

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651114

研究課題名(和文) DNA単分子操作を目指した多層膜細孔の作成

研究課題名(英文) manufacturing of nano pores for handling of a DNA molecule

研究代表者

木村 健二 (Kimura, Kenji)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50127073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：非晶質の窒化シリコン薄膜(厚さ20nm)に120keVないし5MeVのC60イオンを照射して、透過電子顕微鏡で観察したところ、照射痕であるイオントラックが明瞭に観測された。半定量的な評価のために、高角度暗視野透過型走査電子顕微鏡観察を行ったところ、トラック内部は約30%程度密度が低下していることが分かった。さらに、540 keVのC60イオン照射によるスパッタリング収量を高分解能ラザフォード後方散乱法により測定したところ、C60イオン1個につき5400個もの原子がスパッタされていることが分かった。これらの結果は、照射条件を最適化することによりナノ細孔を薄膜に直接形成できる可能性を示している。

研究成果の概要(英文)：Amorphous silicon nitride (SiN) films (thickness 20 nm) were irradiated with 120 - 5000 keV C60 ions and observed using transmission electron microscopy (TEM). The ion tracks produced by the irradiation were clearly observed by TEM. For semi-quantitative analysis the ion tracks were also observed using high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy. The density of the track was found to be reduced by 30%. The sputtering yield of SiN bombarded with 540 keV C60 ions was measured using high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy. The yield is as large as 5400. These results suggest that nano pores may be directly produced in the SiN film by optimizing the irradiation conditions.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：ナノ細孔 フラーレンイオン

### 1. 研究開始当初の背景

薄膜によく制御されたナノメートルサイズの細孔を形成することができれば、分子ふるいや DNA 分子のハンドリングなどに利用できる可能性がある。現在、電子ビームを用いて、大きな穴をあけた後、電子ビーム照射による加熱を行うことで、ナノメートルサイズの細孔が形成されている。しかしながらこの方法では、ナノ細孔を1個ずつ形成するため、多くの細孔が必要な分子ふるいなどの応用には適していない。また、加熱による原子の再配列を利用するため、多層膜へのナノ細孔形成に応用すると、拡散により多層膜が維持できない可能性がある。このためナノ細孔形成の新しい方法の開発が強く望まれていた。

### 2. 研究の目的

分子ふるいや DNA 単分子のハンドリングの応用を目指して、薄膜に 10nm 以下の細孔を制御性良く形成する方法を開発することを目的としている。具体的には、極薄の窒化シリコン膜に加速器で加速された高速のフラーレンイオンを照射して、細孔が形成される条件を探索する。また、DNA ハンドリングを目指して、金属/絶縁物/金属の多層構造の薄膜にナノ細孔を形成する方法についても検討を行うことを目的としている。

### 3. 研究の方法

シリコンのフレームに保持された 5 - 30 nm の厚さの自立した非晶質窒化シリコン膜 (a-SiN 膜) に、加速器で加速された 120 keV - 5000 keV の C60 イオンや 400 MeV の Au イオンなどを照射し、透過型の電子顕微鏡で照射痕(イオントラック)を観察する。さらに、半定量的な測定が可能な高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法 (HAADF-STEM) により、イオントラックの原子密度を評価して、細孔が形成されているかどうかを判断する。照射の条件を様々に変えることにより、照射痕の大きさや密度低下がどのように変化するかを調べて、細孔が形成される条件を探索する。また、イオン照射により試料からスパッタされる原子数を定量的に評価するために、高分解能ラザフォード後方散乱法による測定も行う。

### 4. 研究成果

図 1(a)に 720 keV の C60 イオンを照射した 20nm の厚さの a-SiN 膜の TEM 像 (明視野像) を示した。直径約 4nm の円形の構造が観測される。この円形状の構造の数は C60 イオンの照射量に一致しており、これらが 1 個の C60 イオンの照射により形成された照射痕であることが分かる。図 1(b)には、試料を 25 度傾けて観察した TEM 像を示した。照射痕は傾けた方向に伸びており、その長さから、照射痕はほぼ膜を貫通していることが分かった。

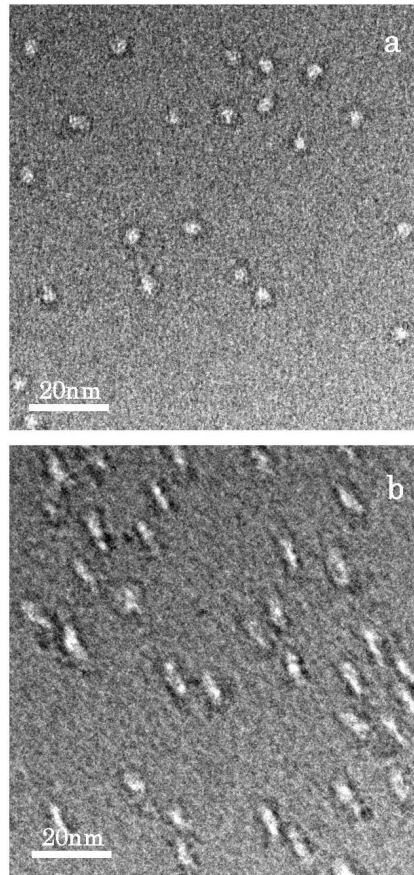


図 1 720 keV の C60 イオンを照射した 20nm の厚さの a-SiN 膜の TEM 像 (明視野像)。 (a) 試料に垂直に観察した場合と (b) 試料を TEM の電子ビームに対して 25 度傾けた場合の顕微鏡像を示した。

照射痕の TEM 像は中央部が明るく密度が低下していることを示唆している。しかしながら、TEM 像からは密度を定量的に評価することは困難であるので、HAADF-STEM により照射痕を観察した。図 2 に観測した HAADF-STEM 像を示した。照射痕の中心部が暗くその外側が非照射領域よりもわずかに

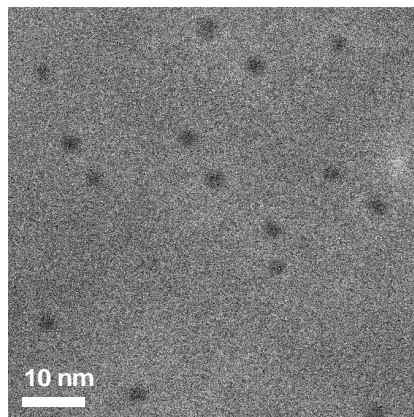


図 2 720 keV の C60 イオンを照射した 20nm の厚さの a-SiN 膜の HAADF-STEM 像

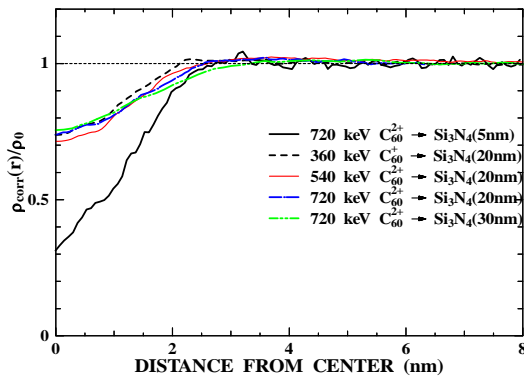


図3 HAADF-STEM像から求めた、照射痕まわりにおける密度の動径分布。

に明るく見えている。このHAADF-STEM像から得られた照射痕の密度の動径分布を図3に示した。図には720 keVのC60イオンによる照射痕以外にも360 keVと540 keVの結果も示した。いずれの結果も、中心部では密度が20%程度低下しており、密度の低下した領域は中心から2nm程度まで広がり、その外側で密度が未照射部よりわずかに増加している。図には、5nmの厚さのa-SiN膜に720 keVのC60イオンを照射した時の結果も示したが、このときには中心部で70%程度の密度低下が見られ、ナノ細孔の形成までには至らなかったが、大幅な密度低下が達成できさらに条件を探索することにより、ナノ細孔形成の可能が示された。

観測された照射痕の密度低下をより定量的に評価するために、シリコンウエファー上に形成した30 nmのa-SiN薄膜に540 keV C60イオンを照射し、高分解能ラザフォード後方散乱法(高分解能RBS法)により組成の深さ分の変化を測定した。図4に照射前の試料の高分解能RBSスペクトルを示した。黒丸は400 keVのHeイオンを<111>軸方向に平行に入射したときに75度の方向に散乱

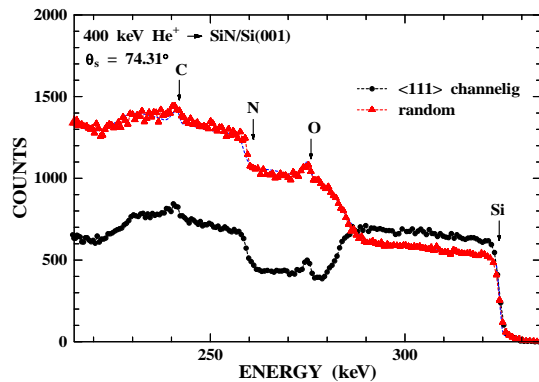


図4 a-SiN/Si(001)の高分解能RBSスペクトル。黒丸は<111>チャネリングスペクトル。赤三角はランダムスペクトル。

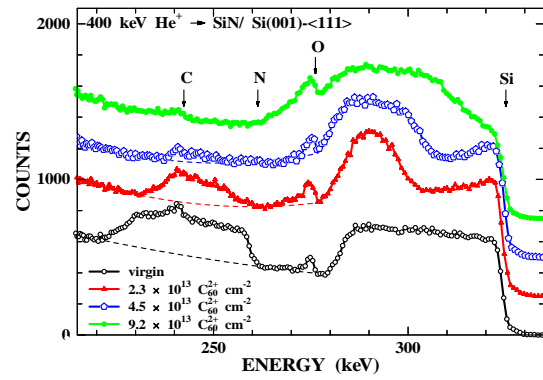


図5 a-SiN/Si(001)に540 keVのC60イオンを種々の照射量で照射した時の<111>チャネリングスペクトル。

したHeイオンのエネルギースペクトル、いわゆるチャネリングスペクトルである。また、三角はHeイオンの入射方向を低指数の軸や面からずらして測定した、ランダムスペクトルである。表面に存在している各元素で散乱されたHeイオンのエネルギーを矢印で示してある。285~325 keVあたりの信号はa-SiN膜中のシリコンの信号であり、225~260 keV付近には下地のシリコンの信号に重なって窒素の信号が見えている。275 keV付近の小さなピークは表面付近の酸素に対応し、最表面が酸化している事を示唆している。また、240 keV付近のピークは表面の汚染層中の有機物の炭素である。

図5には540 keVのC60イオンをいろいろな照射量で照射した後のチャネリングスペクトルを示した。イオン照射によって窒素の信号が減少していることが分かる。照射後に290 keV付近に大きなピークが現れているが、これはC60イオン照射により下地のシリコン結晶に放射線損傷が生じたことを示している。これらの高分解能RBSスペクトル

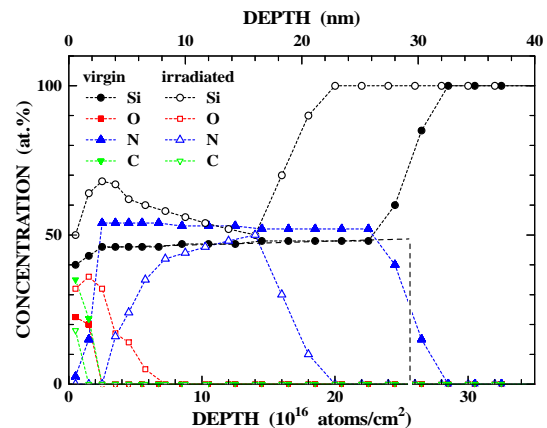


図6 C60イオンの照射前のa-SiN/Si(001)の組成分布(塗りつぶした記号)と $2.3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>照射した

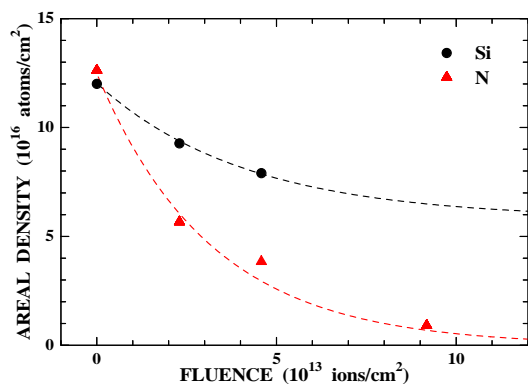


図7 C60 イオンを照射時の a-SiN 薄膜中のシリコンおよび窒素の量の照射量依存。

ルから試料の組成分布を求めることができる。

図6に得られた各元素の深さ分布の例を示した。塗りつぶした記号は C60 イオンの照射前の深さ分布であり、白抜きの記号は C60 イオンを  $2.3 \times 10^{13}$  ions/cm $^2$  照射したときの結果である。イオン照射により、a-SiN 薄膜の組成が変化していることが明瞭に見て取れる。特に、試料の表面付近で窒素の濃度が減少しシリコンの濃度が増加していることが分かる。

一方、薄膜中の窒素およびシリコンの分布を積分することにより、薄膜中の各元素の量を評価することができる。これらの元素の量がイオン照射量に対してどのように変化するかを図7に示した。図中の実線は指数関数でフィッティングした結果である。これらの照射量がゼロのときの傾きがスパッタリング収量を与える。得られたスパッタリング収率は、窒素に対して入射イオン 1 個当たり、 $3900 \pm 500$  原子、シリコンに対して  $1500 \pm 1000$  原子であった。これらの結果は、HRRDF-STEM の結果と良く一致しており、1 個の C60 イオンの照射により非常に多くの原子がスパッタされていることを示している。今後、照射の条件を探索することにより、ナノ細孔の直接形成が期待できる結果である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

(1) “Transmission secondary ion mass spectrometry using 5MeV C $_{60}^+$  ions”

K. Nakajima, K. Nagano, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, K. Hirata, and K. Kimura,

Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 114103.

(2) “Surface effect on ion track formation in amorphous Si $_3$ N $_4$  films”

Y. Morita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojou, M. Tsujimoto, S. Isoda and K. Kimura, Nucl. Instr. and Methods B **315** (2013) 142-145.

(3) “Direct Observation of Fine Structure in Ion Tracks in Amorphous Si $_3$ N $_4$  by TEM”

K. Nakajima, Y. Morita, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojou, M. Tsujimoto, S. Isoda and K. Kimura Nucl. Instr. and Methods B, **291** (2012) 12-16.

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) 540 keV C $_{60}^{2+}$  照射による非晶質 SiN のスパッタリング

北山巧, 森田陽亮, 中嶋薫, 鈴木基史, 木村健二, 鳴海一雅, 斎藤勇一, 松田誠, 左高正雄, 辻本将彦, 磯田正二

日本物理学会第 69 回年次大会

2014 年 3 月 28 日 東海大学 湘南キャンパス

(2) C $_{60}$  イオン照射によって形成された非晶質 SiN 薄膜中のイオントラックの膜厚依存性

中嶋薫, 森田陽亮, 北山巧, 鈴木基史, 木村健二, 鳴海一雅, 斎藤勇一, 辻本将彦, 磯田正二

日本物理学会 2013 年秋季大会

2013 年 9 月 26 日 徳島大学

(3) 非晶質 Si $_3$ N $_4$  薄膜中のイオントラックの HAADF-STEM 観察

森田陽亮, 中嶋薫, 鈴木基史, 木村健二, 鳴海一雅, 斎藤勇一, 辻本政彦, 磯田正二

日本物理学会第 68 回年次大会

2013 年 3 月 27 日 広島大学

(4) Direct Observation of Fine Structure in Ion Tracks in Amorphous Thin Films by TEM

Y. Morita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojou, M. Tsujimoto, S. Isoda

25<sup>th</sup> International Conference on Atomic Collisions in Solids, 2012/10/23, Kyoto, Japan

(5) Ion Tracks Produced by Sub-MeV C $_{60}$  Ions in Amorphous Si $_3$ N $_4$

Y. Morita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojou, M. Tsujimoto, S. Isoda, K. Kimura

19<sup>th</sup> International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions, 2012/9/18, Frauenchiemsee, Germany

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

木村健二 (KIMURA KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50127073

### (2)研究分担者

長谷川雅考 (HASEGAWA  
MASATAKA)

産業技術研究所・主任研究員

研究者番号：20357776

中嶋薫 (NAKAJIMA KAORU)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80293885

鳴海一雅 (NARUMI KAZUMASA)

日本原子力研究開発機構・主幹研究員

研究者番号：90354927

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：