

複雑構造材料の特性解析研究グループ



ナノサイエンス講座 量子物性学分野

教授 立花 明知, 助教 瀬波 大土

〔京都大学准教授 谷村 省吾, 立命館大学 NEDO 研究員 中村 康一,〕
大阪大学講師 土井 謙太郎

1. はじめに

我われはこれまで、物質の電子構造と反応性に注目し、局所的な電子状態や外部電場応答について理論的研究を行ってきた。特に、ナノスケールの制御が必要とされる分子設計や半導体デバイスでは、従来の理論的枠組みでは理解できない現象が見られていることから、局所的な視点での物理・化学現象の理解が重要である。また、近年注目を集めている水素エネルギーの活用など、原子・分子レベルでのコストパフォーマンスの向上が求められ、ナノレベルでの議論が現実に行われつつある。本研究は、電子の電場応答に対する局所的な物性量の定義とモデルに対する計算を行うことで、巨視的には複雑に見える現象を解明することを目指している。ここでは、そのような量子物性を可視化して理解するためのプログラムコード開発を行ってきた概要を以下に紹介する。

2. 量子エネルギー密度

非相対論極限において系のエネルギーは空間に分布するエネルギー密度を用いて以下のように書ける。

$$\begin{aligned} E_{\text{non-relativistic Rigged QED}} &= \int d^3\vec{r} \langle \hat{H}_{\text{non-relativistic Rigged QED}}(x) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \left\langle \sum_{\alpha} \hat{\tau}_{\alpha}^{Skk}(x) \right\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\hat{\tau}_{\alpha}^{Skk}(x)$ はストレステンソル密度[1-3]を表し、その対角和の1/2倍がエネルギー密度に等しい。電子のストレステンソル密度は、状態 i にある電子の占有数を v_i 、波動関数を $\psi_i(x)$ とすると以下のように定義される：

$$\begin{aligned} \tau_{\alpha}^{Skl}(x) &= \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i v_i \left\{ \psi_i^*(x) \frac{\partial^2 \psi_i(x)}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(x)}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(x)}{\partial x^l} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 \psi_i^*(x)}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(x) - \frac{\partial \psi_i^*(x)}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(x)}{\partial x^k} \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 m は電子の質量、 $\hbar$ は Planck 定数である。ストレステンソルの発散は力の次元であり、張力密度 $\bar{\tau}_{\alpha}^S(x)$ として定義され、平衡状態における各点の内力 $\bar{F}^S(x)$ は外場に起因するローレンツ力密度 $\bar{L}^S(x)$ とつりあいの関係にある：

$$\bar{F}^S(x) = \sum_{\alpha} \bar{\tau}_{\alpha}^S(x) + \bar{L}^S(x). \quad (3)$$

本研究では、上記の密度量を可視化することにより、空間に分布する電子の振る舞いについての議論を可能にした。図 1(a) に Hf(OH)_4 に見られるストレステンソル密度を示す。また、式(1)を用いることにより、独立に存在する物質の相互作用による安定化を各点におけるエネルギー密度の観点から議論することができる。

3. 局所物性量の可視化

系に存在する電子は、原子および電子から形成されるポテンシャル場の中で安定に分布していると考えら

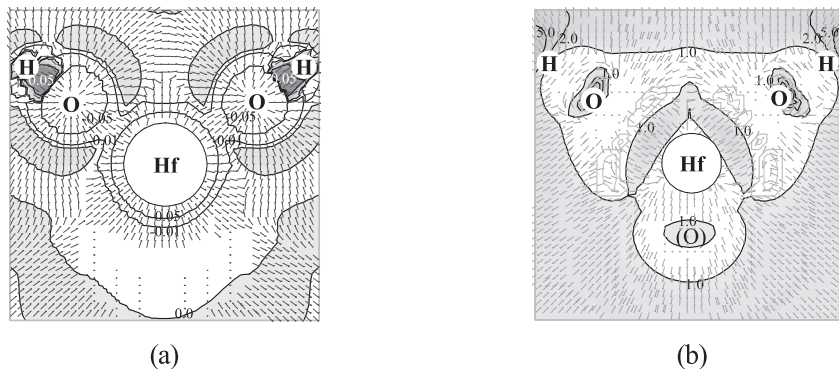


図1 Hf(OH)₄に見られる(a)ストレステンソル密度と(b)局所誘電率

れる．また一方で，電子は原子間の化学結合に寄与していると考えることができ，原子軌道が方向性を持つために物質はある対称性を持った構造をなす．我われは，そのような電子の外部電磁場に対する応答に興味があり，さらに系の電子構造と電子の外場応答との関係を明らかにすることを目的として研究を行ってきた[4,5]．立花による Rigged QED 理論[1-3]を用いることで物理量を局所的に定義することができることから，例えば、各点において誘電率計算し，電子構造との対応関係を調べた．局所誘電率は演算子として以下のように表される：

$$\hat{\vec{D}}(\vec{r}) = \hat{\vec{\epsilon}}(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) \quad (1)$$

$$\hat{\vec{E}}(\vec{r}) = \hat{\vec{D}}(\vec{r}) - 4\pi\hat{\vec{P}}(\vec{r}) \quad (2)$$

ここで， $\hat{\vec{D}}(\vec{r})$ ， $\hat{\vec{E}}(\vec{r})$ および $\hat{\vec{P}}(\vec{r})$ はそれぞれ系の外部電場，内部電場および分極をあらわす演算子であり， $\vec{D}(\vec{r})$

および $\vec{P}(\vec{r})$ を導出することにより式(2)から $\vec{E}(\vec{r})$ を求め，式(1)により誘電率テンソル $\vec{\epsilon}(\vec{r})$ を得る．巨視的には正值とされる誘電率を局所量として見ると負値を示す点が存在し，かつ回転を示す虚数値を持つ点の存在が示された．図1(b)にHf(OH)₄に見られる局所誘電率を示す[4]．一般的な実測値はこのような局所量の平均値として測定され则认为られる．電子状態計算の結果から，各固有状態についての原子軌道の寄与を見ることにより原子間の結合状態が明らかであるから，誘電率として電場応答を示す電子状態と結合状態とを対応付けることができる．このことから，要求される電気特性に対する物質構造設計などに対する応用が期待される．誘電率テンソルと同様に，屈折率，有効核電荷，スピントルク等についても局所量として定義され[1-3]，実測値としては平均化される量の局所的な描像が明らかとなり，各点における物理・化学現象を議論することができる．本研究ではこのような量子物性量の可視化についてのプログラム開発を行ってきた．

参考文献

- [1] A. Tachibana, Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contribution of Robert Parr, edited by K. D. Sen, Vol. 2, Chap. 45, (2002), 1327–1366, World Scientific.
- [2] A. Tachibana, Fundamental World in Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin, edited by E. Brändas and E. Kryachko, Vol. 2, (2003), 211–239, Kluwer.
- [3] A. Tachibana, [A new visualization scheme of chemical energy density and bonds in molecules], J. Mol. Model. **11**, (2005), 301–311.
- [4] K. Doi *et al.*, [Electronic structure study of local dielectric properties of lanthanoid oxide clusters], Jpn. J. Appl. Phys., accepted.
- [5] 土井, 吉田, 上原, 阪本, 立花, [シリコン酸窒化膜の安定性と電子構造に関する理論研究の現状], 真空, 印刷中.

物性工学講座 光工学分野

教授 蓮尾 昌裕

京都大学名誉教授 藤本 孝
日本原子力研究開発機構研究員 岩前 敦

1. はじめに

物質が発する光を調べることによりその本質に肉薄し、物質に光を作用させることによりそのありようを制御できる。本研究室では近接場光やプラズマなどの複雑相互作用・複雑集団過程そのものやそれに内包される要素過程を主な興味の対象とし、分光学の方法を基礎とした測定手法の開拓を行っている。具体的には、全反射や金属薄膜微小スリット列を用いた近接場光の生成とその応用、固体薄膜の光照射効果の研究、プラズマ中の偏極生成を利用した新しいプラズマ診断法の開発、プラズマ中の偏極緩和メカニズムの解明などを行っている。

2. 主な研究成果

2.1 金属薄膜微小スリット列を用いた近接場光の生成とその物質との相互作用研究

近接場光は誘電体表面や微小開口近傍に光の回折限界を超えて局在する光であり、ナノ領域での光計測手段として注目されている。しかし、その特性や物質との相互作用は必ずしも十分に明らかになっていない。本研究室では、これまで光の全反射に伴う近接場光を用いて、強い光吸収が起こる場合に近接場光自体が変化すること[1]、近接場光中では光学禁制線の遷移確率が增大すること[2]などを実験と理論の両面から解明してきた。これらの結果に基づき、効率よく近接場光を発生させるデバイスへの展開を図るため、半導体(亜酸化銅)基板表面に図1に示すような金属薄膜微小スリット列を付け、発光観測を行うとともに、このような微小スリット列による近接場光生成とその半導体との相互作用を計算機シミュレーションで調べている[3]。

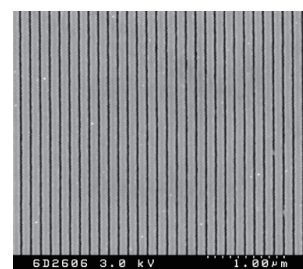


図1 金スリット列の電子顕微鏡写真

2.2 固体薄膜の光学特性と光照射効果の研究

励起子の関わる光学特性研究のモデル物質である塩化第一銅の薄膜について、発光特性や光照射効果を調べ、励起子発光スペクトルが自由励起子発光と励起子共鳴ラマン散乱の二成分から構成されることや、自由励起子発光のスペクトル形状が膜厚に依存することを示した。また、長時間の光照射により、図2に示すような表面形状の変化と新しい発光(図2右グラフ中のA, B)の出現を見出した[4]。新しい発光は結晶の欠陥による新しい励起子束縛状態によるものと考えられ、光照射により薄膜形態や発光特性を制御できる可能性を示唆している。

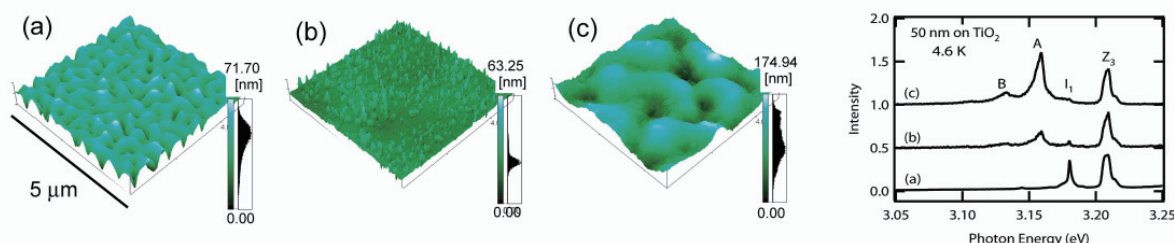


図2 光照射による膜厚 50 nm の塩化第一銅膜表面の形状変化(左)と発光スペクトル変化(右)。

(a)未照射, (b)弱い光照射 (c)強い光照射

2.3 プラズマ中の偏極生成を利用した新しいプラズマ診断法の開発：偏光プラズマ分光

プラズマは、その中で生起する天文学的な数の素過程の結果、全体としては秩序だった単純な現象が発現するなど、複雑系の典型である。例えば、プラズマ中に電子の非等方速度分布があるとすると、

ラズマ中で電子により励起された原子・イオンは偏極(アライメント)し、偏光した光を放出する。本研究室ではこのことに注目して、プラズマ中の原子・イオンからの発光を、その強度・プロファイルに加え、偏光をも観測量とし、プラズマ中の非等方性までも含め診断する「偏光プラズマ分光」を開拓している[5]。理論としては、ポピュレーション・アライメント衝突ふく射モデルを構築し、実験としては、電子サイクロトロン共鳴放電カスププラズマ、LHD プラズマ (核融合科学研)、超短パルスレーザー生成プラズマ (原研関西研) を対象とし、偏光分離発光計測を行っている。

2.4 プラズマ中の偏極緩和メカニズムの解明

プラズマ中の原子・イオンの偏極を定量的に評価するには、プラズマ中の偏極緩和を定量的に理解する必要がある。本研究室では、プラズマ中の偏極緩和メカニズムの中でもより重要となる原子衝突とふく射の再吸収について、レーザー誘起蛍光偏光分光システムを開発しながら詳細な研究を進めている。

図3はネオン励起原子のヘリウム原子衝突による偏極緩和速度係数の温度依存性を示したものである。●等が実験値、曲線が海外共同研究者によって計算された理論値である。77 K 以上では実験と理論が定量的にも良い一致をしている一方、77 K 以下では理論と実験が定性的にも異なることが明らかになった[6]。一方、ふく射の再吸収による偏極緩和に対しては、原理的にあらゆる全角運動量量子数間の遷移に対応可能な量子力学に基づく計算アルゴリズムを構築するとともに、あらゆる光学的厚さやその分布に原理的に対応可能なモンテカルロ・シミュレーションプログラムを開発した。またその妥当性を、実験により確認した[7]。さらに核融合プラズマ等で重要となる磁場効果を明らかにするため、磁場中での実験を可能とするシステムや磁場効果を取り入れた計算手法の構築を進めている。

参考文献

- [1] R.Kondo, S.Tojo, T.Fujimoto and M.Hasuo, Shift and broadening in attenuated total reflection spectra of the hyperfine structure resolved D_2 line of dense rubidium vapor, *Phys. Rev. A*, **73** (2006) 062504.
- [2] S.Tojo, M.Hasuo and T.Fujimoto, Absorption Enhancement of an Electric Quadrupole Transition of Cesium Atoms in an Evanescent Field, *Phys.Rev.Lett.*, **92**, (2004) 53001.
- [3] M.Okuda, K.Deguchi, A.Iwamae, H.Nakamura, K.Sawada and M.Hasuo, Simulation of optical near field of a sub-wavelength gold slit array and its electric quadrupole interaction with 1s excitons in Cu_2O , *phys. stat. sol. (c)*, **3** (2006) 3547.
- [4] M.Hasuo, A.Shimamoto and T.Fujiwara, Morphology changes of $CuCl$ thin films induced by photo-irradiation, *physica status solidi (c)*, **3**, (2006) 3520.
- [5] T.Fujimoto and A.Iwamae (eds.), *Plasma Polarization Spectroscopy* (Springer Series in Atomic, Optical and Plasma Physics, 44, Springer, 2007).
- [6] M.Nimura, M.Hasuo and T.Fujimoto, Measurement of depolarization of neon excited atoms due to helium atom collisions at low temperature, *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.*, **37**, (2004) 4647.
- [7] M.Nimura, T.Imagawa, M.Hasuo and T.Fujimoto, Relaxation of atomic state multipoles by radiation re-absorption: Neon $2p_2$ atoms in a discharge plasma, *J. Quant. Spectrosc. Rad.*, **96**, (2005) 547.

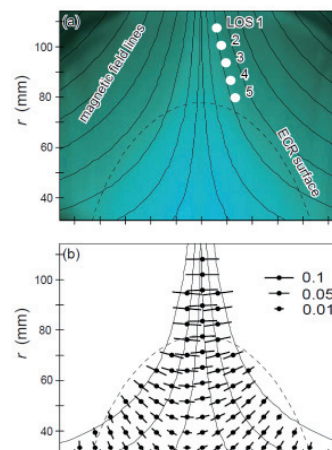


図3 カスププラズマ He 原子発光線強度・偏光度マップ

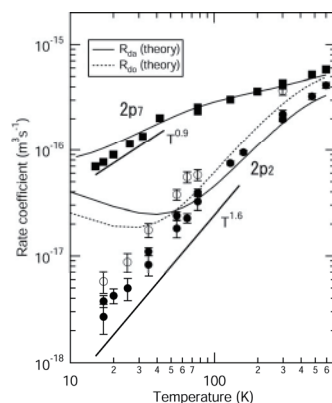


図3 偏極緩和速度係数の温度依存性

物性工学講座 材料物性学分野

教授 北村 隆行, 講師 澄川 貴志

東京大学准教授 梅野 宜崇, 大阪大学准教授 平方 寛之, 西安交通大学教授 尚 福林,
KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENG. & TECH. 研究員 鄭 盛民,
大阪大学助教 土井 佑介, マサチューセッツ工科大学研究員 久島 祥嘉

1. はじめに

マイクロおよびナノといった超微小サイズの構造を持つ製品が多く分野で注目されており, 材料が持つ特性をこれまでにない小さな視点から評価することが求められている. 本研究室では, 実験及び計算機シミュレーションにより, サブミクロンからナノスケールの微小材料・構造体の力学特性について研究を行っている. 具体的には, 原子間力顕微鏡を用いたサブミクロン微小要素のはく離実験, ナノ材料の界面破壊についてのその場観察実験, 不均質材料の変形の分子動力学シミュレーション, 量子力学電子/原子解析によるナノ薄膜・ナノ多層界面・ナノワイヤの変形解析等を行っている.

1.1 カーボンナノチューブにおける非線形局在モード 非線形局在モード (Intrinsic Localized Mode ; ILM) は, 系の離散性と非線形性が密接に作用することにより励起される局在的な振動現象である. ILMについては, これまで数理解析の分野で 1, 2 次元の理想格子モデルを用いて研究がなされてきた. 一方, 結晶材料は, 原子が周期的に配列した離散構造を有しており, 原子間の相互作用は非線形性を有する. つまり, 結晶材料は ILM を励起する条件 (離散性と非線形性) を具備していることから, 実材料においても ILM が励起される可能性がある. 本研究では, 実材料における ILM の励起の可能性を明らかにすることを目的として, 分子動力学法を用いてジグザグ型およびアームチェア型カーボンナノチューブ (Carbon nanotube ; CNT) の振動解析を行った.

解析対象は, (12,0), (10,0), (8,0) ジグザグ型 CNT および (7,7), (6,6), (5,5) アームチェア型 CNT である. CNT の軸方向には周期境界条件を適用する. 原子間相互作用は, 経験的 3 体間ポテンシャルである Brenner ポテンシャルを用いて評価する. 図 1 に示すように, 正負交互の初期変位 $0.1 \text{ \AA}$ を, ジグザグ型 CNT では軸方向に, アームチェア型 CNT では円周方向に与える. 同時に, ボックスミュラー法により生成した正規乱数を利用して, 系の初期温度が 10 K となるように各原子に初期運動量をランダムに与える. 数値積分にはベルレ法を用い, 時間ステップは 0.01 fs とする.

図 2 は, (12,0) ジグザグおよび (7,7) アームチェア型 CNT において最もエネルギーが高い原子のエネルギー $E_{\max} = \max(E_i)$ の時間変化を示す. 比較のため, グラフェンシートにおける $E_{\max}$ を合わせて示す. 両 CNT において, $E_{\max}$ の急激な上昇後, $0.5 \sim 1.2 \text{ ps}$ にかけて高エネルギー状態を維持している. ただし, その上昇はグラフェンシートに比べて小さい.

図 3 は, (12,0) CNT の全エネルギー分布の時間変化を示す. 矢印で示す原子は高エネルギー状態を維持しており, エネルギーの局在化が見られる. 局在領域は原子 2 個分であり, これは ILM の特徴に一致する. いずれのエネルギー局在領域も移動することなくその場に静止しており, 静止型 ILM の励起を示

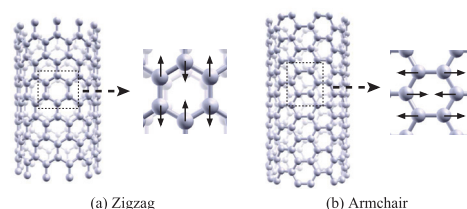


図 1: Schematic illustration explaining initial displacements.

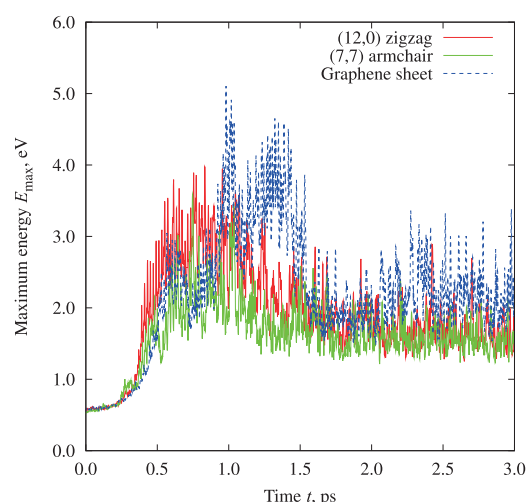


図 2: Change in the maximum energy of the (12,0) CNT, (7,7) CNT and graphene sheet.

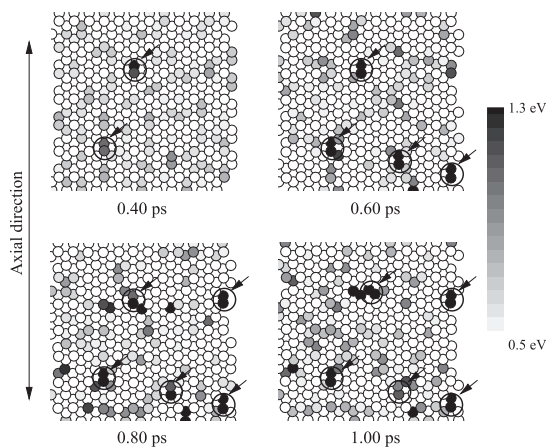


図 3: Change in the distribution of total energy in the (12,0) CNT.

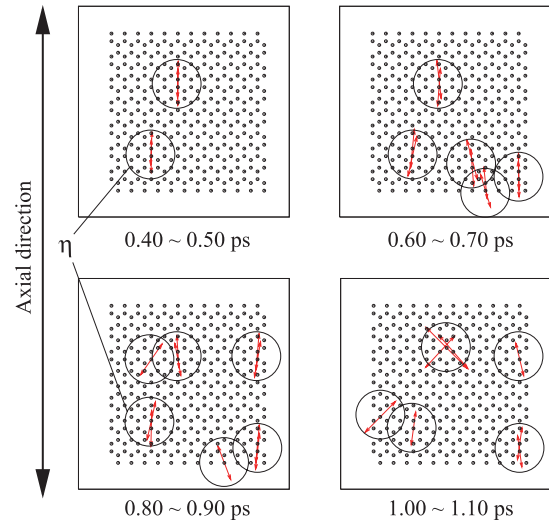


図 4: Vibration mode of atoms in the (12,0) zigzag CNT. V_i with large norms (larger than 75 % of its maximum) are indicated by arrows in the figure.

唆している。

図 4 は、(12,0)CNT の 0.1 ps 毎の振動モードを示す。なお、振幅の大きなもののみ示している。いくつかの領域において隣り合う 2 つの原子が軸方向に互いに向かい合う振動モードを形成しており、これらの領域は図 3 のエネルギー局在領域に一致している。観察された逆位相 (光学モード) の振動も ILM の特徴の 1 つである。

図 5 は、図 4 で示した円 η 内の原子の高エネルギー状態間における周波数スペクトルを示す。図中の破線はフォノン分散曲線の上端振動数 $\omega_{\max}$ である。主ピークは $\omega_{\max}$ を越えており、ILM の特徴に一致する。(10,0) および (8,0) CNT についても同様の結果が得られた。以上の結果より、ジグザク型 CNT において ILM が励起されたことがわかる。

一方、アームチェア型 CNT においてはエネルギーの局在は見られず、周波数の主ピークも $\omega_{\max}$ 以下であり、ILM の励起は見られなかった。

これらの結果は以下のように説明される。図 6(a) に示すように、ジグザク型 CNT における振動は軸方向であり、隣り合う 2 原子は同一面内で光学振動モードを形成する。これは 2 原子間の非線形性が最も強くなる振動であることから、ジグザク型 CNT において ILM が励起されたと考えられる。一方、図 6(b) に示すように、アームチェア型 CNT における振動は円周方向であり、隣り合う 2 原子の振動は同一平面上ではない。そのため、2 原子間の非線形性は弱まることから、アームチェア型 CNT では ILM は励起されなかった。

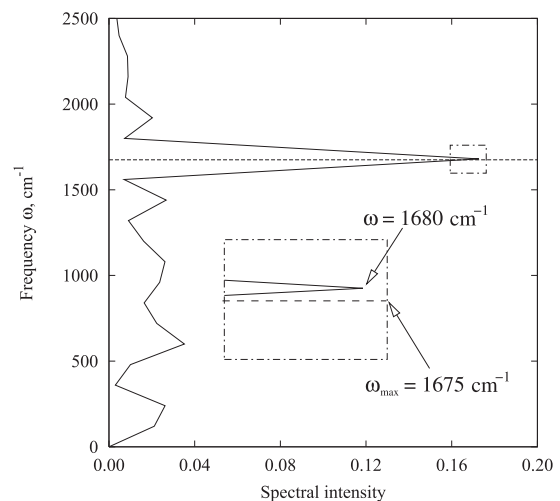


図 5: Power spectrum distribution in the (12,0) zigzag CNTs.

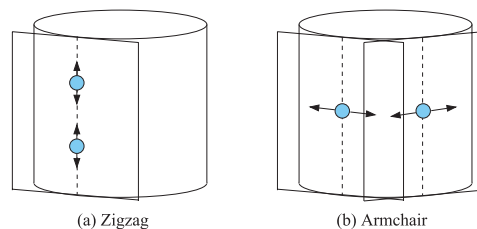


図 6: Schematic illustration explaining the vibration mode in the zigzag and armchair CNTs.

1.2 PbTiO₃ 表面における強誘電性とひずみの影響 ペロブスカイト型酸化物は優れた強誘電性 (Ferroelectricity; FE) を示すことから、不揮発性強誘電メモリ、センサー、MEMS のアクチュエータなど、各種デバイスの構成要素として広く使用されている。一方、膜厚が薄くなるとともに、表面における強誘電性が膜全体の特性に及ぼす影響が大きくなり、膜厚数 nm ではそれが膜の特性を支配すると考えられる。また、通常、薄膜は基板に密着しているため、面内方向の変形が基板材料に拘束され、ひずみが負荷される。したがって、面内変形下の表面の強誘電性を正確に知ることが重要である。本研究では、(001) 表面を有するチタン酸鉛 PbTiO₃ 薄膜について、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行い、強誘電性に及ぼす面内等方ひずみの影響を評価する。

本研究で対象とする PbTiO₃ の (001) 表面は、TiO₂ 終端と PbO 終端がある。図 7(a) は、(1×1)TiO₂ 終端および PbO 終端の解析モデルを示す。薄膜は、TiO₂ 層と PbO 層を [001] 方向に交互に積層させた構造であり、両終端モデルとも原子層 9 層から成る。さらに、PbO 終端では、Antiferrodistortive (AFD) 相が現れ、表面再構成が生じるため、 $c(2 \times 2)$ の対称性を持つ表面モデルを考える (図 7(b))。平面波基底の第一原理計算では、3 次元的に周期境界条件が適用されるため、薄膜が z 方向に周期的に並んだ構造となる。この薄膜間の相互作用が現われないように、1.2nm の真空部を設ける。 x , y 方向の初期セルサイズは、立方晶 PbTiO₃ バルクのセルサイズとエネルギーの関係から求めた平衡格子定数 $a = 0.3891\text{nm}$ を用いる。分極方向は、面内 (xy 平面上) 方向とする。

第一原理計算の解析条件を示す。波動関数は、平面波基底を用いて表現する。原子核と内殻電子の影響を Projector Augmented Wave (PAW) 擬ポテンシャルで表し、Pb では $5d$, $6s$, $6p$, Ti では $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, O では $2s$, $2p$ 軌道の電子のみを解析する。交換相関項は、Perdew-Zunger による局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) を用いて評価する。

平面波のカットオフエネルギーは 500eV とし、 k 点は Monkhorst-Pack の方法に基づいて、(1×1) 表面モデルでは $4 \times 4 \times 2$, $c(2 \times 2)$ では $3 \times 3 \times 2$ を選定する。原子構造の緩和には共役勾配法を用い、原子に働く力の最大値が $5.0 \times 10^{-3}\text{eV/\AA}$ 以下となった時点で緩和計算を終了する。面内等方変形は、 x , y 方向に対して微小等方ひずみ $\Delta\epsilon$ ($\epsilon = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$) を加え、原子構造の緩和を行い、安定な原子配置を求める。その後、再び微小ひずみを与えて緩和するという操作を繰り返す。なお、解析には汎用ソフト VASP を使用する。

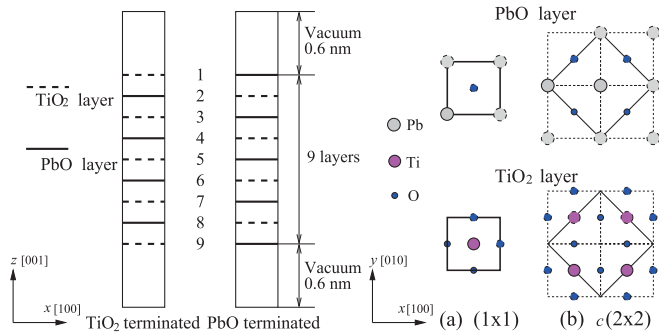


図 7: Simulation models of PbTiO₃ (001) surface.

表 1: Polarization distortion, δ , in percentage of the lattice parameter ($a = 3.891 \text{ \AA}$)

Layer	TiO ₂ -term. (1×1)		PbO-term.			
	TiO ₂	PbO	TiO ₂	PbO	$c(2 \times 2)$	
	TiO ₂	PbO	TiO ₂	PbO	TiO ₂	PbO
1	2.58	-	-	13.48	-	12.10
2	-	3.64	4.75	-	5.26	-
3	3.82	-	-	8.77	-	8.70
4	-	6.62	4.09	-	4.34	-
5	4.04	-	-	8.05	-	7.93
Bulk	4.14	7.47	4.14	7.47	4.14	7.47

本研究では、各層ごとの強誘電性を分極歪み ($\delta = \bar{\delta}(\text{Pb}) - \bar{\delta}(\text{O})$, $\delta = \bar{\delta}(\text{Ti}) - \bar{\delta}(\text{O})$) を用いて評価する。式中の $\bar{\delta}$ は、各原子の変位の層内平均である。一方、AFD 相では、 TiO_4 の四角形が回転するように O 原子が変位する。そこで、AFD の程度を評価する指標として、その回転角度 θ を用いる。

面内分極方向は、[100] 分極と [110] 分極がある。両者のエネルギー比較により、終端によらず [110] 分極が安定である。Table 1 は、 TiO_2 終端と PbO 終端の [110] 分極の分極歪み δ を示す。本解析で用いたモデルでは、第 5 層を中心として z 方向に鏡対象構造であるため、1~5 層の結果のみを示す。 TiO_2 終端では、表面層に近付くとともに δ は減少する。これは、 TiO_2 終端表面では強誘電性が弱まることを示す。逆に、PbO 終端表面では強誘電性が強まる。両終端モデルとも、 δ は第 5 層でバルクと同程度の値である。これは、本解析で用いたモデルが表面の影響を評価するのに十分な厚みを持つことを示す。また、 $c(2 \times 2)$ PbO 終端表面では、表面再構成が生じ、FE 相と AFD 相が共存する (以下、FE+AFD 相と称する)。この $c(2 \times 2)$ 表面では、FE 相のみの (1 $\times$ 1) 表面と比較して、わずかに強誘電性が弱まる。

図 8 は、FE 相 (1 $\times$ 1) TiO_2 終端と PbO 終端の分極歪み δ と等方ひずみ ε の関係を示す。両終端ともに、強誘電性は、引張りひずみ負荷により強まり、圧縮によって弱まる。 TiO_2 終端では、圧縮ひずみが $\varepsilon = -0.06$ に達すると強誘電性が消失するが、PbO 終端では消失は見られない。これは、 TiO_2 終端では強誘電性が弱まることに起因する。

図 9 は、FE+AFD 相である $c(2 \times 2)$ PbO 終端モデルの分極歪み δ 、 TiO_4 回転角度 θ と等方ひずみ ε の関係を示す。比較のため、AFD 相のみの場合の θ と等方ひずみ ε の関係を同時に示す (破線)。 θ は、引張りひずみ負荷により減少、圧縮によって増加する。これは、AFD が強誘電性とは逆の変化傾向を持つことを示す。AFD が強まる圧縮変形では、FE+AFD 相の δ は FE 相のみの場合に比べて小さい。逆に、強誘電性が強まる引張り変形下では、FE+AFD 相の θ は AFD 相のみの場合に比べて小さい。これらは、FE 相と AFD 相が共に現れる $c(2 \times 2)$ PbO 終端表面では、強誘電性と AFD が互いに影響し合い、競合関係にあることを示す。

以下、結果を総括する。第一原理解析を用いて $\text{PbTiO}_3(001)$ 表面の強誘電性に与える面内等方ひずみの影響を評価した。強誘電性は、 TiO_2 終端表面近傍では弱まり、PbO 終端では強まる。強誘電性は、引張り負荷によって強まるが、圧縮では弱まる。PbO 終端表面では、FE 相と AFD 相が同時に現れるが、それらは互いに競合する。

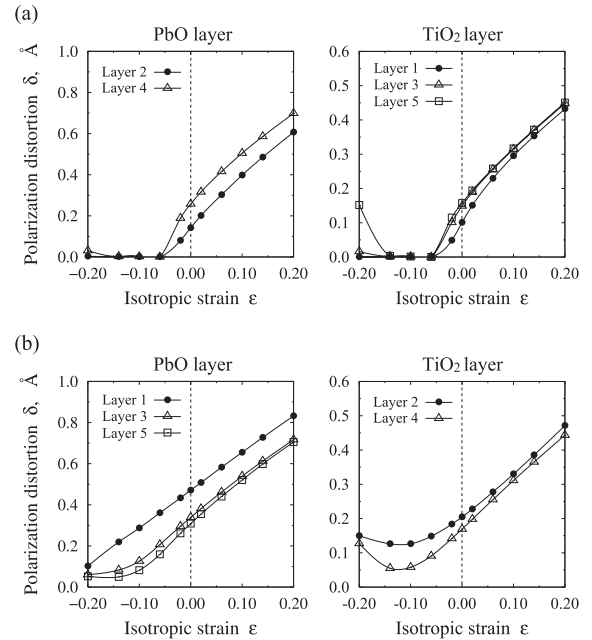


図 8: Polarization distortion, δ , as a function of isotropic strain, ε , in (1 $\times$ 1) models. (a) TiO_2 - and (b) PbO-terminated surface.

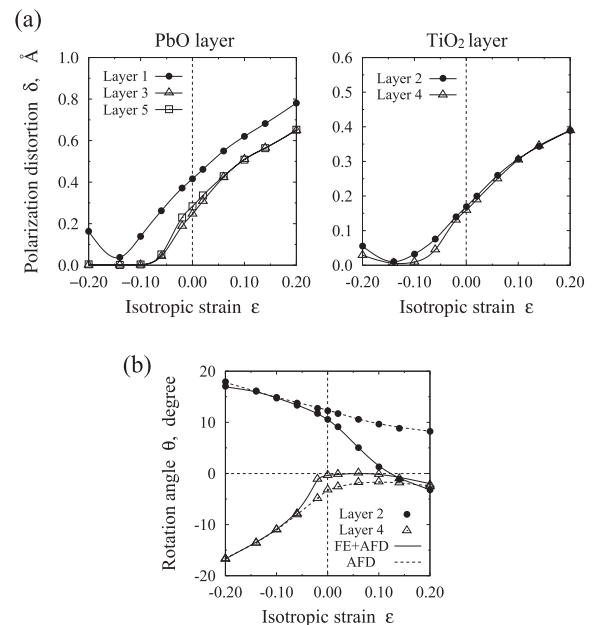


図 9: Change in (a) Polarization distortion, δ , and (b) Antiferrodistortive rotation angle, θ , as a function of isotropic strain, ε , of $c(2 \times 2)$ PbO-terminated surface.

ナノサイエンス講座 ナノ物性工学分野

教授 木村 健二, 准教授 鈴木 基史, 助教 中嶋 薫

1. はじめに

本研究室では、イオンビームと固体表面との相互作用に関する基礎研究、それを応用したメゾスコピックな領域での固体の構造解析、よく制御された微小な構造や形態をもつ薄膜の創製やその性質に関する研究等をおこなっている。ここでは、それらの研究の中からいくつかの研究を紹介する。

2. $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の酸化に伴う Si および酸素の挙動 [1, 2]

MOS-FET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) に使用されているゲート酸化膜の厚さは、素子の微細化に伴い 2nm を切るようになってきており、従来の SiO_2 膜や SiNO 膜を使用しているのは、数年のうちに、急速に進展している微細化に対応できないことが明白になっている。このために、 SiO_2 をより誘電率の高い物質に置き換えることが検討され、最もふさわしい物質の探索が精力的に行われている。現在次世代の MOS-FET で使用が確実視されている材料は、Hf をベースにした酸化膜やハフニウムシリケート、ハフニウムアルミネートなどである。これらをゲート絶縁膜として使用する際には、シリコンとの界面特性の向上のため Hf をベースとしたゲート絶縁膜とシリコンの間に極薄の SiO_2 層を挿入することが必要とされている。ところが、素子作成プロセス中に行われる熱処理時に、この SiO_2 界面層が成長して実効的な誘電率を低下させることが問題となっている。この解決のためには、熱処理時の SiO_2 界面層が成長過程の理解が不可欠である。我々は、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ を酸素雰囲気中で熱処理した際の界面層成長過程を、高分解能ラザフォード後方散乱法を用いて調べた。また、酸素の同位体である $^{18}\text{O}_2$ を用いて、熱処理時の酸素の挙動も調べた。高分解能ラザフォード後方散乱法は、イオンビームと固体表面の相互作用に関する基礎研究の成果をもとに、本研究室で開発した表面分析法であり、ゲート絶縁膜をはじめ、極薄薄膜の分析に非常に有効な分析法として広く利用され始めている。

研究の結果、600 °C 以上の熱処理に伴って界面の SiO_2 層が成長して表面に薄い SiO_2 層が形成されること、このときの SiO_2 成長速度は、 HfO_2 層のない裸の Si の場合よりも早いことがわかった。熱処理の初期には界面 SiO_2 層の増加分の 30% 程度の量の SiO_2 が表面に形成された。また、熱処理時間の増加とともに、界面、表面ともに SiO_2 層が増加したが、界面の SiO_2 層の厚さが 1.5 nm 程度を超えると表面の SiO_2 層は増加しないことがわかった。Si の酸化の際に Si と SiO_2 の界面に生じる歪を緩和するために、Si が SiO_2 層に放出されることが理論的に予測されているが、観測された表面の SiO_2 は放出された Si が SiO_2 と HfO_2 中を通して表面に達したものである [1]。さらに、温度を様々に変化させて SiO_2 層の成長速度を測定した結果、 SiO_2 層成長の活性化エネルギーとして 0.6 eV という値が得られた。一方、 $^{18}\text{O}_2$ をつかった実験から、 $^{18}\text{O}_2$ 中の熱処理により ^{18}O が HfO_2 層中に取り込まれ、ほぼ一定の濃度で分布していること、界面の SiO_2 層には ^{18}O が一部侵入しているが、 SiO_2/Si 界面にまでは達していないことがわかった。この ^{18}O の振る舞いと 0.6 eV という低い活性化エネルギーが得られたことから、理論的に予想されていたシナリオ、即ち酸素分子が HfO_2 層内で原子状酸素に解離して、生じた格子間酸素原子（イオン）が HfO_2 層内を交換過程で拡散してゆくという描像が裏付けられた [2]。

3. 斜め蒸着による薄膜のナノ構造制御と応用

真空蒸着によって薄膜を形成する際、基板を蒸発源に対して斜めに配置してその姿勢を変化させる動的斜め蒸着法 (DOD) によって、内部に螺旋やジグザグなど様々な形のナノコラム構造をもつ膜を形成することができる。本研究室では、この技術を応用し、1) バルクにない有用な特性の創出、2) 斜め蒸着に基づく新しいナノ構造の創製を目指した研究を行っている。

3.1 貴金属扁長ナノ粒子アレイの形成と SERS イメージングへの応用 [3] 動的斜め蒸着法によって扁長形の貴金属のナノ粒子を、長軸の方向をそろえて高密度に配置したナノ粒子アレイを、エッチング、リソグラフィ、その他の前後処理を用いずに直接配向配列させることに成功した。Au や Ag ナノ粒子に閉じ込められた自由電子プラズマが外部から照射した光の電場に共鳴すると、ナノ粒子の近傍では入射光の強度が強烈に増強されることが期待できる。特に我々の手法によって作製した扁長ナノ粒子の共鳴波長はいわゆる「バイオウィンドウ」と呼ばれる生体材料が吸収や蛍光を示さない近赤外領域にチューニングすることが可能であり、表面増強ラマン分光 (SERS) の基板としての応用が期待できる。

蒸発源に対して 82° の角度に保持したガラス基板上に連続 2 方向斜め蒸着によって SiO_2 を蒸着し、異方性表面形態を有する雛型層を作製した。その上に 70° の方向から少量の Au または Ag ($\sim 10 \text{ nm}$) を蒸着して扁長な貴金属ナノ粒子アレイを形成した。図 1 に作製した Au ナノ粒子アレイの表面の SEM 像を示す。明るく見える斑点が Au ナノ粒子であり、長軸を一方向に揃えて並んでいることがわかる。このようにして作製したナノ粒子アレイは市販の SERS 基板の 10 倍以上の高感度で SERS 測定が可能であることを確認した [3]。また、他の方法で作製したナノ粒子アレイに比べて粒子が孤立しているにもかかわらず、密度が高いという特長を有しており、これを生かした高い空間分解能での SERS イメージングが可能であることを実証した。

3.2 高温斜め蒸着による金属ウィスカ成長の発見 [4] 金属を真空蒸着する際に、基板を金属の融点の $1/2$ 以上に加熱し、基板垂直方向から 80° 以上のすれすれの方向から蒸着すると、太さ数 $10\text{--}100 \text{ nm}$ 、長さ $10 \mu\text{m}$ 程度の単結晶ウィスカが成長することを発見した。詳細は、「研究成果報告」の章で紹介する。

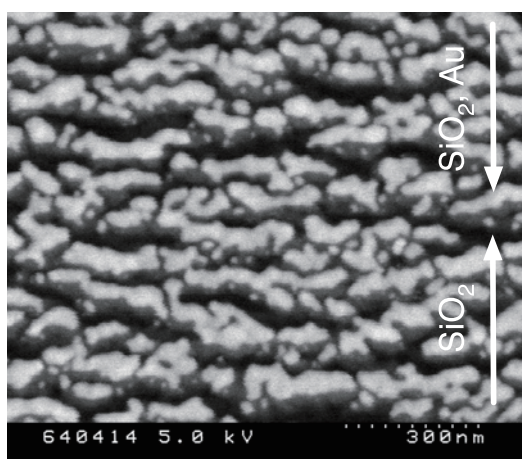


図 1: Au ナノ粒子アレイの表面の SEM 像。

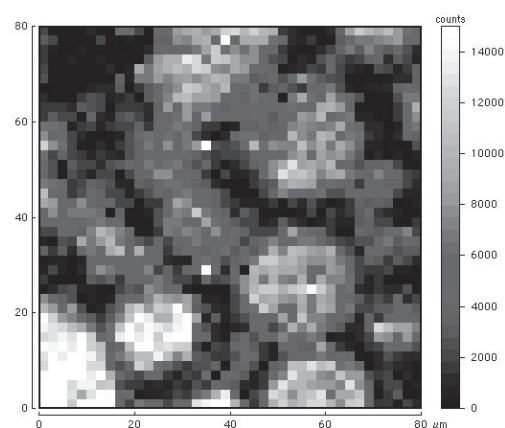


図 2: Ag ナノ粒子アレイ上に点着したローダミン 6G の微小液滴の SERS 像。

参考文献

- [1] Zhao Ming, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura *et al.*, “Si emission from the SiO_2/Si interface during the growth of SiO_2 in the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structure,” Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 153516.
- [2] Zhao Ming, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura *et al.*, “An isotopic labeling study of the oxygen diffusion in $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$,” Appl. Phys. Lett., **90** (2006) 133510.
- [3] M. Suzuki, W. Maekita, Y. Wada, K. Nakajima, K. Kimura *et al.*, “In-line aligned and bottom-up Ag nanorods for surface-enhanced Raman spectroscopy,” Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 203121.
- [4] M. Suzuki, K. Nagai, S. Kinoshita, K. Nakajima, K. Kimura *et al.*, “Vapor phase growth of Al whiskers induced by glancing angle deposition at high temperature,” Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 133103.

バイオエンジニアリング講座 バイオマイクロシステム工学分野

教授 井手 亜里

1. はじめに

加工寸法、分析領域が原子・分子レベルに達している現在では、その加工手段として原子・分子・光子ビームを使わざるを得ない。本研究室ではイオンマイクロビーム、放射光マイクロビーム、可視光を用いた従来の精密加工分析の応用を、機械・電子材料だけではなく幅広い材料工学的視点で、統一的視野に立った研究を行う。

(* 研究室名は2007年10月、工学研究科への移籍に伴って変更された)

2. 主な研究テーマ

2.1 イオンビーム加工による次世代プラズマディスプレイ材料開発

プラズマディスプレイにおいて、電極を覆う誘電体を保護する保護膜は重要な役割を果たす。そのため、保護膜に求められる性質は多岐に渡る。現在保護膜材料にはMgOが用いられているが、この保護膜、ひいては保護膜材料の開発はプラズマディスプレイの改良において不可欠な要素である。特に、省エネルギー化においては保護膜の特性が大きな影響を持つ。そこで本研究では新しい保護膜材料の開発とその製膜法を確立すべく、保護膜材料としてMgOに様々な添加物を加えたものを用い、製膜、分析を行っている。



イオンビーム加工・蒸着装置

2.2 表面二次電子放出比測定装置および MgO 誘電体保護膜の微小空間放電特性評価装置設計・開発

酸化マグネシウム(MgO)薄膜は、優れた性質(高い二次電子放出率、耐スパッタ性、優れた絶縁性、高い透過率)を有しているため、AC型プラズマディスプレイ(AC-PDP)の誘電体保護膜としてこれまで広く用いられてきた。本研究では、これまでMgO薄膜に金属または金属酸化物を微量添加することによって二次電子放出率改善を試みる研究を行ってきた。その流れを汲んで、本研究では物質を微量添加したMgO薄膜の放電特性と諸物性を評価し、誘電体保護膜の諸物性と放電特性との関係を解明することを目標としている。



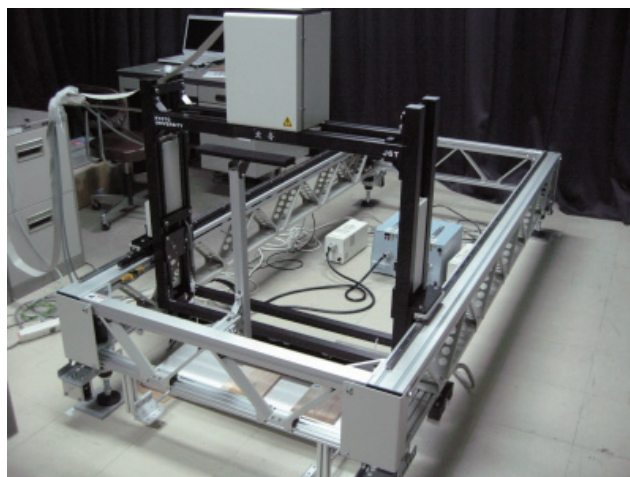
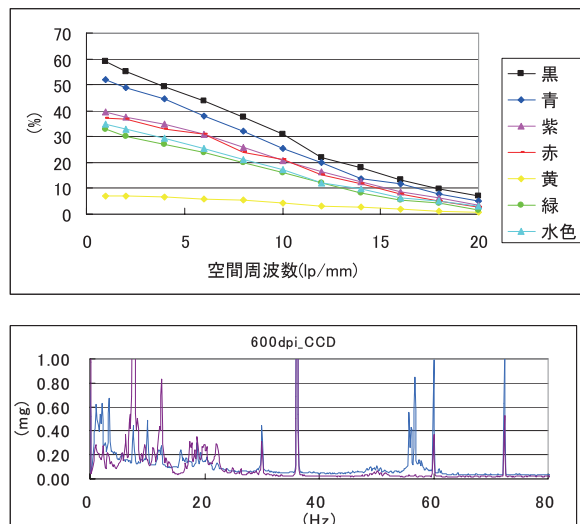
表面二次電子放出比測定装置設計および
誘電体保護膜の微小空間放電特性評価装置

2.3 可視光域分光特性を用いた材料推定システムの構築(文化財微細構造イメージング・超精密分析)(独立行政法人科学技術振興機構 研究成果活用プラザ育成研究プロジェクト)

本研究の目的は、画像データの測色値から推定される分光反射率を用いて材料推定を行うシステムを構築することである。画像データはスキャナやデジタルカメラなどの可視光を用いた測定により得ることができるため、非破壊・非接触で材料を推定することができる。材料の推定対象としては、日本画の顔料を用いた。顔料の推定は大きく分けて次の2段階により行う。まず、推定対象の画像データから得られた測色値より分光反射率を推定する。今後さらに可視光域分光特性を用いた材料推定システムの構築、特に文化財微細構造イメージング・超精密分析装置開発及びソフトウェア開発の両観点から文化財保護、活用に貢献できるコンセプトを構築する。

2.4 大型平面入力スキャナの画像改善に関する研究

前大型スキャナで得られた画像には、大型特有の問題点がいくつか見られた。先ず、それらの問題点の原因を把握するために現状スキャナで得られた画像評価・構造体の振動解析を行った。これら二つの結果を総合することで解決策を模索し、構造改善を行った。その結果、画像のゆがみ、びびりをほぼ100%抑えることに成功した。



2.5 マルチバンド画像撮影装置の開発と分光反射率の復元

マルチバンド画像とは、物体からの反射光を RGB 画像の場合より詳細に分解することで得られる画像である。そのため、より多くの被写体の材料情報を得ることができ、画像データから分光反射率を復元する逆推定問題を解く際に非常に有用である。本研究ではモノクロ CCD カメラと、異なる分光透過率を持つ各種フィルターを組み合わせることで、マルチバンド画像撮影を実現している。

そして、得られたマルチバンド画像と開発した日本画顔料のデータベース情報を基に、物体に固有な特性である分光反射率の復元を行う。日本画顔料では可視光域から近赤外域にかけて特徴的な分光反射率の形状を持ったものが多く、380nm～850nm の波長域における分光反射率を復元し、分析を行っている。

2.6 モンゴル古布の AMS 法による年代測定及び蛍光 X 線分析

モンゴル帝国は1206年遊牧民連合隊の指導者であるチンギス・カンが創設した遊牧国家である。モンゴル帝国の指導者たちはモンゴルだけでなく、中国をはじめとするユーラシアの東西に領土を広げ、最盛期には人類史上で最大の陸上帝国を築いた。モンゴル帝国は中国、イスラム等の異文化を積極的に取り入れ、開放的な文化を生み出し、その影響はアジア全体に強く影響を及ぼした。

本研究では、数種のモンゴル帝国時代の古布を様々な方法で分析し、科学技術と文化財学及び考古学との融合を図り、中世アジア文化の理解を広げることを目的としている。

＜主な分析技術＞ ① 放射光を用いた蛍光 X 線分析 (SR-XRF) ② AMS 法を用いた放射性炭素年代測定 ③ 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた試料の観察

2.7 色情報を基にした材料分析手法についての研究

文化財をデジタル撮像した画像データの色情報から材料分析を行う手法について研究を進めている。これは、文化財に与えるダメージを最小限にとどめ、かつ文化財の分析において求められる情報を多角的に得ることを目的としたものである。具体的には、画像データの色情報から対象の分光特性を推定し、その分光特性を基に材料分析を行っている。

2.8 三次元形状復元システムに関する研究

本研究では、撮像機器と対象物を固定したままで光源を切り替えながら写した複数の二次元画像から数値計算をすることで、三次元形状や色情報を推定する照度差ステレオ法を適用した。写真撮影やLEDの点灯などを自動で行うことのできる三次元形状復元装置を開発することにより、短時間での撮像を実現することができた。

機械材料力学講座 適応材料力学分野

教授 北條 正樹, 准教授 安達 泰治, 助教 井上 康博

[金沢工業大学講師 田中 基嗣]

1. はじめに

本研究室では、バイオ・ナノ技術の融合による新たなスマート材料・構造と機能創製を目的として、複雑な階層構造を持つ対象をマルチスケールメカニクスの視点から検討している。先進複合材料や生体組織はいずれも複雑かつ複合的な構造を有しているが、その力学特性や機能発現の基礎となるメゾ・ナノスケールの要素・組織を重点的に、研究を展開している。特に、複合材料分野においては強度発現機構の微視的構成要素レベルでの解明、バイオメカニクス分野では力学的観点から生体組織・細胞の持つ自己診断性や修復性、環境適応性の研究、さらには細胞システムおよびそのナノレベルでの構成要素の研究に焦点を当てている。また、今後の展開として、分子ダイナミクスの観点からメゾスケールでの先進複合材料および生体高分子の力学的なふるまいを、シミュレーションにより探ることを検討している。以下に、5年間に本研究室で行った主な研究活動を報告する。なお、本稿で述べる以外の成果については、安達泰治、井上康博のフロンティア研究報告の項で述べる。

2. CF/エポキシのトランスバース破壊起点のSEM中その場観察とメゾ的解析による評価

複合材料の構造物は一般に積層構造を有するが、強度異方性により繊維方向より繊維に垂直な方向に応力が作用する場合のほうが損傷が発生するひずみが小さいため、後者に負荷過程の途中で発生するトランスバース破壊が重要な破壊機構となっている。この破壊挙動をよりミクロなスケールで見ると、繊維／樹脂界面およびその近傍の微視的な強度が密接に関係していると考えられている。また、実験データの蓄積による経験的事実として、界面強度評価法に関しては、これまで主に行われてきたモデル複合材料によるせん断応力場での評価より、一方向強化材を繊維直角方向に引張る 90° 引張り強度のほうが界面特性の違いをより強く反映することが報告されている。さらに、 90° 引張りはトランスバース破壊に直接結びつく界面引張り強度を評価しており、上述の積層構造の損傷発生観点から重要である。しかし、 90° 引張りでは各繊維周りの応力分布は複雑で、かつ成形時の微視的熱残留応力の影響もあり、これまでこの試験から直接破壊起点の界面強度を定量的に求めるのは困難であった。

本研究では、走査電子顕微鏡(SEM)中において図1に示すように表面に 90° 層、中心部に 0° 層を有する特殊な積層構成の小形試験片を用い曲げ試験を実施することにより、 90° 層の引張りによる損傷発生を安定化し、その場観察により発生位置と対応するマクロな曲げ応力を評価した。同時に、成形時の熱残留応力も考慮したメゾ的な有限要素解析により、破壊起点での対応するミクロ応力を計算した。両者の結果を比較することにより、破壊起点の条件を検討した。

図2にHTA/RTM6の $[90_2/0_7/90_2]$ 積層板での初期破壊の様相を示す。破壊は繊維間距離が短くかつ界面が荷重方向に垂直な位置で、界面において発生しているのがわかる(矢印)。破壊前のSEM像から、発生箇所での樹脂厚さは0.5-1mm程度であり、繊維どうしが接触している位置ではないことが観察される(丸印)。比較的少数の界面で破壊が発生した後、すぐに最終破壊に至った。

繊維配置を六角形のユニットセルとして、曲げ試験おける界面初期破壊発生マクロ応力に対応するミクロ応

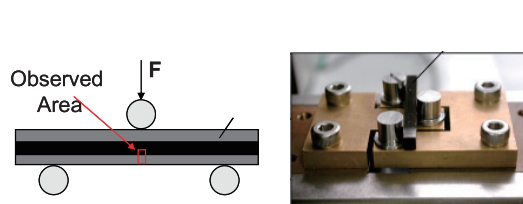


図1. 試験片および負荷装置

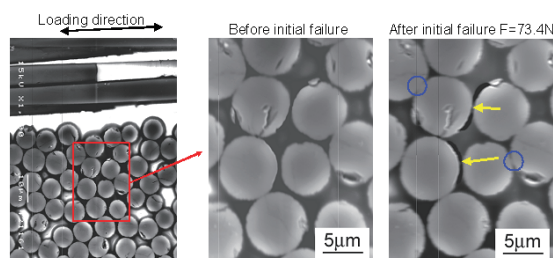


図2. 初期破壊のその場観察. 矢印が損傷発生箇所

力分布を計算した。初期破壊発生に対応する界面でのミクロな引張応力 σ_r 、せん断応力 τ_{θ} の最大値が界面引張強度(INS, Interfacial normal strength)、界面せん断強度(ISS, Interfacial shear strength)に相当すると考えられる。上述の $[90_2 0_7 90_2]$ 積層板での初期破壊発生時(マクロ応力 54.3MPa)での σ_r の最大値はマクロな荷重方向発生し、その値(INS)は86MPaとなり、マクロ応力の1.6倍となった。 τ_{θ} の最大値は荷重方向から反時計回りに $\theta = 33^\circ$ で発生し、その値は34MPaとなった。その場観察結果より、界面破壊はINSにより発生したと考えられる。その場観察実験は、 $[90_{11}]$, $[90_4 0_3 90_4]$, $[90_3 0_5 90_3]$, $[90_2 0_7 90_2]$, $[90_1 0_9 90_1]$ で実施したが、それらのINSの平均値は123MPaと求まった。この値は、微視的樹脂強度と比べ若干低い値であり、妥当な値が得られたと考えられる。

3. 生体組織マトリクスの変形・損傷場と細胞ネットワークの相互作用

骨細胞は、骨梁に対する力学負荷により生じる骨基質の変形・損傷場を感知し、骨細胞ネットワークを介して刺激情報を周囲の細胞に伝達する機能を有すると考えられている。しかしながら、その詳細な力学刺激感知・情報伝達機構は未解明である。骨細胞の複雑な力学刺激感知機構の解明への第一歩として、単一の骨細胞における刺激付与部位と細胞応答挙動の関係を詳細に明らかにすること、骨組織のマクロな変形にともなう骨細胞のミクロな力学刺激感知挙動を明らかにすることを目的とした。

まず、骨組織から単離・培養した骨細胞(単離骨細胞)に対する局所的な直接変形の定量的な評価・制御法を確立したうえで、直接変形を骨細胞の局所部位ごとに付与し、骨細胞における力学刺激付与部位とカルシウム応答発生刺激量の関係について定量的に検討した。その結果、細胞突起への直接変形付与に対するカルシウム応答が、細胞体への直接変形付与に対してきわめて高い確率で発生した(図3)。また、細胞突起部位においては、細胞体部位と比べて小さい力学刺激量によってカルシウム応答の発生に至った(図4)。以上より、単離骨細胞においては、細胞突起が主な力学刺激感知部位であることがわかる。本結果は、単離骨細胞における細胞突起部位に局在したアクチンフィラメント構造との関連を示唆するものであり、骨細胞におけるアクチンフィラメント構造とカルシウム応答発生との関連性を初めて定量的に示した結果であるといえる。今後、細胞内骨格構造と力学刺激感知部位の関係について検討することで、骨細胞の力学刺激感知の素過程を明らかにできると期待される。

次に、生骨組織においてマイクロニードルにより変形を与えた際に骨細胞およびその周囲組織に生じるひずみ量の評価法を確立し、骨細胞のカルシウム応答を同時観察することで、カルシウム応答発生時における骨細胞の臨界ひずみ量の評価を試みた。その結果、生骨組織への変形付与に対して、組織内の骨細胞のカルシウム応答を初めてその場観察できた。また、骨組織の変形にともなうカルシウム応答発生時において、骨細胞の細胞体には、最大主ひずみで2%程度および最小主ひずみで-0.6%程度のひずみが生じていたことがわかった(図5)。また、このとき細胞突起には、-6~2%程度のひずみが生じていた。これらの結果はin vitroでの先行研究結果と概ね一致しており、組織内骨細胞において、直接的な変形によるカルシウム応答発生のためには、数%程度の大きいひずみが必要であることが示唆される。今後、カルシウム応答発生部位を同時に同定することで、その部位の局所的なカルシウム応答発生臨界ひずみ量を評価することにより、生体内での骨細胞の力学刺激応答メカニズムに迫ることができる。また、将来的に、骨細胞の力学刺激感知メカニズムが解明されれば、骨組織・細胞の適応的リモデリング・力学刺激センシングをシステムと捉え、将来的にスマート複合材料の創製原理を確立できると期待される。

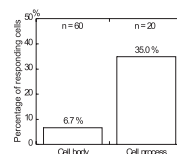


図3. 単離骨細胞の応答発生率

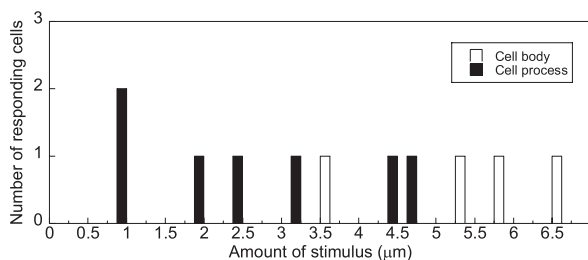


図4. 単離骨細胞におけるカルシウム応答発生刺激量

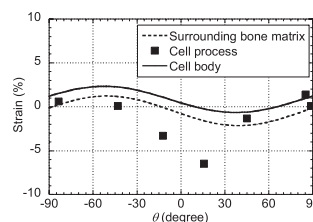


図5. 組織内における応答発生ひずみ量

機械材料力学講座 固体力学分野

教授 宮崎 則幸, 准教授 池田 徹, 助教 松本 龍介

1. はじめに

固体力学分野では、固体力学と計算力学を中心として、水素脆化についての電子・原子シミュレーションやマクロ解析による研究、界面の破壊力学、電子実装における信頼性評価などについて研究を行っている。以下に主な研究の概要について紹介する。

2. おもな研究の概要

2.1 鈍化き裂まわりの非定常な水素拡散-弾塑性連成解析

未来のエネルギーサイクルとして水素利用技術が有力視されているが、そのために解決すべき技術的な課題は多い。水素脆化のメカニズムの解明もその一つである。固体力学分野では、水素脆化についての電子・原子シミュレーションやマクロ解析による研究を行っている。その一例として有限要素法を用いて鈍化き裂まわりの非定常な水素拡散-弾塑性連成解析を行った結果を紹介する。

この研究では、汎用有限要素法ソフトウェアである Msc.Marc に水素拡散解析プログラムを組み込み、非定常な水素拡散-弾塑性連成解析を可能としている。ここで、水素が存在する際の材料の降伏応力 σ_Y は、次式にしたがうものと仮定する。

$$\sigma_Y(\varepsilon_p, c) = (\xi \cdot c + 1) \sigma_0 \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0}\right)^n \quad (1)$$

ここで、 ε_p は相当塑性ひずみ、 c は水素濃度、 σ_0 は初期降伏応力、 ε_0 は初期降伏ひずみである。 ξ は、連成効果パラメータと呼び、水素の存在によって降伏応力が変化する度合いを示し、 $\xi < 0$ のときは、水素の存在によって軟化することを示す。

開発したプログラムにより、図 1 に示すような鈍化き裂モデルを用い、周囲の境界条件にき裂の漸近解を与えた解析を行った。ここで、周囲の水素圧力は一定とし、式(1)の ξ を変化させたときのき裂近傍の水素濃度と静水圧応力の分布を解析した。その結果を図 2, 3 に示す。これより、連成効果パラメータ ξ が小さく（軟化する）になると、き裂前方の応力が低下し、水素濃度も低下することがわかる。

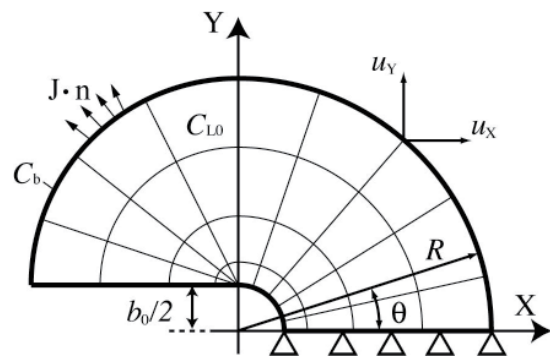


図1 鈍化き裂の解析モデル。

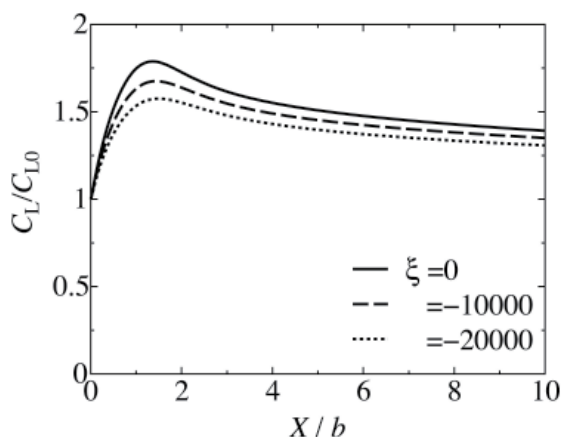


図2 き裂前方の格子間配位水素濃度分布

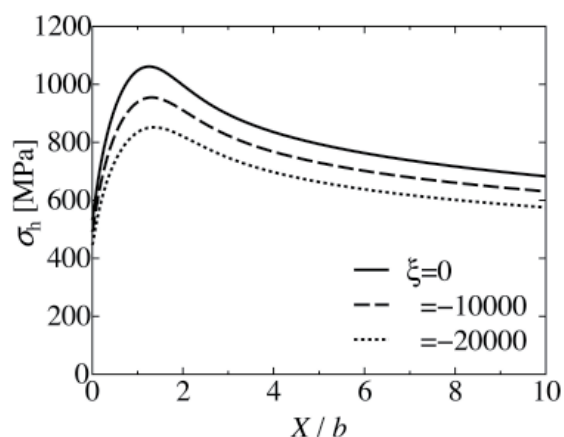


図3 き裂前方の静水圧応力分布

2.2 熱応力下の異方性異種材界面接合端部の特異応力場解析 近年の電子デバイスの高密度化, 小型化や MEMS などの開発では, 多種多様な材料が積層され, その界面からの破壊が問題となっている。このため, 異方性異種材界面接合端部からの破壊強度評価手法の確立が望まれている。

図4に示すような異種材界面接合端部の応力場は, 次式のように表すことができる。

$$\sigma_{ij}^k = \sum_{m=1}^{\text{III}} C_m r^{\lambda_m-1} f_{ij}^{mM}(\theta) + \sigma_{ij0}^M(\theta) \quad (2)$$

ここで, C_m ($m=\text{I,II,III}$) は応力集中の大きさを示すスカラーで, H -integral により求めることができる。 λ は特異性固有値, f_{ij}^{mM} ($M=\text{Material A or B}$) は固有関数であり, 材料定数と端部形状 α, β から決定され, 機械負荷や熱負荷には影響されない。また, σ_{ij0}^M は定常項であり, 温度分布が存在する場合は無視できない。熱応力を考慮した H -integral は, 次式で示される。

$$H = \int_{-\beta}^{\alpha} (\sigma_{ij} u_i^* - \sigma_{ij}^* u_i) n_j r d\theta + \int_{\Omega} \beta_{ij} \vartheta \epsilon_{ij}^* d\Omega \quad (3)$$

現在, 異種材接合端部の強度を評価するクライテリオンは統一されていない。 H -integral より求められる係数 C_m ($m=\text{I,II,III}$) は, 破壊力学における変形モードとは全く関係が無いため, 応力拡大係数として用いるには不適切と考えられる。そこで, 均質体中き裂と異種材界面き裂の定義と互換性のある応力拡大係数の定義として次式を提案する。

$$\mathbf{k} = \begin{Bmatrix} K_{\text{II}} \\ K_{\text{I}} \\ K_{\text{III}} \end{Bmatrix} = \lim_{\substack{r \rightarrow 0 \\ \theta=0}} \sqrt{2\pi r} l_k^{0.5-\text{Re}[\lambda_k]} \Lambda(\theta) \left\langle (r/l_k)^{0.5-\lambda_m} \right\rangle \Lambda^{-1}(\theta) \begin{Bmatrix} \sigma_{12} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{32} \end{Bmatrix} \quad (4)$$

このとき, $K_{\text{II}}, K_{\text{I}}, K_{\text{III}}$ と式(2)の C_m とは, 次式のように関係づけられる。

$$\begin{Bmatrix} K_{\text{II}} \\ K_{\text{I}} \\ K_{\text{III}} \end{Bmatrix} = \sqrt{2\pi} [C_{\text{I}} l_k^{\text{Im}[\lambda_{\text{I}}]} \begin{Bmatrix} f_{12}^{\text{I}} \\ f_{22}^{\text{I}} \\ f_{32}^{\text{I}} \end{Bmatrix} + C_{\text{II}} l_k^{\lambda_{\text{II}}-\text{Re}[\lambda_{\text{I}}]} \begin{Bmatrix} f_{12}^{\text{II}} \\ f_{22}^{\text{II}} \\ f_{32}^{\text{II}} \end{Bmatrix} + C_{\text{III}} l_k^{\lambda_{\text{III}}-\text{Re}[\lambda_{\text{I}}]} \begin{Bmatrix} f_{12}^{\text{III}} \\ f_{22}^{\text{III}} \\ f_{32}^{\text{III}} \end{Bmatrix}]_{\theta=0} \quad (5)$$

開発した手法を用いて, 図5に示すような異種材接合角部について, 温度を一律に -20°C 低下させた場合の応力拡大係数を解析した結果を表1に示す。ここで, r は, H -integral の経路半径である。これより, 求められた応力拡大係数は経路独立性が成り立っており, 正しい解析が行われたことが推測される。

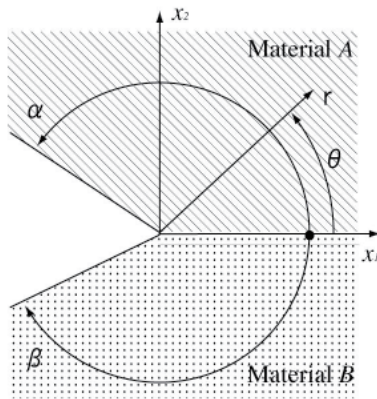


図4 異種材接合端部の座標系

表1 求められた応力拡大係数

r mm	K_{I}	K_{II}	K_{III}
	MPa $\cdot$ mm ^{0.499}		
0.001	-3.678	13.95	6.920
0.005	-3.694	14.02	6.948
0.01	-3.747	13.99	6.937
0.03	-3.669	14.01	6.951
0.05	-3.688	14.00	6.947
0.08	-3.708	14.00	6.940

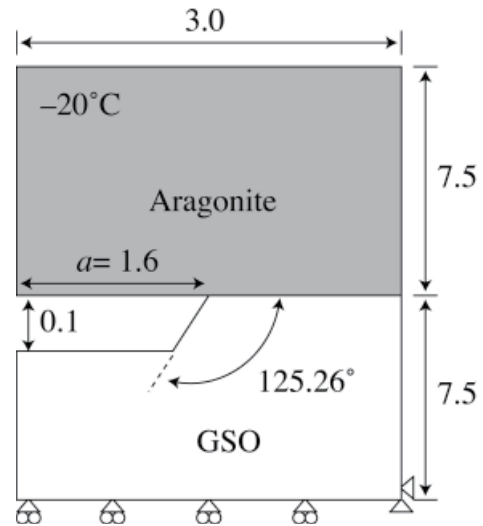


図5 解析モデル

ナノシステム創成工学講座 ナノメトリックス工学分野

教授 小寺 秀俊, 准教授 神野 伊策, 講師 津守 不二夫, 特任講師 宮野 公樹
 助教 鈴木 孝明, 助教 城山 友廣, 特任助教 桑島 修一郎

1. はじめに

本研究室ではナノ・マイクロシステム工学の基礎となる薄膜材料の作製プロセスに関する研究からマイクロファブリケーションを用いた MEMS デバイス開発、またデバイスの動作特性に関する評価およびシミュレーション技術に至る一連の研究を行っている。これらの技術をベースとして、次世代エレクトロニクス素子、更にはバイオメディカル分野への展開を目指した μ TAS システムに関する研究を推進しています。

2. μ TAS デバイス

化学反応を基板上に集積化したデバイスで行うことで、機器の小型化、低コスト化、および高速、高精度の分析・診断技術の開発が注目されている。これらの技術は μ TAS (micro Total Analysis Systems) および Lab on a chip と呼ばれており、主に微小流体デバイスを用いて生体細胞・生体分子の捜査・反応・分析を行う。本研究室では、これら個々の要素デバイスの機能・構造原理に関する研究、また特に樹脂やゴムなどの柔軟性に富む有機材料を利用したマイクロデバイス創成に関する研究を行っている。これまでに PDMS 樹脂を用いたエラストマーマイクロポンプの開発[1] (図1), また傾斜露光技術を用いたマイクロチャネル作製技術およびその応用技術として電界を用いた細胞内への物質導入 (エレクトロポレーション) に関する研究[2] (図2) を行った。その他, 微小流体デバイスと SPR (Surface Plasmon Resonance) センシングとの融合に関する研究に取り組んでおり、機器の小型化とともにその高速化および高感度化に向けた取り組みを行っている。

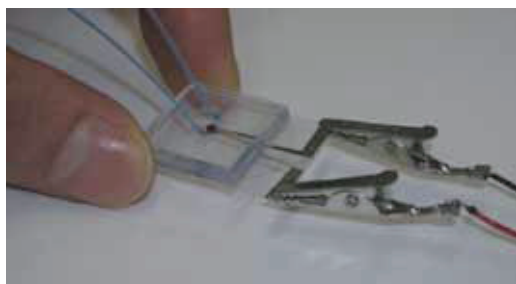


図1 エラストマーマイクロポンプの外観写真

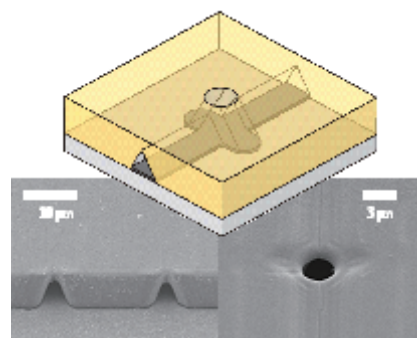


図2 SU-8 の傾斜露光技術により作製したマイクロチャネルおよび微小オリフィス構造

3. 圧電 MEMS デバイス

本研究室では圧電材料の薄膜化技術をベースとして、新しい圧電薄膜材料の開発、およびその応用デバイスに関する研究を進めている。特に新規トランスデューサ材料として反強誘電体薄膜の結晶構造と電界誘起ひずみとの関係を明らかにした。また非鉛系材料としてエピタキシャル $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ 薄膜材料の開発を進めており、その組成構造と圧電特性との関係を検討している。現状で $\text{K}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{NbO}_3$ 薄膜で $e_{31}^* (=d_{31}/s_{11})$ が -2.4C/m^2 と PZT 薄膜のほぼ半分の値が得られており[3]、結晶構造および組成の最適化により圧電特性の向上を今後進めていく。

PZT 圧電薄膜を用いた応用デバイスとして、RF-MEMS スイッチおよび MEMS 可変ミラーに関する研

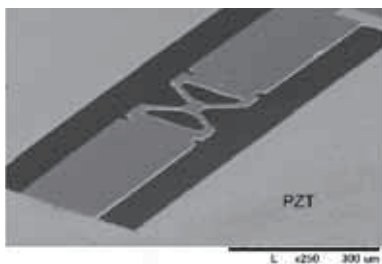


図3 PZT 圧電薄膜を用いた X コネクター構造を有する RF-MEMS スイッチ

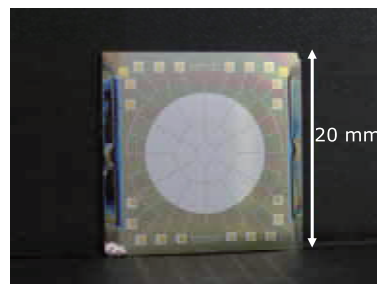


図4 PZT 薄膜を用いた圧電 MEMS 可変ミラー

究を行った。従来、低電圧駆動を目的とした圧電 RF スイッチとしては単純な片持ち梁および両端支持梁構造のユニモルフマイクロアクチュエータが提案してきたが、初期たわみおよび変位の低下等の問題が新たに発生する。これまでの研究で素子の設計およびプロセス条件を最適化することで梁の平坦性および特性向上が可能となった[4] (図3)。また、SOI 基板上に形成した PZT 圧電薄膜を用いて補償光学用 MEMS 可変ミラーの試作を行い[5] (図4)、良好な変形特性、特に素子駆動の低電圧化における優位性を確認した。

3. 磁性粒子を用いたマイクロアクチュエータの開発

磁場中に配置された磁性粒子群は相互に力を及ぼし合い、鎖状・柱状の構造をとることが知られている。このような微小要素の磁気的な相互作用を的確に予測・解析するシステムを作成した。具体的には弾性樹脂構造内部に磁性粒子を分散させた柱状構造を多数配置し、磁場による相互の影響で特徴的な変形パターンを得る。図5に作製した構造とその変形パターンを示す。現在柱のサイズ(径)は $50\mu\text{m}$ と比較的大きなものであるが、仮に小型化した場合においても、このような相互作用を利用した変形はそのサイズに依存することなく同等の変形を発現できることが解析により示されている。今後はさらなる微細化と変形パターンのバリエーションを持たせるための研究を進める予定である。

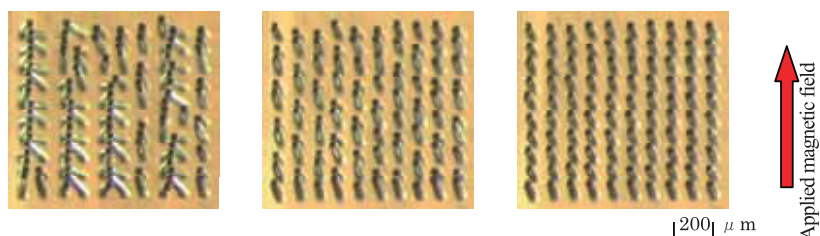


図5 作製した柱状構造群と磁場による特徴的な変形パターン

参考文献

- [1] J. J. Loverich, I. Kanno and H. Kotera, "Concepts for a new class of all-polymer micropumps", Lab on a chip, 6, (2006) 1147-1154
- [2] Suzuki, T.; Tokuda, T.; Yamamoto, H.; Ohoka, M.; Kanno, I.; Washizu, M.; Kotera, H, "Rapid Fabrication Process for High Aspect-Ratio Embedded Microchannels with Orifices Using a Single SU-8 Layer On a mask", Proc. Micro Electro Mechanical Systems 2006, 346 - 349
- [3] T. Mino, S. Kuwajima, T. Suzuki, I. Kanno, H. Kotera, K. Wasa, "Piezoelectric Properties of Epitaxial NaNbO_3 Thin Films Deposited on (001) $\text{SrRuO}_3/\text{Pt/MgO}$ Substrates", 46, (2007) 6960-6963
- [4] I. Kanno, Y. Tazawa, T. Suzuki, H. Kotera, "Piezoelectric unimorph microactuators with X-shaped structure composed of PZT thin films", Microsystem technologies, 13, (2007) 825-829
- [5] I. Kanno, T. Kunisawa, H. Kotera, "Development of Deformable Mirror Composed of Piezoelectric Thin Films for Adaptive Optics", IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., 13 (2007) 155-161

ナノシステム創成講座 ナノ・マイクロシステム分野

教授 田畑 修, 准教授 土屋 智由, 助教 菅野 公二

1. はじめに

本研究室は、物理科学に根ざした発想をベースに、新奇でユニークな機能を発現する次世代微小電気機械融合システム「ナノ・マイクロシステム, MEMS/NEMS (Micro/Nano Electro Mechanical Systems)」を実現するためのナノ・マイクロシステムシンセシス工学 (SENS: Synthetic Engineering for Nano/Micro System) の確立を目指している。三次元微細加工技術とナノ・マイクロスケールアセンブル技術などのナノ・マイクロ加工技術、構造材料として用いられるナノ・マイクロスケール材料の機械的物性評価・解析技術、センサ・アクチュエータなどを集積化したナノ・マイクロシステム創製技術を研究の3本柱とし、実験および理論の両面からのアプローチで研究を遂行している。また、他研究室、他専攻、他大学との連携を積極的に推進すると共に、研究成果の産業応用を図るために産学連携にも積極的に取り組んでいる。

2. 研究内容と成果

2.1 ナノ・マイクロ加工技術

次世代微小電気機械融合システムの実現に必要なナノ・マイクロスケールにおける新奇な加工技術に関する研究開発として、①MEMS基板に三次元微細構造を付与するための三次元微細加工技術、②MEMSにナノ構造を集積化して量子効果利用センシングなどの新機能・高機能をMEMSに付与するためのトップダウン型アプローチとボトムアップ型アプローチを融合したマイクロ/ナノコンポーネントのアセンブル技術、に取り組んでいる。

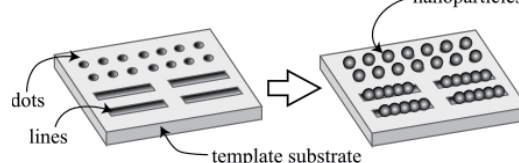
三次元微細加工技術では、露光装置メーカーと共同で厚膜レジストの三次元微細加工を行うための移動マスク露光機能を有する紫外線露光装置を開発し、厚膜レジストの三次元加工が可能であることを実証した。さらに厚膜レジストの三次元加工シミュレーションシステムを構築した。

アセンブル技術では、溶液中に分散させた複数の微細部品を、コンピュータ制御により基板平面上で自由に搬送するための光誘起誘電泳導力を用いたマニピュレーションシステムを実現した。さらに微細部品を予め決められた順序で MEMS にアセンブルする技術として、部品間の界面張力、DNA塩基対のハイブリダイズ機能を用いる方法を提案し、温度制御によってアセンブル順序を可逆的に制御できることを実証した。また、ナノスケールの微細部品を MEMS 上へ所望のパターンにアセンブルするために、テンプレートナノパターンを用いたナノ粒子

のセルフアセンブルと転写を組み合わせたナノパターンニング手法を提案した(図1(a))。60 nm の金ナノ粒子をターゲット基板となる PDMS (Poly dimethyl siloxane) 基板上に転写した結果を図1(b)に示す。

1. Self-Assembly of Nanoparticles

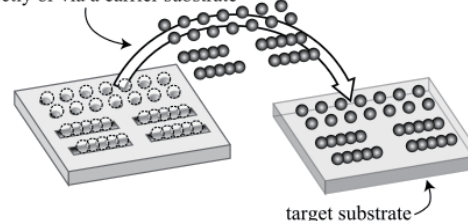
Particles are self-assembled onto template substrate



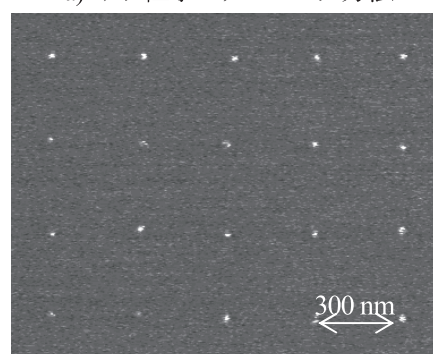
2. Transfer of Particle Patterns

Patterns of particles are transferred to another target substrate

The assembled particles are transferred to another target substrate directly or via a carrier substrate



a) ナノ粒子パターンニング方法



b) PDMS 基板上に転写された直径 60 nm の金ナノ粒子パターン

図1 ナノ粒子パターンニング技術

2.2 単結晶シリコンの信頼性評価

ナノ・マイクロシステムの機械構造材料として単結晶シリコンが広く用いられている。しかし、シリコンは脆性材料であり、マクロの機械システムでは構造材料としてまったく用いられない。シリコンを構造材料として用いたセンサやアクチュエータが広く実用化デバイスで用いられつつあり、その用途は、自動車、モバイル、航空宇宙などより過酷な環境での使用が期待されているなかで、シリコンの構造体の信頼性評価は不可欠である。われわれは、より高信頼なナノ・マイクロシステム実現のための微小材料の機械的特性評価の研究を進めており、単結晶シリコンについて幅広い観点で信頼性評価を行い、シリコンの破壊、疲労の特性を明らかにしている。ここでは環境の湿度が疲労特性に与える影響と 500℃を超える高温での機械特性評価について述べる。

① 疲労特性

単結晶シリコン薄膜(幅 11μm, 厚さ 3.3μm)の引張疲労試験を雰囲気湿度が制御された環境で行い、疲労強度、寿命が雰囲気湿度に影響されることを明らかにした(図 3)。また、比較的大きなばらつきを有するデータの統計解析手法を検討し、亀裂進展指数と強度のばらつきのパラメータを同時に抽出する手法を提案した。得られたパラメータにより、寿命予測が可能であることを明らかにした。

② 高温特性

赤外線加熱を用いて最高温度 800℃まで昇温可能な薄膜引張試験装置を開発した。これを用い、600℃において幅 5μm, 厚さ 3μm の単結晶シリコン試験片を引張試験した。結果、荷重とステージ変位の関係に屈曲点が見られた(図 4)。これは塑性変形によるものと考えられ、試験片の破断面を観察したところ(111)をすべり面とするすべり、試験片上面にステップが観察された(図 5)。すべりの発生の有無や屈曲点が発生する応力は荷重速度に依存していた。

これらの実験、評価を通じて単結晶シリコンの材料特性、破壊や疲労のメカニズムを明らかにしていく。

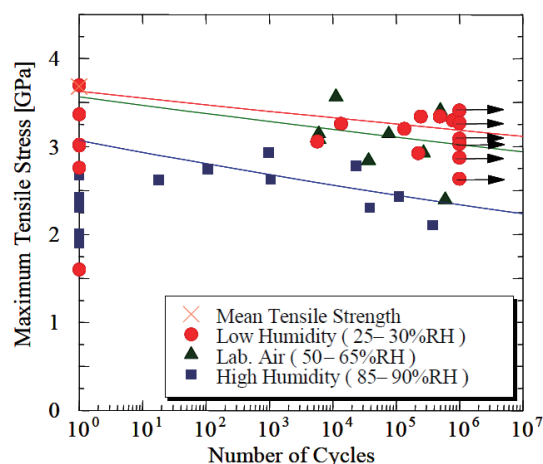


図3 単結晶シリコン引張疲労の S-N 線図

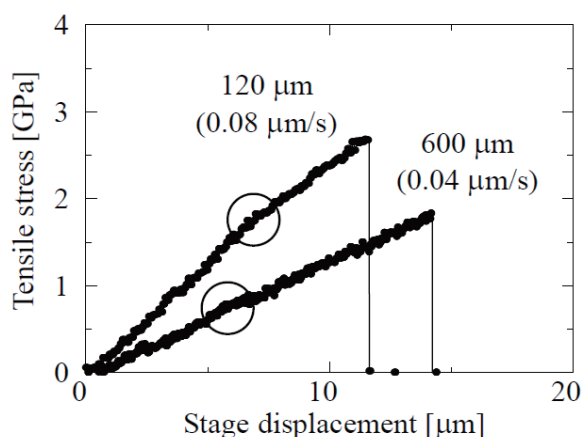


図4 試験温度 600℃での単結晶シリコンの応力-ステージ変位図

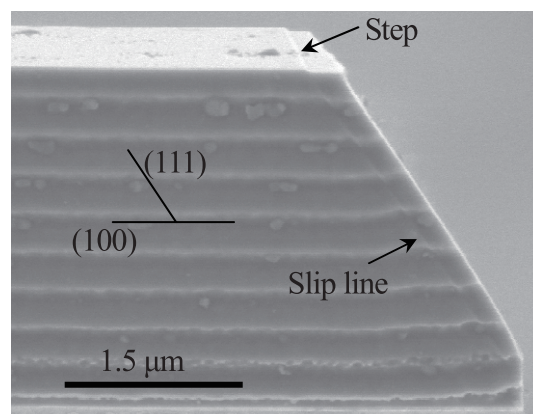


図5 高温引張試験による単結晶シリコン試験片の破面。試験温度 600℃

3. まとめ

次世代の微小電気機械融合システムは機械・電子・電気・化学・光・バイオなどのマルチディシプリナリな現象を微小領域において巧みに融合した微小複雑システムであり、これらの現象解析とモデル化及び制御と設計論の構築を通して本 COE の目標達成に貢献するものと期待される。