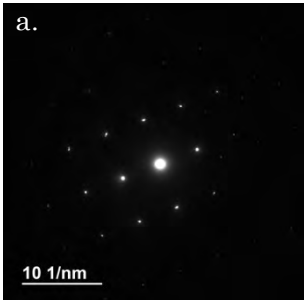
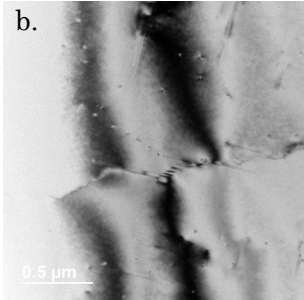
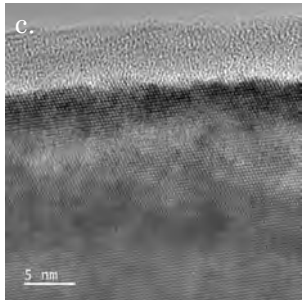
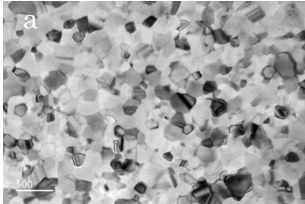
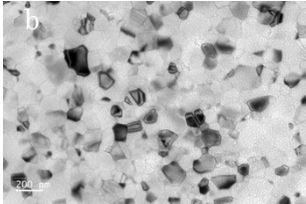
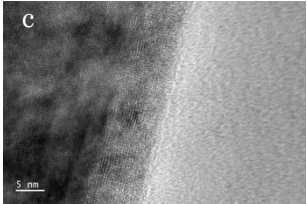


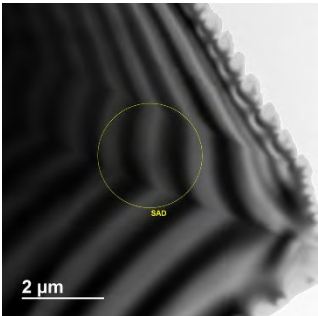
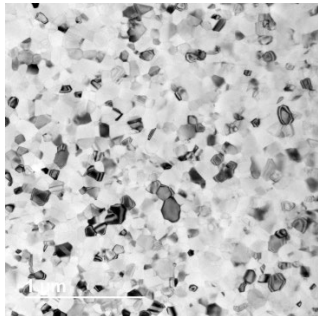
令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京大学 修士課程1年
研修テーマ	TEMを用いた材料組織と構造解析の基礎
研修先	東北大学
受入担当者	今野豊彦, 早坂浩二
研修期間	令和6年7月16日、29日～31日
研修内容	<p>TEMの基本操作と原理を学んだ後、TEMを活用した試料観察について実習を行った。実習では、非点補正、明視野、電子回折、暗視野などの技術を用いて、試料の結晶構造及び微細構造の観察を行なった。試料としてSiやAlを選択し、試料の傾斜による結像の変化の確認も行なった。得られた回折パターンから結晶方位を算出した。また、高分解能TEMを用いた位相コントラストの観察を行なった。さらに、FIBを活用した試料加工について体験した。試料加工から多様な観察技術まで広い範囲を学習し、TEMの観察技術だけではなく、結晶学の知見も深めることができた。</p>
研修の成果等	<p>初めに、Si薄膜の回折パターン(fig.a)を取得した。試料を傾斜させて回折パターンを変化させることで結晶構造の調査を行い、得られた回折パターン(fig.a)について結晶方位の算出を行なった。Alの多結晶薄膜についても同様の観察を行い、明視野と暗視野、回折パターンが投影される原理と装置の機構について知識を深めた。</p> <p>次に、Al合金を試料として同様に観察を行なった。欠陥や歪みにも注目しながら、実際の材料においてどのような観察をするべきか学習した。例えば、今回は小傾角粒界が観察(fig.b)され、Al合金における直線的な転位が確認できた。暗視野像に切り替えることで、粒界を形成する二つの粒子はそれぞれ類似した結晶構造を有することが分かり、結晶成長後に欠陥が生じていることが示された。</p> <p>最後に、高分解能TEM(JEM-2100 Plus)を用いて、校正用試料の観察を行なった。位相コントラストは薄膜試料における透過波と散乱波の干渉を見るものであり、光学系の違いが観察手法と像に影響を与えることを実感した。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>a.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>b.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>c.</p> </div> </div>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	奈良先端科学技術大学院大学修士課程2年
研修テーマ	TEMを用いた材料組織と構造解析の基礎
研修先	東北大学
受入担当者	今野 豊彦、早坂 浩二
研修期間	令和6年7月16日、7月22日～7月24日
研修内容	<p>はじめにTEMの構造と結像原理、応用方法に関する講義を受けた。講義では顕微鏡の明視野像、暗視野像、歪みを観察する手法、TEM操作に関する理論や知識を学んだ。次に実際にTEMの基本操作を習得し、明視野像、暗視野像その回折パターンを取得した。さらに、暗視野像においてより高分解能な画像を取得し、原子に起因する格子像を観察した。</p> <p>最終日には実習期間に取得したデータのまとめとFIBの見学、操作の体験を行った。</p>
研修の成果等	<p>講義ではTEMの基本構造及び原理、TEMを用いた実験手法について学び、実習ではTEM (JEOL-JEM2100Plus) を用いてアルミニウム、三酸化モリブデン結晶を観察した。</p> <p>はじめにTEMの各部位の位置と機能を確認し、試料観察の基本操作を習得した。明視野像及び暗視野像(軸上)の観察とその回折パターンを取得し、回折に関する実践的な理解を深めた。</p> <p>次に、加速電圧の異なる条件でアルミニウムを観察した。(Fig.1(a),(b)) 加速電圧とは電子銃から試料に入射する電子の持つエネルギーで、加速電圧が高いほど分解能が高くなる。加速電圧による分解能の違いを実際に観察することでより理解を深めることができた。</p> <p>さらにより高分解能に三酸化モリブデン結晶を観察し、原子に起因する位相コントラスト像を取得し、この像のフーリエ変換を行うことでより微細な結晶構造の観察を行った。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">    </div> <p>Fig.1(a)加速電圧 100kV (b)加速電圧 200kV (c)位相コントラスト像</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	茨城大学 工学部 物質科学工学科 学士4年
研修テーマ	TEMを用いた材料組織と構造解析の基礎
研修先	東北大学
受入担当者	今野豊彦 早坂浩二 金研 ARIM 事業班事務局
研修期間	7月16日, 29日~31日
研修内容	<p>1日目：電子顕微鏡(SEMやTEM)の原理に関する基本講座。(オンライン実施)</p> <p>2日目：TEM観察。Al多結晶の観察。</p> <p>3日目：体調不良により東北大で提供しているTEM動画により結像原理を学習</p> <p>4日目：TEM観察。Si単結晶の観察</p>
研修の成果等	<p>本研修を通して、電子顕微鏡の基礎的な知識を復習するとともに、TEM研修で操作方法や注意点などを学んだ。</p> <p>今回の研修ではAl多結晶およびSi単結晶の観察を行った。</p> <p>TEM観察では、非点補正の練習や試料の位置調整、回折パターンから一部選択し明視野像と暗視野像を観察した。さらにフーリエ変換を行った。</p> <p>実際の観察では絞り、倍率、照射時間の設定など、注意すべき点が多数あった。これから自分の研究でTEMを使用する際にはこれらを注意すべきだと感じた。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>図1 Si 明視野 TEM 像</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2 Al 明視野 TEM 像</p> </div> </div> <p>本研修を通してTEMに関する原理を学びつつ、実際に操作した経験から、自分に不足している知識などを明確にすることができた。装置の原理を意識しながら操作することで理解を深められた。</p> <p>今後は自身の研究内容における、ウェッジボンディングによるAl/Cu接合界面に形成される微細組織(RC集合組織や反応相)の観察およびその解析に生かせるように努める。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東北大学 修士2年
研修テーマ	TEMを用いた材料組織と構造解析の基礎
研修先	東北大学
受入担当者	今野 豊彦、早坂 浩二
研修期間	令和6年7月16日、7月22日～7月24日
研修内容	<p>本研修では透過電子顕微鏡 (TEM) の原理ならびに材料の微細構造解析の基礎を学んだ。まず、基礎講義として装置の光学系および回折と結像の仕組みを学習した。次に、TEMを用いた試料観察の実習を通じ、暗視野像や明視野像、電子回折図形を撮影した。座学で扱った光路図と実際の装置との対応関係を丁寧にご教示いただいた。基本操作の習得後は、高分解能観察により試料を原子レベルで観察した。さらに、取得したデータをもとに構造解析を行い、結晶方位を同定した。</p>
研修の成果等	<p>日本電子製 TEM (JEM-2100Plus) を使用し、Al および MoO₃ 試料を観察した。MoO₃ は TEM の拡大像と電子回折図形の方位関係を確認する際に用いられる標準試料である。試料片の厚み 100nm 以下、加速電圧 200 kV の条件で観察した。</p> <p>最初に、Al 試料を用いて明視野像と暗視野像、電子回折図形を撮影した。自らの手でしぼりの挿入とレンズの切り替えを行うことで、回折と結像の原理を直感的に理解することができた。</p> <p>次に、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 法により MoO₃ 試料を観察した (図 1, a)。HRTEM では透過波と回折波の干渉によって生じた位相コントラストを利用することで、結晶の周期性を表す像が得られる。また、高速フーリエ変換 (FFT) 法により、数~数 10 nm の領域で結晶構造を解析した (図 1, b)。MoO₃ を [001] 方向から観察していること、および試料片の長辺が [100] に平行であることを確認できた (図 1, c)。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> </div> <p>図 1 (a) MoO₃ の HRTEM 像, 白枠内の (b) FFT および (c) 結晶方位の解析結果 (MoO₃: $a = 3.696 \text{ \AA}$, $b = 3.961 \text{ \AA}$, $c = 13.853 \text{ \AA}$, ICSD cell code 118751)</p>

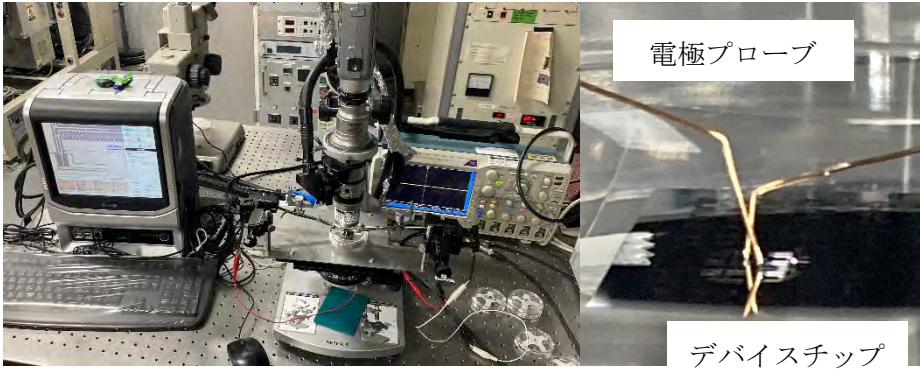
令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	名古屋大学工学研究科物質科学専攻 博士前期過程2年
研修テーマ	MEMS フォースセンサと IoT モジュールの作製
研修先	東北大学
受入担当者	戸津健太郎
研修期間	8月5日～8月9日
研修内容	<p>IoT やロボットのセンシング用途で需要が高まっている、 piezo抵抗型フォースセンサの作製を行った。フォースセンサは Si ウエハを一から加工し、フォトリソグラフィなどの半導体微細加工技術を用いて作製した。また Arduino マイクロコントローラを用いて Wi-Fi モジュール上で IoT 実装し、デバイスでセンシングした荷重をデジタル化した。以下に研修内容の詳細を述べる。</p> <p>【1日目】 導入, フォトリソグラフィ, ボロンイオン注入, レジスト剥離 【2日目】 SiO₂成膜, フォトリソグラフィ, SiO₂エッチング, レジスト剥離 【3日目】 Al 成膜, フォトリソグラフィ, Al エッチング, レジスト剥離, シンター, プリベーク, (裏面の)フォトリソグラフィ, 支持基板接着 【4日目】 Si DeepRIE, レジスト剥離, ワイヤボンディング, PCB 基板加工 【5日目】 コントローラ設定, 容器作製, センサ反応試験, センサ性能試験</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">    </div> <p>(1) フォトリソグラフィ (2) 作製したチップ (3) 基板に組みつけたセンサ</p>
研修の成果等	<p>5日間という短い期間でフォースセンサを完成させることができた。また性能評価では、荷重と出力値の間に線形性があるという結果を得た。</p> <p>研修を通じて、クリーンルームで実際にセンサ製作を行うことで、その製造原理を深く理解することができた。これまで教科書上でしか知らなかった、レジスト塗布、露光、現像を伴うフォトリソグラフィ技術を、手を動かしながら自らの研究と比較して学ぶことができた。</p> <p>研修は非常に濃密な時間であり、技術研究員の先生方に装置の原理について質問することで、研究に対する知見を広げることができた。また、共に研修に参加した学生や海外からの留学生とコミュニケーションを取り、研究の国際化について議論を交わすこともできた。</p> <p>今回の経験を今後のキャリアに還元できるよう、努力していきたい。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	香川大学大学院創発科学研究科・修士課程1年
研修テーマ	MEMS フォースセンサと IoT モジュールの作製
研修先	東北大学
受入担当者	戸津健太郎
研修期間	令和6年8月5日~8月9日
研修内容	<p>ピエゾ抵抗型の MEMS フォースセンサの試作を通じて、微細加工プロセスの基礎を学習することを研修目的とした。また、試作したセンサをプリント基板に実装し、Wi-Fi モジュールとインターネットを介した測定値のモニタリングを行い、センサの評価を行った。</p> <p>1日目：イントロ、安全教育、フォトリソグラフィ、イオン注入、ランプアニール、施設見学</p> <p>2日目：SiO₂ TEOS-PECVD、フォトリソグラフィ、SiO₂ ウェットエッチング、Al スパッタリング</p> <p>3日目：フォトリソグラフィ、Al ウェットエッチング、Al シンダリング、フォトリソグラフィ</p> <p>4日目：Si DeepRIE、ダイシング、ワイヤボンディング</p> <p>5日目：プリント基板実装、マイコンプログラミング、評価、まとめ</p>
	 <p>A) チップ化前ウェハ B)完成した IoT モジュール C)モニタリングの様子</p>
研修の成果等	<p>研修期間内において、戸津先生や東北大学職員の方々による丁寧な説明により、自身の微細加工技術に対する知見を深めることが出来た。特に、イオン注入装置や DeepRIE などには実際に使用する機会がなかったため、装置の説明だけでなく実際に中の構造を見ながら専門的な説明を受けさせていただいた経験は、半導体製造装置の知見を広める上で非常に価値のあるものとなった。また、学生研修に参加していた他大学の学生たちとの交流を通じて、異なる専門分野の知識に触れたことは、新たな視点を獲得する貴重な機会となった。今回の研修を通して得た知見や半導体プロセスを、今後自身の研究におけるキャリアに活かしていきたい。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	香川大学大学院 修士課程1年
研修テーマ	シリコン深掘りエッチングで創る MEMS アクチュエータ
研修先	豊田工業大学
受入担当者	佐々木 実
研修期間	7月31日～8月2日
研修内容	<p>平面櫛歯型アクチュエータの製作と動作実験を行った。</p> <p>1日目：クリーンルームでの安全講習を受講し，アクチュエータ作製の工程について説明を受けた．その後，ウエハ表面にパターンニングを施し，シリコンの深掘りエッチングを実施した．</p> <p>2日目：ウエハの表面加工を評価した後，裏面にパターンニングを施し，さらにシリコンの深掘りエッチングを行った．</p> <p>3日目午前：犠牲層エッチングと乾燥を行い，顕微鏡で観察し，評価した．</p> <p>3日目午後：製作したアクチュエータに電圧を印加し，動作確認を行った (Fig. 1)．併せて，駆動電圧と変位の関係を測定した．作製したアクチュエータは12x12アレイの入った17mm角チップを1つ持ち帰った．</p> <p>(シリコンの深掘りエッチングは加工時間の都合により，初期段階では少量のエッチングを行った後，事前に用意された埋込酸化膜到達直前のウエハと交換し，酸化膜到達までエッチングを行った.)</p>
	
<p>Fig. 1 電圧印加装置</p>	

【研修目的】

私は自身のデバイス開発において、新たな技術を取り入れたアプローチが必要であると感じていた。そのため、平面櫛歯型アクチュエータの製作を通じて、パターンニング、シリコンエッチング、犠牲層エッチングの技術習得を目的とした。

【アクチュエータ作製結果・特性評価】

製作したアクチュエータは、破損することなくプロセスを完了した (Fig. 2)。左側の区画では正常な製作が確認された。製作したアクチュエータは電圧を印加することで、下側の櫛歯が青矢印の方向へ動く。一方、右側の区画では、赤枠で示した箇所に上下の櫛歯間のギャップが存在し、この部分は動作実験に使用できない状態であった。デバイス内の複数のアクチュエータから、正常に製作されたものを選別し、動作確認を実施した。電圧を印加した結果、アクチュエータが動作することを確認した (Fig. 3)。また、駆動電圧と変位の関係については、Fig. 4 および Fig. 5 に示すように、電圧が上昇するにつれて変位が大きくなること、変位量は電圧の 2 乗にほぼ比例する理論通りの特性を確認した。

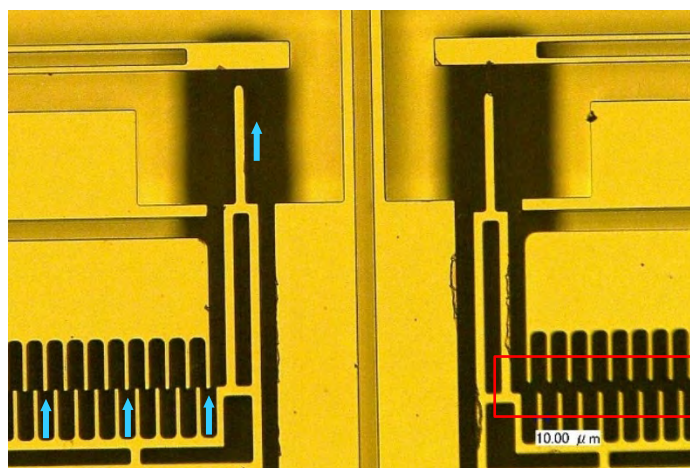


Fig. 2 プロセス完了後のアクチュエータ

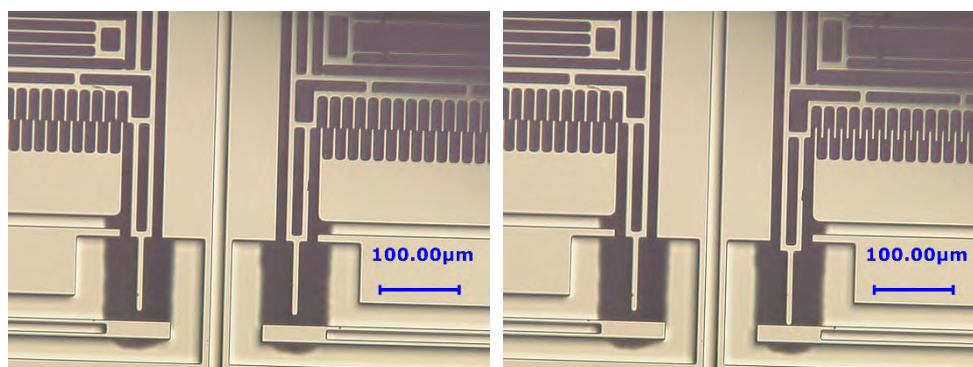


Fig. 3 電圧印加による変位の様子 (左 : 0V, 右 : 60V)

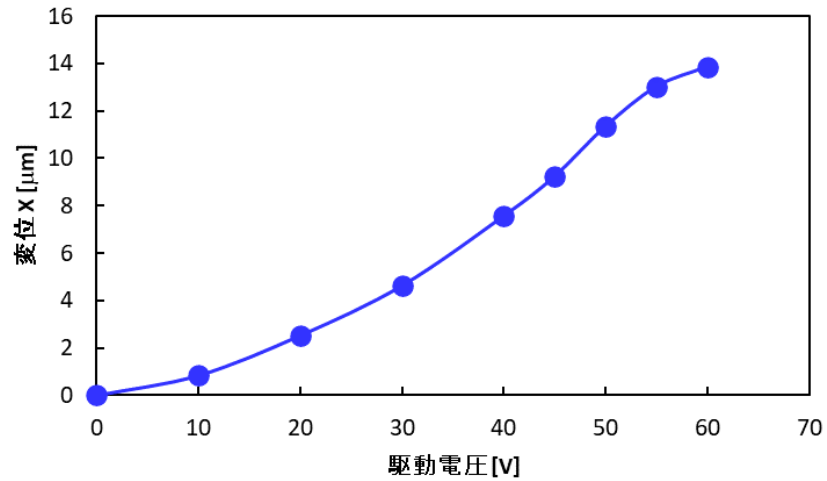


Fig. 4 駆動電圧[V]と変位の関係

変位約 12 μm でシャトルが対抗物に接触することで値が飽和している。

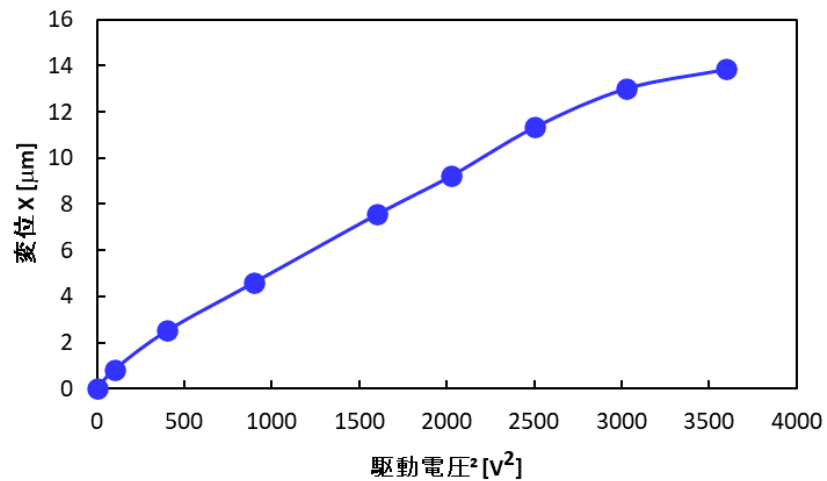


Fig. 5 駆動電圧の 2 乗[V²]と変位の関係

【研修成果】

3 日間の実習を通じて、アクチュエータの製作プロセスについて学び、装置の使用方法だけでなく、製作ノウハウの背景についても理解を深めることができました。特に、レジストのスピコートによって発生するエッジパンプの影響や、RIE lag の特性、エッチング速度の空間分布を把握することの重要性について認識が深まった。

【謝辞】

本研修において、懇切丁寧にご指導いただき、製作にご協力いただいた佐々木実様をはじめ職員の皆様に心より感謝申し上げます。

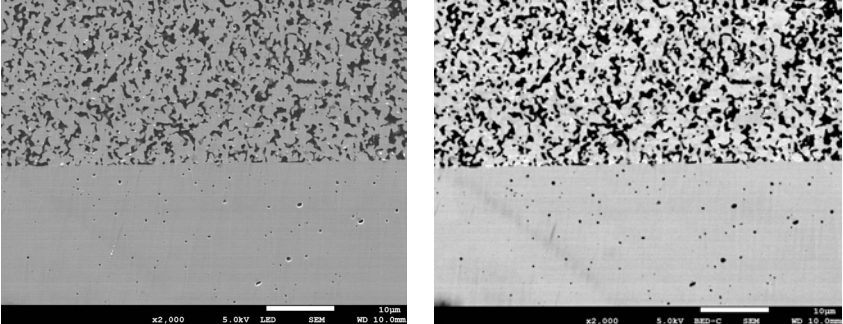
令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東北大学 修士課程1年
研修テーマ	初心者のための TEM 観察、分析の基礎
研修先	東京大学
受入担当者	寺西 亮佑、押川 浩之、木村 鮎美、森田 真理、森山 和彦
研修期間	令和6年7月29日～8月1日
研修内容	電子顕微鏡、薄片試料作製法、元素分析法などに関する講義 集束イオンビーム(FIB)を用いた薄片試料の作製 走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いた観察 エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)による元素分析
研修の成果等	<p>講義では, TEM をはじめとした各電子顕微鏡の詳細な特徴や用途, FIB やイオンミリングなど複数の薄片試料作製法の特徴や基本原理を学習した。</p> <p>薄片化試料作製と STEM, EDS 測定では, 研究室で作製した CsBH₄/KBH₄ ヘテロ接合膜を試料として持ち込ませていただいた。測定の過程において, FIB による試料加工の基本操作と STEM, EDS の一連の基礎的な技能を習得した。STEM 観察の結果を Fig.1 に示す。</p> <div data-bbox="722 1046 1085 1435" data-label="Image"> </div> <p>Fig.1 CsBH₄/KBH₄ヘテロ膜 STEM 像</p> <p>STEM 観察では加工と保護膜に使用した W 層と Os 層がみられ, ヘテロ接合膜がほとんど分解していた。ヘテロ膜は, BH₄の潮解性によって実験過程の大気暴露や試料を加工するタイミングで分解した恐れがある。この結果から, TEM 用の試料に限る薄膜作製時の保護膜の蒸着や, 非活性ガス雰囲気下での測定の必要性が明らかになった。また, BH₄薄膜から薄片試料を作製する際の手法や, FIB を使用する場合のイオンビーム源についても検討する必要がある。本研修では, 今後我々が研究する BH₄ヘテロ接合膜の実証に不可欠な, TEM 観察における基礎技能, 及び BH₄薄膜の TEM 観察における課題を得ることができた。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	茨城大学大学院 理工学研究科 量子線科学専攻 修士課程1年
研修テーマ	初心者のための TEM 観察、分析の基礎
研修先	東京大学
受入担当者	押川浩之、木村鮎美、寺西亮佑、森田真理、森山和彦
研修期間	令和6年度7月29日~8月1日
研修内容	<p>1日目：TEM 観察、分析の基礎(座学)、施設見学</p> <p>2日目：FIB による試料作製 (試料は持ち込みの FAST(Fe₃Al₂Si₃ 合金)/Al 接合体)</p> <p>3日目：TEM・STEM 観察、STEM-EDS による分析</p> <p>4日目：原子分解能観察の見学</p>
研修の成果等	<p>本研修では、TEM の観察、分析の基本的知識を身に付けるとともに、応用までの一連の流れを学ぶことができた。得られた成果を以下に示す。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ FIB 加工では、試料の接合界面より平面抜きによって試料ブロックを切り出した。FAST 側から接合界面垂直方向にイオンビーム入射して薄膜化した。硬い FAST 側からビームを入射することで、Al 側と FAST 側の両方を薄膜化できると学んだ。 ・ FIB により作製した薄膜試料に対して TEM/STEM 観察を行った。ビームの調整や適切な絞りを挿入することで像を得ることができた。試料が厚いため、FIB や PIPS などによる追加加工が必要であると明らかになった。像に非点が入っているときには、FFT を活用することで容易に非点の調整ができると学んだ。 ・ 接合界面および FAST 母材の STEM-EDS による分析を行った。EDS を行うときには、試料を挿入する向きやメッシュの種類に注意しなければならないと学んだ。 <p>本研修を通して得た観察、分析についての経験をもとに、TEM などの知識、技能を向上させていく。持ち込みの試料で研修を行ったため、試料作製や観察を行うときの指針や新たな課題を見つけることができた。得られたことは、今後の研究に活用していく。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	北海道大学 修士1年
研修テーマ	SEM-EDS と Nano-SIMS を用いた微小領域の元素分布評価
研修先	東京大学
受入担当者	竹内 美由紀様、福川 昌宏様、近藤 堯之様
研修期間	令和6年7月8日～7月10日
研修内容	<p>本研修において、SEM および Nano-SIMS の基本原理を学び、SEM の基本操作を習得しました。さらに、SEM と Nano-SIMS のそれぞれの技術が何を可能にし、どのような限界があるのかを理解し、適切に使い分けられるようになることを目的として行いました。</p> <p>一日目：SEM 基本操作の説明及び SEM 像撮影 二日目：SEM による EDS 分析の説明及び測定 三日目：Nano-SIMS の基本説明及び測定</p>
研修の成果等	<p>(1)SEM (I)SEM 像</p> <p>研修一日目では、授業形式で SEM の基本原理を学んだ後、実際に提供された試料を用いて SEM 像を撮影する実習を行いました。この過程で、SEM を扱う際に、試料や観察目的に応じて適切に条件を設定することが重要であることがわかりました。例えば、高分解能を得るためには加速電圧を上げる必要がありますが、その結果として試料内部の構造が見える一方で、試料表面のコントラストが悪化するというデメリットがあります。また、電子線を細くして高分解能を達成した場合、S/N 比というシグナルとノイズの割合が悪化するという欠点もあります。これら以外にも、WD (Working Distance: 作動距離) や、試料から出てくるシグナルで、組成情報を反映している反射電子並びに表面形態を反映している二次電子等、注意しなければならない点が多く存在しているため、これらの特性を理解した上で、状況に応じた使い分けが重要であることを学びました。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">  </div> <p>図 1. SEM 像 (左：二次電子像、右：反射電子像)</p>

(II)EDS 分析

二日目には、EDS 分析に関して学び、この分析では、測定範囲内の全エネルギーを同時に短時間で測定できることを学びました。EDS 分析では、特性 X 線の検出により元素の定性が可能となりますが、測定時には臨界励起電圧の 2 倍以上の加速電圧が必要である一方で、加速電圧が高ければ良いというわけではなく、試料材料によって入射電子の散乱領域が変化するため、適切な加速電圧を設定することが重要であると理解できました。また、X 線カウントレートを高くすることで誤差を減らし、より正確なデータを得ることができるとも学びました。以下の図は YSZ (イットリウム安定化ジルコニア) の断面 EDS マッピング結果ですが、高加速電圧で分析したものは低加速電圧のものとは比べると空間分解能が低下していることがわかります。しかしながら、低加速電圧での分析結果では YSZ 基材に含まれていないはずの Mn が検出されているように見受けられます。これは特性 X 線の干渉によるものであると考えられ、EDS 分析においては測定時の加速電圧の設定や、そのデータの解釈には注意が必要であることがわかりました

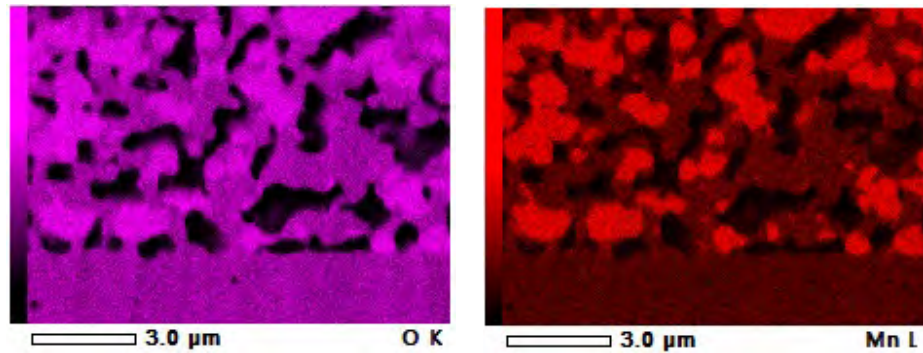


図 2-1. 加速電圧 5kV による EDS マッピング分析 (左 : O、右 : Mn)

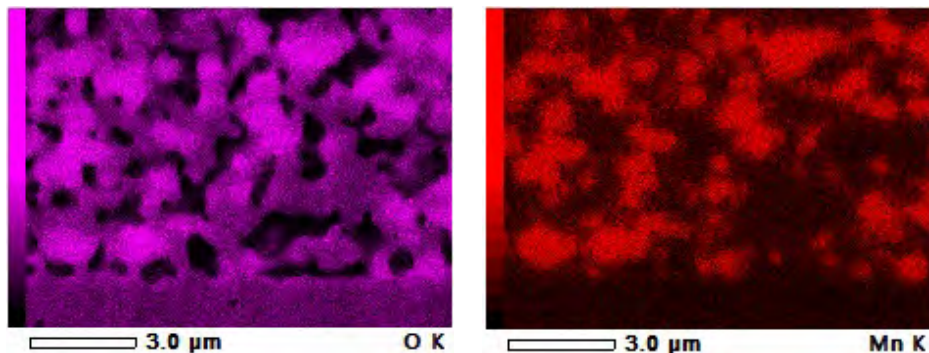


図 2-2. 加速電圧 15kV による EDS マッピング分析 (左 : O、右 : Mn)

(2)Nano-SIMS

三日目は Nano-SIMS に関する研修を行い、基本原理を教えてくださいいただいた後に、実際の測定を行いました。Nano-SIMS はナノスケールという高い空間分解能と質量分解能を持ち、微細な領域での元素および同位体分析に適していると学びました。提供いただいた試料を用いての測定では、Nano-SIMS が高感度で特定元素や同位体を検出できることを活かして、固体酸化燃料電池の電極に対して同位体酸素 $^{18}\text{O}_2$ 処理を行った試料上で酸素同位体のマッピングを行いました。 ^{18}O の天然存在比は約 0.2% で、通常 ^{16}O と ^{18}O の分布は同じですが、この試料では下図のように ^{18}O 濃度が高い領域が生じていることがわかります。

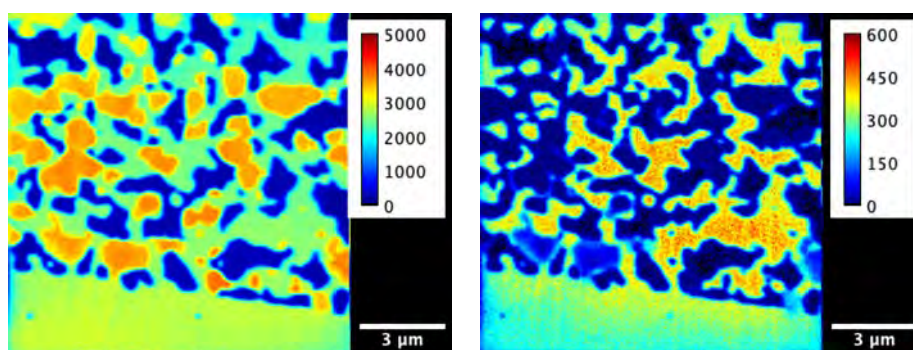


図 3. Nano-SIMS における同位体酸素分布解析 (左: ^{16}O 、右: ^{18}O)

(3)SEM と Nano-SIMS の違い

今回の研修で、SEM と Nano-SIMS という材料の表面分析に用いられる先端的な技術に触れることができました。この二つの分析の大きな違いとしては、分析の種類と感度・破壊性・空間分解能にあります。まず、SEM は表面近傍の元素分析が可能です。しかしながら、その感度は Nano-SIMS に比べて低いという特徴があります。また、Nano-SIMS は元素分析に加えて質量分析機能もあるため、同位体分析が可能な点も違います。次に、破壊性についてですが、SEM では観察そのものはほぼ非破壊的で、試料の形態を保持したまま分析可能ですが、Nano-SIMS は試料表面をイオンビームでスパッタリングするために、分析は破壊的となっています。また、空間分解能についても、SEM では数ナノメートルレベルの解像度を持つため、表面の微細構造を詳細に観察が可能です。Nano-SIMS では分解能が数十ナノメートルレベルで、表面の構造観察には適していません。代わりに、元素や同位体の分布を観察することが可能です。このように SEM では表面形態と基本的な元素分析、Nano-SIMS では、微量元素や同位体の高感度・高分解能分析で用いるなどのように目的に応じて適切な技術を選択することが最も重要であると改めて認識しました。

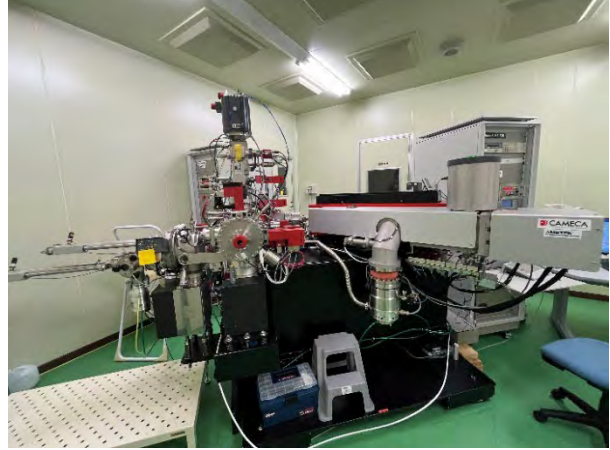
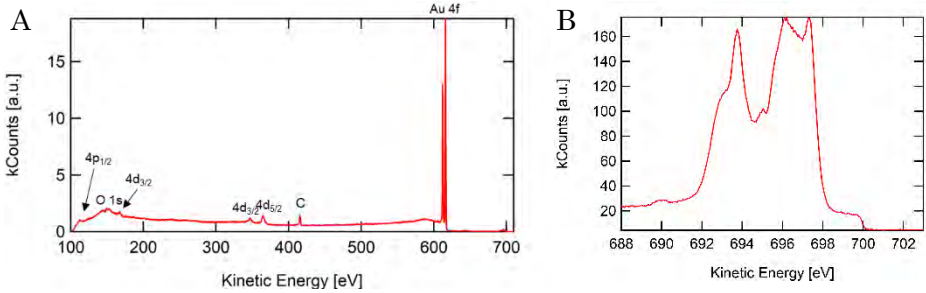


図 4. 実際の装置（左：SEM、右：Nano-SIMS）

(4)謝辞

本研修プログラムにおいて貴重な機会を提供していただきましたマテリアル先端リサーチインフラ事業の関係者の方々に、心より感謝申し上げます。また、三日間にわたり基本から丁寧にご指導いただきました竹内様、福川様、近藤様に深く感謝いたします。

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東北大学大学院工学研究科・修士課程1年
研修テーマ	固体表面の軟X線光電子分光分析の実習
研修先	日本原子力研究開発機構
受入担当者	吉越章隆, 津田泰孝, 千葉大輔
研修期間	令和6年7月30日~8月1日
研修内容	<p>固体材料表面の軟X線光電子分光による分析の基礎を習得することを目的に、光電子分光を用いて単結晶Si基板表面の分析を行った。</p> <p>1日目：SPring-8の概要や放射光、X線光電子分光の測定原理、実験室光源と放射光光源を使用した研究事例に関する説明・セミナー</p> <p>2日目：放射光光源を使用した軟X線光電子分光分析の実習およびデータ解析 大型放射光施設見学</p> <p>3日目：質疑</p>
研修の成果等	<p>多結晶Au板の光電子分光測定で得られた光電子スペクトルを図1に示す。ピークは図1(A)のように同定された。CピークやOピークの出現は、試料を装置に導入するまでの間に大気中で付着したためであると考えられた。また、価電子帯付近のナローズキャンスペクトルより、フェルミ準位は699.95 eVと求められた。以下の測定では、この値を結合エネルギーの基準とした。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">  </div> <p>図1. 多結晶Au板のX線光電子分光測定結果. ワイドスキャン(A)と価電子帯付近のナローズキャンスペクトル(B)</p> <p>事前にHFおよびそれに続くHCl, H₂O₂混合溶液での薬液処理を行ったSiO₂/Si単結晶基板のX線光電子分光測定の結果を図2に示す。バルクSiに由来するSi 2pピークに加えてO 1sに対応するピークを確認でき、薬液処理によって基板表面が酸化されていることが分かった。また、Si⁴⁺(=SiO₂)に対応するブロードなピークも確認でき、Si単結晶基板表面にSiO₂層が成長していることが確認された。Si¹⁺はSiO₂/Si基板界面付近に存在していると考えられる。</p> <p>光電子検出角が62.5°と20.0°の測定結果を比較すると、62.5°の場合、O</p>

1s ピークに比べて Si 2p ピークの強度が強いのにに対して、 20.0° の場合、Si 2p ピークに比べて O 1s ピークの強度が強いことが確認できた。また、Si 2p においても、バルク Si 成分に対する Si^{4+} 成分の強度比が増加していた。これらのことから、光電子検出角を増加させることにより検出深さが浅くなり、表面敏感測定が可能であることを体験できた。

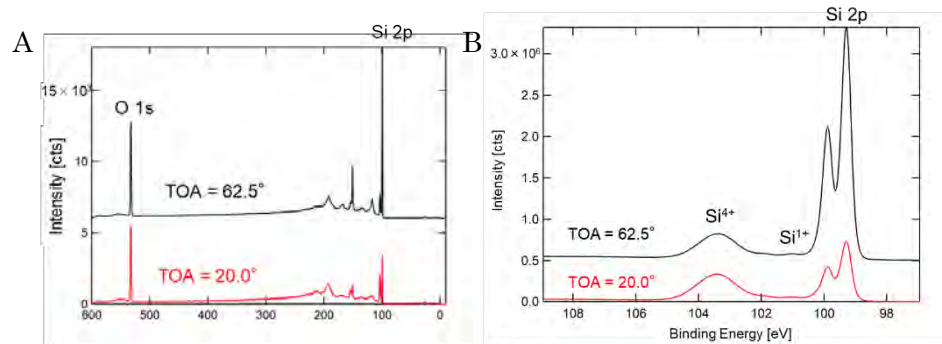

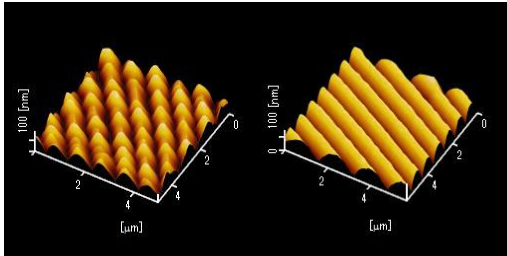


図 2. SiO_2/Si 単結晶基板の X 線光電子分光測定結果. ワイドスキャン(A)と Si 基板ピーク付近のナローズキャンスペクトル(B)

本研修を通して、X線光電子分光法の原理や解析方法について理解を深めることができた。また、実験室光源と放射光光源の違いを学び、放射光光源が X 線光電子分光測定に非常に有効であることを学ぶことができた。本研修で得た技術や知識を私の研究テーマである無機材料薄膜に活かしていきたいと思う。

最後に、お忙しい中、丁寧にご指導してくださいました吉越章隆先生、津田泰孝先生、千葉大輔先生に深く感謝申し上げます。

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	千葉大学融合理工学府・修士2年
研修テーマ	走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡及びオージェ電子分光装置を用いた表面分析と表面観察
研修先	北海道大学
受入担当者	坂入 正敏、鈴木 啓太、吉田 すずか
研修期間	2024年8月28～30日
研修内容	<p>1日目: 走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型X線分析装置(EDS), 原子間力顕微鏡(AFM), X線光電子分光(XPS), オージェ電子分光(AES)の概説。AFMを用いた持ち込み試料の観察。</p> <p>2日目: SEMを用いたミジンコの観察, XPSを用いたペットボトル片と持ち込み試料の測定</p> <p>3日目: AESを用いた持ち込み試料の観察, AFMを用いたCD片の観察</p>  <p>図1 左から SEM 装置, XPS 装置, AFM 装置と CD 片, XPS 装置中のサンプル</p>
研修の成果等	<p>1日目、および3日目に行ったAFMの研修では、AFM自体や、結果の解析ソフトの使用方法について、実際の測定を通して学習した。成果として、図1のようにCD表面の構造について観測することができた。一つのCDから得られたいくつかの破片の表面を観測することにより、場所によって構造が異なることが分かった。これはCD表面の書き込みの有無を観測できたことを意味している。</p>  <p>図2 CD片のAFM像</p> <p>2日目に行ったSEMの研修では、走査型電子顕微鏡JSM-6510LAを用いて、ミジンコの表面を観察し、図3の左の結果を得た。実際の操作を通して、倍率変化に伴う像の歪みの修正やピントの合わせ方についての知見を得た。また、同測定装</p>

置を用いて EDS の研修も行い、図 3 中、右のように標準試料である Cu メッシュの元素分布とスペクトルを得た。

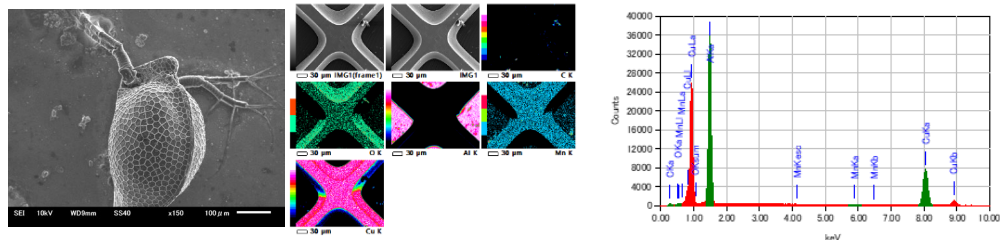


図 3 左)ミジンコの SEM 像, 中) 銅標準サンプルの元素マッピング, 右) スペクトル

同じく 2 日目に得たペットボトル片の XPS スペクトルの C1s, O1s を図 4 に示す。スペクトルの形状やピーク比から、ペットボトル片が純粋な PET ではなく、一部劣化していることが推測できた。

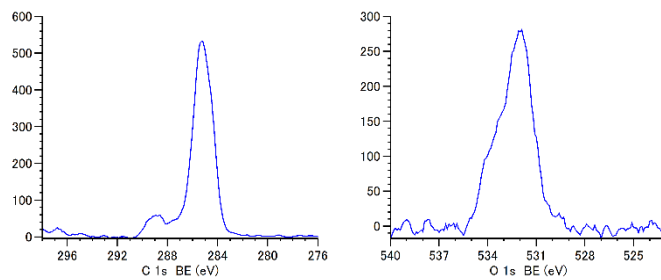
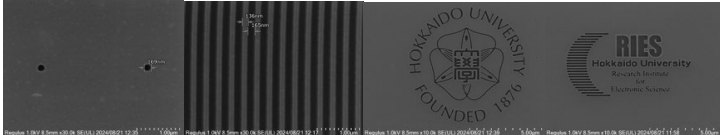
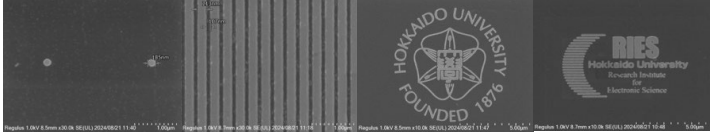


図 4 ペットボトル片の XPS スペクトル 左)C 1s 右)O 1s

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	奈良先端科学技術大学院大学 修士2年
研修テーマ	電子ビームリソグラフィを用いた金属/半導体微細構造の作成
研修先	北海道大学
受入担当者	松尾 保孝、遠堂 敬史、石 旭、中村 圭佑
研修期間	8月19日~8月21日
研修内容	<p>1日目:午前は電子ビームリソグラフィを用いた金属/半導体微細構造の作成に関する講義を受けた。その後、CADを用いて描画パターンを作成をした。午後はクリーンルームに入り、Si基板の洗浄、レジスト塗布を行ったあと、EB描画を開始して終了。2日目:午前は現像を行なった後、レーザー顕微鏡でパターンを確認した。その後、深掘りエッチングを行った。午後は、スパッタ装置を用いてAuを成膜した。その後それぞれの試料をリフトオフ、エッチングしたものはレジストリムーブを行った。最後に、出来上がった試料をレーザー顕微鏡で観察した。3日目:走査電子顕微鏡を用いて作成した試料の表面を観察して構造解析を行った。</p>
研修の成果等	<p>本研修ではSiウェハをエッチングしたものとSiウェハにAuをスパッタリングする2製法で、ドット(直径150, 300, 500, 1000 nm)、ラインアンドスペース(線幅150, 300, 500, 1000 nm)、北海道大学ロゴ、RIESロゴの4種類のパターンを作成した。Fig.1にエッチングで作成したドット(150 nm)ラインアンドスペース(150 nm)、北海道大学ロゴ、RIESロゴ、Fig.2にスパッタで作成した微細構造を示す。Fig.1, Fig.2のどちらのドット(150 nm)でも幅が広がっていることが確認できる。これは、ビーム径の影響で設定の値より広がってしまっていると考えられる。また、ラインアンドスペースにおいても150 nm間隔での作成が出来ていなかった。ナノ構造を正確に作成しようとする、CAD作成の時点で広がることを考慮して設計をする必要があると考えられる。また、北大のロゴに関してはどちらも同じ部分が欠損しているように見える(Fig.3)。エッチング、スパッタどちらも欠損しているため、描画の段階で正確にパターンが形成されていなかったと考えられる。</p>
	 <p>Fig.1 エッチングで作成した微細構造</p>
	 <p>Fig.2 スパッタで作成した微細構造</p>

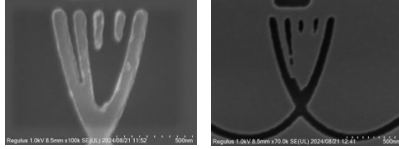




Fig.3 北海道大学ロゴ 拡大図(左:スパッタ、右:エッチング)

本研修を通して、微細構造の設計から加工、評価までの基本的な流れ、技術を習得することができた。装置も初めて使うものばかりで、使い方も分からなかったが、先生方が0から教えてくださりなんとか研修をやり遂げることができた。今回の研修を通して新しい考え方を養うことができた。受け入れてくださった、松尾先生、遠堂先生、石先生、中村先生、本当にありがとうございました。

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	北海道大学 修士課程1年
研修テーマ	グラフェンマイクロデバイスの作製
研修先	国立研究開発法人 物質・材料研究機構
受入担当者	渡辺 英一郎、大井 暁彦、津谷 大樹
研修期間	令和6年8月6日～8月9日
研修内容	<p>マスクレス露光・エッチング・金属蒸着・リフトオフ等微細加工の基礎となる技術を用いて、グラフェンマイクロデバイスを作製し、デバイスの電気伝導特性の測定評価を行った。</p> <p>作業内容</p> <p>1日目：研修概要の説明、及び、シリコン基板へのグラフェン転写</p> <p>2日目：フォトリソグラフィーによるグラフェン加工</p> <p>3日目：コンタクト電極の作製、及び、アニール処理</p> <p>4日目：グラフェンマイクロデバイスの電気伝導特性の測定</p>
研修の成果等	<p>・グラフェン転写</p> <p>厚さ 90nm と 300nm の熱酸化 SiO₂ 薄膜付きのシリコン基板にグラフェンを転写した。</p> <p>通常、非常に薄い単層あるいは少数多層グラフェンは光学顕微鏡では観察できないが、適切な SiO₂ 膜厚を選択することで、反射光の干渉によって容易にグラフェンが観察可能となる。SiO₂/Si 基板は酸素プラズマドライ洗浄、HMDS コーティングを実施後にグラフェンを転写した。グラフェンは KISH グラファイトを機械的剥離法により劈開し、基板上へ転写している。グラフェン転写後はアセトン、IPA に浸漬後 N₂ ブローを行った。その後、光学顕微鏡を用いてグラフェンを観察した。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <p>図 1 テープで劈開したグラファイト 図 2 グラフェンの光学顕微鏡像</p> <p>・フォトリソグラフィーによるグラフェン加工</p> <p>マスクレス露光装置、及び、ドライエッチング装置を用いてグラフェンを加工した。</p>

グラフェン転写後の基板にネガ型レジストである ZPN1150 をスピコートし、マスクレス露光装置[DL-1000/NC2P]を用いて露光を行った。PEB 後、2.38%TMAH で 1min 現像→純水リンスを行った。その後、光学顕微鏡でレジストの状態を観察した。

グラフェンエッチングは CCP-RIE 装置[RIE-200NL]を利用し、ガス種 O₂、ガス流量 100 sccm、圧力 10 Pa、パワー 10 W の条件で 30sec エッチングを行った。

エッチング後の基板をアセトンに浸漬し、レジストの剥離を行った。レジストの剥離が不十分だとコンタクト電極の接続が不可能となるため、剥離を十分に行うために浸漬は一晩行い、アセトンから引き上げる際にはシリンジを用いて改めてアセトンを基板に流しかけ、完全にレジストの剥離を行った。その後、基板を IPA に浸漬し、N₂ ブローを行い、グラフェンの状態を光学顕微鏡で観察した。

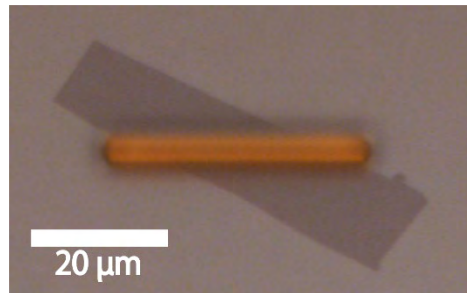


図 3 現像後の光学顕微鏡像
(ZPN1150 及びグラフェン)

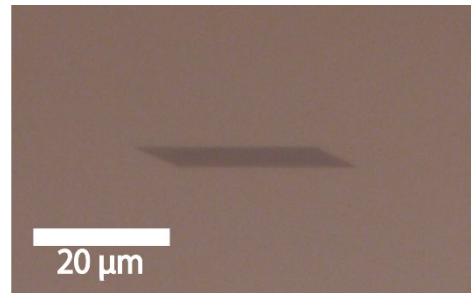


図 4 グラフェンエッチング後の
光学顕微鏡像

・コンタクト電極の作製

金属蒸着・リフトオフを用いてグラフェン上にコンタクト電極を作製した。

まず、基板にリフトオフを実施するためのレジストをスピコートした。下層に LOR5A、上層に AZ5214E を塗布して 2 層構造を形成した。AZ5214E はポジ型レジストであり、現像液は 2.38%TMAH である。LOR5A は感光性のレジストではなく、単に TMAH に溶解する材料であり、AZ5214E の現像箇所から溶解が開始することで 2 層のレジストで逆テーパー構造を作り出すことが可能になり、リフトオフを容易に行うことが可能になる。

レジストスピコート後はマスクレス露光装置でコンタクト電極のパターンに合わせて露光を行い、現像 1min40sec→純水リンス 30sec を行った。その後、レジストの状態を光学顕微鏡で観察した。

次に電子銃型蒸着装置[ADS-E810]を用いて Cr/Au の蒸着を行った。Cr は 10nm、Au は 200nm 製膜した。今回利用しているシリコン基板表面には熱酸化 SiO₂ が形成されており、SiO₂ と Au の密着性が不十分なため、密着層として Cr を先に成膜することで Au と SiO₂ の結合性を高めている。

その後、80°Cに加熱したNMPに基板を浸漬し、リフトオフを行った。NMPはグラフェンとの相性が悪く、長時間基板を浸漬してしまうとグラフェンが基板上から剥がれてしまう危険性が高くなるため、こまめに基板の状態を観察し、リフトオフが完了した段階で基板を引き上げた。その後、アセトン→IPA→純水の順でリンスを行い、基板上のグラフェン、コンタクト電極の状態を光学顕微鏡で観察した。

最後に、アニール装置[RTP-6]を用いて基板にアニール処理を行った。アニール処理は、ガス種 Ar+H₂(3%)、流量 1L/min、温度 300°Cの条件で10min実施した。

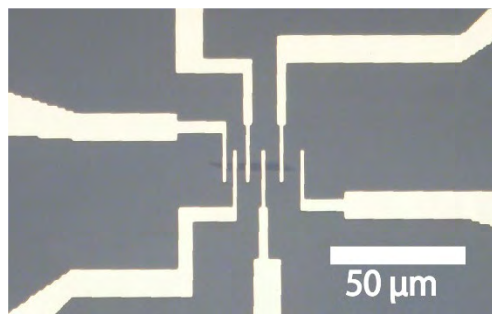


図 5 コンタクト電極作製後の光学顕微鏡像

・グラフェンマイクロデバイスの電気伝導特性の測定

室温プローブシステム[HMP-400]を用いて作製したグラフェンマイクロデバイスの電気伝導特性の測定を行った。測定は I_d-V_d 測定(V_d=-0.1V ~ +0.1V、V_g=-30V ~ +80V)、I_d-V_g 測定(V_d=0.1V、V_g=-30V ~ 80V)の2種類の測定を行った。

I_d-V_d測定では、作製したグラフェン素子はゲート電圧 V_g に応じて電気伝導特性が変化していることが確認できた。さらに、I_d-V_g ではグラフェン素子に特有の両極性伝導を示すピークを観測した。

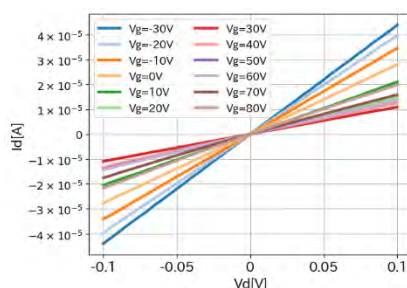


図 6 I_d-V_d特性

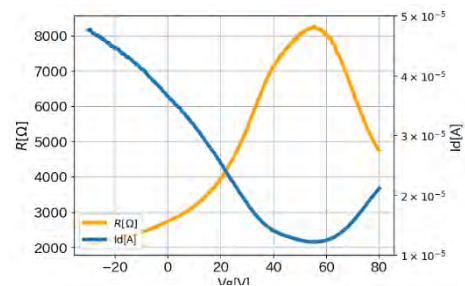


図 7 I_d-V_g特性

・まとめ

今回の研修を通して、フォトリソグラフィーやエッチング、リフトオフといった微細加工プロセスを実際に経験し、その知識や装置の使い方等の基礎的な技能を身に付けることが出来た。さらに、グラフェンマイクロデバイスを作製

	<p>し、その電気伝導特性を計測することで、グラフェンの特性についても理解することが出来た。今後は、この研修で得た知識や技能を自身の研究にも生かし、研究の将来性を広げていきたいと考えている。</p>
--	---

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東洋大学・修士1年
研修テーマ	グラフェンマイクロデバイスの作製
研修先	物質・材料研究機構
受入担当者	渡辺 英一郎, 大井 暁彦, 津谷 大樹
研修期間	令和6年8月6日(火)~8月9日(金)
研修内容	<p>機械的剥離法による単層・多層グラフェンを用いた素子作製を行い、リソグラフィプロセスや成膜プロセス、エッチングプロセスなど微細加工技術の基礎・装置操作等を習得した。</p> <p>【実験スケジュール】</p> <p>1 日目:SiO₂/Si 基板の HMDS 処理及びキッシュグラフィットの機械的剥離法による基板へのグラフェン転写</p> <p>2 日目:マスクレス露光装置によるグラフェンチャンネルパターンの形成加工及びドライエッチングによる不要なグラフェンの除去</p> <p>3 日目:グラフェンチャンネル上のレジスト剥離、マスクレス露光装置によるコンタクト電極パターン作製、Au/Cr の電極金属蒸着、リフトオフ及びアニール</p> <p>4 日目:室温プローバーによるグラフェンマイクロデバイスの電気伝導測定</p>
研修の成果等	<p>➤ 機械的剥離法について</p> <p>グラフェンを転写する基板について、SiO₂酸化膜が90nmと300nmの基板を使用した。この特定の膜厚によって、光学顕微鏡で観察した際にグラフェン-基板間で強いコントラスト差が生じ、転写したグラフェンの観察を明瞭に行うことができた(図1, 2)。</p> <p>➤ グラフェンの加工について</p> <p>前段階で光学顕微鏡により観察した単層、もしくは2層程度のグラフェンに対し、マスクレス露光装置を用いて、グラフェン FET 構造のチャンネル部のパターン形成を行った(図3)。チャンネルの縦横の大きさは転写されたグラフェンの形状で制限されるため、各対象に応じて最適なサイズや向きチャンネルパターンを選択した。</p> <p>チャンネル部以外のグラフェンを除去するため、CCP-RIE 装置を用いて酸素プラズマによるドライエッチング加工を行った(図4)。</p> <p>➤ グラフェンへの電極形成について</p> <p>レジストの剥離により孤立したグラフェンチャンネル構造を得た後(図5)、コンタクト電極パターンの作製も先ほど同様マスクレス露光装置を用いて行った(図6)。作製したグラフェンチャンネルに電極がコンタクトするようなCADパターンを、正確な位置に露光する必要がある。今回の研修では、マスクレス露光装置が最も自分自身で操作した装置だったため、基本的な仕組みや操作方法を学ぶことができた。</p>

電極パターンの露光後は、全自動蒸着装置にプログラムを設定することにより Au/Cr を 200nm/10nm 蒸着し、その後リフトオフにより不要な金属とレジストを除去することで電極を作製した(図 7)。また、各界面での密着性向上及び不純物除去のため、Ar+3% H_2 雰囲気下でのアニールも行った。

➤ グラフェン FET の電気伝導特性について

これまでの行程を経たマイクロデバイスを、室温プローバーを用いて出力特性($I_d - V_d$)(図 7)及びゲート特性($I_d - V_g$)(図 8)の測定を行った。

出力特性については、電界効果による導電率の変化がみられ、ゲート特性では、ディラック点の前後でグラフェン特有の両極性がみられた。

室温プローバーシステムでプローブを電極に触れるとき、弱すぎず強すぎずの強さで針先を電極に触れさせる必要があり、試行錯誤が必要であった。

➤ 全体を通して

グラフェンのマイクロデバイスを作製するプロセスを 4 日間かけて一通り体験することができた。自身で作成した試料の電気的特性を測定し、グラフェンマイクロデバイスとしての特性も確認できた。しかし、歩留まりが課題であると感じた。今後自分の試料をデバイス加工・測定する際に、どれも役立つような装置を操作することができ、とても有意義な研修だった。

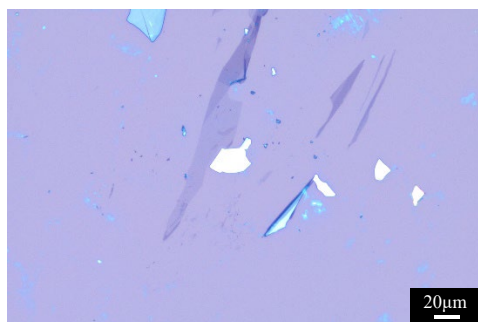


図 1 SiO₂ が 90nm の基板に転写したグラフェン



図 2 SiO₂ が 300nm の基板に転写したグラフェン



図 3 チャンネルパターンのマスクレス露光・現像後

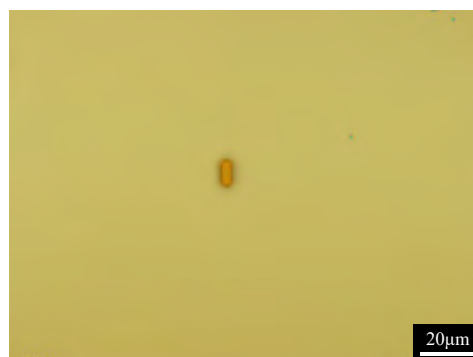


図 4 ドライエッチング後のチャンネル部 (グラフェン上のレジスト)

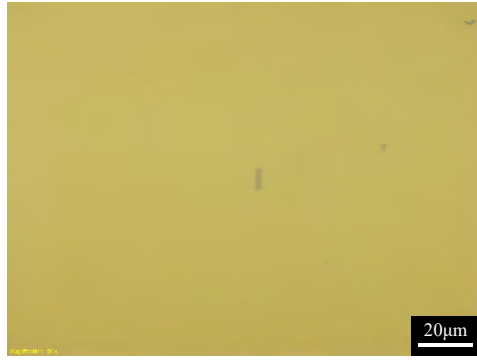


図 5 チャンネル上のレジスト剥離後(グラフェン)

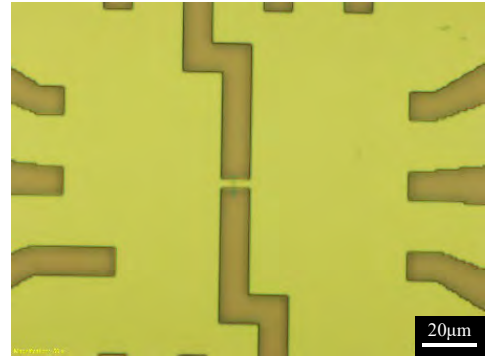


図 6 電極パターンのマスクレス露光・現像後



図 6 Au/Cr の蒸着・リフトオフ後

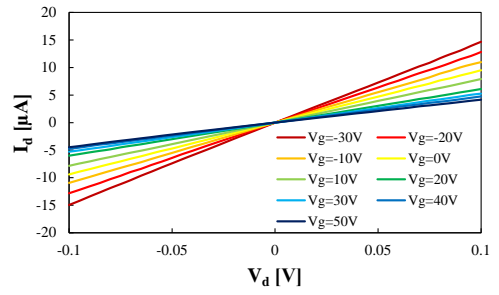


図 7 出力特性($I_d - V_d$)

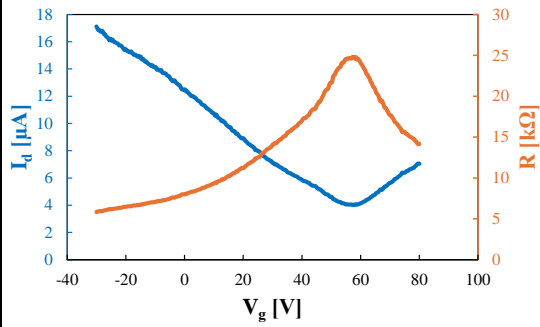
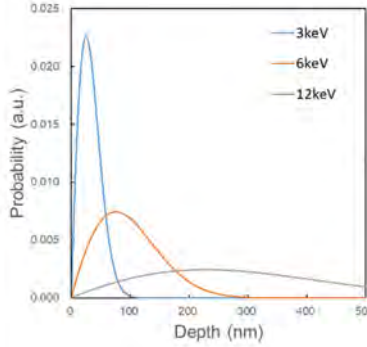
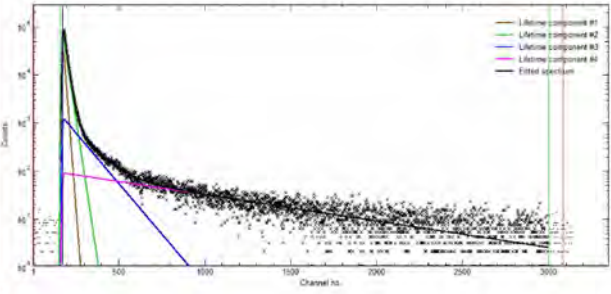
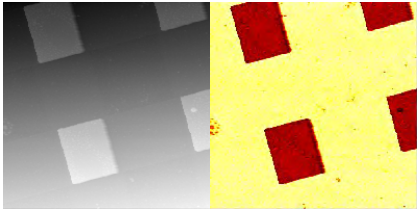
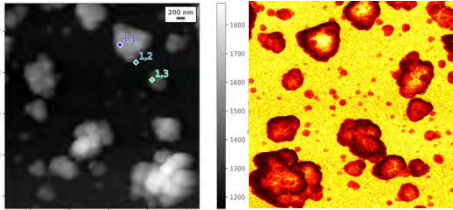
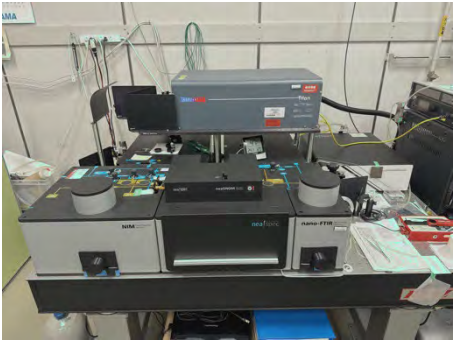


図 8 ゲート特性($I_d - V_g$)

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	電気通信大学 博士前期課程2年
研修テーマ	陽電子プローブマイクロアナライザーを用いた極微欠陥・空隙評価技術
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	満汐 孝治
研修期間	令和6年8月21日～8月23日
研修内容	<p>陽電子消滅法、陽電子ビームの原理について学んだ。</p> <p>1日目：陽電子消滅の基礎と応用の説明、施設見学</p> <p>2日目：陽電子ビーム法の原理の説明、サンプル測定</p> <p>3日目：サンプル測定、データ解析</p>
研修の成果等	<p>持参したサンプルを、陽電子寿命をレーザー法である AT-501 を用いて測定を行った。陽電子が進入する深さを考慮し、入射エネルギーは3、6keVを選択した。</p> <p>寿命スペクトルが得られ、4種類の寿命成分が得られた。それぞれ、パラ・ポジトロニウム(p-Ps)の寿命、陽電子寿命、オルソ・ポジトロニウム(o-Ps)の寿命が2つであると考えられる。</p> <p>陽電子寿命測定法について基本的な原理を理解できた。パルスビーム方式陽電子寿命測定装置を用いて持参したサンプルを測定することによって、装置構成がより深く理解でき、使用方法を学ぶことができた。</p> <p>最後に、本研修で講義及び計測を指導していただいた産業技術総合研究所の皆様へ感謝の意を表す。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>図1. 陽電子進入深さのシミュレーション</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2. 測定した試料の陽電子寿命</p> </div> </div>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	大阪公立大学 博士後期課程 2年
研修テーマ	近接場を利用したナノプローブ FTIR
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	井藤 浩志
研修期間	令和6年7月29日~8月2日
研修内容	<p>・原子間力顕微鏡 (AFM), 分光計測の原理の理解と実習 AFM の原理と利用例を理解し, ナノ材料の物性測定と分光計測技術を習得するため実習を行った</p> <p>・ARIM AT-504 (リアル表面プローブ顕微鏡) を用いた実習 習得した AFM と分光技術を用い, リアル表面プローブ顕微鏡 (neaSNOM) による近接場におけるナノ材料の微視的な表面観察と赤外吸収スペクトルの測定を行った</p> <p>また, 超真空 STM, 高速 AFM といった最先端走査プローブ顕微鏡 (SPM) 装置の紹介や SNOM に使用するサンプル作製を行っていただいた</p>
研修の成果等	<p>本研修では, SPM の基本原理や走査方法, 測定データの適用例について理解を深めた。研修中に, AFM や SNOM の基本的な操作を行うことができ, 近接場顕微鏡を利用するという貴重な経験をした。</p> <p>測定試料はサンプル試料と持ち込んだサンプルを AFM のダイナミックモードでの測定, neaSNOM での IR 測定を行った。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>図1 SiO₂ on silicon 試料</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図2 持ち込みサンプル</p> </div> </div> <p>図1は, 分解能を確認し, 反射モードのレファレンススペクトルを取得するために, Si/SiO₂ 標準試料の画像である。調整後に, SiO₂の吸収によるコントラスト (図1右) が得られた。その後, 持ち込んだサンプルをエタノールに分散させ, シリコン基板とマイカ上に滴下して乾燥させることで, ナノ材</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p>図3 neaSNOM 装置</p> </div>

料の分散した試料を作製した。今回は、分散状態が良好であったマイカ上に滴下して作製した試料を観察したのが図2である。図2は1400~1600/cmの範囲のブロードバンド光に対する光学吸収像である。赤色で示されているのは吸収の多い部位を指す。この波数域には、ベンゼン環による大きな吸収があるため、ベンゼン環の有無のコントラストであると考えられる。単体や凝集したナノ材料部分による吸収が見られ、分散した素材であることが確認できた。いずれの試料において微小領域での表面観察が可能であることが見て取れる。IR測定は図2左図の3点でIR測定を行い、各ポイントのスペクトルは図4に示す。ナノ粒子の表面に位置する1,3のポイントでは材料の粒子特有のスペクトルが観察された。このスペクトルのピークは原末に一致していることを確認している。また、2のポイントではスペクトルは観察されなかった。以上のことから、ナノ粒子に対する高解像度でのイメージングと特定かつ微視領域での粒子のスペクトル測定が可能であることが示唆された。今回の測定条件では、材料の内包物のスペクトルがベンゼン環の波数と近く、強度も弱かったため、吸収波数が分析可能な波数・感度とマッチせず、本研修では実施できなかった。今後、材料の内包物の識別が可能となる測定条件を検討する。

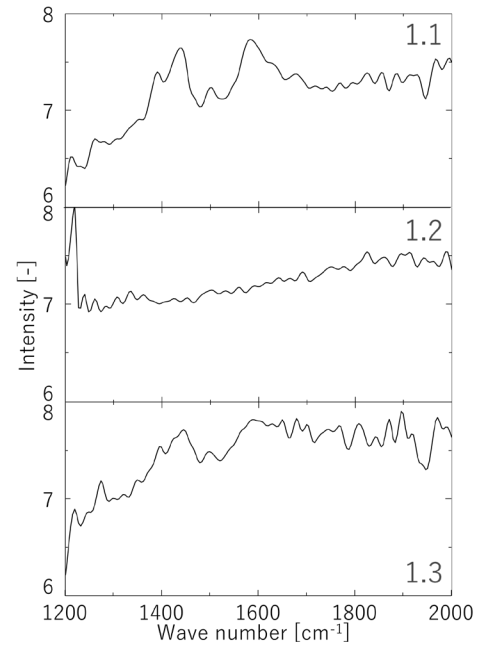
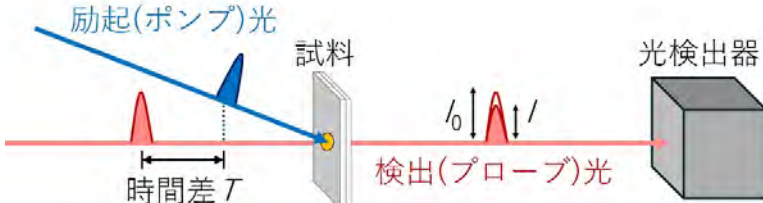


図4. 各ポイントにおけるIRスペクトル

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 修士課程一年
研修テーマ	レーザー時間分解分光
研修先	産業技術総合研究所
受入担当者	細貝拓也先生、松崎弘幸先生
研修期間	2024年8月5日～8月8日
研修内容	<p>1日目：時間分解分光に関する講義、ナノ秒発光寿命測定</p> <p>2日目：ナノ秒過渡吸収測定の説明、実習</p> <p>3日目：フェムト秒過渡吸収測定の説明、実習</p> <p>4日目：全体のまとめ</p>
研修の成果等	<p>最初の講義では、時間分解分光に関して大まかなイメージをつかむことができ、物質の短い時間における挙動を理解・解明する手法であることを学んだ。持ち込みサンプル（固体発光材料）の測定を通してレーザー時間分解分光への理解を深めた。</p> <p>ナノ秒発光寿命測定においては、はじめに用意していただいた熱活性化遅延蛍光（TADF）を有する溶液サンプルを用いて測定を行った。大気下と窒素雰囲気下で測定を行った結果、両方で蛍光と遅延蛍光の二つの発光種が観測された。窒素雰囲気下では、酸素を除去したことで遅延蛍光の失活が抑制され、肉眼でも判別がつくほどの蛍光の増加が観測された。持ち込みサンプルにおいては、短寿命領域に明確な蛍光が観測され、さらにわずかに長寿命領域に他の発光種も観測された。長寿命領域での発光は蛍光の1/1000の強度にも満たなかったが、自分自身が扱っている化合物の新たな一面を知ることができた。</p> <p>過渡吸収分光においては、ポンプ・プローブ法の手法を学んだ。ポンプ（励起）光とは、試料を励起するための光であり、プローブ（検出）とは、試料の状態を検出する光である。二種類の光の時間差を短くすることで、励起後のより短い時間における挙動を観測することが可能である。また、レーザーのパルスを短くすることで、時間分解能を高くすることができる。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>図1 過渡吸収測定の原理</p> <p>持ち込みサンプルでナノ秒とフェムト秒において過渡吸収測定を行い、吸光度の経時変化を調べた。ナノ秒過渡吸収信号において、50 ns以上の長い時間領域でも吸収が見られた点が興味深かった。</p>

外部の機関の装置を利用させていただく機会が初めてであり、非常に貴重な機会であった。今後は、研究を進めていく上で、必要なデータや知りたい情報を得るための手段として様々な測定技術への理解を深め、使用経験のない装置に積極的に触れていきたいと考えている。

最後に、本研修において多大なるご指導をいただきました産業技術総合研究所の細貝拓也先生、松崎弘幸先生、スタッフの皆様、ARIM 学生研修プログラム事務局の皆様に感謝申し上げます。

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京工業大学 博士2年
研修テーマ	放射光 X 線回折入門
研修先	量子科学技術研究開発機構
受入担当者	大和田 謙二
研修期間	令和6年8月7日～8月9日
研修内容	<p>粒子内の電子密度分布と歪み分布からナノドメインの3次元形状を観察できるブラッグコヒーレント回折イメージング (BCDI) について、原理や実験条件に関する講義と、SPring-8にある国内唯一の専用測定装置の見学を通じて理解を深めるとともに、実際の測定データを用いた解析実習を行った。</p> <p>実習では、解析ソフトウェアを順に呼び出し、一連の数値設定を自動で行うプログラムを開発することで、手作業で行っていた操作の効率化に取り組んだ。完成した自動化ツールを用いて初期条件を変えた解析を複数回行い、初期条件が結果に及ぼす影響を考察した。</p>
研修の成果等	<p>研修を通して、解析サイクルを自動化することに成功した。これまで人の目に頼っていた入力パラメーターを自動で決定するため、解析経験豊富な研修担当者の方とディスカッションし、解析を収束させるよう調整した。</p> <p>また、BCDI測定データの解析において、三次元スペックルパターンを切り取るボクセルサイズを $400 \times 256 \times 386$ と $256 \times 256 \times 256$ の二種類で比較した。</p> <p>Fig.1に示すように、大きなボクセルサイズで切り取ったデータの解析結果では、細かく散らばった電子密度分布が得られ、ドメインの形状が見えにくくなっていることが確認された。これは、実空間解像度に対応する逆空間距離を越えてサンプリングを実行したことに起因する。サンプリングボクセル数は逆フーリエ変換後の実空間での解像度に比例する。過剰なボクセル数により、元の測定には存在しなかった小さなスケールの構造が生成されたり、ドメイン構造を観察する上で小さすぎるスケールの構造が反映されてしまったと考えられる。</p>

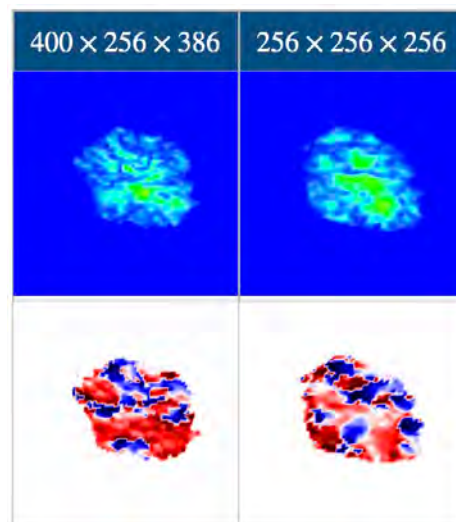
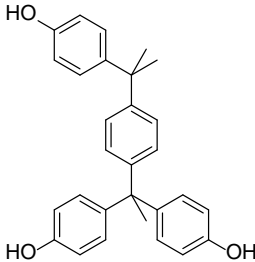
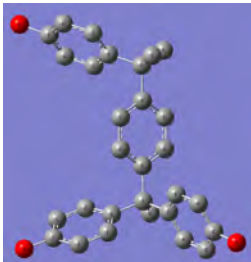


Fig.1 初期条件を変えた解析結果

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	熊本大学 自然科学教育部 博士課程1年
研修テーマ	FIBによる試料作製とTEMによる観察・分析の研修
研修先	国立研究開発法人 物質・材料研究機構
受入担当者	上杉 文彦
研修期間	令和6年8月20日～8月23日
研修内容	<p>1日目(午前): TEM基礎(座学)・FIB基礎(座学)</p> <p>1日目(午後): 設備見学・FIB実習</p> <p>2日目-3日目(午前): FIB実習</p> <p>4日目(午前): TEM実習</p> <p>4日目(午後): ディスカッション</p>
研修の成果等	<p>集束イオンビーム(FIB)および透過型電子顕微鏡(TEM)について原理を学び、操作方法を習得することができた。</p> <p><FIBについて></p> <p>私の研究室では金属の微細組織について研究を行っており、しばしばFIBにて試料作製を行った際に試料が曲がってしまい失敗するということが起こっていた。しかしながら、本研修では、ピックアップ試料の薄膜化を箱状に進めていくため、試料の一部分はある程度厚みを持たせ、一部分は薄膜化を行うことができる。また、この方法は薄膜化を行う領域がだんだんと小さくなるので、イオン照射の時間も短縮され、TEM試料の作製効率をあげることも可能である。この手法を取り入れ、今後はTEM試料を確実にかつ効率的に行っていきたいと考えている。</p> <p><TEMについて></p> <p>本研修では、TEMモードおよびSTEMモードを使用してFIBにて薄膜化を行った試料について観察・分析を行った。TEMモードではTEM像の観察、Si領域の[-110]入射の制限視野回折、そして高分解能像を取得した。これらについては指数付けの方法などについてもフォローしていただき大変勉強になった。また、STEMモードについてはHAADF-STEM像やSTEM-EDSを用いた分析を行った。これらについてはそれぞれの解析結果から、HAADF-STEM像のコントラストが原子番号のほぼ2乗で得られ、重たい元素が明るいコントラストを示すことを実感できた。これまで、座学にてTEMの原理や観察技法などを習ってきたが、実際に自身で操作を行い結果を確認することでこれまでに習ってきたことを肌で感じることができ、自身の材料についても早く見てみたいと感じた。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	大阪公立大学大学院 工学研究科 物質化学生命系専攻 博士前期1年
研修テーマ	No.29「分子系の量子化学計算と機械学習の実習」
研修先	分子科学研究所
受入担当者	江原 正博、白男川 貴史
研修期間	7月29日～7月31日
研修内容	<p>【1日目】量子化学計算・機械学習に関する講義</p> <p>【2日目】演習のためのPC環境設定、量子化学計算の演習（構造最適化、振動解析、遷移状態、反応経路、吸収スペクトル）、機械学習の演習（ニューラルネットワークモデルに基づく画像分析、線形モデルに基づく分子物性の記述子の解析）</p> <p>【3日目】自由演習として、自身の研究テーマで用いる物質の構造最適化計算</p>
研修の成果等	<p>量子化学計算について、用いる計算方法や概念を学んだ。演習では、Gaussianプログラムを用いた量子化学計算の方法と結果の見方を学んだ。研修先の計算機を用いて、水分子やホルムアルデヒド等の比較的小さな分子の構造最適化や反応経路探索を行った。</p> <p>機械学習について、さまざまな機械学習モデルと性能の評価方法を学んだ。自身の研究分野である高分子分野への応用例についても知ることができた。演習では、プログラムの各段階で何が行われているか説明を受け、実際に機械学習を行った。データ数を増やすと性能が向上することや使用する線形モデルによって結果が変わることを実感できた。</p> <p>最終日には、自由演習として、自身の研究で扱っている物質の構造最適化計算を行った(図)。原子数の多い分子の計算では、初期構造の設定が難しいことや計算に時間を要することが理解できた。</p> <p>今回、量子化学計算と機械学習について基礎から教えていただいたので、今後自身でも勉強し、研究への応用を考えていきたい。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p>図 自由演習に用いた物質の構造式(左)と得られた立体構造(右、水素省略)</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東北大学工学部・学部4年
研修テーマ	走査プローブ顕微鏡を用いたナノレベル物性解析
研修先	分子科学研究所
受入担当者	湊 丈俊
研修期間	令和6年9月5日～9月6日
研修内容	<p>まず走査プローブ顕微鏡 (SPM、図1) の原理を学び、フォースカーブやそこから得られる Derjaguin, Muller, Toporov (DMT) ヤング率、凝着力 (Adhesion) などの機械特性について理解を深めた。そして、装置のセットアップおよび、ナノ加工 Si を用いた装置の基本操作について学んだ。また、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) をテープでへき開し、テープから Si(100)基板上に押し当てることでカーボン転写し、この試料を SPM で観察することで、DMT ヤング率、Adhesion を測定した。</p> <div data-bbox="411 925 791 1218" data-label="Image"> </div> <p>図1：走査プローブ顕微鏡 (SPM) Dimension Icon XR (Bruker)</p>
研修の成果等	<p>カンチレバーにレーザーを照射し、その反射光を photodetector で感知することで試料の表面構造を測定する (図2)。走査していく際にプローブにかかる力をグラフに取ると、図3のフォースカーブが得られる。Setpoint に設定した力を感知するまで針を近づけていく (図3青線)。Setpoint の力に達したら針を遠ざける (図3赤線)。分子間力等の引力がはたらくことにより、赤線は図のように大きく歪む。また、SPM を用いて機械特性を分析できる。DMT ヤング率は、試料の変形度合いを示す指標であり、Adhesion は、試料の粘性に影響する。</p> <div data-bbox="411 1720 1374 1960" data-label="Figure"> <p>図2：SPM の原理</p> <p>図3：フォースカーブ</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;"> <p>DMTヤング率</p> $E = \frac{3(F_{\text{tip}} - F_{\text{adh}})}{4\sqrt{Rd^3}}$ <p>R: 探針半径 d: 探針先端の変位</p> </div> </div>

装置のセットアップを行った後、ナノ加工 Si を観察した。図4のような顔のような模様が確認できた。白色で表された多少の汚れが見えるが、おおよそはっきりと像を見ることができた。

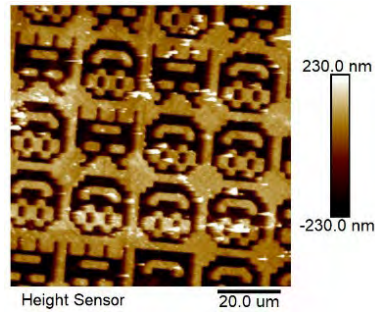


図4：ナノ加工 Si

次に、カーボンを観察した。下に観察位置として選定した場所(図5)、Setpointに達した探針の位置を示す Height Sensor (図6)、DMT ヤング率(図7)、Adhesion (図8)を示す。Height Sensorにてカーボンと思われる部分が見られるが、その位置では、周囲よりも低いヤング率および強い Adhesion が見られた。また、高さが高い部分が点在しているが、その部分のヤング率および Adhesion がカーボンと同様の数値を示していることから、これはカーボンが多重に積み重なった部分と思われる。

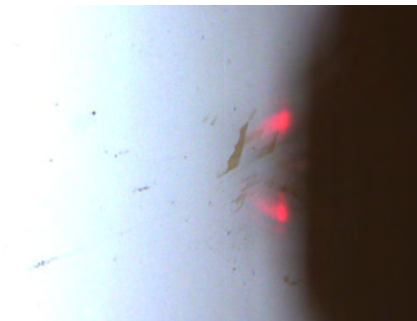


図5：観察場所の選定

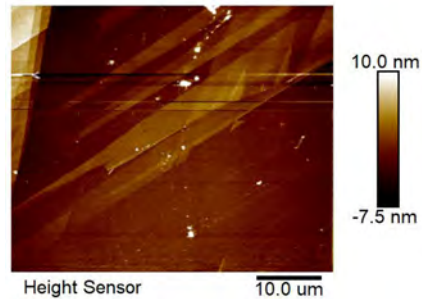


図6：Height Sensor

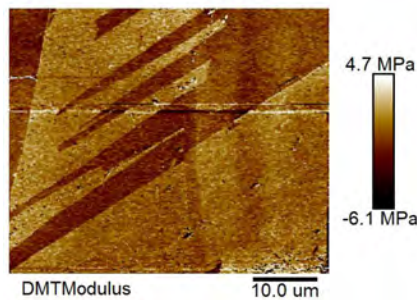


図7：DMT ヤング率

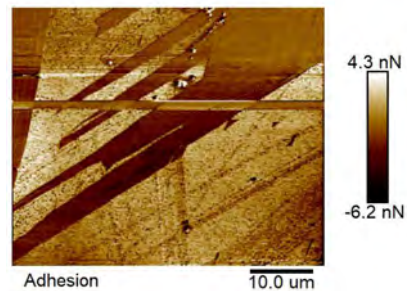


図8：Adhesion

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	奈良先端科学技術大学院大学 修士2年
研修テーマ	第一原理計算とX線光電子分光測定を組み合わせた材料の電子構造の観察
研修先	名古屋工業大学
受入担当者	宮崎秀俊
研修期間	8/5-8/7
研修内容	<p>1日目：光電子分光測定に関する原理・検出方法・スペクトルからわかる情報について、また、第一原理計算についても座学で学んだ。さらにシリコン・銅・金の試料をそれぞれXPS装置内に搬入し真空引きを行った。</p> <p>2日目：試料それぞれに対しスパッタを行い、内殻スペクトルから試料表面の付着物が除去されていく過程について調べた。</p> <p>3日目：2日目に測定したデータ解析を行い、得られた結果をまとめ成果発表を行った。</p>
研修の成果等	<p>XPSによりスパッタを行ったときシリコン・銅・金のそれぞれの試料表面の付着物が除去されていく様子を調査した。</p> <p>測定の結果を図1に示す。Auは0.2分のスパッタでC1sがほとんど出なくなった。一方で、CuやSiでは0.2分スパッタ後でもC1sのスペクトルが確認され、さらにスパッタをすることによってC1sスペクトル強度が徐々に小さくなっていることを確認した。これらの結果から、試料への付着物はAu→Cu→Siの順で取れやすいことが分かった。また、試料を真空中に放置し、時間経過後に再度測定を行った結果を図2に示す。いずれの試料でも時間経過後にC1sのスペクトル強度が増大していた。一方でO1sのスペクトル強度は最終スパッタから時間が経過してもほとんど変化が見られなかった。</p>

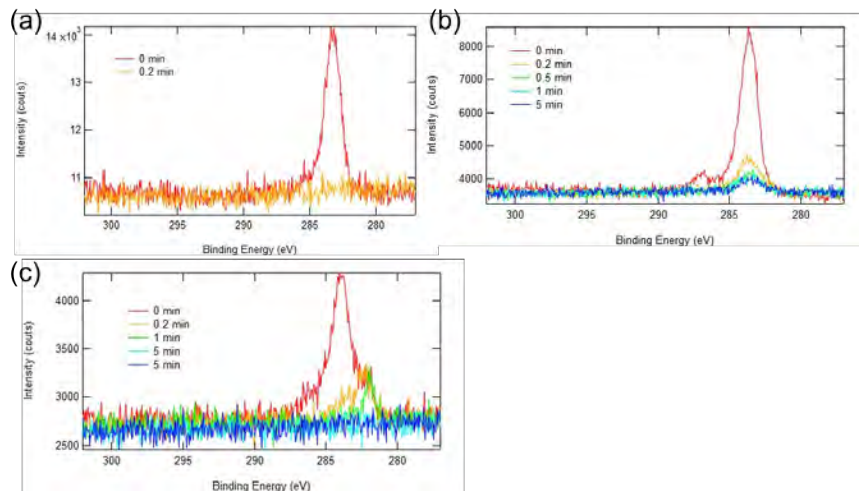


図1 (a)Au, (b)Cu, (c)SiのC1s光電子スペクトル

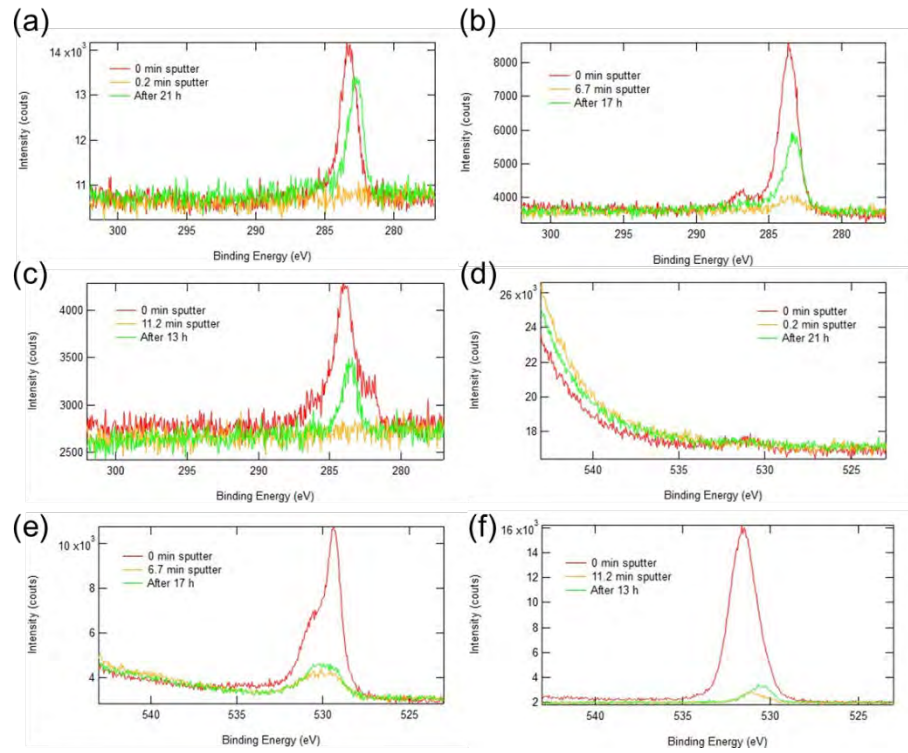
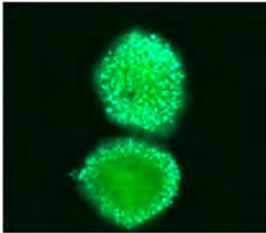
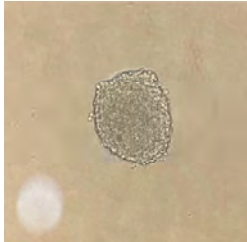
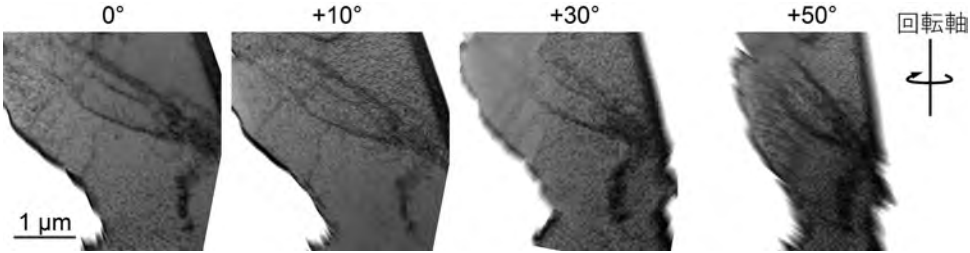
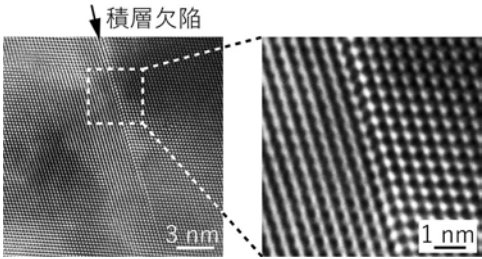


図2 (a)Au C1s, (b)Cu C1s, (c)Si C1s, (d)Au O1s, (e)Cu O1s, (f)Si O1s の光電子スペクトル

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	兵庫県立大学理学部物質科学科 学部4年
研修テーマ	マイクロ流体デバイスの作製とバイオMEMS内細胞培養
研修先	早稲田大学
受入担当者	森本 雄矢 様, 藤田 理紗 様
研修期間	2024年8月6日(火)~8月8日(木)
研修内容	<p>シャーレ内培養した C2C12(接着細胞)をトリプシンで剥がして回収し、96穴 U 底ウェルプレートプレートの各ウェルに、数千個程度が入るようにして、滴下した。その後にインキュベーター内で1日間培養することで、数千個の細胞同士を自己組織化させ、スフェロイドを作成した。プレートから回収しPFAで固定化した後に、phalloidinとDAPIを用いて、スフェロイドの細胞膜と核を各々染色した。その後、共焦点顕微鏡を用いて観察することによって、細胞凝集塊の三次元培養に成功し、スフェロイドが作成できていることを確認した。下図は、左が共焦点顕微鏡で撮影した画像、右が明視野画像である。</p> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; gap: 20px;">   </div>
研修の成果等	<p>本研修では、96穴 U 底ウェルプレートの各ウェルに約2500 cells 個の細胞が入るように細胞懸濁液の滴下を行ない、そのまま培養するという、簡易的なスフェロイドの作製方法を利用した。同一種の細胞が重力によって沈降する位置を空間的に限定し、凝集させた状態で培養することで、細胞同士が自己組織化し、スフェロイドの作製が可能である。この方法を実践してみると、スフェロイドサイズの均一化や大量作製には難があるものの、高度な技術や長時間の作業などを要することなく、この方法であれば、容易にスフェロイドの作製が可能と分かった。この作製したスフェロイドは、ピペットで回収して溶液交換や染色操作をしても、解離していくことはなかった。更に、対象物の断面図を切り取って観察することが可能である、共焦点顕微鏡による観察をおこない、実際に、スフェロイドが平面構造ではなく、球状の立体構造を有していることを確認した。また、接着細胞の取り扱いや染色方法等も実践的にご指導いただけだったので、自身の研究に活かさせそうな学習も多かった。自身の研究室以外の場所で研修を受けさせていただき、異分野の方々と交流する機会を持てたことで、視野を広げることが出来た。また学部生の自分にとっては、他大学の先輩や先生方に研究キャリアについてお伺いできる、非常に貴重な機会となった。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	京都大学大学院エネルギー科学研究科 修士課程2年
研修テーマ	超高压電子顕微鏡を用いた触媒反応その場観察
研修先	名古屋大学
受入担当者	山本剛久教授, 荒井重勇特任准教授
研修期間	令和6年8月19~21日
研修内容	<p>超高压透過型電子顕微鏡を用いて転位構造の3次元観察およびSi単結晶の高分解能観察を実施した。転位構造の3次元観察に関しては、事前に作製した試験片を持ち込み観察対象とした。</p> <p>自身の研究テーマに合わせて研修内容を変更させていただきました。ご対応いただいた名古屋大学超高压電子顕微鏡施設の皆様に感謝申し上げます。</p>
研修の成果等	<p>1. 転位構造の3次元観察</p> <p>一辺が2 μm の正方形断面を有するNi単結晶試験片に対して引張圧縮繰返し負荷試験を実施し、薄片化したものを観察対象とした。試料を菊池線に沿って5°ずつ傾斜させ、コントラストの類似した像が得られるように励起誤差を適宜調節しながら撮影した。</p> <p>図1は、得られた透過観察像の一部を示す。高傾斜角では、黒く映る転位組織の幅が大きいことから、転位組織は薄片化試験片の厚さ方向に伸びた壁形状を持つことがわかる。</p>  <p>図1 マイクロサイズNi単結晶内の疲労転位構造の3次元観察像</p> <p>2. Si単結晶の高分解能観察</p> <p>Siウエハを破砕した微小単結晶を観察した。高分解能観察に必要なアライメント調整、試料の方位合わせおよび非点収差の補正などの手法を習得し、[110]晶帯軸における格子像を撮影した(図2)。</p>  <p>図2 Si単結晶の高分解能観察像</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	東京大学 修士課程1年
研修テーマ	ナノ量子センサーを用いたバイオ計測の基礎技術習得 (細胞染色・共焦点蛍光イメージング・量子細胞計測)
研修先	名古屋大学
受入担当者	馬場 嘉信
研修期間	7月29日～8月2日(5日間)
研修内容	<p>【1日目】 東山キャンパスで、ナノ量子センサーについての基礎講義、研究室見学、使用する細胞の準備(細胞毒性・イメージング・ODMR測定)を行った。</p> <p>【2日目】 東山キャンパスで、ナノ量子センサーの物性評価、細胞内導入(イメージング・ODMR測定)、細胞毒性に関する評価を行った。</p> <p>【3日目】 東山キャンパスで、ナノ量子センサーの細胞毒性に関する評価の続き、細胞のまき直し(ODMR測定)、共焦点蛍光イメージングに基づく細胞観察を行った。</p> <p>【4日目】 鶴舞キャンパスで、ODMR顕微鏡を用いた量子細胞計測技術(ODMR計測)を体験し、ナノ量子センサーの温度測定精度に関する評価、外部温度の変化に対する細胞内温度の測定を行った。</p> <p>【5日目】 東山キャンパスで、本研修の総括が行われた。</p>
研修の成果等	<p>【1日目】 基礎講義から、量子ドット(小さくなることで光を発するナノ粒子)とナノ量子センサー(量子効果に基づき様々な光学特性を示すナノ粒子)の違いを学ぶことができ、今回使用したナノ量子センサーの1つである蛍光ナノダイヤモンド(FNDs)は、窒素空孔中心が入ってる限り、半永久的に光る、また、光の強さ以外のパラメーターでもセンシングできる(ODMR)というメリットがあることを学んだ。</p> <p>【2日目】 ゼータサイザーによるFNDsの物性評価により、PBS中で計測したFNDs(200nm)の粒子径が$2299 \pm 270 \text{nm}$であり、PBS中では凝集していることが示唆された。その後、再度H₂O中で計測し直したところ粒子径は240nmであり、使用している粒子に問題はないことが分かった。</p> <p>【3日目】 プレートリーダーにより吸光度を計測することで毒性評価を行った結果、</p>

FNDs を 0~800ug/ml の濃度に入れても本実験で使った HeLa 細胞に毒性を示さないことが分かった。また、共焦点顕微鏡で 3D のマルチカラーイメージング画像を得ることで FNDs が細胞内に導入されていることを確認できた。

【4 日目】

FNDs の温度測定精度に関する評価、外部温度の変化に対する共鳴周波数の変化の測定を行った結果、温度によって共鳴周波数の中央値(中心周波数)が線形に変化することが分かり、2℃の変化に対して細胞内温度変化を測定できることが分かった。

【5 日目】

東山キャンパスで、本研修の総括が行われ、ナノ量子センサーに関する理解を深めると共に、最先端の細胞内センシングについてのディスカッションを通して多くの課題があることも理解できた。

5 日間の研修・実習を通じて、ナノテクノロジーの最先端研究に対する理解が深まった。また、受入先・研修先研究機関である名古屋大学の研究者、量子科学技術研究開発機構からお越しになられた講師の先生、他大学・機関からの参加者と、意見交換等を通じて交流を図ることができ、ネットワーキングの好機会となった。本研修で学んだことを、今後の自身の学業・研究に活かしたい。

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	慶應義塾大学大学院・修士課程2年
研修テーマ	ナノ量子センサーを用いたバイオ計測の基礎技術習得
研修先	名古屋大学
受入担当者	馬場嘉信
研修期間	2024年7月29日～2024年8月2日
研修内容	<p>ナノ量子センサーの一つである、蛍光ナノダイヤモンド（Fluorescent nanodiamond：FND）を使用して物性評価を行ったのち、FNDを導入した細胞における毒性評価、イメージングおよび量子細胞計測技術を体験した。</p> <p>1日目：ナノ量子センサーについての講義、使用する細胞の準備 2日目：ナノ量子センサーの物性評価、細胞内導入 3日目：ナノ量子センサーの細胞毒性評価、共焦点顕微鏡での細胞蛍光観察 4日目：ODMR顕微鏡を用いた量子細胞計測 5日目：まとめ</p>
研修の成果等	<p>一日目には、ナノ量子センサーの基礎知識を学んだのち、HeLa細胞の単離および継代培養を行なった。ナノ量子センサーとして、今回は窒素空孔中心を持つFNDを使用した研究体験に取り組んだ。このFND空孔中心が電磁波と共鳴を起こすことで、光学的に検出可能な磁気共鳴（ODMR）値が得られる。</p> <p>二日目には、FNDの物性評価およびHeLa細胞への導入を実施した。物性評価では、FNDのサイズ、ゼータ電位の計測を行った。続いて、細胞培養液と複数濃度に希釈したFNDの混合液を細胞毒性評価用、蛍光観察用に準備した。</p> <p>三日目には、前日に調製したサンプルについて細胞毒性評価および共焦点顕微鏡での細胞蛍光観察を実施した。細胞毒性評価では、Cell Counting Kit-8を使用し、添加直後と添加二時間後の吸光度を測定することでFNDの細胞毒性を評価した。細胞蛍光観察では、FNDを含んだ培養液に細胞核染色剤のHoechst、生細胞染色剤のCalceinを加えてHeLa細胞の染色を行い、共焦点イメージングから図で示されるように、細胞内で3色の蛍光を確認した。</p> <div data-bbox="402 1556 986 1697"> </div> <p>図：核周りにFNDの赤色蛍光、細胞核でHoechst由来の青色蛍光、細胞質でCalcein由来の緑色蛍光をそれぞれ観察</p> <p>四日目には、ODMR顕微鏡を用いた量子細胞計測を実施し、複数濃度の細胞-FND混合液で電磁波周波数に対するFNDの蛍光強度変化を計測した。また、一定濃度で温度を変化させた際の蛍光強度変化を測定して、理論値と比較したODMR周波数グラフを作成し、温度に応じて周波数が変化することを確認した。</p> <p>本プログラムに携わってくださった嶋田様、奥田様に感謝申し上げます。</p>

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	信州大学大学院総合理工学研究科 修士課程2年
研修テーマ	収差補正電子顕微鏡による高分解能観察、微細構造解析法の基礎
研修先	九州大学 超顕微解析研究センター
受入担当者	村上 恭和 教授
研修期間	2024年8月5日～8月8日(4日間)
研修内容	<p>1日目: TEM・SEMの原理に関する講義、TEMの基本操作確認</p> <p>2日目: STEMの原理と分析手法(回折・元素分析)に関する講義</p> <p>3日目: STEMによる観察とEDXによる元素分析の実習(JEM-ARM200F)、研修会への参加</p> <p>4日目: 原子分解能での観察とEDXによる元素分析の実習(JEM-ARM300F2)</p> <p>装置構成から原理、分析手法を講義により学び、操作と原理がどのように対応するかを実習によって確認した。実習では、持ち込んだ試料を用いて観察を行った。</p>
研修の成果等	<p>【STEMの結像原理と球面収差補正の効果】</p> <p>STEMとTEMは結像原理が大きく異なる。TEMは、電子銃から発せられた電子線を集束させずに試料に照射し、透過した電子線をCCDカメラ等によってイメージングする。一方で、STEMは集束させた電子線を試料に対して入射し、電子線を走査することによってイメージングする。試料に対して入射した電子線は透過電子と散乱電子の2つに大別される。透過電子と散乱電子は散乱角度によって区別され、透過電子は明視野像(BF像)、散乱電子は暗視野像(DF像)が得られる。像を得るために、STEMには複数種類の検出器が組み合わさった円形の検出器が用いられる。BF検出器はディスク状、DF検出器はリング状の検出器となっており、この2種類を組み合わせた検出器が設置されている。取得したい像に従って、カメラ長を制御し、適切な検出器に電子を取り込めるように操作を行う必要があることを学んだ。</p> <p>STEMの結像に必要な電子線を集束する際には、レンズの球面収差によって電子線を1点に収束することは難しい。そのため、球面収差を補正することが高分解像を精度よく取得するには必要である。球面収差を補正するために、収束レンズの下側に球面収差補正器を設置することで電子線を1点に収束可能になる。その結果、各段に分解能が向上し、高精度な原子分解能像を取得できることを学んだ。</p> <p>【STEMによる原子分解能観察】</p> <p>今回事前に相談させていただき、私が研究対象としている酸化ルテニウムナノシートの観察を行わせていただいた。ナノシートは原子・分子レベルの厚み</p>

とマイクロメートルオーダーの横サイズを有する二次元ナノ材料である。実習では、座学で学んだ結像原理と装置の構成を念頭に、観察前の機器の調整から原子分解能観察 (Fig. 1)、EDX による元素分析 (Fig. 2) を行った。観察は 200 keV の加速電圧で行った。STEM 像からシート状の物質が確認でき、原子分解能像から酸化ルテニウムが有する結晶構造に対応した原子配列を確認した。EDX 分析からシート状の物質に対応する部分に Ru と O のスペクトルを確認した。

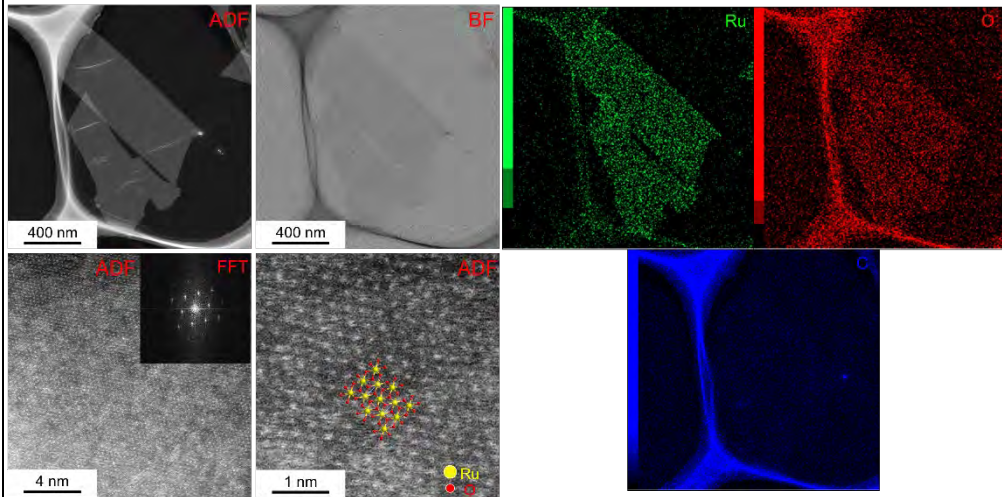


Figure 1. 酸化ルテニウムナノシートの STEM 像

Figure 2. 酸化ルテニウムナノシートの EDX マッピング

原子分解能観察を行う際には電子線が一点に収束するため、ナノシートのような極薄の物質を観察すると構造が維持できずに、粒子化する様子がみられた。この現象を回避する観察技術もお教えいただき、鮮明な原子配列を確認できた。

【今後の目標】

今回の研修を通して、収差補正電子顕微鏡の原理と操作、並びに操作と装置内のパラメータの対応関係を学んだ。これまで曖昧であった原理と操作の関係性への理解を深めることができた。今後は、実験を行う際に習得した知識を駆使し、クオリティの高いデータ取得に取り組みたい。

謝辞

貴重な機会を設けていただきました文部科学省マテリアル先端リサーチセンターインフラ事業の皆様。4 日間に渡り、基礎から熱心にご指導いただきました村上先生、麻生先生、山本先生、九州大学超顕微研究センターの尾中さん、福永さん、崔さん、八浪さん、他スタッフの皆様に厚く御礼申し上げます。

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	北海道大学生命科学院 修士2年
研修テーマ	FIB-SEMによるサブミクロン試料加工と分析の基礎
研修先	京都大学
受入担当者	根本 隆
研修期間	令和6年 8月5日～8月7日
研修内容	<p>1日目 午前 測定装置の原理についての講義 午後 シリコンと持ち込み試料のFIB加工、SEM観察</p> <p>2日目 午前 シリコンと持ち込み試料のFIB加工、SEM観察 午後 クライオFIB-SEMへのモジュール交換、SEM観察</p> <p>3日目 午前 FIBを用いた試料の薄片化 午後 SEM観察、元素マッピング</p>
研修の成果等	<p>FIB-SEMの三次元観察に興味があり、自分の持ち込み試料の3次元マッピングを行うことを目標にして本研修に参加した。持ち込み試料は樹脂内部に鉄粒子が100-200 nmほどの幅を持って異方的に分布するものであり、普段はTEMでの観察を行っていた。TEMの原理上深さ方向に100 nmほどの限られた情報しか得られないため、FIB-SEMを使用することでより広範な領域について測定ができるのではないかと期待した。初めに、FIB-SEMの基礎として非点収差や分解能、電子検出器の種類について学んだ。その後、FIBを用いて薄片試料を切り出す方法を学んだ。保護膜の作製の仕方や、イオンビームで削った試料の再付着を避けるための工夫などを学んだ。</p> <p>切り出した試料について観察を行ったが、予想したような構造が観察されなかった。そのため、試料の薄膜化によって電子の広がりを抑え、分解能が向上できるのではないかと考えて、試料のさらなる薄膜化を行った。ここで、試料が樹脂試料であったため、試料の変形を防ぐためにクライオモジュールを設置した。</p> <p>1 μmほどまで試料を削ったのち再びSEM観察を行ったが、薄膜化による変化は見られなかった。そのため、続いてEDS法を用いた元素マッピングを行った。目的元素の鉄の存在を検出することはできたが、電子の広がりの影響なのか、異方的な鉄の分布を確認することはできなかった。</p> <p>持ち込み試料の期待したような観察を行うことはできなかったが、自分の試料と各種測定法の原理による測定の相性について深く考える良い機会となった。</p> <p>最後に、本研修を担当していただいた根本先生、および学生研修プログラムの皆様、およびご指導及び実験協力頂きました根本先生に心より感謝申し上げます。</p>

令和 6 年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	香川大学大学院 創発科学研究科 1年
研修テーマ	マスクレス露光と PDMS 作製による流路デバイスの作製
研修先	京都大学 ナノテクノロジーハブ拠点
受入担当者	江崎 裕子 様、高橋 英樹 様、諫早 伸明 様、岸村 眞治 様
研修期間	令和 6 年 8 月 5 日～8 月 7 日
研修内容	<p>◆ モールド作製 グレースケール露光により 3 次元構造の作製 Si エッチングによるレジスト形状転写加工</p> <p>◆ PDMS 転写 PDMS を使用したソフトリソグラフィ</p>
研修の成果等	<p>序論</p> <p>グレースケール露光技術は、感光材料に任意の 3 次元微細加工を行う技術の 1 つである。通常、グレースケール露光では露光量の違いを表現するために感度曲線の勾配が低いフォトリソレジストが好まれる。そして、フォトリソレジストの特性として露光すると UV に対して透明になり、レジスト深くまで感光することができる。この特性を活かしてグレースケール露光によって 3 次元構造を作製することが可能となる。</p> <p>グレースケール露光によってスロープを作製する際に、露光量を一定の割合で変化させて描画すると、スロープが直線にならない可能性がある。フォトリソレジストは露光量と反応するフォトリソレジスト深さの関係が一定ではなく Fig. 1 の青線のように曲線になるためである。そのため、なだらかなスロープを描画するためには赤線のように調整する必要がある。露光パラメータを設定して描画、現像、感度曲線の確認を繰り返すため、露光パラメータの最適化には時間がかかるが、BEAMER と呼ばれるリソグラフィソフトウェアを用いることで、最適化作業の簡素化が可能である。3D-CAD データから表面高さを抽出し、最適な露光量に変換することで描画ファイルを作成できる。スロープの高さを表現するためにそれぞれの高さを 128 階調に分け Bitmap 等で表現することで 3 次元形状を作製できる。</p>

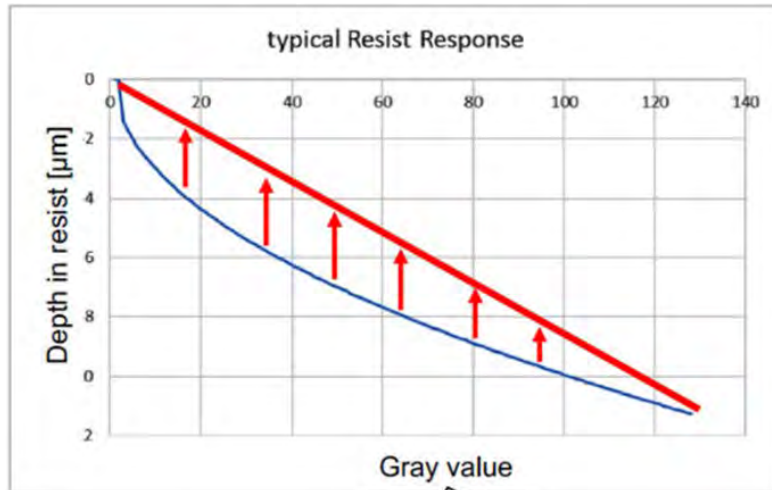


Fig. 1 フォトレジスト感度曲線補正

デバイス設計

本デバイスはグレースケール露光とバイナリ露光を組み合わせたフォトリソグラフィ技術と化学的物理的エッチング RIE (Reactive Ion Etching) を用いて、Si 基板上に流路鋳型を作製し、PDMS に転写することで流路デバイスを作製する。流路鋳型はフォトリソグラフィ後のレジスト形状が、高低差 6 μm の斜面になるように設計されている。(Fig. 2)。RIEにおける、フォトレジストと Si のエッチング選択比が 1 : 4~5 であるため、作製したデバイスは、高さが 24 μm の斜面を持つことになる。また、溶液を注入する Inlet と溶液が流れ出す Outlet がある。Inlet, Outlet に 1.0 mm の貫通孔を生検トレパンにてあける。流路デバイスとスライドガラスに酸素プラズマを用いて、ボンディングを行うことで流路デバイスは作製される。デバイス内の斜面によって流路高さが変わることによって、流れる粒子を大きさ別にトラップすることができる。

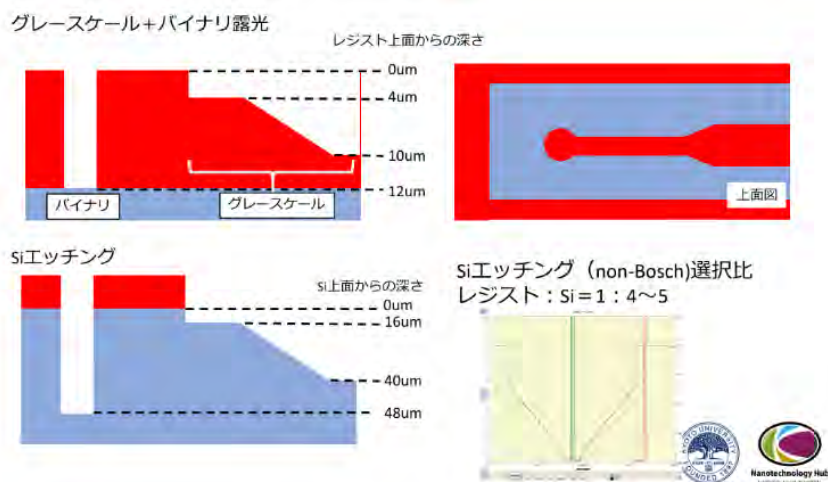


Fig. 2 デバイス設計値

デバイス作製

今回使用するレーザー露光装置はDWL2000（ハイデルベルグ・インストルメンツ製）である(Fig. 3). 設計したレジスト高さを網羅するため、露光装置のレーザー出力を調整する必要がある。露光装置の設定を、ビーム強度を2000、10回重ね露光とし、出力を10%ずつ変化させ最適なレーザー出力を検討した。露光に用いるフォトレジストはma-P 1275Gを用い、現像にはSD-1を用いて段差を作製した。作製した段差を段差計Dektak150にて計測し、評価した。その結果、出力を90%にて作製することが最適であると判明した。結果を以下のFig. 4に示す。今回決定したレーザー出力を用いて、デバイスの斜面を作製し、周囲の堀はバイナリ露光を用いて作製した。



Fig. 3 レーザー露光装置DWL2000外観

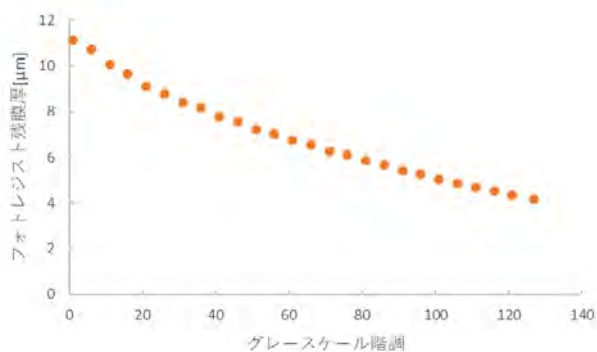


Fig. 4 感度曲線データ

露光・現像後、深堀ドライエッチング装置（SAMCO）を用いてSiエッチングを行い、鋳型を作製した。この鋳型にPDMSを流し込むことで流路デバイスを作製した。

デバイス評価

レーザー露光装置によって作製したフォトレジストの形状を段差計にて計測した。結果をFig. 5に示す。今回の設計値では6 μmであったが、作製できたも

のは $6.87\ \mu\text{m}$ と大きな段差ができ、デバイスの斜面形状は作製できていることが分かる。その後の Si エッチング後の表面形状を測定した結果を Fig. 6 に示す。測定の結果、斜面の高さは $33.4\ \mu\text{m}$ であった。フォトリソと Si のエッチング比は 4.86 と想定エッチング比内であり、正常に Si エッチングができた。

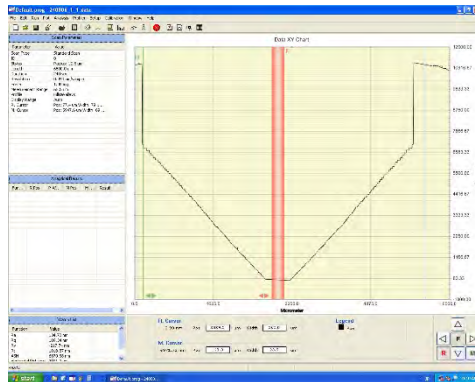


Fig. 5 フォトリソ残存膜厚さ

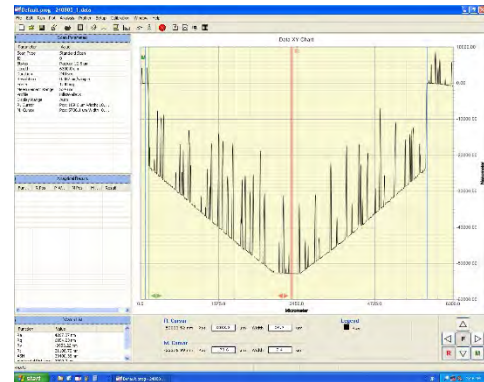


Fig. 6 Si エッチング後測定結果

流路デバイス実験

作製した PDMS デバイスとスライドガラスを酸素プラズマを用いてボンディングして流路デバイスを作製した。作製後、Fig. 7 の様にチューブをつなぎ、シリンジにて $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$ の大きさが異なる粒子を流した。デバイスには傾斜があるため、粒の大きさごとにトラップする様子を観察した。粒子は 120 sec ほどかけて Fig. 8 の右から左の方向へ流し、0 sec と 120 sec の様子を比較した。Fig. 9 から分かるように右側には大きな粒子がトラップされ、左側には小さな粒子がトラップされている様子が見られた。この結果から、傾斜を持たせ、高さを変えることで、大きさの違う粒子それぞれを分別することができるデバイスを作製することができた。



Fig. 7 流路デバイス実験の様子



Fig. 8 0 sec での流路の様子

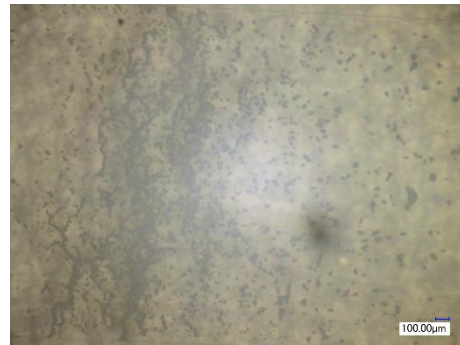


Fig. 9 120 sec での流路の様子

結論

本学生研修ではグレースケール露光を用いて 3 次元構造を持つデバイスの作製を通じて、フォトリソグラフィ技術や PDMS モールド作製の習得を行った。バイナリ露光では 2 次元構造しか作製することができないが、グレースケール露光を行うことで 3 次元構造を作製することが可能となり、自身の研究で行えるアプローチを新たに得ることができた。今回の研修で得た知識・経験を現在行っている研究に活用していきたい。

謝辞

このような貴重な学びの機会をくださった文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業ご関係者様、3 日間にわたり基礎的知識から充実した研修を実施して下さいました京都大学ナノテクノロジーハブ拠点江崎 裕子 様、高橋 英樹 様、諫早 伸明 様、岸村 眞治 様、他スタッフの皆様に厚く御礼申し上げます。

令和6年度マテリアル先端リサーチインフラ学生研修プログラム参加報告書

所属・学年	九州大学大学院 理学府 物理学専攻 修士課程1年
研修テーマ	マスクレス露光を用いた3次元構造体の作製
研修先	京都大学
受入担当者	江崎 裕子、高橋 英樹、諫早 伸明、岸村 眞治
研修期間	令和6年8月5日～8月7日
研修内容	<p>マスクレス露光を用いた3次元構造体作製し、PDMSに型を転写することで流路デバイスの作製を目指した。まず1日目は、研修概要を学び、グレースケール露光のための条件出し、露光を行った。2日目は、露光したサンプルを現像してレジストモールドを作製し、Siエッジングすることによりレジスト形状をSi基板に増幅転写させ、Siモールドを完成させた。その後、離型剤処理を行いシリコン基板に疎水性をもたせ、その上からPDMSを流し込み、脱泡処理、硬化ベークを行うことで構造体の型を取った。最終日に、型を転写したPDMSを切り出し、親水化処理をしてスライドガラスに付け、マイクロ流路デバイスを完成させた。そして、流路に液体を流すことで評価を行った。</p>
研修の成果等	<p>成果として、作製したマイクロ流路デバイス(細胞・粒子ソーティングチップ)に極小粒子を含む液体を流し込み分取機能を観察した。私たちが製作した構造体は真ん中を谷の中心として左右に広がっていく縦方向に傾斜をもつ立体的な構造であった。構造体を転写したPDMSとスライドガラスが作る流路は、左右から液体を入れると相対的に大きな粒子は手前に溜まり、小さな粒子は中心まで流れていく様子が観察できた。この現象からこのデバイスは分取機能があると言え、マイクロメートルレベルの粒子においても大きさを判別できると結論づけた。ただし、課題も見られた。構造体を転写したPDMSとスライドガラスを付着させる際に隙間ができてしまい、流路に流した液体が漏れ出してしまう点だ。私たちは親水化処理を行うことで吸着性を高める努力をしたが、使用した4つのマイクロデバイスの中で3つが失敗に終わってしまった。成功した1つも若干液体が漏れ出していたことが見受けられた。この原因は転写したPDMSの接着断面が完璧に平らではなかったこと、接着表面にゴミが付いていたことなどが挙げられる。今回の研修を通して、グレースケール露光による3次元構造体の作製、ドライエッジングによるレジスト形状の転写加工、PDMSを利用したソフトリソグラフィなど最先端の機械を用いた様々な加工技術を学ぶことができた。今後自身に研究において、特に3次元構造体をリソグラフィ技術を用いて製作する部分を取り入れていきたいと考えている。</p>