi, "Quantum response of carbon nanotube quantum dots to terahertz wave irradiation", *Nanotechnology* 18, 044001 (2007), selected as a featured article in *Nanotechnology*, and is selected as one of the most highly downloaded articles in 2007

Single-electron transport measurements have been carried out at 1.5K on single-wall carbon nanotube (SWCNT) quantum-dots (QDs) under terahertz (THz) irradiation with a frequency of 2.5THz. The most important finding in this study was new side-peaks that appeared only under the THz irradiation. From the detailed analysis with energy scales associated with the QD, we conclude that the side-peaks originate from the photon assisted tunneling (PAT) of an electron in the QD to the drain electrode. The present THz-PAT is the first observation in QDs because of the larger energy scales in the SWCNTQD, compared with those of standard semiconductor QDs.

市川チーム

(1) Geナノドット構造の形成と発光特性評価

極薄Si酸化膜を形成したSi(001)表面にGeナノドットを形成し、Si薄膜に埋め込む構造や、これらのプロセスを繰り返して超格子構造を色々な条件で作製し、発光強度を評価した。最適な成長条件で作製した試料から、光通信で使用されている波長領域(～1.5 μm, 0.8 eV)にピークを持つフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを観測した。さらにこれらの試料を700℃～900℃の温度でアニールすることにより、発光強度が一桁以上増加し、低温において強い発光を観測することができた。この強度は、従来法であるSK成長を用いて形成したナノドット構造からのそれに比較して、一桁程度大きいものである。さらに、この試料に電極を形成し電流を注入することにより、エレクトロルミネッセンス(EL)の測定を行い、PLと同様な強い発光スペクトルを観測したが、室温においては、発光がPLおよびELについても殆ど観測されなかった。しかし、Geナノドットを積層したナノドット超格子から、室温において1.5 μmの波長領域においてピークを持つ、大きな強度のELの観測に成功した。

(2) GeSn、β-FeSi₂ナノドット構造の形成と発光特性評価

極薄Si酸化膜の方法を用いて多数のサイズの異なるGe_{0.85}Sn_{0.15}ナノドットを作製し、走査トンネル分光法(STS)によりバンドギャップを測定した。通常のGe_{0.85}Sn_{0.15}の混晶のエネルギーバンドギャップは0.5eVであるのに対し、明瞭なキャリアの量子閉じ込め効果を観測し、ナノドットの直径が10nm程度のときにバンドギャップが光通信波長帯の0.8eVに増大することを明らかにした。また、このナノドットをSi薄膜中に埋め込みPLを測定した結果、0.8eV付近にピークを持つPLスペクトルの観測に成功した。

Siナドットを形成した後、Feを蒸着して β -FeSi₂ナドットを作製する方法や、SiとFeを同時蒸着して作製する方法などを検討した。同時蒸着法が本ナドットを作製する方法として優れていること、さらに本ナドットをアニールすると表面が平らな結晶性の良い β -FeSi₂ナノアイランドが形成されることを見出した。また、これらのナノ構造をSi薄膜中に埋め込み、PLにより発光特性を評価した。

(3) 個々のナノドットの電子・光物性の評価

STMを用いて半導体試料の近赤外領域の光吸収スペクトルを、極めて高いエネルギー分解能(0.01eV)と空間分解能(数nm)をもって測定することのできる複数の方式の顕微分光技術(STM-PAS)を開発した。STM-PAS法の利点は、外部機器によって確定した光エネルギーを測定値とするため、STSにおける各種不確定要因(表面バンドベンディングによるエネルギーの不確定性、探針状態による再現性の悪さなど)を完全に排除できる点である。STM-PASのようなナノ分解能をもった特に光吸収スペクトルの顕微測定はこれまで例がない。FT方式のSTM-PMCS法とバイアス変調方式のSTM-EFMS法を考案・装置化し、前者では特にナドットのように光吸収スペクトルが予測困難な試料に対し信頼性あるスペクトルを迅速に取得可能であること、また後者ではやはりナドットのように光変調では測定困難な試料にも有効であることを示した。さらに開発した手法を2種類のナドット試料に対し応用し、GeSnではサイズ閉じ込めによる離散化準位間の光吸収遷移を、 β -FeSi₂では間接遷移吸収端の観測に成功した。

(4) ナドット間の伝導特性の評価

マイクロ4端子法や4探針STM法によりマイクロ・ナノスケール領域の電気伝導特性を評価する方法を發展させ、ナドット間の伝導特性の評価を実施した。伝導特性の評価は、キャリアを効率良く再結合させ、EL発光効率を向上させる上で重要な情報を与える。マイクロ4端子法により、Geナドット間の電気伝導度の温度依存性を調べた結果、Si基板と接しているエピタキシャルナドットにおいては、GeナドットとSi基板の間で電子とホールとのやり取りが起こり、これらのキャリアによる伝導が伝導特性を支配していることを明らかにした。さらに、4探針STM法により、探針間の距離を変化させた伝導度の測定から、エピタキシャルナドット間の伝導特性は3次的であり、Si基板と極薄SiO₂により分離している非エピタキシャルナドットにおいては、伝導特性はドット間のみで電流が流れる2次的であることを明らかにした。

(5) ナドットの結晶構造観察

投射型の透過電子顕微鏡(TEM)や走査型のTEM(STEM)を開発・利用することにより、ナドットの結晶構造と発光特性の関連を調べた。Geナドットに関しては、成長後はSi薄膜中において安定に存在すること、発光効率の大きい高温アニール試料においては、Geナドット構造が崩れ薄膜構造に変化することを明らかにした。GeSnナドットでは、一様な混晶化が起こり格子歪が緩和していること、鉄シリサイドナドットでは、界面に格子不整合転位を形成することなく歪んでおり、直接遷移化の可能性を明らかにした。また、球面収差を補正した0.1nmの像分解能を持つSTEMを開発し、エネルギー損失分光法や特性X線分光法により、Si薄膜中のGeナドットの組成分布を1nmの分解能で明らか

した。

主要文献

A. Shklyæv, S-P. Cho, Y. Nakamura, N. Tanaka and M. Ichikawa, "Influence of growth and annealing conditions on photoluminescence of Ge/Si layers grown on oxidized Si surfaces", *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 136004-1~8 (2007).

Ge/Si structures with a layer of Ge islands grown on oxidized Si surfaces and covered with Si were recently found to exhibit intense photoluminescence (PL) in the D1 region (~ 0.8 eV) after annealing at high temperatures. We show that this PL is a property of the Ge/Si structures grown at low temperatures from about 400 to 500 °C, at which crystal defects are introduced through the coalescence of strained three-dimensional islands. PL features are found to be independent of Ge thickness over a wide range from 0.7 to 3 nm. A monotonic increase in PL with annealing temperature is observed up to 1000 °C, but PL completely vanishes after annealing at higher temperatures. The transmission electron microscopy data show the presence of dense arrays of crystal defects in the Si layer capping the layer of Ge islands.

Y. Nakamura, A. Masada and M. Ichikawa, "Quantum-confinement effect in individual $Ge_{1-x}Sn_x$ quantum dots on Si(111) substrates covered with ultrathin SiO_2 films using scanning tunneling spectroscopy", *Applied Physics Letters* **91**, 013109-1~3 (2007).

The authors observed a quantum-confinement effect in individual $Ge_{1-x}Sn_x$ quantum dots (QDs) on Si(111) substrates covered with ultrathin SiO_2 films using scanning tunneling spectroscopy at room temperature. The quantum-confinement effect was featured by an increase in the energy band gap of 1.5 eV with a decrease in QD diameter from 35 to 4 nm. The peaks for quantum levels of QDs became broader with a decrease in the height-diameter aspect ratio of QDs, demonstrating the gradual emergence of two dimensionality in density of states of quasi zero-dimensional QDs with the QD flattening.

N. Naruse, Y. Mera, Y. Fukuzawa, Y. Nakamura, M. Ichikawa and K. Maeda, "Fourier transform photo-absorption spectroscopy based on scanning tunneling microscopy", *Journal of Applied Physics* **102**, 114301-1~6 (2007).

A scheme of photoabsorption spectroscopy (PAS) based on scanning tunneling microscopy (STM) applicable to semiconductors has been devised to circumvent experimental difficulties inherent in STM-PAS measurements so far conducted in the conventional lock-in detection scheme. The present scheme uses multiplexed lights from an interferometer for spectroscopic lights and the modulated current flowing through the STM tip for the signal from which the photoabsorption spectrum is deduced by Fourier transformation. The technique under an optimized condition has been applied to Si samples deposited with epitaxially grown $Ge_{1-x}Sn_x$ nanodots, which proved the spatial resolution of a few nanometers.

彌田チーム

(1) ナノ相分離構造の製法確立

独自に設計・合成した側鎖液晶型ブロック共重合体からなる高信頼性ナノ相分離テンプレート薄膜を、株式会社ラボと連携してマイクログラビア法を用いることにより、大面積連続作製することに成功した。自己組織化という現象の利点である簡便性かつ大量生産性を最大限に活かした本手法により、高信頼性ナノ相分離テンプレートを誰にでも扱える形で提供するプロセスを確立した。

基幹物質となるポリエチレンオキシド(PEO)とアゾベンゼン(Az)メソゲンを側鎖に有するポリメタクリレート(PMA(Az))からなる側鎖液晶型両親媒性ブロック共重合体PEO-*b*-PMA(Az)(第1世代ブロック共重合体)の精密重合度制御及び大量合成法を確立した。PEO-*b*-PMA(Az)が1段階アニールにより形成する垂直配向シリンダー型ナノ相分離膜の高配向性・高規則性を様々な構造評価法(透過型電子顕微鏡(TEM)、電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、斜入射小角X線散乱法(GISAXS))で実証した。その中で膜内に含まれる液晶構造がその高規則性・高配列性に起因していることを発見し、液晶メソゲン部位を合成化学的に変えることで、更なる高信頼性を目指した(第2世代ブロック共重合体)。また、その中でも液晶メソゲン部位に架橋ユニットを導入することにより、膜構造の耐溶媒性・耐熱性の向上に成功した。

自己組織的に形成されるナノ相分離構造を任意に制御するために、光・電場などの外場印加法、基板ラビング処理法、単分子膜利用法による完全配向制御を行った。外場印加では任意の方向へのシリンダー配向が期待され、自己組織的には困難である条件においても、シリンダー垂直配向制御が可能であることを実証している。単分子膜利用法ではより高い垂直配向性が得られた。また、液晶メソゲンの水平配向を利用した基板ラビング処理法により、膜内完全1軸水平配向したシリンダー構造を得ることに成功した。

(2) 合成材料のデータベース化

側鎖液晶型ブロック共重合体による垂直配向シリンダー型ナノ相分離構造の高配向・高配列性の起源を明らかにするために、分子構造同定、ナノ相分離構造評価(SAXS等)、示差走査熱量計(DSC)測定による熱力学的解釈を行った。ナノ相分離構造の熱力学的界面が非常に薄いことが高配向・高配列性の起源であり、液晶層の垂直配列性がナノシリンダーの垂直配向性をもたらしていることを明らかにした。プロジェクト期間内に得られた100種類以上にのぼる第1世代・第2世代ブロック共重合体に対し、上記測定を系統的に行うことにより、分子構造、ナノ構造、熱力学データのデータベース作製を行った。データベースの情報を基に、目的とするナノ構造を形成するための試料の選択、構造形成条件が選択されるようになっている。さらに、得られたブロック共重合体試料を上述マイクログラビア法により大面積連続製膜し、データベースとともに信頼あるナノ相分離テンプレートをプロジェクト内外の機関に提供し共同研究を進めた。

(3) ナノ相分離テンプレートの展開と応用

ナノ相分離テンプレート機能発現にむけた新ナノプロセスの開発として、①PEOナノシリンダードメイン選択的ドーピング、②各種ナノ粒子のナノ相分離膜表面への位置選択的配置、③PEOナノシリンダードメイン内をナリアクターとして、ナノシリンダーに閉じこめた機能物質の化学反応の誘起、④垂直配向PEOナノシリンダーをエッチング剤のチャンネルとした基板表面へのヘキサゴナル配列の転写プロセスの開発を行った。

①高規則・高密度ナノドット及びナノワイヤー作製の為のプロセス開発を行った。蛍光材料であるCdS

ナノ粒子及びZnS:Mnナノ粒子、導電性、耐腐食性に富む昇華性を有するRuO_xナノ粒子、磁性を有するナノ(酸化)鉄粒子、プラズモニクス及び表面増強ラマン効果への応用が期待される金及び銀ナノ粒子、メソポーラス構造を有するシリカナノロッドを、規則配列化するナノプロセス開発にはほぼ成功した。

②親水性シリンダー及び疎水性マトリックスというナノ相分離膜表面の化学的コントラストドメイン構造を利用し、表面に親水化又は疎水化処理を施した金ナノ粒子を、ドメイン選択的に配置することに成功した。

③ナノ相分離薄膜内の垂直配向型PEOナノシリンダー構造をテンプレートとした導電性高分子・金属酸化物・セラミクスなどのナノメートル領域における成形加工及び得られるナノ構造材料の応用展開を目指した。ナノ反応場としたPEOナノシリンダードメイン内における電解重合(ドメイン選択的ナノ導電化)により、PEO-*b*-PMA(Az)テンプレートに転写されたナノシリンダー形状の導電性高分子アレイの作製を行った。ナノ反応場としたPEOナノシリンダードメイン内における電解重合(ドメイン選択的ナノ導電化)により、ナノ相分離テンプレートに転写されたナノシリンダー形状の導電性高分子ポリピロールアレイの作製に成功した。

④PEOのエーテル基に由来したイオン伝導性をもつ垂直配向PEOシリンダーをナノイオンチャンネルとしてとらえ、ワンステップのナノパターン転写におけるウェットエッチングマスクに適用することを目指した。さらに、エッチング剤のシリンダーチャンネル内の拡散を促進するために、PEOシリンダー中にオリゴエーテルを複合化させたブレンド膜をマスクとし、シリコンウエハ表面へのナノパターンの転写プロセスの開発に成功した。

(4) 多光束ビームによる屈折率周期ナノ構造体形成

多光束ビーム干渉では、その照射本数および入射角などにより様々な干渉パターンが発現する。光応答性と液晶性を有するモノマーに三本のレーザー干渉光を照射し、光重合することによって、周期的な光学的異方性を有する新しいタイプの高分子周期構造体フィルムを作製に成功し、その光学特性について評価した。

主要文献

Yanqing Tian, Kazuhito Watanabe, Xiangxing Kong, Jiro Abe, and Tomokazu Iyoda
“Synthesis, Nanostructures, and Functionality of Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymers with Azobenzene Moieties” *Macromolecules*, 35, 3739-3747 (2002)

A series of liquid crystalline (LC) homopolymers of poly{11-[4-(4-butylphenylazo)phenoxy]undecyl methacrylate} containing an azobenzene mesogen with different degrees of polymerization were synthesized by using the atom transfer radical polymerization (ATRP) method. The homopolymers were prepared with a range of number-average molecular weights from 6100 to 23 500 with narrow polydispersities of less than 1.17. Thermal investigation showed that the homopolymers exhibit monolayer smectic A, smectic C, and an unknown smectic X

phases. The transition temperatures increase slightly with the increase of the molecular weights and level off at around 21 500. Novel amphiphilic LC-coil diblock copolymers with a defined length of a flexible poly(ethylene glycol) segment as the hydrophilic coil were also prepared by the ATRP method. The LC-coil diblock copolymers exhibit narrow polydispersities of less than 1.11. Morphologies of the thin films of the block copolymers were investigated by using transmission electron microscopy (TEM). Microphase separation with small size in the range of 10-20 nm (nanoseparated structures) was observed. Different photophysical and photochemical behaviors were observed between annealed homopolymer and block copolymer films, which is thought to be caused by the formation of nanostructures of the block copolymers.

Shigeru Watanabe, Ryutarō Fujiwara, Masanori Hada, Yuka Okazaki, and Tomokazu Iyoda
“Site-Specific Recognition of Nanophase-Separated Surfaces of Amphiphilic Block Copolymers by Hydrophilic and Hydrophobic Gold Nanoparticles” *Angew Chem. Int. Ed.*, 46, 1120–1123 (2007)

Site-specific recognition of the nanophase-separated surface of a PEO_m-b-PMA(Az)_n film (PEO=polyethylene oxide, PMA(Az)=polymethacrylate with azobenzene-based liquid-crystalline side-chain) by hydrophilic and hydrophobic gold nanoparticles (Au NPs) was studied. The hydrophilic and hydrophobic Au NPs were found to selectively assemble on the hydrophilic PEO and hydrophobic PMA(Az) domains, respectively.

Motonori Komura and Tomokazu Iyoda

“AFM Cross-Sectional Imaging of Perpendicularly Oriented Nanocylinder Structures of Microphase-Separated Block Copolymer Films by Crystal-like Cleavage” *Macromolecules*, 40, 4106-4108 (2007)

Perpendicularly oriented and hexagonally arranged nanocylinder structures with a high aspect ratio of several hundreds were visualized in amphiphilic liquid crystalline block copolymer (PEO-b-PMA(Az)) films by atomic force microscope (AFM) cross sectional imaging technique under ambient atmosphere. Direct observation of a (100) plane and its layer and terrace structures in the cross sections was achieved due to crystal-like cleavability of the highly ordered structure films.

川勝チーム

(1)超高真空AFM

カンチレバーの等価剛性の高い、高次モードを用いることにより、28pm(ピコメートル)のカンチレバーの振動振幅でシリコンの原子分解能撮像が可能であることを明らかにした。(1995年には33nm、現在も数nmの振幅が一般的には用いられている)

引力領域に探針を配置し、表面の原子を力により操作可能であることを示した。

市販カンチレバーの3次モード(5MHz)を用いて、コリュゲーションハイトが数pmしか無い、グラファイトの原子分解能撮像が可能であることを示した。また、その過程において、STMと匹敵するか、凌駕するほどのSN比の高い像の取得を可能とした。

10pmオーダのラテラル振幅によって、シリコン表面の、横方向の力の場のマッピングが可能であることを、実験と計算の両者から明らかにした。これにより、縦横両方の探針の位置微分により、表面の力の場が3次元的に計測可能であることを示した。また、構想通り、微小振幅により、平均化効果の極めて少ない、局所的計測が実現可能であることを示した。

(2)液中AFM

液中において、光励振、光計測によって、原子分解能が達成可能であることを明らかにした。雲母表面に水が常温であっても数層の結晶構造をなしており、分のオーダーで水分子の吸着離脱が起こっていることを可視化した。

カンチレバーのQ値の極めて低い液中環境に適応した制御方法を実現し、ミクロンオーダーのステップ像と、原子分解能までの連続的ズームアップを可能にした。この成果は、生体試料の観察など、高いダイナミックレンジの要求される試料の観察に重要な技術になる。

NaCl、KClが飽和ブタノール中で変化している様子を、ステップの移動として捉え、また、それぞれで原子分解能を達成した。これらの成果により、表面力装置(SFA)では得られない原子分解能撮像と、液体の力計測を両立した。

なお、液中AFMについては、H.Yamada, Hoogenboom が2005年に雲母の水中撮像に成功しているが、水和構造の水平方向の結晶構造を可視化した例は他には無い。

(3)カンチレバー

表面張力を用いた自己組み立て式カンチレバーを実現した。

シリコンの異方性エッチングを用いて、幅100nm程度のナノワイヤから構成される、コンプライアントかつ高周波のカンチレバーを実現した。

原子数10層からなるグラフェン薄膜をカンチレバーおよび、四隅を支持した膜として実現し、光励振とドップラー計測でその振動を計測可能とし、カーボンナノチューブに代わる薄膜グラフィイトによる質量計測の可能性を示した。

また、カンチレバーアレーを作製し、寸法が10ミクロンオーダーの比較的大きいものでもfg(フェムトグラム)程度以下の分解能が得られることを示した。

(4)超高真空TEMAFM

走査型力顕微鏡を用いた原子レベルの質量検出を実現するために、透過電子顕微鏡内にAFMを配置した超高真空TEMAFMを設計製作した。今後、TEMAFMを利用し、クラスターや分子を操作し、それに伴うカンチレバーの周波数変化から質量分解能を明らかにし、元素同定を可能にする予定である。

主要文献

Shigeki Kawai, Shin-ichi Kitamura, Dai Kobayashi, Sakae Meguro, Hideki Kawakatsu
“An ultrasmall amplitude operation of dynamic force microscopy with second flexural mode”
APPLIED PHYSICS LETTERS **86**, 193107 (2005)

Selective detection of short-range interaction forces was carried out with the second flexural mode of a commercially available dynamic mode cantilever. A higher mode has a higher spring constant and a lower mechanical quality factor, which are suitable for the small amplitude operation in dynamic force microscopy. With 0.70 Å amplitude of the second flexural mode, atomically resolved constant frequency shift images of the Si (111) 7 x 7 reconstructed surface were obtained. The ultrasmall amplitude operation enabled imaging with high stability, due to the detection of the interaction force gradients at relatively long distances from the sample surface, and is an effective way to observe reactive surfaces while avoiding modifications and damaging of the tip and the sample.

Shigeki Kawai, Shin-ichi Kitamura, Dai Kobayashi, Sakae Meguro, Hideki Kawakatsu

“An ultrasmall amplitude operation of dynamic force microscopy with second flexural mode”
APPLIED PHYSICS LETTERS **86**, 193107 (2005)

Selective detection of short-range interaction forces was carried out with the second flexural mode of a commercially available dynamic mode cantilever. A higher mode has a higher spring constant and a lower mechanical quality factor, which are suitable for the small amplitude operation in dynamic force microscopy. With 0.70 Å amplitude of the second flexural mode, atomically resolved constant frequency shift images of the Si (111) 7 x 7 reconstructed surface were obtained. The ultrasmall amplitude operation enabled imaging with high stability, due to the detection of the interaction force gradients at relatively long distances from the sample surface, and is an effective way to observe reactive surfaces while avoiding modifications and damaging of the tip and the sample.

Shigeki Kawai, Dai Kobayashi, Shin-ichi Kitamura, Sakae Meguro, Hideki Kawakatsu
“An ultrahigh vacuum dynamic force microscope for high resonance frequency cantilevers”
REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS **76**, 083703 (2005)

We present the design of an ultrahigh vacuum dynamic force microscope incorporating a heterodyne Doppler interferometer and a superheterodyne circuit with an intermediate frequency of 10.7 MHz. The method allowed the use of a low-noise narrow-band analog phase-locked loop with a voltage controlled crystal oscillator for demodulating the frequency shifts caused by the interaction force gradients between the tip and the sample at the intermediate frequency. The system could be used for a conventional cantilever operating in its fundamental and higher modes, as well as for small or stiff cantilevers with high resonance frequency up to 100 MHz. A preliminary measurement was demonstrated by the observation of the Si(111) 7 x 7 reconstructed surface with the second resonance of 1.6 MHz with subangstrom amplitudes.

木下チーム

(1) 位相差極端紫外光顕微鏡システムの開発

照明光学系、顕微光学系、Mirau干渉計、フォーカスセンサー、6インチ角用試料ステージ、像観察用のズーミング管とからなるEUV顕微鏡システムを設計製作した。顕微光学系にはシュバルツシュルト光学系を採用し、波長13.5nm、拡大倍率30倍、開口数0.3とした。このため、計算上は30 μm角の検査領域で20nmの欠陥検出が可能となる。また、EUV領域でのMirau型の位相差干渉計を開発し、位相欠陥の3次元像形成を実現する。この方式では使用する波長の $\lambda/500$ の縦方向の分解能が得られるため、およそ0.03nmの段差の3次元像を形成できる。X線領域での干渉計測は今までに例がなく、この開発により新しいX線応用が展開できる。

EUV顕微鏡の実現に不可欠な部品の一つがビームスプリッターである。ビームスプリッターはEUV光を透過・反射させるため、Mo/Siの多層のわずかに100nmの自立膜で、しかも15~20mmの面積が必要であり、作製プロセス中などに膜が破壊される。非常に苦勞をしたが、作製条件を最適化することにより、反射

率: 21.1 %、透過率: 26.2 % を有するビームスプリッタの製作に成功した。高解像度用ビームスプリッタをシュバルツシルト光学系の上流部分に挿入し、照明系のNAの拡大を試みた。この結果、折り返しミラーの場合には横方向のNAが0.15で300nmのラインを分解できなかったが、ビームスプリッタを挿入したことで縦、横のNAが向上し、300nmのエルボパタンの解像を確認した。このように、EUV領域で世界で初めてビームスプリッタの挿入による顕微光学系を実現した。

(2) EUVブランクスマスク評価

ガラス基板上に作成した高さ1.5-10nm、幅40から110nm、長さ500 μ mの擬似位相欠陥を観察した。この結果、幅100nm、深さ2.5nmの位相欠陥の観察は可能であったが、幅75nm、深さ1.5nmの位相欠陥は観察できなかった。このように極端紫外域での顕微鏡によりマスクの位相欠陥の検出が可能となり、高さ1.5 nmから2 nmの凹欠陥がガラス基板の凹欠陥のCritical Dimensionであることが分かった。この結果はSEMATECHが実施した位相欠陥を有するマスクの転写特性(露光によるPrintableな領域、シュミレーションでのNon-Printableな領域)結果と良く一致し、本装置の有効性を確認した。この装置により欠陥の低減化と位相欠陥の実露光パターンへの影響が調べることが可能となる。

(3)位相欠陥を有する実マスク評価

実マスクでの位相欠陥の影響を明らかにするために、予め位相欠陥をもつ多層膜基板上に吸収体パターンを形成したマスクを作成し、評価を進めた。この結果、位相欠陥の吸収体パターンに及ぼす影響を初めて、定性的にも定量的にも明らかにした。吸収体パターン直下に位相欠陥が存在する場合は、ほとんど影響の無いこと、位相欠陥が吸収体パターンに引っかかる場合には、その度合いにもよるが、影響の大きいこと、および、位相欠陥が吸収体パタンの中間にある場合には、その間の多層膜への影響が大きく、出力信号はほぼゼロとなることを明らかにした。

位相欠陥と吸収体パターンとの幾何学的な係わり合いを定量的に評価した結果、Seleteが同じマスクを用いた露光転写結果(Berkeley MET-2)ともよく一致し、本装置が吸収体パタンの評価においても露光機並みの性能を示していることを証明した。

主要文献

H. Kinoshita, T. Haga, K. Hamamoto, S. Takada, N. Kazui, S. Kakunai, H. Tsubakino, T. Shoki, M. Endo, T. Watanabe

“Actinic mask metrology for extreme ultraviolet lithography”

J. Vac. Sci. Technol. B 22(1), Jan/Feb 2004 264

A new actinic mask inspection system has been developed, and simulations were carried out on its imaging performance. Preliminary experiments using the extreme ultraviolet (EUV) microscope developed at NTT have shown that it can resolve 250- and 350-nm-wide lines (on a mask). Furthermore, the type of absorber material used in a mask was found to have some effect on the contrast of mask images taken by EUVM. Our results demonstrate that an at-wavelength microscope is a powerful and useful tool for evaluating mask fabrication processes for EUVL.

Hiroo KINOSHITA, Kazuhiro HAMAMOTO, Nobuyuki SAKAYA,
Morio HOSOYA, and Takeo WATANABE

“Aerial Image Mask Inspection System For Extreme Ultraviolet Lithography”

Japanese Journal of Applied Physics Vol. 46, No. 9B, 2007, pp. 6113-6117

We constructed an extreme ultraviolet microscopy(EUVM)system for actinic mask inspection that consists of Schwarzschild optics and an X-ray zooming tube. Using this system, a finished extreme ultraviolet lithography(EUVL)mask and Mo/Si glass substrates were inspected. An EUVM image of a 100-nm-width pattern on a 6025 glass mask was clearly observed. The resolution was estimated to be 50 nm or less from this pattern. The programmed phase defect on the glass substrate was also used for inspection. By using the EUV microscope, a programmed phase defect with width of 90, 100, and 110nm, a bump of 5 nm and a length of 400 μm was observed finely. The programmed phase defect of a 100-nm-wide and 2-nm-deep pit was also observed. Thus, in this research, the observation of a programmed phase defect was advanced using the EUV microscope, which succeeded in observing a topological defect structure image of a multilayer film. These results shows that it is possible to detect the internal reflectance distribution of a multilayer film under the EUV microscope, without depending on surface perturbation.

K.Hamamoto, Y.Tanaka, T.Watanabe, N.Sakaya, M.Hosoya, T. Shoki, H.Hada,
N.Hishinuma and H. Sugahara, H.Kinoshita

“Cleaning of extreme ultraviolet lithography optics and masks using 13.5 nm and 172 nm radiation” J. Vac. Sci. Technol. B 23(1), Jan/Feb 2005 247

Under extreme ultraviolet (EUV) exposure, the surfaces of the imaging optics and mask, which are coated with a Mo/Si multilayer, become contaminated with organic compounds. Thus, an efficient method of removing carbon contaminated from masks and the imaging optics is required. Then, we propose two methods as a removal method of contamination: one is in situ cleaning method without heating a sample by synchrotron radiation irradiation that is mainly targeted at the imaging optics, and another is cleaning method without heating a sample using by 172 nm light radiation that is targeted at an EUV lithography finished mask. For in situ cleaning so called online cleaning, the contamination removal rate is 0.24 nm/min in the condition of O₂-rich-vacuum environment at a pressure of 5.0×10^{-2} Pa and an electron beam current of 130 mA of 1.0 GeV electron storage ring. For offline cleaning using 172 nm light, the contamination removal rate is 2 nm/min in the O₂-rich-vacuum environment at the pressure of 2×10^{-3} Pa. Both two methods restore the reflectivity of a Mo/Si multilayer to its original level without causing any surface damage. The effectiveness of both in situ and offline contamination removal are confirmed.

大門チーム

(1) 検証実験

[検証実験]においては、立体原子写真の測定例を増やし、短い時間できれいな像の測定ができるようにすることが目的である。立体原子写真の技術は、発明されたばかりであり、どのような試料が測定

に向いているか、どのような測定条件できれいに撮れるか、などの技術としての確立を行う必要があった。また、従来は、1枚の写真を測定するのに1時間程度かかっていたため、使いづらいものであった。多くの測定をするためには、短時間で測定できるように装置を改良する必要もある。

①試料の汎用性についての検証

s軌道からの光電子は角運動量が小さいので観測には不向きであったが、s軌道しか持たない元素(炭素、ボロン)について実験を行い、グラファイトやダイヤモンドおよびダイヤモンドに微量にドーパされたボロンの立体原子写真をきれいに取れることを証明した。このことは、測定対象元素には制限が無いことを示しており、立体写真の技術の応用性を大きく高めた。

②測定精度の向上

立体原子写真における前方散乱ピークの回転角の入射光エネルギー依存性について詳しく解析し、晶帯軸とピークが重なっているときには、前方散乱ピークと回折ピークを分離することにより原子位置を正確に求められることを明らかにした。この成果は、立体写真の精度を高め、本研究の価値を高める上で貴重なもので、世界でも初めての成果であり、オリジナリティが高い。

③測定時間の短縮のための装置の改良

分析器の阻止グリッドの改良とともに、電極の補修なども行うことにより、装置の透過率を従来の10倍に高めて測定時間を従来の10分の1(光電子強度が高い物質では1秒~10秒、Auger電子はさらに強度が高いので、0.1秒~1秒)に短縮することに成功し、きれいなデータが短時間で測定できるようにした。この成果は、ゆっくりした変化であれば実時間で立体構造が測定できるようになったことを示しており、意義のあるものである。

(2) 小型分析器の製作

多くの人にとって使いやすい小型で高性能の分析器の作成を目標として、改良を行った。

1 高エネルギー分解能の外球の設計・製作

小型でもエネルギー分解能の高い分析器とするため、多くの電極をもつマシンナブルセラミック製の外球を作成した。電極の数を従来の26から156に増やし、滑らかさを増すことにより分解能を高めた。内面にはグラファイトを塗布した。直径が30cm程度の大きさであり、従来の60cmのものよりも大幅に小さい。

2 サイズ可変アパチャーの開発

エネルギー分解能や角度分解能を決めているアパチャーの大きさを、真空外から回転導入端子により0から10mmの範囲で変えられるようにした。真空の外から変化させられる可変絞りは国内では初めての試みと思われる。

3 コンピュータ制御によるアパチャー等の位置制御

アパチャーおよびMCPと蛍光スクリーンとの位置調整を真空内に設置した真空モーターにより、コンピュータでできるようにした。このことにより、再現性が高くなり、簡単に使用できるようにした。

4 小型電子銃の開発

全長44 mm、外径12 mm ϕ と、組み立て式のフィラメントの交換が容易な小型電子銃を設計・製作した。小型電子銃は、組み立て式電子銃としては世界最小と思われる。さらに、SEM(走査電子顕微鏡)像をとり、これから12ミクロンの分解能が得られることを確認した。

(3) 顕微鏡機能の開発

立体原子写真法をナノ構造の解析などの応用分野に適用するためには、低い倍率で像も見えるような機能を付加し、見たいところを選べるようにする必要がある。広角対物レンズを含むレンズシステムを試料と分析器の間に挿入することにより、微小領域の解析ができるようになり、各種分析や基礎物

性の解析に適用しやすくした。

試料に面するところに、回転楕円体に近い形状のメッシュを置くことにより、 $\pm 50^\circ$ の広い範囲の電子をほぼ一点に収束することに成功した。この広角対物レンズにより、5倍の拡大像が観測され、分解能は23ミクロン以下を達成した。回転楕円体メッシュの高精度作成法を種々検討している。上記の開発した広角対物レンズを基にしたレンズシステムと全体を組み合わせた顕微鏡機能を持つシステムを設計製作した。

主要文献

H. Matsuda, H. Daimon, M. Kato, M. Kudo,

“Approach for simultaneous measurement of two-dimensional angular distribution of charged particles: Spherical aberration correction using an ellipsoidal mesh”, Phys. Rev. E 71, 066503-1-8, June (2005)

An approach for simultaneous measurement for two dimensional angular distribution of charged particles is proposed. This concerns spherical aberration correction in electrostatic lenses with potential use of a mesh. In an earlier work, an effective use of spherical mesh has succeeded to obtain a large acceptance angle limited to around 60° ($\pm 30^\circ$). The present work is aimed at dramatically increasing acceptance angles limited in conventional lenses. For this purpose, spherical aberration behavior of mesh lenses is studied in detail using an analytical approximation and ray tracing, with particular attention paid to the effect of the mesh shape. It is shown here that the lens ability to correct aberration over wide aperture angles can be effectively enhanced by the ellipsoidal deformation of a spherical mesh. We demonstrate that an effective use of an ellipsoidal mesh provides remarkable performance characteristics for electrostatic lenses, which opens new possibilities in surface and material analysis technique. Simple examples of ellipsoidal mesh lenses are presented that allow very wide acceptance angles of up to 120° .

H. Daimon, H. Matsuda, L. Toth, F. Matsui

“Stereo-PEEM for three-dimensional atomic and electronic structures of microscopic materials”

Surface Science, 601, 20, 4748-4758, October (2007).

The principle and design of a new photoemission electron (PEEM), which is called Stereo-PEEM, is described here. Stereo-PEEM can display not only the image of microscopic materials but also the angular distribution of high-energy photoelectrons up to about $\pm 60^\circ$, which is about 100-fold the acceptance for high-energy photoelectrons enables the three-dimensional (3D) display of atomic structure as well as the 3D electronic structure of individual micromaterials. The 3D atomic structure of a sample can be observed directly by taking stereophotographs using photons with angular momentum.

Y. Kato, F. Matsui, T. Shimizu, T. Matsushita, F. Z. Guo, T. Tsuno, H. Daimon,
“Dopant-site effect in superconducting diamond (111) studied by atomic stereo-photography”
Appl. Phys. Lett. 91, 251914 (2007).

We studied the cause of high T_C of superconducting boron-doped diamond(111) when compared with that of (001) even at the same boron concentration. The atomic stereophotograph revealed that a disproportionate boron concentration is located at one of the two sites in (111). The distinction of the dopant site exists only in (111) surface and does not exist in (001) surface. Furthermore, there is a theoretical prediction of high density of state at Fermi level in ordered dopant diamonds. Therefore, this configuration should be the origin of the higher T_C of (111) as compared with that of (001).

松井チーム

(1) ナノ立体構造形成技術

自由立体ナノ造形を可能とする3次元描画システムを独自開発した。3D-CADで作成したサーフェースモデルからスキャンデータ(スライスデータおよびボクセルデータに分割)に変換させ、FIB-CVDで離散的に描画することでFIB-CVDにより、任意の立体構造物を造形する立体ナノ構造描画システムのハードおよびソフトを独自開発した。

(2)材料構造物性評価

フェナントレンをカーボンソースとして用いてFIB-CVD法で作製した薄膜の基本構造がイオン源に用いたGaを含むダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜であることを確認した。これがアニールにより局所構造が変化する様子を解明し、この変化が物性にどのように影響するかを突き止めた。微視的にGaがDLC膜中から脱離する過程を観測し、FIB-CVD DLC膜中のGa原子はC=C二重結合を開裂して炭素骨格に結合し、Ga原子が脱離することでC=C二重結合が再構成されることを突き止め、DLC薄膜の成膜過程と熱処理による構造変化の過程を明らかにした。

AuまたはSiイオンを用いたFIB-CVD法による堆積物形成のGaを用いた場合との違いがどのように現れるかを明らかにするために、フェナントレンガス雰囲気下でのAuまたはSiFIB照射による堆積物形成の確認と、イオン種による堆積物形成プロセスの違いや堆積物の物性の評価を行った。

(3)立体ナノ構造特性評価

FIB-CVDで合成されるナノ構造体の重要な応用分野がナノメカニクスに対応した構造体材料である。ナノピンセットによる細胞オルガネラの操作や、ナノ振動子による微量物質検出など、いずれの場合も機能の最適化には、ナノ構造体の硬さを十分に制御する必要がある。さらに研究の中でFIB-CVD構造体はタングステンカーバイドを凌駕する硬さを有していることを明らかにした。

FIB/EB-CVDにより形成したアモルファスカーボン中を動く鉄微粒子の移動に伴うカーボンナノ構造体固相反応からカーボンナノチューブの成長メカニズム解明に関わる現象を見出した。ビーム励起反

応により形成したアモルファス炭素の結晶化により、不完全ながらも多層ナノチューブを形成できる可能性を見出した。本技術を用いることにより、任意の位置、方向、長さ、さらには直径をもつカーボンナノチューブを形成できる可能性があり、電子デバイスやセンサーなどへの応用が期待できる。

(4)立体ナノ構造形成の応用

FIB-CVDにより以下の立体ナノ構造体を試作し、応用の可能性を示した。

1 空中配線

集束イオンビーム装置に計算機制御パターン描画発生装置を付加してビームのスキャン方向と速度、ブランキングを制御することにより、ナノスケールの空間内に堆積物を成長させる3次元ナノ配線作製を行った。さらに、各デバイス間を空中配線で相互接続することで、3次元情報ネットワーク実現の可能性を示した。

空中配線技術の応用として、電子線バイプリズムの作製を行った。FIB-CVDによる空中配線技術を用いることにより、これまでよりさらに細いワイヤー径80nmの電子線バイプリズムの作成に成功した。このバイプリズムを用いてコントラスト、縞質共に良好な干渉像を得た。

2 微小電子エミッター

2端子電極を有したガラスキャピラリー上にFIB-CVDを用いて微小電子エミッターの作製を行った。冷陰極であるDLCチップ先端の曲率半径は50nmであり、DLCチップ先端とDLCアノードの距離は500nmである。電界電子放出特性評価を行った結果、180Vを閾値電圧として電子放出が起こった。また、測定したI-V曲線からのF-Nプロットにより測定電流が電界電子放出である事を確認した。

3 静電アクチュエータ

静電反発力を利用したナノペンセットを作製・評価した。電圧印加によってコイル構造に蓄積した電荷が、コイル構造が周期的に重なっているため静電的に反発し、電圧をON/OFFすることで伸縮するアクチュエータとして機能させることができる。このコイル型静電アクチュエータの伸びを0-500Vの範囲で制御することができた。このアクチュエータの動作確認を光学顕微鏡下で行った。その伸び率は約1.7nm/Vであり、ナノレベルでの制御が可能であった。

4 ナノコイル

FIB-CVDによる独自の立体ナノ構造形成技術を用いて、3次元ナノシステム(NEMS)の基本構成部品として重要である、世界最小のDLCナノスプリングの作製に成功した。DLCナノスプリング特性は、横弾性係数70GPa、ヤング率184GPaと通常の鋼スプリングと同様の高強度・高弾性およびマイクロメートルの伸縮特性を示し、その実用性を実証した。

5 バイオナノツール

バイオ・ナノインジェクターの先端を目的に合った形状にすることにより、細胞内の細胞小器官などに直接、選択的に試薬などを注入することも可能になると考えられる。さらに、バイオ・ナノインジェクターは注入、吸引プロセスを細胞小器官の大きさや形状に合わせ精確に作製できるので、実験精度の向

上が期待できる。これまでの市販のガラスキャピラリー先端径は1-0.5 μm であるが、FIB-CVDにより先端径100-30nmのバイオ・ナノインジェクター作製を可能にした。

一つの葉緑体内部やチラコイド膜の働きを調べることによって光合成のより詳細なメカニズムを知ることができれば、太陽電池やバイオハイブリッドデバイスなどへの工学的応用が期待できる。本研究では、バイオナノツールとして、葉緑体の単一操作および計測を実現するために、単一葉緑体の任意操作を目的としたフィルタリングツールおよび葉緑体局部位の計測を目的とした生体ナノ計測電極に関する研究を行った。

主要文献

R. Kometani, R. Funabiki, T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, J. Fujita, Y. Ochiai, and S. Matsui, "Cell wall cutting tool and nano-net fabrication by FIB-CVD for subcellular operations and analysis", *Microelectronic Engineering* 83, pp.1642-1645, 2006.

Our group wants to achieve subcellular manipulations and analysis in nano-space. Highly functional bio nano-tools are required to achieve this. Thus, it is necessary to make these tools three-dimensional nano-structure devices with focused-ion-beam chemical-vapor-deposition (FIB-CVD) to optimize their performance. FIB-CVD is a key technology for fabricating three-dimensional structures. Two kinds of bio nano-tools were developed for subcellular manipulations and analysis. The first was a cell wall cutting tool (CWCT) to selectively cut cell walls in local areas. That is, cell walls could be removed without damaging subcellular organelles with CWCT. We succeeded in doing this. We also fabricated a filtering tool with a nano-net structure on a glass capillary to capture subcellular organelles. We conducted a successful experiment on capturing chloroplasts in a cell with the filtering tool.

T. Ichihashi, J. Fujita, M. Ishida, and Y. Ochiai, "In situ Observation of Carbon-Nanopillar Tubulization Caused by Liquidlike iron Particles", *Phys. Rev. Lett.* 92, pp.25702-1-25702-4, 2004

The tubulization process of amorphous carbon nanopillars was observed in situ by transmission electron microscopy. Amorphous carbon nanopillars were transformed into graphitic tubules by annealing at 650-900 $^{\circ}\text{C}$ in the presence of iron nanoparticles. A molten catalyst nanoparticle penetrated an amorphous carbon nanopillar, dissolving it, and leaving a graphite track behind. An iron nanoparticle moved with its shape changing like an earthworm. We concluded that the tubulization mechanism is a solid-(quasiliquid)-solid mechanism where the carbon phase transformation is a kind of liquid phase graphitization of amorphous carbon catalyzed by liquefied metal-carbon alloy nanoparticles.

T. Hoshino, K. Watanabe, R. Kometani, T. Morita, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, J. Fujita, M. Ishida,

Y.Ochiai and S. Matsui, "Development of Three-Dimensional Pattern-Generating system for Focused-Ion-beam Chemical Vapor Deposition", J. Vac. Sci. Technol., B21, pp.2732-2736, 2003

We studied the fabrication of free-designed three-dimensional (3D) structures by using focused-ion-beam chemical-vapor deposition. The 3D structures are fabricated by scanning 30 keV Ga⁺ ion-beam-assisted deposition in a 1×10⁻⁴ Pa phenanthrene atmosphere. The scanning pattern and blanking signal of the ion beam are generated by a 3D computer-aided-designed model using a computer pattern-generating system. This 3D pattern-generating system is able to fabricate overhang and hollow structures by setting suitable parameters (for example, plot pitch, dwell time, time interval of a 3D pattern-generating system by fabricating a 1:100 000 000 scale model of the Enterprise spaceship, a microring, a moth's eyelike structure, and a morpho butterfly like structure with 200 nm spacing.

本間チーム

(1) SEMによるCNT成長過程解析

走査電子顕微鏡(SEM)によるCNT成長のCVDその場観察を実現するため、数十Paの圧力下、および、1kV以下での低速SEM観察、アルコールを用いた600~800℃でのCVD成長を可能とする環境制御型SEM装置を開発した。エタノール蒸気を原料とすることにより、CNT成長圧力を10~30 Paの領域まで低減することができた。しかし、この圧力領域では通常の二次電子信号を得ることができないので、SEM観察時には試料温度を維持したままエタノール蒸気を排気し、高真空下でのSEM観察と低真空下での成長を繰り返し行う方法を用いた。これにより、単層CNT成長の連続観察に成功し、以下のことを明らかにした。

- ① 微細構造間を電線のように結ぶ架橋CNTの形成過程を解析し、CNTの伸長中に方向が揺らぐため、自己組織化的に最近接の構造間を架橋することを明らかにした。また、一度架橋構造が形成されると、次に成長したCNTが振れながら絡みつき、束(バンドル)が形成される。
 - ② 基板上での成長初期過程の観察から、殆どのCNTの先端が基板に接触せずに成長を始めるが、約100 nm以上の長さになると、大部分が基板表面に倒れ込むことが明らかになった。これも、CNTが振れながら成長するとすれば、説明できる現象である。
- 3 板上でのCNT伸長過程の観察から、触媒がCNTの先端にあり、先端で伸長が起こっていることが示唆された。また、SiO₂とサファイア上で伸長長さ・速度に大きな差がみられ、基板の影響が大きいことがわかった。

(2) TEMによるCNT成長過程解析

透過電子顕微鏡(TEM)によるCNT成長のCVDその場観察に関しては、最大加速電圧200kVの電界放射型・透過電子顕微鏡をベースにして、電子銃などの鏡筒内を高真空に保ちつつ、試料の周囲には高い圧力のガス(2kPa以上)を充たすことができる装置を開発した。透過電子顕微鏡の空間分解能の指標である情報伝達限界は、2kPaの窒素ガス雰囲気中において、0.16nm程度にまで到達した。この環境電顕を利用してCNTの生成と成長過程のリアルタイム観察に成功し、以下のことを明らかにした。

- ① ガスが電顕像に与える影響をシミュレートする方法を考案し、環境電顕内で単層CNTの成長を

その場観察できるだけでなく、その構造を同時に決定できる可能性があることを示した。

- ② シリコンナワイヤーがCNTの生成をその場観察する上で極めて有用な触媒の担体になることを示した。触媒微粒子とCNTの直径の関係を統計的に調べることにより、触媒の直径はCNTの直径と等しいか大きいことを明らかにした。
- ③ その場環境電顕観察から、スイングや回転など、CNTが成長方向を激しく変化させながら成長している様子も観察された。このようなCNTの成長方向の変化の原因としては、(i) CNT同士の相互作用、(ii) 触媒からのカーボン析出速度の触媒位置不均一性、(iii) 触媒微粒子の動き、などが考えられる。これらリアルタイム観察は、上記のSEM観察結果を裏付けるものである。

(3) 分光によるCNT成長過程解析

架橋CNTの光学応答が基板上のものよりも遥かに強いことを利用して、フォトルミネッセンス(PL)による単一CNTのカイラリティ計測やCVD成長過程のその場ラマン分光計測法を開発した。また、X線光電子分光法をCVD中の触媒の化学状態解析に適用した。

- ① ラマン分光とCLの同時測定を実現し、様々な構造を持つ架橋単層CNTのカイラリティを厳密に帰属することが可能となった。さらに、基板との接触、界面活性剤処理やバンドル形成などCNTの周辺環境によるラマン振動数の系統的な変化を明らかにした。これらは、カイラリティ制御研究に必要となる基盤評価技術となる成果である。
- ② 成長しつつあるCNTをその場でラマン分光測定するための小型CVD装置を開発した。カイラリティに敏感なRBM振動領域のシグナルを成長中に観察することに成功し、成長条件とカイラリティ分布の関連性を解析した。
- ③ ラマンシグナルの検出にCCDカメラによるイメージングを用いることにより、CNTの成長過程を実空間像として観察することに成功し、一本の架橋CNTが形成される過程を捉えた。
- ④ PLシグナルの検出にInGaAsカメラによるイメージングを用いることにより、長い架橋CNTの中でのカイラリティ分布の評価を可能にした。これにより、成長途中でカイラリティ変化が生じることを示した。
- ⑤ 触媒となる金属微粒子の化学状態を解析するため、触媒蒸着からCVD成長までを一貫して光電子分光装置のチャンバで行うことを可能にし、触媒のその場化学状態分析を進めた。

(4) CNT形成機構の解明

上記の電子顕微鏡および分光によるその場観察からの知見、さらには、CNT生成触媒種の検討から、CNT生成におけるナノ触媒の役割を解明した。これにより、今後のカイラリティ制御の研究に対する重要な指針を得た。

- ① これまでCNT生成の触媒作用を持たないと考えられていた金・銀・銅のナノ粒子を活性化する方法を見だし、単層CNTの合成に成功した。
- ② この結果から、CNT生成の触媒作用とは、五員環を含む曲率を持ったキャップを生成するためのテンプレートを提供することにあるとの仮説を得た。これを実証するため、非金属である、SiC、Si、Geのナノ粒子を用いてもCNTが合成できることを示した。
- ③ SiC、SiはCVD雰囲気中で固相を維持していると考えられることから、結晶性触媒粒子からのエピタキシャル成長によりCNTのカイラリティ制御を行える見通しを得た。

(5) CNT形成・特性制御

上記の電子顕微鏡および分光によるその場観察からの知見を、架橋CNTなどのCNT構造物の形成に応用し、構造物形成の制御性を高めた。また、CNTの特性に対する電子線照射効果の解析から、電子線照射をCNTデバイス特性の変調に利用できることを示した。

- ① 架橋過程、バンドル形成過程の解析に基づき、単一CNTだけからなる架橋構造の形成効率を向上した。これら単一架橋CNTは、単一CNT分光や発光に対する環境効果の計測に有用であっ

た。

- ② 基板上での成長初期過程の解析から、短い(100~300 nm)単一CNTを基板に直立させて形成することを可能にした。
- ③ 低エネルギーの電子線照射による欠陥生成を利用して、金属的な特性のCNTからp型の半導体としてのデバイス特性を得た。これはカイラリティや直径を変化させたことと電気的には同等の効果である。

(6) CNTネットワークの機能化

将来の機能化ナノ配線を一つのモデルとして、その基盤技術を開拓することを中心軸にCNT機能化を検討した。本研究開始当初は、機能化配線の適用分野として電子デバイス、特にLSIへの応用を主体に考えたが、完成度の高いSi集積回路に適用されるのはかなり先のこととなるので、機能化配線の適用としてナノバイオテクノロジーへ課題の中心軸をシフトさせた。機能化では分子マニピュレーションが必須であるため、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いた分子操作・CNT操作を検討した。

- ① CNTネットワークの高機能化: CNT三次元ネットワーク形成と機能性ナノチューブ成長へ向け、化学気相成長(CVD)においてCNTの接木、ナノウォール/CNT複合構造形成、などを行った。また、固体表面へのCNT分散において、基板/CNT及びCNT/CNT相互作用の制御を行い、分散に適した基板表面と分散剤の条件を明らかにした。
- ② CNT表面の高機能化: CNT表面化学状態制御、及び単分子パターンニングへ向けた基本技術を開拓し、CNTの医療応用を開始した。
- ③ 走査プローブによる高機能化: トップダウンのCNTネットワーク形成に向けたCNT水平方向マニピュレーションとともに、架橋CNTの機械的振動の検出に向けた垂直操作技術を確立した。また関連技術として生体分子の固体基板上への固定・吸着力評価等を実施した。
- 6 高機能化CNT集積へ向けた基盤技術: 生体機能移植に不可欠な脂質二重膜の形成技術を確立し、固体表面の構造制御による膜構造の制御を開拓した。また、ナノ空間材料としてのポーラスアルミナ形成を行った。

主要文献

D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, and Y. Homma
“Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles”
Nano Lett. 7, 2272-2275 (2007)

Nanoscale metal catalysts have been indispensable for carbon nanotube (CNT) synthesis by chemical vapor deposition (CVD). We show that even semiconductor nanoparticles of SiC, Ge, and Si produce single-walled and double-walled CNTs in CVD with ethanol. This implies that nanosize structures might act as a template for the formation of CNT caps composed of five- and six-membered rings. Providing a template for cap formation is the essential role of the catalysts.

D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi
“Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles”
Nano Lett. 6, 2642-2645 (2006)

We demonstrate that any metal, even gold, silver, and copper, can act as a catalyst for SWCNT synthesis in chemical vapor deposition (CVD). Metal nanoparticles 3 nm or less in diameter, introduced into CVD ambience immediately after heat treatment at 800-950 °C in air, produce SWCNTs. The activation method is effective for copper and various noble metals as well as for iron-family elements. This implies that any metal particle may produce SWCNTs when its size becomes 1-3 nm. In other words, carbon atoms can form SWCNTs in a self-assembling fashion on nanoparticles without the

specific functions of iron-family elements.

3 受賞等

受賞者名	賞の名称	授与者名	受賞日(時期)
市川昌和	第1回フェロー表彰	応用物理学会	H19年8月
川勝英樹	ナノプロブテクノロジー賞	日本学術振興会	H19年4月
彌田智一、鎌田香織、吉田博久、渡辺茂	文部科学大臣表彰 科学技術賞 (研究部門)	文部科学大臣	H19年4月
松井真二	第7回ロレアル色の化学と芸術賞金賞	ロレアル・アーツ・アンド・サイエンス・ファンデーション	H16年9月

平成20年2月20日現在

4. シンポジウム等

シンポジウム名	日時	場所	入場者数	特記事項
領域合同会議	H15/2/5	千里LCビル	30名	
International Symposium on Functional Semiconductor Nanosystem	H15/11/12-14	NTT厚木R&Dセンター	150名	
領域合同会議	H15/12/25	千里LCビル	30名	
ウェブサイトミテイング(石橋チーム)	H16/3/2	理化学研究所	30名	
ウェブサイトミテイング(彌田チーム)	H16/3/10	東京工業大学	50名	
ウェブサイトミテイング(松井、木下チーム)	H16/4/9	兵庫県立大学	50名	
ウェブサイトミテイング(大門チーム)	H16/7/28	奈良先端科学技術大学院大学	30名	
ウェブサイトミテイング(市川チーム)	H16/10/1	東京大学	30名	
カーボンナノチューブ合同研究会	H16/10/5-6	ホテル聚楽(伊東)	50名	
領域合同会議	H16/12/18	千里LCビル	40名	
ウェブサイトミテイング(彌田チーム)	H17/3/8	東京工業大学	50名	
ウェブサイトミテイング(松井チーム)	H17/5/17	物質・材料研究機構	30名	

ウェブサイトミーティング(本間チーム)	H17/6/23	東京理科大学	40名	
ウェブサイトミーティング(大門チーム)	H18/4/27	奈良先端科学技術 大学院大学	25名	
領域全体会議	H18/6/16-17	東レ研修センター	80名	
領域横断CNTワークショップ	H18/10/10-12	ホテルアルカディア	60名	
ウェブサイトミーティング(彌田チーム)	H18/10/13	東京工業大学	50名	
ウェブサイトミーティング(松井、木下チーム)	H18/11/24	兵庫県立大学	35名	
ウェブサイトミーティング(本間チーム)	H18/12/20	東京理科大学	40名	
領域合同会議	H18/12/25	千里LCビル	30名	
ウェブサイトミーティング(市川チーム)	H19/4/24	東京大学	25名	
ウェブサイトミーティング(石橋チーム)	H19/5/25	理化学研究所	20名	
ウェブサイトミーティング(彌田チーム)	H19/6/15	高知大学	50名	
ウェブサイトミーティング(川勝チーム)	H19/7/26	東京大学	20名	
領域全体会議	H19/9/14-15	静岡グランドホテル中 島屋	80名	
領域横断CNTシンポジウム	H20/1/26-28	湘南国際村センタ ー	60名	
領域横断自己組織化材料に関する国際シンポジウム	H/20/3/3-5	日本科学未来館	150名	予定

平成20年2月20日現在

5. その他の重要事項 (新聞・雑誌・テレビ等)

(1) 新聞

- ・ CNT人工原子：毎日新聞 他7紙 (H17年5月)
- ・ 単電子インバータ：化学工業日報 (H16年3月)
- ・ CNTによるテラヘルツ光子検出：日本経済新聞他 4紙 (H18年7月)
- ・ 高分子の形自在に：日刊工業新聞 (H15年9月)
- ・ ナノサイズの穴：日経産業新聞 (H18年6月)
- ・ 極端紫外線顕微鏡：日刊工業新聞 他2紙 (H17年6月)
- ・ 立体原子顕微鏡：読売新聞 (H18年3月)
- ・ ナノの世界をホログラムで：毎日新聞、産経新聞 他4紙 (H19年3月)
- ・ こんナノアート?!：朝日新聞 (H19年12月)
- ・ ナノ立体自在に造形：毎日新聞 (H19年10月)
- ・ 動く3次元ナノ構造体：日刊工業新聞 (H19年8月)
- ・ ナノ立体構造物 観察しながら作製：日経産業新聞 (H19年8月)

- モルフォブルー発色の謎:読売新聞(H16年12月)
- ナノピンセット:読売新聞(H16年12月)
- 三次元ナノ配線に成功:日刊工業新聞(H15年8月)
- 炭素で立体構造電子線使い制御:日本経済新聞(H15年5月)
- ナノチューブ電子素子 導電性は銅線の一千倍に:朝日新聞(H16年1月)
- カーボンナノチューブ成長過程その場で観察:日刊工業新聞(H16年9月)
- 電子線で容易に切断:日経産業新聞(H17年2月)
- カーボンナノチューブ 金銀銅の触媒で合成成功:朝日新聞 他4紙(H18年12月)

(2) 雑誌

- 半導体触媒によるCNT合成:nature nanotechnology(H19年9月)
- ナノテクノロジーで拓く新機能デバイス:化学工業(H18年8月)
- ナノ空間であらゆる形をつくりだす!:Newton(H18年6月)
- ナノ空間であらゆる形をつくりだす!:Newton(H18年4月)
- 立体原子顕微鏡が拓く3Dの世界:化学と工業(H17年9月)
- アドレスサブル高分子構造テンプレートを利用したナノ粒子の精密配列への挑戦:未来材料(H18年10月)
- ナノテクフロンティアー「自己組織化」がついに半導体ー:Newton(H19年9月)
- 加工と計測(ナノからピコの時代を迎えて):光学(H17年3月)
- 20万円で作る原子間力顕微鏡による結晶格子の観察:生産研究(H15年11月)

(3) テレビ放映

- “これは来る!超ハヤミ情報局イツア極小ワールド”、つながるテレビ@ヒューマン:NHK総合(H19年11月)
- “アラマタストック・世界一ちっちゃなピラミッド?”、地球ジオグラフィTV:TBSテレビ(H19年11月)
- “カメラがとらえた超マイクロの世界”、未知の世界を撮りたい驚き(秘)映像ハンタードリームビジョン:日本テレビ(H19年8月)
- ナノテクは進化する:サイエンスチャンネル(H19年8~9月)

(4) web掲載

- “Quite unexpectedly, gold, silver and copper can produce single-walled carbon nanotubes”:Nanowerk(H18年12月)
- Watching carbon nanotubes grow:Nanowerk(H19年4月)
- “Single electron inverter”:nanotechweb(H15年5月)
- “Quantum dot nanodevices with carbon nanotubes”:Nanowerk(H18年8月)
-