

# 総合研究所ナノテクノロジー研究センターの アクティビティレポート2014

新田 紀子<sup>1\*,2</sup> 李 朝陽<sup>1,3</sup> 川原村 敏幸<sup>1,3</sup> 八田 章光<sup>1,3</sup>  
古田 寛<sup>1,3</sup> 呉 準席<sup>1,3</sup> 古田 守<sup>1,2</sup> 王 大鵬<sup>1,2</sup>  
前田 敏彦<sup>1,2</sup> 小廣 和哉<sup>1,2</sup> 大谷 政孝<sup>2</sup> 河野 日出夫<sup>1,2</sup>  
百田 佐多生<sup>1,2</sup>

(受領日：2015年5月18日)

<sup>1</sup> 高知工科大学総合研究所ナノテクノロジー研究センター  
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

<sup>2</sup> 高知工科大学環境理工学群  
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

<sup>3</sup> 高知工科大学システム工学群  
〒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：**ナノテクノロジー研究所は、2014年度に総合研究所の中の研究センターとして改組された。例年同様に学内の多くの教員と学生がナノ材料作製・分析装置の共用研究機器を利用し、活発に研究活動を行った。本報告では、主要な研究テーマおよび成果をトピックスで紹介する。今年度もクリーンルーム、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た結果、ナノテクノロジー研究センターに関連して多くの成果が得られている（査読論文32件、受賞4件、特許9件、著書3件、招待講演15件）。

## 1. はじめに

ナノテクノロジーは、原子や分子のスケールでの材料の合成や加工を実現する技術で、新素材の創成や次世代デバイスへの応用が期待され、物理、化学、電子技術、バイオテクノロジーなど広範な研究分野とそれらの融合領域、境界領域を包含する。ナノテクノロジー研究センターは高知工科大学におけるナノテクノロジー研究を先導し、ナノ材料の創製、ナノ材料の分析評価、及びナノ材料のデバイス応用で個々の研究者を支援している。それとともに学内外の協同研究を推し進め、特に本学が得意とする材料科学や電子デバイス応用における先進的

成果を世界に発信して、本学の国際的プレゼンス向上を目指している。

ナノテクノロジー研究は大型設備や高額な装置が必要となる傾向にあり、個々の研究室で先端的な研究機器、分析装置などを運用することが困難になっている。また融合領域や境界領域などでは、分野を横断した組織的な研究プロジェクトが求められ、大学として集中的かつ戦略的な研究投資が必要である。ナノテクノロジー研究センターでは、先端的な研究設備を共有して活用することを通して学内外の協力研究や協同研究の推進、新たな研究シーズの萌芽と、さらには先端的な研究機器の活用を通じた、次世代の研究者技術者としての学生の教育を

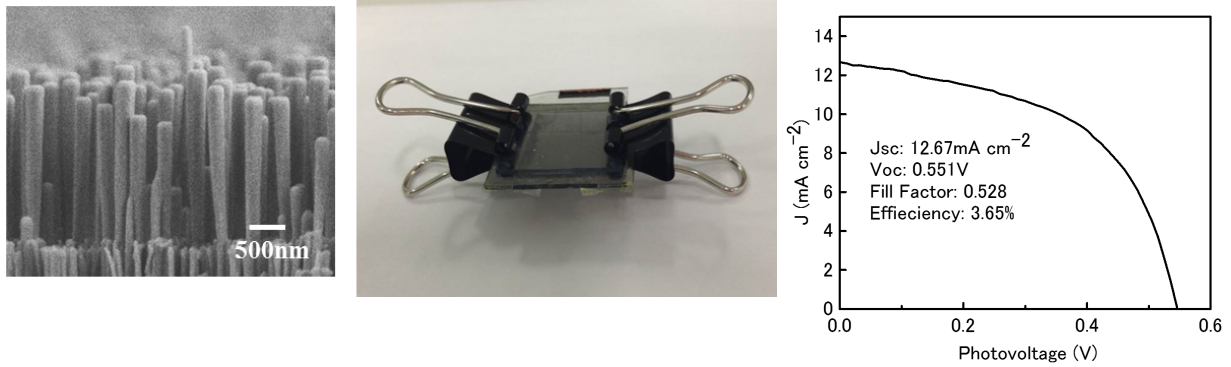


図 1. J-V curve of the demonstrated ZnO-based DSSC (Tested under simulated sunlight AM 1.5 with the radiant power of  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ). The structure of dye-sensitized solar cell is ITO//ZnO NRs//N719/I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup>/Pt//ITO.

目的としている。

本稿では、ナノテクノロジー研究センターの2014年度のアクティビティについてトピックスで紹介する。

## 2. ナノテクノロジー研究センターに関連した研究成果

2014年度に得られたナノテクノロジーセンターに関連した研究成果をいくつか紹介する。

### 2.1 研究テーマ：酸化亜鉛ナノロッドを利用する高効率色素増感型薄膜太陽電池の開発

李 朝陽, Hou Shengwen (博士課程学生)

次世代太陽電池の一つとして注目されている色素増感太陽電池 (DSSC: Dye Sensitized Solar Cell) にはナノ粒子酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) が一般的に利用されている。光変換効率を向上させるために、本研究では、代替材料として電子易動度の大きな酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 材料を取り上げ、高速な電子輸送を実現する高配向酸化亜鉛ナノロッドを利用する、高効率太陽電池を開発する (図 1)。酸化亜鉛ナノロッド電極のメリットは電極の面積を増大させて、高い採光効率や強い着色が得られることである。

### 2.2 研究テーマ：大気開放溶液系機能薄膜作製手法「ミスト CVD」による量子デバイス作製への挑戦

川原村敏幸, 鄧 太江, 新田紀子

量子井戸やトポロジカルインシュレータ等、次世代デバイスとして量子デバイスの開発は非常に活発である。現在、量子デバイスの作製には、主に、MBE<sup>1)</sup> や MOCVD<sup>2)</sup>、それらを組み合わせた方法<sup>3)</sup> が採用されている。もし、ミスト CVD の様な簡便かつ環境に優しい手法で量子デバイスの作製

が可能となれば、未来デバイス産業を活性化させる非常に大きな駆動力となり得る。そこで、ミスト CVD を用いて量子井戸構造の作製を試みた。ミスト CVD で、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜を作製する条件を 20 回繰り返し、サファイア基板の上に  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の積層膜を作製した。作製した積層膜の STEM 像を図 2(a) に示す。図はサファイア基板の a 面 ( $\bar{1}\bar{1}20$ ) 面周りで取得したデータである。コントラストの違いによる積層が確認される。EDS 像から、Ga と Fe がそれぞれの層から検出されている。これらの事実より、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が順次積層されていることを示していると考えられる。また、図 2(b) に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1\bar{1}0, 10$ ) 面周囲の逆格子マップを示す。基板由来及び  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜由来のピークはオリジナルポジションに見られ、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  界面に歪みがない事がわかる。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶由来のピークは確認されず、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  MQW が形成されている証拠となるサテライトピークが確認される。サテライトピークの周期から MQW の周期が 20nm であることが分かり、これは STEM 像の結果とも一致している。

一般に、量子井戸などの原子層レベルでの成膜制御を行うには、堆積した原子のマイグレーションがとて重要である。その為基板温度を高温にする必要がある。しかし、マイグレーション距離は、基板温度  $600^\circ\text{C}$  でも、10 nm 程度と報告されている<sup>4,5)</sup>。本研究では、 $400^\circ\text{C}$  という比較的低温で量子井戸の作製に成功しており、ミスト CVD が有する特異な現象を旨く活用できた結果であると思われる<sup>6)</sup>。

これらの成果は、各種学会で発表し (成果 33, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit)、特許等として取得している (成果 37, 38)。応用物理学会ではポスター賞を獲得した。またその詳細に関しては現在執筆中で有り、近い将来公表される。

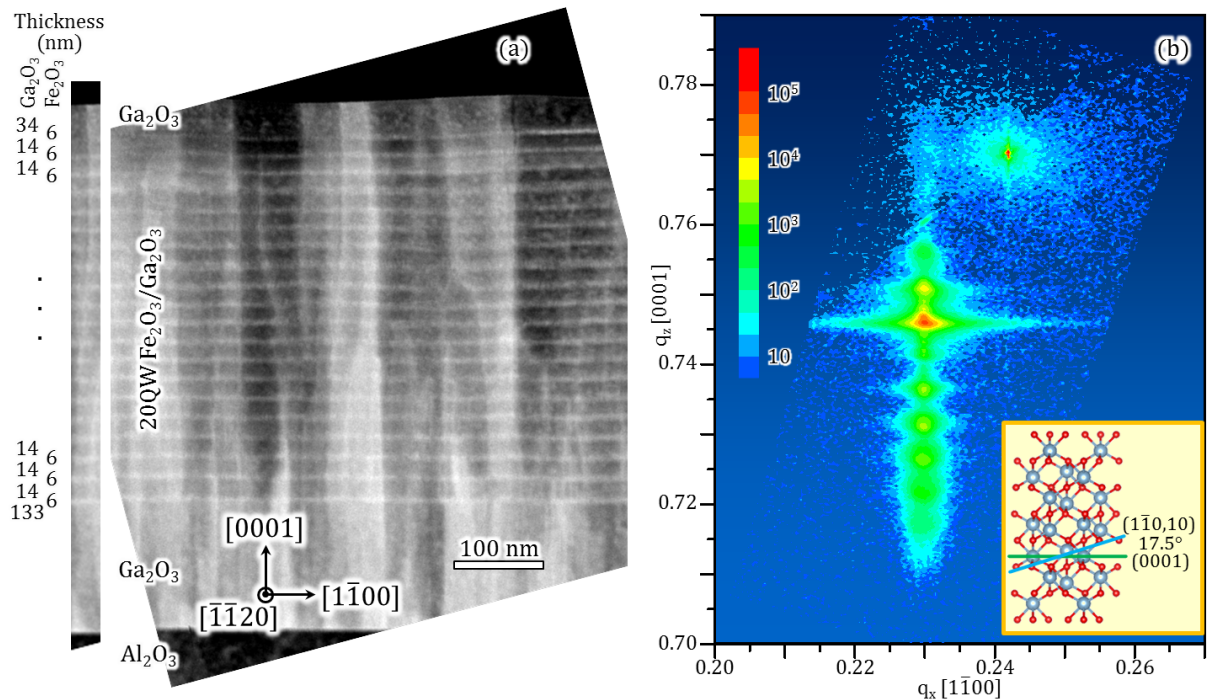


図 2. (a) STEM image viewed along  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $[\bar{1}\bar{1}20]$  and reciprocal space mapping around  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $(1\bar{1}0, 10)$  of 20QW  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Ga}_2\text{O}_3$  on sapphire substrate.

### 2.3 研究テーマ：ゲルマニウム (Ge) 表面ナノ構造の微細化の検討

松本亜里紗 (修士課程学生, 現: 豊国学園高等学校), 新田紀子, 前田敏彦, 谷脇雅文

半導体材料におけるイオン照射挙動は、Si、GaAs など一般的には、イオン飛程ほどの深さに損傷領域が形成され、高照射量でアモルファス化する。Ge、GaSb (図 3)、InSb の 3 つの材料だけには、表面にナノからサブミクロン程度のサイズのポーラス構造が点欠陥の自己組織化によって形成される。このような微細な構造は、半導体表面に形成されることから電子・光デバイスなどへの応用が考えられる。しかしながら、通常のイオン照射で得られるナノ構造は不規則であり、そのままでの幅広い応用は難しい。これまでの研究で、この現象と利用して、規則的なナノ構造の作製に取り組み、Ge においてドット間隔 60 nm のナノ構造の作製に成功している。本研究では、アトミックレベルでの構造作製を目標とし、ナノ構造の更なる微細化を検討した。

Ge (001) ウエーハに集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) を用いてトップダウン法と、ボトムアップ法の二つの手法を用いて規則正しいナノ構造を作製した。まず、FIB で Ga イオン照射を行い、窪みまたはボイドを配列させ、人為的に規則正しい

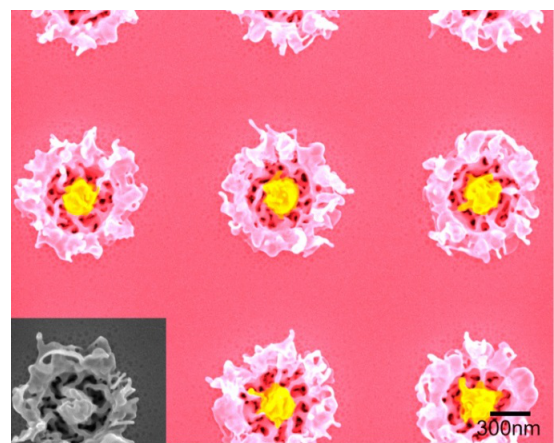


図 3. イオンビーム照射による GaSb マイクロフラワー.

初期構造を形成させた。次に作製した初期構造に、FIB によるスキャン照射で Ga イオンを照射し、構造を成長させナノ構造を作製した。評価は走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) によって観察を行った。

図 4 に、初期構造作製照射量  $2 \times 10^4$  ions/dot、スキャン照射量  $1 \times 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>/1scan、スキャン 15 回で作製したナノ構造を示す。左がドット間隔 30 nm、右が 20 nm の結果である。30 nm では、ナノ構造に

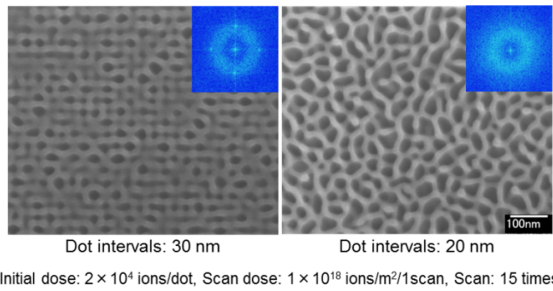


図 4. 集束イオンビームによる Ge ナノ構造の作製.

規則性が見られるが、20 nm では規則性が失われている。SEM 像の高速フーリエ変換 (FFT: Fast Fourier Transform) によって得られた図形 (写真右上) にもより明確に規則性の有無が確認できる。これはスポット間隔が小さいため、イオン照射によって形成された格子欠陥がランダムに移動したものによると考えられる。

#### 2.4 研究テーマ：大気圧プラズマ照射によるナノ構造形成と CNT 触媒制御

呉 準席, 古田 寛, 八田章光

大気中で He や Ar ガスジェットを噴射して放電プラズマを生成する大気圧プラズマジェット (APPJ: Atmospheric Pressure Plasma Jet) は真空機器を要せず、高エネルギー電子によるプラズマプロセスを大気中で簡便に実現できることから様々な応用、特に医療応用の研究が盛んに行われている。放電ガスは純 He などであるが、大気中の酸素、窒素、水蒸気が励起分解されて生成した活性種が対象物に照射され、医療応用では滅菌や止血、癌細胞の選択的な処置が報告され、Plasma Medicine として期待されている。

図 5 は大気中で He の APPJ を生成し (He 流量 5 slm、両極性パルス電圧 8 kV<sub>p,p</sub>、10 kHz)、Si ウエハ上に成膜した DLC (Diamond Like Carbon) 膜に照射している様子を示す (成果 2)。He は不活性でそれ自体の反応性は無いが、空気中の酸素や水蒸気から生成する水素が励起されてエッチング反応を引き起こす。

図 6 は 20 分間照射した表面の SEM 像を示している。照射領域には直径約 150 μm の円形照射痕が目視で確認できる。SEM 観察した結果、同心円状に異なるナノ構造、マイクロ構造が形成され、Raman 散乱分光法による結果と比較したところ、中心部 (図 6 (i), (ii), (iii)) ではエッチングが進行し基材の

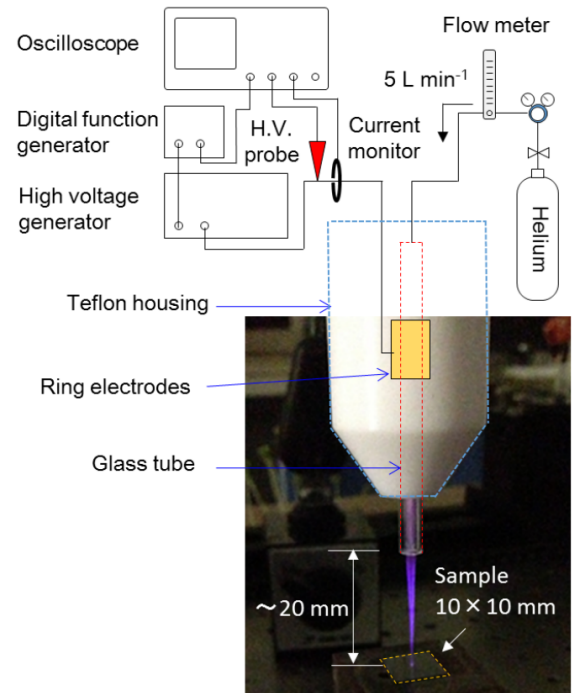


図 5. He APPJ irradiation to DLC surface in the ambient air.

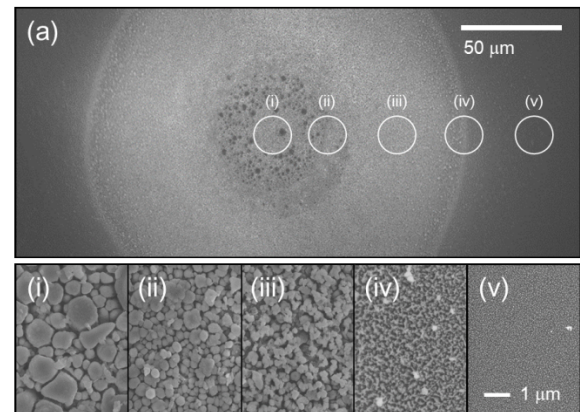


図 6. SEM images of DLC surface after irradiation to He APPJ.

Si ウエハが露出し、Si のミクロンサイズの構造が形成されていること、周辺部 (図 6 (iv), (v), (vi)) では表面に DLC 膜が残存し、DLC 表面にナノ構造が形成されていることが確認された。APPJ 照射前にマイクロマスクとなる金属スパッタ成膜は行っておらず、ナノ構造発現のメカニズムは不明である。また DLC 膜が完全に失われた中心部分では Si ウエハがエッチングされており、酸素以外に水蒸気を起源とする水素ラジカル等によるエッチングが起きていると考えられる。

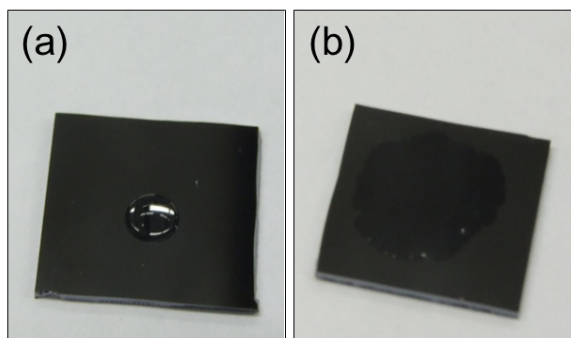


図 7. Hydrophilic surface on DLC induced by irradiation to APPJ in the ambient air.

図 7 は APPJ 照射前後の DLC 表面に水滴を滴下した写真を示す。APPJ 照射によりやや疎水性のある表面が親水性に変化したことが認められる CNT の触媒となる Fe の薄膜に APPJ 照射を行ったところ、照射領域で局所的に、かつ特徴的な構造の CNT 成長が認められた。大気圧プラズマは今後様々な材料プロセスでも応用が期待され、自己組織的なナノ構造の発現制御などによる表面物性制御が可能と考えられる。

## 2.5 研究テーマ：カーボンナノチューブフォレストの構造制御と光学特性評価

J. Udorn (博士課程学生), A. Pander (博士課程学生), 小路紘史 (博士課程学生), 呉 準席, 八田章光, 古田 寛

高密度に垂直配向成長したカーボンナノチューブ構造体 (CNT フォレスト) は、高い電流密度耐性から高集積化する LSI のビア電極、表面積の大きさから 2 次電池の負極材などへの応用が期待されている。最近になって、高配向 CNT フォレストの高い光吸収率、黒体特性が報告され、光学装置内の暗幕用途や、電磁暗幕など新しい光学部品用途に注目が集まる。我々は、CNT フォレストの配向性に注目した構造制御と光学応用、メタマテリアル応用に関する研究を行っている (科研費基盤研究 (C), No. 24560050: 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 (研究代表古田寛 2012.4-2015.3))。

CNT フォレストは表面積の大きさからや電気伝導性の高さから、2 次電池負極材への応用や各種太陽電池電極材としての応用が期待できるが、太陽電池応用では、電気伝導性と光透過性の両立が課題である。これまでにすでに報告されている、CNT フォレスト構造の液浸凝集を利用した自発的な構造に

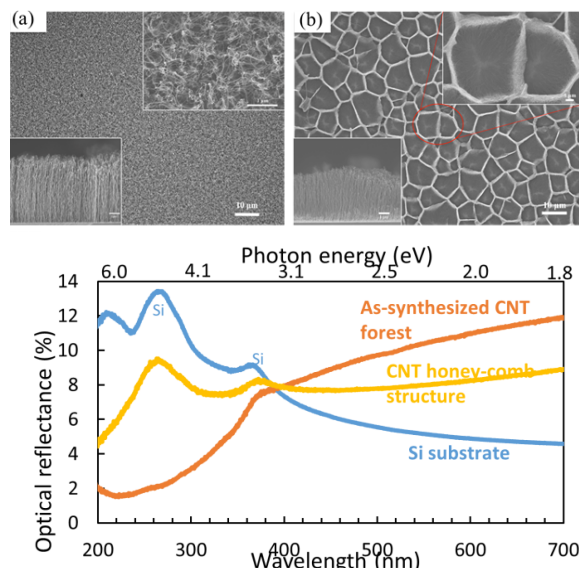


図 8. カーボンナノチューブ (CNT) フォレストの (a) 合成後 (b) 水液浸処理後の SEM 画像。それぞれ断面方向からの SEM 画像を挿入している。(下) 液浸処理前後とシリコン基板の反射率スペクトル<sup>7)</sup>。

着目し、その光学特性評価を行った<sup>7)</sup>。

CNT フォレストは、液浸後の乾燥凝集により、ハニカム状構造が形成された。このハニカム構造の CNT フォレストの反射率は、CNT フォレストの反射率と、基板の Si の反射率スペクトルを合成した波形となり、CNT 構造を意図的に凝集させたことで、光学反射率の透過率制御ができた結果と考えている<sup>7)</sup>。

電気伝導性の CNT は、ナノスケールの直径と数 mm までの長さを有するメタルナノロッドと考えることができる。我々は、CNT の成長形態を成長制御し、これを配向制御したアンテナとするメタマテリアルを研究している。

図 9(a) に、ウェービング形状をもつ単層カーボンナノチューブフォレスト電子顕微鏡写真を示す。AlO/Fe (=30/0.5 nm 厚) 積層触媒上に、アセチレン原料ガス、合成温度 730°C 10 分間の合成により、190 $\mu$ m の単層 CNT フォレストが形成されている。ここでは、合成前に水素雰囲気中で加熱処理することにより、微粒子サイズ分布を増大させ、波状に湾曲した単層カーボンナノチューブを合成することが出来ている<sup>8)</sup> (図 9(a) 枠内)。

図 9(b) に、この CNT フォレストの正反射スペクトルを示す。紫外から可視領域にわたり、0.5% 以下の低い反射率が得られた。図 9(a) のウェービング

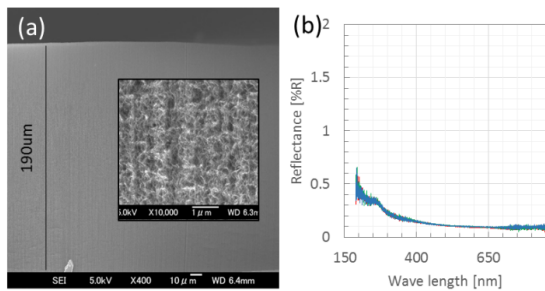


図 9. (a) 打ったウェービク形状に成長した単層カーボンナノチューブフォレストの断面 SEM 像と (b) 垂直入射方向の反射率スペクトル<sup>8)</sup>.

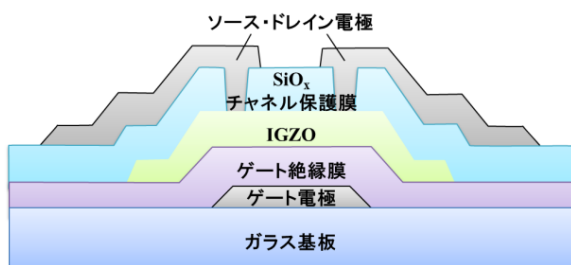


図 10. ボトムゲート型 IGZO TFT の断面構造.

構造により、広い入射角度に高い吸収率を持つことを期待している。CNT 構造と反射率の関係について現在研究を継続している。

## 2.6 研究テーマ：IGZO TFT におけるチャンネル保護膜からの拡散水素が TFT 特性・信頼性に与える影響の評価

戸田達也（博士課程学生・日本学術振興会特別研究員）、古田 守

図 10 に示すボトムゲート型 InGaZnO 薄膜トランジスタ (IGZO TFT) では、チャンネル表面を保護する目的で、IGZO 上に絶縁膜が形成される。チャンネル保護膜としては、プラズマ支援化学気相成長 (PE-CVD) 法による SiO<sub>x</sub> 膜が広く用いられるが、成膜時に水素を含む原料ガスを用いる為に、IGZO チャンネル中へ水素が拡散することが報告されている。本研究では、N<sub>2</sub>O・SiH<sub>4</sub> を原料ガスとした PE-CVD 法を用いて、異なる N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 比で SiO<sub>x</sub> チャンネル保護膜の成膜を行った IGZO TFT を作製し、チャンネル保護膜からの拡散水素が TFT 特性・信頼性に与える影響について評価した (成果 7)。

図 11 は異なる N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 比で SiO<sub>x</sub> 膜を成膜した際の、IGZO/SiO<sub>x</sub> 積層膜中の水素プロファイルであ

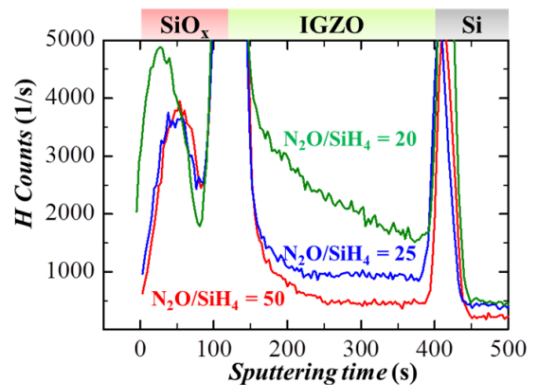


図 11. IGZO/SiO<sub>x</sub> 積層膜中の水素プロファイル.

る。N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 比の低下に伴い、IGZO チャンネル中の水素量が増大することを確認した。また対応する IGZO TFT の特性・信頼性、CV 特性と、IGZO 水素濃度の関係を考察した結果、IGZO 中に拡散した水素はそのほぼ全てがシャロドナーとして働いていると同時に、IGZO 膜内、および絶縁膜界面の欠陥準位を終端し不活性化していることを明らかにした。さらに過剰な水素が IGZO/チャンネル保護膜 (バックチャンネル) 界面に存在する場合、バックチャンネル領域に低抵抗層が形成されることにより TFT の伝導メカニズムが変化し、大幅な閾値電圧の負シフトが生じることを明らかにした。水素が IGZO の電子物性に与える影響については未だ議論の過程の中で、本研究により一つの結論を得る事が出来た。

## 2.7 研究テーマ：ソルボサーマル法による新規球状多孔質金属酸化物ナノ粒子の創成

大谷政孝, E. K. C. Pradeep (博士課程学生), 通山景子 (修士課程学生), 小廣和哉

近年、多孔質構造を有する金属酸化物ナノ粒子を合成する方法の一つとして、ソルボサーマル法が広く研究されている。我々は、高温・高圧下のメタノールがつくる特異な反応場に着目し、様々な金属元素から成るマリモ状多孔質ナノ粒子 (MARIMO: Mesoporphously Architected Roundly Integrated Metal Oxides) の合成を行った。

一例として、中空 MARIMO TiO<sub>2</sub> ナノ粒子、HAuCl<sub>4</sub>、PtCl<sub>4</sub>、および Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を含むメタノール溶液を高温処理 (300°C) すると、TiO<sub>2</sub> の内孔内に Au-Pt-Pd 合金ナノ粒子を包含した卵黄コア-シェル型 MARIMO TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が得られた (図 12) (成果 26)。この現象は、細い口から小さな部品を挿入し、内部で高次構造物を作り上げる「ボトルシッ

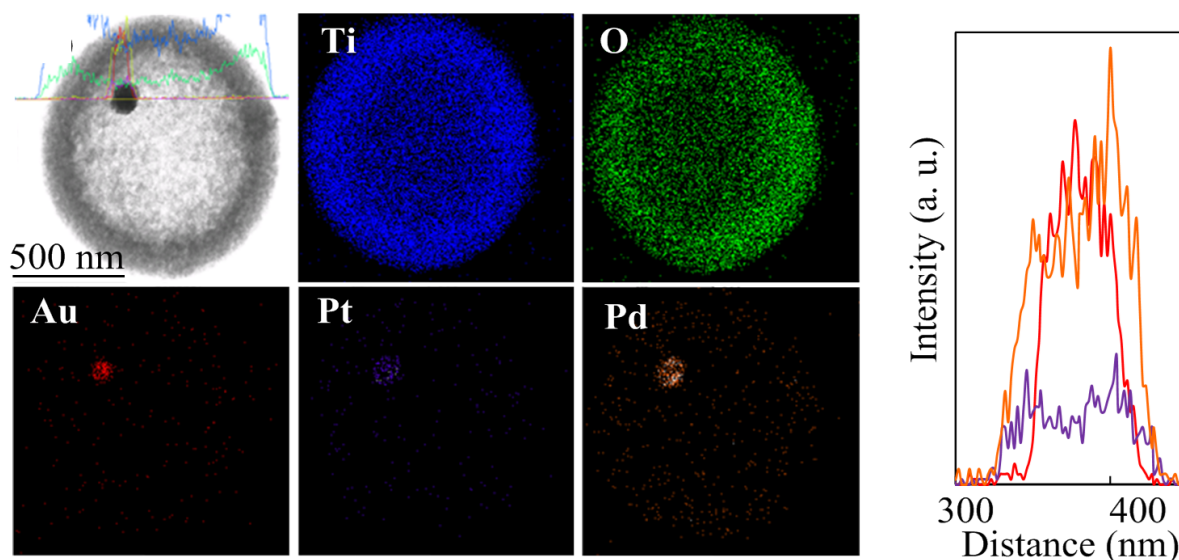


図 12. Au@Pt-Pd 合金@MARIMO TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の STEM/EDX マッピング図とラインスキャンプロット.

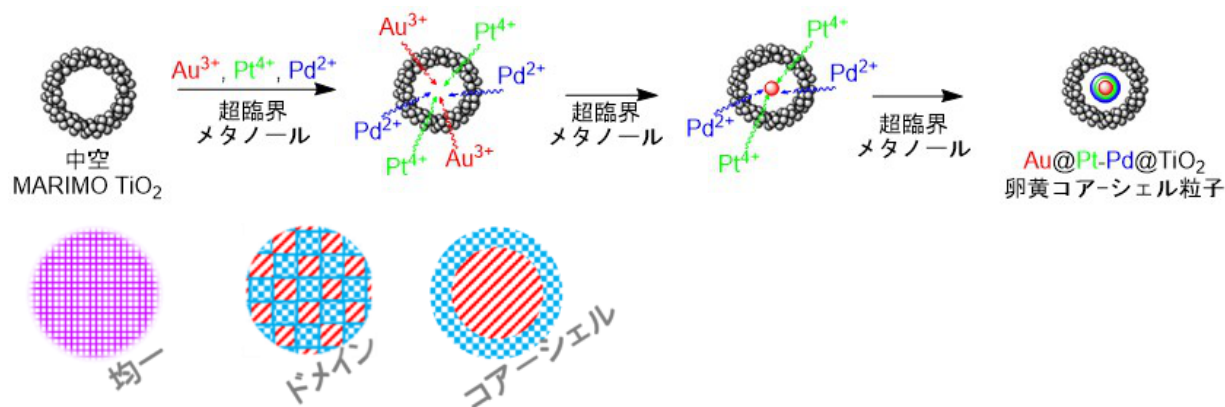


図 13. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合 MARIMO ナノ粒子の高次構造.

すなわち、メタノールに溶けた貴金属イオンが多孔質 MARIMO TiO<sub>2</sub> 粒子内に浸透した後、高温メタノールにより MARIMO TiO<sub>2</sub> 粒子の内孔内で還元され合金ナノ粒子となり、閉じ込められたと理解できる (スキーム 1)。さらに、内孔内の Au-Pt-Pd 合金ナノ粒子は Au を中心核としその周囲を Pt-Pd 合金が取り囲むコア-シェル構造を示し、全体で Au@Pt-Pd@TiO<sub>2</sub> 卵黄コア-シェル型の入れ子構造であった。

また、同様の手法を用いて、複合化した金属酸化物粒子の構造制御にも成功している。Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびギ酸を含むメタノール溶液を、急速あるいはゆっくりと加熱した場合、それぞれ、均一分散あるいはドメイン型の CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合 MARIMO ナノ粒子を得た (図 13) (成果 29)。一方、ZrO<sub>2</sub> MARIMO ナノ粒子と Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> を高温イソプロピル

アルコール (300°C) で処理すると、コア-シェル型 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合 MARIMO ナノ粒子を得た。このように、高次構造の異なる各種複合多孔質金属酸化物ナノ粒子を簡単に作り分ける手法を見出した。

## 2.8 研究テーマ：多層カーボンナノチューブ/ナノリボン成長における分岐・合流現象

河野日出夫

カーボンナノチューブ (CNT) の潰れによるナノリボンや四面体の形成に関する我々の先行研究<sup>9)</sup>において、CVD 成長する際触媒となるガンマ鉄ナノ粒子の {111} 面に沿ってグラファイト膜が吐き出されチューブの中心方向に力がかかり、潰れてリボン化するという形成モデル (折り紙機構) を提唱している。この研究課題において、CNT 成長に伴いナノチューブ/ナノリボンのスリット構造が形成するこ

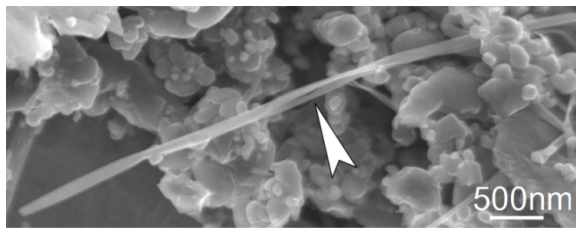


図 14. 分岐・合流カーボンナノチューブの FE-SEM 像.

とを発見した (図 14) (成果 18)。さらに、電子顕微鏡観察の結果に基づき、その形成メカニズムを考察した。

二つに分かれているカーボンナノリボンは結晶方位がほぼ同じであり、両端にグラファイトの格子縞が確認できることから、元々一つの CNT が分岐し、それぞれが潰れてナノリボンを形成していると結論づけた。このスリット構造に対して、次のような形成メカニズムを提唱する (図 15) : (1) 鉄触媒ナノ粒子から成長した多層 CNT が 4 つの {111} 面に沿う方向にほぼ同程度の内向きの力を受ける場合、断面が X 字に歪み、内側で接触した際に二つのナノリボンに分岐する。(2) 分岐後も依然として {111} 面に沿う方向に内向きの力がかかり続け、二つのナノリボンが近づきあって再接触すると根本から一体化し、一つの CNT となる。

今後は、生成条件の最適化及び高効率生成方法の開発が望まれる。

### 2.9 研究テーマ：イオンビーム照射によるナノ構造の形状変化

百田佐多生, Guo Xiaowei (博士課程学生)

結晶材料の表面にナノメートルサイズの複雑な 3 次元構造体を加工する新手法を開発することを目的とし、イオンビームの膨張効果による表面形状の変化に関する研究を行った。あらかじめ Si 結晶上に作製したナノスケールの 3 次元構造に Kr ビームを照射し、その形状変化を観測した。この構造の横方向のサイズが Kr ビームの照射量 (図 16(a)) だけでなく、そのサイズによっても変化 (図 16(b)) することを示した (成果 31)。また、イオンビーム照射が Si 結晶の機械的特性に及ぼす影響に関して新しい知見を得た (成果 32)。

### 3. 外部への情報発信

ナノテク研シンポジウムは、学内、学外の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

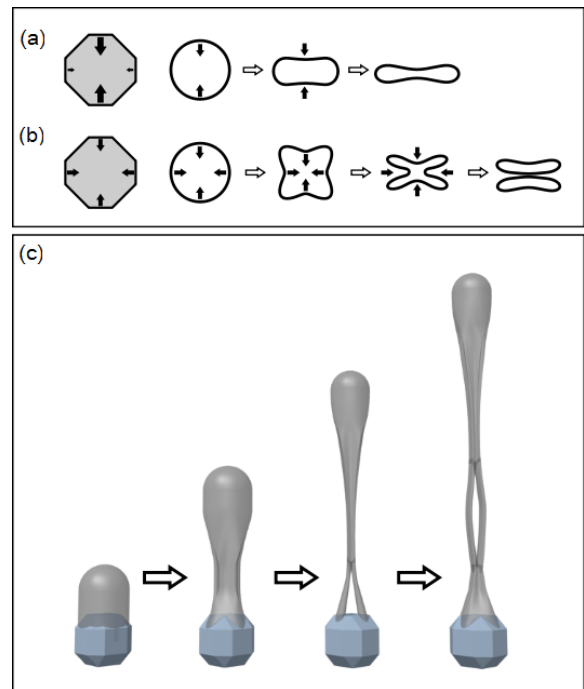


図 15. 分岐・合流メカニズムの模式図.

野を知ることで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、年に 1 回に開催している。4 回目となる今回は、株式会社東レリサーチセンター 杉江隆一氏による「ラマン分光法およびルミネッセンス法の先端半導体デバイス不良解析への応用」、広島大学 富永依里子先生による「低温成長  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の結晶構造とそのアニール温度依存性」の 2 件の特別講演を実施した。若手・学生による研究発表では、学内外から 8 件の口頭発表があり、活発な質疑応答が行われた。参加者は 50 名を越え、盛会に終えることができた (図 17)。

### 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。2014 年度もこれまでに引き続き 1,000 円/1h を負担いただいた。2014 年 1 月 1 日から 12 月 31 日までの装置のべ利用時間 (図 18) はそれぞれ、走査型電子顕微鏡 1,417 時間、透過型電子顕微鏡 788 時間、集束イオンビーム 613 時間であった (SEM、FIB はほぼ例年通り、TEM は約 2 倍)。



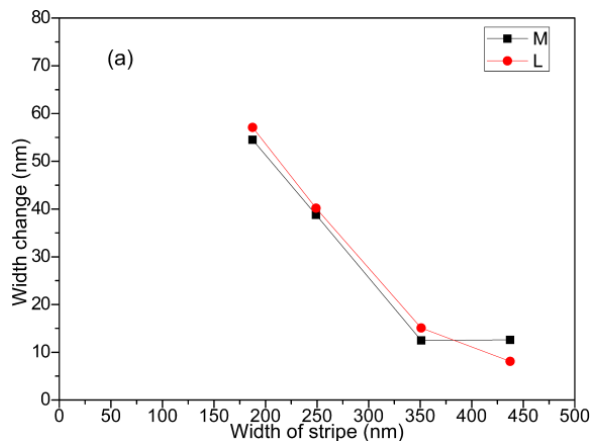
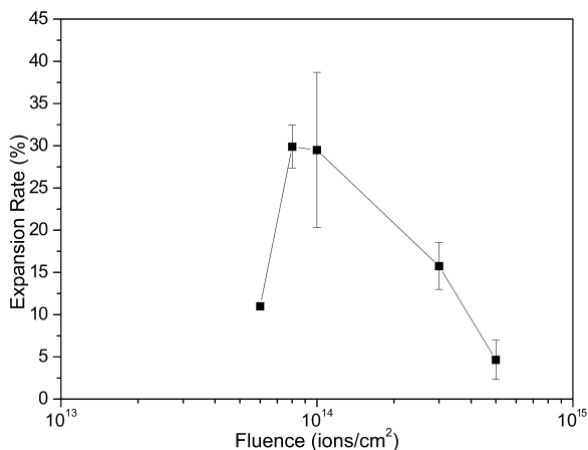


図 16. Kr ビームを照射した Si 構造体の横方向のサイズの変化. (a) は照射量との関係、(b) は構造体のサイズとの関係を示している (成果 31).

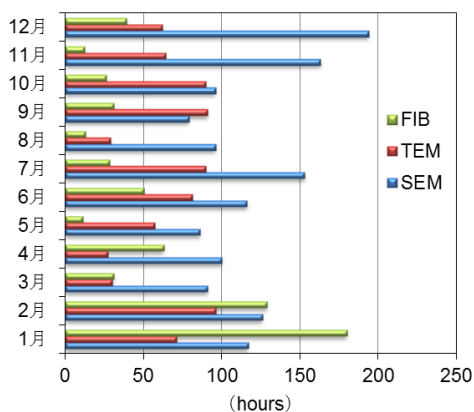


図 18. 共用研究機器の年間使用時間.

## 5. おわりに

2015 年度ナノテクノロジー研究センターは、学内公募で採択され、存続が決まった。これまでに引き続き一層の研究推進と発展を目指す。ナノテクノロジー研究センターでは、研究交流を活性化するために月に 1 回ランチミーティングを開催している。ぜひご参加いただきたい。最後にナノテクノロジー研究所に関する 2014 年度研究業績を以下に示す。

## 謝辞

ナノテクノロジー研究センター多大なるご尽力をいただいている岡村甫理事長（現：顧問）、佐久間健人学長（現：顧問）、磯部雅彦副学長（現：学長）、蝶野成臣副学長、木村良研究本部長にこの場を借りて感謝申し上げます。研究遂行にあたり支

援をいただいている研究支援課武内章浩課長、谷本美保氏はじめ研究支援課の皆様にご感謝申し上げます。ナノ棟施設・設備に関してご支援をいただいている施設管理部（現：財務施設部）丸岡章宏主任はじめ施設管理部の皆様、中央監視盤室の皆様にご感謝申し上げます。クリーンルームの管理に関してご支援をいただいている土佐酸素株式会社小松一郎氏にご感謝申し上げます。

## 文献

- 1) A. Y. Cho, "Advances in molecular beam epitaxy (MBE)." *Journal of Crystal Growth*, Vol. 111, pp. 1–13 1991.
- 2) K. Furuya and Y. Miyamoto, "GaInAsP/InP organometallic vapor phase epitaxy for research and fabrication of devices." *Int. J. High Speed Electronics*, Vol. 1, pp. 347–367, 1990.
- 3) W. T. Tsang, *Progress in chemical beam epitaxy*, *J. Crystal Growth* 105, pp. 1–29, 1990.
- 4) S. Nagata and T. Tanaka, "Selfmasking selective epitaxy by molecular beam method." *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, pp. 940–942, 1977.
- 5) J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce, and J. Zhang, "Reflection high electron diffraction oscillations from vicinal surfaces - a new approach to surface diffusion measurements." *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 47, pp. 100–102, 1985.
- 6) T. Kawaharamura, "Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets; control of precursor flow." *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 53, 2014, 05FF08 (7)



図 17. ナノテク研シンポジウムの様子.

pages).

- 7) J. Udorn, K. Sekiya, H. Furuta, J. -S. Oh and A. Hatta, "Optical reflectance of deformed MWCNT forests after wettability test." TJIA2014 (Thailand-Japan International Academic Conference), (U. Tokyo, Tokyo, Japan, 22 Nov. 2014.
- 8) A. Pander, A. Hatta, and H. Furuta, to be presented in NT15, (Nagoya Univ. Nagoya, Japan, Vol. 29. June. 2015.
- 9) H. Kohno et al., *Nanoscale*, Vol. 5, pp. 570–573, 2013.

## ナノテクノロジー研究センターに関連した 2014年度研究業績

### 学術論文

1. X. Li, C. Li, T. Kawaharamura, D. Wang, N. Nitta, M. Furuta, H. Furuta, and A. Hatta, "Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures by Mist Chemical Vapor Deposition." *Transaction Material Research Society Japan*, Vol. 39, pp. 161–164, 2014.
2. J.-S. Oh, Y. Kakuta, Y. Yasuoka, H. Furuta, A. Hatta, "Localized DLC etching by a non-thermal atmospheric-pressure helium plasma jet in ambient air." *Diamond & Related Materials*, Vol. 50, pp. 91–96, 2014.
3. J.-S. Oh, H. Furuta, A. Hatta, J. W. Bradley, "Investigating the effect of additional gases in an atmospheric-pressure helium plasma jet using ambient mass spectrometry." *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, 01AA03, 2015.
4. Y. Yasuoka, T. Harigai, J.-S. Oh, H. Furuta, Akimitsu Hatta, T. Suzuki, H. Saitoh, "Diamond-like carbon films from CO source gas by RF Plasma CVD method." *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, pp. 01AD04–1–7, 2015.
5. Y. Kusumoto, H. Furuta, K. Sekiya, H. Koji, and A. Hatta, "Electrical conductance behavior of thin Ni catalyst films during intermittent direct current magnetron sputtering." *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 32 031502–1, 2014.
6. J. Jiang, T. Toda, M. P. Hung, D. Wang, and M. Furuta, "Highly stable fluorine-passivated In-Ga-Zn-O thin-film transistors under positive gate bias and temperature stress." *Applied Physics Express*, Vol. 7, pp. 114103–1 4, 2014.
7. T. Toda, D. Wang, J. Jiang, M. P. Hung, and M.

- Furuta, "Quantitative Analysis of the Effect of Hydrogen Diffusion from Silicon Oxide Etch-Stopper Layer into Amorphous In-Ga-Zn-O on Thin-Film Transistor." *IEEE Trans. on Electron Devices*, Vol. 61, pp. 3762–3767, 2014.
8. M. P. Hung, D. Wang, T. Toda, J. Jiang, and M. Furuta, "Quantitative Analysis of Hole-Trapping and Defect-Creation in InGaZnO Thin-Film Transistor under Negative-Bias and Illumination Stress." *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 3, pp. Q3023–3026, 2014.
9. D. Wang, M. P. Hung, J. Jiang, T. Toda, and M. Furuta, "Drain bias effect on the instability amorphous InGaZnO thin-film transistors under negative gate bias and illumination stress." *ECS Transaction*, Vol. 64, pp. 65–70, 2014.
10. J. Jiang, T. Toda, G. Tatsuoka, D. Wang, and M. Furuta, "Improvement of Electrical Properties and Bias Stability of InGaZnO Thin-Film Transistors by Fluorinated Silicon Nitride." *Passivation*, *ECS Transaction*, Vol. 64, pp. 59–64, 2014.
11. M. Furuta, J. Jiang, G. Tatsuoka, and D. Wang, "Self-Aligned Bottom-Gate In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistor with Source/Drain Regions Formed by Selective Deposition of Fluorinated SiN<sub>x</sub> Passivation." *ECS Transaction*, Vol. 64, pp. 53–58, 2014.
12. J. Jiang, M. Furuta, and D. Wang, "Self-Aligned Bottom-Gate In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistor with Source/Drain Regions Formed by Direct Deposition of Fluorinated Silicon Nitride." *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 35, pp. 933–935, 2014.
13. M. Furuta, T. Kawaharamura, T. Uchida, D. Wang, and M. Sanada, "High performance solution-processed InGaZnO thin-film Transistor fabricated by ozone-assisted atmospheric pressure mist deposition." *Journal of Display Technology (IEEE)*, Vol. 10, pp. 934–938, 2014.
14. M. Yamaki, M. Furuta, T. Doi, J. Shimoyama, and S. Horii, "Tri-axial magnetic alignment and rare-earth-dependent tri-axial magnetic anisotropies in REBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> cuprate superconductors." *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1654, 2014.
15. Y. Wang, Yu, W. D., Dong Wang, Yingze Song, Hua Bai, Xufeng, Chaoyang Li, Chengte Lin, Nan Jiang, "Epoxy composites filled with one-dimensional SiC nanowires-two-dimensional

- graphene nanoplatets hybrid nanofillers.” RSC Advances, Vol. 4, 59409–59417, 2014.
16. H. Makino, H. Song, and T. Yamamoto, “Influences of oxygen gas flow rate on electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass and sapphire substrates.” *Thin Solid Films*, Vol. 559, pp. 78–82, 2014.
  17. H. Kohno and T. Hasegawa, “Chains of carbon nanotetrahedra/nanoribbons.” *Scientific Reports*, Vol. 5, 8430, 2015.
  18. T. Hasegawa and H. Kohno, “Splitting and Joining in Carbon Nanotube/Nanoribbon/Nanotetrahedron Growth.” *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, pp. 3009–3013, 2015.
  19. T. Hasegawa, D. J. Arenas, and H. Kohno, “Optimizing growth conditions for coaxial multi-walled carbon nanotubes.” *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 23, pp. 687–690, 2015.
  20. H. Kohno, T. Hasegawa, and S. Ichikawa, “Flattened multiwalled carbon nanotube with multi-layered structure.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 6094–6097, 2015.
  21. T. Hasegawa, D. J. Arenas, and H. Kohno, “Multi-walled carbon nanotube growth in multi-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 1801–1804, 2015.
  22. Y. Masuda, H. Yoshida, S. Takeda, and H. Kohno, “In situ transmission electron microscopy of individual carbon nanotetrahedron/nanoribbon structures in Joule heating.” *Applied Physics Letters*, Vol. 105, 083107, 2014.
  23. C. Scurti, N. Auvray, M. W. Lufaso, S. Takeda, H. Kohno, and D.J. Arenas, “Electron diffraction study of the sillenites  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_{39}$  and  $\text{Bi}_{25}\text{In}_{39}$ .” *AIP Advance*, Vol. 4, 087125, 2014.
  24. N. Nishiwaki, S. Hirao, J. Sawayama, H. Asahara, R. Sugimoto, K. Kobiro, and K. Saigo, “Synthesis of vicinally functionalized 1,4-dihydropyridines and diazabicycles via a pseudo-intramolecular process.” *Tetrahedron*, Vol. 70, pp. 402–408, 2014.
  25. P. Wang and K. Kobiro, “Synthetic versatility of nanoparticles: A new, rapid, one-pot, single-step synthetic approach to spherical mesoporous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols.” *Pure Appl. Chem.*, Vol. 86, pp. 785–800, 2014.
  26. P. Wang, H. Tooriyama, K. Yokoyama, M. Ohtani, H. Asahara, T. Konishi, N. Nishiwaki, M. Shimoda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, and K. Kobiro, “Smart Decoration of Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Nanospheres with Noble Metal Alloy Nanoparticles into CoreShell, YolkCoreShell, and Surface-Dispersion Morphologies.” *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 4254–4257, 2014.
  27. T. S. Le, H. Asahara, K. Kobiro, R. Sugimoto, K. Saigo, and N. Nishiwaki, “Synthesis of 2-Aryl-5-Nitropyridines by Three-Component Ring Transformation of 3,5-Dinitro-2-Pyridone.” *Asian J. Org. Chem.*, Vol. 3, pp. 297–302, 2014.
  28. H. Asahara, Y. Kuribayashi, W. Pengyu, K. Kobiro, N. Nishiwaki, “An Effect of Microwave Irradiation on Pd/SiC Catalyst for Prolonging the Catalytic Life Current.” *Microwave Chemistry*, Vol. 1, pp. 42–147, 2014.
  29. E. K. C. Pradeep, T. Habu, H. Tooriyama, M. Ohtani, K. Kobiro, “Ultra-simple synthetic approach to the fabrication of  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  mixed nanoparticles into homogeneous, domain, and core-shell structures in mesoporous spherical morphologies using supercritical alcohols.” *J. Supercrit. Fluids*, Vol. 97, 217–223, 2015.
  30. M. Ohtani, Y. Okimoto, Y. Oishi, P. Wang, K. Kobiro, “Insight into alcohol reduction by saccharides and their homologues in supercritical water via aldehyde-mediated radical formation.” *J. Supercrit. Fluids*, Vol. 98, pp. 147–152, 2015.
  31. X. Guo, S. Momota, N. Nitta, K. Maeda, “Lateral deformation of a silicon crystal surface structure induced by low-fluence ion-beam irradiation.” *e-Jour. of Surf. Sci. and Nanotech.*, Vol. 13, pp. 35–41, 2015.
  32. X. Guo, S. Momota, N. Nitta, T. Yamaguchi, N. Sato, H. Tokaji, “Modification of mechanical properties of Si crystal irradiated by Kr-beam.” *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 349, pp. 123–128, 2015.
- 受賞
33. 川原村敏幸, 鄧 太江, 新田紀子, “ライデンフロスト効果を利用したミスド CVD による  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  多重量子井戸の作製.” 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 Poster Award (2014.09.17) .
  34. J. Udorn, K. Sekiya, H. Furuta, J.-S. Oh and A. Hatta, “Optical reflectance of deformed MWCNT forests after wettability test.” TJIA2014 (Thailand-

Japan International Academic Conference), Tokyo, Japan, 22 Nov. 2014.

35. K. Kobiro, "Distinguished Award 2014 for Novel Materials and their Synthesis." International Union of Pure and Applied Chemistry & Organization Committee of Novel Materials and their Synthesis, 2014.
36. E. K. C. Pradeep, T. Habu, H. Tooriyama, M. Ohtani, K. Kobiro, "Editor-in-Chief's Featured Article." "Ultra-simple synthetic approach to the fabrication of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed nanoparticles into homogeneous, domain, and core-shell structures in mesoporous spherical morphologies using supercritical alcohols." *J. Supercrit. Fluids*, Vol. 97, pp. 217–223, 2015.

#### 特許

37. 川原村敏幸, 他 3 人, "エピタキシャル成長方法および成長装置ならびに量子井戸構造の作製方法." 特願 JP2014-176650(AN), (2014.08.29).
38. 川原村敏幸, 他 3 人, "量子井戸構造および半導体装置." 特願 JP2014-176651(AN), (2014.08.29).
39. 小廣和哉, 王 鵬宇, "ドーピング型、コア-シェル型及び分散型球状多孔質アナターゼ型酸化チタンナノ粒子の合成方法." 特願 2014-32237.
40. 小廣和哉, 大谷政孝, エラワラ カンカナンヘ チャンディマ プラディープ, "メソポーラスナノ球状粒子製造法." 特願 2014-120216.
41. 小廣和哉, 米国特許 "Method for synthesizing spherical porous titanium dioxide nanoparticles, spherical porous titanium nanoparticles which comprises said synthesis method, and carrier for gene gun which comprises spherical porous titanium oxide nanoparticles." 米国特許 502850303, (2014.06.13).
42. 小廣和哉, 中国特許, 2014043000405640, (2014.04.21).
43. 小廣和哉, 大谷政孝, "複合遷移金属触媒およびその製造法." 特願 2015-47644.
44. 小廣和哉, 大谷政孝, 森脇敬一郎, 林 幸美, "酸化チタン触媒およびその製造方法." 2015.
45. 古田 寛他, 特許 5580102, 多層 CNT 集合体評価手法, (2014.07.18).

#### 著書

46. C. Li, D. Wang, X. Li, "Oxide Thin Films, Multilayers, and Nanocomposites." Chapter Fabrication of

ZnO thin film and nanostructures for optoelectronic devices application, Springer, 2015.

47. 川原村敏幸, "ミストを利用した大気圧薄膜作製手法の開発に関わる原理 — 原料流の制御 —." *コンバーテックのすべて*, 加工技術研究会, pp. 873–881, 2014.
48. 大谷政孝, 小廣和哉, "中空多孔質金属酸化物ナノ粒子の大量高速合成法." *ケミカルエンジニアリング*, Vol. 60, pp. 335–339, 2015.

#### 招待講演

49. 李 朝陽, "ZnO Nanostructures: Growth, Properties and Optoelectronic Application." International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2014, Taipei, 台湾, Jun.10–14, 2014.
50. 李 朝陽, "Low-temperature Process for Nanostructured ZnO Thin Film Phosphor Fabrication." SID-Mid Europe 20th Anniversary Meeting, Stuttgart, ドイツ, Oct.9–10, 2014.
51. 李 朝陽, "Well-controllable Fabrication of Aligned ZnO Nanorods for Dye-sensitized Solar Cell Application." 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, 米国, 2015.
52. 内田貴之, 川原村敏幸, 藤田静雄, "Fabrication of Aluminum Oxide Thin Films by Solution-Source Non-Vacuum Process of Mist Chemical Vapor Deposition with Ozone Assistance." IEEE EDS Kansai 第 14 回関西コロキウム・電子デバイスワークショップ, 大工大うめきたナレッジセンター グランフロント大阪ナレッジキャピタルタワー C9 階, 大阪, 2014.
53. 川原村敏幸, 古田 守, "酸化物薄膜トランジスタの動向とミスト CVD 技術." 電子情報通信学会 2014 年ソサイエティ大会, pp. 18–36, 徳島大学 常三島キャンパス, 徳島, 2014.
54. 古田 寛, "Magnetron sputtering deposition of catalyst nano-particles for the growth control of carbon nanotubes." IUMRS-ICA2014, (28 Aug. 2014, Fukuoka Univ., Fukuoka).
55. H. Furuta, "Magnetron sputtering deposition of catalysts for the growth control of carbon nanotubes." ICRP-8/SPP-31, Fukuoka, Japan Feb. 6, 2014.
56. J.-S. Oh, K. Sakuramoto, H. Furuta and A. Hatta, "Diagnostics of Free Radicals in Plasma Activated Aqueous Solution Measured by UV Absorption Spectroscopy." The 4th International Symposium

- for Plasma Biosciences, Sokcho, Gangwon, Korea, Aug. 17–20, 2014.
57. J.-S. Oh, K. Kitamura, S. Tanami, Y. Hashimoto, H. Furuta and A. Hatta, “Point-to-plate Micro Discharge Plasma for the Optical Spectroscopic Analysis of Aqueous Solutions.” 12th APCPST & 26th SPSM, Adelaide, South Australia, Aug 31 — Sept 5, 2014.
  58. 前田敏彦, “Pb 系銅酸化物 “高温” 超伝導物質から見る高温超伝導.” 超伝導サマーセミナー 2014, 静岡県東伊豆町, 2014.
  59. 大谷政孝, 小廣和哉, “球状多孔質金属酸化物ナノ粒子の迅速合成法.” 大阪市, 近畿化学工業会, 2014.
  60. 小廣和哉, “MARIMO ナノ粒子のこれまでとこれから.” 高知大学-高知工科大学ジョイントセミナー, 香美市, 2014.
  61. P. Wang, M. Ohtani, K. Kobiro, “Synthesis of Hybrid Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with Noble Metals using Supercritical Alcohols.” IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, Zhengzhou, China, 2014.
  62. 大谷政孝, 小廣和哉, “超臨界アルコールを用いる球状多孔質金属酸化物ナノ粒子のワンポット合成.” 化学工学会第 46 回秋季大会, 福岡市, 2014.
  63. 大谷政孝, 小廣和哉, “球状多孔質金属酸化物ナノ粒子の一段階合成とその応用.” 応用物理学会, 平塚市, 2015.

# Center for Nanotechnology, Research Institute Activity Report 2014

**Noriko Nitta**<sup>1\*,2</sup>   **Chaoyang Li**<sup>1,3</sup>   **Toshiyuki Kawaharamura**<sup>1,3</sup>

**Akimitsu Hatta**<sup>1,3</sup>   **Hiroshi Furuta**<sup>1,3</sup>   **Jun-Seok Oh**<sup>1,3</sup>

**Mamoru Furuta**<sup>1,2</sup>   **Dapeng Wang**<sup>1,2</sup>   **Toshihiko Maeda**<sup>1,2</sup>

**Kazuya Kobiro**<sup>1,2</sup>   **Masataka Ohtani**<sup>2</sup>   **Hideo Kohno**<sup>1,2</sup>

**Sadao Momota**<sup>1,2</sup>

(Received: May 18th, 2015)

<sup>1</sup>Center for Nanotechnology, Research Institute, Kochi University of Technology  
185 Tosayamadacho-Miyanokuchi, Kami, Kochi, 782-8502, JAPAN

<sup>2</sup>School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology  
185 Tosayamadacho-Miyanokuchi, Kami, Kochi, 782-8502, JAPAN

<sup>3</sup>School of Systems Engineering, Kochi University of Technology  
185 Tosayamadacho-Miyanokuchi, Kami, Kochi, 782-8502, JAPAN

\* E-mail: [nitta.noriko@kochi-tech.ac.jp](mailto:nitta.noriko@kochi-tech.ac.jp)

**Abstract:** *Institute for Nanotechnology* was reorganized as *the Center for Nanotechnology, Research Institute* in April, 2014. We introduce some topics of our research and achievements from the research activities in 2014. Many faculty staffs and students join the cooperative research projects in the field of nanotechnology with the cleanroom, and the devices of scanning electron microscope, transmission electron microscope, and focused ion beam. The research achievements were presented in 32 papers, 4 awards, 9 patents, 3 books, and 15 invited conference presentations. We are willing to keep those high activities and high impacts in the future.