

ナノテクノロジー研究所のアクティビティレポート 2012

新田 紀子^{1*} 李 朝陽¹ 川原村 敏幸¹
八田 章光^{1,2} 古田 寛² 古田 守^{1,3} 王 大鵬³
小廣 和哉³ 王 鵬宇³ 百田 佐多生³

(受領日：2013年5月7日)

¹ 高知工科大学 ナノテクノロジー研究所
² システム工学群 ³ 環境理工学群
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

*E-mail: nitta.noriko@kochi-tech.ac.jp

要約：設立2年目となる2012年度は専任教員3名、併任教員2名に加えて、学内の多くの教員と学生がナノ材料作製・分析装置の共用設備を活用し、ナノテクノロジー研究所との共同研究を行った。主要な研究テーマおよび成果は「酸化亜鉛電極高効率色素増感太陽電池の開発」、「イオンビーム照射による半導体表面多孔質材料の形状・サイズ制御」、「O₃支援によるミストCVD法で作製したIGZO TFTの高移動度化」、「ナノ膜厚積層プロセスのためのパルス制御プラズマ」、「カーボンナノチューブフォレスト構造体による光学応答メタマテリアルの実証」、「誘電泳動法による配向単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの作製と評価」、「超臨界流体を反応媒体とする多孔質ナノ粒子構築法の開発」、「ArとCを照射したSi結晶のアニール効果に関する研究」などである。2012年11月17日には「高知工科大学ナノテク研シンポジウム2012」を本学で開催、TEMの基礎から最新の応用分析まで内外の講師による公開講座の開講と、学生・若手による成果発表を行った。クリーンルーム、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、集束イオンビームの設備が学内共用により有効に活用され、ナノ研関連として査読論文17件、著書1件、新聞報道3件、受賞1件、特許5件、国際会議プロシーディングス1件、解説2件、紀要1件、学会発表59件の成果が得られた。月2回程度のランチミーティングを開催し学内の研究情報交換の場を設けるとともに、2013年度からは不定期ながらナノテク研究ブレインストーミングを試みている。

1. はじめに

ナノテクノロジー研究所は、ナノ材料の創製、物性評価、およびデバイス応用を通じ、高知工科大学におけるナノテクノロジー研究を先導するとともに、高知県と我が国の産業振興に貢献することを目的とし、2011年4月にナノデバイス研究所とナノ創製センターの統合によって設立された。

2012年度の構成員は八田章光所長（システム工学群併任）をはじめ、専任教員3名（李准教授、新田、川原村講師）、併任教員2名（八田教授、古田守教授）である（図1）。加えてナノ材料作製・分

析装置の共用によって、多くの学群教員、学生がナノテクノロジー研究所との共同で研究を行っている。

共同研究および分析装置の共用によりナノ材料



図1. 集合写真(2013年4月1日撮影).

関連のテーマで、システム工学群、眞田教授、古田寛准教授、環境理工学群、谷脇教授、前田教授、小廣教授、王 鵬宇助教、西脇教授、古沢教授、百田准教授、堀井准教授（現：京都大学）、春田助教（現：東北大学）が参画している。

設立から2年が経過したナノテクノロジー研究所の2012年度アクティビティについて、主な研究テーマと成果を紹介する。

2. ナノテクノロジー研究所に関連した研究成果

2012年度にナノテクノロジー研究所で行われた研究によって得られた成果についてトピックスで紹介する。

研究テーマ：酸化亜鉛電極高効率色素増感太陽電池の開発（李 朝陽，李 新（博士課程））

色素増感型薄膜太陽電池（DSC）を更に効率化させるために、光電極に特殊なナノ構造体を有する酸化亜鉛（ZnO）透明導電膜を用いて、飛躍的に比表面積を増大させ色素容量を増やし、対向電極に分散したカーボンナノチューブ（CNT）を用いて、大面積にナノレベルのカーボンナノチューブ（CNT）の導電膜（不敷布）を形成できる技術開発を行い、高効率かつ低コストな色素増感型薄膜太陽電池（DSC）の開発を行う。

ナノ構造体を有する酸化亜鉛（ZnO）透明導電膜の作製技術開発を行ってきた。まず、大面積に均一に再現性よく薄膜を形成できるというメリットを持つRFマグネトロンスパッタリング

（rf-SPT）法によって、低温（室温～150° C）で高品質な酸化亜鉛（ZnO）薄膜を基板上に作製する。その後、450° C程度の還元雰囲気下で熱処理することによってナノ構造体を有する酸化亜鉛

（ZnO）透明導電膜を形成する（図2）。還元雰囲気での熱処理により薄膜中の余剰亜鉛（Zn）が薄膜表面にて（自己）触媒として作用し、そこを種としてナノ構造体が形成する。

研究テーマ：イオンビーム照射による半導体表面多孔質材料の形状・サイズ制御（新田紀子，重松晃次（修士課程））

元素半導体 Ge（ゲルマニウム）、化合物半導体 GaSb（アンチモン化ガリウム）、InSb（アンチモン化インジウム）にイオンビーム照射を行うと、表面にサブミクロンからナノオーダーの多孔質構

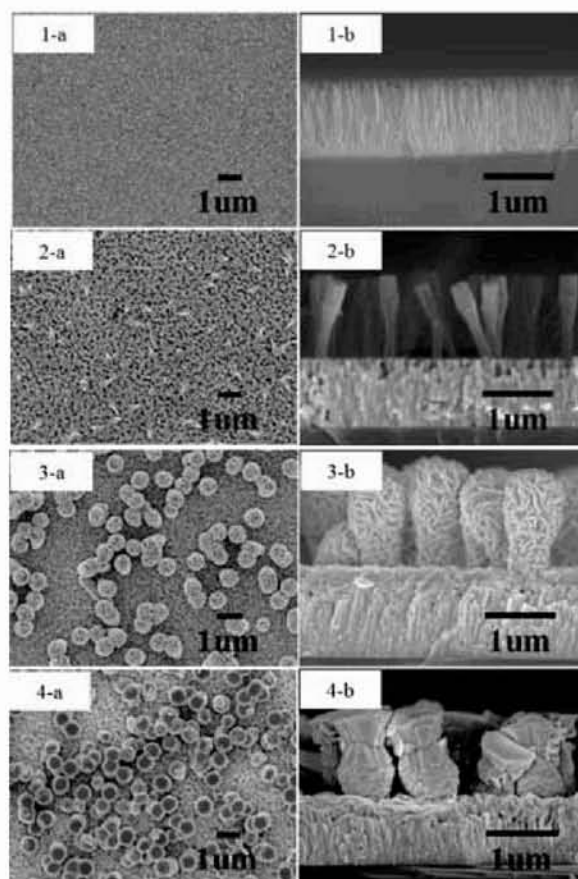


図2. ZnO ナノ構造体のSEM像

(1) as-deposited ZnO film, (2) the ZnO nanostructures obtained after reducing annealing for 5 hours at 450°C and the mist CVD treatment in (3) air and (4) argon. (a: top view; b: cross section view)

造が形成される。たくさんの空間・空隙をもつ多孔質材料は、吸着剤、触媒担体、また半導体表面のためエレクトロニクス材料としても機能が期待される。利用用途によって、多孔質構造の形状・サイズを制御できれば、応用の幅が広がる。本研究では、イオンビーム照射誘起多孔質構造の形状・サイズ制御を照射条件を変化させることで試みた。多孔質構造は、イオンビーム照射によって固体内に導入される点欠陥の集合によって形成される。それらの点欠陥は照射条件によって、形成量、形成密度、形成位置を変化させることができる。照射条件を容易に変化でき、その場観察のできる集束イオンビーム（FIB）をもちいてイオンビーム照射を行い、形成される多孔質構造について電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）によって調べた。図2は8-30 kVGaイオンビーム照射した表面SEM像である。多様なサイズ・形状の多孔質構造が観察された。今後は多孔質構造の定

量化を行い、照射条件からサイズ・形状の予測を行う予定である。

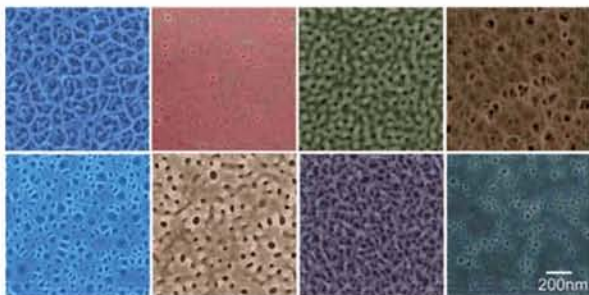


図3. イオンビーム照射した半導体表面に形成された多様なサイズ・形状の多孔質構造

研究テーマ: O₃ 支援によるミスト CVD 法で作製した IGZO TFT の高移動度化 (川原村敏幸, 内田貴之 (学部生, 現: 京都大学))

昨年、大気圧下で汎用の試薬を用いて金属酸化物薄膜を作製する事が可能なミスト CVD 法[1, 2]を用いて、絶縁膜 (AlO_x) 及び活性層 (IGZO) を大気圧にて成膜した酸化物 TFT を形成し、電界効果移動度: $\mu_{lin} = 4.2 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 、及び、オン/オフ電流比: 10^8 を得た [3]。TFT 特性は、ゲート絶縁膜と半導体層の両層の特性に大きく影響され、プロセスの非真空化を本質的に進めるためには、両層の非真空下で作製するプロセスの適用が不可欠である。その為、本プロセスで作製した IGZO TFT は、TFT 作製プロセスの大気圧プロセス転換として一つの指標を投げかけたと言える。しかしながら、真空プロセスで作製した IGZO TFT [4, 5] に比べ、移動度や S 値、ヒステリシス (ΔV_H) などはまだ劣っていた。そこで、O₃ による IGZO/AlO_x 界面の改善、AlO_x 薄膜の低温化、IGZO 薄膜の特性改善を行い、酸化物 TFT の特性改善に努めた。その結果、 $\mu_{lin} = 8.7 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 、 $S = 0.32 \text{ V/dec}$ 、 $\Delta V_H = 0.47$ まで IGZO TFT の特性を向上させることに成功した。これは、これまでに報告されている真空プロセスで作製した IGZO TFT の特性と同等値である (図 4)。

本成果は、酸化物 TFT の非真空 (大気圧) プロセス転換における重要な第一歩である。

References :

- [1] T. Kawaharamura, Dr. Thesis, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, (2008) [in Japanese].
<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/57270>
- [2] J. G. Lu, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth* **299**, (2007) pp. 1-10.
- [3] M. Furuta, T. Kawaharamura, D. Wang, T. Toda, and T. Hirao, *IEEE Electron Device Lett.* **33**, (2012) pp.851-853.

- [4] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature* **432**, (2004) pp. 488-492.
- [5] M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **92**, (2008) 133512.

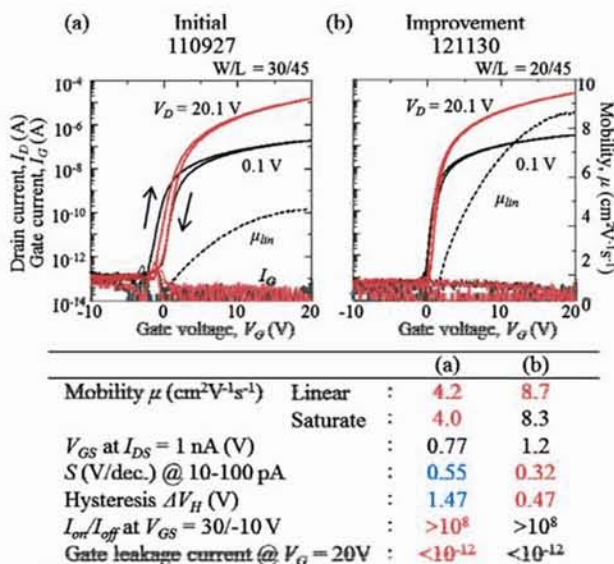


図 4. Transfer characteristics of

(a) initial and (b) improvement IGZO TFT

研究テーマ: ナノ膜厚積層プロセスのためのパルス制御プラズマ (八田章光, 古田 寛, 針谷 達 (日本学術振興会特別研究員・博士課程))

ナノ膜厚のダイヤモンドドライカーボン (DLC) 薄膜およびグラフェン薄膜を積層するプロセスの開発をゴールとして、プラズマのパルス制御に取り組んでいる。RF プラズマ CVD 法で C₂H₂ 原料ガスを用いた DLC 膜の堆積を、0.1 秒~10 秒の極短時間でパルス的にを行い、数 nm 以下の DLC 膜をシリコン (Si) ウエハ上に堆積させ、X 線反射測定 (XRR: X-ray Reflectometer) による評価を行った。その結果、Si ウエハと DLC の界面に膜厚 1 nm 程度の混合層、成長表面にも約 1 nm の低密度アモルファス層が存在し、DLC のバルク層と合計 3 層の構造が形成されていることが示唆された。得られたナノ膜厚試料を集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) による断面サンプル作製と断面透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) 観察 (図 5) により Si ウエハと DLC の界面に XRR のシミュレーションと比べるとやや厚い約 3 nm の界面層が明確に観察された。XRR 評価と TEM 観察での膜厚の違いは、界面の傾斜組成層によるものと考えられ、XRR 評価では界面のラフネスとして計算されたものと考えられる。

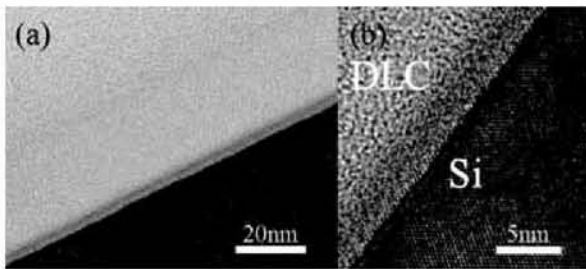


図 5. Si ウェハと DLC 界面の TEM 像。
(a)明視野像, (b)高分解能像

研究テーマ：カーボンナノチューブフォレスト構造体による光学応答メタマテリアルの実証（科研費助成事業基盤 C、H24～H25 年度）（古田 寛、小路紘史（修士課程、2013 年度～博士課程））

カーボンナノチューブ（CNT）は、ナノサイズの直径と数 mm に及ぶ長さの高アスペクト比を有し、高い比表面積、耐電流高移動度などの電気特性、柔軟性などの機械特性、化学的安定性などに優れ、透明導電膜、フレキシブル TFT、電界電子放出素子 [1]、2 次電池の電極材料などへの応用が期待されている。CNT は光波長サイズの良導体ナノロッドと見なす事が出来、配向 CNT の特異な光散乱特性に注目が集まっている。

本研究テーマでは、高配向 CNT 構造体（CNT フォレスト）をメタ原子とする光学応答メタマテリアルの実証を目標とし、CNT フォレストの成長制御技術を研究する。本年度は、CNT フォレストの高密度成長を目的に高密度触媒薄膜の研究を行った。Ni/Fe/Al 積層触媒を開発し [2]、従来より報告のある Fe/Al 積層触媒上に 2 nm 以下の Ni 層を積層させる事で、熱 CVD 加熱時における触媒微粒子の凝集と粗大化を抑制し（図 6 触媒微粒子 TEM 像、図 7 TEM 像から解析した微粒子サイズ分布）、従来 Fe/Al 触媒における CNT 成長密度 ($1.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$) を、 $2.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ に高密度化した [3]。TEM 観察によりアニール後、従来の Fe/Al 積層触媒（微粒子サイズ 12～24 nm）と比較し、新開発の Ni/Fe/Al 積層触媒では、微粒子サイズが 4～14 nm と小さく、微粒子の凝集が抑制されている事が明らかとなった。ナノテクノロジー研究所 TEM-EDS による詳細な元素分析を行った結果、アニール過程において EDS 強度比 Ni/Fe=0.5 の微粒子が形成されることが明らかとなり、NiFe 合金が形成されたと考えている。CNT 合成の昇温過程での触媒凝集抑制は NiFe 微粒子形成と同時に起

きており、NiFe 合金微粒子の形成が、触媒微粒子を抑制する要因であることが強く示唆された。

References :

- [1] H. Furuta, H. Koji, T. Komukai, and A. Hatta, *Dia. Rel. Mat.* **35**, (2013) pp. 29-35.
- [2] H. Koji, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta and A. Hatta, *Trans. MRS-J* **37**, (2012) pp. 511-514.
- [3] H. Koji, H. Furuta, K. Sekiya, N. Nitta and T. Harigai, A. Hatta, *Dia. Rel. Mat.* **36**, (2013) pp. 1-7.

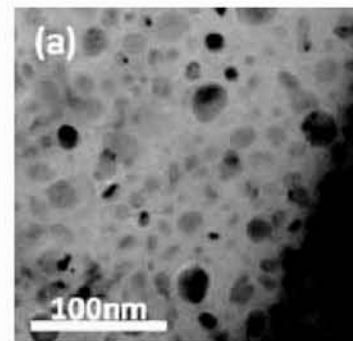


図 6. 60 分間真空中加熱（アニーリング）した Ni/Fe/Al 触媒の TEM 画像。Ni/Fe/Al 膜厚比 = 1.6/2/3nm

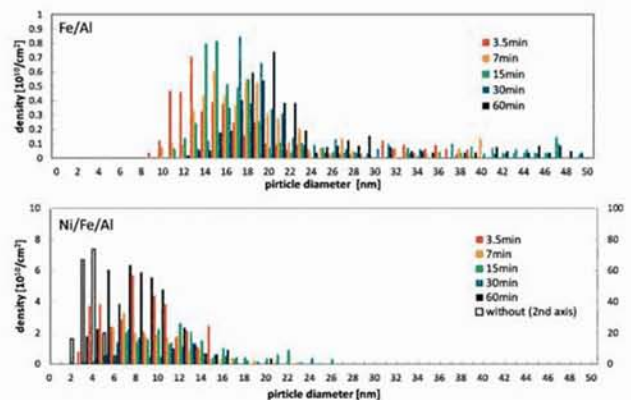


図 7. 時間を変えてアニールした Fe/Al および Ni/Fe/Al 積層触媒の微粒子サイズ分布

研究テーマ：誘電泳動法による配向単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタの作製と評価（古田 守、古沢 浩、王 大鵬、戸田達也（修士課程、2013 年度～博士課程））

次世代半導体材料として注目される単層カーボンナノチューブ（Carbon Nanotube: CNT）の薄膜トランジスタ（Thin-film Transistor: TFT）応用に関する研究を行った。CNT TFT では、ソース・ドレイン電極間に複数本の CNT を橋渡しさせることにより半導体活性層（チャネル）として用いるが、

CNTに配向性を付与することにより、チャンネル内におけるチューブ同士の重なり合いに起因する接触抵抗が低減されTFT性能の向上が期待される。そこで本研究では、誘電泳動法によってソース・ドレイン電極間へのCNTの配向集積を行い、TFTの作製・評価を行った。CNTの誘電泳動集積は、図8(a)に示すようにCNT溶液中で電極間に交流電圧を印加することによって行った。図8(b)は集積後のCNTチャンネルのイメージ図である。

CNT TFTにおいて、CNTチャンネルのチューブ密度（単位チャンネル面積におけるCNTの本数）がTFT特性に大きく影響することが報告されている。本研究では、誘電泳動集積した配向CNTチャンネルを、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）によって観察し、CNTチャンネルの配向度・チューブ密度と、TFT特性との相関性について調べた。図8(c)は電極間に誘電泳動集積されたCNTのFE-SEM像である。CNTが電極間に高配向に集積されている様子を確認できる。CNTチャンネルの配向度・チューブ密度と、TFT特性との相関性を調べた結果、高配向なCNTチャンネルにおいて、チャンネル内チューブの均一化により、TFT特性の向上及び素子間バラツキの低減が可能であることを確認した。

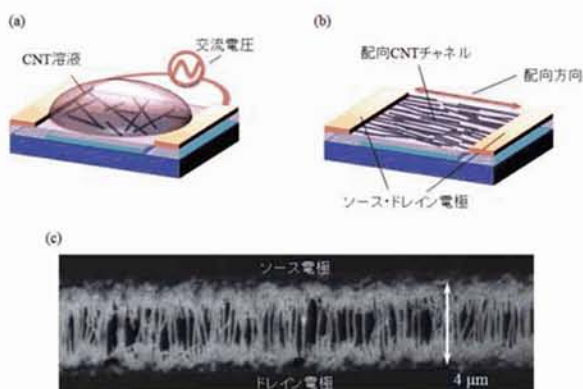


図8. (a)CNT誘電泳動集積, (b)配向CNTチャンネルのイメージ図, 及び配向CNTチャンネルの(c)FE-SEM像

研究テーマ: 超臨界流体を反応媒体とする多孔質ナノ粒子構築法の開発 (小廣和哉, 王 鵬宇)

一様な粒径を有するナノサイズ多孔質粒子は、媒体への均一分散、マニピュレーションや回収操作等に関し極めて扱いやすい大きさで、かつ光学的応用に極めて有利である。さらに、中空多孔質ナノ粒子であれば、金属、低分子化合物、薬剤などをナノ粒子空孔内に導入し、貯蔵/除法、送達などの機能を持たせることも可能である。我々はこ

のような可能性を持つ多孔質ナノ粒子として球状多孔質金属酸化物ナノ粒子に着眼し、その外見がマリモ（毬藻）に極めて類似しているため、これら一連の球状多孔質金属酸化物ナノ粒子を **mesoporously architected roundly integrated metal oxide (MARIMO)** と名付けた。MARIMOナノ粒子を得るには、水熱法、ゾルーゲル法、鋳型法、自己集合法などが知られているが、長時間に亘る反応を必要とするものが殆どである。特に中空粒子を得るには、まず核となるナノ粒子を準備し、その周りに目的粒子を付着/固定し、最後に中心核を抜き去るという多段階工程を踏むのが通常であった。我々は超臨界流体を反応媒体とする中空/中実球状多孔質（金属）酸化物ナノ粒子の単工程ワンポット迅速合成法を開発した。すなわち、（金属）塩とカルボン酸のアルコール溶液を超臨界処理することにより、相当する、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 ZnO を単工程ワンポット反応で迅速合成することに成功した。 TiO_2 ナノ粒子の場合には中空粒子の殻厚制御にも成功した。Er、Eu、Ce、Yb、Fe、Nによるドーピング、Au、Pt、Pdによるコア-シェル構造の構築にも成功している（図9）。

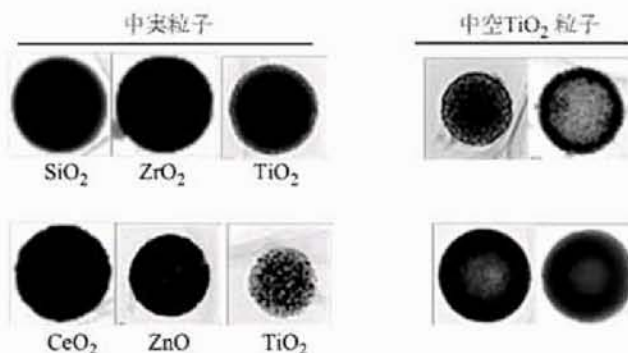


図9. 中空/中実球状多孔質（金属）酸化物ナノ粒子のTEM画像

研究テーマ: 研究テーマ: ArとCを照射したSi結晶のアニール効果に関する研究 (百田佐多生, 張 建国 (博士課程, 現: Chinese Academy of Science))

以下の論文で論述した、ArとCを照射したSi結晶のアニール効果に関する研究結果である。Swelling and annealing phenomena of Si crystal irradiated by Ar and C ion beams, J. Zhang, S. Momota, T. Toyonaga, H. Terauchi, F. Imanishi, and J. Taniguchi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **282**, (2012) pp. 17-20.

ビーム照射後の Si 試料に熱処理を施したところ、図 10 のように 400~600℃の間の温度で隆起高さが変化をはじめた。特に C ビーム照射の場合に観測された。隆起高さの減少は、Si と C の再結晶化による体積減少に起因するものであると考えられる。

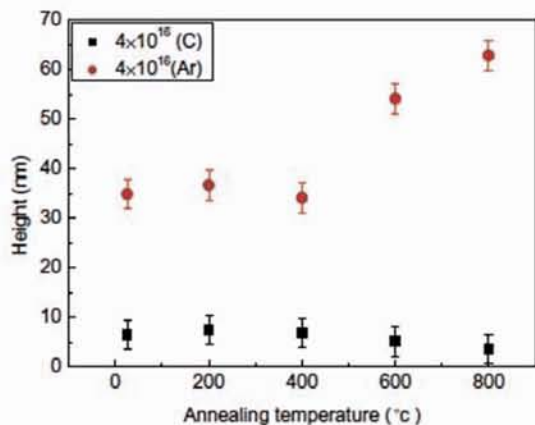


図 10. Ar と C ビームを照射した Si 結晶のアニール効果

3. シンポジウムの開催

2012 年 11 月 17 日に“高知工科大学ナノテク研シンポジウム 2012”を本学で開催した（共催：応用物理学会中国・四国支部、協賛：日本金属学会中四国支部）。このシンポジウムはナノ材料研究者の交流のきっかけをつくり、互いの研究分野を知ること、今後の研究協力の可能性を見出し、研究をさらに活性化することを目的としている。本学学生による研究発表を皮切りに、TEM 活用基礎講座や、大阪大学超高压電子顕微鏡センター保田英洋教授による基調講演（図 11）、ルネサスエレクトロニクス株式会社生産本部為我井晴子氏による特別講演を実施した。会場では活発な質疑応答・意見交換が行われ、盛会のうちに終了した。



図 11. “高知工科大学ナノテク研シンポジウム 2012” 講演会場の様子

県内外の企業研究者や大学関係者など、約 50 名の参加があった。2013 年度も同様の時期（土曜日）に開催を予定している。

4. 共用研究機器の活用状況

クリーンルーム、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、集束イオンビームは学内で共用が行われている。それぞれの装置は維持費が非常に高額であるため、その一部を利用者が負担することとしている。2012 年度は 1,000 円/1h を負担いただいた。2012 年度（平成 24 年 4 月 1 日から平成 25 年 3 月 6 日まで）装置ののべ使用人数、利用時間はそれぞれ、走査型電子顕微鏡：327 人、1295 時間、透過型電子顕微鏡：82 人、374 時間、集束イオンビーム：

127 人、374 時間であった（図 12）。秋の学会（9 月）シーズンと卒業論文・修論追込（12-2 月）シーズンの使用時間が多くなっていることがわかる。学外利用に関しては、今後利用規定等の整備をしていく予定である。

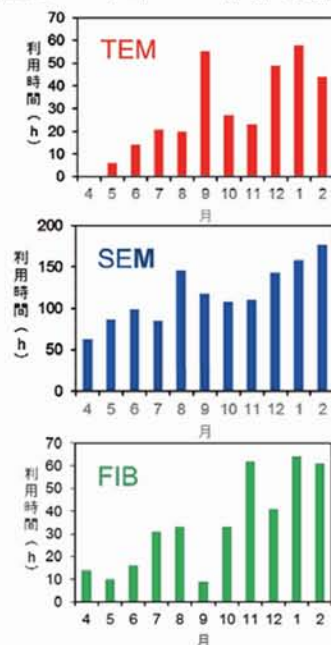


図 12. 月別使用時間の変化

5. おわりに

ナノテクノロジー研究所が発足して 2 年が経過し、専任教員と利用者の具体的な協力が始まって今年度は紙面に具体的な研究テーマや成果の事例を紹介することができた。

ナノテクノロジー研究所では 1 か月に 2 回程度ランチミーティングを開催し、ナノ研の装置を利用者も含め教職員と学生が自由に参加して情報交換する機会を設けている。2013 年度からはさらに研究交流を活性化するため、不定期にブレインストーミング（教職員のみ）を行っている。学内外で有意義な研究交流が行われ、共同研究に発展することで、ナノテクノロジーを核とした研究

成果が高知工科大学から世界に発信されることを目指したい。

最後にナノテクノロジー研究所に関する2012年度研究業績を以下に示す。査読論文17件、著書1件、新聞報道3件、受賞1件、特許5件、国際会議プロシーディングス1件、解説2件、紀要1件、学会発表59件である。来年度も多くの研究成果が生まれるよう、ご理解ご支援とご尽力をお願いしたい。

ナノテクノロジー研究所に関する2012年度研究業績 論文

1. C. Li, D. Wang, Z. Li, X. Li, T. Kawaharamura, and M. Furuta, Stoichiometry control of ZnO thin film by adjusting working gas ratio during radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Materials*, Vol. 2013, (2013) 547271.
2. D. Wang, Z. Li, T. Kawaharamura, M. Furuta, T. Narusawa, and C. Li, Well-arrayed ZnO nanostructure formed by multi-annealing processes at low temperature, *J. Phys. Status Solidi C* **9**, (2012) pp.194-197.
3. T. Kawaharamura, T. Uchida, M. Sanada, M. Furuta, Growth and electrical properties of AlOx grown by mist chemical vapor deposition, *AIP Advances* **3**, (2013) 032135.
4. T. Kawaharamura, K. Mori, H. Orita, T. Shirahata, S. Fujita, and . Hirao, Effect of O3 and aqueous ammonia on crystallization of MgO thin film grown by mist chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, (2013) 035501.
5. J. Piao, S. Katori, T. Kawaharamura, C. Li, and S. Fujita, Fabrication of silicon oxide thin films by mist chemical vapor deposition method from polysilazane and ozone as sources, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, (2012) 090201.
6. H. Koji, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta, and A. Hatta, Magnetron sputtering deposition of additional Ni thin films on the Fe/Al multi-layered catalyst film for the growth control of carbon nanotubes, *Trans. MRS-J* **37**, (2012) pp. 511-514.
7. T. Toda, T. Kawaharamura, H. Frusawa, and M. Furuta, Thin-Film Transistor using Dielectrophoretic Assembly of single-walled carbon nanotubes, *ECS Transaction* **50**, (2012) pp. 223-228.
8. H. Koji, H. Furuta, K. Sekiya, N. Nitta, T. Harigai, and A. Hatta, Increased CNT growth density with an additional thin Ni layer on the Fe/Al catalyst film, *Dia. Rel. Mat.* **36**, (2013) pp. 1-7.
9. K. Matra, Y. Mizobuchi, H. Furuta, and A. Hatta, Local Sputter etching by micro plasma Jet in SEM, *Vacuum* **87**, (2013) pp. 132-135.
10. M. Furuta, T. Kawaharamura, T. Toda, and D. Wang, A-InGaZnO thin-film transistor with non-vacuum processed InGaZnO/AlOx gate dielectric stack, *ECS Transaction* **50**, (2012) pp. 95-100.
11. M. Furuta, T. Kawaharamura, D. Wang, T. Hirao, T. Toda, and G. T. Dang, Electrical properties of the thin-film transistor with an Indium-Gallium-Zinc oxide channel and an aluminum oxide gate dielectric stack formed by solution-based atmospheric pressure deposition, *IEEE Electron Devices Letters* **33**, (2012) pp. 851-853.
12. S. Shimakawa, Y. Kamada, T. Kawaharamura, C. Li, S. Fujita, T. Hirao, and M. Furuta, Photo-leakage current of TFTs with ZnO channels formed at various oxygen partial pressures under visible light irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, (2012) 03CB04.
13. 森田憲治, 新田紀子, 谷脇雅文, 集束イオンビームによるゲルマニウム表面ナノセル構造の作製, *日本金属学会誌* **77**, (2013) pp. 64-69.
14. 王 鵬宇, 小廣和哉, 中実および中空マリモ状多孔質二酸化チタンナノ粒子のワンポット一段階合成, *ケミカルエンジニアリング* **57**, (2012) pp. 554-559.
15. 王 鵬宇, 小廣和哉, 中空球状多孔質二酸化チタンナノ粒子の単工程ワンポット合成法, *色材協会誌* **85**, (2012) pp. 416-420.

16. L. Hou, P. Wang, F. Kong, H. Park, K. Kobiro, and T. Ohama, Mesoporous TiO₂ nanoparticles: a new material for biolistic bombardment, *Phyc. Res.* **60**, (2013) pp. 58-60.
17. J. Zhang, S. Momota, T. Toyonaga, H. Terauchi, F. Imanishi, and J. Taniguchi, Swelling and annealing phenomena of Si crystal irradiated by Ar and C ion beams, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **282**, (2012) pp. 17-20.

著書

1. C. Li, Controlled fabrication-advances and application: (Chapter 17) Artificial Nanostructures with Controlled Sizes and Shapes, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, Singapore, pp. 699-728 (2013). 分担執筆 ISBN 978-981-4316-87-3.

新聞報道

1. 川原村敏幸, 半導体産業新聞, 2012年4月3日.
2. 王 鵬宇, 小廣和哉, 化学工業日報, 2012年4月11日.
3. 王 鵬宇, 小廣和哉, 高知新聞, 2012年5月14日.

受賞

1. 横山和哉, 球状多孔質二酸化チタンナノ粒子の究極的単純ワンポット合成と希土類元素ドーブへの展開, 第11回高知化学会会長賞, 2012年12月21日.

特許

1. 李 朝陽, 酸化亜鉛単結晶体と単結晶性薄膜作製, 特願 2012-125420.
2. 李 朝陽, 川原村敏幸, 王 大鵬, 酸化亜鉛 (ZnO)系単結晶ナノ構造体、ZnO系薄膜及びZnO系単結晶性薄膜の製造方法、並びにZnO系単結晶性薄膜及び該ZnO系単結晶性薄膜からなるZnO系材料, 特願 JP2012-125420.
3. 川原村敏幸, 古田 守, 内田貴之, 眞田 克, オゾン支援による高品質均質金属酸化物薄膜作製技術、及び、該薄膜作製技術による酸化物薄膜トランジスタ、及び、その製造方法, 特願 JP2013-023862.
4. 小廣和哉, 王 鵬宇, 多孔質無機酸化物ナノ粒子の合成方法、並びに該合成方法により製

造される多孔質無機酸化物粒子及び球状多孔質無機酸化物ナノ粒子, 特願 2012-120216.

5. 白幡孝洋, 織田容征, 吉田章男, 平尾 孝, 川原村敏幸, 酸化マグネシウム(MgO)絶縁膜の成膜方法、酸化マグネシウム絶縁膜および酸化マグネシウム絶縁膜の成膜装置, JP2011-008549.

国際会議プロシーディングス

1. M. Taniwaki, K. Yokoyama, and N. Nitta, Nanocell fabrication on GaSb at room temperature and cryogenic temperature, AIP Conf. Proc. **1496**, Proceedings of the 19th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT2012), (2012) pp. 280-283.

解説

1. 新田紀子, イオン照射による半導体表面ナノ構造形成, まてりあ (日本金属学会会報) **52**, (2013) pp. 166-172.
2. 川原村敏幸, ミストを用いた薄膜作製法の開発と電子デバイス実証, 機能性薄膜, シーエムシー **32**, (2012) pp. 34-42.

紀要

1. 川原村敏幸, 王 大鵬, 古田 守, a-IGZO/AlOx構造を有する酸化物 TFT の大気圧形成, 高知工科大学紀要 **9**, (2012) pp. 37-53.

学会発表

1. C. Li, D. Wang, T. Kawaharamura, Z. Li, N. Nitta, M. Furuta, and A. Hatta, Synthesis and photoluminescence properties of vertically well-aligned ZnO nanostructures, SID 12, Boston, MA, USA, Jun., 2012.
2. C. Li, Effects of thickness on the optical properties of ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering, 20th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, ICCE-20, Beijing, China, Jul., 2012. ※招待講演.
3. C. Li, D. Wang, Z. Li, T. Kawaharamura, and M. Furuta, ZnO thin film stoichiometry influent by working gas during radio frequency magnetron sputtering, 19th Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices 2012 (AM-FPD'12), Ryukoku Univ. Avanti Kyoto Hall, Kyoto, Japan, July, 2012.

4. C. Li, Self-organized growth ZnO based nanorods for photonic device application, The 12th International Meeting on Information Display (IMID12), Daegu, Korea. Aug., 2012. ※招待講演.
5. C. Li, X. Li, D. Wang, T. Kawaharamura, M. Furuta, A. Hatta, A novel dye-sensitized solar cell using well-aligned ZnO nanorods, 27EU PVSEC, Frankfurt, Germany, Sep., 2012.
6. 李 朝陽, 王 大鵬, 川原村敏幸, 古田 守, 八田章光, 還元アニーリングより高配向酸化亜鉛ナノ構造作製, 応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 2012年9月.
7. C. Li, X. Li, D. Wang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and A. Hatta, Optical properties of nanostructured ZnO films influenced by different gas ratio deposition with radio frequency magnetron sputtering, The 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2012 (IDW/AD'12), Kyoto, Japan, Dec., 2012.
8. C. Li, A novel method for fabrication well-aligned ZnO nanostructures, IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC) 2013, Singapore, Jan., 2013. ※招待講演.
9. X. Li, C. Li, T. Kawaharamura, D. Wang, H. Furuta, M. Furuta, and A. Hatta, Influence of Substrate on Zinc Oxide Nanostructures Grown by Thermal Annealing, ICCE-20, Beijing, China, Jul., 2012.
10. X. Li, C. Li, T. Kawaharamura, D. Wang, H. Furuta, M. Furuta, and A. Hatta, Influence of carrier gases on zinc oxide nanostructures grown by mist chemical vapor deposition, IUMRS-ICEM, Yokohama, Japan, Sep., 2012.
11. X. Li, C. Li, T. Kawaharamura, D. Wang, N. Nitta, H. Furuta, M. Furuta, and A. Hatta, Influence of carrier gases on zinc oxide nanostructures grown by mist chemical vapor deposition, IUMRS-ICEM, Yokohama, Japan, Sep., 2012.
12. 新田紀子, 西内大貴, 谷脇雅文, 八田章光, 保田英洋, 低エネルギー電子照射によるナノ結晶形成の照射温度依存性, 日本金属学会第147回秋期大会, 愛媛大学, 2012年9月.
13. N. Nitta, T. Nishiuchi, M. Taniwaki, A. Hatta, and H. Yasuda, Temperature dependence of low-energy electron irradiation induced nanocrystal in GaSb, 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS25), Kyoto University, Kyoto, Japan, Oct., 2012.
14. N. Nitta, S. Sakai, T. Nishiuchi, M. Taniwaki, A. Hatta, K. Yoshida, and H. Yasuda, Effect of low-energy electron irradiation in InSb compound semiconductor, Materials Research Society Fall Meeting, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA, Nov., 2012.
15. 西内大貴, 新田紀子, 谷脇雅文, 八田章光, 保田英洋, III-V族化合物半導体の電子照射による構造変化, 日本金属学会第147回秋期大会, 愛媛大学, 2012年9月.
16. T. Nishiuchi, N. Nitta, M. Taniwaki, A. Hatta, and H. Yasuda, Structural changes induced by low-energy electron irradiation in III-V compound semiconductors, 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS25), Kyoto University, Kyoto, Japan, Oct., 2012.
17. T. Kawaharamura, D. Wang, and M. Furuta, Electrical properties of oxide TFT with an IGZO/AIOx stack grown by solution-based non-vacuum mist chemical vapor deposition, SID International Symposium (SID2012), BCEE, Boston, USA, June, 2012.
18. T. Kawaharamura, "MISTCVD for the semiconductor processing", The 20th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-20), RAMADA Beijing North, Beijing, China, July, 2012.
19. T. Kawaharamura, D. Wang, T. Toda, C. Li, and M. Furuta, Structural and electrical properties of Al₂O₃ film grown by mist chemical vapour deposition, 19th Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices 2012 (AM-FPD'12), Ryukoku Univ. Avanti Kyoto Hall, Kyoto, Japan, July, 2012.

20. 川原村敏幸, 王 大鵬, 古田 守, 非真空ミスト CVD 法で作製した IGZO/AIO_x 酸化物 TFT の電気特性, 第 31 回電子材料シンポジウム, ラフォーレ修繕寺, 2012 年 7 月.
21. T. Kawaharamura and M. Furuta, Fabrication of oxide TFT with an IGZO/AIO_x stack by solution-based non-vacuum mist chemical vapour deposition, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, Hynes Convention Center, Boston, MA, Nov., 2012.
22. T. Kawaharamura, J. Piao, T. Uchida, T. Toda, M. Furuta, C. Li, S. Katori, T. Hirao, and S. Fujita, Mist CVD as a green fabrication process for insulating oxide thin films, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, Hynes Convention Center, Boston, MA, Nov., 2012.
23. 川原村敏幸, 内田貴之, 王 大鵬, 眞田 克, 古田 守, 非真空プロセス「ミスト CVD 法」での IGZO/AIO_x 酸化物 TFT の作製とその特性, 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 静岡大学, 2013 年 1 月.
24. 川原村敏幸, 内田貴之, 王 大鵬, 眞田 克, 古田 守, 大気圧ミスト CVD を用いて作製した IGZO TFT の高移動度化, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月.
25. 内田貴之, 川原村敏幸, 古田 守, 眞田 克, ミスト CVD 法による AIO_x 薄膜の作成とその特性, 平成 24 年度電気関係学会四国支部連合大会, 四国電力(株)総合研修所, 2012 年 9 月.
26. 内田貴之, 川原村敏幸, 古田 守, 眞田 克, ミスト CVD 法による AIO_x 薄膜の作製とその特性, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 2012 年 9 月.
27. 内田貴之, 川原村敏幸, 古田 守, 眞田 克, 酸化物半導体のための、ミスト CVD 法による AIO_x ゲート酸化膜の評価, 第 32 回 LSI テスティングシンポジウム, 千里ライフサイエンスセンター, 2012 年 11 月.
28. 内田貴之, 川原村敏幸, 古田 守, 眞田 克, ミスト CVD 法による IGZO 薄膜の作製とその特性, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月.
29. H. Furuta, H. Koji, K. Sekiya, and A. Hatta, High-density, short-height carbon nanotube forests: approach to optical metamaterial, Japan Korea Metamaterial Forum, Tsukuba, Japan, Jun. 2012.
30. H. Furuta, H. Koji, T. Harigai, and A. Hatta, Stacked self-standing carbon nanotube forest films utilizing periodical multi-layered (Fe/AlN)_n films, Nanotech conference & Expo, Techconnect WORLD 2012, Santa Clara, CA, USA, Jun., 2012.
31. H. Furuta, H. Koji, T. Komukai, A. Hatta, Long lifetime emission from screen printing carbon nanotubes over 45,000 hours at 1.27 mA/cm² with 10 % duty ratio, Int. Conf. Dia. Carbon. Mat. 2012, Granada, Spain, Sept., 2012.
32. H. Furuta and A. Hatta, Crystal structure analysis of MWNT forests, The 43th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Sept., 2012.
33. 古田 寛, カーボンナノチューブ成長制御と評価, CVD 研究会, 大阪府立大中之島サテライト, 2012 年 12 月 ※招待講演.
34. K. Matra, H. Furuta, and A. Hatta, Characteristics of DC discharge in micro gas jet injected into vacuum environment, 11thAPCPST & 25thSPSM, Kyoto, Japan, Oct., 2012.
35. 針谷 達, 岩佐向洋, 小路紘史, 関家一樹, 古田 寛, 八田章光, DLC 膜の RF 酸素エッチングによる高密度ナノ構造体形成, 応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 2012 年 9 月.
36. H. Koji, K. Sekiya, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta, and A. Hatta, Growth of high-density, long-length, and uniform CNTs by an additional thin Ni layer on the Fe/Al catalyst film, Int. Conf. Dia. Carbon. Mat. 2012, Granada, Spain, Sept., 2012.
37. 小路紘史, 関家一樹, 針谷 達, 新田紀子, 古田 寛, 八田章光, Ni/Fe/Al 積層触媒 CNT の高密度化成長メカニズムの解析, 応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 2012 年 9 月.
38. 関家一樹, 小路紘史, 針谷 達, 古田 寛, 八田章光, 垂直配向多層カーボンナノチューブ

- ブフォレストの初期成長と光学特性, 応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学, 2012年9月.
39. 陰山和臣, 角田拓也, 中村有希, 小路紘史, 針谷 達, 古田 寛, 八田章光, 酸素プラズマエッチングによるダイヤモンドナノウィスカーの作製, 26th ダイヤモンドシンポジウム, 青山学院大学, 2012年11月.
 40. 角田拓也, 中村有希, 陰山和臣, 針谷 達, 古田 寛, 八田章光, ダイヤモンド膜の RF 酸素プラズマエッチングによる高密度ナノウィスカーの形成, 第 30 回プラズマプロセス研究会(SPP-30), 浜松, 2013年1月.
 41. 中村有希, 角田拓也, 陰山和臣, 針谷 達, 古田 寛, 八田章光, マイクロ波プラズマ CVD を用いたダイヤモンド成長におけるメタンパルス導入の効果, 第 30 回プラズマプロセス研究会(SPP-30), 浜松, 2013年1月.
 42. M. Furuta, D.Wang, J. Jiang, T. Kawaharamura, C. Li, Floating body effects in high-mobility oxide thin-film transistor, The 12th International Meeting on Information Display (IMID2012), EXCO, Daegu, Korea, Aug., 2012.
 43. M. Furuta, T. Kawaharamura, T. Toda, and W. Dapeng, a-InGaZnO thin-film transistor with non-vacuum processed InGaZnO/AlO_x gate dielectric stack, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME2012), Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii, USA, Oct., 2012.
 44. M. Furuta, T. Kawaharamura, and D. Wang, Solution-based atmospheric pressure deposition method for oxide TFTs, The 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2012 (IDW/AD'12), Kyoto, Japan, Dec., 2012.
 45. D. Wang, J. Jiang, T. Kawaharamura, C. Li, M. Furuta, S. Tomai, M. Sunagawa, M. Nishimura, E. Kawashima, M. Kasami, and K. Yano, Effect of active layer thickness on drain current stress instability in InSnZnO thin-film transistors, The 20th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-20), RAMADA Beijing North, Beijing, China, July, 2012.
 46. D. Wang, T. Kawaharamura, M. Furuta, A. Hatta, and C. Li, Thickness effects on the structural and optical properties of ZnO films prepared by radio frequency magnetron sputtering, The 20th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-20), RAMADA Beijing North, Beijing, China, July, 2012.
 47. T. Toda, T. Kawaharamura, H. Furusawa, and M. Furuta, Fabrication and characterization of thin-film transistor using dielectrophoretic assembly of single-walled carbon nanotube, 19th Active-matrix Flatpanel Displays and Devices 2012 (AM-FPD'12), Ryukoku Univ. Avanti Kyoto Hall, Kyoto, Japan, July, 2012.
 48. T. Toda, T. Kawaharamura, H. Furusawa, and M. Furuta, Thin-film transistor using dielectrophoretic assembly of single-walled carbon nanotubes, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME2012), Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii, USA, Oct., 2012.
 49. M. Taniwaki, O. Ishikawa, K. Yokoyama, and N. Nitta, Nano-cell fabrication on GaSb and InSb compound semiconductors by focused ion beam at room temperature, 19th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT 2012), Congress Center, Valladolid, Spain, Jun., 2012.
 50. M. Taniwaki and N. Nitta, Fabrication of nanocell lattice on semiconductor utilizing point defects movement induced by ion irradiation, XI International Conference on Nanostructure Materials (Nano2012), Rodos Palace International Convention Center, Rodos, Greece, Aug., 2012.
 51. 西岡誠剛, 新田紀子, 谷脇雅文, 環境半導体 β -FeSi₂ 薄膜の作製と評価, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012年9月.
 52. N. Nishioka, M. Okamoto, N. Nitta, M. Taniwaki, Fabrication and characterization of environmentally conscionable semiconductor β -FeSi₂, Third International Conference on

- Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2013), Hilton Sorrento Palace Hotel, Sorrento, Italy, Mar., 2013.
53. 森田憲治, 新田紀子, 谷脇雅文, 集束イオンビーム法による Ge 表面ナノセル構造の作製, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月.
 54. K. Morita, N. Nitta, M. Taniwaki, Fabrication of ordered nano-cell structure on Ge surface by FIB, 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS25), Kyoto University, Kyoto, Japan, Oct., 2012.
 55. 別役和秀, 中内和也, 西岡誠剛, 新田紀子, 谷脇雅文, 電子デバイスを旨とした充填ナノセルの形成, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月.
 56. K. Becchaku, N. Nitta, and M. Taniwaki, Fabrication of nano-cell structure on InSb surface filled with heterogeneous material, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2013), Hilton Sorrento Palace Hotel, Sorrento, Italy, Mar., 2013.
 57. 重松晃次, 別役和秀, 森田憲治, 横山和弘, 新田紀子, 谷脇雅文, ジョセフソン接合のバリア層を指向した FIB による GaSb 表面ナノセル構造の作製, 日本金属学会第 147 回秋期大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月.
 58. K. Shigematsu, K. Becchaku, K. Morita, K. Yokoyama, N. Nitta, M. Taniwaki, Fabrication of Josephson-Junction utilizing nanocell on compound semiconductor GaSb, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2013), Hilton Sorrento Palace Hotel, Sorrento, Italy, Mar., 2013.
 59. J. Zhang, S. Momota, K. Maeda, H. Terauchi, M. Furuta, T. Kawaharamura, and N. Nitta, Fabrication of the crater structure on silicon target by argon beam irradiation and high temperature annealing, 19th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT 2012), Congress Center, Valladolid, Spain, Jun., 2012.

謝辞

ナノテクノロジー研究所の創設以来、多大なるご尽力をいただいている木村 良研究本部長にこの場を借りて感謝申し上げます。多大なるご支援をいただいている研究連携部研究支援課尾上晃弘課長、西山右貴子氏（現：研究連携部社会連携課）、吉野 幸氏、谷本美保氏、山崎美樹氏をはじめ研究連携部研究支援課の皆様には感謝申し上げます。ナノ棟入口デザインをしていただいたシステム工学群重山陽一郎教授をはじめ重山研の皆様には感謝申し上げます。ナノ棟施設に関してご支援をいただいている施設管理部丸岡章宏主任、渡辺 賢主事をはじめ施設管理部の皆様、中央監視盤室の皆様には感謝申し上げます。クリーンルームの管理に関してご尽力をいただいている土佐酸素株式会社小松一郎氏には感謝申し上げます。

Institute for Nanotechnology Activity Report 2012

Noriko Nitta^{1*} Chaoyang Li¹ Toshiyuki Kawaharamura¹

Akimitsu Hatta^{1,2} Hiroshi Furuta²

Mamoru Furuta^{1,3} Dapeng Wang³

Kazuya Kobiro³ Pengyu Wang³ Sadao Momota³

(Received: May 7th, 2013)

¹ Institute for Nanotechnology

² School of Systems Engineering

³ School of Environmental Science and Engineering

Kochi University of Technology

185 Tosayamadacho-Miyanokuchi, Kami, Kochi, 782-8502, JAPAN

*E-mail: nitta.noriko@kochi-tech.ac.jp

Abstract: Two years after the Institute for Nanotechnology establishment, we report on the activity in 2012. The number of research staff in the Institute for Nanotechnology is six. Additionally, many faculty staffs and students join the cooperative research in the field of nanotechnology. Representative research topics, ZnO nanostructure, semiconductors porous structure, mist-CVD, DLC, nanotube, CNT TFT, TiO₂ mesoporous structure, and Si irradiation are shown in this paper. Nano Tech. symposium was held at KUT in November 17, 2012. Many researchers from inside and outside of KUT were participated. The research facilities, class 10,000 cleanroom, TEM (Transmission Electron Microscope), SEM (Scanning Electron Microscope), and FIB (Focused Ion Beam) were used for these experiments. The research achievements were presented by means of 17 papers, 1 book, 3 newspaper reports, 1 award, 5 patents, 2 proceeding, 2 tutorial paper, and 59 conference presentations. We hope to keep those high activities from now on. The regular lunch meeting and non regular brainstorming seminar are held. All of KUT staffs are welcome to our seminar.

