

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発
プロジェクト」
事後評価報告書

表紙

平成25年11月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

平成25年11月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
理事長 古川 一夫 殿

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会 委員長 西村 吉雄

NEDO技術委員・技術委員会等規程第33条の規定に基づき、別添のとおり
評価結果について報告します。

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発
プロジェクト」
事後評価報告書

平成25年11月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

目 次

はじめに	1
分科会委員名簿	2
審議経過	3
評価概要	4
研究評価委員会におけるコメント	7
研究評価委員会委員名簿	8
第1章 評価	
1. プロジェクト全体に関する評価結果	1-1
1. 1 総論	
1. 2 各論	
2. 個別テーマに関する評価結果	1-14
2. 1 バイオ材料融合プロセス技術の開発	
2. 2 有機材料融合プロセス技術の開発	
2. 3 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発	
2. 4 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス 技術の開発	
2. 5 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識 データベースの整備	
3. 評点結果	1-24
第2章 評価対象プロジェクト	
1. 事業原簿	2-1
2. 分科会における説明資料	2-2
参考資料1 評価の実施方法	参考資料 1-1
参考資料2 評価に係る被評価者意見	参考資料 2-1
参考資料3 分科会議事録	参考資料 3-1
参考資料4 評価結果を受けた今後の取り組み方針について	参考資料 4-1

はじめに

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構においては、被評価プロジェクトごとに当該技術の外部専門家、有識者等によって構成される研究評価分科会を研究評価委員会によって設置し、同分科会にて被評価対象プロジェクトの研究評価を行い、評価報告書案を策定の上、研究評価委員会において確定している。

本書は、「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」の事後評価報告書であり、第35回研究評価委員会において設置された「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」(事後評価)研究評価分科会において評価報告書案を策定し、第36回研究評価委員会(平成25年11月6日)に諮り、確定されたものである。

平成25年11月
独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事後評価分科会委員名簿

(平成25年5月現在)

	氏名	所属、役職
分科会長	しょうじ しゅういち 庄子 習一	早稲田大学 理工学術院 教授
分科会長 代理	はっとり ただし 服部 正	名古屋大学大学院 工学研究科 客員教授
委員	さわだ れんし 澤田 廉士	九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門 教授
	たみや えいいち 民谷 栄一	大阪大学大学院 工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 教授
	でがわ とおる 出川 通	株式会社テクノ・インテグレーション 代表取締役社長
	にしもと たかひろ 西本 尚弘	株式会社島津製作所 基盤技術研究所 マイクロTASユニット ユニット長 (主幹研究員)
	むろ ひでお 室 英夫	千葉工業大学 工学部 電気電子情報工学科 教授

敬称略、五十音順

審議経過

● 第1回 分科会（平成25年5月24日）

公開セッション

1. 開会、分科会の設置、資料の確認
2. 分科会の公開について
3. 評価の実施方法と評価報告書の構成について
4. プロジェクトの概要説明
5. 1 プロジェクトの詳細説明（成果）

非公開セッション

5. 2 プロジェクトの詳細説明（実用化の見通し）
6. 全体を通しての質疑

公開セッション

7. まとめ・講評
8. 今後の予定
9. 閉会

● 第36回研究評価委員会（平成25年11月6日）

評価概要

1. 総論

1) 総合評価

バイオ技術と IT 技術等の異分野技術を活用した新しい機械の創造という目標は、挑戦的で今後日本の先端機械技術の国際的地位を決める上で重要であり、NEDO プロジェクトとして実施した意義は大きい。

本プロジェクトは、これまでの縦割り構造社会を打破した異分野融合プロジェクトとして日本のこれからの新しい産業を創造する製造技術という観点から非常にチャレンジングであるにもかかわらず、技術レベルの高い研究成果が得られており、様々な MEMS 応用分野での産業技術としての発展が期待できる。また、本プロジェクトを通して MEMS/NEMS 技術の最先端研究を担う若手研究者が多数育成されたことは大いに評価できる。

但し、産業化への要素技術としては良いが、開発技術が既存の技術や製品と比べて優位性があるかは疑問が残る。今後、広く他の高機能デバイスに活用するためには、開発したプロセス技術を他の競合技術と比較しその利点・欠点をより明確にすることが必要である。実用化には開発プロセス技術のポテンシャルを俯瞰的に示すプラットフォーム技術マップが有効となると考えられ、そのためには当該プロジェクトで開発したデータベースをさらに整備・改善し、継続的に維持する努力が必要である。

2) 今後に対する提言

日本の国際競争力強化のためには、本プロジェクトで培われたプロセス技術を生かし、さらに新たなプロセス技術を包含した網羅型のプラットフォーム構築が不可欠である。得られた知的財産・ノウハウを日本として、海外を含めどのようにすればよいか議論して、異分野企業の融合、海外との融合も取り入れ、大きな意味でのグローバル化を進めてほしい。

今後、実用化に関して、MEMS 分野における世界的な競争力を維持していくために特許による技術の保護の他、各企業における継続的かつ集中的な技術蓄積と人材育成が必要である。また、本プロジェクトの成果を水平展開できるように応用技術開発も進めてもらいたい。さらに、今回得られた成果を参画機関以外にも広く普及させるための取り組みも継続すべきである。

2. 各論

1) 事業の位置付け・必要性について

バイオ技術、IT 技術、材料技術などの異分野技術を活用した新しい機械の創造という目標は、挑戦的で今後の日本の国際的な技術的優位性を向上させる上でも重要と考えられる。また、MEMS 分野において、製造プロセス技術はその根幹を成すものであり、製造技術の国際競争力強化の面からも重要である。このような異分野融合プロジェクトは、企業単独で開発するにはリスクの高いもの、また投資が大きいものがあり、NEDO 事業として実施は妥当なものと考えられる。

但し、異分野融合型プロセス技術は意欲的な取り組みであり、独創的技術も多々開発されているが、すべての製造工程のプロセス技術を新技術に置き換えることは不可能であり、他の技術との併用が求められる。その際、既存プロセスとの整合性等を評価することもプロジェクト推進上、並行して進める必要があったと考えられる。

2) 研究開発マネジメントについて

革新的次世代デバイスを目的とした異分野融合を標榜する基盤的プロセス技術開発およびそのプラットフォーム構築は、我が国の機械技術の国際競争力を高める上で極めて重要である。また、バイオ技術や IT 技術、材料技術などの異分野技術を活用した新しい機械の創造は国内外の技術動向とも合致しており、極めてタイムリーかつ戦略的目標である。さらに、デバイス作製のための独創的な技術に対して、テーマ毎に各分野で高い技術力を持った実施者が選ばれており、成果促進テーマの追加、テーマのスピンアウト・短期間での完了など、多数の機関が関係するプロジェクトにもかかわらず、拠点内および拠点間の運営体制の工夫により全体としての運営も効率的になされた。

但し、国際的競争力についての検証がやや弱いように見受けられる。参加していない国内外の有識者に妥当性を問うことも有効であったと考えられる。

3) 研究開発成果について

各研究テーマともチャレンジングな目標を掲げ、中間評価以降は開発目標の定量化・数値化を行うなど、研究開発の方向性がより明確になっており、目標以上の成果を上げている実施者も多数見られた。また、実用化に大きな期待ができる内容もあり、それぞれの製品・商品イメージのなかで、新規な成果を出していると評価できる。

成果報告に関して投稿論文数は妥当な数であり、MEMS 関連の権威ある国際会議への採択件数が多く質の面でも評価できる。また、成果の普及についても積極的に取り組んでいる。

但し、プロジェクト開始当初、プレコンペティティブな製造プロセス基盤の

構築が目標であったため、全体的にシーズ志向の研究テーマが多く、実証デバイスもユーザーからの要求により選定したケースはやや少ない。研究開発者側からの視点でなく、今回の開発品の実用性や普及性などについては冷静に見ておく必要がある。今後、実用化に向けたデバイス評価を行う上で、ユーザーとの連携体制が重要である。

4) 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

中間評価以降、実用化を意識した基本計画の変更が行われており、課題及びマイルストーンがより明確化された。また、参画企業での実用化イメージ・出口イメージも明確になっている。さらに具体的な市場があり BEANS 技術の利点を生かした製品イメージが明確化されている成果の中には、実用化のめどがついているものがあることは評価できる。

但し、提案されている BEANS デバイスは魅力あるものであるが、市場に受け入れられるにはプロセスコストの削減につながる技術改善が必要と考えられるケースが多々ある。これらは、実用化までに必要な課題の規模（解決のためにどの程度の期間・費用がかかるか）が明確でない。今後、当該プロジェクトの実用化を促進するためには、その利点・欠点を客観的に評価し特徴を明確化する必要がある。

研究評価委員会におけるコメント

第36回研究評価委員会（平成25年11月6日開催）に諮り、以下のコメントを評価報告書へ附記することで確定した。

- 大学等における基礎研究は非常に良いが、それと実用化を結びつけるところが日本は弱い。アメリカの場合はベンチャービジネスがそこを補っている。実用化に結びつけるためには、基礎研究と実用化を結びつけるユーザーとの関係体制は重要であるけれども、もう一步踏み込んでユーザーとの議論をしていただきたい。

研究評価委員会

委員名簿（敬称略、五十音順）

職 位	氏 名	所属、役職
委員長	西村 吉雄	技術ジャーナリスト
委員長 代理	吉原 一紘	オミクロンナノテクノロジージャパン株式会社 最高顧問
委員	安宅 龍明	独立行政法人産業技術総合研究所 つくばイノベーション アリーナ推進本部 共用施設調整室 招聘研究員
	伊東 弘一	学校法人早稲田大学 理工学術院 招聘研究員 公立大学法人大阪府立大学 名誉教授
	稲葉 陽二	学校法人日本大学 法学部 教授
	小林 直人	学校法人早稲田大学 研究戦略センター 副所長／教授
	佐久間一郎	国立大学法人東京大学 大学院工学系研究科 附属医療 福祉工学開発評価研究センター センター長／教授
	佐藤 了平	国立大学法人大阪大学 産学連携本部 名誉教授／特任 教授
	菅野 純夫	国立大学法人東京大学 大学院新領域創成科学研究科 メディカルゲノム専攻 教授
	宮島 篤	国立大学法人東京大学 分子細胞生物学研究所 教授
	吉川 典彦	国立大学法人名古屋大学 大学院工学研究科 マイク ロ・ナノシステム工学専攻 教授

第1章 評価

この章では、分科会の総意である評価結果を枠内に掲載している。なお、枠の下の「○」「●」「・」が付された箇条書きは、評価委員の主な指摘事項を、参考として掲載したものである。

1. プロジェクト全体に関する評価結果

1. 1 総論

1) 総合評価

バイオ技術とIT技術等の異分野技術を活用した新しい機械の創造という目標は、挑戦的で今後日本の先端機械技術の国際的地位を決める上で重要であり、NEDOプロジェクトとして実施した意義は大きい。

本プロジェクトは、これまでの縦割り構造社会を打破した異分野融合プロジェクトとして日本のこれからの新しい産業を創造する製造技術という観点から非常にチャレンジングであるにもかかわらず、技術レベルの高い研究成果が得られており、様々なMEMS応用分野での産業技術としての発展が期待できる。また、本プロジェクトを通してMEMS/NEMS技術の最先端研究を担う若手研究者が多数育成されたことは大いに評価できる。

但し、産業化への要素技術としては良いが、開発技術が既存の技術や製品と比べて優位性があるかは疑問が残る。今後、広く他の高機能デバイスに活用するためには、開発したプロセス技術を他の競合技術と比較しその利点・欠点をより明確にすることが必要である。実用化には開発プロセス技術のポテンシャルを俯瞰的に示すプラットフォーム技術マップが有効となると考えられ、そのためには当該プロジェクトで開発したデータベースをさらに整備・改善し、継続的に維持する努力が必要である。

〈主な肯定的意見〉

- これまでの縦割り構造社会を打破した異分野融合プロジェクトとして成功した。日本のこれからの新しい産業を創造する製造技術という観点からも非常にチャレンジングであり、大きな成果が得られた。今後期待できる。
- 多数の実用化の難しいMEMSの開発テーマをとりまとめて、一定の成果を出している点を評価したい。また若手の参加による人材育成面での対応や中間評価に対応してテーマの絞込みなどの真摯な対応も行っているところは評価できる。
- バイオ技術とIT技術等の異分野技術を活用した新しい機械の創造という目標は、挑戦的で今後日本の先端機械技術の国際的地位を決める上で重要であり、NEDOプロジェクトとして実施した意義は大きい。革新的次世代デバイス（BEANSデバイス）の開発に寄与する異分野融合プロセス技術は、今後日本のMEMS/NEMS分野の国際競争力向上に大いに貢献すると思われる。現時点で、実用化に結びつく具体例は少ないが、まさにBEANSという種が広く蒔かれており、今後収穫の時期を迎えるべく今後の進展が期待される。また、本プロジェクトを通してMEMS/NEMS技術の最先端研究を担う若手研究者が多数育成されたことは大いに評価されるべき点であり、今後彼らの大学等研究機関および企業での活躍の場が確保されること望まれる。

- MEMS 技術はエレクトロニクスに不可欠な要素として近年目覚ましい発展を遂げてきた。現在技術はかなり成熟期に入っており、今後のさらなる発展を目指すためには異分野融合型デバイスのプロジェクトは不可欠な事業と考える。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- 産業化への要素技術としては良いが、開発技術が既存の技術や製品と比べて圧倒するだけの優位性があるかは疑問が残る。
- 拠点継続の指針が示されていない。この継続が無ければ、新たな分野の産業を創出することができず、プロジェクト自体が無意味に（価値が半減）になりかねない。
- 本プロジェクトはいろいろな融合のなかで、企業間のコラボレーション、本気度のある融合・協業の意識と事例が結果として不足しているように見受けられる。
- 異分野融合型デバイスという切り口で様々な技術が開発され、論文数・特許数にもかなりの数に達した反面、全体としては総花的な感があり、個々のアイテム間の関連が少なく、もう少し集中した方がより有効な結果が得られる感じもする。
- 当該プラットフォームは特定の BEANS デバイスの製作に活かされていくものと思われるが、広く他の高機能デバイスに活用するためには、開発したプロセス技術を他の競合技術と比較しその利点・欠点を明らかにするなど客観的評価が必要である。実用化には開発プロセス技術のポテンシャルを俯瞰的に示すプラットフォーム技術マップが有効となると考えられる。そのためには当該プロジェクトで開発したデータベースをさらに整備・改善し、継続的に維持する努力が必要である。
- 一部のテーマで、研究成果と企業の実用化推進テーマに話の食い違いが見られた。実用化推進を担当する民間企業が本当に企業化していくという強い信念のある企業であるかよく見極めていただきたい。

〈主なその他の意見〉

- ・ 中間評価時点での実用化が遅れているという指摘に対し、定量的記述の目標を作製、実用化に大きく近付いたテーマがみられた。今後のプロジェクトの一つの見本となった。
- ・ まだら模様ではあるが実用化を目指して世の中の環境変化への対応は中間評価以降も継続的に必要であり、明確なリーダーの意思表示的対応によるコンソーシアムを組む企業の出入りを捌くなどのことも必要だったかと思われる。

2) 今後に対する提言

日本の国際競争力強化のためには、本プロジェクトで培われたプロセス技術を生かし、さらに新たなプロセス技術を包含した網羅型のプラットフォーム構築が不可欠である。得られた知的財産・ノウハウを日本として、海外を含めどのようにすればよいか議論して、異分野企業の融合、海外との融合も取り入れ、大きな意味でのグローバル化を進めてほしい。

今後、実用化に関して、MEMS 分野における世界的な競争力を維持していくために特許による技術の保護の他、各企業における継続的かつ集中的な技術蓄積と人材育成が必要である。また、本プロジェクトの成果を水平展開できるように応用技術開発も進めてもらいたい。さらに、今回得られた成果を参画機関以外にも広く普及させるための取り組みも継続すべきである。

〈主な今後に対する提言〉

- ・ BEANS デバイス作製のためのプロセス技術開発については大きな成果が上がっている。本プロジェクトで培われたプロセス技術を生かし日本の国際競争力を強化するためには異分野融合プロセス技術を中心とし、さらに新たなプロセス技術を包含した網羅型のプラットフォーム構築が不可欠であり、それを目指した NEDO による新たなプロジェクト推進が望まれる。
- ・ 今回は技術の融合であり、その観点からは成功であったと考える。今後は異分野企業の融合、海外との融合も取り入れ、大きな意味でのグローバル化を進めてほしい。
- ・ 今回のプロジェクトは融合により創出されたデバイスが少なすぎる。ということは、この拠点が継続されなければ成功とは言い難い。対症的に引き続き継続できる体制を築くとともに、根本的に今後この種の拠点の継続のための仕組み作りをしていくことが国のプロジェクトには重要ではないだろうか。
- ・ 多くの知財や成果が蓄積されたことは現時点では評価できるが、今後、実用化、産業化に際しては、実際のマーケットに直視した判断の必要である。今後の展開においては、そうした判断を的確にしていきたい。
- ・ 日本の借金が増えるなか今回使用した 40 数億の国費の重さを参加企業、大学、国研、NEDO などの各位、個人は改めて重く受け止めてほしい。本プロジェクトの目的は参加機関や個人における研究開発成果の形をつくることではなく、実際に近未来に MEMS 技術の力を利用した顧客や社会に役立つ価値ある商品を市場に上市することである。このために各機関や個人が再度できることを真剣に考えることで無駄にならない活用が出来ると思う。
- ・ 国際競争力強化の視点から、今回得られた成果を参画機関以外にも広く普及させるための取り組みを継続すべきである。プロセス技術に関する知見とそのプロセスをデバイスに応用した上で得られたノウハウも広く活かせる形

が良い。

実用化に関して、今後 MEMS 分野における世界的な競争力を維持していくために「特許による技術の保護」の他、各企業における「継続的かつ集中的な技術蓄積と人材育成」が必要である。それぞれの企業における継続的な活動をサポートできる公的な取り組みを期待したい。

- 本プロジェクトは次世代デバイスのための製造技術開発という位置づけだが、その成果を有効にするには具体的なデバイス・製品開発が不可欠であり、本プロジェクトの成果を水平展開できるように応用技術開発も継続的に進めてもらいたい。

〈主なその他の意見〉

- 経産省や NEDO に対する要望として、日本国内において同様の開発・事業化を目的としたプロジェクトが各省主管で MEMS 技術や研究開発に関する各省にまたがる公的機関やプロジェクトが別々に走っているのはよいとしても、これらの成果を融合させるコミュニケーションの仕組みと強力に融合させる具体的なリーダーシップなどの努力はぜひしてほしい。
- 今回得られた知的財産・ノウハウの有効に使ってほしい。出願企業に頼るのではなく、日本として、海外を含めどのようにすればよいか、議論していただきたい。その他、論文の数に比べ特許出願件数が少ない点も気にかかる。

1. 2 各論

1) 事業の位置付け・必要性について

バイオ技術、IT 技術、材料技術などの異分野技術を活用した新しい機械の創造という目標は、挑戦的で今後の日本の国際的な技術的優位性を向上させる上でも重要と考えられる。また、MEMS 分野において、製造プロセス技術はその根幹を成すものであり、製造技術の国際競争力強化の面からも重要である。このような異分野融合プロジェクトは、企業単独で開発するにはリスクの高いもの、また投資が大きいものがあり、NEDO 事業として実施は妥当なものと考えられる。

但し、異分野融合型プロセス技術は意欲的な取り組みであり、独創的技術も多々開発されているが、すべての製造工程のプロセス技術を新技術に置き換えることは不可能であり、他の技術との併用が求められる。その際、既存プロセスとの整合性等を評価することもプロジェクト推進上、並行して進める必要があったと考えられる。

〈主な肯定的意見〉

- 拠点作りは、最初の段階のみならず、維持管理に関しても少なからず公共性のある機関が継続的に実施する必要がある、その点でも NEDO の関与が必要とされる事業である。
内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向等から見て、事業の目的は妥当である。むしろ、大幅に遅れたプロジェクトであるといえる。
- 従来のセンサや小型デバイスを中心とした分野にとどまらず、今後さらに広範囲の分野で発展する MEMS 分野において、製造プロセス技術はその根幹を成すものであり、製造技術の国際競争力強化の面からも重要である。企業単独で開発するにはリスクの高いもの、また投資が大きいものがあり、NEDO 事業として実施は妥当なものと考えられる。
「異分野技術を活用した従来の機械の概念を超えた新しい機械の創造」のコンセプトをいくつかの例で示すことができた。
- このようなバイオ・有機・半導体まで包含する異分野融合プロジェクトは、NEDO だからこそできたプロジェクトである。あまり近視眼的なテーマにならない課題設定を今後も持ち続けてほしい。
- 異分野技術の融合は大学のグループどうしで協働する研究でさえ成果を上げることは難しく、まして企業を含む複数のグループ間の協働で有機的な研究を行うことは不可能に近い。そのため、戦略目標を設定した上で NEDO のプロジェクトとして行うことはもっとも有効な方法と考えられる。
- MEMS という、日本の将来に必要な技術集積でありながら、大きなビジネスになりにくい分野への支援を国費で行う意味は十分にある。またこの分野

は日本の企業が縦割りの分担効率化では出来ない壁を乗り越えるという、融合を目的にした集中研方式をとったことは評価したい。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- 技術シーズ側では参加企業間、また文科省その他の類似プロジェクト、ユーザー側では国交省などの利用プロジェクトなどとの各レベルの交流なども不足しているように見受けられるのは残念であった。
- テーマ・参画企業など環境変化に対応できる(震災といった自然界や価格破壊している電子情報産業などの社会構造変化など)プロジェクト推進という観点からも議論を進めてほしい。
- 本事業を構成する個々の開発アイテム間での関連が薄く、個々に開発が成功しても全体として必ずしも実用化に向けた大きなベクトルになっていないように思われる。国として大きな競争力が得られるような開発アイテムを選定すべきと思う。
- BEANS デバイスを製作するための異分野融合型プロセス技術は意欲的な取り組みであり、独創的技術も多々開発されている。しかし、すべての製造工程のプロセス技術を新技術に置き換えることは不可能であり、他の技術との併用が求められる。その際、既存プロセスとの整合性等を評価することもプロジェクト推進上、並行して進める必要があったと考えられる。また、実用化には加工精度や要求部材への適合性ととも市場規模を勘案した製造コストの低減が求められる。今後実用化が期待される BEANS デバイスについても従来プロセス技術では製造が不可能であったものを除いては、性能とコスト（価格）のトレードオフが厳しく求められる。

〈主なその他の意見〉

- ・ 範囲が広すぎており、投入金額に対し、テーマ数が多すぎる。集中と選択から重点志向してほしい。中間評価時点で、さらなる集中と選択が必要であったと思う。
- ・ 今後の単に公的プロジェクトの継続ということではなく、国費の有効活用という意味でこれまでの参加企業にこだわらない立場で広く実用化していくための知恵と努力に期待したい。

2) 研究開発マネジメントについて

革新的次世代デバイスを目的とした異分野融合を標榜する基盤的プロセス技術開発およびそのプラットフォーム構築は、我が国の機械技術の国際競争力を高める上で極めて重要である。また、バイオ技術や IT 技術、材料技術などの異分野技術を活用した新しい機械の創造は国内外の技術動向とも合致しており、極めてタイムリーかつ戦略的目標である。さらに、デバイス作製のための独創的な技術に対して、テーマ毎に各分野で高い技術力を持った実施者が選ばれており、成果促進テーマの追加、テーマのスピンアウト・短期間での完了など、多数の機関が関係するプロジェクトにもかかわらず、拠点内および拠点間の運営体制の工夫により全体としての運営も効率的になされた。

但し、国際的競争力についての検証がやや弱いように見受けられる。参加していない国内外の有識者に妥当性を問うことも有効であったと考えられる。

〈主な肯定的意見〉

- 本事業ではプロジェクトリーダーによる進捗管理が適切で定期的会議によりしっかりフォローする体制ができていたと思う。また特許についても専門家のアドバイザーに意見を入れて戦略的に出願ができたという印象を受けた。
- 革新的次世代デバイス（BEANS）を目的とした異分野融合を標榜する基盤的プロセス技術開発およびそのプラットフォーム構築は、我が国の機械技術の国際競争力を高める上で極めて重要である。また、バイオ技術や IT 技術、材料技術などの異分野技術を活用した新しい機械の創造は国内外の技術動向とも合致しており、極めてタイムリーかつ戦略的目標と考えられる。BEANS デバイス作製のための異分野融合プロセス技術として独創的な技術が多数選ばれており、個々の達成目標も明確化されている。成果促進テーマの追加、テーマのスピンアウト・短期間での完了など、いくつか進捗状況を勘案した有効なマネジメントがなされた例も見受けられる。中間評価時に指摘された点への対応に関して、「産業上有用／有望な検証デバイスの想定」、「テーマ目標の意義付けと定量化・数値化の模索」の面で基本計画を一部変更して後半のプロジェクトを推進した点は評価できる。
- それぞれの技術蓄積を行かした適切な研究開発チーム構成での実施体制になっている。指令命令系統及び責任体制についても適切であった。多数の機関が関係するプロジェクトであったが、拠点内および拠点間の運営体制の工夫により全体としての運営も効率的になされていた。多分野にわたる研究を実施する体制・拠点であり、広い視野を持った人材育成にも効果的であったと思われる。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- この種の拠点作りのプロジェクトは、実用化に時間を要することや、このプ

プロジェクトでは目ぼしいデバイスがないことから、終了後の継続が無ければ拠点作りの意義は薄れる。

- 参加企業の意欲や実用化への成果にばらつきがあり、基盤プラットフォームにこだわらず、成果が出ているものについても実用化する意欲や小回りの効く中小規模の企業の参加や、参加企業の途中退出などのマネジメントや、集中的リソース投入などのリーダーシップも必要だった。
- 数値目標の妥当性についても、最終段階で振り返りがあった方が良い。国際的競争力についての検証がやや弱いように見受けられる。技術としての優位性が個別のテーマ毎にもっとアピールされても良いのではないか。
- BEANS の目標達成に向けて独創的かつ意欲的なテーマを数多く採択しているが、プラットフォーム構築の上ですべてを網羅することは難しいため、実施期間の途中で必要に応じて新規のテーマを増やす方策を嵩じても良かったと思われる。そのためには、想定するプラットフォームの全体像を俯瞰的に示すプロセス技術マップを描き、国内外の有識者に妥当性を問うことも有効であったと考えられる。
- 研究開発に関与する大学研究者や企業がかなり限定されており、オープンイノベーションの体制ではなかったのが残念であった。
- 一部のテーマで研究成果と企業の実用化推進テーマに話の食い違いが見られた。社会・経済の情勢の変化も影響していると思われるが、今後は、開発推進企業の見直しや、参加していない専門家の意見の取り入れなども考えてほしい。

〈主なその他の意見〉

- ・ 本来は、プロセス・イノベーションを目的に始めた基礎・基盤的なプロジェクトであった。中間評価時点での世の中の環境変化に合わせての出口を見据えた方向転換は評価できるが、結果としてどっちつかずになった面も否めない。この点での経産省、NEDO 側の指導方針にもフレキシビリティとリーダーシップの明確さがかけたのではないか。
- ・ 実用化に関して、今後 MEMS 分野における世界的な競争力を維持していくために「特許による技術の保護」の他、各企業における「継続的かつ集中的な技術蓄積と人材育成」が必要である。それぞれの企業における継続的な活動をサポートできる公的な取り組みを期待したい。

3) 研究開発成果について

各研究テーマともチャレンジングな目標を掲げ、中間評価以降は開発目標の定量化・数値化を行うなど、研究開発の方向性がより明確になっており、目標以上の成果を上げている実施者も多数見られた。また、実用化に大きな期待ができる内容もあり、それぞれの製品・商品イメージのなかで、新規な成果を出しているとは評価できる。

成果報告に関して投稿論文数は妥当な数であり、MEMS 関連の権威ある国際会議への採択件数も多く質の面でも評価できる。また、成果の普及についても積極的に取り組んでいる。

但し、プロジェクト開始当初、プレコンペティティブな製造プロセス基盤の構築が目標であったため、全体的にシーズ志向の研究テーマが多く、実証デバイスもユーザーからの要求により選定したケースはやや少ない。研究開発者側からの視点でなく、今回の開発品の実用性や普及性などについては冷静に見ておく必要がある。今後、実用化に向けたデバイス評価を行う上で、ユーザーとの連携体制が重要である。

〈主な肯定的意見〉

- 各研究テーマともチャレンジングな目標（中間評価後具体的数値目標に見直されている）を掲げ、切磋琢磨の末ほとんどクリアできている。また論文投稿や特許出願も多く、達成レベルも高いものと思われる。
- 個別要素技術としてはいろいろなレベルであるが、それぞれの製品・商品イメージのなかで、新規な成果を出しているとは評価できる。
- 目標については概ね達成されており、今後の展開が期待できる。
プロセス技術として、新たな応用領域を開拓することが期待できる成果である。成果の普及についても積極的に取り組まれている。
- それぞれのテーマは企業・研究者とも目標を達成しており、実用化に大きな期待ができるテーマもあり、今後の実用化に期待したい。
- それぞれの開発項目について保有する基盤技術や研究実施体制の面でポテンシャルの高い実施者が選定されており、設定した成果目標を概ね達成している。また、目標以上の成果を上げている実施者も多数見られる。当該プロジェクトで開発したプロセス技術は競合技術に対して明確な利点を持つものが多く、プロジェクト実施によってさらに優位性を高めている。特に、中間評価以降は開発目標の定量化・数値化を行うなどの努力が見られ、研究開発の方向性がより明確になったと思われる。
成果報告に関して投稿論文数は妥当な数であるが、MEMS 関連の権威ある国際会議への採択件数も多く質の面で評価できる。特に後者は世界レベルで研究成果を客観的に計る上で有効な評価基準となる。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- 本事業では大学が個々の企業を指導しながら研究を進める形を取っているために研究成果はその企業に限定される形になっているように思われる。非公開部分を少なくして多数の企業が研究成果を活用できるようにした方がよいと思う。
- 特許のアイデア出しについて、研究従事者個人に任せるだけでなく、知財の専門家を交えた発明「掘り起こし」があれば、より戦略的、強力な知財確保ができるのではないか。
- 拠点と融合がキーワードのプロジェクトである。融合ならではのキーデバイスがバイオデバイス分野で創出されているとのことであるが、全体的にエポクメイキングな製品化可能なデバイスが見あたらない。異分野融合の価値をデバイス創出で世に示して欲しかった。
- 研究開発者側からの視点でなく、今回の開発品の実用性や普及性などについては冷静に見ておく必要がある。マニアックな開発品にならないように注意しておく必要がある。
- BEANS デバイス開発のための個々のプロセス技術開発に関しては、それぞれ明確な成果がみられる。それに比べてプラットフォーム構築という観点では達成度の尺度がいまだ不明確であるように思われる。今後の実用化を進める上でプラットフォームの実態を示す網羅的な技術マップが重要であり、従来技術・国内外の新規開発技術との客観的比較を行うなどデータベースの充実は引き続き取り組むべき課題である。
全体的にシーズ志向の研究テーマが多く、実証デバイスもユーザーからの要求により選定したケースはやや少ないように感じられる。実用化に向けたデバイス評価を行う上で、ユーザーとの連携体制が重要であると考えられるがそれが明確に示されている例は少ない。
- 特許件数が投入金額に対し、少ない。異分野の融合もうまくいき、社会にインパクトを与える実用化に近く大きな成果を上げたテーマでも特許件数が非常に少ない。特許専門家も入り、国としての知的財産権等の取得を目指すべきである。

〈主なその他の意見〉

- ・ プロセス技術要素というのは、それ単体だけでは BEANS 内部でも活用が難しい面もある。一般向けの成果としての活用化は難しいのではないか。このためプロセス技術のパッケージ提供などへの踏み込んだ知恵も出して今後の取り組みに期待する成果としてほしい。
- ・ 研究拠点によっては、うまく企業同士の連携も取れて集中研としての効果が上がっていたようなので、それを積極的に横展開する取り組みがあっても良

かったのではないか。

メディアによる紹介、広報普及活動が多数記載されているが、それぞれの反響、実用化につながる問合せなどを共有できているだろうか。その効果を検証することで、今後の効果的な普及活動の指針となると思う。民間企業の展示会への取り組み（フォローアップの仕方）を参考にされてはどうか。

4) 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

中間評価以降、実用化を意識した基本計画の変更が行われており、課題及びマイルストーンがより明確化された。また、参画企業での実用化イメージ・出口イメージも明確になっている。さらに具体的な市場があり BEANS 技術の利点を生かした製品イメージが明確化されている成果の中には、実用化のめどがついているものがあることは評価できる。

但し、提案されている BEANS デバイスは魅力あるものであるが、市場に受け入れられるにはプロセスコストの削減につながる技術改善が必要と考えられるケースが多々ある。これらは、実用化までに必要な課題の規模（解決のためにどの程度の期間・費用がかかるか）が明確でない。今後、当該プロジェクトの実用化を促進するためには、その利点・欠点を客観的に評価し特徴を明確化する必要がある。

〈主な肯定的意見〉

- 中間評価以降、実用化を意識した基本計画の変更が行われており、課題及びマイルストーンがより明確化された。成果の実用化に向けては、各企業が事業化に向けた具体的な取り組みが重要となる。具体的な市場があり BEANS 技術の利点を生かした製品イメージが明確化されていて、ある程度の事業化の道筋が示されている例も複数あった。
- 多岐、多様にわたるプロジェクトのなかで自社ですでにやっている製品、商品の延長線上の実用化はいくつかめどがついていることは評価できる。またプロセスの新規要素技術としての獲得の成果や付加的に若手の技術スキル面での人材育成成果も認められる。
- 参画企業での実用化イメージ・出口イメージが明確になっている。成果は想定されている製品化のみでなく、関連分野への波及効果も期待できるものである。
- 本事業で得られた知識情報については系統だった形で整理され、データベース化されて WEB で公開されている。したがって新たに開発をスタートさせる場合には有効な道標になり、新規事業の立ち上げに役立つと思われる。
- プロジェクト自体が、異分野の新しい素材と融合させたデバイスやその製造装置とそれらの知識情報を蓄積したデータベース等が「社会的利用」ということで、あるので、文字通りプロジェクトの装置の実用化に関する評価はプロジェクト終了後によりされるようなもので、期間中にするのは難しい。データベース化は計画通り進められれば実用化の実現が高い。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- 提案されている BEANS デバイスは魅力あるものであるが、市場に受け入れられるにはプロセスコストの削減につながる技術改善が必要と考えられる

ケースが多々ある。また、事業化した際の市場規模の予想については未知数が多い。今後の研究組合が解散した後の実用化の展開についてももう少し明確にする必要がある。

当該プロジェクトの実用化を促進するためには、開発したプロセス技術の広く公開し、その利点・欠点を客観的に評価し特徴を明確化する必要がある。そのためにはアクセスしやすい技術データベースの確立が必要で、その継続的な整備・改善が求められる。

- ほとんどの研究テーマが実用化についてはまだまだ課題は多く、将来の製品化への道筋が示されたとは言えないレベルであると思われる。
- 社会的利用ということが目的であることから直ぐに評価できることではないが、装置を販売する計画も示されておらず、また、その装置で作製したデバイスの製品化も示されていないのは残念である。今後は、異分野融合により創出された製造装置については企業による販売、またその装置を使用して作製したデバイスの実用化がされるように進めていただきたい。
- バイオ関連は特に、実用化のためには薬事認可も必須で、その点も時間軸に入れたマイルストーンの設定と病院、製薬会社などとの連携も考慮してほしい。
- 研究開発の企業側の実施者について、成果の実用的な面での活用イメージがなされていない面が見受けられたのが気になった。
- 実用化（社会的利用）までに必要な課題の規模（解決のためにどの程度の期間・費用がかかるか）が明確でない。プロジェクト終了時点で総括をしておくべきであろう。

〈その他の意見〉

- BEANS のプロセス技術やプラットフォームを有効に活用するには、本プロジェクトで構築した研究体制を維持することが重要である。そのためにも実施大学・公的研究機関と企業の共同研究の長期的な継続が望まれる。

2. 個別テーマに関する評価結果

2. 1 バイオ材料融合プロセス技術の開発

脂質2重膜の形成やハイドロゲルの生体内注入などのプロセス開発は大変チャレンジングであり、将来の新しいバイオセンサ実現に向けた第一歩として高く評価できる。実用化に向けた開発の要素技術として確立された事に加え、基礎技術としても汎用性のあるもので、基礎科学の分野にも貢献できる結果である。ハイドロゲルの長期血糖値モニタリングへの応用研究は、ビーズからファイバー構造へ変更したことにより使いやすくなり、長期の機能維持も確認されている。プロトタイプ小型計測器による連続計測も実施されている。また、細胞を用いた高次構造形成プロセスも3次元培養系が実現されている。

但し、実用化に向けてはより具体的な製品開発や実証試験などまだ多くのハードルがある。また、今後、複数の企業が参入できるような形態で実用化開発をすることも必要であると考えられる。

〈主な肯定的意見〉

- 両テーマとも成果は目標をクリアしている。
実用化に向けた開発の要素技術として確立された事に加え、基礎技術としても汎用性のあるもので、基礎科学の分野にも貢献できる結果である。
- 脂質2重膜の形成やハイドロゲルの生体内注入などのプロセス開発は大変チャレンジングであり、将来の新しいバイオセンサ実現に向けた第一歩として高く評価できるものと思われる。
- (1)バイオ融合プロセス技術、(2)バイオ高次構造形成プロセス技術ともに明確化した基本計画の最終目標を達成している。いずれの研究成果も世界の最先端のものであり、権威ある国際会議で高く評価されている。
ハイドロゲルの高次構造形成プロセスに関しては、長期血糖値モニタリングへの応用研究は、ビーズからファイバー構造へ変更したことにより使いやすくなり、長期の機能維持も確認されている。また、プロトタイプ小型計測器による連続計測も実施されていて実用化・事業化への道筋が明確である。細胞を用いた高次構造形成プロセスに関しても3次元培養系が実現されており、実用化の可能性が高いと判断される。
- 今後の期待できる分野で融合技術を生かした成果が認められる。波及効果もある程度期待できるレベルである。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- MEMS・NEMS とバイオの融合で実現が望まれているデバイスは多々あるが、低コスト化などを目指した研究開発が少ない。日本独自の匠の世界での研究開発も重要であるが、バイオ関連では、超低コストを意識した開発も重要である。

- 本分野での各テーマごとの連携（企業間、グループ間）内容と成果、また競合下での位置づけが成果報告だけからはあまり読み取れないところは残念。
- 実用化に向けてはより具体的な製品開発や実証試験などまだ多くのハードルがあり、今後も継続して研究開発を続ける体制が十分ではないように思われる。またこれらのシーズ技術がより発展するよう複数の企業が参入できるような形態で実用化開発をすることが必要であると思われる。
- 脂質2重膜については24時間以上の機能維持が確認されており、1分子を認識できるセンサとして環境への応用可能性がある程度示された。しかし、実用化可能な超高感度計測デバイスへの応用については、まだ克服すべき障壁が多く存在すると予想される。
- 特許出願数が少ない。守りの特許でなく、攻めの特許になる知的財産の取得を目指してほしい。

〈主なその他の意見〉

- ・ 広い応用が期待できる。専門家も入り、応用展開の特許戦略を作り、強い知的財産の取得を目指してほしい。
- ・ 成果報告全般にいえるが、各企業などでのすでに持っている「既存保持技術」と「BEANSプロジェクトの成果」の切り分け（進捗部分）の明確な成果説明、海外先進技術レベルとの比較説明がもう少しあるとよかった。
- ・ 埋込型での常時計測が必要な項目として、血糖値以外の応用も示唆されているが、具体的な候補が示されていない。当面は血糖値測定、糖尿病応用に絞った開発で良いが、将来の展開も継続して調査・検討されることを期待する。

2. 2 有機材料融合プロセス技術の開発

有機材料の特徴を生かした大面積ナノ構造体形成技術の確立により、太陽電池、EL、熱電デバイス等で、大幅な性能向上が確認されている。また、プラズモン共鳴アンテナ構造型赤外線センサは大幅な性能向上が実現されており、BEANS プログラムのタイムリーな成果促進の例として評価できる。

しかし、太陽電池や照明・表示装置では現在有機、無機を問わず様々なデバイスが開発されており、実用化に向けて全体の中での競争力が問われている。優れた特性を持つデバイスの基本構造・基礎特性は評価されているが、実用化への目標値などが明確でなく、実用化に不可欠な経時変化・寿命・耐環境性等の評価はまだ十分とは言えない。今後は耐環境性に優れた有機材料の開発が望まれる。

〈主な肯定的意見〉

- ナノドットやナノピラーなどナノ構造体形成のプロセス技術が確立され、それらを有機半導体に適用することで有機薄膜太陽電池や有機ELのデバイス性能が大幅に向上した点で、大きな成果が得られたのではないかと思う。
- (1)有機材料ナノ界面融合プロセス技術、(2)有機材料高次構造形成プロセス技術のいずれも明確化した基本計画の最終目標を達成している。
有機材料の特徴を生かした大面積ナノ構造体形成技術の確立により、太陽電池、EL、熱電デバイス等で、大幅な性能向上が確認されており、今後の実用化・事業化の可能性が大いに高まった。また、プラズモン共鳴アンテナ構造型赤外線センサは大幅な性能向上が実現されており、BEANS プログラムのタイムリーな成果促進の例として評価できる。
- 拠点のマネジメントが工夫されており、大きな成果を上げていることは高く評価できる。実用化に向けた開発の要素技術として確立された事に加え、ナノ有機材料分野に広く貢献できる技術開発である。実用化に向けた取り組みも具体的に計画されている。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- 有機太陽電池の実証研究では実用化が難しく、有機EL素子の開発に代わっている。また有機EL素子もこのBEANSプロジェクト手法でない出口となっている。
- デバイス化を目指す技術開発の成果が少し不透明であるとともに、分野内の協力・融合関係についての成果が報告を聞いている限り、実用化への目標値などがあまり明確に見られなかったのは残念。
- 太陽電池や照明・表示装置では現在有機、無機を問わず様々なデバイスが開発されており、実用化に向けてはそれら全体の中での競争力が問われるものと思われるが、ベンチマーキング・目標設定が有機デバイスに偏っていたよ

うに思われる。

- 別な今後のプロジェクトに応募して、新たな原理に基づくデバイスの製造に挑戦するとのことであるが、何か考えられなかった現象が起こったというわけでも無い。
- 優れた特性を持つデバイスの基本構造・基礎特性は評価されているが、実用化に不可欠な経時変化・寿命・耐環境性等の評価はまだ十分とは言えない。今後は耐環境性に優れた有機材料の開発が望まれる。

〈主なその他の意見〉

- ・ 目標設定の前提条件である競合が激しい有機材料分野での実用化の目標が、テーマによって明確でなくその達成基準や競合状況なども含めてあまり明確でないように見受けられた。
- ・ 派生プロジェクト化が可能なテーマが多数生まれている。それぞれの有用性、技術的優位性を明らかにした上で、継続した開発が望まれる。

2. 3 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

中性粒子ビームエッチングでは、第一原理量子化学計算を有効に活用し、形状シミュレーションを実現するなど高アスペクト比構造形成技術を確立した。フェムト秒レーザーアシストエッチングでは、従来難しかったアスペクト比の大幅な向上が実現されている。超臨界流体成膜法では高アスペクト比トレンチ構造への成膜が実現されており、低面積・大容量キャパシタへの応用が確認されている。また、ナノ粒子配列を用いたガスセンサは低コストプロセスに魅力があり、実用化の観点から期待ができる。

但し、開発した3次元構造形成プロセス技術を用いて様々な BEANS デバイスの開発例を示しているが、それぞれの応用例、特に加工技術とデバイスの組み合わせにおいて、優位性・競争力があるのかどうかの検証が必要である。さらに本プロジェクトで検討されたデバイス以外にも多くの応用先が見込まれるプロセス技術、プロセス装置であり、開発技術の展開を図って欲しい。

〈主な肯定的意見〉

- ナノ粒子配列を用いたガスセンサは低コストプロセスに魅力があり、高く評価できる。実用化の観点からも大きな期待ができる。
- 低損傷で高速のエッチング技術は振動子など微細構造の機械特性を応用するデバイスに広く使用できると思われる。超臨界流体成膜技術も微細構造への成膜方法として汎用性が高い。
- MEMS 技術とナノテクノロジーを融合させることにより既存技術の延長線上にはない新しいデバイス構造を実現し、それをガスセンサに適用することで性能の大幅改善ができたことは日本が新分野を開拓して行く上で大変重要と思われる。
- (1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術、(2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術ともにほぼ明確化した基本計画の最終目標を達成している。中性粒子ビームエッチングでは、第一原理量子化学計算を有効に活用し、形状シミュレーションを実現するなど高アスペクト比構造形成技術を確立した。フェムト秒レーザーアシストエッチングでは、従来難しかったアスペクト比の大幅な向上が実現されている。超臨界流体成膜法では高アスペクト比トレンチ構造への成膜が実現されており、低面積・大容量キャパシタへの応用が確認されている。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- 開発した3次元構造形成プロセス技術を用いて様々な BEANS デバイスの開発例を示しているが、デバイスの製造時のスループット（生産性）やトータルな製作コストについての検証が十分なされていないように思われる。事業化を進める上で今後のさらなる検討が求められる。

- それぞれの応用例、特に加工技術とデバイスの組み合わせにおいて、優位性・競争力があるのかどうかの検証が必要である。具体的な実用化の見通しにおいて、「他方式との優位性の検証」はプロジェクト終了時点で終了しているべきではないか。
- 本プロセス技術のガスセンサ以外への水平展開が十分ではなく、できれば複数の企業が参画して様々なデバイスの開発を並行して行うような研究開発体制が必要ではないかと思われる。
- ガスセンサもこのプロジェクト発足以前から取り組んでおり、プロジェクトによる新分野における創出デバイスが少ない。
- それぞれのテーマのもつ課題と内容の融合が見えにくい。その理由の一つとしてまた各企業のもつ、自社既存技術と今回の BEANS による成果の切り分けが一部わかりにくく、そのあたりの切り分けを明確にしてほしかった。

〈主なその他の意見〉

- ・ 改良製品でもよいので、ひとつずつ着実な実用化への試みを期待する。また実用を目指す製品イメージの競合比較の位置づけも知りたかった。
- ・ 本プロジェクトで検討されたデバイス以外にも多くの応用先が見込まれるプロセス技術、プロセス装置であり、開発技術の展開を図って欲しい。

今後もデバイスの加工ニーズの把握、さらにはデバイスのユーザーも含めた議論を進め、実用的なプロセス装置として仕上がることを期待したい。

2. 4 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

プロセス技術として高速成膜、膜厚制御、インプリント等意欲的な取り組みがされており、これまでの MEMS の範囲を超えた応用が期待される。さらに、繊維状基材連続微細加工は独創的なプロセス技術であり、リールツーリール立体インプリント技術等、当該技術から派生したプロセス技術を加えることによって応用範囲が大幅に広がった。

但し、実用化の方向性が整理されておらず、見えにくい面がある。非真空製造プロセス技術は製造装置の簡素化が期待でき製造コスト削減が期待されるが、薄膜成膜時の構造制御やコンタミの点で実用的デバイスを作製した上での性能評価等更なる検証が必要と考える。今後、異分野融合を通して実現したマイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術を用いた革新的デバイスの創出が望まれる。

〈主な肯定的意見〉

- (1)非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術、(2)繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術ともに明確化した基本計画の最終目標を達成している。
繊維状基材連続微細加工は独創的なプロセス技術であり、リールツーリール立体インプリント技術等、当該技術から派生したプロセス技術を加えることによって応用範囲が大幅に広がった。
- エレクトロニクス関連で将来大きな発展が見込まれる分野の一つが太陽電池や表示装置などに用いられる大面積デバイスであり、説明のあったリールツーリールインプリント装置はその先鞭をつけた点で意義があったように思われる。
- プロセス技術として高速成膜、膜厚制御、インプリント等意欲的な取り組みがされており、これまでの MEMS の範囲を超えた応用が期待される。
- 製造技術の重要性は理解できる。製造拠点の観点から前述の継続維持が行われるべきであるものの、このプロジェクト期間中における拠点作りについては目的を達成したと思われる。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- 実用化の方向性が整理されておらず、見えにくい面がある。どのように役立つのか、最近の環境変化を織り込んだ成果のアピールがたらない。本プロジェクトでのイノベーションを伴うというべき（難しい画期的な）成果が見えにくい。
- 非真空製造プロセス技術は製造装置の簡素化が期待でき製造コスト削減が期待されるが、薄膜成膜時の構造制御やコンタミの点で実用的デバイスを作製した上での性能評価等更なる検証が必要と思われる。

- テーマ数が多すぎる。もっと絞ったほうがよかったのでは？ どのテーマも魅力があるが個々の製造技術に違いがありすぎる。
- 大口径化、高速化など製造装置に対して、せつかくの異分野融合を通して実現したマイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術を用いた革新的デバイスの創出が望まれる。
- 今回の装置はファイバー状素材を加工するための物であり、本事業が要素プロセス技術を開発することが目的とはいえ、より大きな需要が予想されるシート状素材をテーマとして取り上げた方が普及への近道だったのではないかと思われる。

〈主なその他の意見〉

- ・ 今後は今回開発した大面積・非真空化技術をベースにし、実用化に期待できるデバイス(ニーズ・コストなど)を取り上げた開発をしてほしい。
- ・ 成果にバラつきがあり、現実的な環境の変化や、それに対する現実的な変化に対して目標変更などの柔軟な対応が、結果的にたりないと見受けられる。
- ・ 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術：光電変換デバイス、歪抵抗効果デバイスの試作例が示されており、他のデバイスへの応用も今後考えられるが、(デバイスとしての)現状性能と改善見込み、現状性能で使える応用範囲、性能改善すれば使える応用範囲を明確にして今後の応用研究を進めるべき。

2. 5 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

限られた期間で BEANS デバイス製造技術に関する多数のデータを収集しデータベース化した点で評価できる。また、多岐にわたる情報を細かく整理・分類した試みも有益であり、データごとのアクセス回数やユーザーからのフィードバック情報も取り入れられているなど、当該分野のデータベース作成の基盤となり得ると考えられる。また、今回作成されたデータベースは、階層的なアイテムに整理分類されているので、今後新規に研究に参入する人にとっては有効な道標になる。

今後、継続的に情報量を増やし、情報の質を向上していく必要がある。マイクロマシンセンターに移管後も、プラットフォームとしての取り組みを継続してほしい。このような知識データベースが多数融合されて、より大きな知識データベースとなり、簡単にアクセスできるシステムが望まれる。

〈主な肯定的意見〉

- データベースの整備は重要で、その継続はなお重要である。そういう意味では真の評価はこれからであるが、本プロジェクトの中では成功していると言える。
- 応用デバイス分野と基盤技術分野で技術を整理とこれまでにないデータベースとなっている。使うほうからは評価できると思う。
- MEMS 関連の研究者が実務に利用できるデータベースとして構築できている。データごとのアクセス回数やユーザーからのフィードバック情報も取り入れられており、データベースの充実が実現された。
- 限られた期間で BEANS デバイス製造技術に関する多数のデータを収集しデータベース化した点で評価できる。また、多岐にわたる情報を細かく整理・分類した試みも有益であり当該分野のデータベース作成の基盤となり得ると考えられる。
- 今回作成されたプロセス技術知識データベースは階層的なアイテムに整理分類されているので今後新規に研究に参入する人にとっては有効な道標になるのではないかと思われる。

〈主な問題点・改善すべき点〉

- このような知識データベースは他分野を含めて総合的に利用できることが使いやすさのポイントであり、今後このような知識データベースが多数融合されてより大きな知識データベースとなり、簡単にアクセスできるシステムが望まれる。
- 本来の目的である当該データベースを様々な実用的 BEANS デバイスの開発に有効活用することを考えると、目的に応じて検索が容易なデータベースであることが望ましい。そのためには、例えばプロセス技術においては各技

術の現状の特徴の整理し、適用できる条件（基板材料、サイズ）に加え、利点・欠点の客観的評価およびプロセスコストなどの情報も求められる。今後、有効なデータベースとして求められる知識データの体系化の継続的検討が必要と考えられる。

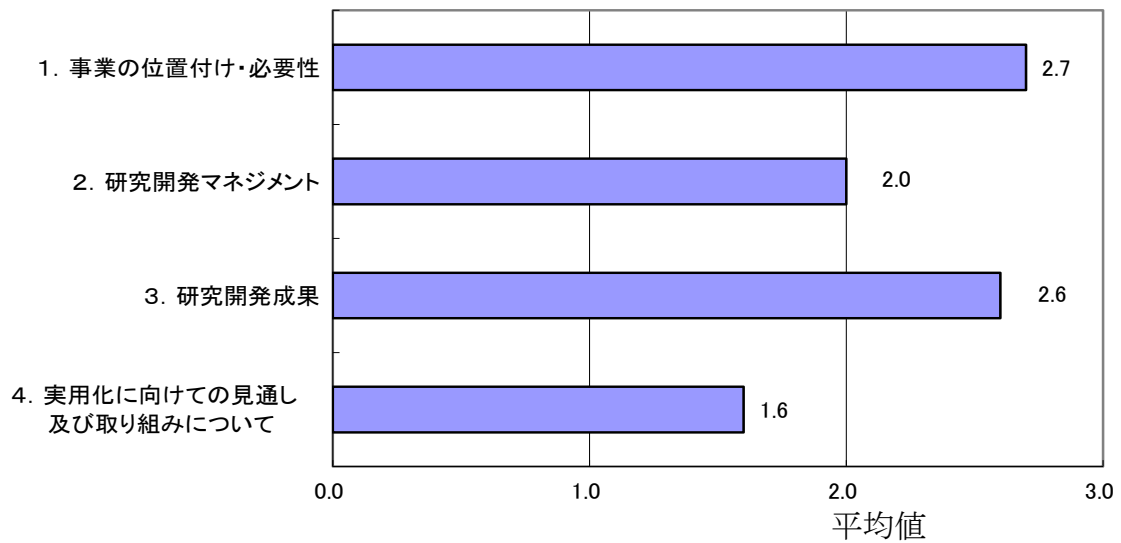
- このデータにヒットした数による事後評価によって真に評価されるべきである。
- 従来との違い、せつかくの新しい点、データの画期的な面などのアピールや成果が発表からは不明であった。何がどのように、だれに役立つのか、従来との違いが何かなど、わかりにくい。

〈主なその他の意見〉

- ・ プロジェクト終了後の管理はどのように進めていくのか。データベースの構築では、範囲が広く一部の有識者のボランティア活動だけでは難しいのではないかと考える。
- ・ 今後、継続的に情報量を増やし、情報の質を継続的に向上していく必要がある。マイクロマシンセンターに移管後も、入力者のモチベーション維持のための評価システムや情報のアップデート対応などプラットフォームとしての取り組みを継続してほしい。その際、何をこのデータベースの「付加価値」として想定し、どのように価値向上に向けた取り組みをしていくか、また価値変化にどのように対応していくかが重要。

3. 評点結果

3. 1 プロジェクト全体



評価項目	平均値	素点 (注)							
		A	A	A	B	B	A	A	
1. 事業の位置付け・必要性について	2.7	A	A	A	B	B	A	A	
2. 研究開発マネジメントについて	2.0	B	B	A	B	B	C	B	
3. 研究開発成果について	2.6	A	A	A	B	B	B	A	
4. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	1.6	C	B	B	C	C	B	B	

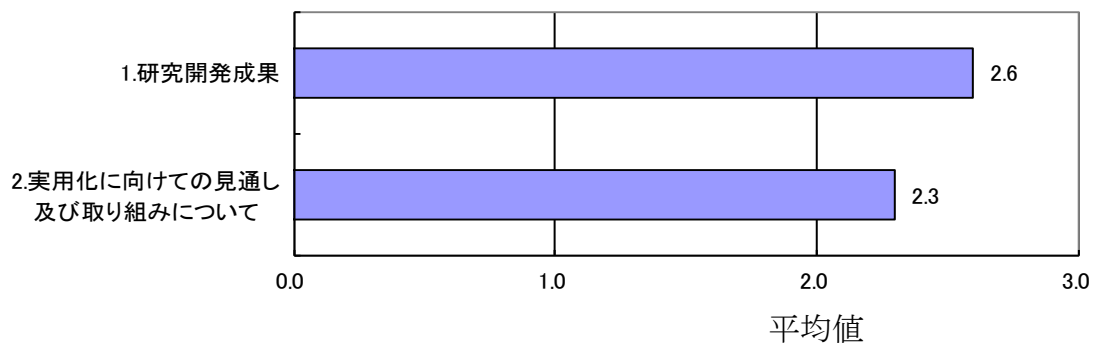
(注) A=3, B=2, C=1, D=0 として事務局が数値に換算し、平均値を算出。

〈判定基準〉

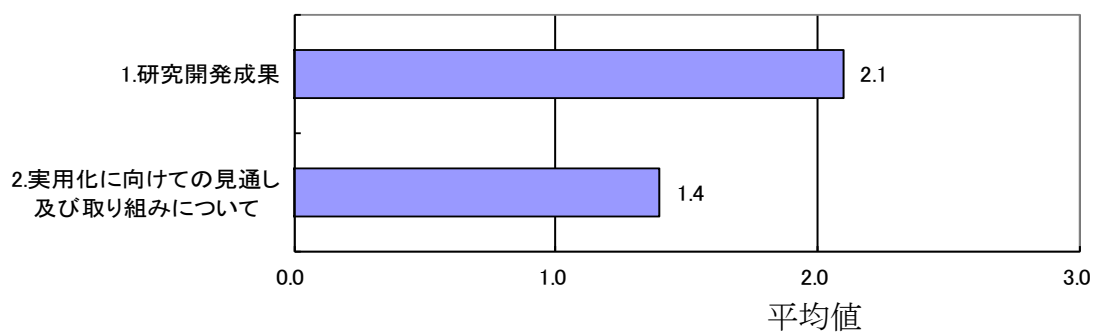
1. 事業の位置付け・必要性について	3. 研究開発成果について
・非常に重要 →A	・非常によい →A
・重要 →B	・よい →B
・概ね妥当 →C	・概ね妥当 →C
・妥当性がない、又は失われた →D	・妥当とはいえない →D
2. 研究開発マネジメントについて	4. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて
・非常によい →A	・明確 →A
・よい →B	・妥当 →B
・概ね適切 →C	・概ね妥当 →C
・適切とはいえない →D	・見通しが不明 →D

3. 2 個別テーマ

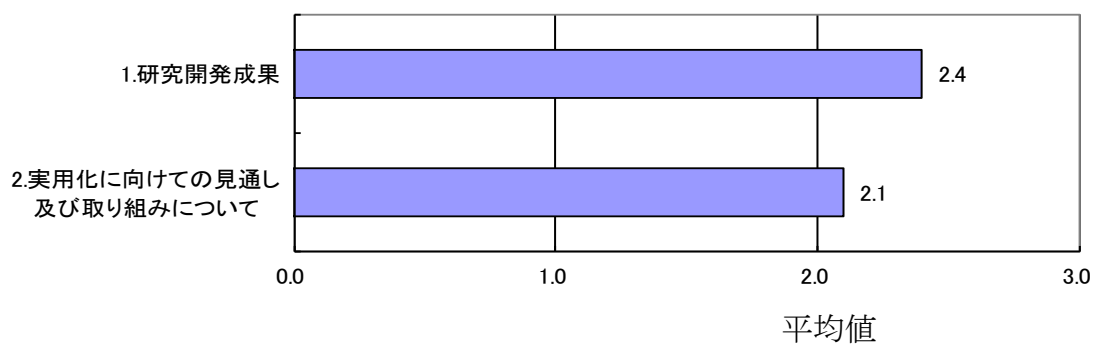
3. 2. 1 バイオ材料融合プロセス技術の開発



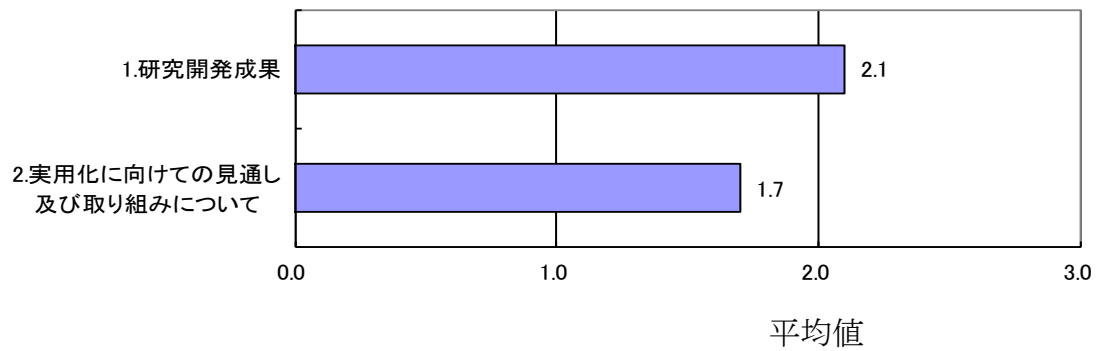
3. 2. 2 有機材料融合プロセス技術の開発



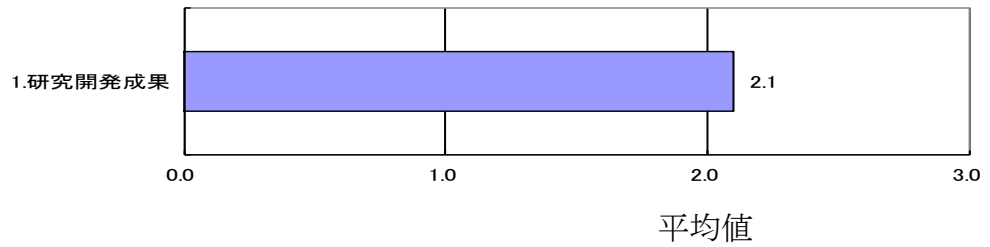
3. 2. 3 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発



3. 2. 4 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発



3. 2. 5 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備



個別テーマ名と評価項目	平均値	素点 (注)							
3. 2. 1 バイオ材料融合プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果	2.6	A	A	A	B	B	B	A	
2. 実用化に向けての見通し及び 取り組みについて	2.3	B	A	A	B	B	B	B	
3. 2. 2 有機材料融合プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果	2.1	A	A	B	C	B	C	A	
2. 実用化に向けての見通し及び 取り組みについて	1.4	C	B	C	C	B	C	B	
3. 2. 3 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果	2.4	A	A	A	B	B	B	B	
2. 実用化に向けての見通し及び 取り組みについて	2.1	B	B	A	B	B	B	B	
3. 2. 4 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発									
1. 研究開発成果	2.1	B	B	A	B	B	B	B	
2. 実用化に向けての見通し及び 取り組みについて	1.7	C	B	B	B	B	C	B	
3. 2. 5 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備									
1. 研究開発成果	2.1	A	B	A	B	B	C	B	

(注) A=3, B=2, C=1, D=0 として事務局が数値に換算し、平均値を算出。

〈判定基準〉

1. 研究開発成果

- ・ 非常によい →A
- ・ よい →B
- ・ 概ね適切 →C
- ・ 適切とはいえない →D

2. 実用化に向けての見通し及び
取り組みについて

- ・ 明確 →A
- ・ 妥当 →B
- ・ 概ね妥当 →C
- ・ 見通しが不明 →D

第2章 評価対象プロジェクト

1. 事業原簿

次ページより、当該事業の事業原簿を示す。

「異分野融合型次世代デバイス製造技術 開発プロジェクト」

事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術開発推進部
-----	------------------------------------

—目次—

概 要

プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について	I-1
1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性.....	I-1
1.1 NEDO が関与することの意義.....	I-1
1.2 実施の効果(費用対効果).....	I-2
2. 事業の背景・目的・位置づけ.....	I-2
II. 研究開発マネジメントについて	II-1
1. 事業の目標.....	II-1
2. 事業の計画内容.....	II-7
2.1 研究開発の内容.....	II-7
2.2 研究開発の実施体制.....	II-12
2.3 研究開発の運営管理.....	II-14
2.4 研究成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性.....	II-19
3. 情勢変化への対応.....	II-21
4. 中間評価結果への対応.....	II-22
5. 評価に関する事項.....	II-25
III. 研究開発成果について	III-1
1. 事業全体の成果.....	III-1
1.1 成果概要.....	III-1
1.2 成果の意義.....	III-10
1.3 知的財産権等の取得及び標準化の取組.....	III-19
1.4 成果の普及.....	III-33
IV. 実用化に向けての見通し及び取組みについて	IV-1
1. 実用化に向けての見通し及び取組み.....	IV-1
1.1 成果の実用化可能性.....	IV-1
1.2 波及効果.....	IV-2

V. 委託テーマの成果詳細	V-1
①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発	V-2
概要	V-2
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発	V-9
(1A)-1 脂質二重膜の安定形成プロセスの開発	V-9
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	V-56
(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発	V-56
(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発	V-97
(2A)-3 ナノ界面形成及びバイオ高次構造形成分野の最新研究動向調査 (H23—H24)	V-126
①-B 有機材料融合プロセス技術の開発	V-156
概要	V-156
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	V-178
(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成	V-178
(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成	V-239
(1B)-3 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査	V-274
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	V-284
(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成	V-284
(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価	V-349
(2B)-3 赤外共鳴アンテナの実証	V-403
(2B)-4 有機高次構造形成プロセス技術の研究動向調査	V-432
② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発	V-446
概要	V-446
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発	V-469
(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度3次元ナノ構造形成技術の開発	V-469
(1)-2 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査	V-643
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	V-649
(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発	V-649
(2)-2 超臨界流体を用いた3Dナノ構造への高均一製膜	V-855
(2)-3 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査	V-886
③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発	V-894
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	V-908
(1)-1 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発	V-908
(1)-2 大型基板直接高速加工プロセスの開発	V-929
(1)-3 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調査(H23-H24)	V-990
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術	V-1002
(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発	V-1002

(2)-2 3次元ナノ構造高速連続加工技術.....	V-1040
(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発.....	V-1142
(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査(H23-24).....	V-1196
④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備.....	V-1222
(1) はじめに.....	V-1222
(1)-1 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの概要.....	V-1222
(1)-2 取り組みの位置付け.....	V-1223
(1)-3 要素研究での取り組み.....	V-1224
(1)-4 実証基盤技術研究の狙い.....	V-1225
(2) データベースの基盤整備.....	V-1226
(2)-1 中間目標.....	V-1226
(2)-2 中間成果のまとめ.....	V-1226
(3) データベースの公開に向けた整備.....	V-1232
(3)-1 最終目標.....	V-1232
(3)-2 実施内容.....	V-1232
(4) まとめ.....	V-1261
(4)-1 最終成果.....	V-1261
(4)-2 今後の展開.....	V-1265
(5) 海外動向調査（μTAS2011/2012）.....	V-1266
(5)-1 学会概要.....	V-1266
(5)-2 参加者動向.....	V-1266
(5)-3 μTAS2011の収集情報.....	V-1269
(5)-4 μTAS2012の収集情報.....	V-1276
⑥ プロジェクト推進及び研究支援業務.....	V-1281
(1) 委員会活動.....	V-1281
(1)-1 BEANSプロジェクト推進連絡会.....	V-1283
(1)-2 技術研究委員会.....	V-1283
(1)-3 知識DB編纂委員会.....	V-1283
(1)-4 シミュレーション委員会.....	V-1284
(1)-5 標準化委員会.....	V-1285
(1)-6 知財委員会.....	V-1285
(2) 広報普及活動.....	V-1288
(2)-1 広報活動.....	V-1288
(2)-2 海外動向調査.....	V-1293

(添付資料)

- ・ A-1:プロジェクト基本計画
- ・ A-2:技術戦略マップ(分野別ロードマップ)
- ・ A-3:事前評価関連資料(事前評価書、パブリックコメント募集の結果)
- ・ A-4:特許論文リスト

概要

最終更新日

平成 25 年 5 月 13 日

プログラム（又は施策）名	ロボット・新機械イノベーションプログラム						
プロジェクト名	異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト	プロジェクト番号				P09008	
担当推進部/担当者	機械システム技術開発部 渡辺 秀明 機械システム部 渡辺 秀明 技術開発推進部 機械システムグループ 渡辺 秀明						
0. 事業の概要	<p>2015 年以降 2025 年に向けて革新的イノベーションを起こし、更なる市場の拡大を図るには、従来電子・機械製造技術と完全に異分野とされてきた技術とを融合させる等により、これまでの製造技術の概念・常識を打ち破った技術を創出することが肝要である。このため、MEMS 製造技術とナノ・バイオ等異分野技術の融合による以下新たな共通基盤製造技術を開発する。 バイオ・有機材料融合プロセス技術、 3次元ナノ構造形成プロセス技術、 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術、また、開発成果の産業界への普及促進に向けた環境整備のため、 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を行う。</p> <p>また、全世界的課題として環境エネルギー問題への対応が国や産業毎に強く求められており、高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発を平成 21 年度補正予算で平成 22 年度まで実施した。（研究開発項目 については、事後評価を平成 23 年度に実施した。）</p>						
. 事業の位置付け・必要性について	<p>MEMS 技術戦略マップでは、「MEMS はトップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的デバイスとして広く浸透する。」と記載されている。例えば、「医療・福祉」分野では、人体に与える負荷を極小化させる医療診断システムや、「安全・安心」分野として、広くセンサネットワークを構築し、災害監視や地球観測に適用可能な宇宙で使えるような革新的デバイスの創出が望まれている。この第 3 世代 MEMS である革新的次世代デバイス(BEANS:Bio Electromechanical Autonomous Nano Systems)を創出するためには、その基盤技術であるプロセス技術の確立が必須である。</p>						
. 研究開発マネジメントについて							
事業の目標	<p>本プロジェクトは、MEMS 技術戦略マップのロードマップによる 2025 年以降の技術等を見越し、研究開発の目的に即した革新的製造プロセス技術を抽出し、その技術を確立することを目標とする。更に、本技術開発を通じて得られた共通基盤製造技術に関わる知識を集約し、データベースを整備する。上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、各項目間の連携にも配慮しながら、研究開発を実施する。 バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発、 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備。</p> <p>また、平成 21 年度補正予算で平成 22 年度まで 高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発を実施した。</p>						
事業の計画内容	主な実施事項	H20f	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	
	バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発						▶
	3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発						▶
	マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発						▶

	異分野融合型 次世代デバイス 製造技術知識デ ータベースの整 備						
	高機能センサ ネットシステム と低環境負荷型 プロセスの開発						
開発予算 (会計・勘定別 に事業費の実 績額を記載) (単位:百万 円) 契約種類: をつける (委託()助 成()共 同研究(負担 率())	会計・勘定	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	総額
	一般会計	1,150	1,091	762	712	817	4,532
	特別会計 (一般・電源・需給 の別)	(METI 直執行)	(一般)	(一般)	(一般)	(一般)	
	開発成果促進財 源		51	70		80	201
	総予算額	1,150	1,142	832	712	897	4,733
	(委託)	委託	委託	委託	委託	委託	
開発体制	経産省担当原課	製造産業局産業機械課、産業技術環境局研究開発課					
	プロジェクトリ ーダ	技術研究組合 BEANS 研究所 所長 遊佐 厚					
	委託先 (平成 24 年度時 点)	技術研究組合 BEANS 研究所 【オムロン、オリンパス、数理システム、セイコーインスツル、大電、テルモ、デンソー、東芝、東芝 機械、ナガセコムテックス、パナソニック、フジクラ、富士電機システムズ、古河電工、みずほ情報総研、 三菱化学メディエンス、三菱電機、リンテック、(財)九州先端科学技術研究所 (財)福岡県産業・ 科学技術振興財団(財)マイクロマシンセンター、(独)産業技術総合研究所】 国立大学法人 東京大学 国立大学法人 九州大学					
情勢変化への対 応	1. 研究開発項目 (3)「宇宙適用3次元ナノ構造形成技術」を終了 研究開発項目 (3)に関しては基本プロセスおよび検証基本手法の主要な部分についての研究開発 は完了し、実用化の目処が立ったため、早期に産業応用を目的にした開発にシフトした。 2. 『研究開発項目 高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発』を追加公募 全世界的課題として、環境エネルギー問題への対応が国に求められている中、低炭素社会づくりに 貢献する高機能 MEMS センサおよびそれを活かしたネットワークシステムの構築と、革新的次世 代デバイスの実用化における低環境負荷型製造プロセス技術を確立することを目的とする公募を行 い、実施者を選定した。						
中間評価結果へ の対応	1. より出口を指向したプロジェクト目標の設定や実施体制の見直しを行った。 ・それまで実施中の43のサブテーマ全てについて、想定するアプリケーションの市場性、定量 的な目標設定の可否、産業競争力強化への寄与等の観点から、PL・NEDOにて評価を実施。 ・想定するデバイスとそれを実現する要素技術、の観点から14のサブテーマに絞り込み。 2. 基本計画の見直し(産業上有用/有望な検証デバイスの想定、テーマ目標の意義付けと可能な限 りの定量化・数値化)						
評価に関する事 項	事前評価	平成 19 年度実施 担当部 機械システム技術開発部					
	中間評価	平成 22 年度 中間評価実施 担当部 機械システム部					
	事後評価	平成 25 年度実施予定 担当部 技術開発推進部					

異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト（通称：BEANS プロジェクト）は平成20年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始され、平成21年度からNEDO委託事業として実施した。本プロジェクトでは、課題を研究開発項目 バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発、及び 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備の4つに分けて、異分野融合型次世代デバイス（BEANS）製造のための基盤プロセス技術の研究開発とデバイス化のためのプロセス技術群のプラットフォーム構築を推進した。なお、研究開発項目は、-A バイオ材料融合プロセス技術の開発、及び -B 有機材料融合プロセス技術開発に項目を分け、各々、研究センターに対応させて研究開発の運営管理を行った。BEANS プロジェクトの総括を図1に示す。ここに記載の通り、プロジェクト全体としての目標は、ほぼ達成されている。

BEANSプロジェクト総括

- プロジェクト全テーマが前期の中間目標を達成した。後期は出口イメージをより鮮明にした研究テーマに再構築し、想定デバイスによるプロセス実証を加速し、最終目標（プロセス技術群の開発・プラットフォームの構築）をほぼ達成した。
- 実用化促進にむけて、3D BEANSの超臨界製膜技術、同じく宇宙適用マイクロナノの2テーマは前倒しで目標を達成し、研究を完了した。
- Transducers、MEMS、センサシンポをはじめとする国内外のMEMS主要会議に多数採択されるなどBEANSプロジェクトの成果を普及させた。
論文 71件、学会発表 460件
- BEANSプロジェクトセミナー、ホームページ、ブログ、及び広報発表等でBEANSプロジェクトの広報普及を積極的に推進した。
セミナー・講演会 61件、刊行物・雑誌等 27件、マスメディア 78件
- 成果展開のため BEANS特許を出願し、その利活用の仕組みとしてワンストップライセンス制度を構築した。
国内出願106件、海外出願21件
- BEANS関連技術の調査結果や研究成果を知識データベースとして整備し、WEB上で公開した。
登録件数1562件

図1 BEANS プロジェクト総括

研究開発成果について

研究開発項目毎の成果詳細は、表1に最終目標、研究開発成果、及び達成度の形式で示す。基本計画記載の最終目標に加え、実用化に向けてより高いレベルで設定した自主目標とも、一部は目標を大幅に上回り達成、その他も計画通りほぼ達成している。

ここで、研究成果の目標達成評価は以下の判定基準で行った。

（×：目標未達成、○：条件付で目標達成、△：計画通り目標達成、◇：目標を大幅に上回り達成）

表 1 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトの最終目標達成状況

①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発			
研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1. 機能性分子を脂質二重膜に導入したセンシングモジュールを試作し、24 時間以上の生化学的な機能発現を電流計測等により実証する。</p>	<p>1. 24 時間の脂質二重膜形成とナノポアタンパク質である αヘモリシン有無における蛍光退色の差異を蛍光計測にて確認した。また、電極機能付きデバイスを開発し、αヘモリシンの電流シグナル計測に成功。更に、イオンチャネルである KcsA を脂質二重膜に導入し、電流シグナル計測に成功した。</p> <p>2. ガンマーカ VEGF との結合領域を付加したイオンチャネル KcsA 改変体の精製方法を確立した。精製した KcsA 改変体を脂質膜デバイスへ導入し、電流計測によってイオンチャネルとしての動作の検出に成功した。</p>	◎
	<p>【自主目標】</p> <p>2. 超高感度一分子センサへの適用に向けて、ガンマーカである VEGF と結合する膜タンパク質の精製方法を確立し、動作することを実証する。</p>		○
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. ハイドロゲルの高次構造形成プロセスを開発し、血糖値観察が可能な埋め込み型デバイスへ適用し、生体内において 3 カ月間、機能することを実証する。</p>	<p>1-1. マイクロ流体デバイスを利用して開発した蛍光ゲルファイバをマウスやラットへ埋め込み、それによる血糖値観察に成功した。さらに、生体内で目標を上回る 140 日間、機能維持することを実証した。</p> <p>1-2. LED・PD を使った実用的な構成の連続測定用デバイスを開発し、血糖値の連続測定に成功した。</p>	◎
	<p>【自主目標】</p> <p>1-2. 血糖値を連続的に測定できる装置を試作する。</p>		◎
	<p>【基本計画】</p> <p>2-1. 毛細胆管構造などの微細組織構造を再構成するプロセスを開発し、少なくとも 1 つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等による測定から定量的に抽出できる条件(細胞配置、添加物、培養日数)を決定する。</p>	<p>2-1. ガス透過性膜、及びコラーゲンゲル表面に形成した直径約 70 μm の円柱窪みに肝細胞を配列し、マトリゲル添加の培養培地中で 2 日間培養することにより、3 次元肝細胞組織を再構成することが可能となり、内部に形成される毛細胆管構造の形状や体積を制御することに成功した。さらに、形成した毛細胆管の内部から、ビリルビン代謝物、及び胆汁酸の成分を定量分析することに成功した。</p> <p>2-2. 上記培養法による肝細胞組織の薬物トランスポーター84 種類、薬物代謝酵素 168 種類の遺伝子発現量を定量し、生体肝臓、及び従来肝細胞培養法による発現量との相対比較を行い、開発した手法が従来法よりも生体に近いことを確認した。</p>	◎
<p>【自主目標】</p> <p>2-2. 薬物動態試験デバイスの実用化に求められる性能の一つである微細組織の代謝酵素、及びトランスポーターの遺伝子量を明らかにする。</p>	◎		

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発			
研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1. 有機半導体のキャリア拡散距離である200nm以下の間隔を有するナノ構造体表面に低分子有機材料の配向・高分子材料の被覆プロセスを開発する。</p> <p>2. プロセスの有効性確認のため、</p> <p>a. 有機薄膜の分子配向制御プロセスを開発し、光電変換デバイスの変換効率が20%向上することを示す。</p> <p>b. 陰極(金属電極)上にナノ構造形成プロセスを開発し、発光デバイスの光取り出し効率が20%向上することを確認する。</p> <p>3. 有機薄膜の損傷によるデバイス特性の低下を10%以下に抑える中性粒子ビームエッチングプロセスを開発する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>4. 材料・デバイス構造の最適化により、光電変換デバイスの変換効率を30%向上(効率8%)することを示す。</p> <p>5. タンデム型有機薄膜太陽電池の材料・構造・プロセスの検討により、単層セルに対し、2倍以上の電圧(Voc)、及び効率20%向上を目指す。</p>	<p>1. 真空蒸着での低分子有機半導体の配向メカニズムの解明を通して配向制御法を開発し、電子移動度を2桁向上させることに成功した。また、材料充填、表面平坦化に関しては、50nm間隔への低分子有機半導体の充填、200nm間隔への高分子有機半導体の充填に各々成功した。</p> <p>2-a. 従来の変換効率5.25%に対し、配向性分子であるDBPとC70のバルクヘテロ型有機太陽電池により6.4%を実現し、22%の効率向上を達成した。</p> <p>2-b. 凹凸ピッチ720nm、深さ70nmの井形構造テンプレートをを用いて作製した鏡面微細凹凸基板上に有機ELデバイスを作製し、光取り出し効率31%向上を達成した。</p> <p>3. 有機ELデバイスの陰極(金属電極)をマスクとし、中性粒子ビームにてエッチングすることで、デバイス特性の低下を約7%に抑制できることを示した。</p> <p>4. 水平配向性を示すDBPを結晶性C70に混合させるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池により、光電変換効率7.0%を実現した。さらに、BCP/PCTBIを陰極側に導入することで、BCPのみの場合に比べ効率を1.145倍に高めることに成功した。両手法の組み合わせで、計算上$7\% \times 1.145=8.015\%$と効率が30%向上することを示した。</p> <p>5. DBP/C60バルクヘテロ構造を光電変換層に持つタンデム型有機薄膜太陽電池において、中間層である電荷再結合層の材料にドーブ型電子輸送材料を用い、Voc2倍、同一光源による出力1.85倍を達成した。</p>	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>△</p> <p>○</p>

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 径 50 nm 以下の有機分子ナノピラー構造、100 nm 以下の均一ポアを有する有機分子ナノポーラス構造を自己組織的に形成するプロセスを開発する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>1-2. 分子配向性発光材料については、将来のディスプレイ用途への適用を目指し、発光材料の多色化を進める。</p> <p>1-3. 開発済の材料を改良し、PL 量子効率 80%(従来比 1.6 倍)を実現する。</p>	<p>1-1. 基板温度、及び蒸着膜厚を制御することにより、真空蒸着法を用いて径 30nm、長さ 100nm のナノピラーの形成を実現した。本成果を基に成果促進の取組みを実施し、赤外線共鳴アンテナに適應できることを示した。</p> <p>1-2. 新たな配向性白金錯体の母骨格である、ビス(フェニルピリジル)フェニレン配位子について、赤色、青色の発光を示す分子設計を行った。</p> <p>1-3. 配向性を示すために導入したブチルピフェニル部位の先の白金錯体部位を、従来のアセチルアセトナトフェニルピリジル型から、N 架橋されたビス(フェニルピリジル)アミノ型にすることで、PL 量子効率 85%を達成した。</p>	<p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p>
	<p>【基本計画】</p> <p>2-1. ライン・アンド・スペース(L/S) = 100 nm 以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを開発する。</p> <p>2-2. 開発されたナノ構造を熱電変換デバイスに適用し、熱電特性(パワーファクター) $P = 10 \mu W m^{-1} K^{-2}$ 以上得られることを実証する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>2-3. 水平型デバイスの更なる高性能化に加え、垂直型のデバイス構造を検討し、水平型と同等のパワーファクタを実現する。</p> <p>2-4. 開発済みの BCP をテンプレートに用いるナノポーラス熱電半導体膜形成プロセスを、シミュレーション技術を活用した熱電特性評価をもとに最適化し、$ZT=1.0$ を超えるフレキシブル熱電半導体デバイスを作製する。</p>	<p>2-1. プロセス雰囲気における湿度を制御することでナノレベルの水分子クラスター：ナノミストを形成し、直径 80nm のナノポアの形成に成功した。また、陽極酸化アルミナによるナノポーラス構造を形成し、100nm 以下の網目構造を形成した。これをテンプレートとしたプロセスを開発した。</p> <p>2-2. 高分子系熱電変換デバイスにおいて、分子の規則的なナノ構造を壊すことなくドーピングを行い、$P=27 \mu W m^{-1} K^{-2}$ を達成した。</p> <p>2-3. 溶液で使用できる n 型有機熱電素子を開発した。$P=28 \mu W m^{-1} K^{-2}$ と P 型と同等の性能を示した。垂直型デバイスは、未だ解決すべき課題が多く確立には至っていない。</p> <p>2-4. 単層のポーラスフィルム上にアークグラズマガンで熱電薄膜を成膜することで $p,n-Bi_2Te_3$ とともに $ZT > 1$ を超えるナノ構造熱電材料の作製に成功した。さらに、シミュレーションによりポーラス基板と熱電材料厚みの最適な比率を計算し、その結果をもとにポリイミドフィルム上に作製したフレキシブル熱電デバイスは、出力が 1.5 倍に向上し、センシングデバイスの駆動デモに成功した。</p>	<p>○</p> <p>◎</p> <p>△</p> <p>○</p>

②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 超低損傷エッチングにおいて±10%の精度で予測・設計できるシミュレーション技術を活用して、被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)をエッチング速度0.3 μm/min以上で形成するプロセスを開発する。</p>	<p>1-1. 被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(開口アスペクト比が約20)を、エッチング速度0.1 μm/minで形成するプロセスを実現した。なお、実験に基づいたシミュレーションにて、中性粒子ビームエッチングによって、開口アスペクト比100、エッチング速度0.3 μm/minを実現するための課題を導き、実用化に向けた指針を得た。</p>	△
	<p>1-2. 超低損傷エッチング技術を活用し、300MHz帯での動作可能な高周波デバイスを試作し、超低損傷エッチングの有効性を確認する。</p>	<p>1-2. 平行平板型、及びディスク型高周波デバイスを作製し、MEMSとトランジスタが集積化された独自のフィルター特性が発現されることを確認した。また、実用化を見据えて8インチファンドリで試作することで、プロセスの課題抽出ができた。</p>	△
	<p>【自主目標】</p> <p>1-3. MEMSトランジスタの作製に不可欠である0.2 μmギャップ、2 μm深さの超低損傷垂直エッチングを実現し、従来プロセスに対する無損傷エッチングの優勢を示す。</p>	<p>1-3. 従来プロセス、及び超低損傷エッチングにて、デバイスを作製・評価した結果、振動特性(Q値)が約50倍向上、電気特性(I-Vカーブ)が約10%向上することを確認し、超低損傷エッチングの優位性を実証した。</p>	○
	<p>【基本計画】</p> <p>2-1. 石英、ホウ珪酸ガラス等に対して、フェムト秒レーザーアシストエッチングにより、水平、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ10000、100を実現するプロセスを開発する。</p>	<p>2-1. フェムト秒レーザーアシストエッチングにより、水平方向では、短径90 nmでアスペクト比25000、垂直方向はトレンチ構造にてアスペクト比1000を達成した。長径は石英ガラスで1 μm、ホウ珪酸ガラスで500 nmのナノ流路作製に成功した。</p>	◎
	<p>【自主目標】</p> <p>2-2. 本技術を用いたバイオチップのプロトタイプを作製する。</p>	<p>2-1. ナノ流路を介してバクテリア単体を安定(72時間以上)に捕捉できることを確認した。また、ナノ流路を用いてドロブレット作製デバイスを考案し、直径1 μm程度の微粒子を大量かつ安定的に作製できることを実証した。</p>	◎

	(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 先端電極部を 100 nm(自主目標:30 nm)以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作する。</p>	<p>1-1. 先端電極幅が 30nm 以下である耐摩耗マルチプローブを量産加工対応プロセスにて試作し、ブロープリソグラフィにより2mの摺動後にも描画精度を維持できることを実証するとともに、マルチ化によるスループット向上の可能性を確認した。また、同マルチプローブにてμm～nmスケールの描画が任意に実施可能であることを示した。</p>	◎
		<p>(続き)</p> <p>(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術</p> <p>1-2. プローブ先端におけるナノトライボロジーモデルを構築する。</p>	<p>1-2. プローブ先端における『接触抵抗低減』『摩擦力安定化』『耐摩耗性向上』の各種トライボロジー現象に関するモデルを構築し、3 項目を同時に実現するための具体的方策を提示した。</p>	○
		<p>1-3. 摺動距離 1mを経たプローブの接触抵抗値を 1MΩ以下に抑えられることを実証する。</p>	<p>1-3. これに沿って選択した Ru 膜上 RuOx 膜媒体を用いて、0.3 m の摺動試験の過程で持続的に平均接触抵抗値を 1 MΩ以下に抑えられることを実証した。</p>	○
		<p>【基本計画】</p> <p>2-1. 各種金属・半導体表面とナノマテリアルとの 2 重認識バイнда分子を構築し、MEMS 構造上への自己組織的ナノ配列プロセス技術を開発する。</p>	<p>2-1. 同定した CNT 結合性ペプチドアプターについて 2 重認識バイнда分子を設計し、CNT センサ構造上への自律的な機能性ナノ粒子配列、ならびに、バイнда分子を介した各種基板表面(金、酸化亜鉛、シリコン酸化膜)への CNT の配向的固定化(薄膜形成)に成功した。</p>	○
<p>2-2. 3次元形状表面のナノチューブ修飾による潤滑化を検討し、無修飾時に比べ摩擦抵抗を 1/10 を実現する。</p>	<p>2-2. CNT 修飾表面の摩擦特性評価の結果、30%程度の摩擦抵抗の低減を確認したが、表在する生体材料の効果により劇的な低下は見込めないことを明らかにした。また、実証デバイスとしてペプチドアプターにより自律的に CNT 固定化した薄膜トランジスタ(TFT)の作製に成功した。さらに、同定したペプチド配列をモデル蛍光タンパク質に組み込み CNT センサ素材上へ生体材料の選択的および自律的な配向修飾が可能であることを示した。</p>	△		

		<p>【基本計画】 3-1. 直径 100 nm 以下のナノチューブバンドルを均一性 10%以上でプローブ尖塔に修飾するプロセスを開発する。</p> <p>【自主目標】 3-2. 開発した CNT 修飾プローブにて、アスペクト比 5 以上の表面段差測定を目指す。</p> <p>3-3. マルチプローブへの適用可能性や、CNT に機能分子を修飾したセンサ・プローブの可能性を示す。</p>	<p>3-1. 誘電泳動法を用いて市販のシリコンカンチレバーの先端に均一性10%以上で直径 100nm 程度の CNT バンドルを形成することに成功した。</p> <p>3-2. 作製した CNT カンチレバーを用いて多孔質アルミニウム基板の AFM 観察をおこなった結果、従来のシリコンや CNT カンチレバーと同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証した。</p> <p>3-3. CNT センサの実用に向けて、段差構造をもったマルチ尖頭電極間にCNTバンドルを架橋させ、半導体・金属の電気特性の測定や、DNA やペプチド分子を用いた CdSe ナノ粒子の修飾に成功した。</p>	<p>○</p> <p>○</p> <p>△</p>
		<p>【基本計画】 4-1. 3 次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。</p> <p>4-2. 3 次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発し、ガスセンサに適用、エタノールを対象に濃度 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 を実現する。</p> <p>4-3. 検出対象ガス種を拡大し、VOC、SOX、NOX 等の検出が可能であることを確認する。</p>	<p>4-1. 有機樹脂により基板上に選択的にパターニングされた 3 次元トレンチ構造中に、100 nm 以下の金属酸化物粒子、及びポリマー粒子を高密度に充填し、ポリマー粒子を除去する事によりガスセンサに適用する多孔体センサ層を形成した。両粒子の添加比率を調整する事により、細孔密度の制御に成功した。</p> <p>4-2. マイクロヒーターを加工した 3 次元構造基板上にナノ粒子配列プロセスを利用した多孔体ガスセンサ層を形成し、エタノール濃度 100 ppm のガス存在下の抵抗変化比 136 を達成した。</p> <p>4-3. VOC であるトルエンガス検出を行い 100ppm ガス存在下で感度 43 を達成した。</p>	<p>◎</p> <p>◎</p> <p>○</p>

③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 局所雰囲気制御下で非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メータ級の大面積基板上にスキニングして、膜厚均一性 $\pm 10\%$ 以下、及び現行真空装置以上の成膜速度 $60\text{nm}/\text{分}$ で大面積基板上に形成可能とするプロセスを確立するとともに、それを実現する装置仕様を決定する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>1-2. 大気圧プラズマ成膜における雰囲気制御や各種固体ソースによるシリコン膜の荷電子制御プロセスに取組み、光電変換デバイスや歪抵抗効果デバイスにより検証する。</p>	<p>1-1. 大気圧プラズマ成膜に用いる電源の高周波化 ($13.56 \text{ MHz} \Rightarrow 150 \text{ MHz}$)、構成材の低誘電率化と下部電極 GND 強化により高電力密度下での安定放電を実現可能にし、膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下)、電子移動度 $1.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$、及び成膜速度 $118 \text{ nm}/\text{min}$ を確認した。また、雰囲気制御開放系装置にて密閉型機と同等の多結晶シリコン膜の形成を実現し、電子移動度 $1 \sim 3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を確認した。</p> <p>これらの成果より、雰囲気制御下で大気圧プラズマにより大型基板へ機能膜高速形成を実現するプロセス技術/装置仕様を示した。</p> <p>1-2. 大気圧プラズマ Si 膜中のドーパント (リン、ボロン) 濃度が、成膜に用いる固体ソース中の濃度に比例することを確認した。P(B-doped)/N(P-doped) 型の何れも電子デバイスに適用可能な導電率 $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ を達成した。本プロセスを用いて成膜したシリコン膜を機能膜とした光電変換デバイスと歪抵抗効果デバイス (圧力センサ) を試作し、動作を検証した。</p>	<p>○</p> <p>○</p>
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 繊維状基材上に、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に $50\text{m}/\text{min}$ 以上の線速にて形成するプロセスを開発する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>1-2. ダイコーティングによる薄膜形成を含む連続プロセスによって繊維状光電変換デバイスを作製する。</p>	<p>1-1. 基材搬送、前処理、溶液塗布、熱処理の一連のプロセスを含むリールツーリールの連続成膜システムを構築した。このうちダイコートに応用した塗布ヘッドには基材の厚さ変動にリアルタイムに対応する膜厚制御機構を組み込んだ。この成膜システムを用いて圧電薄膜(PVDF)、電極薄膜(PEDOT:PSS)、絶縁薄膜(PMMA)、半導体膜(P3HT:PCBM)について、各々連続的に $50\text{m}/\text{min}$ の線速での薄膜形成を実現した。</p> <p>実用の例として電極薄膜、半導体膜では $\pm 5 \mu\text{m}$ の基材厚変動を持つ PET 基材に対して $150\text{nm} \pm 5\%$ の成膜が可能となるなど、膜厚の精密制御が確認できた。</p> <p>1-2. ダイコーティングによる成膜で基材線速 $50 \text{ m}/\text{min}$ が確認できた電極薄膜 (PEDOT:PSS)、半導体膜 (P3HT:PCBM) を用い、幅 5 mm の基材上に繊維状有機薄膜太陽電池を作製することに成功した。</p>	<p>○</p> <p>○</p>

	<p>【基本計画】 2-1. 繊維状基材に 3 次元ナノ構造を加工速度 20 m/min 以上で形成するプロセスを開発する。</p> <p>【自主目標】 2-2. 成形パターンのシームレス化を実現する。</p> <p>2-3. 繊維状基材上に最小線幅 2 μm のパターンを形成する 3 次元露光プロセスを開発し、抵抗型温度検出デバイスを作製する。</p> <p>2-4. 開発した中空繊維状基材内パターン形成プロセスを用い、100 dpi 相当の素子密度で寸法 2 cm 角以上のシート型表示デバイスを試作する。</p>	<p>2-1. 開発した高速荷重制御機構を有する繊維状基材への微細形状転写システムにて、センサシート向け製織ガイド構造を送り速度 20m/min で繊維状基材に高速・連続インプリント加工した。</p> <p>2-2. 高精度化した円筒型モールドにより、成形パターンのシームレス化を実現した。</p> <p>2-3. 3D レーザリソグラフィシステムによるパターンニングプロセスを提案し、3 次元形状表面に最小線幅 2μm のクロムパターンを形成可能であることを実証し、繊維状基材上への抵抗型温度検出デバイスの作製に成功した。この抵抗温度係数は 0.00384 /°C であり、従来の抵抗型温度センサより高い感度が得られた。</p> <p>2-4. 内径 100μm の PC 樹脂製中空繊維状基材内に磁気駆動可能なセル状構造を約 90dpi 相当の密度で均一連続形成した反射型表示素子、及びこれを集積した 2cm 角のシート型デバイスを試作し、公差を確認した。</p>	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>△</p>
	<p>【基本計画】 3-1. タッチセンサ、光電変換デバイス、有機圧電デバイス、LEDやMEMSセンサ実装デバイス、圧力検出デバイス、及び温度検出デバイスの繊維状基材への素子製作技術、実装技術、及び製織技術を開発し、デバイス面積 1 m x 1 m 以上で 3 種類(自主目標:5 種類)以上の素子が密度 400 個/m² で集積されたセンサアレイを実現するプロセスを構築する。</p> <p>【自主目標】 3-2. 10 本 x 10 本の模擬シートにおいて、接触圧力 100MPa のもとで、比摩耗量が 10⁻⁴ mm/N・m 以下、導電性繊維間の抵抗値 1 Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する。</p>	<p>3-1. P3HT と PCBM をダイコーティングした光電変換ファイバー、PVDF を成膜した圧電ファイバー、リボン状フレキシブル基板に LED を実装したデバイス、PEDOT をパターンニングした圧力検出デバイス、及びファイバー上への 3 次元リソグラフィ技術により作製した温度センサデバイスの 5 種類の繊維状素子を面積 1 m x 1 m に集積し、集積化するプロセスを開発した。</p> <p>3-2. 15 本 x 15 本の模擬シートにおいて、曲率半径 1cm の曲げ変形まで基材間の安定的な接触を維持できる導電性ポリマーを被覆したエラストマー可動接点構造を開発した。接触圧力 100MPa のもとで 100 万回の繰り返し接触試験を実施し、接点摩耗はほとんど無く、導電性繊維間の抵抗値は 1 Ω 以下となることを確認した。</p>	<p>○</p> <p>○</p>

④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備			
研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度
(1) BEANS 知識データベースシステムの機能構築	【基本計画】 1-1. 異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化する。	1-1. 異分野融合型デバイス製造技術知識データベースの改良、及び公開に向けた機能の整備を行った。具体的には、ユーザが閲覧している記事と類似した記事の検索・表示機能の改良、記事へのノート機能の強化を行った。	○
(2) BEANS 知識データの蓄積、充実化と編集	1-2. 蓄積するデータ数は 1,500 件以上とし、この知識情報をMEMS 用設計・解析支援システムで活用できるようにする。	1-2. 知識データの累積数は、各 BEANS センターから 784 件、知識データベース編集委員会の 4 つのワーキング・グループにより 778 件となり、合わせて 1,562 件と目標の 1,500 件を上回る知識データを登録した。また、技術分類の見直し等による分野的なバランス向上も実現した。	○

投稿論文	「査読付き」73 件
特 許	「出願済」110 件、「登録」0 件、「実施」0 件(うち国際出願 21 件)
その他の外部発表 (プレス発表等)	「学会発表」442 件、「セミナー講演会・展示会」71 件、「刊行物」30 件 「マスメディア」84 件

・ 実用化に向けての見通し及び取組みについて

本プロジェクトは異分野融合型次世代デバイスを製造するための基盤技術開発のプロジェクトであるが、参画している企業は出口イメージを明確に持って参画し、企業により実用化予想時期は異なるが、早い企業では 2012 年からの事業化を予想しており、遅い企業でも 2023 年の事業化を予想している。開発のマイルストーンも明確になっており、成果の実用化の可能性は高いと考える。特に宇宙適用 3 次元ナノ構造形成技術の開発では、最終目標を前倒して実現し、プロジェクト内で基盤技術として研究開発を継続するよりも、企業内で早期に実用化に向けた研究開発段階へ移行した方が良いとの判断からプロジェクトからスパインアウトさせ、実用化を加速している。また、デバイス化研究へ移行が可能な粒子配列技術、中性粒子ビームエッチング技術、ナノマルチプローブ形成技術に関しては、21 年度の補正予算を導入して、実用化に向けて研究開発の加速を図っている。知識データベース(DB)に関しては、プロジェクト終了時には統合化された知識 DB システムを(財)マイクロマシンセンターに移管し、継続的な知識データ閲覧サービスおよびデータ更新事業へ移行する予定である。

・ 基本計画に関する事項

作成時期	平成 20 年 3 月 作成
変更履歴	平成 21 年 3 月 改訂 (NEDO へ移管されることに伴う根拠法等の変更) 平成 21 年 12 月 改訂 (研究開発項目 「高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発」を追加) 平成 22 年 3 月 改訂 (研究開発項目 (3)宇宙適用 3 次元ナノ構造形成技術」の研究開発の目標を産業化の進展を踏まえ変更) 平成 23 年 3 月 改訂 (中間評価結果を踏まえた変更) 平成 24 年 3 月 改訂 (所管部署の変更)

プロジェクト用語集

- 【3T3 細胞】 マウスの皮膚に由来する繊維芽細胞培養細胞株で、3日ごとに3分の1の細胞数で継代し樹立されたことが名前の由来である。1980年代前半に、がん細胞由来の発癌遺伝子探索のためのDNA依存形質転換実験に広く使われた。最終的には脂肪細胞に分化する。
- 【AFFD】 Axi-symmetric Flow Focusing Device の略で、MEMSを適用したマイクロピーズを作製する3次元マイクロ流路デバイスである。2本の同軸対称の中空流路から構成されており、それぞれの流路は導管を通じて、溶液を分離したままデバイスの中へ送液することができる。これらの溶液が互いに混じり合わない性質を持っている場合、オリフィスに流れが集中し、内側の流路を流れていた溶液が均一径の液滴となる。
- 【CYP3A4】 シトクロム P450 3A4 (CYP3A4) はシトクロム P450 (CYP) の分子種の一つであり、人体に存在する生体異物 (xenobiotic) を代謝する酵素の主要なもの1つである。CYPによる酸化反応では寄与する範囲が最も広い。また、肝臓に存在する CYP のうちの大部分を占める。
- 【CYP 酵素】 CYP はシトクロム P450 (英: Cytochrome P450) の略であり、水酸化酵素ファミリーの総称である。様々な基質を水酸化するので、多くの役割を果たす。肝臓において解毒を行う酵素として知られているが、ステロイドホルモンの生合成、脂肪酸の代謝や植物の二次代謝など、生物の正常活動に必要な反応にも関与している。
- 【dripping-jetting 遷移】 液滴の生成におけるモードはドリッピングとジェットイングに分類され、それらモード間の遷移は分散相と連続相ウエーバー数およびキャピラリー数で整理できる。
- 【FDTD 法】 FDTD 法 (Finite-difference time-domain method; FDTD method) は、電磁場解析の一手法である。日本語では時間領域差分法、有限差分時間領域法などと訳されるが、もっぱら FDTD 法と呼ばれる。
- 【HepG2 細胞】 HepG2 細胞とは Human hepatocellular liver carcinoma cell line のことでヒト肝癌由来細胞株である。
- 【Holm の接触理論】 弾性接触している接点の有効接触面積が集中抵抗に寄与し、通電性能と接触点面積に相関があるという理論である。
- 【MBP】 Maltose Binding Protein の略であり、MBP はグラム陰性菌が持つ、様々な物質 (例えば糖類、アミノ酸類、陰イオン類など) を特異的に結合し、それらの能動輸送に関連する一群のタンパク質の一つである。
- 【Min6m9 細胞】 膵臓のランゲルハンス島を構成する細胞の MIN6 細胞は生理的グルコース濃度の範囲で濃度依存性にインスリン分泌をするはじめての細胞株である。MIN6m9 細胞は MIN6 細胞の下位細胞株で、多数回の反復継代培養に耐えて優れたグルコース誘導性インスリン分泌機能を安定に維持できる。このため、m9 細胞株は、2型糖尿病の治療薬の開発において、候

補化合物のスクリーニングシステムとして、及びそれに基づく化合物設計のために、有利に利用することができる。

- 【MRP2】 MRP2(Multidrug resistance associated protein 2) は肝臓に比較的特異的に発現する分子で、肝細胞の胆管側(apical) に発現してグルタチオン抱合体、グルクロン酸抱合体、硫酸抱合体、有機アニオン系化合物を輸送する。
- 【OATP1】 Organic Anion Transporting Polypeptide 1 の略である。ラット肝臓より単離された Na^+ -非依存的有機アニオントランスポーターである。(アニオン：負に荷電したイオン)
- 【P3HT】 P3HT(ポリ 3 ヘキシルチオフェン)は有機半導体を活性層に用いた電界効果トランジスタである有機電界効果トランジスタ(OFET)に用いられる高分子有機半導体材料。
- 【PDMS】 Polydimethylsiloxane (ポリジメチルシロキサン)の略である。シリコンゴム的一种であり、モールディング(型取り)によりマイクロ構造が製作でき、サブミクロンの構造まで転写可能である。自己吸着性があるため、大きな内圧を必要としない場合は基板に貼り付けるだけでシール出来るのが、他の材料に比べて優れた点の一つである。無色透明であり、可視光領域による吸収が小さく、自家蛍光もほとんどみられないため、バイオ分野で用いられる蛍光検出にも使用されている。また、生体適合性材料で通気性があるため、細胞や組織に悪影響を及ぼさない。
- 【PEDOT】 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン))の略である。PEDOT は導電性高分子のなかでも高い電気伝導度および良好な耐久性を示すことから、数多くの応用が提案され、既に電解コンデンサの陰極材料、帯電防止材料や透明導電膜として実用化されている。
- 【PTCDA】 PTCDA(Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride:ペリレンテトラカルボン酸二無水物)は典型的な有機半導体として知られる。
- 【QCM】 QCM(Quartz Crystal Microbalance) は水晶振動子の電極表面に物質が付着するとその質量に応じて共振周波数が変動する(下がる)性質を利用し極めて微量な質量変化を計測する質量センサ。
- 【RCWA 法】 RCWA 法とは Rigorous Coupled Wave Analysis 法のことであり、厳密結合波解析法などと訳されることもある。RCWA 法はスカラー解析ではなく、電場・磁場がベクトル場であることを考慮した電磁界解析のうち微分法的一种である。周期的な構造にしか適用できないが、SPR(Surface Plasmon Resonance: 表面プラズモン共鳴)現象などのシミュレーションに用いることができる。
- 【SAM】 自己組織化単分子膜(SAM: Self-Assembled Monolayer) は有機分子が自発的に集合して形成される有機薄膜である。適当な基板材料と反応性有機分子の組み合わせを選択し、有機分子の溶液あるいは蒸気中にその基板

を置いておくと、有機分子と基板材料の化学反応が起こり、分子が基板表面に化学吸着する。ある条件の下では、この化学吸着過程で、有機分子同士の相互作用によって吸着分子が密に集合し、分子の配向性のそろった有機単分子膜が基板表面上に形成される。基板が分子によって被覆され、基板表面の反応サイトがなくなってしまうと、それ以上吸着反応が起こらないため、単分子膜ができたところで膜の成長が停止する。

【TP 活性】

TP(Transporter)が単位時間あたりどのくらいの量運ぶかの指標。

【VEGF 受容体】

血管内皮細胞増殖因子受容体(、英:Vascular Endothelial Growth Factor Receptor、VEGFR)とは受容体型チロシンキナーゼの一種であり、リガンドである血管内皮増殖因子(VEGF)は血管内皮細胞の増殖・遊走の促進、血管透過性の亢進、単球・マクロファージの活性化などを引き起こすが、VEGFRはこれらの作用発現に関与している。

【XRD】

X線回折(エックスせんかいせつ、X ray diffraction、XRD)は、X線が結晶格子で回折を示す現象である。逆にこの現象を利用して物質の結晶構造を調べることが可能である。このようにX線の回折の結果を解析して結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する手法をX線結晶構造解析あるいはX線回折法という。しばしばこれをX線回折と略して呼ぶ。

【ヘモリシン】

七量体を形成して細胞膜に穴を形成するタンパク質である。

【アクリルアミドゲル】

アクリルアミドの重合体のゲルで、電気泳動などの担体に用いるほか、食品添加物としても用いられる。

【アルギン酸カルシウム
PLL】

アルギン酸をカルシウムで固めて、PLL(Poly-L-Lysine:アミノ酸の一つであるリジンが複数連結したポリマー)でコーティングしたもの。

【アルブミン】

アルブミン是一群のタンパク質に名づけられた総称で、卵白(albumen)を語源とし、卵白の構成タンパク質のうちの約65%を占める主成分タンパク質に対して命名され、さらにこれとよく似た生化学的性質を有するタンパク質の総称として採用されている。代表的なものに卵白を構成する卵アルブミン、脊椎動物の血液の血漿に含まれる血清アルブミン、乳汁に含まれる乳アルブミンがある。

【アンチサーファクタン
ト法】

半導体発光素子の内部量子効率を向上させるための低転位化の技術であり、三次元成長を誘起する不純物原子からなるアンチサーファクタント(例えば、Si)を下地層(例えば、GaNバッファ層)の表面に添加することで表面構造を制御する方法。

【エレクトロスプレー】

先端のとがったチューブに高電圧を加えることで電界集中により液体がスプレーする現象である。近年では、質量分析計のイオナイザーとして広く使用されている。また、エレクトロスプレーデポジション法(ESD法)は、各種生体高分子やポリマーの溶液をエレクトロスプレーでスプレーしナノサイズのパーティクルやファイバー(ナノファイバー)を形成させながら、静電気力を利用して基板などに堆積・固定させる手法である。

- 【ストレプトアビチン】 ストレプトアビジン (Streptavidin) はストレプトマイセスの一種 *Streptomyces avidinii* により作られるタンパク質であり、性質はアビジンとよく似ている。研究・検査用に利用されている。
- 【スフェロイド】 スフェロイドは細胞が多数凝集した 3 次元状態の塊 (細胞塊) である。単層培養に比べ、肝細胞などでは細胞の機能を長期間維持することができ、より生体内に近い環境での細胞培養が可能である。
- 【チオール結合】 チオール (thiol) は水素化された硫黄を末端に持つ有機化合物で、メルカプタン (mercaptan) と呼ばれる。
- 【パリレン】 パリレンはパラキシリレン系ポリマーの総称で、ベンゼン環が CH_2 を介してつながった構造を持つ。重合したパラキシリレンは分子量が 50 万にもおよぶ非常に安定した結晶性ポリマーである。またパリレンは化学的にも非常に安定した物質でほとんどの溶剤や薬品に対して不活性であり、電気的にも低誘電率で絶縁性にすぐれ、また機械特性にもすぐれている。
- 【パワーファクター】 熱電変換材料から取り出せる電力の大きさの指標であり、ゼーベック指数の二乗と電気伝導率との積であらわされる。
- 【ファージ提示法】 ファージディスプレイ法ともいう。ファージ提示法は、大腸菌ウイルスの一種である M13 などの繊維状ファージのコートタンパク質にファージの感染能を失わないように外来遺伝子を融合タンパクとして発現させるシステムである。
- 【ブロック共重合体】 性質の異なる二種類以上のポリマーが、共有結合でつながり長い連鎖になったような分子構造の共重合体と呼ぶ。ブロック共重合体の特長はその各ポリマー鎖が独立して凝集し、ミクロ相分離構造を形成することである。その形態は各ポリマー鎖の組成に比例して球状ポリマーからシリンダー構造、さらにはラメラ構造へと変化していく。
- 【プロテオリポソーム】 膜タンパク質を含む小胞をプロテオリポソームと呼ぶ。
- 【ヘテロエピタキシャル成長】 薄膜結晶成長技術のひとつであるエピタキシャル成長 (Epitaxial Growth) において、基板と薄膜が異なる物質である場合をヘテロエピタキシャルと呼ぶ。
- 【ペンタセン】 ペンタセン (pentacene) は 5 つのベンゼン環が直線状に縮合した多環芳香族炭化水素である。
- 【ポリエチレングリコール(PEG)表面修飾界面】 ポリエチレングリコール (polyethylene glycol、略称 PEG) は、エチレングリコールが重合した構造をもつ高分子化合物 (ポリエーテル) である。タンパク質の吸着を防ぐためにハイドロゲルの表面に修飾している。
- 【マルトース】 マルトース (maltose、麦芽糖 (ばくがとう) と呼ばれる) とは、グルコース 2 分子が 1-4 グリコシド結合した還元性二糖。化学式は $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ である。水飴の主成分となっている。
- 【ミクロソーム】 顆粒体とも言われるもので、細胞を潰し混ぜ、遠心分離したときにミトコンドリア、リソソームより軽い画分として回収され、細胞器官としては小胞体に対応する。タンパク質合成活性、脂質合成活性などがある。

- 【薬物トランスポータ】 生体内に投与された薬物が吸収，分布，代謝，排泄のプロセスを経る中で幾度かは細胞膜を通過する．脂質親和性が強く，分子量が小さい薬物は細胞膜の脂質二重層を単純拡散で通過する可能性はあるが，多くの薬物およびその代謝物はこの二重層を通るに当り特別な担体を必要とする．これを薬物トランスポータと呼ぶ．
- 【リポソーム】 人工脂質二重膜のうち球状のもの。
- 【化学輸送法】 温度勾配のある閉じた系で系内の固体物質が，異なった化学種となって気相を経由して移動し，他の場所に再びもとの固体物質として生成する反応を用いる方法．
- 【共培養】 一緒に培養する 2 種あるいはそれ以上の異なる種類の細胞を混合したものの。
- 【脂質 2 重膜】 細胞は細胞膜という脂質の 2 重膜からできており、膜状に集合した脂質層のこと
- 【除放性】 ある物質からの成分の溶出を抑制制御して、物質からの成分の放出を遅くすることにより、有効成分濃度を一定に長時間保つ作用をもつこと。
- 【電気泳動】 電気泳動（でんきえいどう）は、荷電粒子あるいは分子が電場(電界)中を移動する現象。あるいは、その現象を利用した解析手法。特に分子生物学や生化学ではDNAやタンパク質を分離する手法としてなくてはならないものである。
- 【特異的分子認識能】 生体膜の情報変換プロセスでは、外界の様々な化学的、物理的刺激に対して、これを特異的に認識、識別し、その情報に対して選択的に応答を行っている。このような生体膜における優れた情報変換機能である抗原-抗体、ホスト-ゲスト複合体に代表される特異的、選択的な分子識別・認識を特異的分子認識能という。
- 【毛細胆管】 毛細胆管（もうさいたんかん、英: bile canaliculus）とは、肝細胞より分泌される胆汁を受け取る薄い管。毛細胆管は集合して集合胆管を形成し、最終的に肝管(en:common hepatic duct)となる。肝細胞の形状は多面体であり決まった形態をとらない。肝細胞の表面には類洞が縁取っており、他の肝細胞と接触している。毛細胆管は肝細胞の側面の溝により形成される。
- 【膵島細胞移植】 生涯インスリンを注射し続けなければならない重症糖尿病患者の根本的治療法として期待される移植治療法である。膵臓を移植するのではなく、インスリンを産生する膵島細胞を糖尿病患者の肝臓内に移植する移植法で、膵臓移植に比べ、体への負担が少ないとされている。しかし、膵島細胞移植は他人の組織を移植するために、発生する拒絶反応が大きな障害となる。そのため免疫抑制剤を使用するが、移植後数時間で起こる早期拒絶反応によって、移植した膵島細胞が破壊されてしまい、移植効果が小さく、数回の移植を行う必要があり、移植早期拒絶反応を制御する研究が現在活発におこなわれている。

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDO が関与することの意義

MEMS 技術は、自動車、各種製造機器、情報機器、通信機器、セキュリティ、バイオ、医療環境などの広範囲な分野において、わが国の産業競争力強化に貢献している。現在 MEMS は高集積化・複合化による高機能化・低コスト化を推進し、その役割を拡大させようとしている。(図 1)

一方で、経済がグローバル化し、コスト・質という面で多くの国が我が国と競争可能になっている現在、我が国優位な競争力を今後も維持していくためには、イノベーションを促進することが非常に重要であり、電子部品・デバイスの小型化・高性能化に大きく寄与している MEMS 技術は、その有力な手段である。そうしたことから、社会にイノベーションを起こし、将来の社会に革新的インパクトを与え、新たなライフスタイルを創造する未来デバイスの開発が不可欠である。そして、この未来デバイス実現のキーとなるのが、従来の延長線上ではない、不連続な進歩(ジャンプアップ)が期待される創造的な研究開発であり、わが国のお家芸である微細加工技術と近年進展著しいナノテク、バイオとの融合であるプロセスインテグレーションや、従来の半導体製造技術の応用ではなく高速、低コストで連続形成可能な新たな製造技術である。このため、将来の第 3 世代 MEMS である革新的次世代デバイス(BEANS: Bio Electromechanical Autonomous Nano Systems)の創出に向けた新たな基盤的プロセス技術群を開発し、プロセス技術群のプラットフォーム化を確立することを通じて、わが国産業の国際競争力の強化を目指すとともに、本事業の成果に基づき、新たな産業化を促進するための環境整備を行う必要がある。すなわち本プロジェクトは、20 年後の社会の国家的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創る革新的デバイスを創製するために必要となる、トップダウンである微細加工プロセスとボトムアップであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立を狙いとする世界でも類を見ない壮大で挑戦的な試みであり、NEDO が関与する意義が高い。



図 1 第 3 世代 MEMS: BEANS の位置付け
(Bio Electromechanical Autonomous Nano Systems: 異分野融合型次世代デバイス及びその製造技術) 出典(財)マイクロマシンセンター

1.2 実施の効果(費用対効果)

本プロジェクトの成果を活用した革新的次世代デバイスとして超小型高感度センサがあげられるが、この超小型高感度センサは、我が国の産業が今後発展すると期待される分野である医療・バイオ、環境などに不可欠であり、幅広く活用・搭載されることで製品に競争力を与えるものであり、経済再生への貢献は大きい。本プロジェクトで開発する新規製造技術は、MEMS の機能を飛躍的に向上させ、グルコースモニタや膵島細胞移植などの成人病治療に貢献し、全自律分散電源や超高感度センサによるセンサネットワークの実現が可能となり、安全・安心・快適な生活をもたらす新たな産業が創出される。

本プロジェクトの研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」では、バイオ・有機材料融合プロセス技術による革新的なデバイスを創出するための基盤プロセス技術を開発・確立することで、新しい糖尿病治療法の提供から医療経済性を改善するとともに、連続グルコースモニタの新市場を拡大し医療用生体モニタ全般の新市場形成に大きく寄与する。さらにここで開発するヘテロ組織化プロセスは、次世代の医薬品開発に大きく貢献する。

研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」では、わが国に豊富な技術の蓄積があるトップダウンアプローチによる3次元ナノ構造加工技術と、ナノテクに秀でたわが国の産業技術の中での得意分野である自己組織化プロセスを組み合わせることで、新たな製造技術のパラダイム創出、他国の追随を許さない基幹技術の創成ができる。このようなオンリーワン技術を保持し他国に対する技術水準の優位性を保ち続けることが、シリコン半導体で 1990 年代に発生した産業空洞化の悪夢を再発させないための最良の策である。とりわけ、ボトムアップ手法、自己組織化技術の活用は、製造プロセスの低コスト化、大面積化に本質的に適しており、高効率なプロセスによる競争力の強化が見込まれる。

また、MEMS 市場は、従来の電気・通信・自動車などの分野から、バイオや医療などの新規分野への拡大が見込まれているが、MEMS 技術は半導体製造技術をベースに発展してきたため、この分野への参入は異分野企業にとって非常にハードルが高い。特に、その製造には超精密な加工装置やクリーンルームなどの施設が必要とされ、設備投資コストが高くなる点も問題である。これらの問題を解決する技術として、研究開発項目③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」では、非真空機能膜形成技術、製織技術という従来のシリコンベースの MEMS 微細加工技術にはない様々な新規技術を融合して、製造プロセスを開発する。この開発によって、ファイバ製造産業、プロセス装置産業、金型産業に新たな応用分野を提示することができる。

研究開発項目④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」では、異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS 用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。その成果を広く公開することで、MEMS 経験の少ない企業でも参入しやすい環境を構築し、新規参入者の拡大と MEMS 事業者の増加による多様な革新的次世代デバイス製品が生まれることが期待できる。

2. 事業の背景・目的・位置づけ

図 2 の MEMS 産業・技術ロードマップで示すように、MEMS は自動車、各種製造機器、情報機器、通信機器を中心に広範囲な分野において現在の小型・高性能単機能デバイスが既存部品を置き換えた第 1

世代から、2010年を目指し高集積化・複合化による多機能デバイスの創出を狙う第2世代MEMSの研究開発へと移行している。そして2015年以降2025年に向けて、革新的イノベーションを起こし、更なる市場の拡大を図るには第3世代MEMSの実現が不可欠である。

技術戦略マップでは、「MEMSはトップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的デバイスとして広く浸透する。」と記載している。例えば、「医療・福祉」分野では、人体に与える負荷を極小化させる医療診断システムや、「安全・安心」分野として、広くセンサネットワークを構築し、災害監視や地球観測に適用可能な宇宙で使えるような革新的デバイスの創出が望まれている。この革新的デバイスを創出するためには、その基盤技術であるプロセス技術の確立が必須である。

このため、本プロジェクトは、サイエンスとエンジニアリングを融合させ、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な新しいコンセプトに基づき、基盤的プロセス技術群を開発し、かつ、そのプラットフォームを確立することを目的とする。

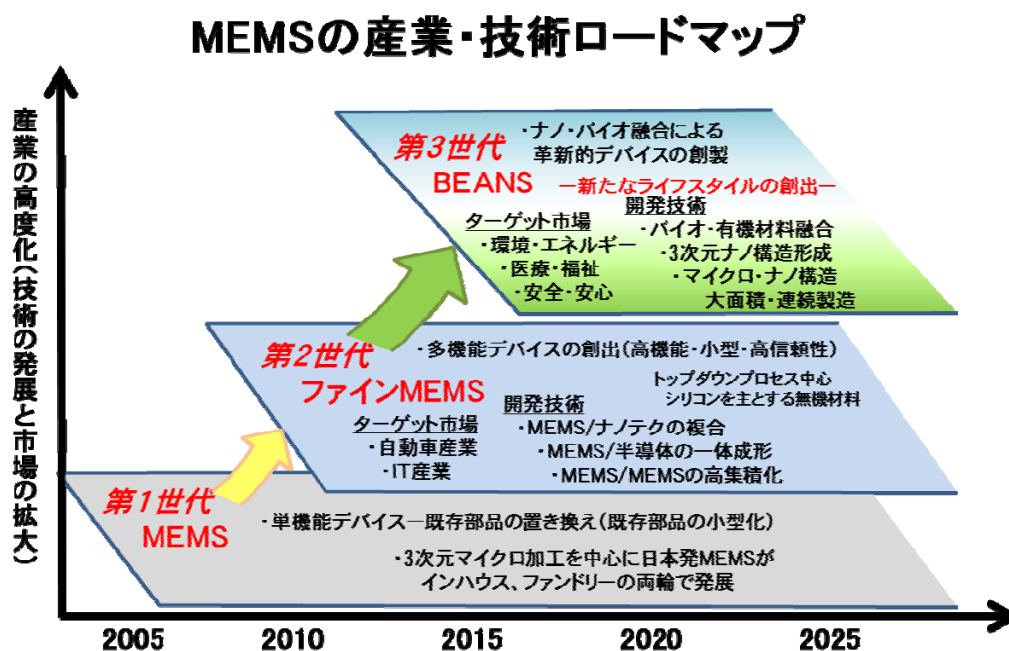


図 2 MEMS 産業・技術ロードマップ
 (財)マイクロマシンセンターの資料を基に NEDO 編集

また、海外動向として、MEMS 分野最大の国際会議 IEEE/MEMS(IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems)の年度毎の技術分野別推移から、全体傾向と日本の特徴を述べる。図 3 は MEMS2013 における技術分野毎の発表件数の割合をグラフ化したものである。但し、MEMS2013 での分野 10「Bio MEMS」と分野 11「Chemical Sensors and Systems」は、前年度までは「Bio and Chemical Micro Sensors and Systems」(バイオ・化学センサシステム)と一つの分野であったため、前年度までのデータと比較できるようにグラフではこれらの分野に関しては一つにまとめている。発表件数が多い分野は、上位から順に、発表⑩バイオ・化学センサシステム、⑫マイクロ流体要素システム、⑥メカニカルセンサシステム、①製造技術、③材料・デバイス特性となっており、多少の順位の入替えはあるものの上位 5 位までは昨年度と同じ分野となっている。また、⑩バイオ・化学センサシステム、⑪

医療用マイクロシステム、⑫マイクロ流体要素システムといった、バイオ・化学系の発表が占める割合が増加する傾向にあり、これらの分野の要素技術やデバイス開発が MEMS 分野の大きな流れになっている近年の状況は、強まっているものと思われる。また、将来の革新デバイス実現に向けた、新たな製造技術や材料の研究においても、新たな研究成果が継続して発表されており、これは、BEANS の目指すところと一致している。

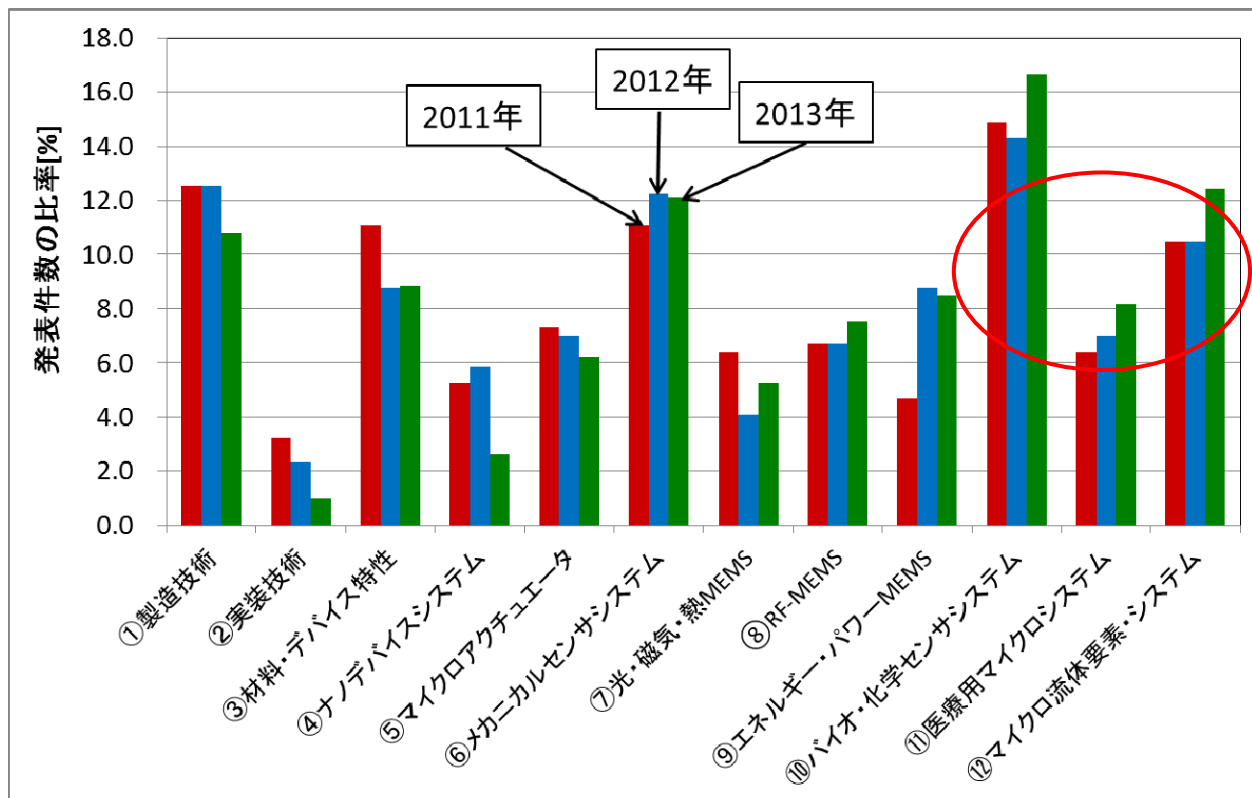


図3 MEMS2013における技術分野毎の発表件数比率の推移
(出典 技術研究組合 BEANS 研究所)

また、各分野における日本からの発表件数の割合の推移を図4に示す。日本の発表件数割合が特に多い分野は、⑩バイオ・化学センサシステム、⑥メカニカルセンサシステム、①製造技術、⑪医療用マイクロシステム等となっている。なお、②実装技術は、今年の発表割合が高くなっているが、全体の発表件数が3件と少ないため、対象から外した。逆に、発表が少ない分野としては、⑧RF-MEMS、⑨エネルギー・パワーMEMS、④ナノデバイスシステムである。全体的な傾向としては、日本が現在事業面で苦戦していると言われる既存のセンサ・デバイス分野から、将来の伸びが期待できるバイオ・化学センサや医療デバイス分野への日本の研究開発シフトが定着した状況である。また、これまで、エネルギー・パワーMEMS 分野は、日本が強みとする省エネルギー技術を用いたナノ・マイクロ技術が展開により世界をリードする分野になると期待されるが、現状では、日本の存在感は比較的低いものとなっている。

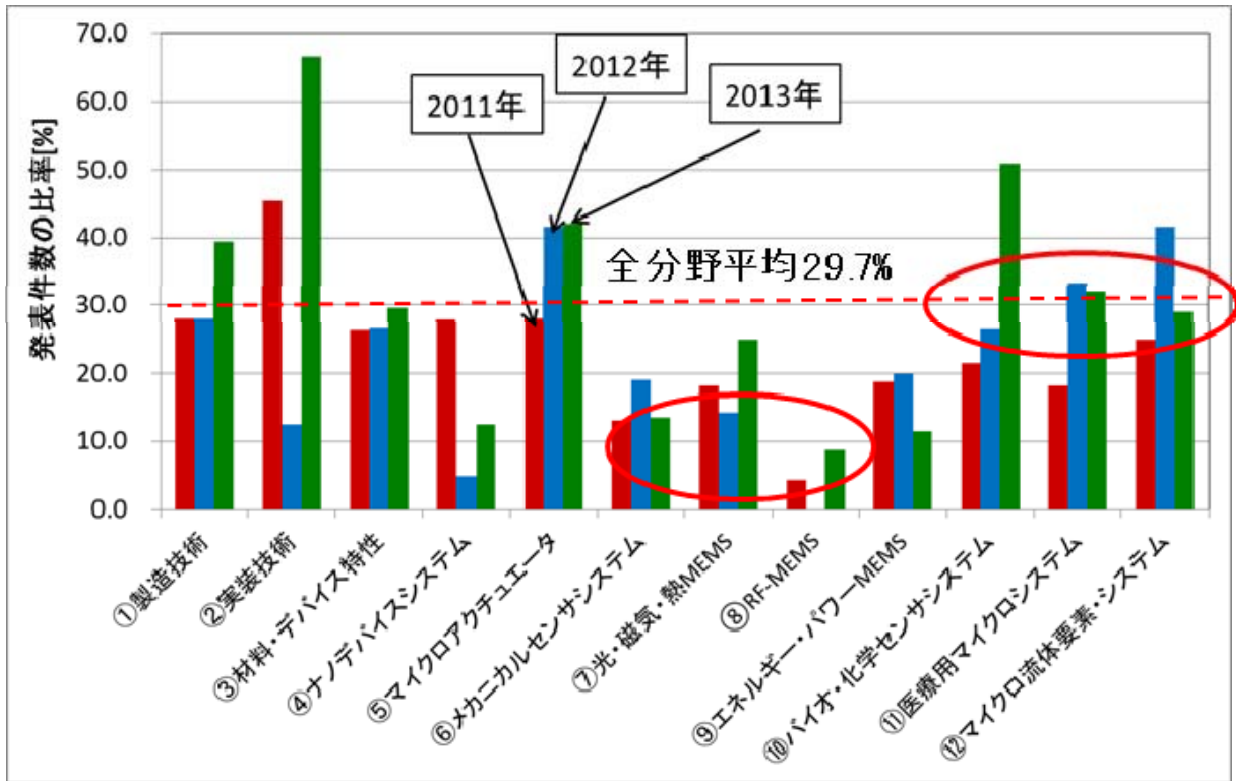


図4 MEMS2013 各分野における日本発表件数比率の推移
 (出典 技術研究組合 BEANS 研究所)

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

MEMS 技術戦略マップでは、「MEMS はトップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的デバイスとして広く浸透する。」と記載されている。

例えば、健康・医療・環境分野の次世代デバイス開発には、高感度、高効率、生体・環境適合などの機能や機構を実現する必要がある。このためには、従来のシリコンを中心とする無機材料に加え、生体分子、細胞、組織、微生物や合成有機分子などのバイオ・有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。具体的には、各種材料の融合の際に、各々の優れた機能を発揮させるため、界面及びナノ間隙における制御プロセス技術が必要である。またデバイスとして機能するためには、バイオ・有機材料を体内などの使用環境において長期間安定させるためのプロセス開発が必要である。さらに、人工細胞・組織や高効率エネルギーハーベスティングを実現するために、同種または異種のバイオ・有機材料を高次構造化させるプロセスの開発が不可欠である。これには、微小器官や細胞の 3 次元ヘテロ組織化、有機材料のナノピラー構造やナノポーラス構造を形成するプロセスなどが該当する。

また、安全・安心・健康な社会を実現するためには、効果的なセンサネットワークを構築する必要があり、そのためには、センサの感度向上、省電力化、自立電源化、高い耐環境性が重要となる。さらに、効率的に広域を観測するためには、センサネットワークを拡大し、宇宙空間から観測網を実現することが重要である。そのための基盤技術として、高アスペクト比・高密度の複雑な3次元ナノ構造を形成する革新的構造形成技術、及びトップダウン手法により形成された構造にナノ粒子等のナノ材料の自己組織化を利用したボトムアップ手法により形成された構造を組み合わせた集積構造形成技術が必要となる。一方、上述した複雑な構造形成や革新的機能・諸特性の付与のためには、高アスペクト比・高密度3次元ナノ構造を超低損傷かつ十分なスループットで製造する技術、必要とされる部位に選択的にナノ材料を自己組織化させる技術、3次元ナノ構造表面を局所的に修飾する技術、3次元構造表面に均一にナノ構造を転写形成する技術、さらにこれらのプロセスを理論的に設計・制御する技術の確立が必要である。

さらに環境・エネルギー分野では、メータ級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともにマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。これらの製造に際し、従来の半導体製造装置をベースとした製造技術の延長では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の大面積化の限界などの問題が顕在化してきている。将来のメータ級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメータ級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出が必要となる。また、基板の大面積化を伴うことなく、メータ級のフレキシブルシートデバイスを実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が重要である。

以上のように、MEMS 技術戦略マップによる 2025 年以降の技術等を見越し、研究開発の目的に即した革新的製造プロセス技術を抽出し、その技術を確立することを目標とする。更に、本技術開発を通じて得られた共通基盤製造技術に関わる知識を集約し、データベースを整備する。

具体的な目標としては、プロジェクト 3 年経過時点において以下の研究開発項目①から④の中間目標を、プロジェクト終了時において以下の研究開発計画項目の①から④の最終目標を達成することとする。

プロジェクト開始後3年目の2010年9月にプロジェクト中間評価を受けた。その時の指摘事項とその対応の詳細については、Ⅱ. 研究のマネジメントについて の 4. 中間評価への対応 で述べるが、「達成目標の定量的記述および目標とする機能の具体的記述を望む」と、指摘された。このため、最終目標を以下のように加筆・修正した。修正部分を下線で示す。なお、中間目標については、「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」事業原簿【公開】を参照されたい。
(<http://www.nedo.go.jp/content/100116672.pdf>)

研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」

最終目標(当初)

1) ナノ界面融合プロセス技術

ナノ構造体表面で、生体分子、細胞、組織、微生物や合成有機分子の生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能を発現させる。有機半導体のキャリア拡散距離である200nm以下の間隔を有するナノ構造体表面に低分子有機材料の配向・高分子材料の被覆プロセス、そのナノ間隙への材料充填及び表面平坦化プロセスを開発する。体内で連続3ヶ月以上機能するハイドロゲルなどのバイオ・有機材料、及び一日以上安定して高感度に生体分子計測を行う人工脂質二重膜の形成プロセスを開発する。界面構造最適化に向けたナノ界面融合プロセスのモデル化と解析を実施する。

2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

バイオ・有機異種材料による3次元組立プロセス技術を確立する。また、径50nm以下の有機分子ナノピラー構造、100nm以下の均一ポアを有する有機分子ナノポーラス構造、ライン・アンド・スペース(L/S)=100nm以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを実現する。さらに、バイオ・有機高次構造形成プロセスのモデルを構築する。

最終目標(中間評価後)

1) ナノ界面融合プロセス技術

ナノ構造体表面で、生体分子、細胞、組織や合成有機分子の生体適合性、特異的分子認識能を発現させる。

機能性分子を脂質二重膜に導入したセンシングモジュールを試作し、24時間以上の生化学的な機能発現を電流計測等により実証する。

有機半導体のキャリア拡散距離である200nm以下の間隔を有するナノ構造体表面に低分子有機材料の配向・高分子材料の被覆プロセスを開発する。プロセスの有効性確認のため、まず有機薄膜の分子配向制御プロセスを開発し、光電変換デバイスの変換効率が20%向上することを示す。また、陽極(透明導電膜)上へのナノ構造形成プロセスを開発し、光電変換デバイスの変換効率が20%向上することを示す。さらに陰極(金属電極)上にナノ構造形成プロセスを開発し、発光デバイスの光取り出し効率が20%向上することを確認する。有機薄膜の損傷によるデバイス特性の低下を10%以下に抑える中性粒子ビームエッチングプロセスを開発する。

2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

バイオ・有機異種材料による3次元組立プロセス技術を開発する。

ハイドロゲルの高次構造形成プロセスを開発し、血糖値観察が可能な埋め込み型デバイスへ適用し、生体内において3カ月の機能確認を実証する。

毛細胆管構造などの微細組織構造を再構成するプロセスを開発し、少なくとも1つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等を用いて測定し、定量可能な代謝物量を抽出できる細胞の配置や添加物、培養日数を決定する。

また、径50 nm以下の有機分子ナノピラー構造、100 nm以下の均一ポアを有する有機分子ナノポーラス構造、ライン・アンド・スペース(L/S)=100 nm以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを開発する。開発されたナノ構造を熱電変換デバイスおよび光電変換デバイスに適用し、熱電特性(パワーファクター) $P = 10 \mu Wm^{-1}K^{-2}$ 以上、および光電変換効率従来比20%向上することを示す。

研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」

最終目標(当初)

1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)を実用的なエッチング速度により形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性をデバイス構造に対応して高精度に制御する。さらに化合物半導体や誘電材料、光学材料等に本技術を適用する指針を得る。

超低損傷3次元ナノ構造の形状をプロセス変数から予測・設計できるシミュレーション技術を構築し、工業化に対応した大面積基板において均一性を達成する技術指針と装置の基本設計を提供する。

2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

3次元構造表面の特定箇所に対し、100nm以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。その際必要となるナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定し、ナノトライボロジーモデルを構築する。また、3次元ナノ構造の微細溝や孔(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)に、金属あるいは酸化膜を空隙なく埋め込む技術を確立する。

3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術

宇宙空間でのマルチバンド観測を実現する3次元ナノ構造形成技術として、トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する技術を構築する。

さらに、3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法を確立する。

最終目標(中間評価後)

1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

超低損傷エッチングにおいて±10%の精度で予測・設計できるシミュレーション技術を活用して、被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)をエッチング速度0.3um/min以上により形成するプロセスを開発する。

超低損傷エッチング技術を活用し、300MHz 帯での動作可能な高周波デバイスを試作し、超低損傷エッチングの有効性を確認する。

シリコン以外の材料の検討としては、バイオチップ等に用いられる石英、ホウ珪酸ガラス等に対して、フェムト秒レーザーアシストエッチングにより、水平方向、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ10000、100を実現するプロセスを開発する。

2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。

プローブ先端におけるナノトライポロジーモデルを構築するとともに、先端電極部を 100nm 以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作し、摺動距離 1m を経たプローブの接触抵抗値を 1Ω 以下に抑えられることを実証する。

3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発し、ガスセンサに適用し、エタノールを対象に濃度 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 を実現する。また、検出対象ガス種を拡大し、VOC、SOX、NOX 等の検出が可能であることを確認する。

各種金属・半導体表面とナノマテリアルとの2重認識バイнда分子を構築し、MEMS 構造上への自己組織的ナノ配列プロセス技術を開発し、3次元形状表面のナノチューブ修飾による潤滑化を検討し、無修飾時に比べ摩擦抵抗を 1/10 を実現する。また、直径 100 nm 以下のナノチューブバンドルを均一性 10% 以上でプローブ尖塔に修飾するプロセスを開発する。

また、3次元ナノ構造の微細溝や孔(ナノサイズの開口でアスペクト比が 100 以上)に、金属あるいは酸化膜を空隙なく埋め込む技術確立する。

研究開発項目③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

最終目標(当初)

1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

局所雰囲気制御下での材料の塗布プロセスや自己組織化プロセスなどの非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を、実用的な成膜レートで形成可能とするプロセスを確立する。また、この高品位機能膜形成装置をメータ級の面積積基板上にスキヤニングして、上記高品位機能膜を膜厚均一性 $\pm 10\%$ 以下、パターンニング分解能 $200\mu\text{m}$ 以下、及び現行真空装置による製造時間以下で大面積基板に形成可能とするプロセスを確立する。さらに、それを実現する装置仕様を決定する。

2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

繊維状基材上に、上記非真空薄膜堆積プロセスにより、電子的機能膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜、及び発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜を、実用的な速度で形成するプロセスを確立する。また、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を加工速度 $20\text{m}/\text{min}$ 以上で形成するプロセスを実現する。さらに、3次的に変形させても機能するシート型デバイスを実現する製織集積化プロセスを確立する。

最終目標(中間評価後)

1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

局所雰囲気制御下で非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メーター級の面積基板の上にスキニングして、膜厚均一性 $\pm 10\%$ 以下及び現行真空装置以上の成膜速度 $60\text{nm}/\text{分}$ で面積基板に形成可能とするプロセスを確立する。さらに、それを実現する装置仕様を決定する。

2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

繊維状基材上に、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に $50\text{m}/\text{min}$ 以上の線速にて形成するプロセスを開発する。

また、繊維状基材に3次元ナノ構造を加工速度 $20 \text{ m}/\text{min}$ 以上で形成するプロセスを開発する。

さらに、タッチセンサ、超音波アレイや発電シートなどさまざまなデバイスに対応する汎用的な素子実装技術と製織技術を開発し、デバイス面積 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ 以上で3種類以上の素子が密度 $400 \text{ 個}/\text{m}^2$ で集積されたメートル級布状デバイスを実現する。

研究開発項目④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」

最終目標(変更無し)

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS 用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。また、蓄積するデータ数は1500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

研究開発項目⑤「高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発」

平成22年度事業終了 平成23年事後評価完了

最終目標(変更無し)

① 高機能センサネットシステム開発

検証用のクリーンルームにおいて、従来比(1990年比)CO₂削減60%のセンサネット制御システムを開発する。また、一辺30mm、厚み10mm以内に複数のMEMSセンサと処理回路、無線回路、エネルギーデバイスとの融合を想定したセンサモジュールプラットフォームを作製する。

② 低環境負荷型プロセス技術開発

現状のSF₆ガスに対し、複数の代替候補ガスを調査・検討し、温暖化ガス排出量を90%以上削減可能とする最適代替ガスの選定指針を得る。また高機能デバイス薄膜の集積化に関し、250℃以下で大気圧付近から真空中で封止できる接合方式を決定する。さらに生体適合性ポリマーを用いたMEMS製造プロセスにおいて、シミュレーションを用いて機械特性などの機能数値を具体的に示す。

大口径MEMS用試作ラインにて、センサ用途等TEGの設計および試作を複数種類行い、歩留まり、生

産性、効率性のデータとデバイスの動作を妨げる製造装置、製造プロセス、デバイス構造起因の欠陥・ばらつき等の課題を抽出する。研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術開発」の成果である中性粒子ビームエッチングをセンサTEGに適用し、デバイス性能への効果を検証する。

設計・計測・ファブ環境情報において共有化する情報を類型化し、データ共有化のためのデータフォーマット、それに付随する基本ソフトウェアの開発を行い、MEMS-TEGを用いてデータ交換および設計手法の検証を行う。また、クリーンルームおよび製造・検査装置に関わる消費エネルギー、二酸化炭素排出量など環境情報の収集管理の方法を決定する。

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

前述した 1.事業の目標を達成するために以下の研究開発項目について、各項目間の連携にも配慮しながら、以下の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。本研究開発の実施期間は、平成 20 年度から平成 24 年度までの 5 年間である。ただし、平成 20 年度は経済産業省の直執行事業であった。

また、実用化まで見通した研究開発ロードマップを図5に示す。プロジェクト期間中、前半の3年間は、各プロセス要素技術の蓄積に努め、後半の2年間は、プロセス基盤技術としてその有効性、汎用性を確認する上でも、産業上で有用、あるいは有望な応用デバイスを想定し、そのデバイス実証研究を主に進めるようにした。プロジェクト終了後は、参画していた企業の研究員が集中研から各企業にその成果を持ち帰り、企業で実用化研究をすることになっている。技術の内容により、実用化時期は異なるが、早いものでは、終了後3年で実用化までたどり着けそうなテーマもある。また公的資金による研究であるので、その成果である知的財産権と知識データベースについては、2013 年から公開予定である。詳細は Ⅲ. 研究開発成果 で記載する。

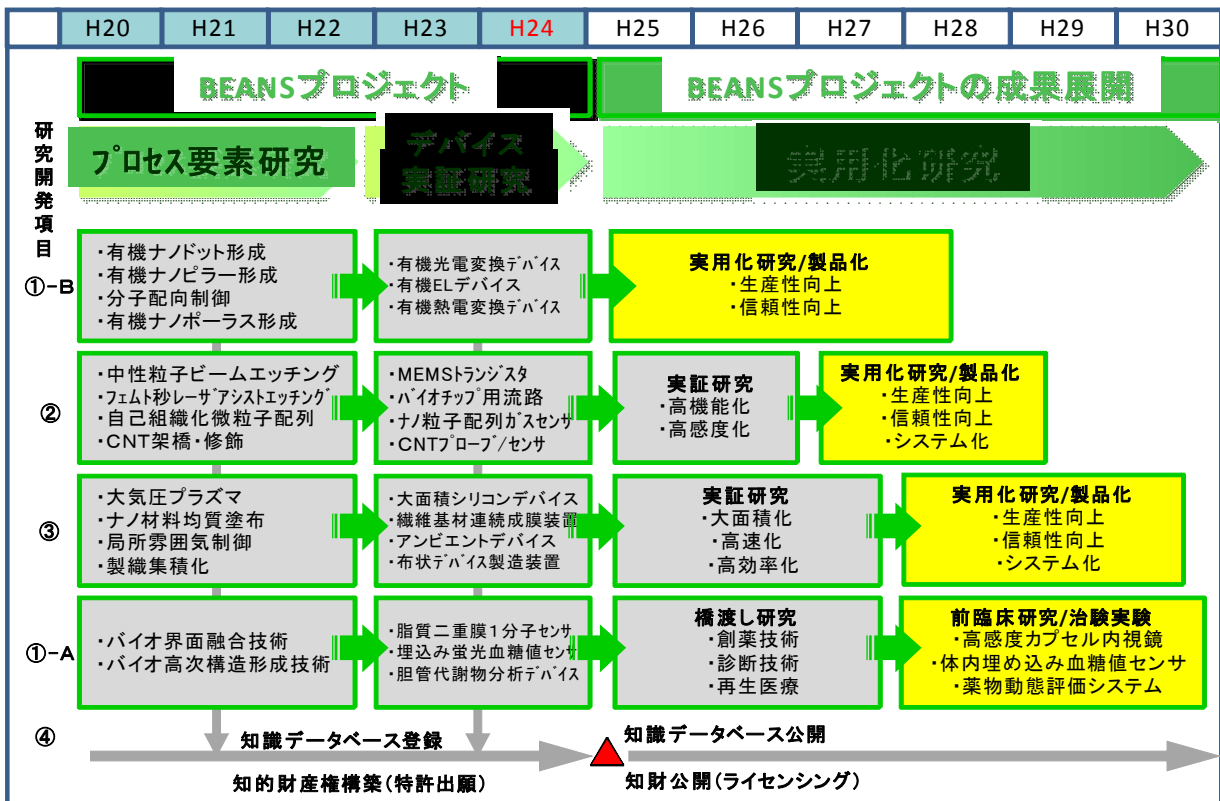


図5 プロジェクト研究開発ロードマップ

研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」

次世代の健康・医療・環境分野で必要とされているデバイス開発には、高感度、高効率、生体・環境適合などの機能や機構を実現する製造プロセスが必要である。このため、従来のシリコンを中心とする無機ドライ材料に加え、合成有機分子や生体分子、細胞、組織、微生物などのバイオ・有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。そこで、本研究開発項目では、これまでMEMSプロセスで扱うことが困難であった、バイオや合成有機材料をデバイス内で機能する素子として扱えるように加工し、利用

する基盤プロセスを確立する。具体的には、以下の2つの開発テーマに分類し、脂質膜、ハイドロゲル、細胞や微生物および合成有機材料をマイクロシステム中で自在にハンドリングする技術を開発する。また、開発の概要を図6、7に示す。



図 6 バイオ材料融合プロセス技術の開発概要
 出典 技術研究組合 BEANS 研究所

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

低コスト・大面積化による工業化が可能な有機半導体層製造プロセス開発
100 nm程度の有機半導体構造形成

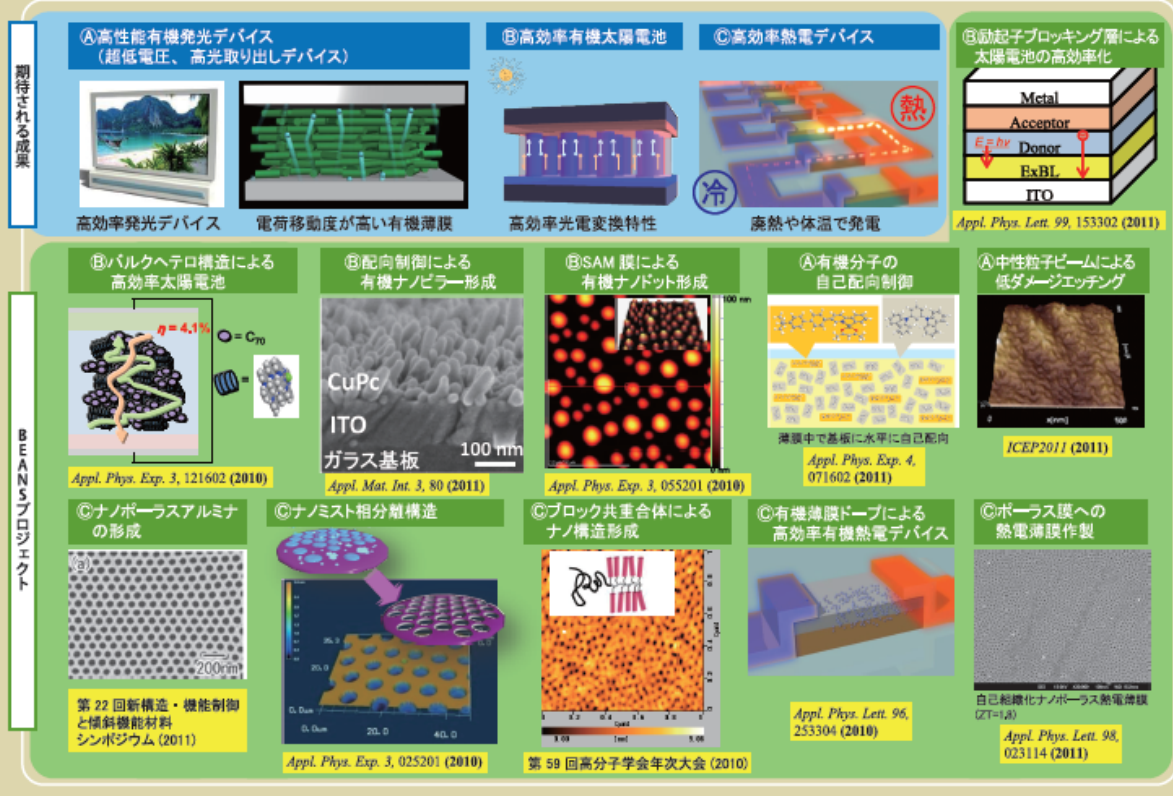


図 7 有機材料融合プロセス技術の開発概要
出典 技術研究組合 BEANS 研究所

研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」

安全・安心・健康な社会を実現するマイクロデバイスの感度向上、省電力化、自立電源化、情報通信・記録の大容量化が求められている。そのための基盤技術として、シリコン・ガラス等の3次元構造に無機・有機のナノ構造材料を集積し、シリコンのみでは得られない機能を発現させる必要がある。また安全・安心な社会の実現のために、宇宙空間からの広域、高感度な観測網が必要とされ、観測用マイクロデバイス(赤外センサ)の感度向上やマルチバンドの赤外観測の必要性が高まっている。本研究開発では、超低損傷の革新的エッチングプロセスにより高アスペクト比・高密度の複雑な3次元ナノ構造を作製し、原子層レベルでの表面平滑性を実現する。これにより、ナノ材料の自己組織化を利用したボトムアップ構造形成技術を、複雑な3次元構造に対して展開することを可能にする。開発の概要を図8に示す。

研究項目② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

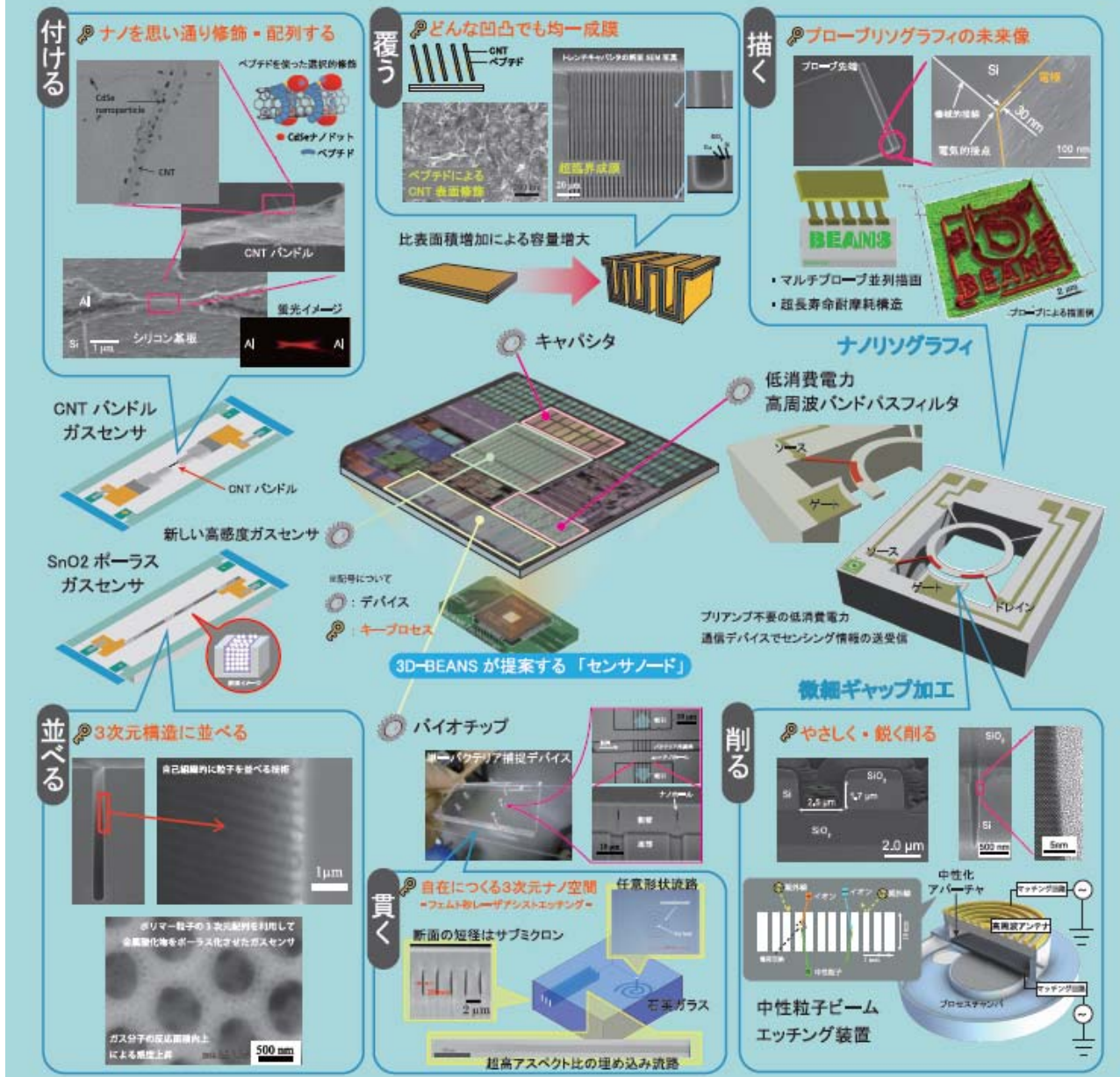


図8 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発概要
出典 技術研究組合 BEANS 研究所

研究開発項目③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メータ級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともにマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全・安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。これらの製造に際し、従来の半導体製造装置をベースとした製造技術の延長では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の大面積化の限界などの問題が顕在化してきている。将来のメータ級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメータ級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出が必要となる。また、基板の大面積化

を伴うことなく、メータ級のフレキシブルシートデバイスを実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が重要である。上記を踏まえて、本項目では「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術」と「繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術」を開発する。開発の概要を図9に示す。

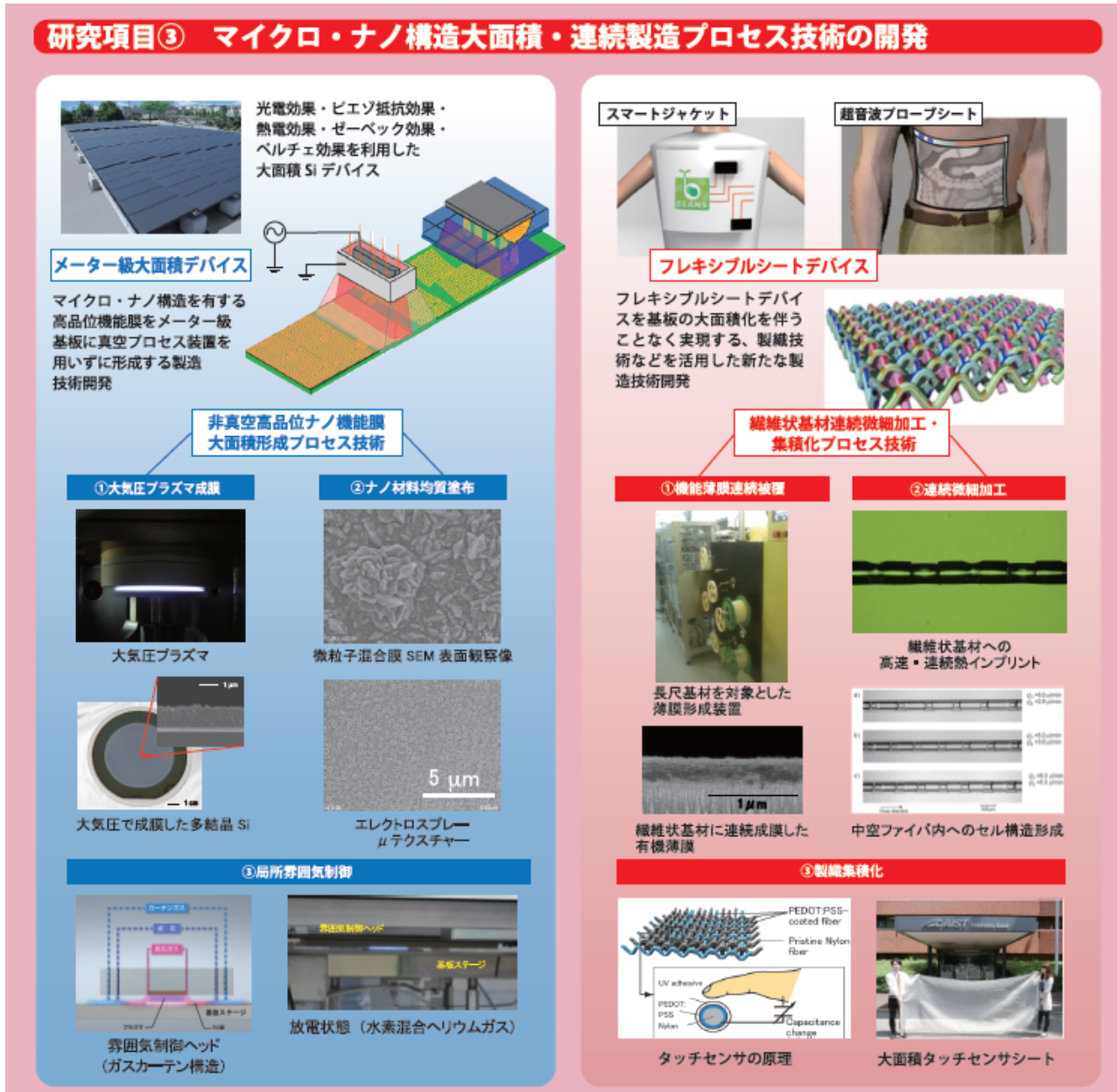


図 9 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発概要
出典 技術研究組合 BEANS 研究所

研究開発項目④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」

異分野融合型次世代デバイス製造技術の開発の成果あるいはこれに関連する新たな知見については、これら革新的 MEMS の開発を目指す企業研究者・技術者が容易に利用できるようにすることにより、新製品開発・実用化や新たな産業の創造に資することが期待される。そこで、本研究開発項目では異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、異分野融合型次世代デバイス製造技術関連技

プロジェクトとして開始され、平成 21 年度より NEDO 委託により実施している(図 11)。集中研方式にしたのは、研究空間を集中させることにより相乗・融合効果を発揮させるためである。また、革新的次世代デバイスの創出を促すため、大学・国研のシーズと企業のニーズの連携により異分野技術を融合させたテーマを設定した。さらに、プロジェクトリーダー(PL)に民間企業研究所長経験者の遊佐厚氏を起用し、企業マネジメントを取り入れ、研究成果や出口を明確に意識したマネジメントを実践している。本プロジェクトは、各大学、産業技術総合研究所と共同して 5 カ所の研究拠点(BEANS センター)を設けている(12)。これは、大学や独法研究所が保有する知の活用と既存の研究設備の有効利用を図るためであり、集中研方式のプロジェクト一体運営の利点と分散研方式の研究資源の有効利用と云う双方のメリットを取り込むことで、研究推進の加速・効率化を目指している。これらは従来の NEDO プロジェクトにはみられない新しい産官学連携モデルになるものと思われる。また、この研究拠点リーダーとして若手研究者を抜擢し、次世代リーダーの育成も推進している。本プロジェクト参画研究員の各研究拠点配置構成および研究員出身機関別構成を図 13 に示す。図 13 に示すように総研究員数は 80 人(H24 年度)であり、産官学連携のバランスのとれた構成となっている。

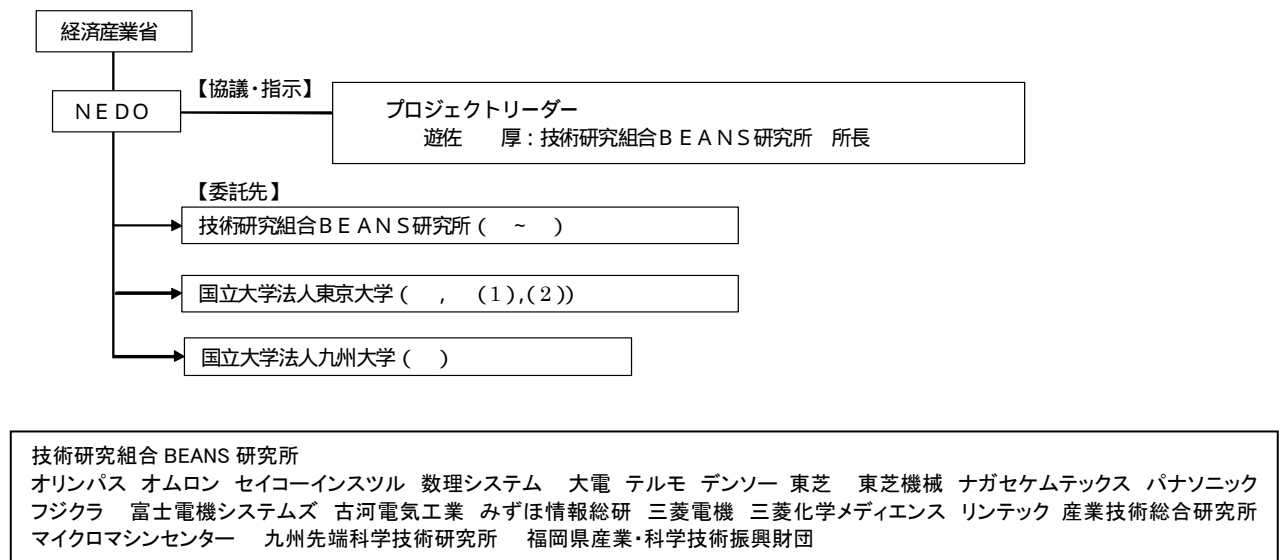


図 11 実施体制図(H24 年度)

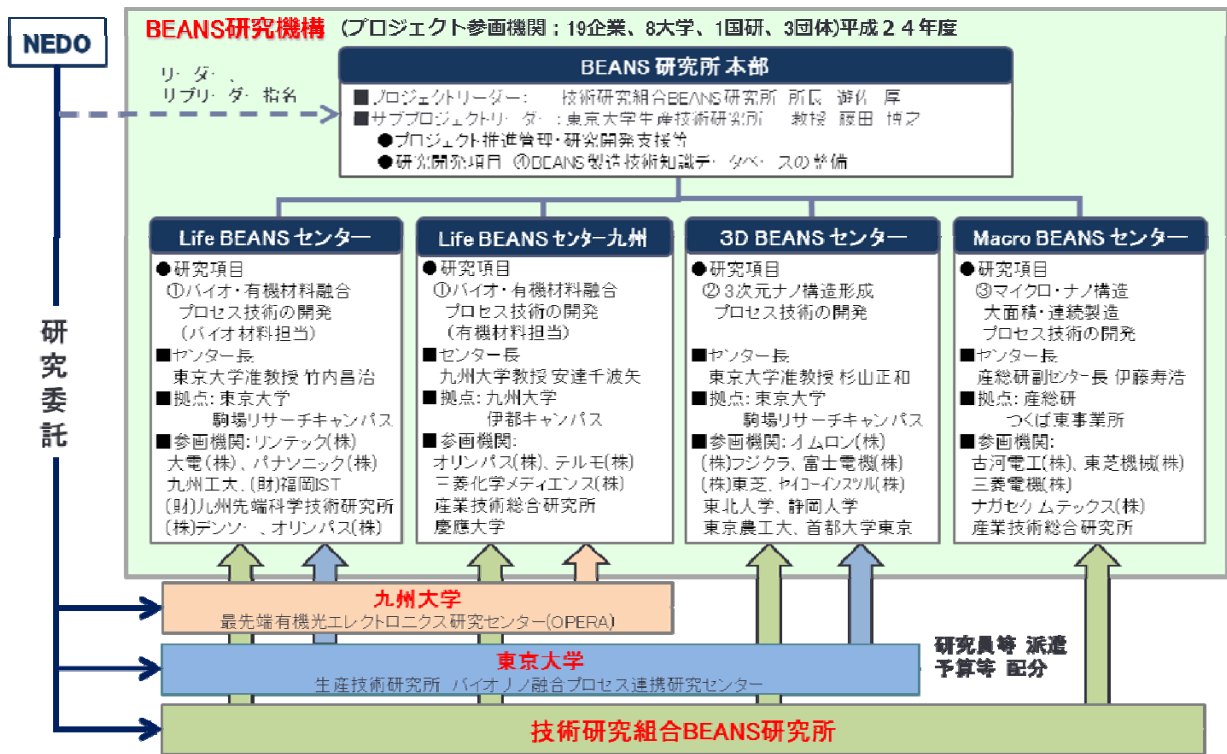


図 12 研究拠点 (H24 年度)

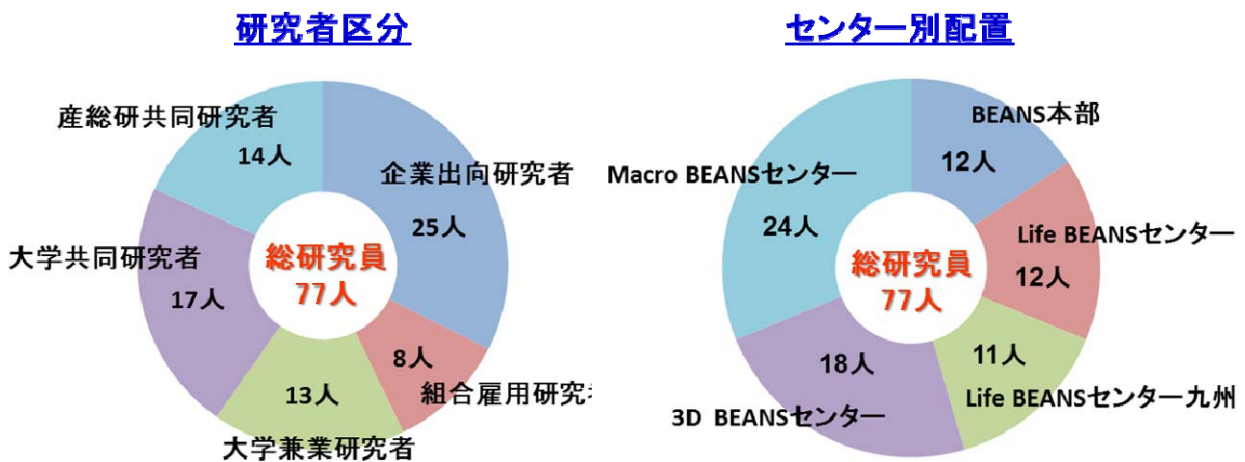


図 13 BEANS プロジェクト研究員構成と人的資源(H24 年度)

2.3 研究開発の運営管理

プロジェクト立ち上げから終了までの歴史を図14に示す。主なマネジメント行為とその結果もたらされた効果をまとめて示す、なお本プロジェクトは立ち上げから終了まで1人の主査が担当した。

プロジェクトの運営・管理						
H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25
立上げ	METI直執行	プロセス要素研究		デバイス・装置実証研究		事後評価
PLとの密な連携(週1回)						
<ul style="list-style-type: none"> 調査委員会立ち上げ パブリックコメント吸収 全体目標の設定 ⇒プロジェクト基本計画策定 採択委員選定 ⇒実施者公募と採択委員会 	<ul style="list-style-type: none"> PL,METIと連携し、プロジェクト運営体制構築 実施計画照査 NEDO移管後の実施体制 実施方針の策定 ⇒技術研究組合化 スムーズなNEDO移管 	<ul style="list-style-type: none"> 進捗確認と加速テーマ抽出 ⇒実用化加速のためのスピニングアウト(宇宙適用) 補正予算によるBEANS成果活用した研究開発項目の追加 ⇒プロセス有効性検証のため、実証研究(センサネットワーク) 	<ul style="list-style-type: none"> 中間評価 ⇒基本計画変更 各社ヒアリング 開発テーマ統合 デバイス実証研究に資源の重点投入 実用化加速のためスピニングアウト(超臨界成膜) 高機能センサネットワークシステム開発(1年間) 	<ul style="list-style-type: none"> 知財マネジメント強化 ⇒BEANS成果利用ガイドラインの策定 プロジェクト成果の積極的発信 ⇒各種受賞実績増加 テーマの事後評価済み(「優良」評価) 	<ul style="list-style-type: none"> 開発成果促進(赤外共鳴アンテナ) 新規組合員企業加入による実証研究加速(有機材料) プロジェクト終了後の各社意向確認(成果懇談会) ⇒プロジェクト終了後の実用化促進 ⇒知財データベース登録1562件 	

図14 プロジェクトの運営管理

また、研究開発の運営管理の基本方針(図 15)として「融合とオープン」というキーワードを掲げ研究開発を実施している。ここで、「融合」とは、“異分野領域技術の融合”、“先端研究拠点間の連携”、“企業マネジメントと先端研究との融合”などを示し、従来は難しいとされている融合研究体制に挑戦することを目標としている。また、「オープン」では、研究課題が前競争研究領域であることを生かし、学術的成果やデータベースを広く公開することを目的としている。

BEANSプロジェクトの方針



図 15 プロジェクトの運営管理の基本方針

また、本プロジェクトの目的・目標達成に向け、プロジェクトを円滑に推進するために、PL と密に連携し、進捗管理・調整、技術的課題の検討・対策等を目的とした各種会議体を設置・企画し、適切な運営を行っている（図 15 と表 1 参照）。

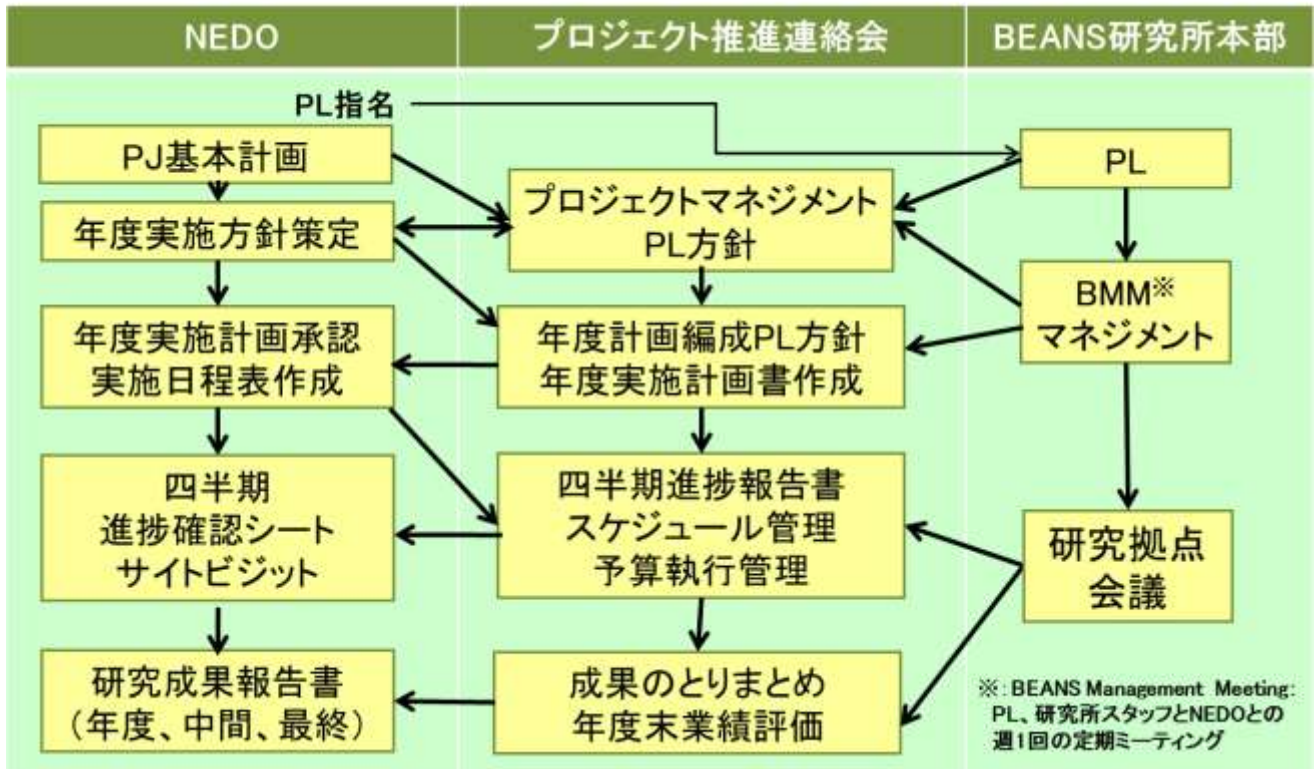


図 16 プロジェクトの運営・管理

表 1 プロジェクトの運営体制

プロジェクト推進連絡会	1回/4半期	プロジェクトの目的・目標達成に向け円滑な推進を促すため ・研究開発拠点別の進捗状況の把握、研究開発拠点間の調整、産業化に向けた環境整備活動 ・各委員会の決議事項の承認
研究拠点会議	1回/2ヶ月	・研究拠点リーダー(センター長)とPL, NEDOとで、研究開発項目別の進捗管理、実施内容の議論
サイトビジット	1回/半年	・各研究拠点の研究現場において、NEDOのプログラムマネージャ(PM)と、PL, NEDO, 研究拠点リーダー(センター長)とで、研究進捗、ユーザーズを踏まえた事業戦略等について意見交換
BEANS Management Meeting(BMM)	1回/週	PL, スタッフ, NEDOとでプロジェクトマネジメントについて議論

2.3.1 研究開発マネジメントの運営体制

研究開発拠点別 5 センターの進捗状況の把握、研究開発拠点間の調整、産業化に向けた環境整備活動、各委員会の決議事項の承認を目的として、3 か月に一回の頻度でプロジェクトの運営の意志決定を行う「プロジェクト推進連絡会」を実施開催した。この連絡会では、各研究拠点リーダー(センター長)による進捗報告を、ガントチャート(図 17)及び四半期進捗報告書(図 18)を用いて行うよう求めた。これはプロジェクト進捗の「見える化」を実現する方法として、研究開発の予定に加えて、実際の進捗状況と遅延理由とその対策などを記入することで、プロジェクトや研究開発の進み具合を管理することを狙ったものである。尚、プロジェクト推進連絡

会の開催に当たっては、BEANS 研究所が事務局となり、開催案内の送付や議事録の作成などを行った。

このプロジェクト推進連絡会開催に合わせ、四半期毎に「研究進捗確認シート」(図)の作成・提出を各研究拠点リーダーに求めた。本シートは、研究を実施する事業者、プロジェクトリーダー、NEDO 担当者の各々が、「進捗状況(計画との対比)」と「成果実用化の見通し」を、SABC の 4 段階で自己評価を実施(絶対評価)し、上記 2 軸では判定できない研究レベルの高さ・難易度や経理処理の適正さ、実用化の本気度などを「総合評価」の項目にてトータルで判定するもので、現状の課題を「見える化」して議論の土台を形成した。

また、2 か月に 1 度程度の頻度で研究拠点リーダーと PL, NEDO とで、「研究拠点会議」を各研究拠点で開催し、研究開発項目別の進捗管理、実施内容の議論を行った。また、半年に 1 度、実際の研究現場において、NEDO のプログラムマネージャ(PM)と、PL、NEDO、研究拠点リーダー、およびその現場の研究者とで、研究進捗、ユーザーニーズを踏まえた事業戦略等について膝詰めで意見交換をした。

さらにプロジェクトの効率化、すなわち研究開発の効率化、最適化を図るため、NEDO と PL(BEANS 研究所長)、研究所長をサポートする副所長以下研究所スタッフとの BMM(BEANS Management Meeting)を週 1 回開き、「コミュニケーション」と「情報の共有」をし、実施者側の業務負担の低減に努めた。

(資料シート2)

マイクロ・ナノ構造大規模・連続製造プロセス技術の開発

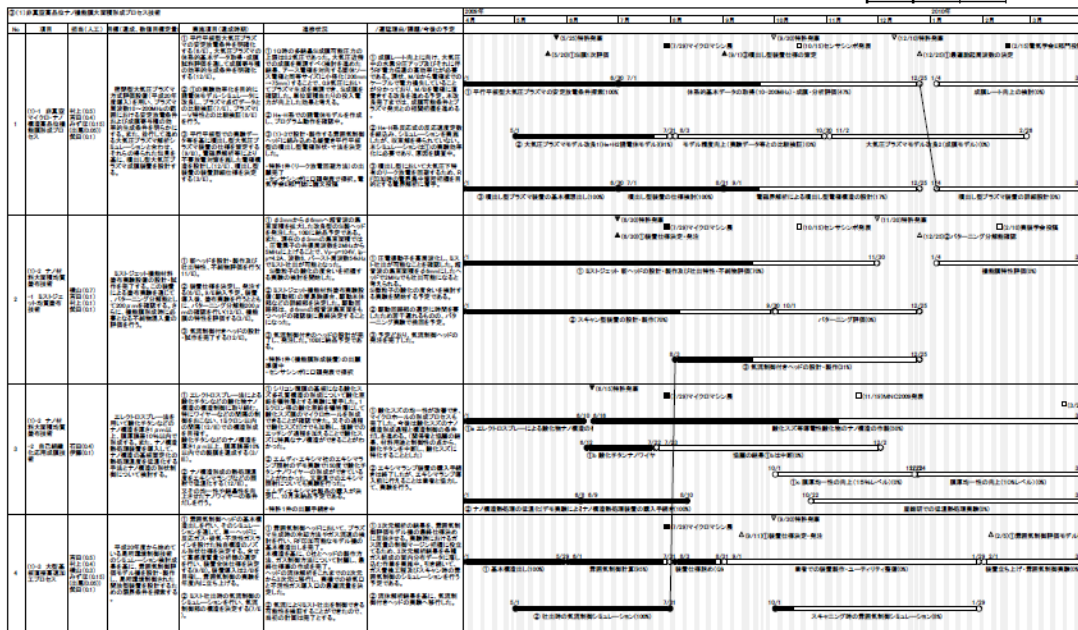
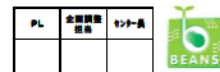


図 17 ガントチャート



1. 進捗

膜:

- ・VEGF結合領域を持つKcsAのイオンチャネル電流計測に成功
- ・ガラスデバイスでKcsAのイオンチャネル電流計測に成功

ゲル:

- ・貼り付け型により腫れない装着に成功
- ・3日間連続して装着可能な装置を開発、連続計測に成功

細胞:

- ・ヒト肝細胞による胆管形成&制御に成功
- ・ガス透過膜プレートの製品化。営業開始。

2. 予算執行状況

実績/計画 (単位:千円)

平成25年01月18日

委託先	東京大学		BEANS研究所	
機械装置等費	12,687/6,000	211%	5,380/-	- %
労務費	19,108/32,340	59%	15,852/21,605	73%
その他経費・外注費	24,946/22,400	111%	34,729/40,545	86%

3. 成果

実績/計画(件数)

特許: 4(3)/7
論文: 1/6
学会: 14/9
受賞:
広報:

4. 設備導入状況

図 18 四半期進捗報告書

部長	PM	主研	島総括	担当	PL(SPL)	作成者

研究進捗確認シート【H22年3月末】

作成日:H22年 3月 19日

プロジェクト名	異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(BEANSプロジェクト)
担当テーマ名	④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備、⑤プロジェクト推進及び研究支援
事業者名	技術研究組合 BEANS研究所
最終目標	研究開発項目に関わる新たな知見を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り換える知識データベースシステムを開発する。蓄積するデータ数は1,500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。
中間目標	蓄積するデータ数は500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。
年度目標	④(1)平成20年度に実施したデータベース・システムの詳細設計を完了し、BEANS知識データベース・システムを構築する。 ④(2)各BEANSセンターにおける研究成果および国際会議等への参加等による知識データを蓄積、および委員会、4WGによりカテゴリ分類の変更・追加から充実化を図る。 ⑤(1)委員会活動の企画・サポート、企業・大学・研究所間の技術調整、成果の普及・標準化に関する業務を行う。 ⑤(2)展示会、講演会、発表会、セミナー、ホームページ等での発表を通じてBEANS技術の普及・広報を図る。

進捗状況(計画との対比)	(具体的内容を記載のこと。評価B、Cの場合は下記「今後の懸念事項と対策」の項目へ対応策を記載のこと。)	
事業者	S	知識データベース・システムの知識データのカテゴリ分類表示について、視覚的に分かり易いマップ表示と表形式表示を可能とした。また、知識データの充実化と編纂のWGにおいて、知識データ蓄積、充実化を実施し、3/19現在、中間目標値の500件以上である511件の知識データを登録済である。さらに、登録内容について知識データベース編纂委員会にて報告・審議した。各種委員会に関しては、⑤(1)委員会活動の企画・サポート、企業・大学・研究所間の技術調整、成果の普及・標準化に関する業務を行う。 ⑤(2)展示会、講演会、発表会、セミナー、ホームページ等での発表を通じてBEANS技術の普及・広報を図る。

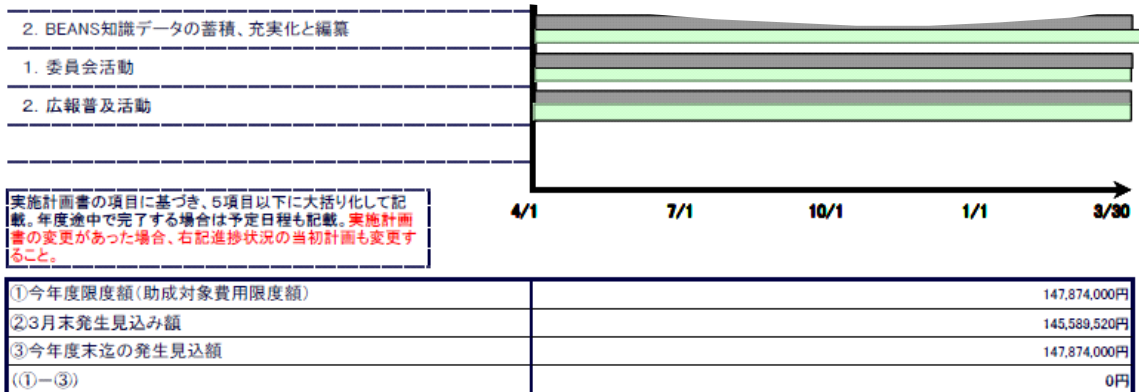


図 19 研究進捗確認シート

2.3.2 委員会活動

本プロジェクトの目的・目標達成に向けてプロジェクトの円滑な推進を図るため、進捗管理・調整、技術的課題の検討・対策等を目的として、「BEANS プロジェクト推進連絡会」のもと下記委員会を設置し、当該委員会活動の企画・サポート、プロジェクト参画企業・大学・研究所間の技術調整、成果の普及・標準化に関する業務を行っている。各委員会の開催頻度は4半期毎とし、各委員会の狙いと各年度ごとの開催数は、表2の通りである。

表 2 プロジェクトの委員会体制

委員会	目的	開催数				
		H20	H21	H22	H23	H24
プロジェクト推進連絡会	プロジェクトの目的・目標達成に向け円滑な推進を諮るため ・研究開発拠点別の進捗状況の把握、研究開発拠点間の調整、産業化に向けた環境整備活動 ・各委員会の決議事項の承認	4	4	4	4	4
技術研究委員会	・ BEANSプロジェクトに研究員を出向させている企業の研究マネージャとBEANS研究所責任者、及び研究員からなり、企業ニーズを踏まえた研究推進の方策を検討する。	3	5	4	4	4
知識DB編纂委員会	・ 研究開発項目④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備のため設置し、各WG、BEANSセンターが作成する知識データ等を基にした異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を指導する。	3	4	4	4	4
シミュレーション委員会	・ 本プロジェクトの各BEANSセンター(Life、3D、マクロ)で遂行されるモデル化・シミュレーション研究開発について、①進捗報告 ②各BEANSセンター遂行の共通化可能部分の議論と実現に向けた対応策の検討を行う	3	4	4	4	4
知財委員会	プロジェクト成果である特許を第3者に使いやすくするために、ワンストップ・ライセンス体制の構築の整備、ガイドラインの策定等を行う	2	3	4	4	4

2.4 研究成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

2.4.1 事業化を意識した知財マネジメント

本プロジェクトの成果を事業につなげるためには、特に知財マネジメントが重要と認識している。BEANSプロジェクトの知財管理の考え方を図6 知財の活用を効果的に促進させるためのマネジメント に示す。

(1)知財の帰属

- ・ 創出した知財がBEANS研究の成果かどうかは「知的財産審査会」で検討しBEANS研究成果であると認められた場合、特許出願については強い権利を取得すべく、権利方向性を定めている。図 20 に研究成果の出願及び外部発表フローチャートを示す。
- ・ BEANS 研究で発生した知財は原則、研究者所属機関が権利者であり、費用負担は権利者が行う。ただし大学に権利が属する場合、費用負担は他の共同研究先である企業が引き受ける。

(2)成果管理・権利活用方式

- BEANS 特許として取得された知財は BEANS 研究所にサブライセンス権付きの非独占通常実施権が付与される。BEANS 研究所は「一括管理方式」のライセンス機関として権利活用を推進する。詳しくは III. 研究開発成果について 1.事業全体の成果 1.3 知的財産権等の取得及び標準化の取組 で記載する。

(3)知財プロデューサの活用

- 平成 20 年 12 月より独立行政法人工業所有権情報・研修館よりプロジェクトに常駐した知財プロデューサの派遣を受け、以下に示すように特許管理から戦略的な知財運用に至るまでアドバイス／指導を受けている。
 - ✓ 各センター、研究所での技術特許マップ作成
 - ✓ プロジェクト参加研究員への教育：講習会(知財塾・基礎)の実施
 - ✓ 集中研で行われる定例的(技術ミーティング)へのオブザーバ参加 /意見
 - ✓ その他、プロジェクトの各種委員会にもオブザーバ参加 /意見

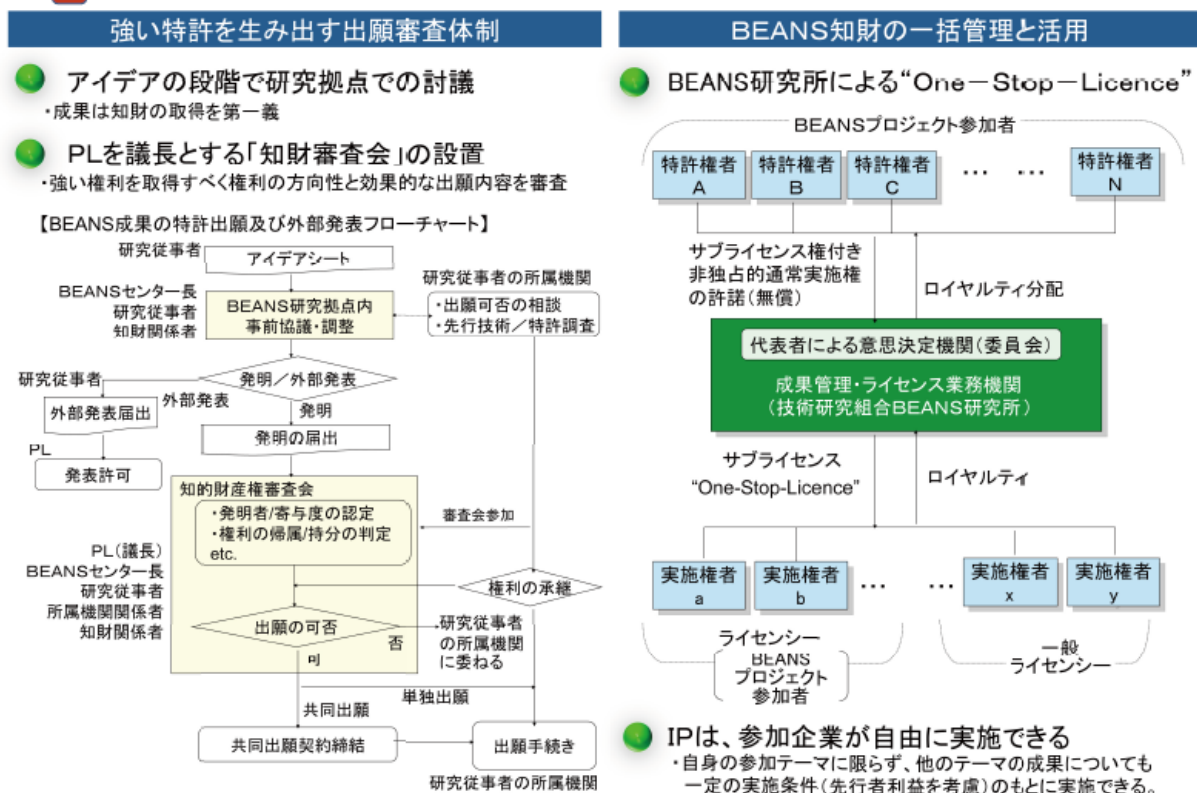


図 20 知財の活用を効果的に促進させるためのマネジメント

3. 情勢変化への対応

3.1 早期実用化のためのスピナウト

基本計画「5. その他の重要事項(4) 成果の産業化」に記載されているように、本プロジェクトでは当初より、途中段階でも実用化が可能な研究成果については、円滑で迅速な実用化を促進することとしていた。

「②(2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術」の研究開発は、当初より大面積対応の製膜装置開発を目指し、出口を意識した研究開発を実施してきた。また、参画機関の東京大学及び技術研究組合 BEANS 研究所の組合員である(株)デンソーが共同で実施した以下の要素技術開発の成果を(株)デンソーにおいて、MEMS 用ウエハ貫通配線形成技術の社内開発に活用される状況となっている。

- ・酸化物製膜において、ナノサイズの開口でアスペクト比が 30 以上の微細溝や孔へSiO₂を空隙なく埋め込みを達成。また、金属製膜とともに、高アスペクト比 3 次元構造を有するデバイスとして、トレンチキャパシタへの適用可能性を検討し、プレーナ型の 70 倍の静電容量を確認。

- ・Cu,Ag, Ru,Pd,Ni の金属製膜において、製膜可能とするとともに、酸化物表面を有するナノサイズの開口アスペクト 116 のトレンチ内への金属 Cu の空隙ない埋め込みを達成。

- ・有機機能層製膜においてアスペクト比が 30 以上の微細流路表面あるいは複雑3次元表面に、機能性有機膜を均一製膜。

- ・チャンバ内の流体シミュレーションにより装置スケールアップの検討を行い、装置スケールアップの指針を得た。

このため、今後の本テーマをプロジェクト内で基盤技術として研究開発を継続するよりも、企業内で早期に実用化に向けた研究開発段階へ移行した方が適切と判断し、平成 22 年度末で研究開発を終了した。今、φ8 インチウエハ対応の超臨界成膜装置を製作し、膜厚均一性、膜質安定性、スループット等の量産を想定した課題抽出を行っている。

3.2 開発成果創出促進制度追加配賦

研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」で開発した有機高次構造形成プロセス技術は、中間評価でその成果について高い評価を受ける一方、これらの技術に対して、プロジェクト終了後の更なる発展・展開を見据え、開発したプロセス技術の有効性について検証すべきとの指摘を受けている。

有機高次構造形成プロセス技術では、基板の表面エネルギー制御及びナノマーキング形成に取組み、プロジェクト目標である直径φ50nm、間隔 100nm、を大幅に上回る世界最小、かつ最高密度の有機半導体ナノピラー(直径φ30nm、間隔 50nm 以下、長さ 100nm~100)の自己組織化ナノ構造形成に成功した。この成果を公表した研究論文は、学会誌から 2011 年第一四半期に最も注目された論文トップ 10 にも選出される世界的にも注目される学術的研究成果である。

一方、現在、プラズモン共鳴材料のナノ構造を利用した、近～遠赤外線を検知する革新センサの研究が進められている。ここで上記研究成果である自己組織化ナノピラー構造をプラズモン共鳴材料のナノ構造形成に利用し、赤外共鳴アンテナ構造を実現できれば、近～遠赤外線検知センサへの適用が期待される。

この開発成果可能性検証のために、近～遠赤外までの広範囲の光学特性を評価できる赤外光学特性評価装置を導入して、ナノ構造のプラズモン共鳴等赤外線光学特性やデバイス特性を評価し、近～遠赤外線検知センサへの適用可能性を明らかにした。詳細結果はV-①-B で記載するが、ナノピラー構造を有するダイオードの赤外光検出感度向上が確認できた。この結果は、車載用のナイトビジョンなどに、Siを基板とするセンサを適用できることを示すもので有り、非常に安価な製品が出来る可能性がある。

4. 中間評価結果への対応

中間評価で指摘されたポイントは、以下のとおりである。

・ 今後はプロジェクトの目標であるプラットフォーム構築に向けた全体のポリシーを明確化し、その線に沿った制約条件と達成目標の定量的記述および目標とする機能の具体的記述が望まれる。

この指摘を受け、代表的な想定デバイスとプロセスの対応関係を明確化し、数値化可能な技術については定量的な数値を設定した。変更した基本計画は、Ⅱ-1 事業の目標に記載したとおりである。

その変更した基本計画に沿い、プロジェクトをより効率的かつ効果的に遂行するため、PL とともに参画企業17社を直接訪問し、プロジェクトの技術目標等の達成、研究開発の進捗把握を行った。ここでは、「① 市場性の高いアプリケーションが設定できるか。② アプリケーションに対する具体的で定量的な目標が設定できるか。③ 産業競争力向上に資する、代替技術に対する優位性が高いなど、産業政策的に有効であるか。④ 業界共通の課題を解決するための汎用性の高い基盤技術であるか。」という視点を持ってヒアリングし、プロジェクトでの成果と会社としてのビジネスの方向性との関連性を見極めた上で、選択と集中による開発テーマのブラッシュアップを行った。その結果、開発テーマ数を26から14に半減させ、より出口を明確化して、骨太なプロジェクトとした。その際に、用いた評価シートの一例を、表3 BEANS 研究テーマ評価表 に示す。

また、プロジェクトの最終年度の平成24年12月に、本研究開発により、社会(産業)に対してどのような貢献が見込まれるのかを、実施者(組合・組合員企業)、PL、NEDO3者で振り返り、自社事業発展への貢献と日本の国際競争力の強化にむけたシナリオを検討する懇談会を開催した。特に、本プロジェクトで蓄積したプロセス技術をプロジェクト終了後自社に持ち帰り、どのような事業に結びつけようとするかなど機微な情報が含まれるので、企業毎に非公開・交替制で実施した。本懇談会での議論の視点は以下のとおりである。

- ・ プロジェクトの成果(成果の意義、社内人材育成等)
- ・ 今後の取り組み方針(事業化計画、波及効果、実用化シナリオ等)
- ・ プロジェクト活動を通じての感想(参画当初の思惑と違う点があったか等)

成果詳細は記載しないが、本懇談会で得られたプロジェクト成果、マネジメント、今後の進め方に関する主な意見は以下のとおりである。

【参加組合企業の意見】

- ・ 実用化の確たるイメージを持って参画した、というよりは、将来の技術として本プロジェクトにおいて微細加工技術を吸収し、新たなサービスを提供することを念頭に参画した。この5年間に周辺動向も変化し、近い実現が見込まれる技術整備に注力し、一定の成果を得た。
- ・ 社内では遂行しにくい基礎研究・基本要素技術開発を実施できた意義は大きい。特に、有望な●●材料の可能性を見いだせたことで、弊社の技術の巾が広がった。
- ・ 製造技術開発を目的としたプロジェクトとしてスタートしたが、後半からデバイス実証に重点が置かれた。これにより、特定デバイスについては実用化に向けた基礎データまで取得できたことは良かった。
- ・ 中間評価後に事業出口への要求が強められ一貫性を欠いた。もともとの新しい技術仕込みのためのプロセス開発、そして、異分野との連携・融合といったかたちで次のプロジェクトネタを創出したいと思っていたが難しくなった。
- ・ 実用化においては、デバイスの新機能発現、機能向上のみならず、経済性効果など、別の重要な要素

もあり、対象デバイスの状況を考慮しながら進めていく。

- ・ 本来本プロジェクトは10～20年後ぐらいに実用化される、将来のデバイスに必要な加工技術開発と言う位置づけだったと思う。それを、実用化の面で、今評価するのは、無理ではないか？
- ・ 実際の実用化においては必ずしも先端技術というよりも、精度の高い再現性のある基礎技術から顧客からの信用を得る地道な作業が当面続くと考えている。
- ・ 集中研方式による異分野融合というプロジェクトの理念と、プロジェクト開始当初に設定した当社本来の実施計画および達成数値目標との間の齟齬を感じるケースも多々見られた。異分野融合を主目的として掲げる以上、個々の参画企業に対して確たるオブリゲーションを求めないという柔軟さも必要ではないか。
- ・ プロジェクト開始時に知財成果展開の規約がなく、遅れて規約が作られた。従い、知財成果展開ガイドラインの作成において、総論は合意形成ができて、各論までは組合メンバー毎でプロジェクトへの参加目的が異なるため、一律的な考え方を強要することは難しい。進め方としてかなり強引だったと思う。あるべき姿は、プロジェクトへの参加意思を確認する際に、成果展開に関する規約やガイドラインを提示し、当事者了解の上、プロジェクトを開始することである。
- ・ 各センター長が熱意を持った優秀な先生であったこと、集中研方式だったため、効果的な予算の使用ができたこと、メンバー全員で知恵を出し合えたこと、が良かった。
- ・ 本プロジェクトが集中研方式を採用したことに当初は戸惑いもあったものの、各研究員レベルでは、社外の多くの技術者、研究者及び大学の先生方との幅広い交流を通して視野を広げることができ、研究員の成長にとって大きなプラスであったと考えている。
- ・ プロジェクト成果を利用するの特定デバイスの試作・検証では、必要なプロセス装置が集中研に無い或いはレシピが合致していない等の理由から、企業で実施(分散研)する方が効率的であると感じた。

これらの意見は NEDO の『研究開発マネジメントガイドライン』に反映する。

表3 BEANS 研究テーマ評価表の例

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」H23年度計画 (Life-BEANSセンター)											
研究開発項	小項目	テーマ	H22年度取組概要	担当	アプリケーション	具体的定量的目標値	産業政策	汎用性	評価	H23年度実施内容	
バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発	(1) ナノ界面融合プロセス技術	(1A)-1 脂質2重膜の安定形成プロセスの開発	2時間以上安定して機能する脂質二重膜の形成プロセスを開発する。			24時間以上安定して機能する脂質二重膜形成技術と膜タンパク質導入技術	世の中に無い、生体物質を選択的に高感度、一分子レベルでセンシング可能	生体膜の機能を工学的に応用し、医療、環境、創薬、食品等の幅広い分野で応用可	継続・統合	H22年までの成果を元に、機能性分子を脂質二重膜に導入する条件を検討する。脂質(DPh PC、DOPCなど)や脂質溶媒の種類や脂質濃度等を変更し、蛍光イメージング評価等で導入できる条件を検討	
			平成23年度以降にMEMSデバイス導入、センシングについて本格的に研究を推進させるため、タンパク質の立体構造を正しく構成させるプロセスを検討し、タンパク質導入技術の確立を目指す。			24時間以上安定して機能する脂質二重膜への膜タンパク質導入技術	世の中に無い、生体物質を選択的に高感度、一分子レベルでセンシング可能	生体膜の機能を工学的に応用し、医療、環境、創薬、食品等の幅広い分野で応用可	統合	上のテーマと統合して研究開発を進める	
		(1A)-2 ハイドロゲル界面形成プロセスの開発	電子線重合法等による分子インプリンティング界面形成や、生体適合性ポリマー分子の表面修飾等の検討結果から、最終目標を達成できる生体適合性界面形成のための材料や手法を選定する。			3ヶ月以上、生体内で機能を維持することが可能。	生体適合性の高い表面に関する研究開発は広く行われており、これを実現できれば、産業的なインパクトも大きい。	生体適合性界面の形成は、生体内に埋め込むデバイス全てに共通する課題であり、汎用性は高い。	統合	(2A)-1に統合	
		(1A)-3 タンパク質、微生物界面形成プロセスの開発	平成21年度までに構築した微生物モデルに基づいた高効率多段階反応能を二酸化炭素固定などで評価する。			多孔質担体への充填>75%。	産業競争力の向上に寄与	多種多様な微生物利用プロセスに適用可能	中止		
	(2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術	(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発	蛍光ゲルのグルコース応答能を、マウスへの埋め込み実験により、埋め込み場所として適当な部位(腎被膜下、耳、皮下など)を検討し、有効性を実証する。			生体内に埋め込んでから、3ヶ月間の血糖値観察が可能。	非侵襲的に血糖値を測定する技術の開発は、赤外線、ラマン分光などを用いた測定法など、広く行われているが、他の生体成分の影響などが大きい	ゲルをビーズ状にて作製するプロセスは確立できているため、他の生体成分応答性蛍光色素などへの応用も可能。	統合・継続	「ハイドロゲル界面形成プロセスの開発」にて22年度に選定した材料や手法を用いて、ビーズ形状やファイバー形状などの高次構造ゲルを作製し、これをマウスに埋め込んで評価することで、生体内で2週間連続して機能可能なハイドロゲルの作製プロセスを決定する。	
			平成21年度に検討された徐放性を有するゲルを生体に適応し、その効果を検証する。			生体内埋め込んだ材料周辺200マイクロ以内を血管を複数本誘導する	デバイスメーカーとの協業	多くの埋め込み機器や移植医療などへ展開可能	統合	上記テーマと融合し研究を加速する。	
			液滴径・分散のコントロールの指針を得るため、デバイス形状・稼動条件・物性値などの変動による影響を評価するためのシミュレーション手法を開発する。							終了	当初の目的を達成したので終了する
		(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発	細胞の空間的配置の制御等により毛細胆管構造などの微細組織構造を誘導する手法選定に関する指針を得る。			微細組織の数マイクロメートルオーダーの配向性制御	デバイスメーカーとの協業、	創薬メーカーによる創薬ADME試験への活用。キット化による臨床機関での一	継続	・微細組織構造のもつ生理活性を測定するため、微細組織構造の配向を制御できるよう、空間的に制御して配置された細胞に異種細胞などを組み合わせる条件を選定する	

5. 評価に関する事項

中間評価と、平成22年度補正予算で実施した「研究開発項目⑤高機能センサネットシステムと低環境荷型プロセスの開発」事後評価について、以下に示す。

5.1 中間評価

日 時:平成22年9月10日(金)

場 所:大手町サンスカイルーム E 会議室(朝日生命大手町ビル 24F)

評価手法 外部評価

評価事務局 評価部

評価項目・基準

1. 事業の位置付け・必要性について

(1)NEDOの事業としての妥当性

- ・ ロボット・新機械イノベーションプログラムの目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2)事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

2. 研究開発マネジメントについて

(1)研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

(2)研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算(各個別研究テーマ毎の配分を含む)となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3)研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手(ユーザー、活用・実用化の想定者等)に対して、関与を求める体制を整えているか。

(4)研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

(5)情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか(中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか)。計画見直しを適切に実施しているか。

3. 研究開発成果について

(1)中間目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

(2)成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながる事が期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。

(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱(特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等)は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。

(4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手(ユーザー、活用・実用化の想定者等)に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

(5)成果の最終目標の達成可能性

- ・ 最終目標を達成できる見込みか。
- ・ 最終目標に向け、課題とその解決の道筋が明確に示され、かつ妥当なものか。

4. 実用化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

- ・ 実用化イメージ・出口イメージが明確になっているか。
- ・ 実用化イメージ・出口イメージに基づき、開発の各段階でマイルストーンを明確にしているか。それを踏まえ、引き続き研究開発が行われる見通しは立っているか。

(2)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果(技術的・経済的・社会的)を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じて

いるか。

評価委員

分科会長	佐藤 一雄	名古屋大学大学院 工学研究科 教授
分科会長代理	下山 勲	東京大学 情報理工学系研究科 教授
委員	新井 史人	名古屋大学大学院 工学研究科 教授
	佐々木 実	豊田工業大学大学院 工学研究科 教授
	庄子 習一	早稲田大学 理工学術院 基幹理工学部 教授
	民谷 栄一	大阪大学大学院 工学研究科 教授
	西本 尚弘	(株)島津製作所 基盤技術研究所 主任研究員

5. 2 「研究開発項目⑤高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発」事後評価

日 時: 日 時: 平成23年11月28日(月)

場 所: 産業技術総合研究所 つくばセンター(つくば東地区)

NMEMSイノベーション棟1F 国際セミナー室平成22年9月10日(金)10:30~17:30

評価手法 外部評価

評価事務局 評価部

評価項目・基準

下記2項目を除き、5. 1中間評価と同一項目である。

1. 事業の位置付け・必要性について

(1)NEDOの事業としての妥当性

- ・ ロボット・新機械イノベーションプログラムの目標達成のために寄与しているか。または、補正予算による事業の場合、その目的に合致しているか。

(5)成果の最終目標の達成可能性 については、削除。

評価委員

分科会長	大和田 邦樹	帝京大学 理工学部 情報科学科 教授
分科会長代理	服部 正	兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 特任教授
委員	石田 誠	豊橋技術科学大学 工学部 電気・電子情報工学系 副学長 (研究担当) 教授
	澤田 廉士	九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門 教授
	庄子 習一	早稲田大学 理工学術院 基幹理工学部 電子光システム学科教授
	室 英夫	千葉工業大学 工学部 電気電子情報工学科 教授

III. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 成果概要

異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(通称:BEANS プロジェクト)は平成 20 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始され、平成 21 年度から NEDO 委託事業として実施した。本プロジェクトでは、課題を研究開発項目①バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発、及び④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備の4つに分けて、異分野融合型次世代デバイス(BEANS)製造のための基盤プロセス技術の研究開発とデバイス化のためのプロセス技術群のプラットフォーム構築を推進した。なお、研究開発項目①は、①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発、及び①-B 有機材料融合プロセス技術開発に項目を分け、各々、研究センターに対応させて研究開発の運営管理を行った。BEANS プロジェクトの総括を図 21 に示す。ここに記載の通り、プロジェクト全体としての目標は、ほぼ達成されている。

BEANSプロジェクト総括

- プロジェクト全テーマが前期の中間目標を達成した。後期は出口イメージをより鮮明にした研究テーマに再構築し、想定デバイスによるプロセス実証を加速し、最終目標(プロセス技術群の開発・プラットフォームの構築)をほぼ達成した。
- 実用化促進にむけて、3D BEANSの超臨界製膜技術、同じく宇宙適用マイクロナノの2テーマは前倒しで目標を達成し、研究を完了した。
- Transducers、MEMS、センサシンポをはじめとする国内外のMEMS主要会議に多数採択されるなどBEANSプロジェクトの成果を普及させた。
論文 71件、学会発表 460件
- BEANSプロジェクトセミナー、ホームページ、ブログ、及び広報発表等でBEANSプロジェクトの広報普及を積極的に推進した。
セミナー・講演会 61件、刊行物・雑誌等 27件、マスメディア 78件
- 成果展開のため BEANS特許を出願し、その利活用の仕組みとしてワンストップライセンス制度を構築した。
国内出願106件、海外出願21件
- BEANS関連技術の調査結果や研究成果を知識データベースとして整備し、WEB上で公開した。
登録件数1562件

図 21 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトの全体総括

研究開発項目毎の成果詳細は、表 4 に最終目標、研究開発成果、及び達成度の形式で示す。基本計画記載の最終目標に加え、実用化に向けてより高いレベルで設定した自主目標とも、一部は目標を大幅に上回り達成、その他も計画通りほぼ達成している。

ここで、研究成果の目標達成評価は以下の判定基準で行った。

(×: 目標未達成、△: 条件付で目標達成、○: 計画通り目標達成、◎: 目標を大幅に上回り達成)

表 4 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトの最終目標達成状況

①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発			
研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1. 機能性分子を脂質二重膜に導入したセンシングモジュールを試作し、24 時間以上の生化学的な機能発現を電流計測等により実証する。</p>	<p>1. 24 時間の脂質二重膜形成とナノポアタンパク質であるαヘモリシン有無における蛍光退色の差異を蛍光計測にて確認した。また、電極機能付きデバイスを開発し、αヘモリシンの電流シグナル計測に成功。更に、イオンチャネルである KcsA を脂質二重膜に導入し、電流シグナル計測に成功した。</p> <p>2. ガンマーカ VEGF との結合領域を付加したイオンチャネル KcsA 改変体の精製方法を確立した。精製した KcsA 改変体を脂質膜デバイスへ導入し、電流計測によってイオンチャネルとしての動作の検出に成功した。</p>	◎
	<p>【自主目標】</p> <p>2. 超高感度一分子センサへの適用に向けて、ガンマーカである VEGF と結合する膜タンパク質の精製方法を確立し、動作することを実証する。</p>		○
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. ハイドロゲルの高次構造形成プロセスを開発し、血糖値観察が可能な埋め込み型デバイスへ適用し、生体内において3カ月間、機能することを実証する。</p>	<p>1-1. マイクロ流体デバイスを利用して開発した蛍光ゲルファイバをマウスやラットへ埋め込み、それによる血糖値観察に成功した。さらに、生体内で目標を上回る 140 日間、機能維持することを実証した。</p> <p>1-2. LED・PD を使った実用的な構成の連続測定用デバイスを開発し、血糖値の連続測定に成功した。</p>	◎
	<p>【自主目標】</p> <p>1-2. 血糖値を連続的に測定できる装置を試作する。</p>		◎
	<p>【基本計画】</p> <p>2-1. 毛細胆管構造などの微細組織構造を再構成するプロセスを開発し、少なくとも1つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等による測定から定量的に抽出できる条件(細胞配置、添加物、培養日数)を決定する。</p>	<p>2-1. ガス透過性膜、及びコラーゲンゲル表面に形成した直径約 70 μm の円柱窪みに肝細胞を配列し、マトリゲル添加の培養培地中で 2 日間培養することにより、3 次元的な肝細胞組織を再構成することが可能となり、内部に形成される毛細胆管構造の形状や体積を制御することに成功した。さらに、形成した毛細胆管の内部から、ビリルビン代謝物、及び胆汁酸の成分を定量分析することに成功した。</p> <p>2-2. 上記培養法による肝細胞組織の薬物トランスポーター84 種類、薬物代謝酵素 168 種類の遺伝子発現量を定量し、生体肝臓、及び従来肝細胞培養法による発現量との相対比較を行い、開発した手法が従来法よりも生体に近いことを確認した。</p>	◎
<p>【自主目標】</p> <p>2-2. 薬物動態試験デバイスの実用化に求められる性能の一つである微細組織の代謝酵素、及びトランスポーターの遺伝子量を明らかにする。</p>	◎		

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発				
研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度	
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1. 有機半導体のキャリア拡散距離である200nm 以下の間隔を有するナノ構造体表面に低分子有機材料の配向・高分子材料の被覆プロセスを開発する。</p> <p>2. プロセスの有効性確認のため、</p> <p>a. 有機薄膜の分子配向制御プロセスを開発し、光電変換デバイスの変換効率が 20%向上することを示す。</p> <p>b. 陰極(金属電極)上にナノ構造形成プロセスを開発し、発光デバイスの光取り出し効率が 20%向上することを確認する。</p> <p>3. 有機薄膜の損傷によるデバイス特性の低下を10%以下に抑える中性粒子ビームエッチングプロセスを開発する。</p>	<p>1. 真空蒸着での低分子有機半導体の配向メカニズムの解明を通して配向制御法を開発し、電子移動度を2桁向上させることに成功した。また、材料充填、表面平坦化に関しては、50nm 間隙への低分子有機半導体の充填、200nm 間隙への高分子有機半導体の充填に各々成功した。</p> <p>2-a. 従来の変換効率5.25%に対し、配向性分子であるDBPとC70のバルクヘテロ型有機太陽電池により6.4%を実現し、22%の効率向上を達成した。</p> <p>2-b. 凹凸ピッチ720nm、深さ70nmの井形構造テンプレートを用いて作製した鏡面微細凹凸基板上に有機ELデバイスを作製し、光取り出し効率31%向上を達成した。</p> <p>3. 有機 EL デバイスの陰極(金属電極)をマスクとし、中性粒子ビームにてエッチングすることで、デバイス特性の低下を約7%に抑制できることを示した。</p>	○	
	<p>【自主目標】</p> <p>4. 材料・デバイス構造の最適化により、光電変換デバイスの変換効率を30%向上(効率8%)することを示す。</p>	<p>4. 水平配向性を示すDBPを結晶性C70に混合させるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池により、光電変換効率7.0%を実現した。さらに、BCP/PCTBIを陰極側に導入することで、BCPのみの場合に比べ効率を1.145倍に高めることに成功した。両手法の組み合わせで、計算上$7\% \times 1.145 = 8.015\%$と効率が30%向上することを示した。</p>	△	
	<p>5. タンデム型有機薄膜太陽電池の材料・構造・プロセスの検討により、単層セルに対し、2倍以上の電圧(Voc)、及び効率20%向上を目指す。</p>	<p>5. DBP/C60バルクヘテロ構造を光電変換層に持つタンデム型有機薄膜太陽電池において、中間層である電荷再結合層の材料にドープ型電子輸送材料を用い、Voc2倍、同一光源による出力1.85倍を達成した。</p>	○	

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 径 50 nm 以下の有機分子ナノピラー構造、100 nm 以下の均一ポアを有する有機分子ナノポーラス構造を自己組織的に形成するプロセスを開発する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>1-2. 分子配向性発光材料については、将来のディスプレイ用途への適用を目指し、発光材料の多色化を進める。</p> <p>1-3. 開発済みの材料を改良し、PL 量子効率 80%(従来比 1.6 倍)を実現する。</p>	<p>1-1. 基板温度、及び蒸着膜厚を制御することにより、真空蒸着法を用いて径 30nm、長さ 100nm のナノピラーの形成を実現した。本成果を基に成果促進の取組みを実施し、赤外線共鳴アンテナに適応できることを示した。</p> <p>1-2. 新たな配向性白金錯体の母骨格である、ビス(フェニルピリジル)フェニレン配位子について、赤色、青色の発光を示す分子設計を行った。</p> <p>1-3. 配向性を示すために導入したブチルビフェニル部位の先の白金錯体部位を、従来のアセチルアセトナトフェニルピリジル型から、N 架橋されたビス(フェニルピリジル)アミノ型にすることで、PL 量子効率 85%を達成した。</p>	<p>○</p> <p>○</p> <p>◎</p>
	<p>【基本計画】</p> <p>2-1. ライン・アンド・スペース(L/S) = 100 nm 以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを開発する。</p> <p>2-2. 開発されたナノ構造を熱電変換デバイスに適用し、熱電特性(パワーファクター) $P = 10\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 以上得られることを実証する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>2-3. 水平型デバイスの更なる高性能化に加え、垂直型のデバイス構造を検討し、水平型と同等のパワーファクタを実現する。</p> <p>2-4. 開発済みの BCP をテンプレートに用いるナノポーラス熱電半導体膜形成プロセスを、シミュレーション技術を活用した熱電特性評価をもとに最適化し、$ZT=1.0$ を超えるフレキシブル熱電半導体デバイスを作製する。</p>	<p>2-1. プロセス雰囲気における湿度を制御することでナノレベルの水分子クラスター: ナノミストを形成し、直径 80nm のナノポアの形成に成功した。また、陽極酸化アルミナによるナノポーラス構造を形成し、100nm 以下の網目構造を形成した。これをテンプレートとしたプロセスを開発した。</p> <p>2-2. 高分子系熱電変換デバイスにおいて、分子の規則的なナノ構造を壊すことなくドーピングを行い、$P=27\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を達成した。</p> <p>2-3. 溶液で使用できる n 型有機熱電素子を開発した。$P=28\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ と P 型と同等の性能を示した。垂直型デバイスは、未だ解決すべき課題が多く確立には至っていない。</p> <p>2-4. 単層のポーラスフィルム上にアークプラズマガンで熱電薄膜を成膜することで p,n-Bi₂Te₃ とともに $ZT > 1$ を超えるナノ構造熱電材料の作製に成功した。さらに、シミュレーションによりポーラス基板と熱電材料厚みの最適な比率を計算し、その結果をもとにポリイミドフィルム上に作製したフレキシブル熱電デバイスは、出力が 1.5 倍に向上し、センシングデバイスの駆動デモに成功した。</p>	<p>○</p> <p>◎</p> <p>△</p> <p>○</p>

②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発				
研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度	
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 超低損傷エッチングにおいて±10%の精度で予測・設計できるシミュレーション技術を活用して、被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)をエッチング速度0.3 μm/min以上で形成するプロセスを開発する。</p> <p>1-2. 超低損傷エッチング技術を活用し、300MHz帯での動作可能な高周波デバイスを試作し、超低損傷エッチングの有効性を確認する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>1-3. MEMS トランジスタの作製に不可欠である0.2 μmギャップ、2 μm深さの超低損傷垂直エッチングを実現し、従来プロセスに対する無損傷エッチングの優勢を示す。</p>	<p>1-1. 被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(開口アスペクト比が約20)を、エッチング速度0.1 μm/minで形成するプロセスを実現した。なお、実験に基づいたシミュレーションにて、中性粒子ビームエッチングによって、開口アスペクト比100、エッチング速度0.3 μm/minを実現するための課題を導き、実用化に向けた指針を得た。</p> <p>1-2. 平行平板型、及びディスク型高周波デバイスを作製し、MEMSとトランジスタが集積化された独自のフィルター特性が発現されることを確認した。また、実用化を見据えて8インチファンドリで試作することで、プロセスの課題抽出ができた。</p> <p>1-3. 従来プロセス、及び超低損傷エッチングにて、デバイスを作製・評価した結果、振動特性(Q値)が約50倍向上、電気特性(I-Vカーブ)が約10%向上することを確認し、超低損傷エッチングの優位性を実証した。</p>	<p>△</p> <p>△</p> <p>○</p>	
	<p>【基本計画】</p> <p>2-1. 石英、ホウ珪酸ガラス等に対して、フェムト秒レーザーアシストエッチングにより、水平、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ10000、100を実現するプロセスを開発する。</p> <p>【自主目標】</p> <p>2-2. 本技術を用いたバイオチップのプロトタイプを作製する。</p>	<p>2-1. フェムト秒レーザーアシストエッチングにより、水平方向では、短径90 nmでアスペクト比25000、垂直方向はトレンチ構造にてアスペクト比1000を達成した。長径は石英ガラスで1 μm、ホウ珪酸ガラスで500 nmのナノ流路作製に成功した。</p> <p>2-1. ナノ流路を介してバクテリア単体を安定(72時間以上)に捕捉できることを確認した。また、ナノ流路を用いてドロップレット作製デバイスを考案し、直径1 μm程度の微粒子を大量かつ安定的に作製できることを実証した。</p>	<p>◎</p> <p>◎</p>	
	(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	<p>【基本計画】</p> <p>1-1. 先端電極部を100 nm(自主目標:30 nm)以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作する。</p>	<p>1-1. 先端電極幅が30nm以下である耐摩耗マルチプローブを量産加工対応プロセスにて試作し、プローブリソグラフィにより2mの摺動後にも描画精度を維持できることを実証するとともに、マルチ化によるスループット向上の可能性を確認した。また、同マルチプローブにてμm～nmスケールの描画が任意に実施可能であることを示した。</p>	◎

(続き) (2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	1-2. プローブ先端におけるナノトライボロジーモデルを構築する。 1-3. 摺動距離 1m を経たプローブの接触抵抗値を 1MΩ 以下に抑えられることを実証する。	1-2. プローブ先端における『接触抵抗低減』『摩擦力安定化』『耐摩耗性向上』の各種トライボロジー現象に関するモデルを構築し、3 項目を同時に実現するための具体的方策を提示した。 1-3. これに沿って選択した Ru 膜上 RuOx 膜媒体を用いて、0.3 m の摺動試験の過程で持続的に平均接触抵抗値を 1 MΩ 以下に抑えられることを実証した。	○ ○
	【基本計画】 2-1. 各種金属・半導体表面とナノマテリアルとの2重認識バインダ分子を構築し、MEMS 構造上への自己組織的ナノ配列プロセス技術を開発する。 2-2. 3次元形状表面のナノチューブ修飾による潤滑化を検討し、無修飾時と比べ摩擦抵抗を 1/10 を実現する。	2-1. 同定した CNT 結合性ペプチドアプタマーについて 2 重認識バインダ分子を設計し、CNT センサ構造上への自律的な機能性ナノ粒子配列、ならびに、バインダ分子を介した各種基板表面(金、酸化亜鉛、シリコン酸化膜)への CNT の配向的固定化(薄膜形成)に成功した。 2-2. CNT 修飾表面の摩擦特性評価の結果、30%程度の摩擦抵抗の低減を確認したが、表在する生体材料の効果により劇的な低下は見込めないことを明らかにした。また、実証デバイスとしてペプチドアプタマーにより自律的に CNT 固定化した薄膜トランジスタ(TFT)の作製に成功した。さらに、同定したペプチド配列をモデル蛍光タンパク質に組み込み CNT センサ素材上へ生体材料の選択的および自律的な配向修飾が可能であることを示した。	○ △
	【基本計画】 3-1. 直径 100 nm 以下のナノチューブバンドルを均一性 10%以上でプローブ尖塔に修飾するプロセスを開発する。 【自主目標】 3-2. 開発した CNT 修飾プローブにて、アスペクト比 5 以上の表面段差測定を目指す。 3-3. マルチプローブへの適用可能性や、CNT に機能分子を修飾したセンサ・プローブの可能性を示す。	3-1. 誘電泳動法を用いて市販のシリコンカンチレバーの先端に均一性 10%以上で直径 100nm 程度の CNT バンドルを形成することに成功した。 3-2. 作製した CNT カンチレバーを用いて多孔質アルミニウム基板の AFM 観察をおこなった結果、従来のシリコンや CNT カンチレバーと同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証した。 3-3. CNT センサの実用に向けて、段差構造をもったマルチ尖頭電極間にCNTバンドルを架橋させ、半導体・金属の電気特性の測定や、DNA やペプチド分子を用いた CdSe ナノ粒子の修飾に成功した。	○ ○ △

(続き) (2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	【基本計画】 4-1. 3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。	4-1. 有機樹脂により基板上に選択的にパターニングされた3次元トレンチ構造中に、100 nm以下の金属酸化物粒子、及びポリマー粒子を高密度に充填し、ポリマー粒子を除去する事によりガスセンサに適用する多孔体センサ層を形成した。両粒子の添加比率を調整する事により、細孔密度の制御に成功した。	◎
	4-2. 3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発し、ガスセンサに適用、エタノールを対象に濃度500ppmのガス存在下の抵抗変化比5を実現する。	4-2. マイクロヒーターを加工した3次元構造基板上にナノ粒子配列プロセスを利用した多孔体ガスセンサ層を形成し、エタノール濃度100 ppmのガス存在下の抵抗変化比136を達成した。	◎
	4-3. 検出対象ガス種を拡大し、VOC、SOX、NOX等の検出が可能であることを確認する。	4-3. VOCであるトルエンガス検出を行い100ppmガス存在下で感度43を達成した。	○

③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

研究開発項目	最終目標	研究開発成果	達成度
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	【基本計画】 1-1. 局所雰囲気制御下で非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メータ級の面積基板にスキヤニングして、膜厚均一性 $\pm 10\%$ 以下、及び現行真空装置以上の成膜速度 $60 \text{ nm}/\text{分}$ で面積基板に形成可能とするプロセスを確立するとともに、それを実現する装置仕様を決定する。	1-1. 大気圧プラズマ成膜に用いる電源の高周波化 ($13.56 \text{ MHz} \Rightarrow 150 \text{ MHz}$)、構成材の低誘電率化と下部電極 GND 強化により高電力密度下での安定放電を実現可能にし、膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下)、電子移動度 $1.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、及び成膜速度 $118 \text{ nm}/\text{min}$ を確認した。また、雰囲気制御開放系装置にて密閉型機と同等の多結晶シリコン膜の形成を実現し、電子移動度 $1 \sim 3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を確認した。 これらの成果より、雰囲気制御下で大気圧プラズマにより大型基板へ機能膜高速形成を実現するプロセス技術／装置仕様を示した。	○
	【自主目標】 1-2. 大気圧プラズマ成膜における雰囲気制御や各種固体ソースによるシリコン膜の荷電子制御プロセスに取組み、光電変換デバイスや歪抵抗効果デバイスにより検証する。	1-2. 大気圧プラズマ Si 膜中のドーパント (リン、ボロン) 濃度が、成膜に用いる固体ソース中の濃度に比例することを確認した。P(B-doped)/N(P-doped) 型の何れも電子デバイスに適用可能な導電率 $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ を達成した。本プロセスを用いて成膜したシリコン膜を機能膜とした光電変換デバイスと歪抵抗効果デバイス (圧力センサ) を試作し、動作を検証した。	○

<p>(続き) (2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術</p>	<p>【基本計画】 3-1. タッチセンサ、光電変換デバイス、有機圧電デバイス、LEDやMEMSセンサ実装デバイス、圧力検出デバイス、及び温度検出デバイスの繊維状基材への素子製作技術、実装技術、及び製織技術を開発し、デバイス面積1m×1m以上で3種類(自主目標:5種類)以上の素子が密度400個/m²で集積されたセンサアレイを実現するプロセスを構築する。</p> <p>【自主目標】 3-2. 10本×10本の模擬シートにおいて、接触圧力100MPaのもとで、比摩耗量が10⁻⁴mm/N・m以下、導電性繊維間の抵抗値1Ω以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を1cmにできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する。</p>	<p>3-1. P3HTとPCBMをダイコーティングした光電変換ファイバー、PVDFを成膜した圧電ファイバー、リボン状フレキシブル基板にLEDを実装したデバイス、PEDOTをパターニングした圧力検出デバイス、及びファイバー上への3次元リソグラフィ技術により作製した温度センサデバイスの5種類の繊維状素子を面積1m×1mに製織し、集積化するプロセスを開発した。</p> <p>3-2. 15本×15本の模擬シートにおいて、曲率半径1cmの曲げ変形まで基材間の安定的な接触を維持できる導電性ポリマーを被覆したエラストマー可動接点構造を開発した。接触圧力100MPaのもとで100万回の繰り返し接触試験を実施し、接点摩耗はほとんど無く、導電性繊維間の抵抗値は1Ω以下となることを確認した。</p>	<p>○</p> <p>○</p>
<p>④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備</p>			
<p>研究開発項目</p>	<p>最終目標</p>	<p>研究開発成果</p>	<p>達成度</p>
<p>(1) BEANS 知識データベースシステムの機能構築 (2) BEANS 知識データの蓄積、充実化と編纂</p>	<p>【基本計画】 1-1. 異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化する。</p> <p>1-2. 蓄積するデータ数は1,500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。</p>	<p>1-1. 異分野融合型デバイス製造技術知識データベースの改良、及び公開に向けた機能の整備を行った。具体的には、ユーザが閲覧している記事と類似した記事の検索・表示機能の改良、記事へのノート機能の強化を行った。</p> <p>1-2. 知識データの累積数は、各BEANSセンターから784件、知識データベース編纂委員会の4つのワーキング・グループにより778件となり、合わせて1,562件と目標の1,500件を上回る知識データを登録した。また、技術分類の見直し等による分野的なバランス向上も実現した。</p>	<p>○</p> <p>○</p>

【特許出願】

BEANS プロジェクト全体では、平成 20 年 7 月のプロジェクト開始後、計 110 件の国内特許出願(内外国出願 21 件)がなされた。

出願された国内特許(外国特許)の内訳は、研究開発項目①-A 関連 21 件(4 件)、研究開発項目①-B 関連 17 件(2 件)、研究開発項目②関連 38 件(12 件)、研究開発項目③関連 25 件(2 件)、研究開発項目④と 22 年度完了した G デバイス関連 9 件(1 件)となっている(添付資料 A-4 特許論文リスト参照)。

【外部発表】

BEANS プロジェクト全体では平成 20 年 7 月のプロジェクト開始後、表 5 に示すように、論文 73 件、学会発表 442 件、セミナー・講演会 71 件、刊行物・雑誌掲載等 30 件、マスコミ発表 84 件がなされた(詳細は添付資料 A-5 特許論文リストを参照)。

表 5 プロジェクト全体の外部発表

	論文	学会発表	セミナー・講演会・展示会	刊行物・雑誌掲載等	マスメディア	合計
平成 20 年度	1 件	28 件	12 件	1 件	11 件	53 件
平成 21 年度	9 件	89 件	14 件	11 件	9 件	132 件
平成 22 年度	21 件	109 件	23 件	4 件	48 件	205 件
平成 23 年度	19 件	102 件	15 件	9 件	13 件	158 件
平成 24 年度	23 件	114 件	7 件	5 件	3 件	152 件
小計	73 件	442 件	71 件	30 件	84 件	700 件

1.2 成果の意義

成果の意義に関して、1) 学術的な意義、2) 成果による市場の拡大あるいは市場の創造、3) 世界初あるいは世界最高水準の成果の創出、4) 新たな技術領域の開拓、5) 成果の汎用性の観点から以下にまとめる。

1.2.1 学術的な意義

プロジェクトの名称が示すように、異分野を融合して新たな機能を持つデバイスを創り出すことに BEANS の学術的意義がある。この異分野融合の中身を考えると、次の三点が挙げられる(図 22)。

- i) ナノからマクロまで異スケールの融合
- ii) バイオ・有機から半導体まで異材料の融合
- iii) ボトムアップからトップダウンまで異プロセスの融合

例えば第一の観点について、3次元ナノ構造をマイクロ構造に付加することで、二波長の赤外線効率よく選択透過するフィルタを作った。波長以下の寸法の構造と光波動とのナノフォトニクス相互作用を生かした新機能である。また、繊維状基材の表面にマイクロ加工してそれを織ることで布地のように柔らかい、広い面積のデバイスを作る研究を推進した。大型のプロセス装置を用いることなく、ミクロの構造を持ったメートル級の大面积デバイスを作る独創的な試みである。

第二の観点については、ナノパターンの形成に自己組織化を利用する多くの取り組みを行った。陽極酸化時にできるナノ多孔質、ブロックコポリマーの結晶構造、基板上へ結露したナノ水滴、等で数十ナノメートルの規則的なナノパターンを得ることができた。ナノ粒子の自己組織化配列を用い、ミクロの深溝の側面に規則的かつ稠密な単層ナノ粒子膜を得た。また、生体関連では、細胞の増殖と自己組織化能力を、トップダウン手法で制御して秩序ある3次元組織を作る研究に注力した。立体的に配置した後に培養することで、多数の肝臓細胞の中に胆管が走る肝臓を模擬した組織の構築や、培養組織内での毛細血管の形成を試みた。また、メートル級の大面積基板の上にミクロの薄膜を大気中で付加する研究を行った。従来のマイクロ加工は真空中で行うため、メートル級の基板に成膜するには、それを中に収める巨大な装置が必要であったが、それを不要とするエコロジカルなプロセスが得られた。大面積では、印刷技術、ナノインプリンティング、紡績・製織、ダイコーティングなど従来技術を洗練してマイクロ加工と融合する手法が重要である。

さらに第三の観点については、ガラスをマイクロ加工した微小容器に脂質二重膜を安定に形成し、そこに単一種類の膜タンパクを挿入して機能を測る研究を行った。膜タンパクは細胞と外部の相互作用を司る重要な分子であり、創薬などに役立つことが期待できる。また、有機材料と無機材料を組み合わせる高効率・高性能・極微小の光、電子デバイスを得る研究も行った。例えば、アルミ薄膜を陽極酸化して均一なナノ貫通孔を作った後、それを鋳型とするナノインプリンティングにより、50nm以下の有機半導体ナノ突起構造を得た。

以上、三つの観点はそれぞれ密接に関連しているが、これまで系統的に研究された例がない。BEANSの具体的な研究成果によって異分野融合プロセスの体系化が始まり、今後も進展していくものと考えられる。

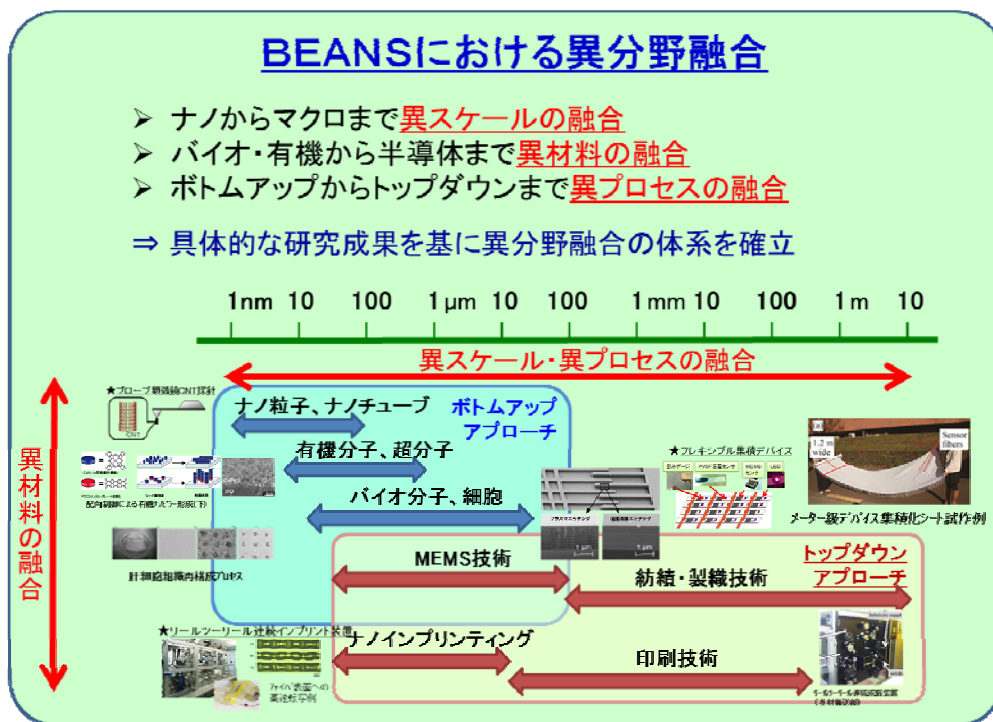


図 22 BEANSにおける異分野技術の融合

1.2.2 成果による市場の拡大あるいは市場の創造

BEANS プロジェクトによって創出されるプロセスイノベーションは、従来にない革新的なデバイスの製造を可能にし、それにより 20 年後の社会の国家的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創って、人・生活・地球を豊かにするとともに、広い分野の市場の拡大あるいは新しい市場の創造

が可能になると考える。以下にBEANSプロジェクトの成果が人、生活、地球をどのように豊かにすることができるかに関して、いくつかの将来像を示しながら説明する。

1) 人を豊かにする BEANS 成果

BEANS 技術により体内環境を測ったり、造ったりする革新的なデバイスあるいは技術を創出することが可能になる。例えば、生体適合性を有する蛍光ハイドロゲルビーズ等から構成される血糖値センサを体内に埋め込むことにより、常時、体の状態をモニタできるため、世界で2億4600万人を超えと言われる糖尿病患者が日常生活を続けながら効果的な治療を受けることができる。また、ウイルスや DNA、癌マーカー等を1分子レベルで検出できる膜タンパク質を組み込んだ脂質二重膜を使った高感度センサをカプセル内視鏡先端部に埋め込み、癌、感染症や生活習慣病の早期発見が可能になる。

肝細胞を配列制御することで、胆管を任意の位置に形成するとともに胆汁を回収できるハイスループット薬物動態チップにより、動物実験を行うことなく、薬の副作用等の長期連続計測ができるため、個人に合ったテーラーメイドの新薬を開発することが可能になる。

繊維基材に形成した超音波アレイセンサやディスプレイを織って作ったフレキシブルなシート型健康管理デバイスを湿布薬のように体に密着し、内蔵した超音波センサなどにより体内の様子をシートの表側に映し出したり、モニタで見たりすることができる。これにより医師や、助産師が特殊な装置を使わず、人の技能に頼らずに簡単に胎児の様子を見ることができ、産婦人科の医師不足に悩む地方での医療活動に活躍することができる。

3次元マイクロ流路により細胞ビーズを製造し、複数の細胞を、CADを用いた組織設計、ロボットによる3次元自動組織組立により、生体外で組織を構築して、それを移植することでドナー不足、合併症、薬剤による副作用等を解消する再生医療を加速することも可能になる。

2) 生活を豊かにする BEANS 成果

ナノレベルの3次元構造を形成することで、検知感度を千倍～百万倍に著しく向上することができる。これにより、わずか1分子でも検知可能な物質センサを超小型化することが可能になり、公共生活空間(病院、空港、駅、公園など)を広くカバーできる環境物質センサネットワークをつくり、ウイルスや環境物質から人をまもることが可能になる。また、高感度な環境物質センサを養鶏場に設置したり、肉牛に埋め込んだりすることで、鳥インフルエンザの検知、口蹄疫家畜の早期発見、肉牛のBSE診断に活用でき、食の安全を保つことが可能となる。

化合物半導体ナノドットをシリコン基板上に形成することにより、高効率で安価な深紫外発光デバイスが実現できる。このデバイスを住宅内の設備・機器に適用することで安全・快適な環境が実現できる。さらに、ウィービング MEMS や非真空プロセスにより、従来実現できなかった大面積のアンビエントデバイスが実現できる。これらにより、大面積の壁紙型太陽電池、ディスプレイ、環境制御センサ、触角センサ等を壁、窓、天井、絨毯等の生活空間内に配置し、スペースを意識させずに人を見守り、快適で安全な生活が実現できる。

3) 地球を豊かにする BEANS 成果

ナノレベルの3次元構造を形成することで、発電・蓄電効率を3~4倍にすることができる。これにより、周辺環境(廃熱、体温、室内光、振動等)から熱・光・振動・バイオのエネルギーを吸収し、センサやアクチュエータの電源とするエネルギーハーベスティングデバイスが実現できる。このようなエネルギーハーベスティングデバイスを用いれば、電池交換のいらぬデバイスにより、メンテナンス不要な自立型センサネットワークを実現することができる。ま

た、体内埋込デバイスでは外部からの電力供給、及び電池交換が困難なため、体内環境(体温、体内物質、血流)からエネルギーを吸収することで、体内埋込み型デバイスの長寿命化を図ることができる。さらに、超臨界製膜技術により実現できる高効率な蓄電デバイス(スーパーキャパシタ)とを組合せることで、安定な電源供給が可能となる。

以上例を示しながら、BEANS 技術が人・生活・地球を豊かにできることを紹介したが、このように、BEANS プロジェクトで得られる成果は市場の拡大とともに新たな市場の創造を図ることができる。図 23 に示すように、(財)マイクロマシンセンターの市場調査では、2010 年の第 2 世代までの MEMS の市場 0.7 兆円に対して、2015 年では、新しい市場の創造が進み、第 3 世代の MEMS の市場は 1.5 兆円に拡大、その後も BEANS 技術が医療福祉分野、バイオなど、新たな MEMS 産業を開拓し、2020 年の予測市場規模 3.1 兆円に大きく貢献するものと考えられる。

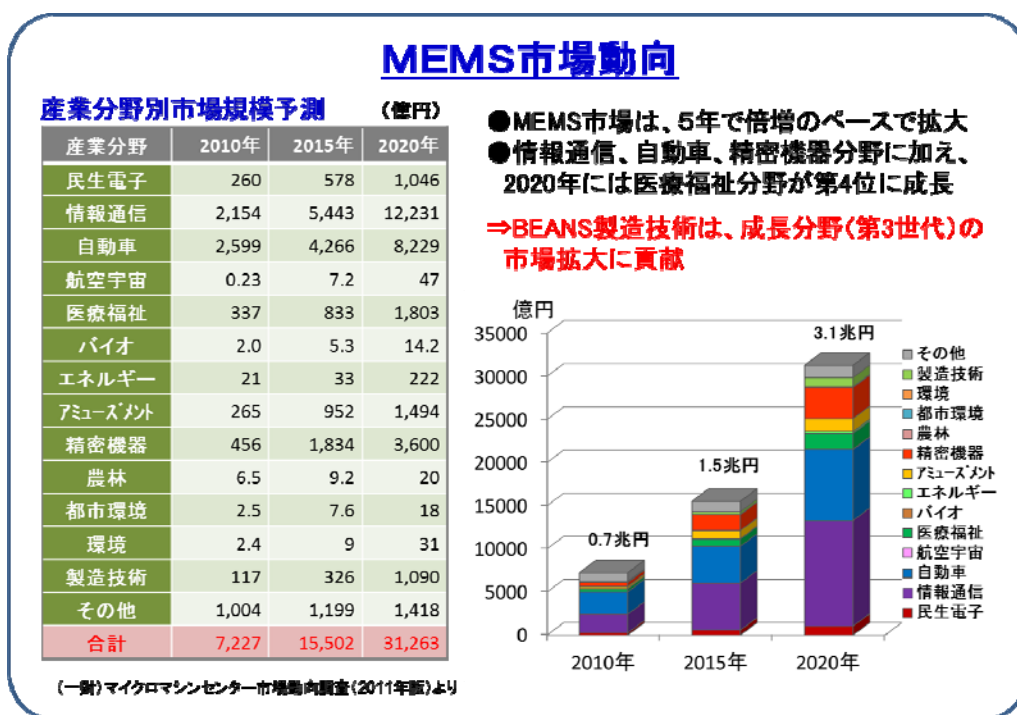


図 23 MEMS 市場動向 (BEANS の市場価値)

1.2.3 世界初あるいは世界最高水準の成果

BEANS プロジェクトでは、異分野融合によるこれまでにない新しい技術の研究開発を行ってきており、これまでに以下にあげる世界初あるいは世界最高水準の成果が得られている。

1) ①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発

・マイクロ流路内で、24 時間以上連続して脂質膜を形成することに世界で初めて成功した。また、膜タンパク質(VEGF 受容体)の精製条件を明らかにし、高純度に精製することに成功し、VEGF との結合を検出することができた。さらに、細胞に過剰に発現させた膜タンパク質を利用してロボットの匂いセンサとして応用したのは世界初(PNAS 採択決定)である。これまではマイクロデバイス中に脂質膜を形成した例はあるが、化学量センサとして利用するために必要な長時間形成を実現した例はなかった。ここではガラス材料や脂質、溶媒、更に形成プロセス条件などを緻密に制御することで安定して膜を形成することに成功した。

・血糖値に反応して蛍光強度を変化させる蛍光ハイドロゲルビーズを作製し、マウスの耳に埋め込むことに成功した。さらに、皮膚を介して生体外から血糖値の変化を検出することに成功した。血糖値に反応して輝度を変化させる材料はこれまでも報告があるが、皮膚を介して蛍光が観察できるほど高い輝度をもつ材料はなかった。この材料とマイクロ流体デバイス技術を組み合わせることで、世界で初めて注射器で導入可能なマイクロ蛍光ハイドロゲルビーズが実現した(PNAS 採択決定)。

・コラーゲンゲルで作製したマイクロ凹構造(溝、窪み)に肝細胞を導入し、一定期間培養することにより、凹構造内に胆管を効率よく形成することに成功した。胆管を 2 次元培養してランダムに胆管を形成する技術はこれまでもあったが、所望の位置に効率よく形成できる技術は皆無であった。薬物動態解析に即利用可能な技術として期待できる。

2) ①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

・電子の移動度を 2 桁向上させるなど有機デバイスの飛躍的な性能向上に寄与する、低分子有機半導体の配向メカニズムを真空蒸着中の In-situ 分光エリプソメトリー分析により解明し、基板表面のナノ構造と分子配向の高次構造制御方法を開発した。

・真空蒸着による世界最小の 40nm 有機半導体ナノドット形成を基板上への SAM の導入、及び蒸着条件の制御により実現した。このナノドットを利用した有機太陽電池へのナノ構造導入と分子配向制御により光電変換効率の 35%向上に成功した。

・ナノマーキングによる結晶成長制御法の開発による世界初の径 30nm、長さ 100nm の高密度有機半導体ナノピラーの形成を、基板上に有機半導体 PTCDA のナノドットを形成し、CuPc の結晶成長の起点とすることで、基板と平行に結晶成長する CuPc を基板と垂直に結晶成長させることで成功した。

・従来ミクロンオーダーが限界とされた水蒸気と高分子材料の相分離構造を利用したポア構造形成をナノミスト法により世界最小の 80nm ナノポア有機薄膜形成に成功した。同時にナノミスト中の水分子の高分子膜への付着～凝集～蒸発～ナノポア形成のメカニズムをシミュレーションにより解明した。熱電半導体のバルクの物性をこえる高性能ナノポーラス熱電半導体実現への道を開いた。

・世界トップレベルの熱電特性 ($ZT=1.87$) を有する Bi_2Te_3 ナノポーラス熱電半導体を実現した。これは Bi_2Te_3 をアルミナや高分子のナノポア膜をテンプレートとして蒸着しナノ構造を導入することでバルクとしての物性 $ZT=0.6\sim 0.7$ を大きく超えることに成功したものである。これにより熱電デバイスの実用化の目安となる $ZT=1.0$ を超える性能が真空蒸着で実現できるため、低コスト、大面積対応プロセスとして期待できる。

3) ②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

・MEMS プロセスに必要な高速・大面積対応の中性粒子ビームエッチング装置を開発し、プラズマ生成部の形状改良や中性化アパーチャ形状の改良により、結晶シリコンのエッチングに関してエッチング速度の増大、及び垂直加工性の向上を達成した。従来、中性粒子ビームを用いたエッチングでは深さミクロン単位のエッチングやサイドエッチングなしの垂直加工は達成されていない。

・上記中性粒子ビームエッチングをカンチレバーの薄片化に適用し、エッチング前後でカンチレバーの共振周波数 f と Q 値の比 (Q/f) に変化がないことを観察し、中性粒子ビームが MEMS 構造の高精度な加工に極めて有効であることを実証した。非反応性である希ガス原子の中性粒子ビーム照射によるカンチレ

パー振動特性への影響については東北大学のグループにより 2010 年に論文発表されているが、反応性原子の中性粒子ビームを照射してエッチングを行った際の影響を明らかにしたのは本成果が世界初である。同時に、振動子に対する損傷評価の手法として、 Q/f を指標としてエッチングによる固有振動数変化の影響を補償する方法論は本プロジェクトにより世界で初めて提唱した。

・上記中性粒子ビームエッチングの装置設計を支援するシミュレーションを構築する目的で、中性化アパーチャ中でのイオンの中性化過程を、世界で初めて時間発展第一原理シミュレーションを用いて解析し、実験結果と良好に一致するシミュレーション結果を得た。このシミュレーションを活用し、中性化アパーチャの材質や形状をシミュレーションに基づいて設計、中性粒子ビームエッチングの大面積化・高速化を効率的に行う指針が得られた。

・強度を高精度に調整したフェムト秒レーザーを石英に照射し、希薄フッ化水素溶液によるウエットエッチングを行うことで、短軸のサイズが 200 nm の断面形状を持つ孔を、石英バルク中の任意の位置に加工する技術を開発した。フェムト秒照射によるサブミリスケール孔を任意の 3 次元形状で石英中に加工する技術は先行する fine MEMS プロジェクトにおいて開発されていたが、ナノスケールの断面を有する孔を加工したのは世界初である。また、この技術を用いて単一バクテリアを流路中にトラップ(パッチクランプ)して生体機能の解析に供する新規デバイスを世界で初めて作製した。

・超臨界 CO_2 を反応場とする製膜プロセスに関して、TEOS を原料とする SiO_2 製膜の温度、酸素添加量の最適化を行った結果、アスペクト比 25 のトレンチの内部表面に SiO_2 を均一に製膜することに成功した。従来超臨界 CO_2 を反応場とする酸化膜製膜は種々検討されてきたが、当該技術の特徴である高アスペクト比の 3 次元構造に対して制御性良く製膜した例は報告されておらず、本プロジェクトで達成したアスペクト比 25 のトレンチへの均一製膜は世界初の成果である。

・超臨界 CO_2 を反応場とする製膜プロセスに関しては、さらに酸化膜下地への金属製膜法を検討し、Cu 製膜において Mn 有機金属原料を製膜初期に添加することで、 CuMnOx 層を密着層として SiO_2 下地上に Cu を製膜することに成功した。本技術用い、表面を超臨界製膜によって SiO_2 被覆したアスペクト比 110 のトレンチに対して、Cu を均一に製膜することに成功した。このような高アスペクト比のトレンチに対して SiO_2 / Cu の積層構造を均一製膜したのは本プロジェクトが世界初である。本成果により、高アスペクト比トレンチの大きな比表面積を利用した高容量キャパシタの作製が可能となった。

・ビオチン化した ZnO 表面認識ペプチドを CdSe ナノ粒子表面に修飾し、ZnO による 2 次元パターンをリソグラフィにより形成した表面に滴下することで、ZnO 表面のみに CdSe ナノ粒子を導入する、材料選択的ナノ構造修飾に成功した。さらに、カンチレバー尖頭を模した、頂上部のみ ZnO が導入されたシリコン尖塔を FIB により形成し、ZnO 認識ナノ粒子を滴下することで、ZnO が存在する頂上部のみに CdSe ナノ粒子を修飾することに成功した。このように、材料認識性ペプチドによるボトムアップ的選択修飾法を、リソグラフィ・エッチングというトップダウン手法により形成した 3 次元形状に対して適用した例は、本プロジェクトが世界初である。

・摺動部が摩耗しても電極接触面積が変化しない、「金太郎飴」タイプの摺動部を有する新概念の導電性カンチレバーを世界に先駆けて設計・製作し、メータ級の摺動距離に対しても電気伝導面積の変化は 10 % 以下であることを実証した。

・深掘りエッチングで形成した 3 次元トレンチの側面に対して選択的に粒子径 100 nm ~ 1 μm のポリスチレンナノ粒子を自己組織化的に単層修飾、及び最密充填することに成功した。平面に対するナノ粒子配列は無数の研究例があるが、センサ等への応用が有望な深掘りトレンチの側面、内部に対してナノ粒子の

自己組織化配列を達成した例は本取り組みが世界初である。

- ・アンチサーファクタント法で形成した AlInGaN ナノドットの粒径制御法を確立し、室温にて 290 nm の深紫外発光を世界で初めて得た。これは、バイオ応用 MEMS への深紫外線発光エレメントを導入するための重要な第一歩である。

- ・短波長側では精度に優れる FDTD(Finite Difference Time Domain)法を、長波長側では解析時間に優れる RCWA(Rigorous Coupled Wave Analysis)法を併用した2層サブ波長構造光学フィルタのシミュレーション技術を開発し、赤外波長域全域において、精度と効率が両立する2層サブ波長構造光学フィルタの設計手法を確立した。

- ・DRIE(Deep Reactive Ion Etching)のトップダウンプロセスによる 3 次元構造形成技術、シュウ酸によるアルミ陽極酸化とその後のリン酸による開口径拡大処理による 100nm レベルのナノ開口形成技術及びナノ開口アルミ陽極酸化膜をエッチングマスクとしてナノ構造を転写形成する基本プロセスを構築し、上記シミュレーションと合わせて、赤外線2波長帯において、選択的透過特性を有する宇宙適用光学フィルタをマイクロ/ナノ構造で実現可能であることを明示した。

4) ③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

- ・大気圧下かつシランガスを用いない手法で形成したシリコン膜に関し、電子移動度 $7.0 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を得た。これまで、VHF 帯の大気圧プラズマ化学輸送法によるシリコン成膜の報告はあるものの、それらは成膜速度や結晶学的な評価に留まっており電気特性の報告は為されていない。ここでは、汎用的な 13.56MHz を用い、大気圧下の成膜で歪センサに適用可能なレベルのシリコン膜を形成することに世界に先駆けて成功した。

- ・チャンバーレスの装置にて、世界で初めて Si 機能膜(電子移動度 $1\sim 3 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$)の形成に成功した。ここで、開発した装置はプラズマ生成部周辺にのみ局所的にガス環境を制御する技術が組み込まれ、スキャニングによる大面積成膜に繋がる技術である。

- ・塗布技術を用いて、サブ μm から μm サイズの Si 微粒子を含む分散液を、金属系不純物が 1ppm(原料由来)まで低減し塗布できることを世界で初めて実証した。Si 微粒子を含有した Si 膜を形成する類似技術として気相成長の事例は見られるが、これら Si 微粒子径は数 nm から数十 nm レベルに留まっており、成膜レートの点ではミストジェット塗布が技術的ポテンシャルで優位と考えられる。

- ・繊維状基材表面への機能薄膜形成法として、被覆プロセスであるダイコーティング法を薄膜用に改良することで、世界で初めて、ナノメートルオーダーの機能性薄膜およびその多層構造を連続形成するプロセスを開発した。これまで蒸着法やディップコーティング法などによる前例が見られたが、連続化や高速化に難があった。

- ・繊維状基材の表面に、インプリント手法を用いてパターンを形成するプロセスは世界初の試みである。類似例として、シート状のプラスチック表面にインプリント手法を用いてパターンを形成するロールツーロールプロセスがあり、これについては、多数の研究機関、民間企業で研究・開発が進められており、実際に製品として市販もされているが、繊維状の基材へのインプリントは他に例を見ない。

- ・マイクロ流路内混相流を応用することにより、内径 200 マイクロメートル以下の中空繊維状基材内に、均一性が高くサイズ制御可能かつ気体や液体を封入することが可能なセル状構造を連続的に作製するプロセスの開発に世界で初めて成功した。

- ・繊維状基材にコーティングされた導電性ポリマー上に、カンチレバー構造及び高アスペクト比ナノ構造

を作製し、可動接点として使用することにより、繊維状基材間に 300 μm のギャップが生じても安定な電氣的接続が得られることを確認した。このような繊維間の電氣的接続を担保する可動接点構造は、世界でも類を見ない。先行技術調査では、繊維状基材そのもの、あるいはそれを使った織物に関する技術は見られたが、滑り接触や繊維間のギャップに起因する電氣的不安定性の問題を解決する技術は見られなかった。

・メートル級(1 m x 5m)サイズを有する世界最大級のフレキシブルタッチセンサシートの試作に成功した。sナイロンなどの繊維状基材上に PEDOT 導電性高分子、及び絶縁材料のダイコーティング連続形成技術を確認したことで、km オーダーの容量型タッチセンサ用機能性繊維を 10m/min という実用的速度で形成可能になった。同様の原理の 10 cm 角程度のタッチセンサが名古屋大学より発表されているが(Proc. MEMS2009, pp773-776)、今回は機能性繊維を大量に連続形成するプロセスを開発することにより大面積化を実現した。また、FPD 用のタッチセンサは 50 インチ超のものが発表されているが(第 3 回国際タッチパネル技術展)、曲面上に設置可能なタッチセンサについてはこれまでに発表されていない。

1.2.4 新たな技術領域の開拓

新たな技術領域が開拓されると期待される BEANS プロジェクトの成果を 1)異分野融合によるもの、2) 新たな概念に基づく技術によるもの、3) 技術の高度化によるものに分類して以下に示す。

1) 異分野融合による新技術領域の開拓

- ・MEMS 技術を使ったマイクロ流体デバイスに脂質二重膜を形成したり肝細胞を配列したりする技術や中性粒子ビームを用いて有機材料を微細加工する技術等を開発しており、MEMS 技術にバイオ材料や有機材料を応用する新たな技術領域を開拓することが期待できる。
- ・有機材料を直接エッチングする技術はこれまでなかったが、中性粒子ビームを利用したエッチングにより有機材料を直接エッチングすることが可能になり、有機薄膜デバイスを製作する新たな技術領域を開拓することが期待できる。
- ・抗体・ペプチドを利用したナノ粒子の選択的修飾・パターニング技術を開発しており、新たなナノ粒子の選択的修飾・パターニング技術領域を開拓することが期待できる。
- ・トップダウンプロセスにより形成した溝にナノ粒子を配列する技術や陽極酸化による自己組織ナノマスクを利用したトップダウンプロセスによりマイクロ・ナノ構造形成技術等を開発しており、半導体技術をベースとするトップダウンプロセスとバイオ・ナノ技術をベースとしたボトムアッププロセスを融合した新たな微細加工技術領域を開拓することが期待できる。

2) 新たな概念に基づく技術による新技術領域の開拓

- ・細胞ビーズを用いた 3 次元ヘテロ構造形成技術等を開発しており、新たな生体外 3 次元細胞構築技術領域を開拓することが期待できる。
- ・肝細胞の配列による胆管形成技術を開発しており、胆汁を長期連続計測できる新たな薬物動態計測領域を開拓することが期待できる。
- ・有機薄膜熱電デバイスや熱電半導体ナノポア構造形成の開発をしており、従来の無機熱電デバイスに代わる新たな熱電デバイス加工の技術領域を開拓することが期待できる。

- ・有機半導体ナノドット、ナノピラーを形成する技術を開発しており、有機材料合成に構造形成も可能な新たな技術領域を開拓することが期待できる。
- ・超臨界流体による有機機能材料の製膜と充填技術を開発しており、従来不可能であった微細加工領域への有機材料の製膜と充填技術領域を開拓することが期待できる。
- ・従来の化学繊維の加工ではなく、繊維状基材に機能性膜を高速連続形成するダイコーティング技術や、繊維状基材へのナノインプリントや光インプリントによるマイクロ加工技術による機能性繊維を形成する技術等を開発しており、新たな繊維加工技術領域を開拓することが期待できる。
- ・従来の大型真空装置を利用した大面積成膜技術にかわり、局所雰囲気制御下での大気圧プラズマによる化学輸送法や新規な塗布技術により非真空高品位膜を形成する技術を開発しており、新たな非真空の大面積成膜技術領域を開拓することが期待できる。

3) 技術の高度化による新技術領域の開拓

- ・100nm を切るナノポラス形成技術の開発をしており、新たなナノ構造形成技術領域を開拓することが期待できる。
- ・フェムト秒レーザを利用したトルウー3次元構造微細加工技術を開発しており、従来の表面微細加工技術に代わる新たなトルウー3次元構造微細加工技術領域を開拓することが期待できる。
- ・中性粒子ビームを利用した原子層レベルでの無損傷エッチング技術を開発しており、従来の表面損傷の大きいプラズマエッチング技術に代わる新たな無損傷エッチング技術領域が開拓できるとともにそれを利用した新規デバイスを創成することが期待できる。
- ・Si 基板上への化合物半導体ナノドット形成技術を開発しており、従来のサファイヤ基板を使った化合物半導体ナノドット形成に代わるシリコン基板への化合物半導体ナノドット形成技術領域を開拓することが期待できる。

1.2.5 成果の汎用性

BEANS プロジェクトでは①バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、②3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、③マイクロ・ナノ構造大面積・連続プロセス技術の開発を通じ次世代デバイス創製のプロセスプラットフォームを構築することを目標としている。

各研究開発項目ではターゲットとするデバイスを想定し研究を推進しているが、開発しているプロセスは汎用性を有するものを選定しており、想定デバイス以外に应用可能なデバイスが存在する。

さらに、研究開発の成果を共有化することで、BEANS 本部主導、あるいは研究推進担当者同士の議論により、新たなアプリケーションが追加される例もある。具体的には、フェムト秒レーザによるガラスのナノ構造形成のバイオ分野のデバイスへの適用、自己組織化による有機ナノピラー形成の赤外線センサーへの適用等があげられる。

一方、異分野融合のプロセス開発の特長として、複数の BEANS センターが共同で推進する研究課題の存在がある。これらは本質的に従来考えられていない新たなアプリケーションを生むものであり、プロセスの汎用性につながるものである。具体的には、ナノ粒子配列による多孔質構造形成の熱電デバイスへの適用、抗体・ペプチドの材料選択的結合能を活用したプローブ先端へのナノ機能材料(カーボンナノチューブ等)の修飾、及び超臨界流体による機能性有機材料の製膜などがあげられる。この他、図 24 に示すように、最初に想定したデバイス(●)以外にも本プロジェクト推進によって应用可能なデバイス(◎)が増加した。この結果 BEANS プロセス技術がカバーする領域が点、線から面へと広がり、プロジェクト成果の汎用性、拡張性が高まった。

● 想定デバイス ● 展開可能デバイス

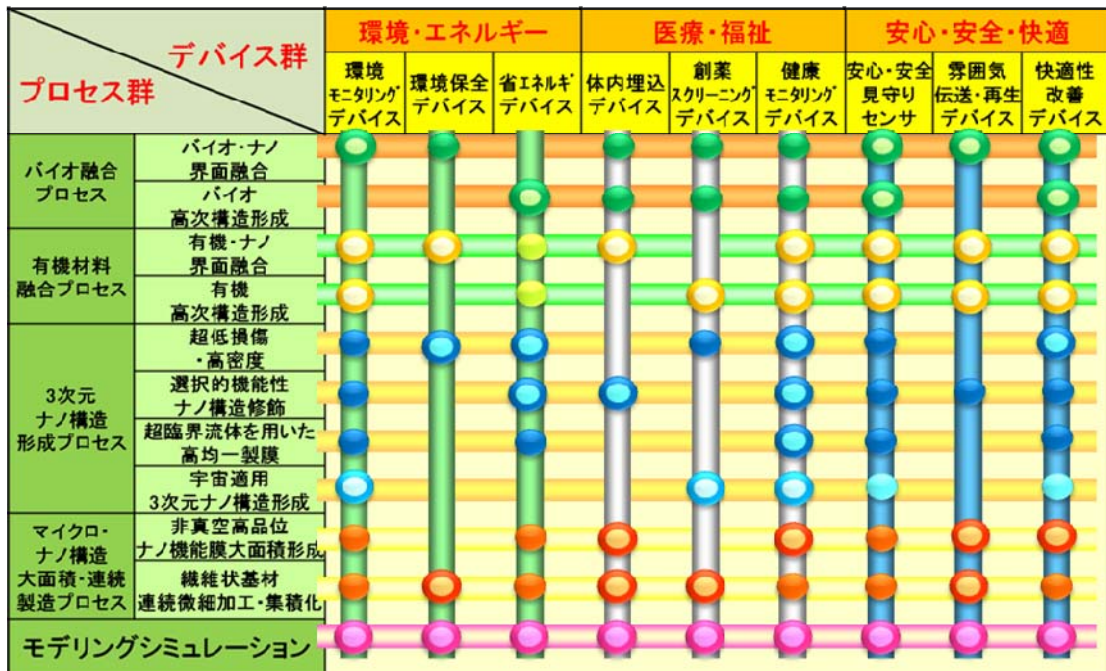


図 24 BEANS 基盤プロセス技術群の展開可能性

1.3 知的財産権等の取得及び標準化の取組

1.3.1 知的財産権等の取得の取組

BEANS プロジェクトは、戦略的かつ効果的な知財の取得と、その成果普及については産業の裾野を拡大すべく、中小・ベンチャー企業を含めた関係企業に速やかに普及させるための新しい仕組みをビルトインすることを目指した。

1) 戦略的かつ効果的な知財の取得

i. 知的財産権の帰属と権利取得のための出願・維持費用の負担の考え方

BEANS プロジェクトでは、東京大学、九州大学、立命館大学、産業技術総合研究所にそれぞれ研究拠点を整備し、それぞれの研究拠点にプロジェクト参加企業・大学、研究機関の研究者が集結する集中研究体制を採用したが、BEANS プロジェクトの遂行に協力する研究機関の研究者や、さらにプロジェクト成果を実用化につなげるために参加企業の研究部門の研究者との交流も図れるような実施体制を構築した。このような、従来の NEDO プロジェクトでは見られない実施体制のもとで多様な研究者が BEANS プロジェクトに従事するため、研究者のプロジェクトに従事する業態に応じて知的財産権の帰属を整理する必要があり、BEANS 知的財産権取扱規程において、表 6 のとおり整理した。

表 6 知的財産権の帰属

BEANS知的財産権取扱規程：研究者区分による知的財産権の帰属

BEANS知財規程参考表（平成22年4月1日改定；H22年度第2回知財委員会承認）

研究者の区分	研究者の定義 (BEANS知財規程第2条第2項)	研究者の出身母体		BEANS P.j. の実施計画書			知財権の帰属	
		企業・機関	契約書等の有無	研究者の所属 (勤務場所)	登録 研究員	労務費 対象	権利者	発明者⇒権利者 承継の手続き
①雇用研究者	組合が雇用している研究者	—	雇用契約	BEANS研究所	○	○	組合 又は組合員	BEANS 職務発明規程
②出向研究者	組合員が組合に出向させた研究者	組合員企業・団体	出向契約／協定書	BEANS研究所	○	○	組合員	組合員の 規則による
③兼業研究者	研究機関の兼業規定に基づき組合に派遣させた研究者	研究機関	兼業申請・許可	BEANS研究所	○	○	組合 又は組合員	BEANS 職務発明規程
			兼業に関する覚書等					又は兼業元研究機関 *組合と協議 (NEDO承認要)
④招聘研究者	世界で高い評価を得ている研究者であって、組合が招聘した研究者	研究機関	— (例なし)	BEANS研究所	○	○	組合 又は組合員	BEANS 職務発明規程 又は招聘元研究機関 *組合と協議 (NEDO承認要)
⑤受入研究者	若手研究者であって組合が受入れた研究者 (例：インターンシップ)	研究機関	— (例なし)	BEANS研究所	○	補助員費	—	—
⑥共同研究者	NEDOとの本研究に関する委託契約を結んだ者で、組合と共同研究契約を結んだ者が本研究に従事させるために研究機関に派遣した研究者	東京大学 九州大学	・共同研究契約書 ・知的財産権の取り扱いに関する覚書	東京大学 九州大学	○	× (ポストドクは対象)	東京大学 九州大学	大学の規則による
⑦交流研究者	組合員たる企業・団体が組合に出向の形態をとらず出身母体に在籍したまま本研究に関与する研究者	組合員企業・団体	交流研究協定等	組合員企業・団体	○	×	組合員	組合員の 規則による
	組合交流研究協定又は共同研究契約を締結した研究機関に在籍したまま本研究に関与する研究者	研究機関	交流研究協定／ 共同研究契約等	研究機関	○	×	又は研究機関 *組合と協議 (NEDOの承認が必要)	
⑧研究法人研究者	組合員たる研究機関が組合に出向の形態をとらず、研究機関に在籍したまま本研究に従事する研究者	産総研 立命館大学	—	産総研 立命館大学	○	×産総研 ○立命館	産総研 立命館大学	産総研、立命館大 学の規則による

また、共同出願の場合、上表を原則として発明等の貢献度に応じて権利を配分し、その持分に応じて出願・維持管理費用も負担することを原則とするが、BEANS プロジェクトでは、大学に所属する研究者が含まれる場合は、大学に所属する研究者の持分である知財権は大学に帰属させるが、大学が負担すべき出願・維持管理費用を他の共同出願人である組合構成員が負担することとし、BEANS 知的財産権取扱規程では、次のとおり規定した。

- ・出願・維持管理費用は原則として権利者となり得る者が負担する。
- ・権利者となり得る者(出願人)は、出願内容及び権利の持分、出願国、出願・維持管理費用の負担等を定めた「共同出願契約」を締結し、共同で出願を行う。
- ・組合の研究従事者が大学に属する研究従事者と共同でなした発明等について大学の負担分に係る出願・維持管理費用は、次の区分で負担するものとする。
 - 一. 雇用研究者及び大学に属する研究従事者の場合は組合又は権利者となりうる組合員が負担する。
 - 二. 出向研究者が含まれる場合は出向元企業が負担する。
 - 三. 兼業研究者及び大学に属する研究従事者の場合は兼業研究者の出身母体と組合が協議のうえ負担を決定する。
 - 四. 招聘研究者及び大学に属する研究従事者の場合は招聘研究者の出身母体と組合が協議のうえ負担を決定する。
 - 五. 受入れ研究者及び大学に属する研究従事者の場合は組合が負担する。
 - 六. 交流研究者が含まれる場合は交流研究者の出身母体と組合が協議のうえ負担を決定する。
 - 七. 研究法人研究者及び大学に属する研究従事者の場合は、組合が負担する。

このような大学の属する研究者による発明等の帰属及び出願・維持管理費用の負担の考え方は、大学からの

知財取得のインセンティブを高めるためと、大学が不実施機関であることを考慮した結果である。また、上記第七号に示すとおり、大学の属する研究者と研究法人研究者が共同で出願する場合は、研究法人研究者が属する研究機関も不実施機関であることから、この場合の大学が負担すべき費用負担は原則として技術研究組合 BEANS 研究所が負担することにした。

なお、このような大学が負担すべき費用を負担した者に対しては、成果の実施(知財権の実施許諾)によりもたらされる実施料を権利者に配分する際、自身の知財権の持分に応じた分配額に加え、大学持分に応じて大学に分配する額から大学が負担すべき費用を負担した額を限度とした額の分配を受けることができるものとすることによって、費用負担の精算ができるようにした。

これらの費用負担の考え方は、BEANS プロジェクトの知財マネジメントの特徴の一つである。

ii. 知財審査会による効率的な出願

BEANS プロジェクトの知的財産取扱規程において、図 25 のような手続きフローを規定した。

BEANS「知的財産取扱規程」付図 BEANS研究成果の出願及び外部発表フローチャート

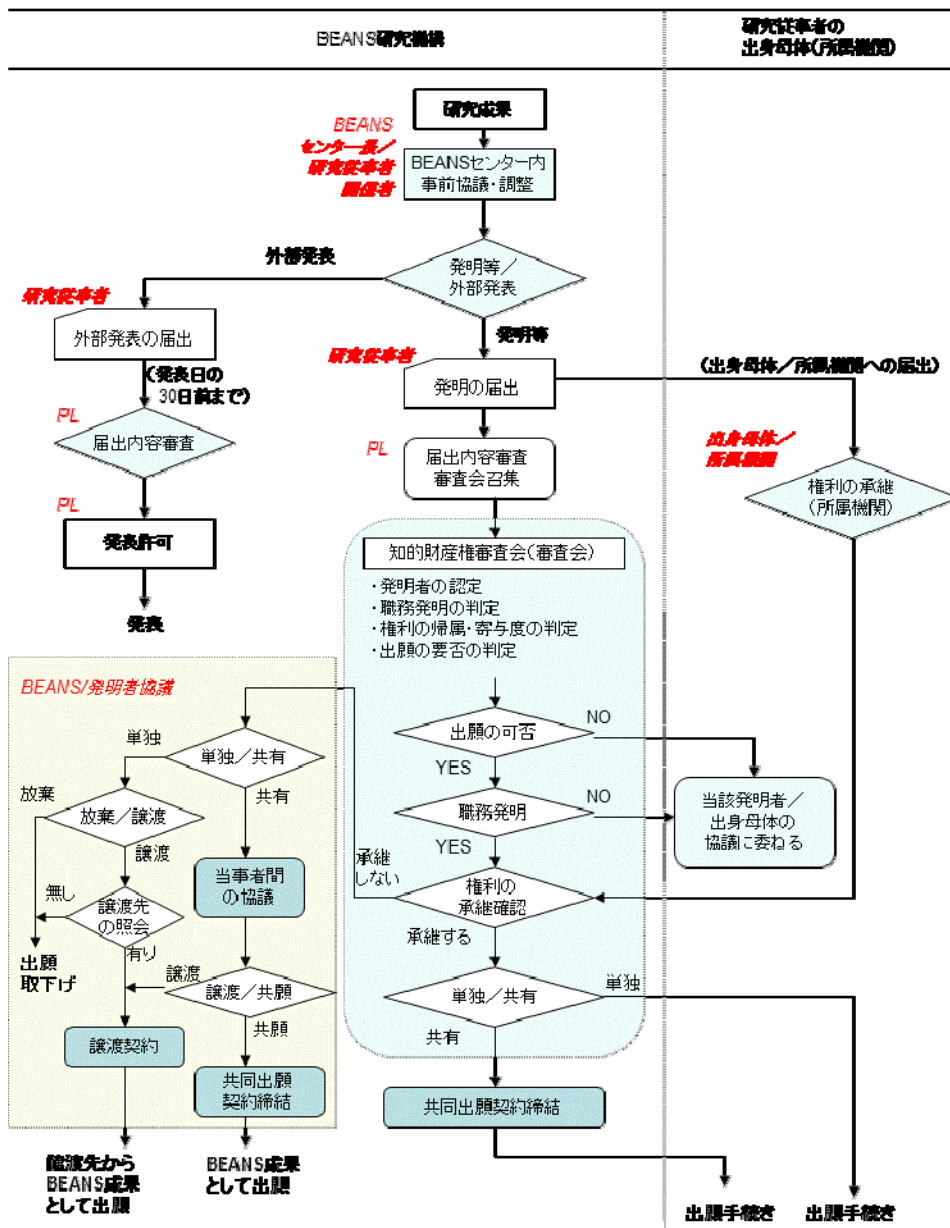


図 25 BEANS 知的財産権取扱規程で定めた特許出願及び外部発表のフローチャート

成果の内容については知財の取得を第一義とし、発明者からの「アイデアシート」の段階で研究拠点での協議・調整を義務付けていること、また、届出のあった発明等について、プロジェクトリーダーを議長とする「知財審査会」において、発明者の認定、権利の帰属等の認定とともに、特許出願については強い権利を取得すべく権利の方向性を定めるなど、効果的な出願内容に向けての検討を、案件ごとに審査することとしたことにより、戦略的かつ効果的な知財の取得を目指すことにした。

この「知財審査会」の設置は、戦略的かつ効果的な知財の取得だけでなく、BEANS の成果管理を一元化する上でも必要であり、BEANS プロジェクトの知財マネジメントの特徴でもある。

iii. 知財プロデューサの活用

工業所有権情報・研修館(INPIT)が、国際的競争力を持った産業を創出するため、公的資金が投入され、革新的技術の研究開発プロジェクトを推進している大学や研究開発コンソーシアム等へ、研究成果を事業化に結びつける知的財産の専門家を派遣する「知財プロデューサ事業」に基づき派遣された知財の専門家である知財プロデューサに、特許マップ作成を依頼し、特許マップに基づいた戦略的な出願を行った。

また、経験の少ない若手研究者(ポスドク等)に対して知財に関する講習会等を各研究開発拠点において実施し、知財の重要性、特許検索法、特許関連資料の作成方法を教育することで、研究者の知財スキル向上を図った。

2) 成果(知財)普及の仕組み

BEANS プロジェクトでは、本研究の研究成果としての知的財産権の利用・普及に関しては、参加企業がそれぞれ事業化するが、同時に産業の裾野を拡大すべく中小・ベンチャー企業を含めた関係企業にも速やかに普及させることを大きな目的としている。

このため、成果の普及に関してはBEANS プロジェクトに参加した個々の企業に任せるだけでなく、BEANS プロジェクトが終了した後に「成果管理・ライセンス業務機関」(以下「ライセンス機関」という。)を設け、BEANS プロジェクトにより生じた知的財産を一括管理し、ライセンス機関から直接技術移転できる仕組み(One-Stop-License)を構築した。(図 26)

このライセンス機関が BEANS 成果の一括管理およびライセンス活動を行なうことができるようにするため、BEANS 知的財産権取扱規程では、BEANS プロジェクトにより生じた産業財産権(フォアグラウンド IP)の権利者は、技術研究組合 BEANS 研究所に再実施許諾権付き非独占的通常実施権を無償で許諾することとした。

このように、従来のプロジェクトではプロジェクト参加者が個々に保有している特許権等を、ライセンス機関に再実施許諾権を付与することによりライセンス機関に集積し、ライセンス機関において One-Stop-Licence を可能にしたことは、他のプロジェクトでは例がなく、BEANS プロジェクトの成果普及の仕組みの大きな特徴である。

なお、このような仕組みを構築するにあたって、BEANS 成果(知財)利用の仕組み、実施許諾条件の決め方が、特許法及び公正取引委員会「知的財産の利用に関する独占禁止法上の指針」(改正:平成 22 年 1 月 1 日)上で問題があるか否かについての課題整理をもとに、平成 24 年 4 月 3 日に NEDO の顧問弁護士のチェックを受け、問題が無いことを確認した。

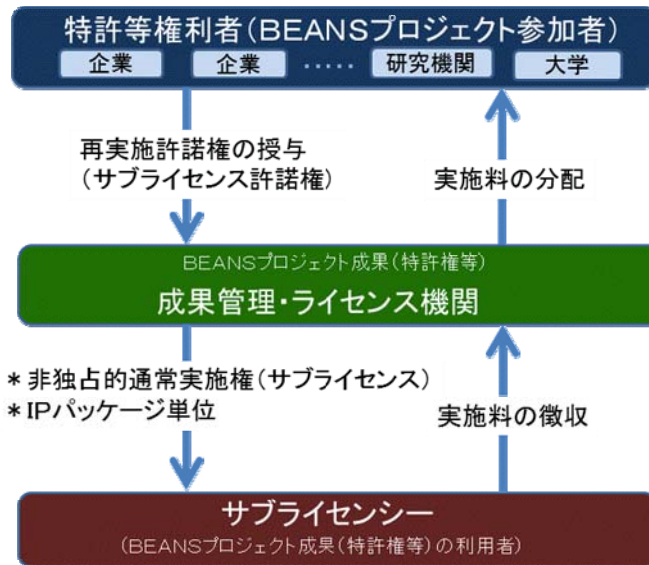


図 26 BEANS プロジェクト成果 (特許権等) のライセンスの仕組み

この BEANS 成果普及の仕組みの考え方をもとに、公的資金が投入された BEANS プロジェクト成果 (特許権及び特許出願中のもの。以下「特許権等」という。) を利活用したいと希望する事業者には、広くかつある公平に実施許諾することができるよう、BEANS プロジェクトの成果普及に際して、実施許諾の条件設定をはじめとした、ライセンスを行う際の業務処理の基準を以下のように定めた。

i. ライセンス機関のあり方とサブライセンスの流れ

ライセンス機関は、サブライセンシーからの特許等の打診・引合い、実施許諾の申入れがライセンス機関にあった場合は、「サブライセンスの流れ」(図 27) に従って、特許権者とサブライセンシーとの実施条件の協議の場の設定、実施許諾条件の案を提示するなどして、サブライセンシーとの窓口として機能するものとし、サブライセンス契約締結に向けた三者協議を主導する役割を持たせた。

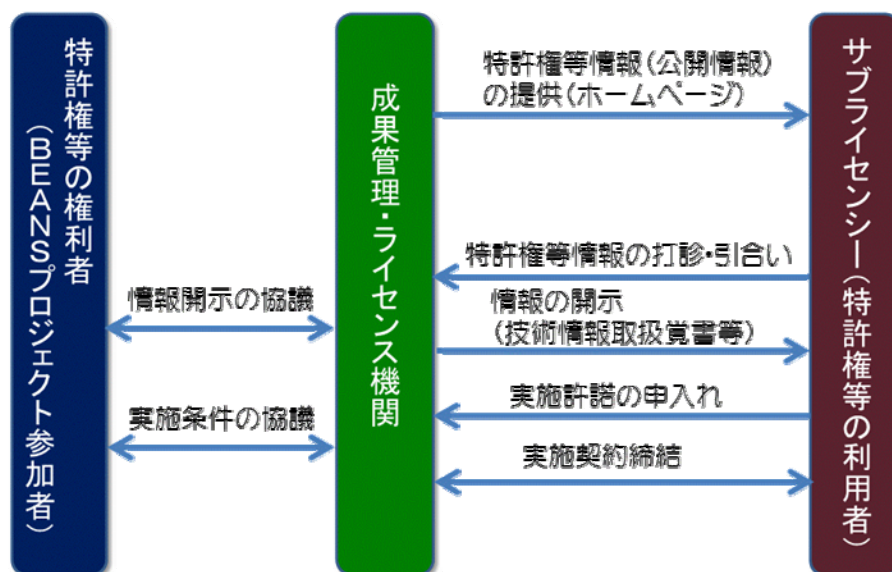


図 27 サブライセンス (技術移転) の流れ

サブライセンシーから特許権等情報の打診引き合いがあった時は、サブライセンス契約締結前にライセンス対象となる技術情報等の秘密情報を開示することになるので、当該特許権の権利者と情報の開示方法及びその内容を協議し、技術情報取扱に関する覚書等の秘密保持契約書を締結したうえで開示するようにした。

実施条件設定の協議を進める手順としては、ライセンス機関がライセンスを行う際の業務処理の基準に沿った実施条件を当該特許権者に提示し、ライセンス機関と権利者が合意した実施許諾条件としたうえでサブライセンシーに提示し、ライセンス機関、当該権利者(特許権等が共有特許権等の場合は共有者全員)及びサブライセンシーの三者協議によって決めるようにした。

サブライセンス情報管理に関しては、ライセンス機関と当該特許権者が共有し、ライセンス機関は、当該特許権者以外の特許権者からの当該サブライセンスの内容についての問い合わせ等には応じないものとした。

ii. 実施許諾の対象者

実施対象者については、NEDO プロジェクトでは、本邦に事業所をおいている企業であれば NEDO プロジェクトへの参加が可能であるため、その成果である特許等に関しても日本国内で実施するにあたって国内企業か外国企業かということだけで差別はしないため、BEANS プロジェクトもこれに従って、日本国内で実施(特許法で規定する実施)する者に実施許諾することとした。

iii. 実施権の内容

実施権の内容については、NEDO プロジェクトでは、業務委託契約標準約款第 31 条第 3 項第四号において、組合員には専用実施権(仮専用実施権を含む。)の設定若しくは移転が可能になっているが(組合員以外に専用実施権を設定する場合は NEDO の承認が必要)、BEANS プロジェクトでは、成果が共通基盤技術であること、また広く利用希望者に利活用してもらうようにするため、実施権は、非独占的通常実施権とし、専用実施権及び独占的通常実施権は不可とした。

iv. 許諾対象の特許権等

(日本特許に限定)

企業活動のグローバル化により、プロジェクト成果である特許等を海外でどのように使うかの問題もあるが、外国出願のフォローアップが必要であること、及び特許係争への対応などの課題があるため、BEANS プロジェクトの成果普及に関しては、当面、日本特許等(出願中のものを含む)に限定した。

(パッケージ・ライセンス方式)

BEANS プロジェクトは、基盤的プロセス技術群に対応した研究拠点に産・学・研究開発独法(産総研)の研究者を集結して研究を実施したため、その成果である特許権等の多くは、大学と企業、研究開発独法と企業の共同発明によるものとなっている。また BEANS プロジェクトの成果は基盤的なプロセス技術であるため、その成果である特許権等の応用デバイスの幅は広い。従って、特許権等の利用を希望する事業者(以下「サブライセンシー」という。)は、プロセス技術群の特許権等の中からサブライセンシーの利用目的に応じた複数の特許権等を選択して形成する「IP パッケージ」単位のサブライセンスを行う方式とした。この IP パッケージの形成の仕方は、次の 2 つの方法からサブライセンシーが選択するものとした。

- ①類似技術を選択して形成する類似技術パッケージ
- ②サブライセンシーの実施目的に応じて選択して形成するカスタマー・パッケージ

これにより、サブライセンシーは、個々の特許権者と複数のライセンス契約をしなくてはならない手間を省くことができるようにした。

(バックグランド IP の取扱)

ライセンス機関が行うサブライセンスでは、BEANS プロジェクトの成果である特許権等と利用関係にある「特許権等の権利者が保有する特許権」(以下「バックグランド IP」という。)の存在を当該特許権者から申し出があった場合、これらのバックグランド IP についてもサブライセンスできるようにして、サブライセンシーの便宜を図ることとした。

バックグランド IP は、特許権者が自己のビジネスのために自己の費用負担で得られた特許権であるため、バックグランド IP の特許権者の権利を阻害しない条件のもとに、BEANS プロジェクトの成果である特許権等と利用関係にあるバックグランド IP の扱いを次のとおりとした。

○バックグランド IP の定義

- 1) BEANS プロジェクトの開始前から特許権者がその権利の全部又は一部を有していた日本国内の特許権等であって、BEANS プロジェクトの成果である特許権等を実施するために必要となる特許権等。
- 2) 1)の特許権者が、BEANS プロジェクトの成果である特許権等と共にサブライセンスすることを希望する特許権等として、BEANS 研究所(ライセンス機関)に自己申告したもの。
- 3) 2)により特許権者が自己申告した特許権等は、BEANS プロジェクトの成果である特許権等の実施のために必要となる全ての特許権者の特許権等が含まれるものではない。

上記の 3)は、サブライセンシーでの特許権等の実施が、どの製品分野のどの部分に利用されるかによって必要となるバックグランド IP が決まることから、予め特許権者が自己申告するバックグランド IP の範囲が特定できないためである。また、サブライセンシーにとっても、BEANS プロジェクトの成果である特許権等を実施する際、利用される製品分野によって権利者から予め自己申告されたバックグランド IP 以外のバックグランド IP の存在があることが判明した場合、事実上、特許権等が実施できない、というようなトラブルを避けるためにしたものである。このようなトラブルを避けるため、バックグランド IP に対するサブライセンシーの許諾については、バックグランド IP の特許権者の権利を阻害しないことを前提とした取り扱いを講じた。

○BIP のサブライセンシーへの許諾

特許権者が自己申告したバックグランド IP は、特許権者が保有する全ての特許権等が含まれるものではない。また、サブライセンシーからのサブライセンス申し込みの時点で特許権者から提示される場合もあるので、バックグランド IP のサブライセンシーへの許諾については、バックグランド IP の提示の時点によって次のとおりの扱いとした。

1) 自己申告されたバックグランド IP の許諾

自己申告されたバックグランド IP は、サブライセンシーに許諾しても良いことを前提とする。ただし、バックグランド IP の許諾条件については特許権者とライセンス機関とサブライセンシーの三者協議のうえ定める。

この場合、サブライセンス契約の締結は三者協議により、以下の 2 通りから選択する。

- ① IP パッケージに含めて、ライセンス機関とサブライセンシーの 2 者間契約とする。
- ② IP パッケージに含めず、BIP についての特許権者とサブライセンシーの 2 者間契約とする。

2) 自己申告されていない BIP の許諾

サブライセンシーから特許権等のサブライセンスの申し込みがあった場合、サブライセンシーとの三者協議の前に行うことにしているライセンス機関と当該特許権等の特許権者との二者間協議の場で、特許権者は、当該特許権等と利用関係にあるバックグランド IP の存在を明らかにし、当該バックグランド IP の許諾の条件については、次の方法によりものとし、その選択は、当該特許権者が行うものとする。

①当該特許権者と BEANS 研究所(ライセンス機関)とサブライセンシーの三者協議により定める。また、サブライセンス契約の締結は三者協議により、以下の 2 通りから選択する。

イ) 当該特許権等と当該バックグランド IP を併せ、ライセンス機関とサブライセンシーの 2 者間契約とする。この場合、特許権者はライセンス機関に当該バックグランド IP についてのサブライセンス許諾権を授与する。

ロ) 当該特許権等とは別に、当該バックグランド IP のライセンス契約は、当該バックグランド IP の特許権者とサブライセンシーの 2 者間とする。

②当該バックグランド IP に関しては、当該バックグランド IP の特許権者とサブライセンシーの二者協議のうえ定める。この場合、当該バックグランド IP のライセンス契約は、当該バックグランド IP の特許権者とサブライセンシーの 2 者間とする。

なお、上記 1) 及び 2) とも、BIP の許諾条件の協議の結果により、特許権者は当該 BIP の許諾をしないことができるものとする。

また、特許権等の特許権者が、BEANS プロジェクト成果である特許権等と利用関係にあるバックグランド IP の存在を明らかにせず、当該特許権等についてのサブライセンス契約がライセンス機関とサブライセンシーとの間で締結された場合は、当該特許権等の特許権者は、当該サブライセンシーに対し、明らかにしなかったバックグランド IP の権利行使を行ってはならないこととし、バックグランド IP の存在によりサブライセンシーが特許権等の実施できないというようなトラブルを避けるようにした。

v. 実施料の算定

(実施料の構成)

実施料は、特許権等の取得及び維持にかかる経費(以下「IP コスト」という。)を回収することをベースとする一時金と、実施料の支払いの対象となる製品売上高に実施料率を乗じて算出する額(以下「経常実施料」という。)を合わせた額とした。

【実施料】=【一時金(契約締結時)】+【経常実施料】

なお、一時金及び経常実施料には、それぞれライセンス機関の契約事務手数料を含めることにした。

(一時金の算定)

一時金に参入する IP コストは、IP パッケージに含まれる個々の IP コストの総和(Σ IP)とし、ライセンス機関の契約事務手数料は、 Σ IP コストの 5%の額とした。

【一時金】=【 Σ IP コスト】+【 Σ IP コストの 5%】

個々の IP コストは、算定の煩雑さを避けるため、「表 7」による統一額を設定した。

表 7 IP コスト算定表

出願・取得・維持に要する経費(出願等経費)		経費の額	
(1)法定費用	①出願料	15,000 円(定額)	
	②出願審査請求料	118,000 円+(請求項数×4,000 円)	
	③特許料	登録時	{2,300 円+(請求項数×200 円)}×3 年分
		登録後	4-6 年
7-9 年			{21,400 円+(請求項数×1,700 円)}／年
10 年～	{61,600 円+(請求項数×4,800 円)}／年		
(2)特許事務所費用	①出願時	300,000 円(定額)	
	②出願後～特許登録前	100,000 円(定額)	
	③特許登録時	100,000 円(定額)	
(3)費用負担者の経費	BEANS 成果である特許権等	{(1)+(2)}×0.15	
	バックグランド IP	{(1)+(2)}×0.30	

注:(1)法定費用は、サブライセンス申し込み時点の特許庁の産業財産権関係料金を適用。

(2) 外部の特許事務所を使用せずに自社処理の場合には、(2)特許事務所費用の額を用いて IP コストを算定する。

(3) 出願等経費負担者の間接経費率は以下のとおりとする。

1)BEANS 成果の特許権等の場合は、NEDO 委託費に準拠して 15%とする。

2)バックグランド IP が含まれている場合、権利者における研究投資を考慮し、そのバックグランド IP の間接経費率は 30%とする。

この一時金は、サブライセンシーからサブライセンスの申し出があった時点での IP コストを算出することとし、当該ライセンスの申し出があった時点で算出した IP コストの額は、当該ライセンス期間中は変更しないこととした。

(経常実施料の算定)

経常実施料は、「基本額」に「実施料率」を乗じた額とする。

$$\text{【経常実施料】}=\text{【基本額】}\times\text{【実施料率】}$$

基本額は、以下の実施許諾製品の類型又はサービスから適切なものを選択する。

- ①販売単価及び生産数量が明確な場合 : 販売単価 × 生産数量
- ②販売単価及び販売数量が明確な場合 : 販売単価 × 販売数量
- ③サービスの売上額

なお、基本額の考え方は上記を基準とするが、特許権等には特許法上、物の発明、物を生産する方法の発明、方法の発明 があり、発明の実施の定義が異なること、また実務上では、システム(方式)発明、プロダクト・バイ・プロセス発明、利用発明、用途発明、媒体発明 などがあるので、上記の基本額として示した類型にこだわることなく、発明の内容により最適な類型を選択したとしても差し支えないこととした。

実施料率は、IP パッケージに含まれる個々の特許権等について、「表 8」の実施料率算定にあたって考慮すべき要素を勘案して、個々の IP ごとに、ライセンス機関、権利者及び利用者で協議して設定することを基本とした。

ただし、実施料率が、「国有特許権等(経済産業省所管)の実施権設定について」(平成 21 年 6 月 22 日経済産業省技術振興課)で実施料率設定の基準となる率、あるいは、契約事例にもとづく分野別実施料率参考値(発明

協会研究センター編「実施料率」第 5 版)と比較し、著しく高い率になる場合は、パッケージ・ライセンスに含まれる特許権等の数によって実施料率を軽減することができるものとした。

表 8 実施料率設定にあたって考慮すべき要素

特許権等の概要	特許権等の権利の状態(出願中、登録)
	IP の内容が、プロセス技術として基本部分か応用部分か。
実施製品あるいはサービスとの関係	実施製品あるいはサービスへの利用に際しての関与度 (例: 実施製品或いはサービスの総コストに占める特許権等の利用部分のコストの割合)
	実施製品あるいはサービスに適用するにあたり、製品あるいはサービス改良等の追加開発投資の額。
	新規市場の創出への期待。
	国有特許(経済産業省所管)の実施権設定の場合の参考値 分野別実施料率参考値

(パッケージ・ライセンスの経常実施料の算出例)

パッケージ・ライセンスの経常実施料の算出は、パッケージ・ライセンスに含まれる個々の特許権等に対応する実施製品の経常実施料を積み上げて経常実施料を算出する方法(積上げ法)とし、その算出例を表 9 に示した。

表 9 経常実施料の算出例

技術分野	IP	実施料率		実施製品			軽減率 (Kn)
		分野別基準率	適用する実施料率	販売単価	販売数量	実施実績の製品	
T ₁	P ₁₁	α ₁	α ₁₁	β ₁₁	γ ₁₁		
	P ₁₂	α ₁	α ₁₂	β ₁₁	γ ₁₁	C	K _{C2}
	P ₁₃	α ₁	α ₁₃	β ₁₂	γ ₁₂		
	P ₁₄	α ₁	α ₁₄	β ₁₂	γ ₁₂		
T ₂	P ₂₁	α ₂	α ₂₁	β ₂₁	γ ₂₁	A	K ₃
	P ₂₂	α ₂	α ₂₂	β ₂₁	γ ₂₁	A	K ₃
	P ₂₃	α ₂	α ₂₃	β ₂₁	γ ₂₁	A	K ₃
	P ₂₄	α ₂	α ₂₄	β ₂₂	γ ₂₂	B	K ₂
	P ₂₅	α ₂	α ₂₅	β ₂₂	γ ₂₂	B	K ₂
T ₃	P ₃₁	α ₃	α ₃₁	β ₃₁	γ ₃₁	D	K _{C2}
	P ₃₂	α ₃	α ₃₂	β ₃₁	γ ₃₁		

■算定例

①類似技術を選択して形成する類似技術パッケージ(黄色対象)

$$\begin{aligned} \text{経常実施料①} &= \{(\alpha_{21} + \alpha_{22} + \alpha_{23}) * \beta_{21} * \gamma_{21} * K_3\} \\ &+ \{(\alpha_{24} + \alpha_{25}) * \beta_{22} * \gamma_{22} * K_2\} \end{aligned}$$

②サブライセンシーの実施目的に応じて選択するカスタマー・パッケージ(緑色対象)

$$\text{経常実施料②} = \{(\alpha_{12} * \beta_{11} * \gamma_{11}) + (\alpha_{31} * \beta_{31} * \gamma_{31})\} * K_{C2}$$

(実施料率の変更)

公正取引委員会「知的財産の利用に関する独占禁止法上の指針」では、ライセンサーがライセンシーに対して、

技術に係る権利が消滅した後においても、当該技術を利用することを制限する行為、又はライセンス料の支払義務を課す行為は、一般に技術の自由な利用を阻害するものであり、公正競争阻害性を有する場合には、不公正な取引方法に該当する(一般指定第 12 項)とされている。

このため、パッケージ・ライセンスに含まれる特許権等一部が無効、取消しあるいは消滅した場合、サブライセンシーから申し入れがあった場合は、その後の支払期限が来ていない実施料については変更できるものとした。変更後の実施料については、無効・消滅した特許権等を除き、再度実施料を算出し、実施料変更契約を締結することとした。

vi. 実施料の優遇措置

BEANS プロジェクトは技術研究組合 BEANS 研究所が NEDO から受託し実施したものであることから、組合構成員である組合員企業が特許権等を実施する場合は、以下の優遇措置を設けることにした。

$$\text{【BEANS 組合員の実施料】} = \text{【実施料算定方法により算出した実施料】} \times \text{【優遇率】}$$

優遇率は 8 割程度を標準とするが、ライセンス機関と当該特許権者と協議のうえ優遇率を設定することとした。

なお、組合の途中入会／途中脱会の組合員に対する優遇措置は、経常実施料の算定において、組合加入期間中の個々の特許権等に対し算定された実施料と、組合加入期間外の個々の特許権等に対し算定された実施料とに分け、組合加入期間中の個々の特許権等 に対して算定された経常実施料について優遇措置を講ずることとした。

また、BEANS プロジェクトの成果である特許権等は、産業技術力強化法第 19 条で規定された特定研究成果であることから、産業技術力強化法第 16 条の 2 の規定に規定する低廉実施の対象者に対しての優遇措置を設け、優遇率 0.8 を下限として、ライセンス機関と当該特許権者と協議のうえ実施料を決定するようにした。

vii. 実施料の特許権者への分配

サブライセンシーからライセンス機関が徴収する実施料は、次の方法により特許権者に分配するようにした。

1) 一時金の分配

一時金のうち、ライセンス機関の契約事務手数料(IP コスト相当額の 5%)は、ライセンス機関に分配し、IP コスト相当額は IP コストを負担した者に配分する。

なお、負担者が複数の場合は、IP コストの負担比率により配分する。

2) 経常実施料の分配

経常実施料は、当該期間に徴収した経常実施料からライセンス機関の契約事務手数料(経常実施料の 5%)を差し引いた額を、当該特許権者の権利持分に応じて分配する。分配方法の例を「図 28」に示す。

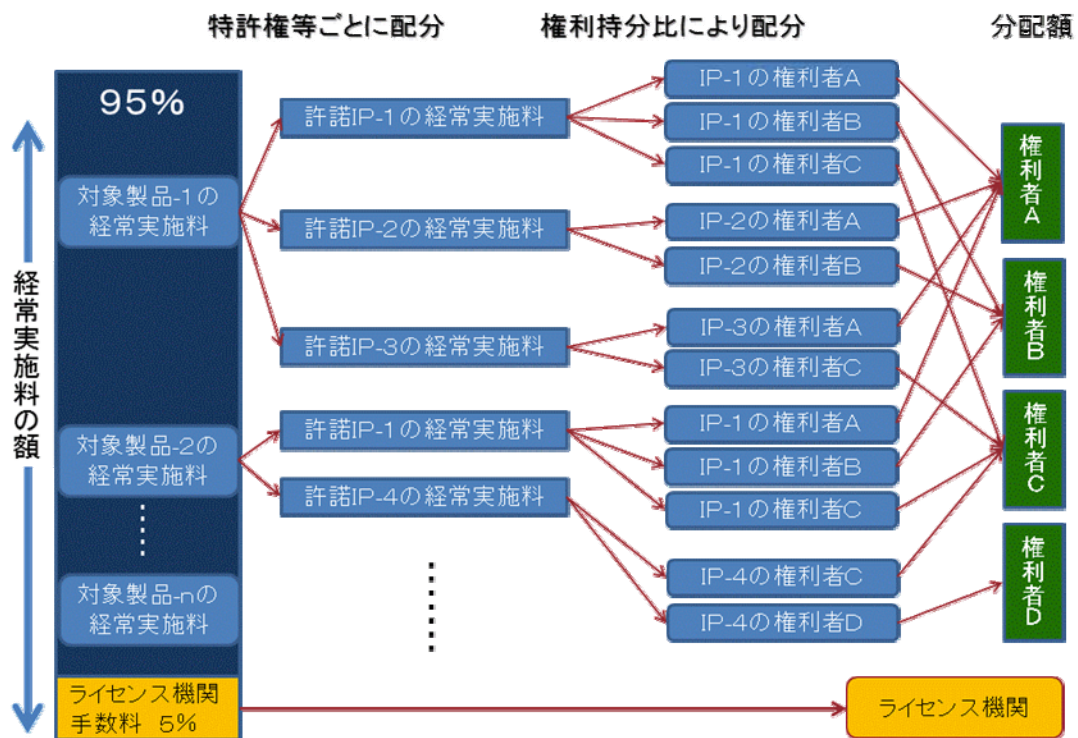


図 28 経常実施料の特許権等の権利者への分配方法の例

経常実施料の分配時期は、ライセンス機関がサブライセンシーから経常実施料を徴収後、受領日の翌月末までに、当該特許権者の指定する口座に振り込むこととし、その振込手数料は、当該特許権者が負担することとした。

特許権は、特許発明を一定の期間、独占的に利用することができる非常に強力な権利であるため、BEANS プロジェクトの成果である特許権等の利活用の仕組みを構築するにあたっては、特許権等の権利者の権利行使を極力阻害しないことを前提として、ライセンス機関がライセンスを行う際の業務処理の基準を策定した。

BEANS プロジェクトの成果普及に関し、ライセンス機関が行うサブライセンスの業務処理の基準は今まで述べたとおりであり、参考として、特許権者が独自に行うライセンスとの比較をまとめると表 10 のとおりである。

表 10 ライセンス機関が行うサブライセンスと特許権者が行うライセンスの比較

	ライセンス機関が行うサブライセンス	特許権者が行うライセンス
実施対象者	日本国内で実施(特許法で規定する実施)する者	特許権者の判断
許諾対象の特許権等	・日本特許等(出願中のものを含む) (外国出願のものは対象にしない。) ・IP パッケージ単位で許諾	特許権者の判断
実施権の内容	・非独占的通常実施権(サブライセンス) (専用実施権、独占的通常実施権は不可)。 ・実施の内容は特許法で規定する実施。	非独占的通常実施権 (専用実施権、独占的通常実施権は不可)。
実施料の算定	・実施料は、[一時金+経常実施料]で構成。 ・【BEANS プロジェクト成果(特許権等)サブライセンスのガイドライン】を参考に、ライセンス機関、当該特許権者、サブライセンシーの三者協議で決定。	ライセンス機関の【ガイドライン】には制約されない。
実施料の徴収・分配	実施料はライセンス機関が徴収し、ライセンス機関の契約事務手数料を差し引いた後、当該特許権者の権利持分比率に応じて分配。	
実施料の優遇措置	利用者が次に該当する場合は実施料の優遇措置を設ける。 ①BEANS 研究所組合員 ②産業技術力強化法第 16 条の 2 に規定する低廉実施の対象者	
実施の報告	経産省・NEDO への報告義務有。	経産省・NEDO への報告義務有。(自己実施を含む)

1.3.2 標準化の取り組み

1) 標準化活動

本研究のような先端的製造プロセス技術の開発においては、開発段階では具体的なデバイスが特定されていないため、標準化に関する議論は後回しになりがちである。しかしながら、近い将来デバイスが具体化されていくにつれて、標準化の議論が必要となるのは必然である。そのため、開発の段階から将来のデバイスのイメージを常に想定しながら標準化の準備を進めることが国際標準化を主導する上で必要不可欠である。

本プロジェクトでは、プロジェクト発足と同時に参画団体の標準化担当メンバーによる標準化委員会を設置し、他に先んじて将来有望技術のポイントを考察し、標準化において主導すべき事柄をいち早く見つけ出して標準化提案に結び付ける検討に着手した。以下、標準化委員会の活動及び成果について述べる。

2) 標準化委員会の活動

本プロジェクト開始後、平成 20 年度 3 回、平成 21 年度 2 回の標準化委員会を開催した。この委員会において議論を重ねた結果、はじめに「用語の標準化」、その後「評価法の標準化」の順に進めることになった。

用語の標準化に関しては、分科会を設置して、用語収集、分類、抽出、規格案作成作業を進めた。分科会メンバーは標準化委員、及びそれ以外の有識者から各センター長が 1~2 名指名し、プロジェクトのすべてにまたがる技術分野をカバーするようにした。この分科会は、第一段階で重要用語を収集、プロジェクト内での共通認識のための用語集を作成、第二段階として用語集を精査して IEC 提案を作成する二段階方式で作業を進めた。重要用語の収集にあたっては、以下の点に留意した。

- (1) BEANS 特有の分野、ナノ・バイオ分野など異分野融合の概念が必要
- (2) 用語の収集基準は、①技術的重要性、②国際的普及性、③概念の明確性が基本

平成 22 年度以降、用語の標準化検討はマイクロマシンセンターに設置した「MEMS 用語標準化委員会」に承継した。MEMS 関連国際規格は IEC (国際電気標準会議) の分科委員会 SC47F で審議が行われており、MEMS 用語は 2005 年に現行規格(IEC62047-1)が発行されている。IEC 国際規格は発行から 5~8 年経過後をめぐりに内容の見直しが行われることから、この用語の規格の見直しの際に BEANS プロジェクトにおける検討結果を盛り込むこととした。IEC への具体的な提案内容については、MEMS 用語標準化委員会のもとに「MEMS 用語検討分科会」を構成して具体的な作成作業を実施した。MEMS 用語標準化委員会は平成 22 年度に 2 回、平成 23 年度に 2 回、そして平成 24 年度に 2 回(開催した。その結果、現行 MEMS 用語国際規格で規定する 109 件の用語に対して、定義見直し 9 件、新規追加 15 件という案をまとめ、平成 25 年度内に IEC に改正提案を提出することとした。

また、計測評価法の標準化については、①技術的重要性、②国際的普及性、③方法の明確性及び④提案分野適合性の観点から、測定項目・測定対象を抽出した。今後、各対象のプライオリティ付けを行い、事業動向、及び知財戦略を考慮しながら標準化検討を進めていく必要がある。以下、抽出した測定項目・測定対象の例を示す。

- ・胆管代謝物質、膜貫通膜タンパク質の蛍光強度測定
- ・血糖値
- ・有機 EL 素子の外部量子効率
- ・金属錯体などの有機物質の超臨界流体中における溶解度
- ・エッチングダメージによるカンチレバーの機械的エネルギーロス
- ・繊維状基材およびその接点構造
- ・変位(引張・圧縮方向および摩擦方向)、荷重、接触抵抗
- ・静電容量式布状タッチセンサ
- ・人の指とセンサ布の間の静電容量変化

1.4 成果の普及

プロジェクト開始後、毎年、総合イベントマイクロナノでのマイクロマシン/MEMS 展@東京ビッグサイトに出展した。プロジェクト開始の翌年の平成 21 年 7 月以来毎年連続して出展しており、これまで計 4 回出展したことになる。平成 23 年も平成 24 年も 7 月に出席し、プロジェクトの成果展示を行った。同時に特設講演会場にて「BEANS プロジェクトセミナー」を開催し、BEANS プロジェクトの成果普及に努めた。毎回大盛況で、立席も含めて約 400 名以上の聴衆があった。また BEANS の認知用に毎年最新の技術成果を満載した技術紹介パンフレットを作成し、展示会会場などで配布した。プレスリリースは随時行ってきた。特に東京大学生産技術研究所とは共同で研究開発項目①-A でバイオに関連したプレス発表は数多く行った。また BEANS プロジェクトの成果発表がなされる学会、講演会等においては展示会が併設される場合には積極的にブース展示を行った。各年度の主な成果普及活動の内容を表 11 にまとめる。

また、BEANS プロジェクトのホームページ、ブログを開設し、広く BEANS の成果普及を図った。

表 11 主な成果普及活動の内容

平成 20・21・22 年度	平成 23 年度	平成 24 最終年度
<p>■第 19 回マイクロマシン/MEMS 展 2008/7/30-8/1</p> <p>■NANO KOREA2008 /Microtech 2008/8/27-29</p> <p>■第 25 回センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム 2008/10/22-24</p> <p>■プレス発表 2009/1/22 「身長5ミリ!? ～階層化された細胞組織の立体形成に成功～」</p> <p>■プレス発表 2009/6/19 「光る耳!? ～体内で光る血糖値センサーの開発～」</p>    <p>竹内昌治 Life BEANS センター長</p> <p>■第 20 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS 展示ブース(5 小間)2009/7/29-31</p> <p>■BEANS プロジェクトセミナー2009/7/30</p>  	<p>■第 22 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS ブース展 2011/7/13-15@東京ビッグサイト東 1・2 ホール BEANS プロジェクトの全貌および研究成果と応用を紹介</p>  <p>■第 5 回 BEANS プロジェクトセミナー講演会開催 2011/7/14@東京ビッグサイト東 1・2 ホール 特設会場</p>  <p>藤田博之 SPL</p> <p>■プレス発表/メディア報道 2011/8/2【東京大学 竹内昌治准教授】</p> <ol style="list-style-type: none"> ①日本経済新聞/朝刊34面「血糖値、続けて計測 東大など、センサー使い4カ月 糖尿病の治療に活用へ」 ②日本経済新聞/電子版「血糖値、続けて計測 東大など、センサー使い4カ月」 ③日経産業新聞10面「東大・テルモ 血糖値に応じ光る 繊維状センサー4ヶ月後も正確」 ④毎日新聞/朝刊6面「管の光で血糖値を測定 東大が開発 耳に埋め採血不要」 ⑤毎日新聞/電子版「血糖値:管が光って測定 マウスの耳に埋め採血不要 東大」 ⑥NHK/TV【おはよう日本】「高血糖で光るセンサーを開発」 ⑦NHK/NEWS WEB:「高血糖で光るセンサーを開発」 ⑧共同通信「光るマウスの耳で血糖値分かる 糖尿病患者に朗報か【米科学アカデミー紀要電子版PNASに発表】」 	<p>■第 23 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS ブース展示 2012/7/11-13 @東京ビッグサイト東 2 ホール BEANS プロジェクトの全貌および研究成果と応用を紹介</p>    <p>■第 6 回 BEANS プロジェクトセミナー 講演会開催 2012/7/13 @東京ビッグサイト東 2 ホール 特設会場A</p>  <p>安達千波矢 LifeBEANS 九州センター長</p>  <p>杉山正和 3D BEANS センター長</p>



青柳桂一 研究調整監

■「日経マイクロデバイス 2009/7月号」掲載
大面積デバイスの連続製造
非真空と機織りで低コスト化

■「日経マイクロデバイス最終号 2010/1月号」掲載
「デバイス技術で自然を超える。超自然界で需要創出。人工細胞をデバイス技術で実現」
「デバイス技術で自然を超える。超自然界で需要創出。まずは有機材料の性能向上」

■「日経 Tech-On!」に WEB 掲載: 繊維デバイスによる接触検知シートが登場 2009/8/21

■BS ジャパン放映: MEMS「生活習慣病を改善! ? 世にも奇妙なビーズが登場!」2009/9/13

■SEMICON Japan2009 2009/12/2-4
「繊維状基材の立体インプリント技術」ポスター展示

■東京大学生産技術研究所オープンハウス
2010/6/3にて BEANS 関係の集中展示

■第21回マイクロマシン/MEMS 展
BEANS 展示ブース(12小間)
2010/7/28-30

■BEANS プロジェクトセミナー2010 中間成果発表 2010/7/29



小野寺徳郎 知財プロデューサー

■日本テレビ「世界一受けたい授業」. 細胞ビーズでセンチメートルオーダーの厚さの3次元組織(指)を形成することができた事が「人類の最先端の挑戦」として紹介 2010/07/17

■「日経 Tech-On!」に WEB 掲載 2011/8/3【東京大学 竹内昌治准教授】「耳が光って血糖値の変化が分かる、東大生産研などがマウスでのセンサ長期埋め込みに成功」

■「東京大学HP」に WEB 掲載 2011/8/10【東京大学 竹内昌治准教授】「耳が光って血糖値をお知らせ~4か月以上長期埋め込み計測に成功~」

■プレス発表/メディア報道 2011/8/2【東京大学 竹内昌治准教授】

①TV・CNNニュース

②TV・ワールドビジネスサテライト「マウスの光る耳、血糖値センサ 4か月連続測定可能」

■プレス発表/メディア報道 2011/8/12【東京大学 竹内昌治准教授】産経新聞 2011.8.12 朝刊 12版 「光る耳で血糖値を測定」

■プレス発表/メディア報道 2011/10/2【東京大学 竹内昌治准教授】読売新聞 2011.10.2 朝刊 12版 暮らし、教育「高血糖を光ってお知らせ 耳に埋め込み可能な繊維」

■専門誌記事掲載 2011/11月【東京大学 竹内昌治准教授】月刊へるすあぶ21 12月号 榊法研 新潮流インタビュー「血糖値を光センサーでお知らせ」

■専門誌記事掲載 2012/3月【東京大学 竹内昌治准教授】化学と工業 Vol.65 2012. 3月号P.173-177
OVERVIEW: 血糖値コントロールが治療の鍵、進歩する糖尿病治療と新たな課題

■第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム@東京タワーホール船堀 2011/9/26
BEANS プロジェクト全体の紹介パネル展示

■技術研究組合 50周年シンポジウム/METI主催 2012/3/27 @ベルサール半蔵門 技術研究組合としての BEANS プロジェクト全体を紹介 パネル展示



伊藤寿浩 Macro BEANS センター長



遊佐厚 PL



福本宏 副所長

■プレス発表/メディア報道 2012/7/8-10【東芝】

①日刊工業新聞 2012年7月10日 23面

②セミコンポータル: 2012年7月8日③Electronics Weekly 7/9/2012

「次世代以降向けマスク描画・修正技術を開発~50nm線幅ブロープリソで数百倍の描画耐久性向上を実現~」耐摩耗ブロープに関して、応付き耐摩耗ブロープの構造、作製及びそれを用いた2メートル描画の結果を報告

■産総研「日本を元気にする産業技術会議」2012/7/25 @日経カンファレンス ルーム東京大手町

「日本の競争力を創造する化学産業の将来展望」シンポジウムでのパネル展示

■専門誌記事掲載 2012/9月【Life BEANS九州】月刊マテリアルステージ Vol.12, No.6 ナノペースによる従来の熱電変換材料の効率改善

■第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム @北九州国際会議場および西日本総合展示場 2012/10/22-24 BEANS プロジェクト全体の紹介パネル展示

■INPITシンポジウム@ホテルグランドアーク半蔵門4階「富士」2012/12/7 日本産業を元気にするための産学官連携プロジェクト~課題と将来展望~「BEANSプロジェクトの研究開発体制および知財マネジメントの仕組み」新たな知財活用システムを迫る活動を紹介: 竹井裕副所長

■機関紙掲載 特許行政年次報告書(特許庁発行)コラム掲載 2012/4月予定
小野寺徳郎 知財PD: 「BEANS プロジェクトを振り返って」

IV. 実用化に向けての見通し及び取組みについて

1. 実用化に向けての見通し及び取組み

1.1 成果の実用化可能性

本プロジェクトは異分野融合型次世代デバイスを製造するための基盤技術を開発するプロジェクトではあるが、中間評価を受け、後半2年は想定した出口デバイスに要求される仕様を目標値に設定し、デバイス試作・評価を通して製造基盤技術を確実なものとする方針に軌道修正を行った。出口デバイスは、本プロジェクトに参画し技術研究組合 BEANS 研究所に出向研究員を派遣している企業から、社会的ニーズ、従来技術からの優位性、及び市場規模等を考慮し提案されたものを基本としている。企業により実用化予想時期は異なるが、早い企業ではプロジェクト終了時の2012年からの事業化を予想しており、遅い企業でも2023年の事業化を予想するなど、実用化に向けたマイルストーンも明確になっており、多くの成果が実用化されるものと期待できる(参照:BEANS 成果実用化ロードマップ(非公開))。

図29にBEANS成果の実用化に向けた計画を示す。プロジェクト前半3年は、要素研究のフェーズと位置付け、革新的なプロセス、材料、及び装置に関する要素技術の研究開発を広く実施した。後半2年は、実証研究のフェーズとして、要素研究の成果を取り入れ、想定される出口デバイスの試作・評価に資源を重点的に投入するとともに、基盤技術の研究も並行して実施した。プロジェクト終了後は、得られた成果を参画企業が持ち帰り、企業内で実用化開発を加速する、又は、さらに研究が必要なテーマに関しては、次期プロジェクトに繋げるなど次のフェーズへの移行が検討・計画されている。

一方、BEANS プロジェクトの主要な成果である知的財産は、前章で述べた通り、一元的に管理する機関を組織し、プロジェクト終了後、ホームページでの公開や発明推進協会との連携による情報発信を積極的に行い、利用希望者へのライセンス業務を開始する。また、BEANS プロジェクト全期間を通して構築を進め、目標の登録数、内容の質、及びシステム機能を達成した知識データベースは、プロジェクト終了後、速やかに公開される。

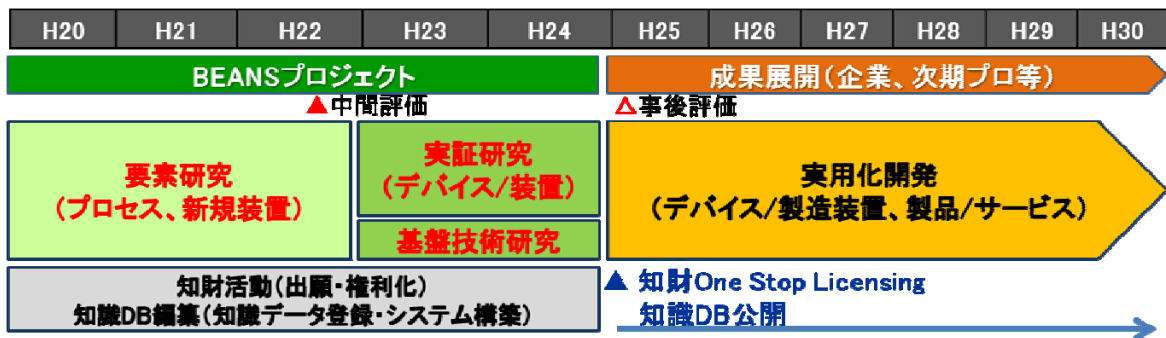


図 29 BEANS 成果の実用化に向けた計画

BEANS プロジェクトでは、異分野融合型の広範な製造基盤技術開発を実施してきたため、その実用化の形態も多様なものとなる。図30に実用化の形態と想定される事業を纏めて示す。実用化の形態として、①革新的デバイスの開発を通じたデバイス販売、及びデバイスの社内利用による分析・評価サービス、②革新的製造装置開発を通じた装置販売、及び装置の社内利用による加工サービス、及び③革新的プロセス技術開発を通じた技術そのもののライセンス等を定義した。



図 30 実用化の形態と想定される事業

1.2 波及効果

BEANS 技術はそのテーマ名が示すように、異分野を融合する技術であり、ベースとなる MEMS 技術が従来ターゲットとしていた自動車分野、情報・通信分野だけでなく、環境・エネルギー分野、医療・福祉分野、安心・安全・快適分野へも適用可能な技術であり、波及効果が大きい。特に、バイオ高次構造形成プロセス技術はヘテロな細胞を 3 次元的に任意に構築することを可能にする技術であり、再生医療への波及効果も大きいと考える。その他にも体内埋め込み型の高感度センサや大面積フレキシブルデバイス等が実現でき、社会的、経済的にも波及効果が大きい。先述の通り BEANS 技術は人・生活・地球を豊かにする技術であり、また、汎用性のある技術であるので、広い分野への波及効果を有する。

また、プロジェクトの成果普及に関しても、BEANS 知識データベースの公開を通して、専門家だけでなく一般の人にも広く成果普及が可能な枠組みが構築されている。

人材育成に関しても、准教授クラスの若手研究者をセンター長に抜擢して研究リーダーにあたらせるとともに、企業の研究管理経験者を副所長としてセンター長と連携して研究管理にあたらせることで、将来の研究開発リーダーの育成を図っている。また、集中研方式を採用して、産官学の研究者が集結した拠点形成を行い、産官学の研究者の融合を図るとともに、企業の研究管理手法を導入した進捗管理と学の最先端研究開発の手法の融合を図って、効率的な最先端研究開発ができる人材育成を図っている。その結果、学会での表彰、大学の教員として転出など多くの成果が生まれている。

さらに、知財成果の普及活動・体制に関しては、個々のプロジェクト参加者からライセンス機関に再実施許諾権を付与することによりライセンス機関において One-Stop-License を可能にするなど、これまでの NEDO プロジェクトでは前例のない成果の利用の仕組みを構築した。一方、知財利活用・マネジメント実施等の成果普及に関しては、多面的なアプローチが必要とされたため、プロジェクト終了後に行う成果普及活動、及びその体制を次のように構築した。

1) 成果管理・ライセンス機関

ライセンス機関は、一般財団法人マイクロマシンセンター(MMC)内に設置し、MMC が成果普及活動を行うこととした。

2) 成果普及活動

BEANS プロジェクトの成果である特許等の利用方法及び特許等の内容については、MMC のホームページ上で、表 12 の内容を公開することにし、成果普及活動は図 31 のように多面的なアプローチを行うこととした。

表 12 MMC ホームページでの情報発信の内容

BEANS 成果である特許等利用の仕組み	<ul style="list-style-type: none"> ・サブライセンスであること。 ・ワンストップライセンスであること。 ・特許等の許諾は、プロセス技術群から複数の特許等を利用者が選択して形成する「IP パッケージ」として実施許諾すること。
実施料算定の考え方	<ul style="list-style-type: none"> ・実施料は、成果管理・ライセンス機関、特許等権利者、利用者の三者協議により決定すること。 ・実施料は、一時金と経常実施料で構成されること。 ・中小／ベンチャー企業へは、低廉対価での実施許諾をすること。(改正産業技術力強化法 16 条の 2 による措置)
特許等の内容	<ul style="list-style-type: none"> ・公開情報を基本とする。(公開情報: 公開公報、パンフレット、ポスター、知識データベース) ・特許等の内容は、BEANS プロジェクトで実施した プロセス技術群に対応させ、発明の概要及び応用例も入れて紹介する。 ・非公開情報の提供の内容については権利者の確認をとったものとする。

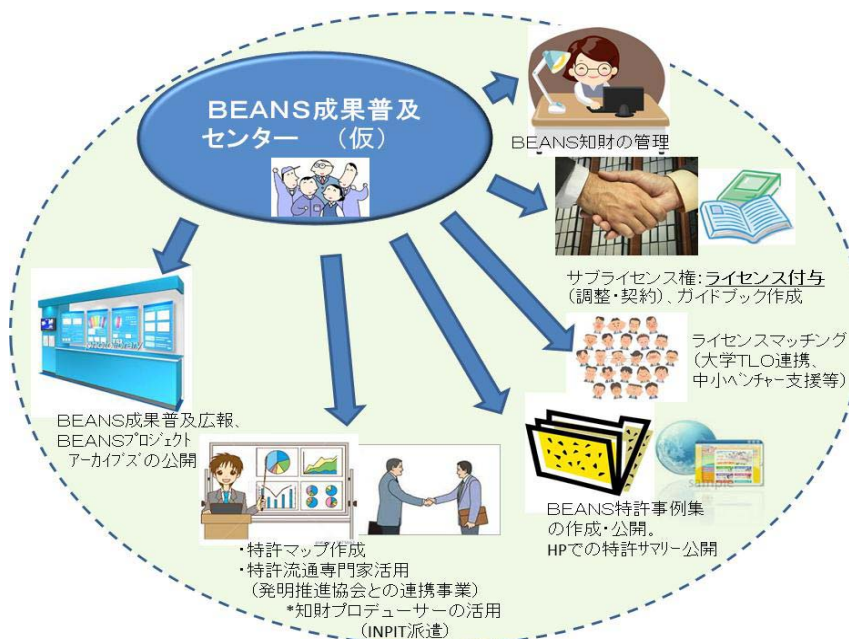


図 31 成果普及活動における多面的アプローチ

-A バイオ材料融合プロセス技術の開発

概要

【背景】

健康・医療分野で、将来必要とされている次世代デバイスとして、常時健康管理のための体内埋め込みデバイス、超高感度オンサイト予防・診断デバイスなどが挙げられている。

これらのデバイス開発には、高感度、高効率、生体適合などの機能や機構を実現する必要がある。このためには、従来のシリコンを中心とする無機材料に加え、生体分子、細胞、組織、微生物や合成有機分子などのバイオ・有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。具体的には、各種材料の融合の際に、各々の優れた機能を発揮させるため、界面及びナノ間隙における制御プロセス技術が必要である。またデバイスとして機能するためには、バイオ・有機材料を体内などの使用環境において長期間安定させるためのプロセス開発が必要である。さらに、それらを実現するために、同種または異種のバイオ・有機材料を高次構造化させるプロセスの開発が不可欠である。これには、微小器官や細胞の3次元ヘテロ組織化するプロセスなどが含まれる。そこで、本研究開発項目では、上記の背景を踏まえ、ナノ界面融合プロセス技術、及びバイオ・有機高次構造形成プロセス技術を開発に取り組んだ。

【各研究項目の位置づけ】

ここでは、以下の2つの開発テーマを設定し、研究開発を行ってきた。ここでは特に、次世代のバイオ融合 MEMS プロセスには欠かせない、脂質2重膜、ハイドロゲル、細胞を用いたプロセス技術について取り上げた。

(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発

(1A)-1 脂質2重膜の安定形成プロセスの開発

(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発

(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発

以下、各開発内容のねらいを項目別に記す。

(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発

(1A)-1 脂質 2 重膜の安定形成プロセスの開発

ここでは、バイオ・有機材料特有の生体適合性、特異的分子認識能などの機能を最大限に活用するために、材料の選択的配置、安定化を実現する界面制御プロセスの開発に取り組んだ。たとえば、今後重要になってくる体内埋め込みデバイスや高感度分子センサなどには、生体とデバイスとの間に安定した界面を形成する必要がある。この界面として、ここでは、生体特有の界面である脂質 2 重膜（細胞膜の主体構造）に注目し、この膜をデバイス中に安定して組み込むプロセス技術の開発に取り組んだ。具体的には、脂質 2 重膜をマイクロ流体デバイス技術を利用して形成し、膜中で、膜タンパク質が長期間安定して機能する界面の形成プロセスについて研究した。

(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

ここでは、人工細胞や人工組織など、バイオ・有機材料を構造化することで高度な機能を発現させるために、材料の相互作用を利用した 3 次元構造の組み立プロセス、微小器官・細胞の 3 次元ヘテロ組織化プロセスの研究開発を行った。

(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発

ハイドロゲルは、生体適合材料として注目されている。化学修飾が可能であり、加工性も高い。これらの材料を MEMS として取り込むことによって、長期間の体内埋め込みセンサが実現できると考えている。ここでは、埋め込みセンサのターゲットとして、血糖値モニタリングに注目した。糖尿病の進行を抑える上で大切なのは、血糖値を適切にコントロールすることである。一般に糖尿病患者は血糖値をコントロールするために一日に数回指から採血して血糖値を測定し、血糖値に応じてインスリンなどの血糖降下薬を自分で投与する。しかし、血糖コントロールは長期間継続することになるため、日々の血糖測定と投薬を低侵襲で安全に実施する方法が求められている。そこで、ここでは、完全埋め込み型血糖センサを提案し、低侵襲で安全な血糖センサを目指した糖応答性蛍光ハイドロゲルの研究を進めた。

(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発

創薬において、医薬品候補物質の肝臓での代謝、輸送を予測することは極めて

重要である。多くの場合、動物やヒトに対する試験物質の投与による、予測を行うが、このためには多くの時間やコスト、化合物量が必要であるため、実施するのは困難であった。そこで、薬物代謝予測試験に用いることができるような、立体臓器モデルを生体外で構築する研究が注目されている。ここでは、細胞サイズ（10 ミクロン程度）の物体を操作したり組み上げたりすることが得意な MEMS やマイクロ流体デバイス技術を取り入れ、高速に 3 次元の組織形成を行うプロセスについて研究した。たとえばモデル肝臓は、生体肝臓と同様に、極性、すなわち血管側膜と毛細胆管側膜を持つことが必要である。平面培養環境に置かれると直ちに持っていた代謝活性やトランスポータ活性も著しく低下する。本研究開発課題では、肝細胞を用いて、毛細胆管構造を制御して立体的に形成するプロセスを開発し、より正確に生体の肝臓での代謝輸送を予測できるような肝細胞培養系の確立を目指した。

【各研究項目の成果概要】

(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発

(1A)-1 脂質 2 重膜の安定形成プロセスの開発

本テーマでは要素研究として最初の 3 年間は、2 時間以上安定して機能する脂質二重膜の形成プロセスの開発を目指した。接触法とマイクロフルイディクス技術を応用したマイクロ流路デバイスを試作し、脂質膜形成を確認した。次に、長期安定形成を目指し、デバイスの材料の最適化（ガラスを使用）や脂質種類、濃度等を検討し、24 時間以上の脂質膜の形成を確認した。更に 2 年間の実証研究では実用化へ向けた取り組みとして、まず、ガラスデバイスの構造を見直し、膜タンパク質の動作を電氣的に測定できるデバイスを開発し、放線菌 *Streptomyces lividans* 由来カリウムイオンチャネル KcsA（野生型）の電流シグナル測定に成功した。また、並行して KcsA の遺伝子を用いて、ガンマーカである血管内皮細胞増殖因子 VEGF と結合するペプチド配列を付加した KcsA 改変体を作製し、大腸菌発現系により発現、精製を行った。また、KcsA 改変体を脂質二重膜リポソームに組み込むことでプロテオリポソームを作成し、SPR 法により VEGF の結合動作を確認した。

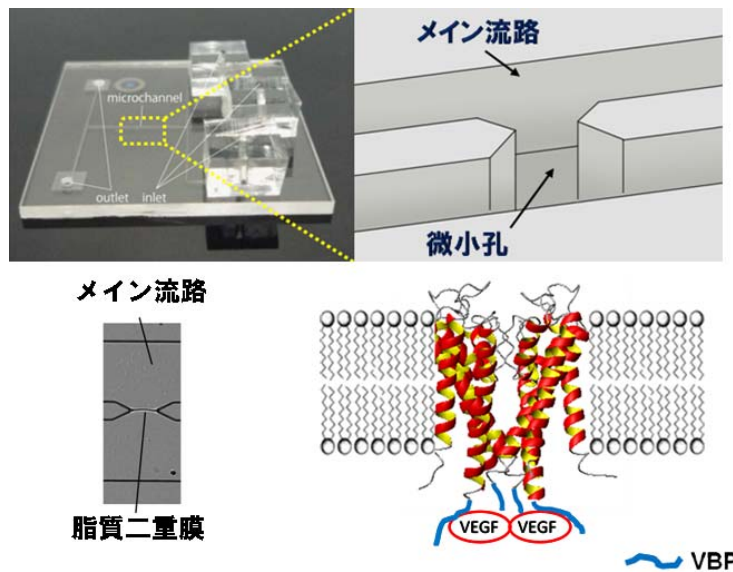


図 -1 脂質 2 重膜の安定形成プロセスの開発：ガラスを加工して作製したマイクロ流路中に脂質 2 重膜を 24 時間以上安定して形成することに成功した。また、脂質 2 重膜にイオンチャネルなどの膜タンパク質を導入し、チャンネル電位を計測できることを示した。

(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発

本テーマでは要素研究として最初の 3 年間は、糖応答性蛍光ゲルの長期間埋め込みを実現するため、表面形状・修飾方法の検討と埋込みに適した形状を検討し生体適合性の向上を目指した。ファイバー型の蛍光ゲルを考案し、140 日間の埋め込み及び糖応答能の確認に成功した。その後 2 年間の実証研究では実用化へ向けた取り組みとして、ファイバー型糖応答性蛍光ゲルの血糖測定精度検討や蛍光ゲルの性質調査（劣化速度、濃度反応性等）、連続血糖測定システムの構築を行った。開発した蛍光ゲルファイバーが従来の連続血糖用センサよりも測定精度が高いことがわかった。また、覚醒下の小動物に装着して連続測定が可能な測定装置開発を通じ、安定な測定を可能とする装置構造の考案と測定メカニズムの検討、今後の実用化へ向けた課題についての有用な情報を得られた。

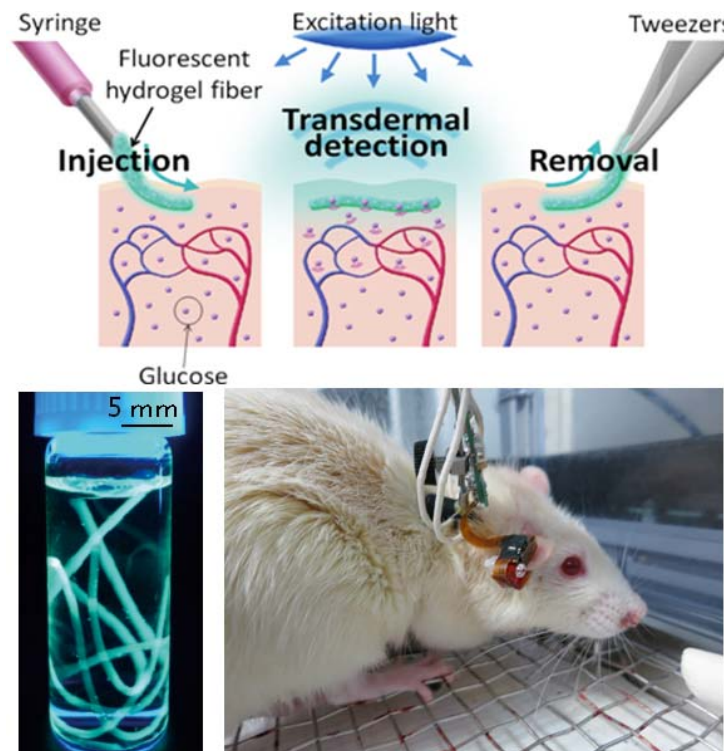


図 -2 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発：血糖値に応じて蛍光強度を変化させるハイドロゲルを微小なファイバー状に加工しマウスの耳に埋め込んだ。耳の外に小型蛍光計測を装着させ、140 日後でもハイドロゲルセンサーが機能し、血糖の変動を検出できることが分かった。

(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発

要素研究で得られた知見により作製された細胞組織が創薬スクリーニングの現場で用いられるデバイスへの組み込み、及びそれを用いた試験サービスを実用化と想定し、「微細組織に化合物添加」、「代謝物抽出」、「分析して生体と同等のデータを取得する」、といった一連の操作ができることを、試験デバイスを作製して実証した。具体的には、要素研究で得た毛細胆管形成制御方法の指針に基づき、ガラス管などの微細管を毛細胆管構造に穿刺するのに最適な細胞配置方法を検討し、胆管構造内代謝物の抽出を実現した。ガラスキャピラリで蛍光胆汁酸などの胆管代謝物を吸引して、定量分析するために、胆管面積、胆汁排出活性を最大にできるような、コラーゲンゲル円型窪みの面積および深さを決定し、配列を最適化した肝細胞集団から胆管代謝物を直接吸引して抽出し、分析できることを実証した。

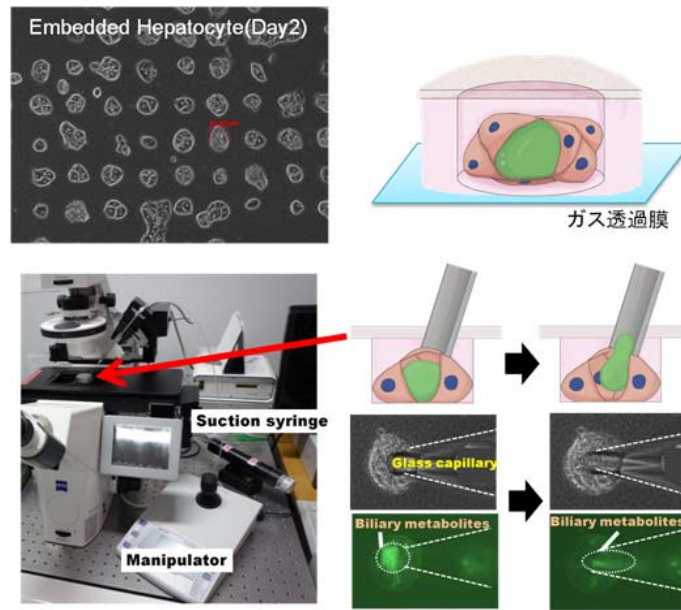


図 -3 細胞の立体構造形成プロセスの開発：コラーゲンゲルを微細加工して作った微小な容器内で肝細胞を立体培養すると、内部に胆管が形成されることが分かった。この胆管内部に排出された溶液を微小なガラス管を使って回収し、成分分析することで、生体内に近い薬物動態解析を行うことができた。

【今後の展開・期待】

「(1A)-1 脂質二重膜の安定形成プロセスの開発」においては、長時間安定して脂質二重膜を形成が可能で、且つ、電気シグナル計測ができるガラスデバイスの開発に成功した。今後は、デバイス等のハードの面では、更なる歩留まりの向上やマルチアレイ化等の実用化が可能なデバイスや装置にブラッシュアップさせる必要がある。一方、脂質材料等のソフト面においては、センサとして使用する膜タンパク質あるいは解析する膜タンパク質により、デバイス側の脂質二重膜に使用する脂質や膜タンパク質を導入するリポソームを構成する脂質において、適切な脂質を選択する必要がある、それらの組み合わせや検討、実証などを重ね理論やノウハウの確立が必要と考える。

今後の実用化に向けた取り組みとして、まず、KcsA 改変体と VEGF との結合に関する研究開発をさらに進めることをはじめ、多種多様なガンマーカータンパク質に視点を広げることで、ガンマーカーの高感度検出システムの研究開発を行う。これにより、今まで世の中に無い、非常に高精度なガン検知センサデバイスの実現に期待ができる。

「(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発」において開発された糖応答性蛍光ゲルは、従来課題と言われていた連続測定用血糖センサの短寿命を克服し、長期の連続血糖測定を実現できる可能性を持っている。今後はヒトでの実用化へ向けて、簡単に埋め込むための器具開発や気軽に装着できる測定装置開発へと向かうことが考えられる。これらに向けさらに測定精度を向上させるリファレンス物質の導入や、蛍光劣化やノイズの補正アルゴリズム検討などを実施していく。また、生体適合性に関しても、ヒトへ埋め込む場合は高い安全性が要求されるため、ラットよりも大きな動物を使った実験や評価方法の検討が必要になるだろう。

さらにその先として、上記連続血糖測定器を利用した人工膵臓も可能になるだろう。特に人工膵臓では、連続血糖測定の精度と連続測定可能な期間が問題となることが多い。これらの課題を克服できる連続血糖測定器が存在しないため、インスリンポンプとの連動アルゴリズム開発にとって障害となっている。我々の血糖センサは測定精度が高く、長期の埋め込みが可能であるため、これらの課題を解決できる可能性がある。人工膵臓が実現できれば、1型糖尿病のQOL向上に大きく貢献できるだろう。

「(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発」において開発した肝細胞の配列プロセスは、比較的安価で簡単に、そして非常に微細な範囲（直径 50 μ m 前後）への細胞の配列方法を提供する。これと同じレベルの細胞配列を一般的なマイクロ流路や市販の細胞ディスペンサーを用いて行うことは煩雑かつ困難であり、コストも高い。さらに、本プロセスは簡単で迅速性が高いので、扱いやすいが機能性に乏しいような細胞株だけでなく、繊細で生存が難しいが機能性の高い初代肝細胞の細胞配列にも適用することができる。これにより、生体の肝臓の機能に近い状態を維持したままの肝細胞培養を作製することができる。本プロセスによって、肝細胞培養に形状と位置を制御して毛細胆管を形成させることができるようになった。そして、動物実験と同じように、胆管から胆管代謝物を抽出し、その物質の成分や量を分析することができた。これにより、動物やヒトを用いずに、医薬品候補化合物などの体内での代謝や輸送を予測することができる。このようなことを可能にするデバイスの波及効果として、より迅速で低コストでの新薬開発への貢献が考えられる。今後は、細胞配列→薬物添加→代謝物抽出→分析、の流れを迅速・簡便化するため、デバイスやシステムの開発へ発展させていく。これにより、研究者や製薬関連だけでなく、多くの人々の健康・医療に貢献できると考えている。

(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術の開発

(1A)-1 脂質二重膜の安定形成プロセスの開発

(1A)-1-1 はじめに

研究の背景として、今後、日本が迎える本格的な高齢化社会における大きな問題の一つとして、医療費の増加があり、厚生労働省の医療費調査の資料によると、平成 23 年度では、その医療費は約 38 兆円であり、その中でも 70 歳以上の高齢者の医療費は約 17 兆円にも上り全体の全体の約 45%にあたる。また、平成 19 年度以降、対前年度比約 3%の伸びとなっている（厚生労働省 平成 23 年度 医療費の動向 MEDIAS より）。このように年々膨張する医療費について、早急にその抑制が社会的に求められている。この解決策として重要視されているのは、日頃からのきめ細やかな健康検診や健康チェックによる病気の予防・対策と、病気を早期に発見して治療や進行を防ぐ早期発見・早期治療であると考えられている。また、別の視点として、近い将来における健康分野での医療の課題は、特に高齢者の慢性的な健康障害に対して、患者の QOL（quality of life：ひとりひとりの人生の質や社会的にみた生活の質）を損ねることなく、高める方向で、診断および治療することが必須であると考えられる。この場合も、やはり、病気の早期発見や早期治療が課題となり、中でも早期の病気の発見が非常に重要になると考えられる。そのため、従来の病気の検査や診断に関する技術や方法を越える、全く新たな診断に役立つ技術の確立やその技術を基にしたデバイス、装置、システムの開発が求められている。例えば、低い濃度であっても超高感度で生体情報や生体物質をセンシングできるセンサを有し、また、生体に対して炎症反応を起こさず、体表に貼り付けられる、または体内に埋め込むことのできるなどの健康状態を常に簡単にモニタリングできるデバイスや装置やシステムなどの開発および具現化が期待されている。このような高性能デバイスや装置等によって病気の早期発見や早期の特定、身体的な負担の少なく、且つ、精度の高い経過観察などが可能となれば、患者の早期回復が見込め、それにより、治療期間の短縮や薬剤投与量の減少につながる。その結果、医療費の抑制に寄与することが十分に期待できる。

現在、体内への埋め込み型センサで組成成分情報を連続計測できるセンサの研究開発が各方面で進んでいる。しかしながら、実用化されているデバイスは、電位を計測する電極や、MEMS 技術を使った温度モニターといった物理センサに限られており、医療や健康の分野で期待される生体内成分をモニターする化学量センサについては十分な性能を発揮するものがない。この原因として、センサの小

型化やセンサの駆動源（バッテリー）等の問題はあるが、一番大きな問題は、体内にセンサを留置させた場合、体内組織の炎症反応によるセンサの劣化や、センサ周囲への被包形成があげられる。これらは生体内成分を特に長期間連続計測する上で、重大且つ代表的な障害であると考えられる。そのため、体内に長時間埋め込む、あるいは留置させるセンサの実現には、体内組織の炎症反応を防ぐことができ、且つ、センサ自体の劣化を防ぐことができるデバイス界面の形成技術および形成プロセスの確立が必須である。

上記のように、次世代の健康・医療・環境分野で必要とされているデバイス開発には、高感度、高効率、生体・環境適合などの機能や機構を実現する製造プロセスが必要である。このため、従来のシリコンやガラスを中心とする無機ドライ材料に加え、合成有機分子や生体分子、細胞、組織、微生物などのバイオ・有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。

そこで、本研究開発項目では、これまで MEMS プロセスで扱うことが困難であった、バイオ材料（細胞などの生体材料）や合成有機材料に注目し、それらをデバイス内において、機能素子として扱えるように加工し、利用する基盤プロセスを確立する。具体的には、バイオ界面長期安定形成プロセスであり、将来の埋め込みデバイスや超高感度分子計測デバイスの研究基盤を創出するために、細胞の最表面にある脂質二重膜をデバイス内において人工的に再現し、また、長期安定して機能させ、生体物質や生体情報等の計測を続けられる界面の形成プロセス技術を開発した。

また、将来的に本研究の応用として、選択的にイオンを通過させることができるイオンチャネルや糖やアミノ酸などの輸送を行うトランスポータ等の膜タンパク質を利用した超高感度一分子センサなどの実現を見据え、脂質二重膜安定形成プロセスの確立と平行し、膜タンパク質等の調整技術の検討と人工膜への組み込みプロセスの開発も実施した。

要素研究での成果を基に、実用化に向け、機能性分子を脂質二重膜に導入したセンサーモジュール（デバイス）を試作し、24 時間以上の生化学的な機能発現を蛍光計測等により実証する。また、将来のアプリケーションとしては、世の中に無い、生体物質を選択的に高感度、一分子レベルでセンシング可能な医療、環境分野用高感度一分子センサや膜タンパク質と薬の候補化合物との結合や阻害調査等を行う創薬スクリーニングデバイスを視野に入れている。本研究における具体的な内容は、デバイス内にて脂質二重膜を形成後、ナノポアタンパク質（ヘモリシン）の蛍光計測と電流シグナル計測の実施と、機能性膜タンパク質であるカ

リウムイオンチャネル KcsA の電流シグナル計測を実施した。また、実用化デバイスとして、高感度の癌検知センサの実現を想定し、癌マーカである血管内皮細胞増殖因子 VEGF の結合ペプチド配列を付加した膜タンパク質を新たに作製し、その動作確認を行うことを目標とした。

(1A)-1-2 要素技術の概要

(1A)-1-2-1 脂質二重膜の安定形成プロセス開発

a. 中間目標

2時間以上安定して機能する脂質二重膜の形成プロセスを開発することを目標とした。

b. 概要

始めに、脂質二重膜の形成法について要約する。本研究で取り組んだ脂質二重膜の形成法は「接触法」と呼ばれる方法である。1) この「接触法」は親水基と疎水基を1つの分子で持つ両親媒性分子である脂質の特性を応用した方法である。

形成方法は、まず、脂質を分散した有機溶媒中に水滴を2つ滴下する。ここで、親水基と疎水基を1つの分子で持つ両親媒性分子の脂質は、有機溶媒中に滴下された各水滴に対して親水基を向ける。これにより、水滴と有機溶媒の界面に1層の脂質層ができる。この状態から、2つの水滴を接近させることにより、各水滴の脂質層同士が近づき、2つの層が接触する（脂質の疎水基同士が接触する）。これにより、水滴の間に、脂質二重膜が形成される。

我々は、この「接触法」に、マイクロ流体技術を融合することで、図 -(1A)-1.1 のようなマイクロ流体とアレイ化されたマイクロチャンバーを持つデバイス内でバッファ（水）、油（脂質）、バッファ（水）を連続的に流すことにより、アレイ化されたマイクロチャンバー開口部に脂質二重膜の形成を実現する新しい方法を考案した。²⁾

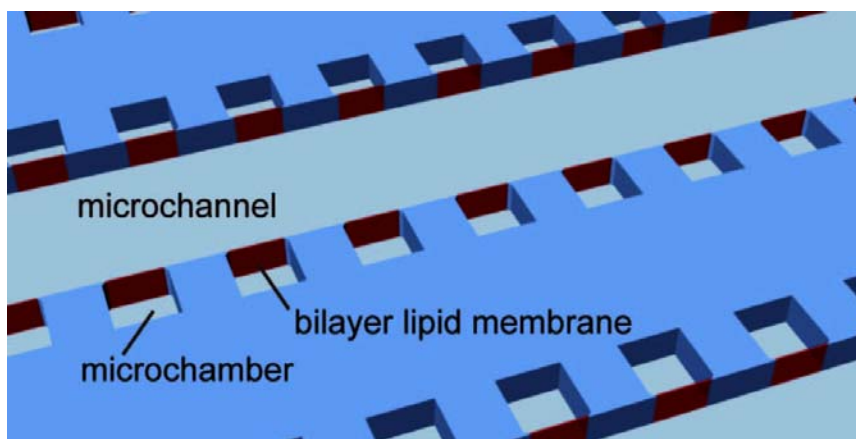


図 -(1A)-1.1 アレイ化したマイクロチャンバーデバイス図

しかし、研究当初は、デバイス内で形成した膜が脂質二重膜であることの検証がまだ不十分であることや、膜の形成時間が短い（数分ほどの寿命）という課題があった。そこで本項では、20年度から22年度の3か年で、「脂質二重膜の検証」と「脂質二重膜の長時間安定形成の検討」を主眼に置いて研究のまとめを記載する。

c. 実施内容

ア. 脂質二重膜の検証

まず始めに、上記方法におけるマイクロ流体デバイス内で形成した膜が脂質二重膜であることの証明を行った。

証明方法は、形成した脂質膜に膜タンパク質を導入し、その膜タンパク質の活性状態を電気化学的に観測することとした。そこで、現状のデバイスに電气的計測機能を付与したデバイスを新たに開発した。

・電気計測機能付きデバイスの開発

今回開発した電気計測機能付デバイスの全体写真を図 -(1A)-1.2 作製した PDMS デバイス写真に示す。デバイスは、PDMS チップとガラス基板で構成されており、PDMS チップ側にマイクロ流路、循環流路、マイクロチャンバーを一般的なソフトリソグラフィ加工により作製した。

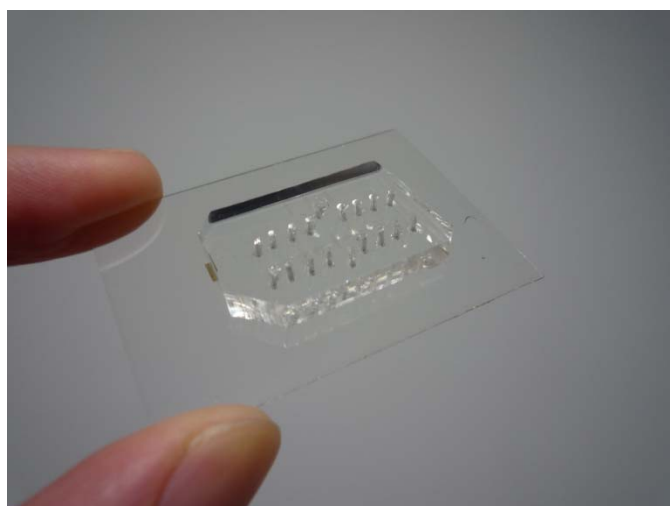


図 -(1A)-1.2 作製した PDMS デバイス写真

デバイスは PDMS チップとガラス基板を張り合わせた構造であり、PDMS チップにマイクロ流路、マイクロチャンバー、循環流路が構成されており、また、ガラス基板に電極が構成されている。マイクロチャンバーは、マイクロ流路の側面・両側に等間隔で配置し、マイクロ流路側は開口している。また循環流路はチャンバおよび流路には接続されておらず、独立した流路になっている (図 -(1A)-1.3)。一方、電極は、ガラス基板側に金パターンをリフトオフ加工にて形成した。最後に、PDMS チップとガラス基板を接合することによりデバイスが完成した。尚、電気計測は、図 -(1A)-1.3 のように金パターンでマイクロチャンバーと循環流路を電氣的に短絡しており、外部のアンプ装置に接続することにより、電氣的な計測が可能となる。(図 -(1A)-1.3)

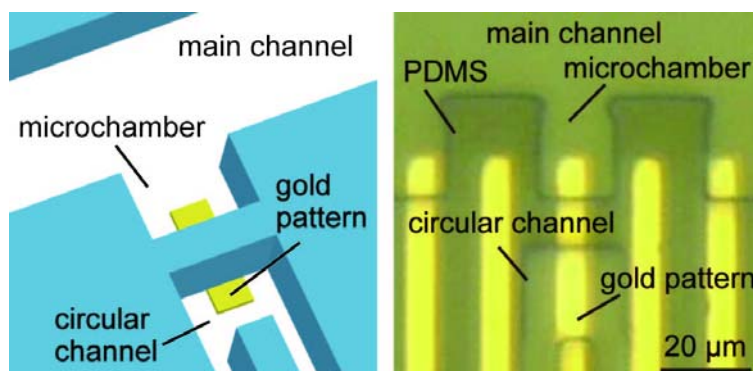


図 -(1A)-1.3 マイクロチャンバーと循環流路の接続模式図 (左) と顕微鏡写真 (右)

・膜タンパク質のシグナル計測

今回、形成した脂質膜に融合させる膜タンパク質として、膜貫通タンパク質（以下、ヘモリシン）を用いた。このヘモリシンは分子量約 33kDa の黄色ブドウ球菌から産生される細胞外タンパク質（溶血毒素）である。脂質二重膜が存在すると融合・再構成し、ヘプタマー化して膜に最狭部直径が約 1.5nm の膜貫通型ナノポアを形成する。このナノポアの開口径は常に等しいため、電気計測を行うと導入したヘモリシンの数に対応した階段状のシグナルが観測できると予測できる³⁾。(図 -(1A)-1.4)

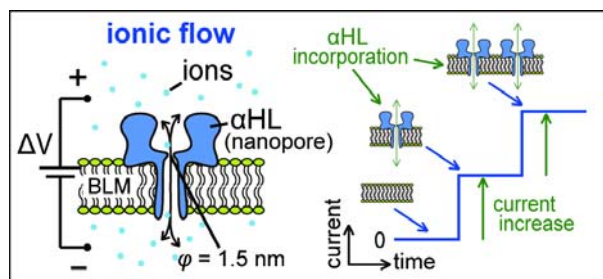


図 -(1A)-1.4 ヘモリシン (HL) による膜貫通孔の電気特性

実際に作製した電気計測機能付きデバイスを用い、ヘモリシンの脂質二重膜への挿入を示唆する結果をえることができた。以下に電流計測結果のグラフを示す (図 -(1A)-1.5)。

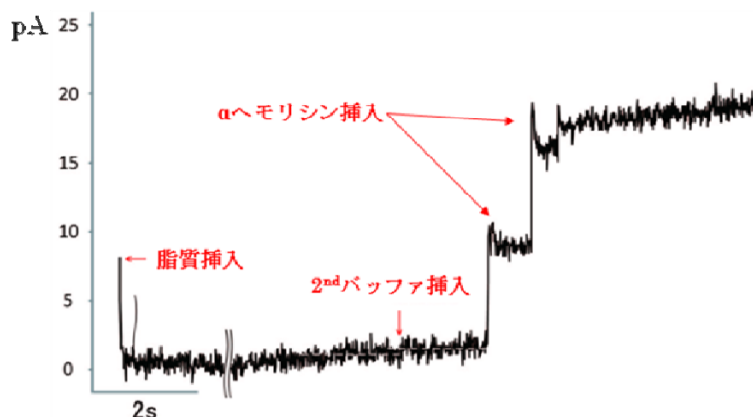


図 -(1A)-1.5 ヘモリシン (HL) の電流シグナル計測結果

イ. 脂質二重膜の長時間安定形成の検討

現状の PDMS デバイスは脂質二重膜の形成時間が短いという課題があり、主な原因はデバイスの材料である PDMS が脂質溶媒を吸収することにより脂質二重膜を破壊していると考えられた。そこで、溶媒を吸収しない材料（ガラス）を用いたデバイスを開発し、膜の形成条件である脂質の種類や濃度についての検討とデバイス内流路の表面状態と膜形成について検討を実施した。

・ガラスデバイスの開発

今回、硬質ガラスであるピレックスガラス（PYREX）をデバイス材料として用いた。ガラスエッチング装置として、低圧で高密度プラズマの生成ができる磁気中性線放電（NLD:Neutral Loop Discharge）プラズマ装置（図-(1A)-1.6）を使用した。エッチング深さやエッチング表面粗さ等に寄与する主なパラメータであるバイアス電圧とプロセスガス流量の検討を実施し、最適なパラメータの調整を実施した。その結果、バイアス電圧を増加させることにより、エッチング深さおよび、テーパ角の増加傾向が確認できた（図-(1A)-1.7）。また、プロセスガス（ C_4F_8 ）流量を増加させるとエッチングレートは増加するが、テーパ角は減少することが確認された（図①-(1A)-1.8）。一方、エッチング面の平滑性については、特に変化は見られなかった。以上の検討をした結果、最適なパラメータは図-(1A)-1.9 に示す最適エッチングパラメータ表で示す値を得た。

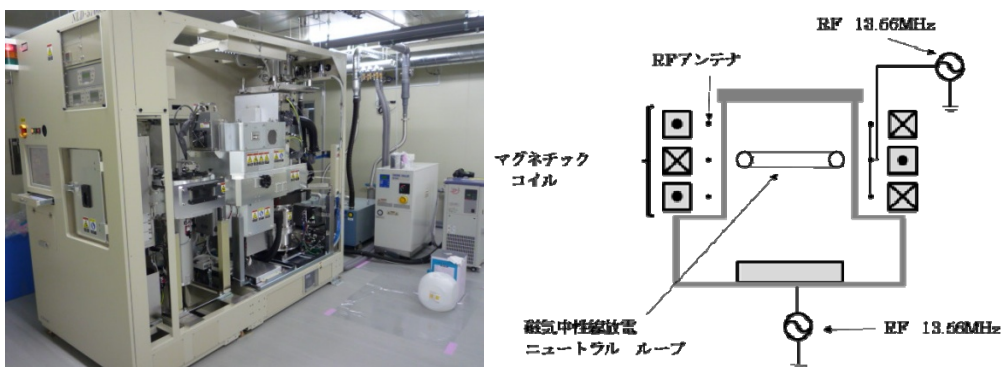


図 -(1A)-1.6 NLD プラズマ装置写真と概要図

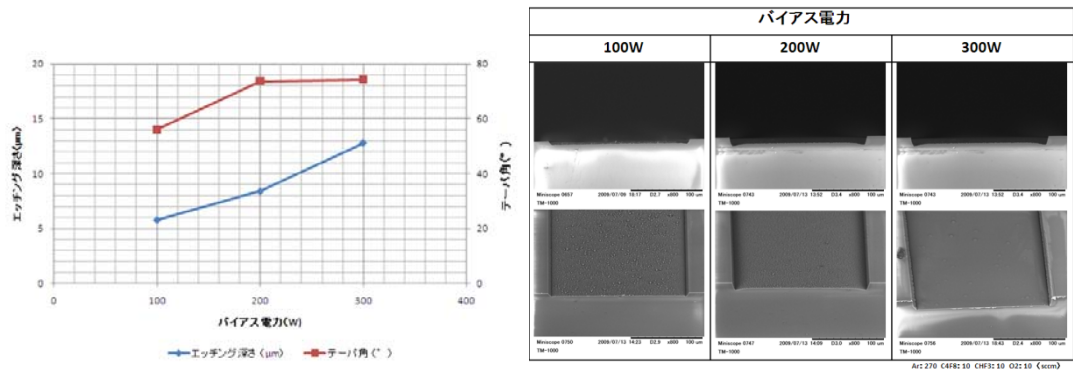
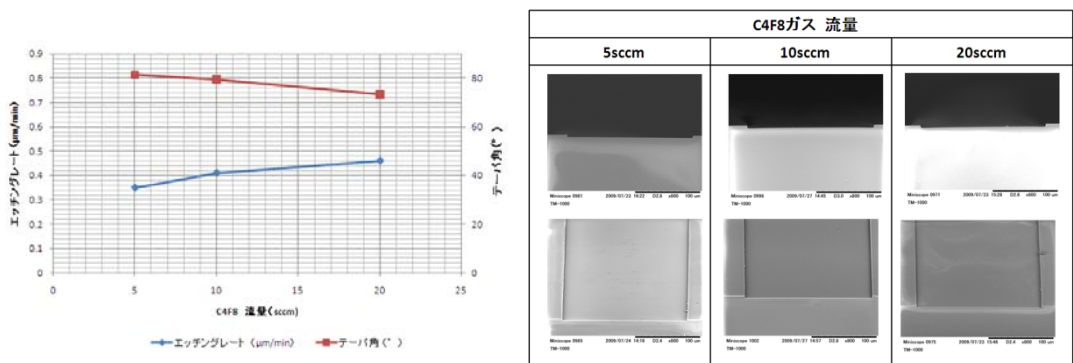


図 -(1A)-1.7 バイアス電圧可変エッチング結果とエッチング写真



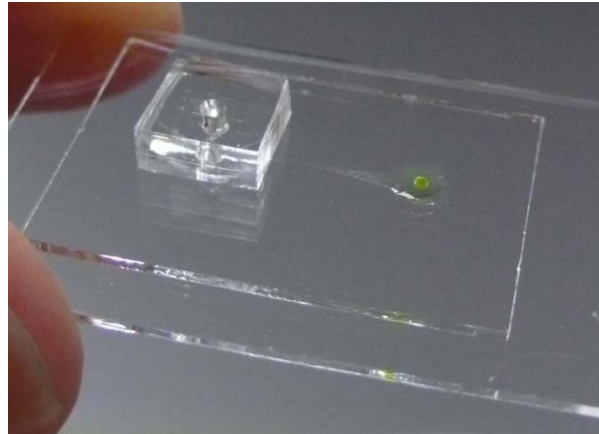
図①-(1A)-1.8 プロセスガス流量可変 エッチング結果とエッチング写真

バイアス電圧	プロセスガス流量 (sccm)			
	C ₄ F ₈	CHF ₃	Ar	O ₂
300W	10	10	270	10

図 -(1A)-1.9 最適エッチングパラメータ表

この最適パラメータを使用し、流路およびチャンバをエッチングしたガラス基板を製作し、エッチング無しのガラスとサーマルボンディング（600℃ベーク×2時間）にて接合した。次に、流路の表面に脂質溶媒がなじむ事を目的として（バッファ（水）により脂質溶媒がすべて流されないように）、HMDS（ヘキサメチルジシラン）を流し加熱処理（80℃以上）することで流路内を疎水化し、デバイスを完成させた。

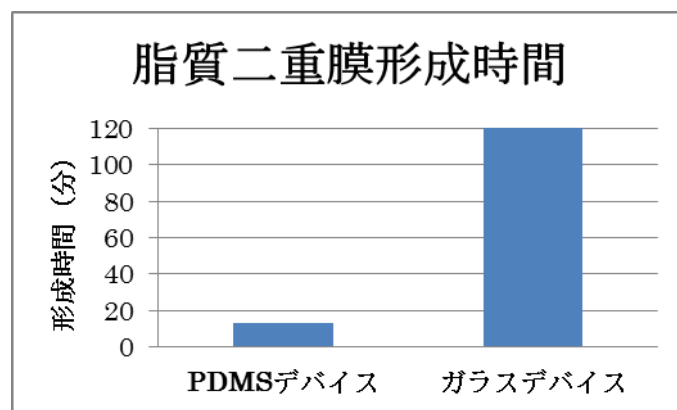
完成したガラスデバイス写真を示す（図①-(1A)-1.10）。



図①-(1A)-1.10 ガラスデバイス写真

・ガラスデバイスにおける脂質二重膜形成条件の検討と長期形成および検証

開発したガラスデバイスを使用し、脂質二重膜の安定形成を実現する条件の検討および、長時間形成と検証を実施した。まず、デバイス材料の検証を実施した。PDMS デバイスと今回新たに開発したガラスデバイスにおいて、脂質二重膜の形成時間で比較した(図①-(1A)-1.11)。尚、ガラスデバイスおよび PDMS デバイスの使用流体、流体速度を下記に示す(図①-(1A)-1.12)。結果は、デバイス材料を PDMS からガラスに変更することで、膜の形成時間に大幅な改善が見られた。



図①-(1A)-1.11 ガラスデバイスと PDMS デバイスの脂質二重膜形成時間

ガラスデバイス

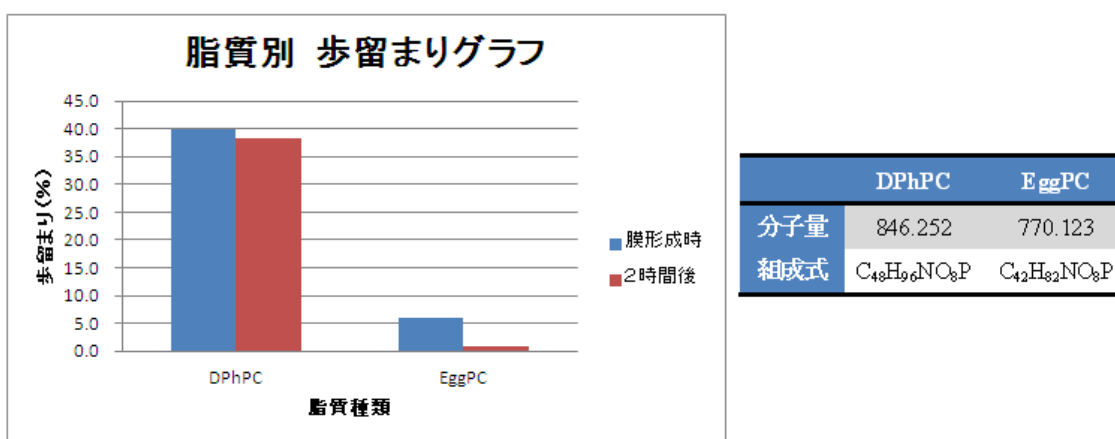
	使用流体	流体速度
1 st バッファ	PBS + Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)	0.7ul/min
脂質	DPhPC + Hexadecane 濃度 10mg/ml	0.3ul/min
2 nd バッファ	PBS	0.15ul/min

PDMS デバイス

	使用流体	流体速度
1 st バッファ	PBS + Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)	1ul/min
脂質	DPhPC + Hexadecane 濃度 10mg/ml	0.8~1ul/min
2 nd バッファ	PBS	0.05~0.1ul/min

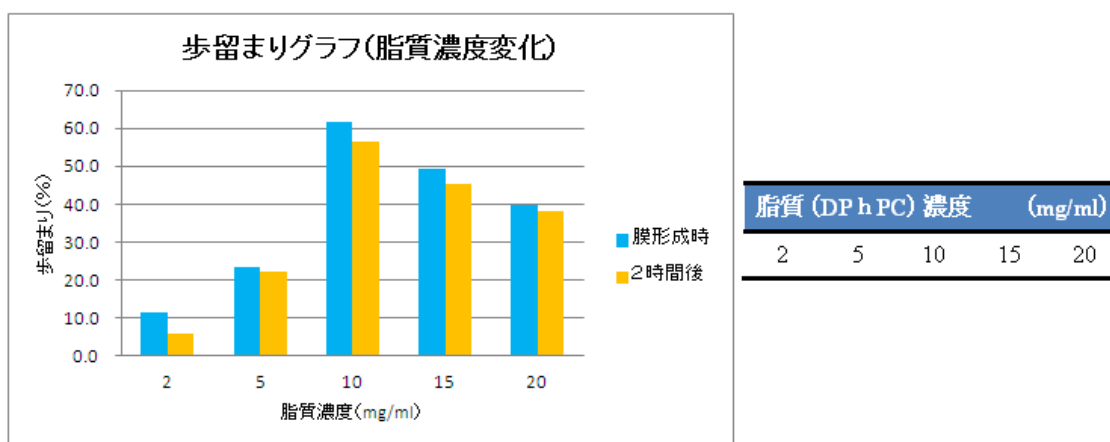
図①-(1A)-1.12 脂質二重膜形成条件表

次に、脂質二重膜の安定形成を実現するため、脂質の種類や濃度、流速の検討を実施した。初めに、脂質の種類として、1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine（以下 DPhPC）と L-phosphatidylcholine（以下 EggPC）を膜形成の歩留りの観点で比較し、脂質 DPhPCの方が脂質 EggPCに比べて、膜形成時で約6倍、2時間後で約38倍と大幅に上回る結果となった（図①-(1A)-1.13）。



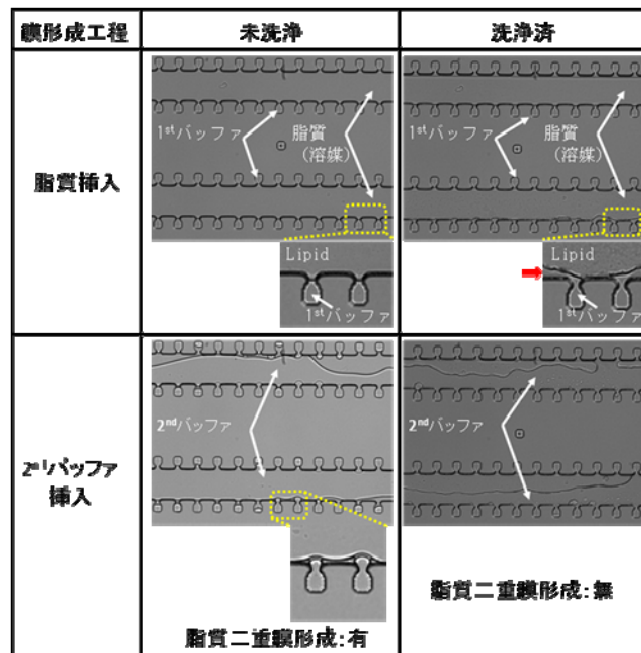
図①-(1A)-1.13 脂質別 歩留りグラフ

次に、脂質種類の検討結果で良好な結果を得られた DPhPC を使用し、脂質の濃度を可変させた時の膜形成時の歩留りで比較した。その結果、脂質濃度 10mg/ml に歩留まりのピークとなった (図①-(1A)-1.14)。

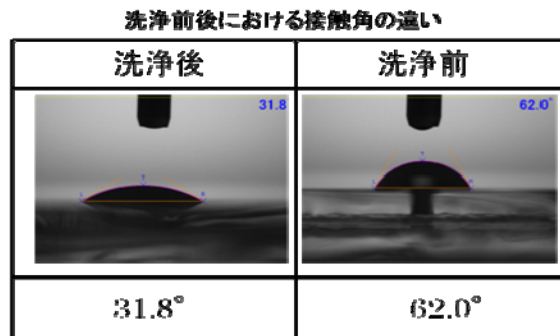


図①-(1A)-1.14 脂質濃度変化別 歩留りグラフ

最後に、デバイス流路の表面状態の検討を行った。ガラスデバイスは有機容易 (エタノール、IPA 等) で洗浄すると再利用できるが、洗浄を重ねると脂質二重膜の形成が次第にできなくなる現象が確認された。そこで、洗浄前と洗浄後 (IPA 超音波洗浄 30 分以上) の脂質膜形成を調査したところ、未洗浄のガラスデバイスにおいては、脂質二重膜の形成が確認できるが、洗浄済のガラスデバイスにおいては、脂質溶媒挿入の際に流路と脂質溶媒との間に乖離が確認され、(図①-(1A)-1.15) その結果、脂質二重膜が形成されなかった。また、脂質溶媒が弾く原因を調査するため、洗浄の前後において接触角を計測したところ、洗浄前が約 60° だったのに対し、洗浄後は約 30° であった。(図①-(1A)-1.16)

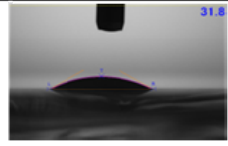
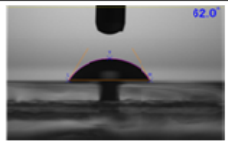
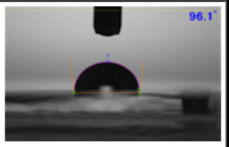


図①-(1A)-1.15 ガラスデバイス洗浄前後 脂質二重膜形成写真



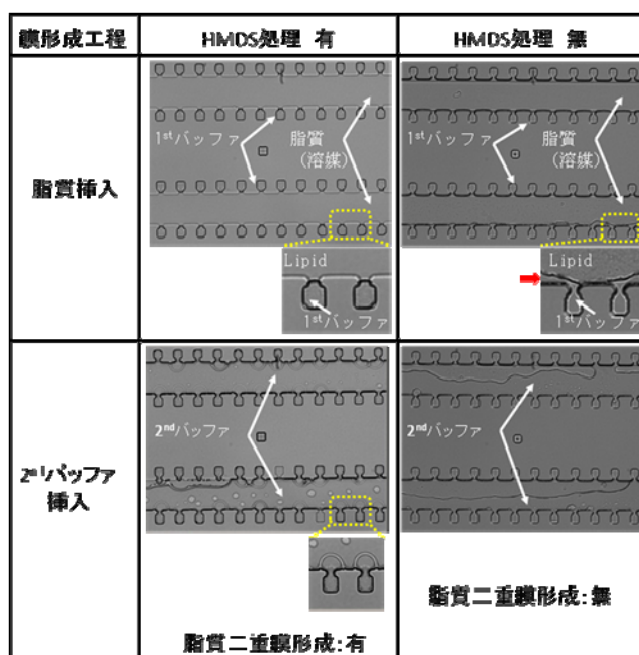
図①-(1A)-1.16 ガラスデバイス洗浄前後 接触角

上記の結果から、液体が接触する表面を疎水化に保つことが安定した脂質二重膜の形成につながると考えられる。そこで、ガラスデバイス内の流路をHMDS（ヘキサメチルジシラザン： $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ）を使用し疎水化を実施した。今回のデバイスにおける処理方法と確認は、流路中にHMDSを挿入し、その後、加熱処理（80 × 4h）を加え、接触角計にて計測を実施した。その結果、HMDS処理有の接触角は約96°で、HMDS処理無し（洗浄前、洗浄後）と比較し値が大きくなっていることを確認した（図①-(1A)-1.17）。

HMDS処理無		HMDS処理有
洗浄後	洗浄前	
		
31.8°	62.0°	96.1°

図①-(1A)-1.17 ガラスデバイス洗浄前後 接触角

次に、疎水化したガラスデバイスを用い、脂質二重膜の形成を試みた。その結果、HMDS 処理有ガラスデバイスにおいて、脂質溶媒が流路側面に弾くことなく、脂質二重膜の形成を確認した（図①-(1A)-1.18）。



図①-(1A)-1.18 ガラスデバイス HMDS 処理 脂質二重膜形成写真

d. 成果のまとめ

(結果)

開発した電気計測機能付デバイスで、ナノポアタンパク質であるヘモリシンのシグナル計測に成功した。これにより、前記デバイス内における脂質二重膜の形成を確認した。

デバイスの材料を PDMS からガラスに変更することで脂質二重膜の形成時

間が増加することを確認した。これにより、デバイスの材料はガラスが望ましいことが確認できた。

脂質について、2種類（DPhPC、EggPC）を比較した結果、DPhPCの方が高い歩留まりを示した。また、DPhPCの濃度について、濃度10mg/mlにおいて歩留まりのピークを確認した。これにより、脂質の種類や同じ脂質においても濃度により膜形成の安定性が変わる事が確認できた。

ガラスデバイス内の流路の疎水化が安定した脂質二重膜の形成に寄与することを確認した。

(考察)

PDMSは脂質の溶媒であるヘキサデカン（Hexadecane）を吸収する。この現象をデバイスで形成した脂質二重膜に当てはめて考えると、脂質二重膜の両端（PDMS壁面）から溶媒のHexadecaneが吸収され、それにより脂質二重膜が両端から引っ張られるように張力が働き、その結果、脂質二重膜が破れると考えられる。反対にガラスデバイスは溶媒の吸収が無い為、脂質二重膜が安定して維持できると考えられる。よって、デバイスの材料は脂質溶媒の吸収が無いガラスが望ましい。

歩留まりおよび膜の維持率の両方において、DPhPCの方が良好な結果となった。この結果の差は、脂質の分子構造の違いによるものが影響しているのではないかと考えられる。脂質分子の構造は、親水性の頭部と疎水性の尾部で構成されている。ここで、DPhPCとEggPCで違いがあるのが、疎水性の尾部の部分である。DPhPCの疎水性尾部の炭化水素鎖には、メチル基が分岐して付いており、尾部が複雑な形状を取っている。これにより、隣の脂質の尾部同士が絡み易く、そのため膜が形成され易く、且つ、維持され易いと考えられる。

結果から、脂質濃度と歩留まりの関係は、一次関数的でなく、ピークを持つ二次関数的に変化している事から、脂質濃度の最適値が存在することが確認できた。今回の条件下（脂質の種類やデバイスなどの諸条件）では、10mg/mlが最適であったが、脂質が変わると（たとえばEggPC）最適値が変化する事が予測される。

ガラスデバイス内の液体が接触する流路内のHMDS処理を行い疎水化することで、安定した脂質二重膜の形成につながる事が確認できた。これにより、流路表面の状態が脂質二重膜形成に大きな影響を与えており、表面の状態をコントロールすることが重要であることが解った。

(1A)-1-2-2 膜タンパク質の人工膜組み込みプロセスの開発

a. 中間目標

要素研究では、膜タンパク質等の調製技術を検討すること、および膜タンパク質等をデバイスに導入するプロセスの開発を行うことを目標とした。

具体的には、疾患関連マーカータンパク質 VEGF と結合する膜タンパク質 VEGFR をクローニングし、大腸菌によるタンパク質の大量発現系を構築し、発現、精製を行う。VEGFR は主に血管新生に関わるサイトカインである VEGF の受容体であり、細胞内にシグナルを流すことにより血管新生を制御する。VEGFR をデバイスに導入する膜タンパク質に選んだ理由として、VEGFR のリガンドである VEGF がガンママーカであり、VEGF を検知するデバイス素子を作成することが有用である。1 回膜貫通タンパク質であり、膜タンパク質の中で比較的脂溶性が低い。VEGFR の VEGF 結合領域のみのタンパク質において精製方法が確立されている点があげられる。さらに、タンパク質をリポソーム膜に組み込み、プロテオリポソームを作製し、表面プラズモン共鳴法 (SPR 法) により当該疾患関連マーカとの結合を確認する。

b. 中間成果のまとめ

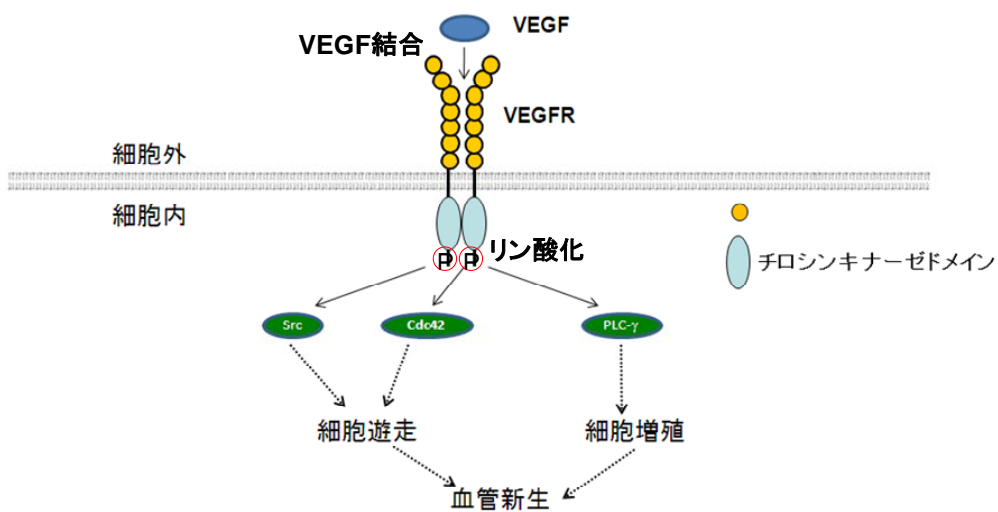
VEGFR は大きく分けて二つの分子機能を有している。一つは VEGF などサイトカインとの結合、もう一つは結合の結果として起こるリン酸化 (キナーゼ) の機能である。VEGF 結合領域は細胞膜の外側、キナーゼは内側に存在する(図①-(1A)-1.19)。

一般的に膜タンパク質は正常に機能を保持したまま発現、精製することが困難であることが知られている。また発現する領域が長くなればその発現精製はより困難になる。そこで今回は、まず VEGF 結合の機能に限定し、VEGF 結合領域と膜貫通領域を有したタンパク質を発現精製し、脂質二重膜に導入することとした。この方法のように膜に導入することが可能であれば、同じように膜貫通領域とタンパク質機能ドメインをつなげることで、本来細胞質で発現するような機能タンパク質も膜デバイスに組み込むことが可能になる (図①-(1A)-1.20)。

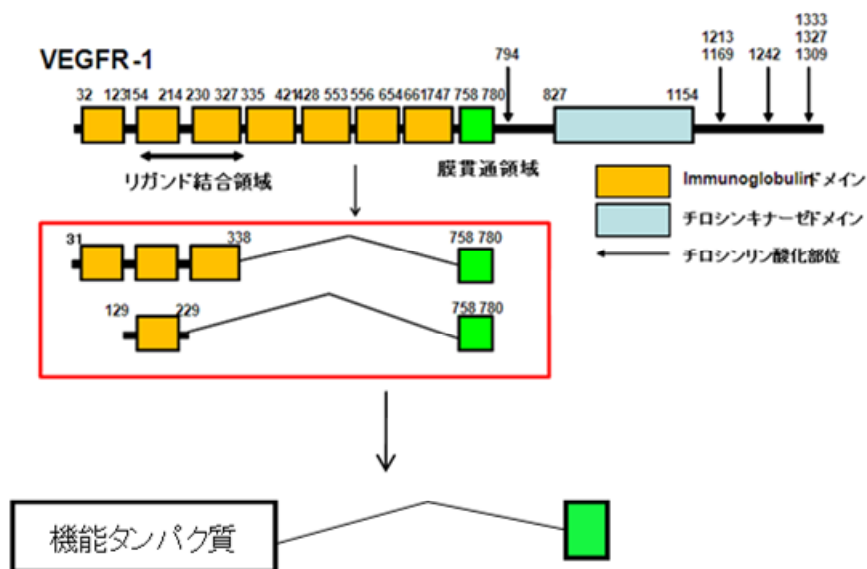
デバイスとして組み込む膜タンパク質として、VEGF に対して VEGFR2 より親和性が高い VEGFR1 に 7 つあるイムノグロブリンドメインの N 端から 1 番目-3 番目のイムノグロブリンドメイン (31-338) および 2 番目のイムノグロブ

リンドメイン (129-229) と膜貫通領域予測プログラム SOSUI で膜貫通領域に予測された領域を融合させたタンパク質を設計した (図①-(1A)-1.20)。

VEGF 結合領域 VEGFR1(31-338) + 膜貫通領域 VEGFR1(758-780) (以下 VEGFR1I-TM)、および VEGFR1(129-229)+膜貫通領域 VEGFR1(758-780) (以下 VEGFR1s-TM)をヒスチジンタグ融合タンパク質として発現させる pET16b ベクターに挿入した。さらに、VEGFR1s-TM を融合させたタンパク質をマルトース結合タンパク質 (MBP) と融合させ (MBP- VEGFR1s-TM)、大腸菌発現系を構築し、大腸菌発現および精製を行った。

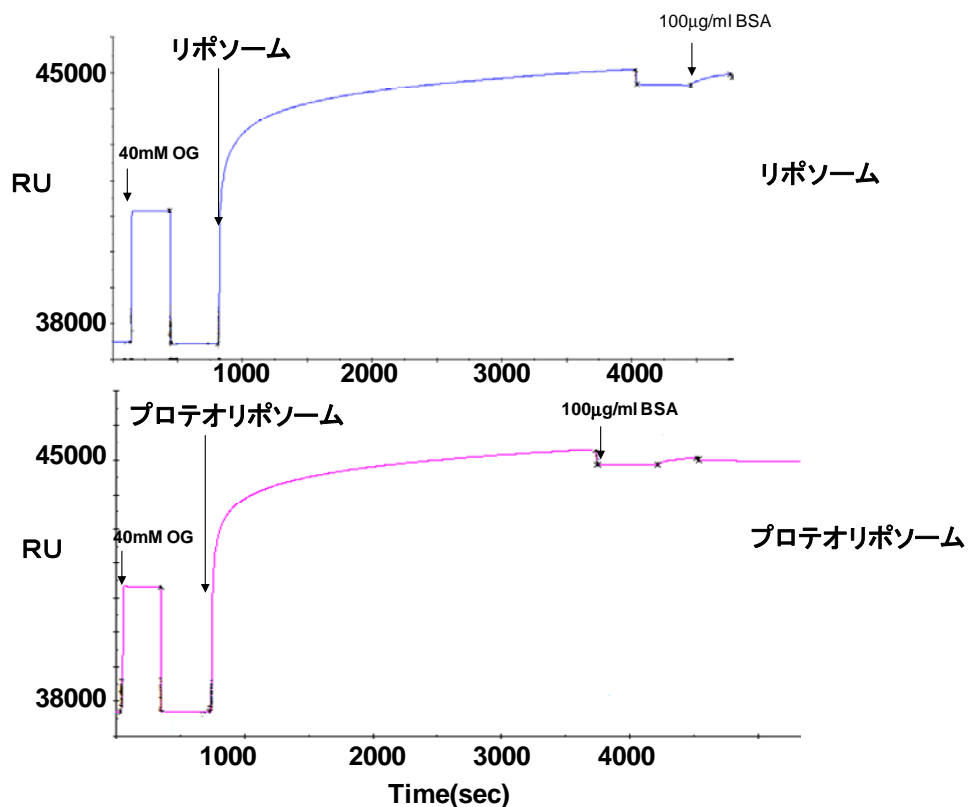


図①-(1A)-1.19 VEGFR の分子機能

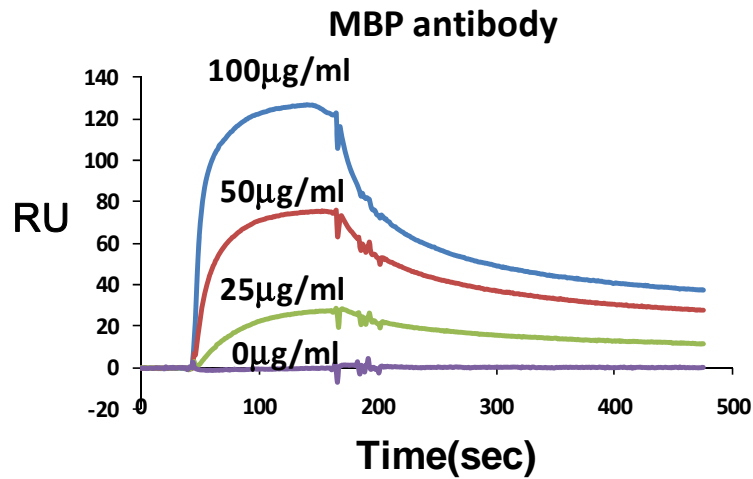


図①-(1A)-1.20 実際に発現させた領域

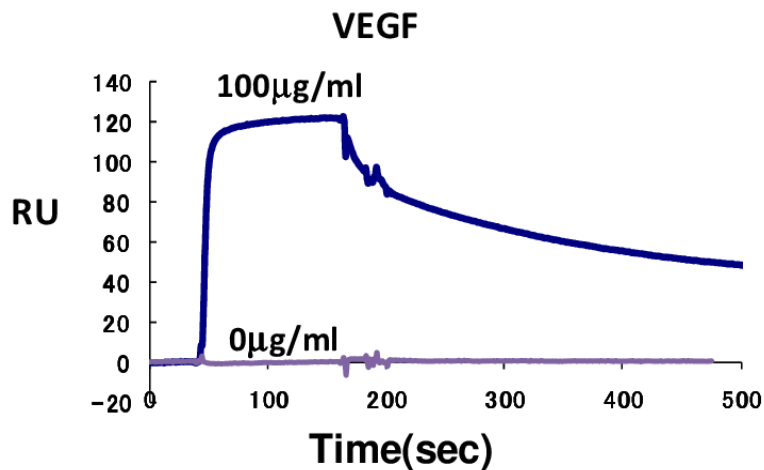
精製した MBP-VEGFR1s-TM と VEGF との結合を調べるために、SPR 法を用いた測定を行った (Biacore T100、GE ヘルスケア)。まず、リポソームおよび MBP-VEGFR1s-TM を組み込んだプロテオリポソームを調製し、Series S Sensor Chip L1 に固定化を行った。その結果、それぞれ約 7000 RU 固定化することができた(図①-(1A)-1.21)。この固定化量は L1 チップの表面がリポソームによる脂質二重膜に覆われるのに十分な固定化量である。次に、MBP 抗体とプロテオリポソームとの相互作用測定を行った(図①-(1A)-1.22)。その結果、予備的な結果ではあるが濃度依存的な相互作用が確認できた。このことから MBP-VEGFR1s-TM は実際にリポソームに組み込まれていることが確認できた。さらに、VEGF と MBP-VEGFR1s-TM との相互作用測定を行った結果、両者が相互作用する結果を得ることができた(図①-(1A)-1.23)。



図①-(1A)-1.21 リポソームおよびプロテオリポソームの固定化



図①-(1A)-1.22 MBP 抗体とプロテオリポソームの相互作用



図①-(1A)-1.23 VEGF とプロテオリポソームの相互作用

以上より、疾患関連マーカーである血管内皮細胞増殖因子 VEGF と結合する受容体タンパク質 VEGFR をクローニングし、VEGF 結合領域である VEGFR1(129-229)および膜貫通領域(758-780)を融合させたタンパク質の大量発現系を構築した。このタンパク質を MBP 融合タンパク質として大腸菌で大量発現させ、精製を行った。さらに、この膜タンパク質をリポソーム膜に挿入することによってプロテオリポソームを作成し、MBP 抗体および VEGF について SPR 法によりその結合を調べ、その結合を確認した。

本結果は、中間目標である要素研究を達成する技術レベルにあり、続いて実証/基盤技術研究を行うに至った。

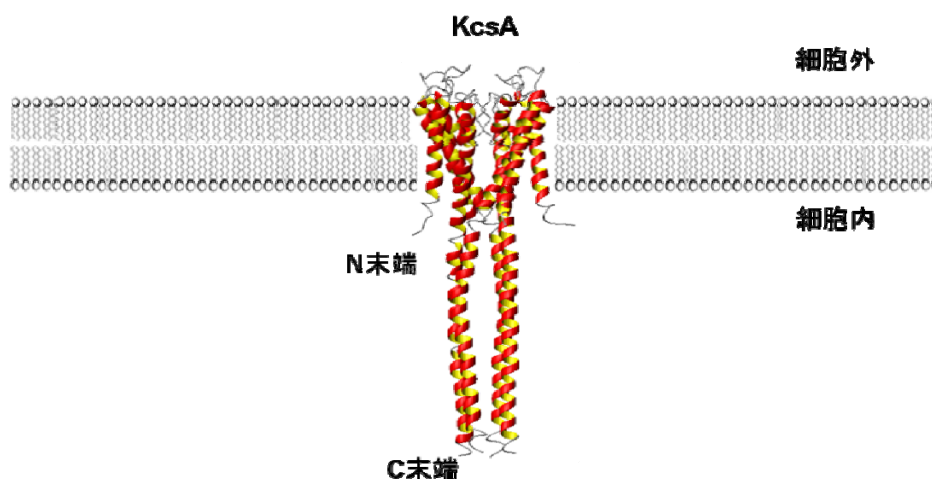
(1A)-1-3 実証/基盤技術研究

(1A)-1-3-1 最終目標

実証研究では、機能性分子を脂質二重膜に導入したセンシングモジュールを試作し、24 時間以上の生化学的な機能発現を蛍光計測等により実証すること、並びに VEGF と結合する膜タンパク質の精製と動作確認を実施することを目標とした。

(1A)-1-3-2 概要

要素研究 (H20-H22) において、脂質二重膜形成プロセス技術開発においては、長期安定した脂質二重膜の形成を目的とし、ガラスデバイスの開発と安定形成を実現する条件検討を実施した。また、膜タンパク質の人工膜組み込みプロセスの開発においては、一回膜貫通膜タンパク質である MBP-VEGFR1-TM を作製し、血管内皮細胞増殖因子 VEGF との結合評価を行った。実証/基板技術研究 (H23-H24) では、最初に、要素研究 (H20-H22) で開発したガラスデバイスにより、脂質二重膜の長期形成について、蛍光分子であるカルセインとナノポアタンパク質であるヘモリシンを用いて 24 時間以上の脂質二重膜の維持を蛍光測定にて確認した。さらに、膜タンパク質の解析ツール等の実用化を視野に入れ、より難易度が高い、機能性分子 (ヘモリシン) の電気的なシグナルの計測を目標として取り組んだ。そこで、膜タンパク質の動作を電氣的に測定できるデバイスに改良し、ナノポアタンパク質であるヘモリシンの電流計測を実施した。次に、膜タンパク質の脂質二重膜への融合と電流測定を実施する。さらに、VEGF 結合ペプチド配列を付加した膜タンパク質を新たに作製し、その動作確認を行うことを目標とした。デバイスに導入する膜タンパク質には様々な種類が存在し、代表的な分類の一つにイオンチャネルがある。また、導入する膜タンパク質は安定であることが不可欠である。そこで、イオンチャネルでありながら、極めて安定である放線菌 *Streptomyces lividans* 由来カリウムイオンチャネル KcsA を選定し、大腸菌発現系により発現、および精製を行った。KcsA は全長 160 残基で 4 量体を形成し、N 末端および C 末端は細胞内にある (図①-(1A)-1.24)。細胞内の pH が低下するとチャネルが開口することが知られている。

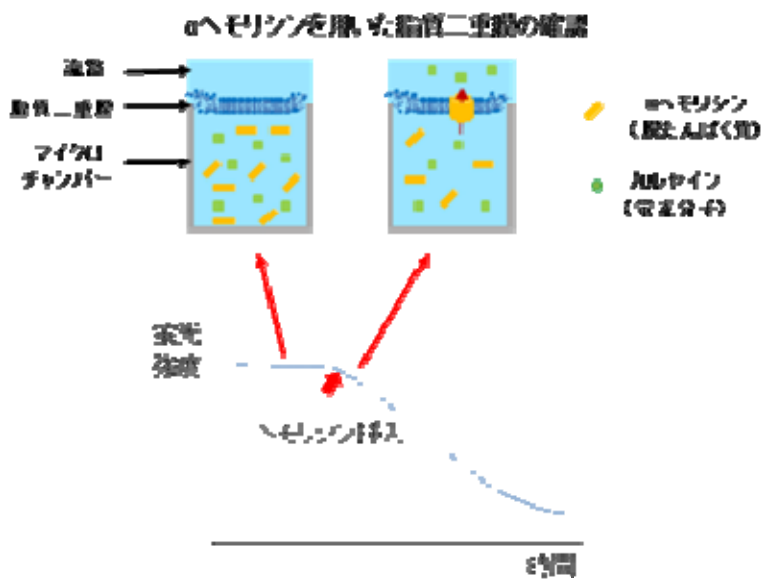


図①-(1A)-1.24 KcsA の構造 (Protein Data Bank コード 1F6G)

(1A)-1-3-3 実験方法

a. 脂質二重膜の 24 時間以上の形成と機能性分子の機能発現の確認

要素研究 (H20-H22) では、デバイスの材料にガラスを用いたことで、長時間安定して脂質二重膜を形成できるガラスデバイスを開発した。本研究では、そのデバイスを用い、蛍光分子であるカルセインとナノポアタンパク質であるヘモリシンを用い、カルセインがヘモリシンのナノポアを通過する現象を 24 時間以上、蛍光強度の変化として測定することにより確認した。ヘモリシンが脂質二重膜に構成されると、脂質二重膜でシールされていたチャンバにヘモリシンのナノポアが形成され、そこからカルセインが通過するため、チャンバ内の蛍光強度が急激に低下すると予測される。実験は以下の要領で実施した。まず、1st バッファ中にヘモリシンと蛍光分子であるカルセイン (Calcein) を混入し、マイクロシリンジおよびマイクロシリンジポンプを用いて、流体 (1st バッファ、脂質、2nd バッファ) を連続的に流し脂質二重膜を形成する。膜形成後、蛍光観察を行う。形成した脂質二重膜にヘモリシンが融合すると膜にナノポアが形成され、カルセインがナノポアを通り、チャンバ内から流路側に抜けていき (図①-(1A)-1.25)、カルセインの蛍光強度の変化が確認できる。また、ヘモリシンの有無による確認も行った。



図①-(1A)-1.25 αヘモリシンを用いた脂質二重膜の検証

使用した流体および流速は以下の通りである。

・使用流体

1st バッファ :

ヘモリシン混合有

PBS+Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)

ヘモリシン (1ug/ml)

ヘモリシン混合無

PBS+Calcein (1.5mM), KCl (15mM), MOPS (0.3mM)

脂質 :

1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPhPC)

+ヘキサデカン (脂質濃度 : 15mg/ml)

2nd バッファ :

PBS

・流体流速

1st バッファ : 0.7ul/min

脂質 : 0.3ul/min

2nd バッファ : 0.15ul/min

b. 電流計測型ガラスデバイスの開発とナノポアタンパク質の電流計測

要素研究 (H20-H22) では、デバイスの材料にガラスを用いたことで、長時

間安定して脂質二重膜を形成できるガラスデバイスを開発した。本研究では、ガラスデバイスをさらに発展させ、電流計測ができるようにデバイスの構造から見直しを行った。デバイスの実用化を見据えると、膜タンパク質の解析には、膜タンパク質に対し、環境の変化（例えば溶液の濃度）や分子の供給（例えばリガンド）等が自由度高く可変や調整ができる必要がある。さらに、膜タンパク質は方向性を持っており、前述の環境の変化や分子の供給を膜タンパク質に対し、任意の方向で可変や調整ができることが望ましい。しかし、デバイス内において、膜タンパク質の導入の方向性を制御することは非常に困難である。現状のデバイスでは、脂質二重膜の片側のみが流路となっている構造のため、膜に導入した膜タンパク質に対し、環境の変化や分子の供給などの操作方向が流路側に限定される。また、電氣的な計測を実施するには、流路とチャンバに電極を持つ構造とする必要があり、デバイス構造が複雑化し、製作の難易度が高くなる。

・デバイス構造

本研究では、膜タンパク質に対し、両側から環境の変化や分子が供給できる新しい流路構造を持つガラスデバイスを開発した（図①-(1A)-1.26）。

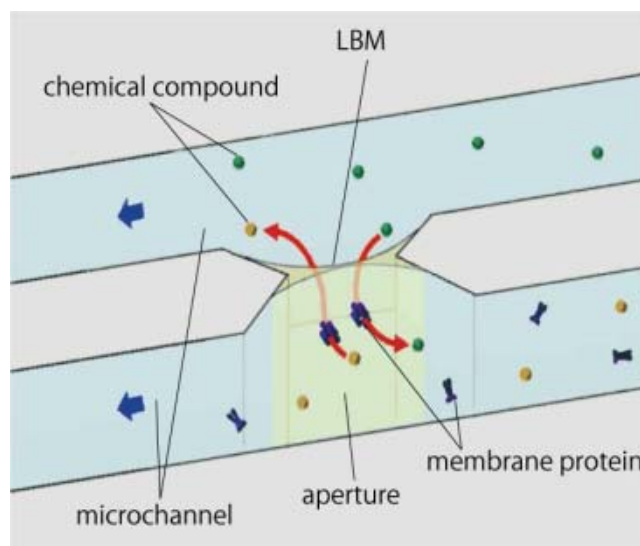
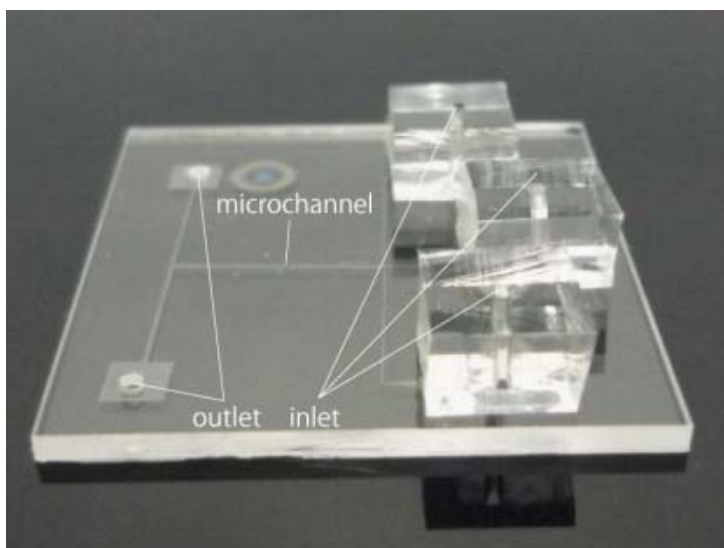


図 ①-(1A)-1.26 デバイスの構造模式図

開発したデバイスの構造上の特長は、流路が2本あり、その流路間に微小孔を設けた点である。この構造の主な利点は2点あり、1点目は、デバイス内に形成された脂質二重膜に導入したタンパク質に対し、2本の流路を利用し、両

側から環境の変化や分子の供給などの操作を加えることができるため、条件検討における自由度が高くなること。2点目は、2本の流路の導入口にそれぞれ電極を挿入するだけで、簡単に電流計測が可能であり、電極をデバイス内に構成することがないため、デバイス構造が単純化できる。デバイスの製造方法(ガラスエッチング、ガラスボンディング等)は要素研究において確立したプロセスを使用した。完成したデバイスを写真(図①-(1A)-1.27)に示す。

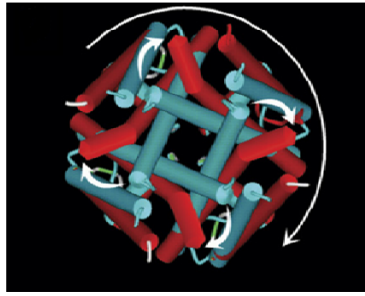


図①-(1A)-1.27 ガラスデバイス写真

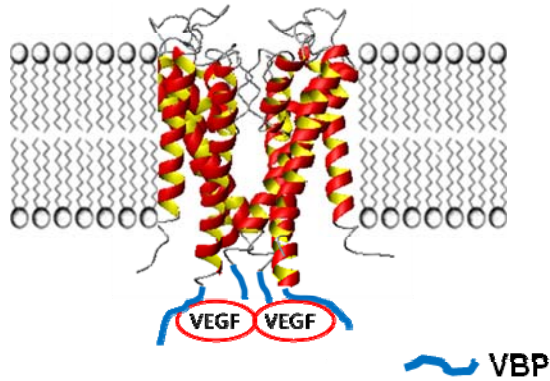
このデバイスを用い、ナノポアタンパク質であるヘモリシンの電気シグナル計測を実施した。脂質溶媒ヘキサデカンに溶解させた 15mg/ml DPhPC とバッファ (500mM KCl, 10ug/ml ヘモリシン, pH7.0) を用いて、電流計測を実施した。印加電圧は 60mV で測定を行った。

c. KcsA のサブクローニング

KcsA 全長(1-160) 残基をコードし 5'末端に NdeI 配列、3'末端に BamHI 配列をもった DNA について、全合成を Genscript 社に委託し行った。全 DNA 配列は以下の通りである。



赤: open form
青: close form



図①-(1A)-1.28 KcsA の開閉モデル

左：細胞内側から見た KcsA の膜貫通ヘリックス（文献 1 より引用）

右：C 末端に VBP を融合させた改変型 KcsA モデル

KcsA 改変体の作製は PCR 法により行った。KcsA(1-124)、KcsA(1-125)、KcsA(1-135)、KcsA(1-160)について C 末端に VBP を融合させた。

・プライマー

Forward:

TGCGCAAATTTCAACCCAACCACGTTCTTCCGCCGCTTTTTCGGAG

Reverse(1-124):

TGCGCAAATTTCAACCCAACCACGGTGACCACGGCGTTCTTGTTT

Reverse(1-125):

TGCGCAAATTTCAACCCAACCACGGAAGTGACCACGGCGTTCTTG

Reverse(1-135):

TGCGCAAATTTCAACCCAACCACGTTCTTCCGCCGCTTTTTCGGAG

Reverse(1-160):

TGCGCAAATTTCAACCCAACCACGACGGCGGTTGTCCAGCATAAC

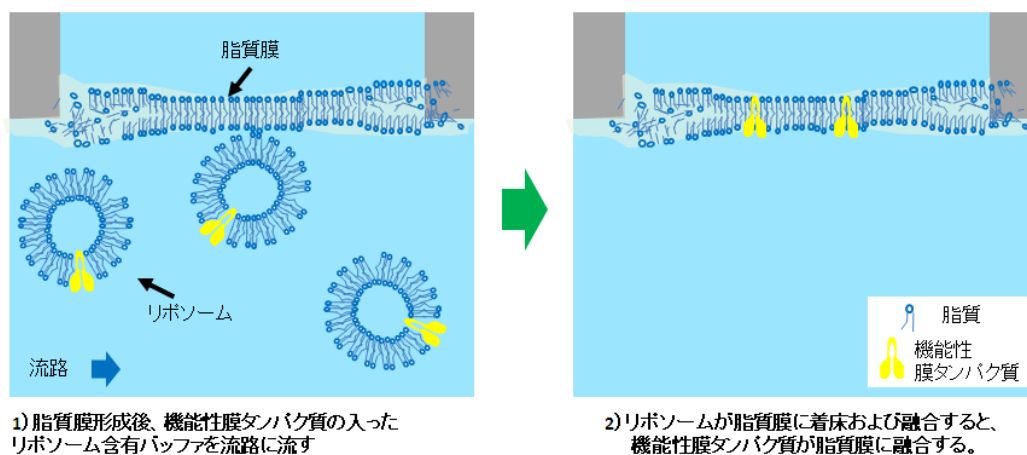
KcsA(1-160) の DNA 配列を挿入したベクター pET16b を用いて、PCR を行った後、制限酵素 DpnI を 37°C、1 時間反応させることで、鋳型ベクターの分解を行った。キナーゼ/リガーゼを 16°C、1 時間反応させて PCR 産物のセルフライゲーションを行った後、大腸菌 DH5α 株の形質転換を行った。その後、得られたベクターに対して DNA シークエンス解析を行い、目的の DNA 配列が挿入されていることを確認した。

e. KcsA の発現・精製

野生型および改変型 KcsA は大腸菌 BL21(DE3)株で発現させた。LB 培地で培養を行い、OD600=0.5 の時に終濃度が 0.5 mM になるように IPTG を添加し、30 で一晩培養を行った。菌体回収後、-20 で菌体を凍結させた。菌体解凍後、破碎バッファ (50 mM Tris-HCl, 50 mM NaCl, 150 mM KCl, 1%(w/w) n-Decyl-β-D-maltoside (DM), pH 7.5) に溶解させ、Bioruptor (コスモバイオ) で超音波破碎 (200 W, 30 sec on 30 sec off, 4 , 30 分間) を行い、遠心分離した (14000 rpm 4 , 10 分間)。上清画分を HisPur Cobalt Resin (サーモサイエンティフィック) にアプライし、洗浄後 (50 mM Tris-HCl, 50 mM NaCl, 150 mM KCl, 0.1% n-Dodecyl-β-D-maltoside (DDM), 50 mM Imidazole, pH 7.5), 溶出を行った (50 mM Tris-HCl, 50 mM NaCl, 150 mM KCl, 0.1% DDM , 500 mM Imidazole, pH 7.5)。

f. マイクロ流路デバイス中に形成させた人工膜に対するリポソームの導入

機能性分子を脂質二重膜に導入する方法として、リポソーム導入法を検討した。この方法は、機能性分子を融合させたリポソームをデバイス内の脂質二重膜に着床させ、リポソームが自然と脂質二重膜に融合することにより、機能性分子が脂質二重膜に導入される方法である。(図①-(1A)-1.29 リポソーム導入法の概要)

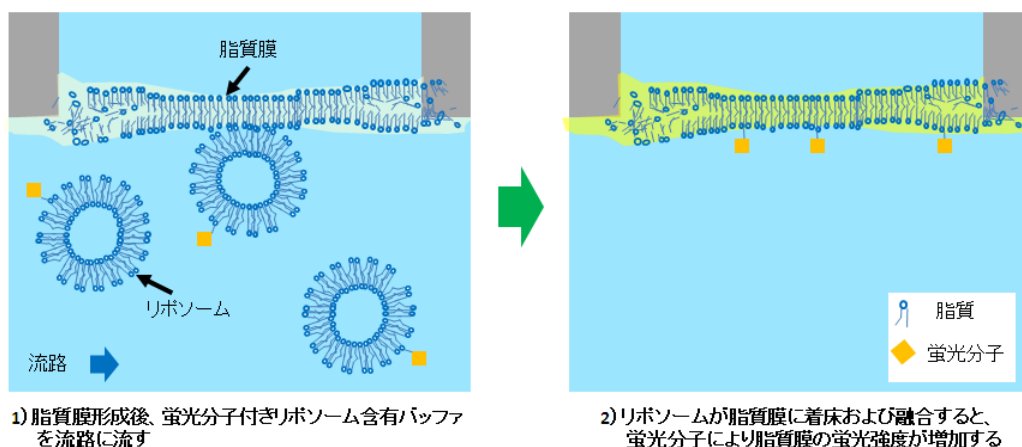


図①-(1A)-1.29 リポソーム導入法の概要

・実験概要

リポソーム導入法において、リポソームを構成する脂質が機能性分子を脂質

膜に効率良く融合させる上で重要な要因になると予測。そこで、リポソームを構成する脂質の種類を変えたものを2種類製作し、脂質の差異による脂質膜への着床と融合への影響を調査した。尚、リポソームの脂質膜への着床と融合について可視化評価できるように、脂質に蛍光分子を結合させたものをリポソームに混入し、脂質膜の蛍光輝度で評価を実施した。(図①-(1A)-1.30)



図①-(1A)-1.30 蛍光輝度評価法 の概念

・実験方法

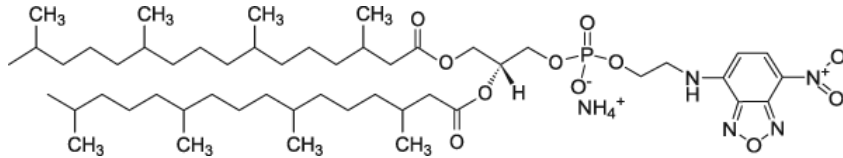
以下の手順で、リポソームを形成する脂質の種類を変えて実験を実施した。尚、比較した脂質は、POPC と POPC+POPG 混合の2種類である。

<材料>

1. デバイス内脂質二重膜 使用溶媒および脂質
 バッファ：10mM リン酸 150mM NaCl (pH6.5)
 脂質：1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPhPC)
 +Hexadecane (脂質濃度：15mg/ml)
2. リポソーム1 構成脂質 POPC
 バッファ：10mM リン酸 150mM NaCl (pH6.5)
 脂質：1-palmitoyl-2-oleoylphosphatidylcholine (POPC)
 蛍光分子 (蛍光性物質)：1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphoethanol-amine-N-(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl) (NBD-DPhPE) (図①-(1A)-1.31)
3. リポソーム2 構成脂質 (POPC : POPG=2 : 1)
 バッファ：10mM リン酸 150mM NaCl (pH6.5)

脂質：POPC, 1-palmyoyl-2-oleoylphosphatidylglycerol (POPG)

蛍光分子：NBD-DPhPE



図①-(1A)-1.31 NBD-DPhPE の構造

<流速>

1. デバイス内脂質二重膜 使用溶媒および脂質
バッファ：0.1~0.3ul/min
脂質：1ul/min
2. リポソーム 1 構成脂質 POPC
リポソーム 1 含有バッファ：0.1ul/min
3. リポソーム 2 構成脂質 (POPC : POPG=2 : 1)
リポソーム 2 含有バッファ：0.1ul/min

<使用機器>

1. 倒立顕微鏡
オリンパス株式会社製 IX-71
2. 蛍光イメージング撮像・解析システム
浜松ホトニクス株式会社製 アクアコスモス ORCA-R2
3. マイクロシリンジポンプ
KDS 社製：Model210

・ 蛍光標識リポソームの作成

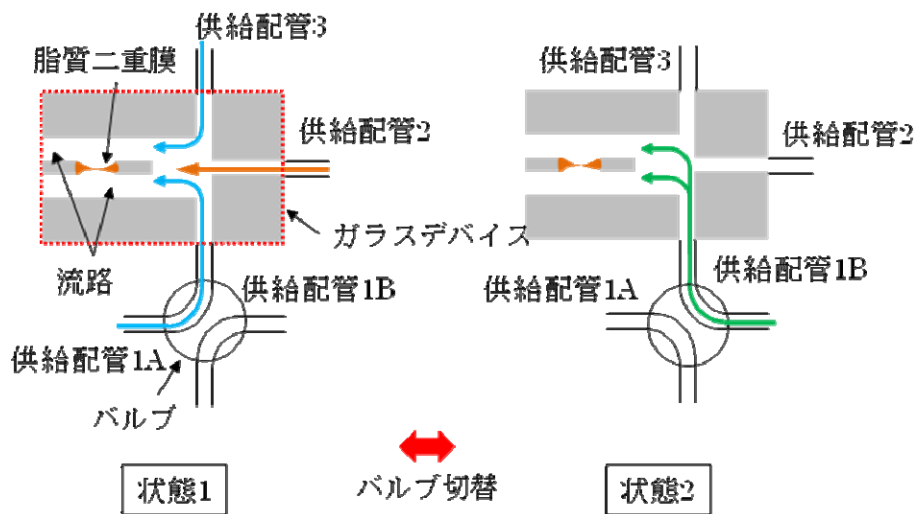
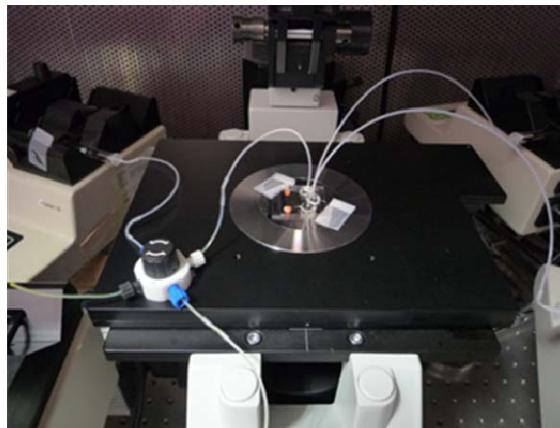
POPC 40mg (または POPC 13.3mg/POPG 26.6mg (2:1)) , NBD-DPhPE 1 mg をクロロホルム 5 ml に溶解させた。40 ℃ の水浴中でロータリーエバポレーターによりクロロホルムを蒸発させた後、バッファ (10mM リン酸, 150mM NaCl, pH6.5) 4 ml を加えボルテックスを行った。液体窒素を用いて凍結融解を 5 回繰り返す、50 nm のフィルタをリポソーム製造装置 Mini-Extruder (Avanti Polar Lipids) に付け、20 回通したものをリポソームとした。作成したリポソームについて分光蛍光光度計 FP-6500 (日本分光) で蛍光測定を行った。

・デバイスへの脂質二重膜形成と蛍光輝度評価

バッファおよび脂質を含んだ溶媒をデバイス内にマイクロシリンジおよびマイクロシリンジポンプを用いて挿入し、脂質二重膜を形成させた。脂質膜形成後にリポソーム含有バッファ（容量 12ul）をデバイス内に 0.1ul/min の流速で挿入した（挿入時間 2 時間）。リポソーム含有バッファ挿入終了後、バッファに切り替え、0.1ul/min の流速で挿入した。脂質膜部分および膜部近傍を倒立顕微鏡および高解像度デジタル CCD カメラにて 20 秒毎に蛍光画像を撮像し、蛍光輝度解析を行った。

・マイクロ流路デバイスへの導入

マイクロ流路デバイス及びその流路について写真および図のように組み立てた (図①-(1A)-1.32)。



図①-(1A)-1.32 マイクロ流路デバイスの流路図

状態 1 で、デバイスの流路に、供給配管 2 からヘキサデカン (DPhPC 濃度 : 10 mg/ml) を満たし、その後、供給配管 1A および 3 から バッファ (PBS) を流し、脂質二重膜を形成した。次に、バルブを切替え、状態 2 にし、供給配管 1B から蛍光標識リポソームをデバイス中に約 4 時間流した。再びバルブを切り替えて状態 1 にして供給配管 1A から PBS を流し、デバイス中のリポソームを洗い流した後、人工膜に導入された蛍光リポソームを蛍光顕微鏡で観察した。その間、流速は 0.1 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、温度は室温で行った。

g. マイクロ流路デバイスによる KcsA のイオンチャネル活性の電流計測

・プロテオリポソームの調製

POPC 60 mg をクロロホルム 3 ml に溶解させ、ナス型フラスコに入れた。40 の水浴中でロータリーエバポレーターによりクロロホルムを蒸発させた後、バッファ 3 ml (20 mM HEPES-KOH, 400 mM KCl, pH7.5) を加えてボルテックスを行った (終濃度 : 20 mg/ml POPC)。液体窒素と 40°C の浴槽を使用して凍結融解を 5 回行った。各サイクルでボルテックスにより 5 秒間攪拌を行った。100 nm フィルタを装着した Mini-Extruder に、懸濁した脂質溶液を 20 回通し、リポソームを作成した。精製した KcsA、20 mg/ml リポソーム溶液、10% OG を用いて、終濃度が 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ KcsA、10 mg/ml lipid (lipid : KcsA = 1000 : 1)、0.32% OG になるように混合した後、室温で 20 分間放置した。Bio-Beads SM-2 Adsorbent (バイオラッド) を用いて界面活性剤を除去し、プロテオリポソームとした。

・電流計測

ヘキサデカンに溶解させた 15 mg/ml DPhPC およびバッファ (500 mM KCl, pH4.0) を用いて流路デバイスに脂質二重膜を形成させた。片側の流路にプロテオリポソームを 100 倍希釈して加え、印加電圧 100 mV で測定を行った。

h. プロテオリポソームの TEM 観察

0.2 mg/ml プロテオリポソーム (20 mM HEPES-KOH, 400 mM KCl, pH7.5) をカーボン支持膜貼付メッシュ (日新 EM) へのせ、2%(w/v) ウラニル酢酸によりネガティブ染色を行い、乾燥させたサンプルを Philips Tecnai F20 により観察した。

i. プロテオリポソームの粒度分布測定

プロテオリポソーム (20 mM HEPES-KOH, 200 mM KCl, pH7.5) を 0.5 mg/ml に

調整し、動的光散乱法により粒度分布を測定した (Malvern ゼータサイザーナノ ZS).

j. 接触法を用いた膜デバイスによる KcsA のイオンチャネル活性の電流計測

・プロテオリポソームの調製

POPE 60 mg, POPG 20 mg をクロロホルム 5 ml に溶解させた後、ナス型フラスコに入れ、40°Cの水浴中でロータリーエバポレーターによりクロロホルムを蒸発させた。バッファ 4 ml (30 mM HEPES-NaOH, 1 mM EGTA, 600 mM NaCl, 400 mM sucrose, pH7.4) を加えてボルテックス、およびフラスコのまま超音波処理を行い脂質を懸濁させた (Bioruptor, コスモバイオ, 130 W, 120 sec)。脂質懸濁液を 15 ml チューブに移し、超音波処理を行った (200 W, 120 sec)。終濃度が 10 mg/mL lipids, 10 µg/mL KcsA, 37 mM CHAPS, 15 mM HEPES-NaOH, 0.5 mM EGTA, 300 mM NaCl, 200 mM sucrose, pH7.4 になるように、まず 20 mg/ml lipids, 163 mM CHAPS, MilliQ 水を混合し、室温で 2 時間放置した。その後、KcsA を加え、20 分間放置した (lipids : KcsA = 1000 : 1)。Bio-Beads SM-2 Adsorbent を用いて界面活性剤を除去し、プロテオリポソームとした。

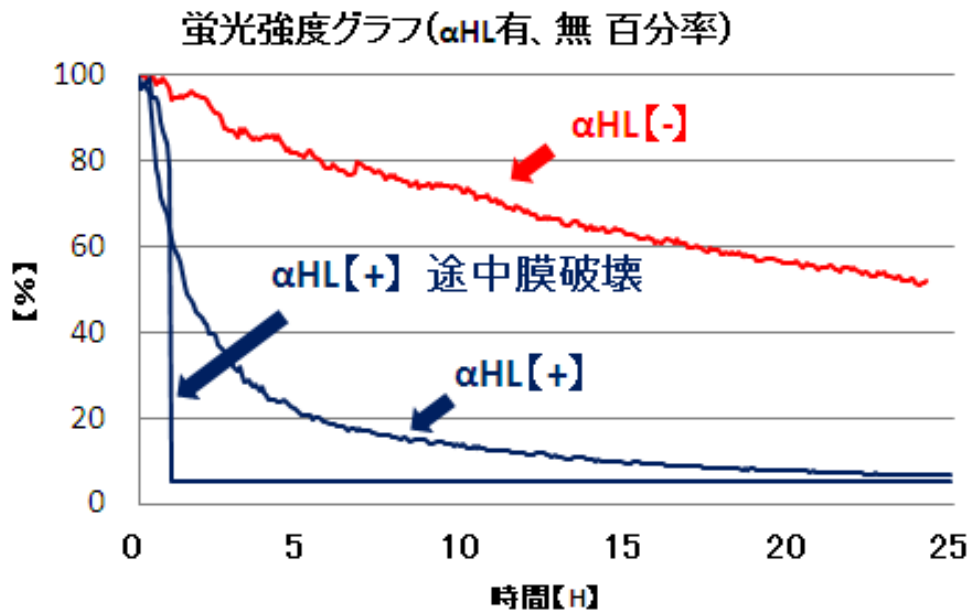
・電流計測

接触法 2) を用いた人工脂質二重膜デバイスを用いて KcsA のイオンチャネル活性の電流計測を行った。脂質二重膜はデカンに溶解させた Egg PC を用いて形成させた。プロテオリポソームを Cis 側のバッファ (5 mM HEPES-KOH, 130 mM KCl, pH7.2) に加えた。Trans 側には pH4.0 のバッファ (5 mM Succinic acid, 100 mM KCl) を使用し、印加電圧 100 mV で測定を行った。

(1A)-1-3-4 結果、考察

a. 脂質二重膜の 24 時間以上の形成と機能性分子の機能発現の確認

ヘモリン有と無の蛍光強度の変化を比較したところ、ヘモリン有の方が、無の場合と比較し、蛍光強度の減少速度が増している。特に開始から 2 ~ 3 時間において蛍光強度減少の傾きが急である (図①-(1A)-1.33)。この結果から、ヘモリン無の場合は、蛍光観察によるカルセインの退色で、ヘモリン有の場合は、蛍光観察によるカルセインの退色に加え、ヘモリンが脂質二重膜に特異的に融合し、ナノポアからカルセインが抜けることによる蛍光強度の減少を示していると考えられる。この結果より、脂質二重膜が形成できたと示唆される。



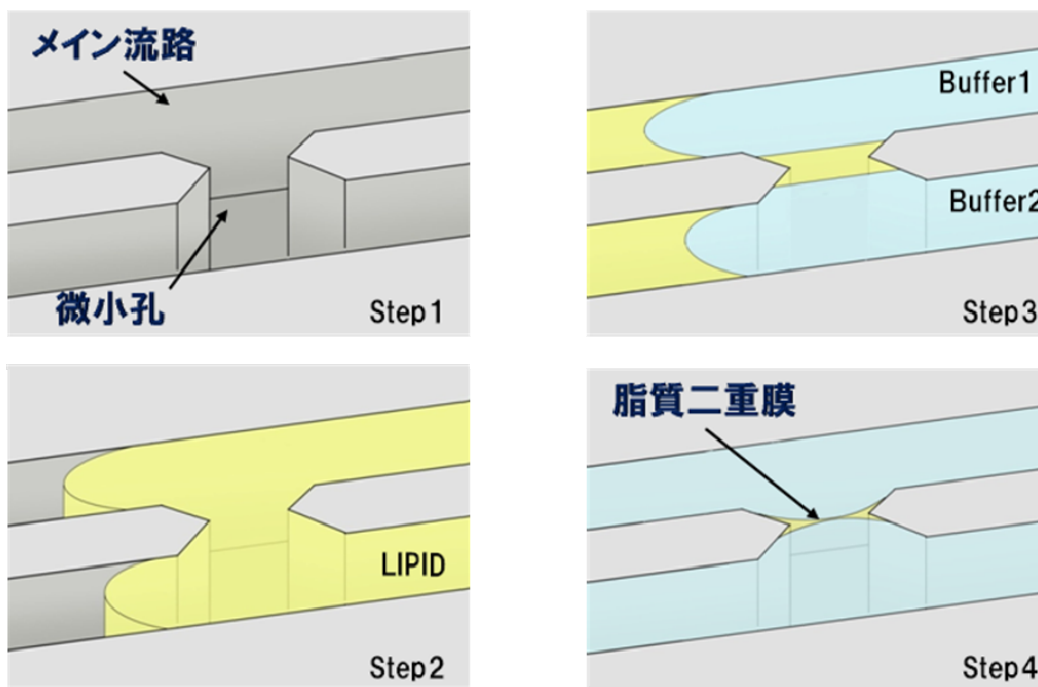
図①-(1A)-1.33 蛍光強度グラフ

b. 電流計測型ガラスデバイスを用いた脂質二重膜形成とナノポアタンパク質の電流計測

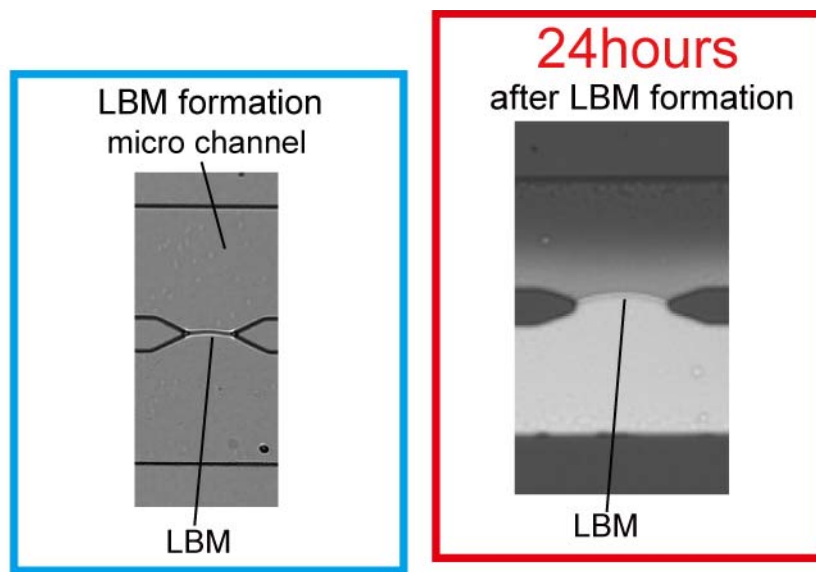
・脂質二重膜の形成

開発したデバイスで、脂質二重膜を形成した。以下に膜の形成方法を示す(図-(1A)-1.34)。最初に流路中に脂質溶媒ヘキサデカンに溶解させた DPhPC 脂質 (15mg/ml) を流し、流路中に充満させる。次に、2本の流路共にバッファ (HBSS) を流す。それにより、流路中の脂質溶媒をバッファが押し流すが、流路間にある微小孔には脂質溶媒が残る。さらに流路にバッファを流し続けることにより微小孔の脂質溶媒が薄くなり、脂質二重膜を形成する。

実際に形成した脂質二重膜の写真を図①-(1A)-1.35 に示す。結果は、24 時間以上の脂質膜の形成が確認できた。



図①-(1A)-1.34 脂質二重膜の形成方法

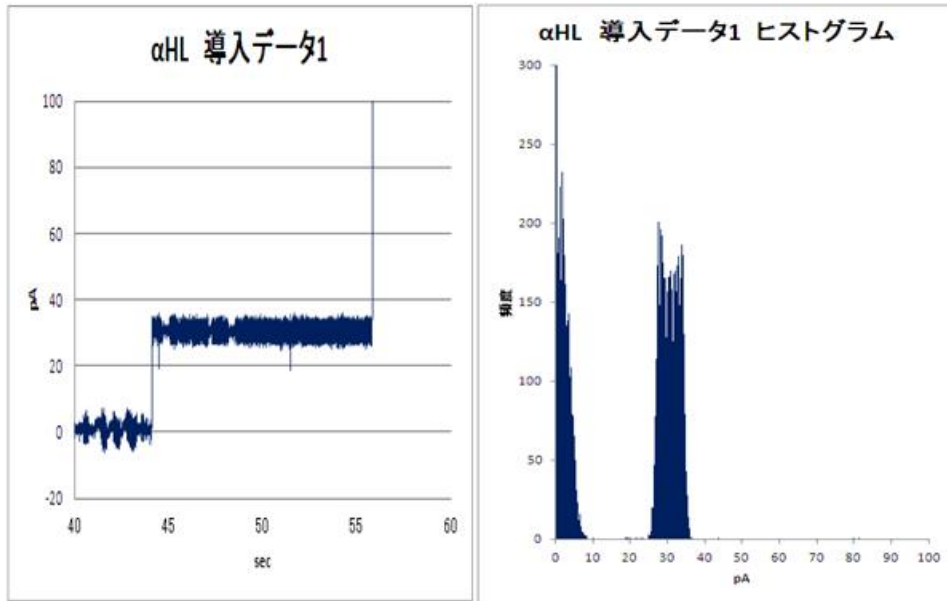


図①-(1A)-1.35 脂質二重膜の24時間形成写真

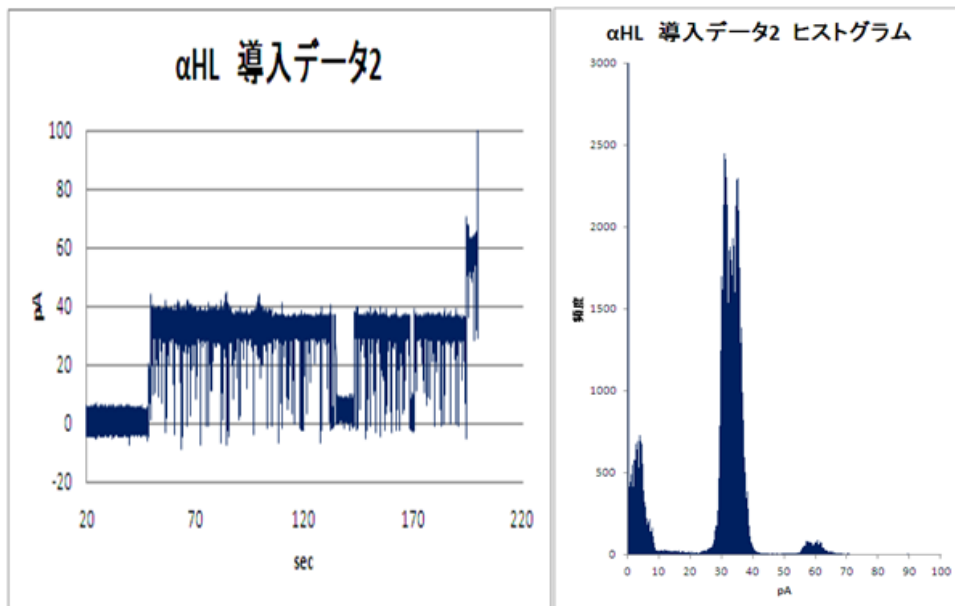
・ナノポアタンパク質の電流計測

脂質溶媒ヘキサデカンに溶解させた 15mg/ml DPhPC とバッファ (500mM KCl, 10ug/ml ヘモリシン, pH7.0) を用いて、電流計測を実施した。印加電圧は 60mV で測定を行った。結果は、図①-(1A)-1.36 に示す通り、0 ステップ状の電流上昇が確認できた。また、電流データをヒストグラムにしたところ、約

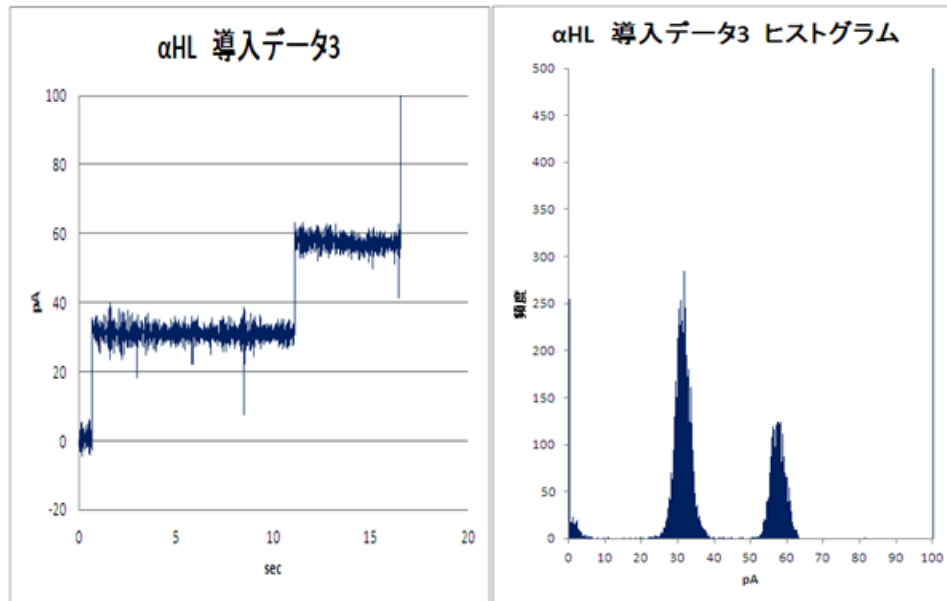
30pA の電流上昇を示している。また、デバイスを変え、複数回同様の実験を実施した (図①-(1A)-1.37, 図①-(1A)-1.38)。その結果、ヘモリシンの導入が確認され、また、電流上昇も約 30pA を確認する事ができた。以上により、デバイスを変更しても再現良くヘモリシンの電流シグナル測定ができることを確認した。



図①-(1A)-1.36 ヘモリシン電流シグナルデータ 1



図①-(1A)-1.37 ヘモリシン電流シグナルデータ 2



図①-(1A)-1.38 ヘモリシン電流シグナルデータ 3

・電流上昇値の検証

次に、電流上昇値（今回の実験では約 30pA）についての妥当性を検証した、まず、ヘモリシンのコンダクタンスは、1nS（1M KCl）1）である。今回の条件（使用バッファ：500mM KCl、ヘモリシン 10ug/ml 印加電圧 60mV）で電流の上昇値を下記式で計算すると、30pA となり、今回の実験で計測した電流上昇値と符号する。

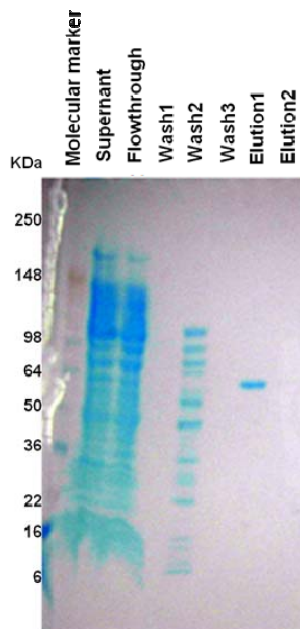
$$\begin{aligned}
 \text{予測電流上昇値 (A)} &= \text{濃度} \times \text{印加電圧 (V)} \times \text{コンダクタンス (S)} \\
 &= 0.5 \times 60\text{mV} \times 1\text{nS} \\
 &= 30\text{pA}
 \end{aligned}$$

従って、この結果から、デバイス内に形成した脂質二重膜にヘモリシンが導入され、ヘモリシンのナノポアによるイオンの流れ（シグナル電流）が計測できている事を証明した。

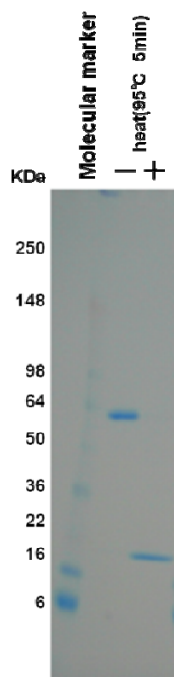
c. KcsA の調製

野生型 KcsA(1-160)を大腸菌により発現させ、各精製段階のサンプルについて SDS-PAGE を行った（図①-(1A)-1.39）。その結果、Elution1 から 4 量体の KcsA(1-160)が純度良く精製された。一般にタンパク質は SDS-PAGE を行う際、強力な変性剤 SDS により変性されてしまう。しかし、KcsA(1-160)は非常に強

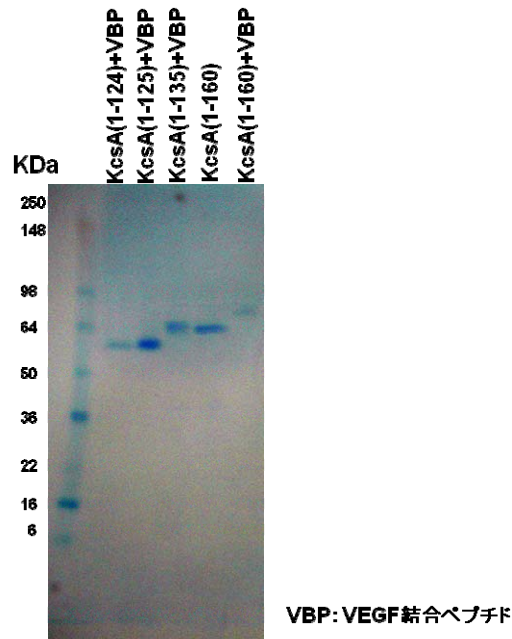
固な4量体を形成するため、SDS存在下のSDS-PAGEゲル中でも4量体を維持することができる。Elution1のサンプルについて95℃、5分間の熱処理を行うことで、KcsA(1-160)が完全に変性し、4量体が単量体になることが確認できた(図①-(1A)-1.40)。



図①-(1A)-1.39 KcsA(1-160)の精製結果



図①-(1A)-1.40 KcsA(1-160)の加熱変性

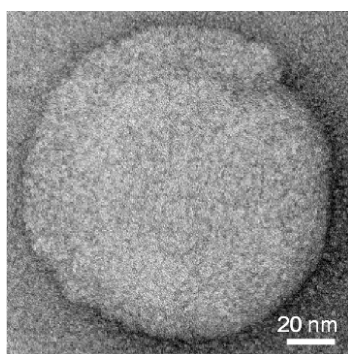


図①-(1A)-1.41 KcsA 変体の精製結果

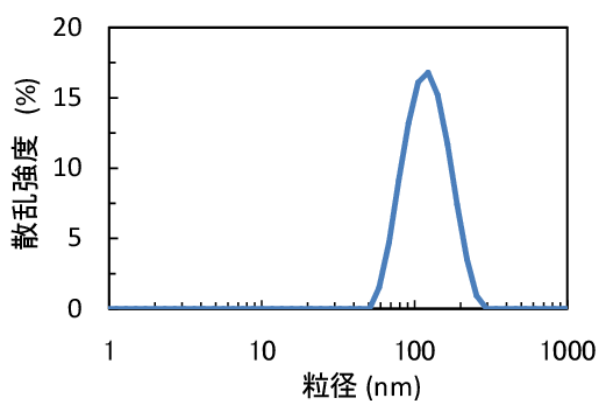
KcsA 変体 ((1-124)+VBP, (1-125)+VBP, (1-135)+VBP, (1-160)+VBP) について精製を行った結果、KcsA(1-124)+VBP および KcsA(1-160)+VBP については大腸菌内の発現量が比較的低かったものの、いずれも純度良く精製することができた (図①-(1A)-1.41)。

d. プロテオリポソームの物性評価

KcsA(1-135)+VBP を組み込んだプロテオリポソームについて TEM 観察を行った結果 (図①-(1A)-1.42)、球状の形態をしたプロテオリポソームが観察された。動的光散乱法による粒度分布測定を行ったところ、粒度分布において単一のピークが得られ、KcsA(1-135)+VBP を組み込んだリポソームは約 100 nm の粒径で存在していることが分かった (図①-(1A)-1.43)。また、脂質 : KcsA(1-135)+VBP = 20:1 で調製したプロテオリポソームに対して SDS-PAGE を行ったところ、KcsA(1-135)+VBP のバンドが検出され、KcsA(1-135)+VBP はリポソームに組み込まれたことが示された (図①-(1A)-1.44)。



図①-(1A)-1.42 KcsA(1-135)+VBP プロテオリポソームの TEM 観察



図①-(1A)-1.43 KcsA(1-135)+VBP プロテオリポソームの粒度分布測定



図①-(1A)-1.44 KcsA(1-135)+VBP プロテオリポソームの SDS-PAGE 結果

e. マイクロ流路デバイスに形成させた人工膜に対するリポソームの導入

POPC および NBD-DPhPE で構成される蛍光標識リポソームの溶液を 500 倍希釈し、励起波長 465 nm で蛍光測定を行った (図①-(1A)-1.45)。その結果、脂質に標識されている蛍光物質 NBD 特有の 530 nm に極大蛍光波長を持つ蛍光スペクトルを測定することができた。

作成したリポソームを、人工膜を形成させたデバイスに注入し、蛍光顕微鏡で撮影した写真を図①-(1A)-1.46 (A) に示す。

蛍光標識リポソーム溶液からリン酸バッファに流路を切り替えた後、時間経過に従い流路中の蛍光が消失するが、流路から蛍光が完全に消失後、流路間に形成された人工膜から蛍光が観察できた。ここで、人工膜の輝度も合わせて計測した。結果は、膜部の輝度が、膜上下の流路部と比較し高い値を示している。また、30分程度輝度を維持している。尚、輝度計測実験は2度実施した。

リポソームの構成脂質を POPC、POPG 混合 (POPC : POPG=2 : 1) にした場合の蛍光輝度実験結果を以下に示す(図①-(1A)-1.47, 図①-(1A)-1.48)。POPC で構成されるリポソームとは異なり、測定開始直後より、膜部の蛍光輝度は膜部近傍の流路部とほぼ同等で、ほぼ輝度 0 であった。POPC および POPG の混合で構成したリポソームが、膜に着床している事は確認できなかった。

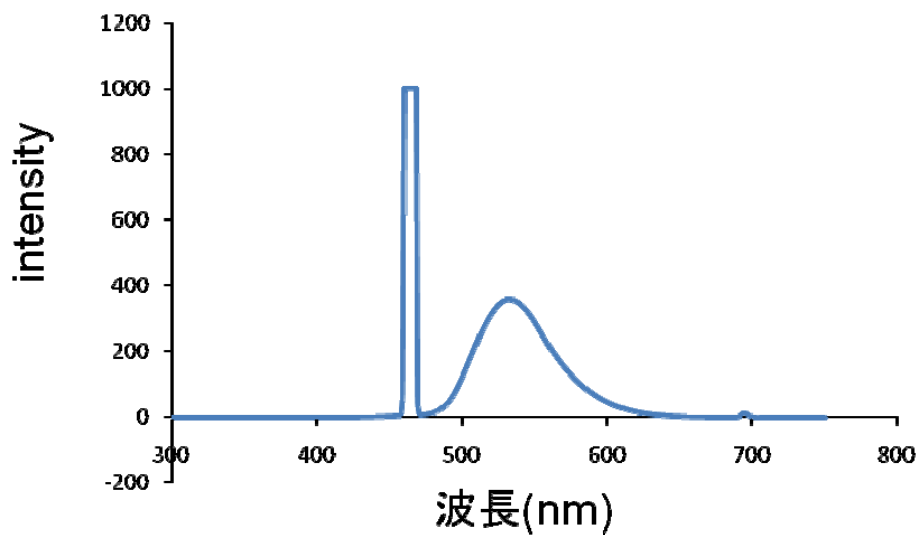
(考察)

構成脂質 (POPC および POPC、POPG の混合) が異なる 2 種類のリポソームにおいて、脂質膜に対し着床および融合し易さを比較したところ、両者において差が見られた。結果は、比較的顕著に、脂質 POPC で構成したリポソームの方が、脂質膜に対し着床し易い事を示す結果が得られた。

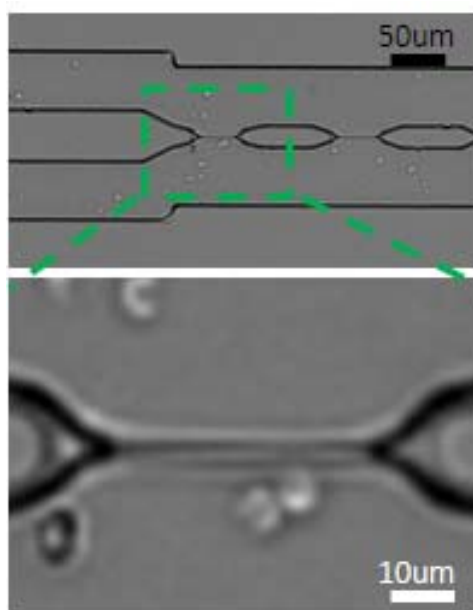
ここで、リポソームを構成する脂質の違いにより差異が出たことを考察する。構成する脂質の違いによるリポソームの表面電位に着目してみると、脂質 POPC で構成したリポソーム膜表面は中性の荷電となる。また、デバイス内に形成された脂質二重膜の脂質 DPhPC も中性電荷である。一方、脂質 POPG を使用したリポソーム膜表面はマイナスに帯電しており、リポソーム同士は荷電で反発し、リポソームとしての安定性が POPC より高いと考えられる。このことから、POPG リポソーム同士が反発するため、脂質膜上で密に着床しない。また、着床しても安定性が高いため融合に至らないと考えられ、その結果、蛍光強度の差として顕著に出たと推測できる。

以上の結果より、デバイス中の人工膜に POPC で構成される蛍光標識リポソームがリポソーム融合により導入されたことが示唆された。人工膜に機能を持たせるには、膜タンパク質を再構成したプロテオリポソームをデバイス中の人工膜に導入することが不可欠である。今回、人工膜に対してリポソームを約 3 時間暴露させた。実用的なデバイスとして成立させるためには、短い暴露時間で効率的にプロテオリポソームを人工膜に導入させることが重要である。効率的にプロテオリポソームを人工膜に導入させるためには溶液を流す流速や溶液の成分、プロテオリポソームおよび人工膜の脂質の成分、プロテオリポソ-

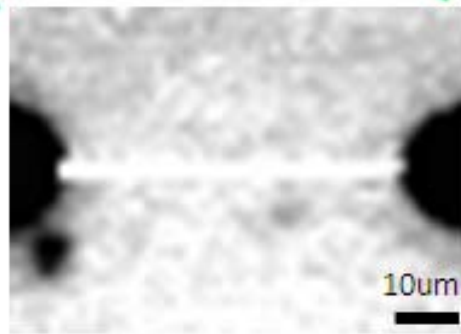
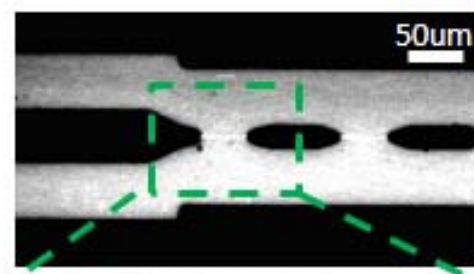
ム中に含まれる膜タンパク質の量、温度など多岐にわたる検討が必要であると
考えられる。



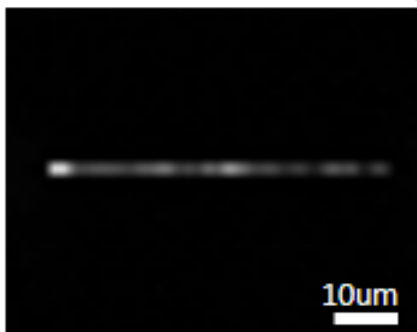
図①-(1A)-1.45 蛍光標識リポソームの蛍光スペクトル



(A)

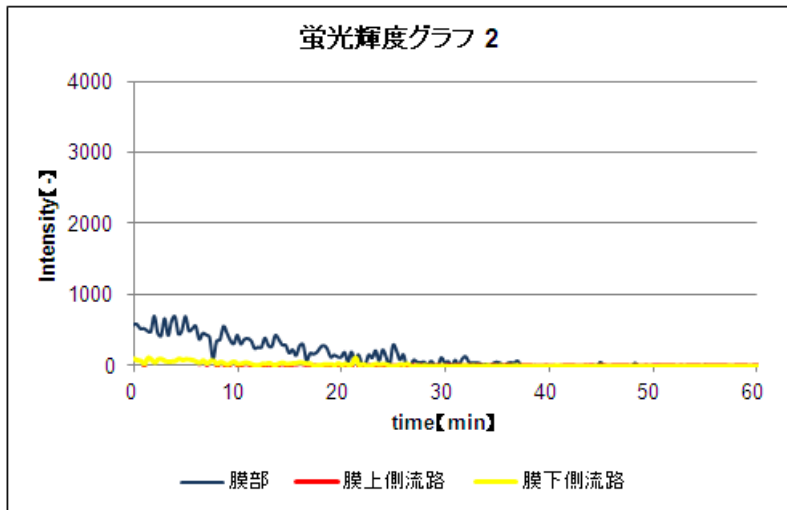
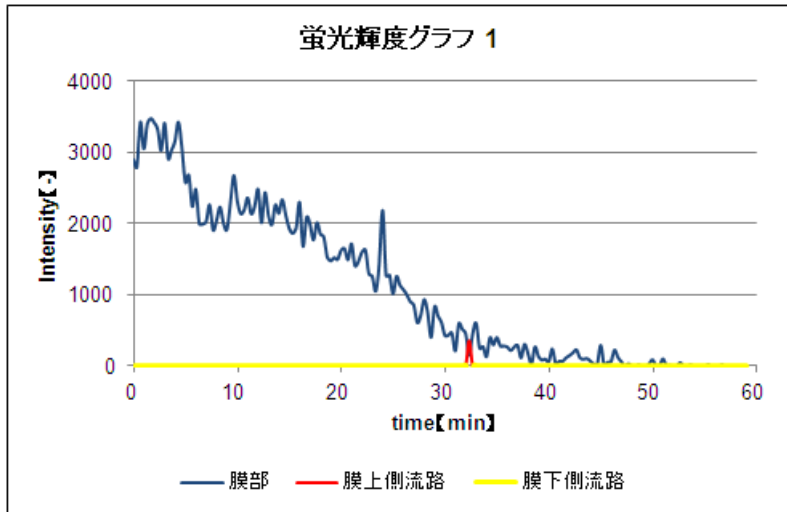


(B)

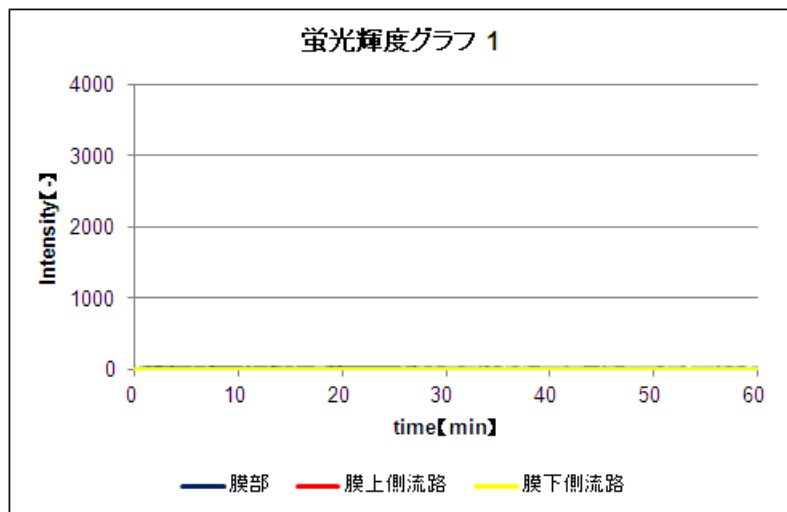


(C)

図①-(1A)-1.46 マイクロ流路デバイス中の人工膜に対する蛍光標識リポソーム融合実験 (A)：脂質二重膜が流路中に形成された状態，(B)：蛍光標識リポソームを流路に流している状態，(C)：蛍光標識リポソームが流路から消失した時の脂質二重膜



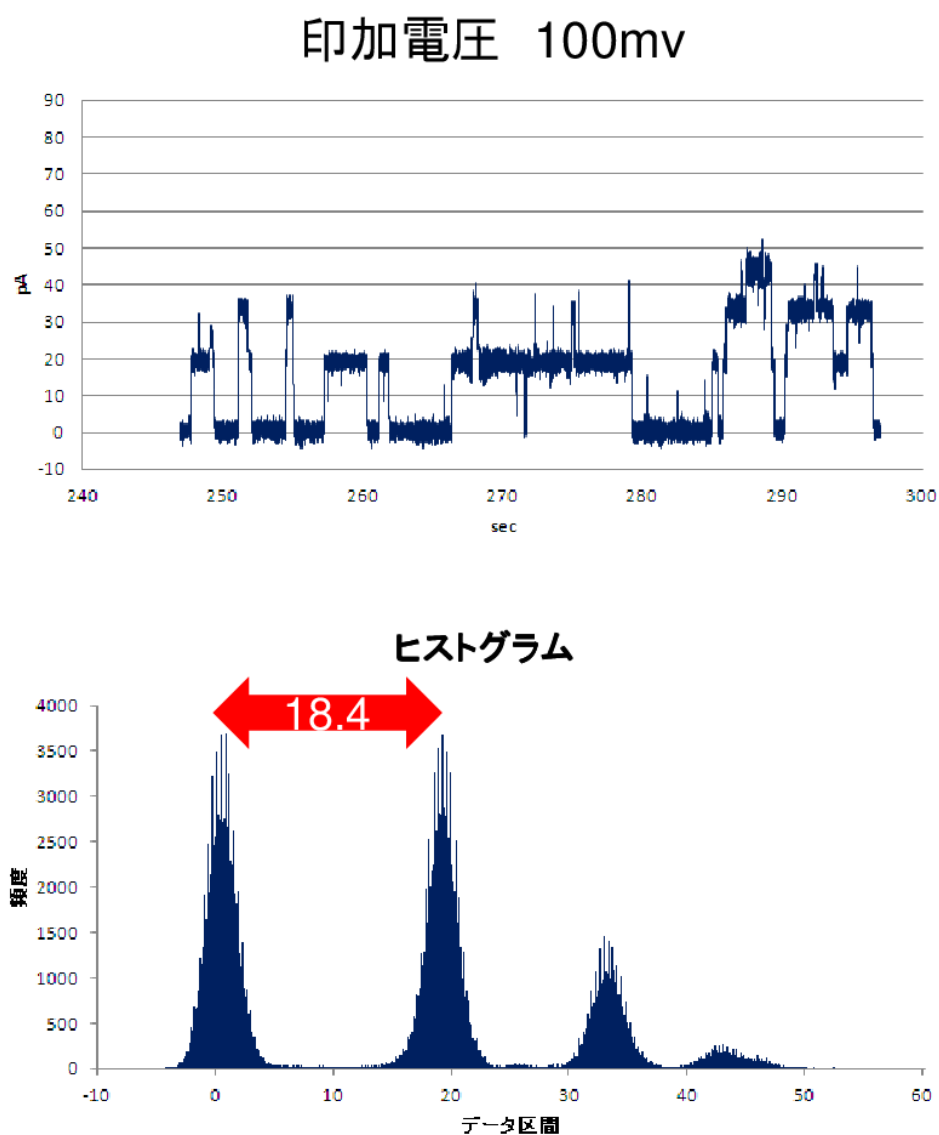
図①-(1A)-1.47 脂質膜輝度計測 (POPC)



図①-(1A)-1.48 蛍光分子による脂質膜蛍光輝度 (POPC : POPG=2 : 1)

f. マイクロ流路デバイスによる野生型 KcsA のイオンチャネル活性の電流計測

マイクロ流路デバイスを用いて野生型 KcsA のイオンチャネル活性の電流計測を行った。その結果、野生型 KcsA のカリウムイオンチャネル活性が電流シグナルとして検出される結果を得ることができた (図①-(1A)-1.49)。ヒストグラム解析を行った結果、KcsA のゲートのクローズとオープンの頻度は明確に分かれ、複数の KcsA 分子の活性が検出されたことが示唆される。以上より、マイクロ流路デバイスの開発に成功したこと、さらに機能性膜タンパク質のデバイスへの導入に成功したことが示された。

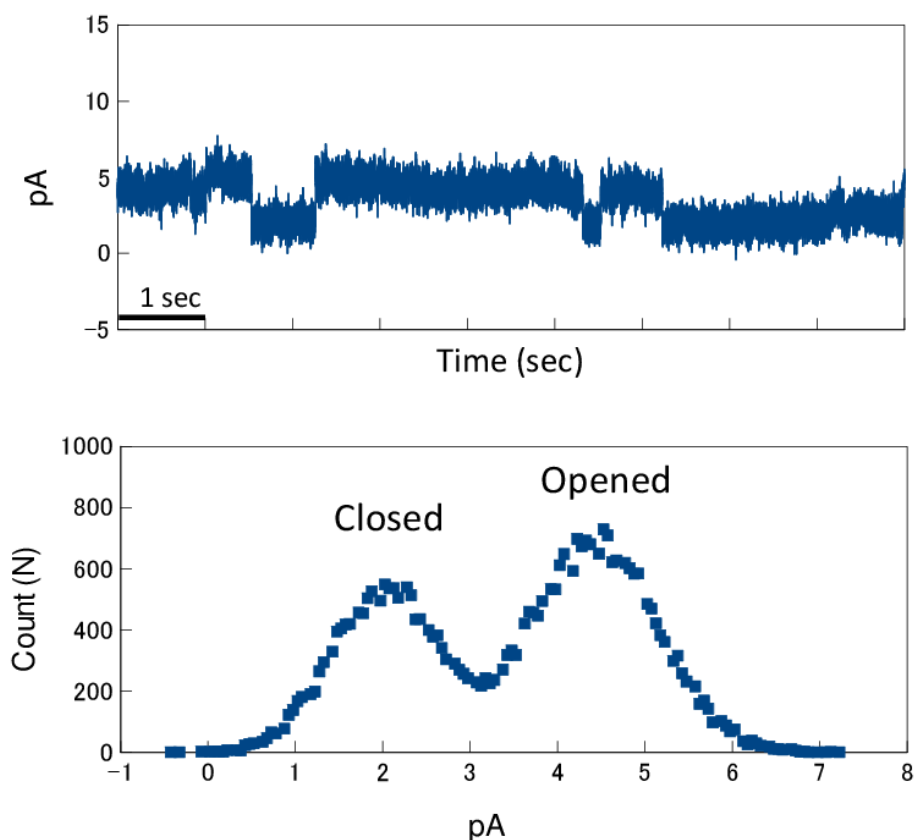


図①-(1A)-1.49 野生型 KcsA のカリウムイオンチャネル活性 (100 mV)

g. 接触法を用いた膜デバイスによる KcsA 改変体のイオンチャネル活性の電流計測

KcsA(1-135)+VBP の電流計測を行った (Cis 側 : pH7.2, Trans 側 : pH4.0)。その結果、KcsA(1-135)+VBP のカリウムイオンチャネル活性が電流シグナルとして検出される結果を得ることができた (図①-(1A)-1.50)。ヒストグラム解析を行った結果、KcsA のゲートのクローズとオープンの頻度は明確に分かれ、電流値の差は 2.5 pA となった (図①-(1A)-1.50)。この結果より、血管内皮細胞増殖因子 VEGF の結合ペプチド配列を付加した KcsA 改変体 ((1-135)+VBP) は、カリウムイオンチャネルとしての活性を持つことが明らかになり、また、膜デバイス上における動作を確認することができた。

一方、KcsA(1-135)+VBP と VEGF との相互作用実験を SPR 法により行ったが、再現性のある明確な相互作用のデータは現時点で得られていない。脂質膜上における KcsA 改変体と VEGF との相互作用については検討が必要だと考えられる。

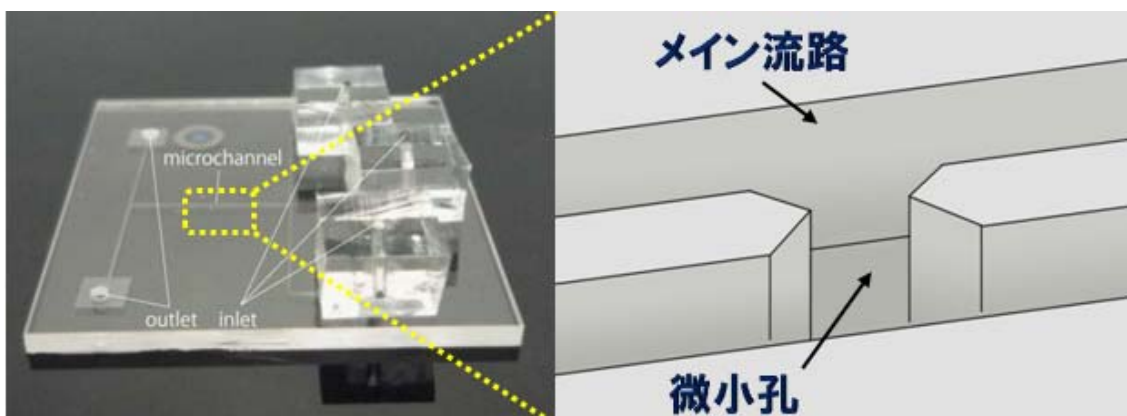


図①-(1A)-1.50 KcsA(1-135)+VBP の電流計測

(1A)-1-4 まとめ

(1A)-1-4-1 最終成果

脂質二重膜を長期安定して形成ができるガラスデバイスを開発し、24 時間以上の生化学的な機能発現の検証として、ナノポアタンパク質であるヘモリシンと蛍光分子であるカルセインを用いて蛍光観察にて確認した。結果は、図①-(1A)-1.33 に示す通りに、ヘモリシン有と無の蛍光強度の変化を比較したところ、ヘモリシン有の方が、無の場合と比較し、顕著に蛍光強度の減少速度が増すことを 24 時間連続で観察することができた。これにより、24 時間以上の生化学的な機能発現の確認ができたと考える。また、より確実な脂質二重膜の形成と機能性分子および膜タンパク質の解析の実証と将来的なモジュールの実用化を見据え、ガラスデバイスの構造を見直し、膜タンパク質の動作を電気的に測定できるデバイスに改良した（図①-(1A)-1.51）。その改良したガラスデバイスを用い、ナノポアタンパク質ヘモリシンの電流シグナル（ステップ状の電流上昇）の計測に成功した（図①-(1A)-1.36～38）。



図①-(1A)-1.51 開発したガラスデバイスと構造模式図

さらに、上記デバイスを使用し、膜タンパク質（カリウムチャネル）KcsA（野生型）の電流シグナル測定に成功した。これにより、ヘモリシンのように水溶性で、そのまま脂質二重膜への導入が可能なタンパク質だけでなく、KcsA のようなプロテオリポソーム形態として脂質二重膜に導入する必要がある機能性膜タンパク質（イオンチャネル）の電流計測に成功した。この結果は、今後の膜タンパク質の機能解析技術の飛躍的發展に寄与すると期待される。近い将来のアプリケーションとしては、パッチクランプ装置の代替え技術として、膜タンパク質の解析デバイスやツールが考えられる。また、マルチアレイ化お

よび高スループット化を図ることで、創薬開発に必要な創薬スクリーニングデバイスへの発展が見込まれる。

(膜タンパク質の人工膜組み込みプロセスの開発)

血管内皮細胞増殖因子 VEGF と結合する VEGFR1 を改変した膜タンパク質を作製し、大腸菌発現系による発現、精製について検討を行った。SPR 法により、結合活性の高い膜タンパク質が精製できたことを確認した。

さらに、蛍光標識リポソームを用いて、上記にあるガラスデバイス中に形成させた人工膜へのリポソーム導入を蛍光計測にて確認した。

(膜タンパク質 (カリウムイオンチャネル KcsA 改変体) の電流シグナル計測)

放線菌 *Streptomyces lividans* 由来カリウムイオンチャネル KcsA の遺伝子を用いて、VEGF 結合ペプチド配列を付加した KcsA 改変体を作製し、大腸菌発現系により発現、精製を行った。KcsA 改変体を脂質二重膜リポソームに組み込み、プロテオリポソームを作成した。プロテオリポソームを介して KcsA 改変体を膜デバイスに導入することに成功し、電流計測によって KcsA 改変体のイオンチャネルとしての動作を確認した。

(1A)-1-4-2 今後の展開

本研究において、長時間安定して脂質二重膜を形成が可能で、且つ、電気シグナル計測ができるガラスデバイスの開発に成功した。今後は、デバイス等のハードの面では、更なる歩留まりの向上やマルチアレイ化等の実用化が可能なデバイスや装置にブラッシュアップさせる必要がある。一方、脂質材料等のソフト面においては、センサとして使用する膜タンパク質あるいは解析する膜タンパク質により、デバイス側の脂質二重膜に使用する脂質や膜タンパク質を導入するリポソームを構成する脂質において、適切な脂質を選択する必要があり、それらの組み合わせや検討、実証などを重ね理論やノウハウの確立が必要と考える。ここまで実施すると、実用化に向けた具体的なアプリケーションが想定できる。例えば、創薬開発で重要になる膜タンパク質の解析は現状パッチクランプ装置を用いているが、生きた細胞を使用しているため、ハンドリングが容易でなく、また、スループットも悪く、雑多なタンパク質が含まれているため精度も良くない。しかし、本研究で開発した脂質二重膜デバイスを用いれば、所望の膜タンパク質の解析が効率良く、且つ、精度良く行うことができる。さらに、マルチアレイ化な

どスループットを向上することにより、創薬スクリーニングデバイスに発展できると考えられる。また、別の切り口として、ガンのマーカを高感度で検知できるデバイスへの応用も視野に入れている。本研究においては、血管内皮細胞増殖因子である VEGF と結合するペプチドを膜タンパク質（イオンチャネル KcsA）に結合させ、動作確認を実施した。VEGF 結合ペプチド配列を付加した KcsA 改変体を用いて、膜デバイスによる電流計測を実施し、KcsA 改変体のイオンチャネル活性としての電流シグナルの検出に成功した。今後の展開としては、溶液の置換が可能なマイクロ流路デバイスを用いて、KcsA 改変体と VEGF との結合に関する研究開発をさらに進めることをはじめ、多種多様なガンマーカータンパク質に視点を広げることで、ガンマーカの高感度検出システムの研究開発を行う。これにより、今まで世の中に無い、非常に高精度なガン検知センサデバイスの実現に寄与することが期待できる。

参考文献

- 1) Takeuchi et al, *Anal. Chem.* 2006
- 2) S.Ota, W.Tan, H.Suzuki, S.Takeuchi “ MICROFLUIDIC FORMATION OF LIPID BILAYER ARRAY FOR MEMBRANE TRANSPORT ANALYSIS
- 3) Hirofumi Shimizu, Masayuki Iwamoto, Takashi Konno, Yuji C. Sasaki, Shigetoshi Oiki. “Global Twisting Motion of Single Molecular KcsA Potassium Channel upon Gating”, *Cell*, 132, 1, 67–78, (2008)
- 4) Kei Funakoshi, Hiroaki Suzuki, Shoji Takeuchi. “Lipid Bilayer Formation by Contacting Monolayers in a Microfluidic Device for Membrane Protein Analysis”, *Anal. Chem.*, 78 8169-8174 (2006)

(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

(2A)-1 ハイドロゲルの高次構造形成プロセスの開発

(2A)-1-1 はじめに

糖尿病の患者は世界で3億6600万人いると言われており、その患者数は20年以内に5億5200万人に達すると考えられている¹⁾。糖尿病は、脳血管障害や網膜症、腎症、神経障害など合併症発症による体への負担が大きだけでなく、それらを治療するための医療費増大へとつながる。現在世界の糖尿病と合併症を合わせた医療費は4650億ドルと推定され多くの国や地域で脅威となっており、糖尿病を克服するための取り組みが世界中で展開されている²⁾。

糖尿病の進行を抑える上で大切なのは、血糖値を上手にコントロールすることである³⁾。一般に糖尿病患者は血糖値をコントロールするために一日に数回指から採血して血糖値を測定し、血糖値に応じてインスリンなどの血糖降下薬を自分で投与する。血糖コントロールは長期間継続することになるため、日々の血糖測定と投薬を低侵襲で安全に実施する方法が求められている。現在、インスリン投与に関しては経口薬や細い針を使った注射など低侵襲化技術の開発が進められているが、血糖測定時の痛みに対する低侵襲化はそれほど進んでおらず、患者にとっては大きな負担となっている。

現在最も一般的な血糖測定方法は、採血した血液をグルコースオキシダーゼ(GOD)やグルタミン酸デヒドロキナーゼ(GDH)といった酵素が塗られた試験紙上で反応させ、その結果を電気化学的もしくは発色反応として血糖測定器で読み取る(図①-(2A)-1.1)。この方法は測定精度も高く扱いやすいが、ある程度の採血量を確保する必要があり、採血時の痛みが大きな障害となる。

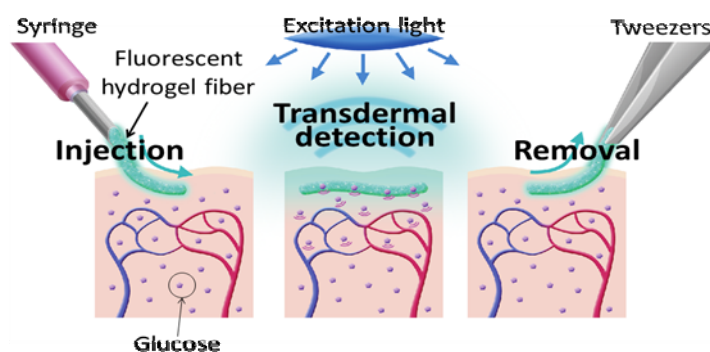


図①-(2A)-1.1 血糖測定器の例

さらに近年では、針状の体内留置部と体外装置接続部から構成される半埋め込み型酵素センサも開発され、連続血糖測定器による 24 時間連続血糖測定も可能になった (図 ①-(2A)-1.1)。日内血糖変動の治療応用や就寝時血糖の対応が可能になるだけでなく、インスリンポンプとの併用による治療への応用も期待されている。しかし、センサの寿命 (3 日程度) が短く、センサの校正に採血式の血糖測定が毎日数回必要となるため、使用者の負担は依然大きい。また、センサ挿入部からの感染という安全課題も存在する。

その他、近赤外光やラマン散乱などを応用した非侵襲な測定方法も提案されている⁴⁾⁻⁶⁾。これらの測定方法は生体ノイズ (心拍、体温等) や個体差などが測定値に与える影響が大きく、前述の血糖測定器に代わって実用化へ至るまでにはまだ時間がかかるものと考えられる。

このような現状に対し、我々は完全埋め込み型血糖センサを提案し、低侵襲で安全な血糖センサを目指した糖応答性蛍光ゲルの研究を進めてきた (図 ①-(2A)-1.2)。これを実現するための要素研究として、最初の 3 年間は長期間の埋め込みを可能とするため、生体適合性の高い完全埋め込み型の血糖センサ開発に取り組んできた。ゲル表面を分子インプリンティング法やポリエチレングリコール (PEG) による表面修飾を検討し、最終的には PEG による修飾で埋め込み直後から発生する炎症反応の抑制に成功した。さらに、完全埋め込みを可能とするための形状も検討した。当初蛍光ゲルビーズを作製し、マウスの耳への埋め込み、糖負荷試験による糖応答能の確認に成功したが、ゲルが 1 ヶ月程度でかさぶたの形成とともに体外に排出されるなどしたため長期間の観察は困難であった。そこで、ファイバー型の蛍光ゲルを考案し、140 日間の埋め込み及び糖応答能の確認に成功した。以上のように、要素研究では当初目標としていた生体適合性の向上による長期埋め込み及び機能性の保持を達成することができた。



図①-(2A)-1.2 蛍光ゲルファイバコンセプト図

しかし、生体適合性を向上させ長期に埋め込めることを証明しただけでは、すぐに実用化することができない。血糖センサの目的は血糖を検知することであり、その能力を調べるのが必須となる。特に連続血糖測定用の血糖センサとして実用化するためには、測定精度や蛍光ゲルの劣化スピードといった蛍光ゲルの性質や蛍光検出デバイス、データ処理までを含めた測定システムの開発が欠かせない。実証研究では、上記要素研究で得られた血糖センサを元にこれら蛍光ゲルの性質調査と測定システムの構築に取り組んだ。

本報告では、血糖センサの血糖測定精度の検討、蛍光ゲルの劣化速度検討、ゲル表面へのナノパターン形成による早期炎症反応抑制効果の検討、連続血糖測定システムの構築の4つについて報告する。

血糖測定精度の検討では、短期間で数回の糖負荷試験を実施する必要があるため、動物をこれまでのマウスから、より体力のあるラットへと変更した。蛍光ゲルファイバーを埋め込んだ日を Day0 として Day14 まで、ラットの体調を見ながら蛍光実体県境を用いて麻酔下での糖負荷試験を実施した。得られた結果を適切なアルゴリズムで蛍光強度をグルコース値に変換し、その結果を自己血糖測定器 (SMBG) の血糖測定精度を示す指標として使用される Clarke's Error Grid Analysis (CEGA) に従って評価した。

蛍光ゲル劣化速度の検討では、蛍光ゲルの反応性を評価する必要があるため、グルコース濃度を自由に変化させると同時に温度を一定に保った溶液を環流し、長期間測定可能な装置を作製した。グルコース濃度を変化させると、蛍光強度が変動し、その変動幅を測定当初の変動幅と比較することで、蛍光ゲルの蛍光劣化と測定間隔の関係について調べた。

生体適合性のさらなる向上を目的としたゲル表面へのナノパターン形成では、ライン&スペースがエッチングされたシリコン基板上でゲルを作製し、なのパターンをゲル表面へ転写した。これをラットの背中に埋めて炎症反応の大きさを評価した。炎症反応の大きさは、マクロファージなど炎症関連細胞の数や繊維化した組織の厚さを比較することで評価した。

連続測定システムの構築は、蛍光検出装置の開発とデータ処理システムの開発の二つを行った。蛍光検出装置の開発では、LED と PD を搭載し、ラットの耳へ装着可能なシンプルかつ小型の装置を目指した。装置の機能確認は麻酔下のラットを使って糖負荷試験を実施し、尻尾から採血した血液により測定される血糖値の変動と蛍光強度の変動が同様の挙動を示すかどうか調べた。また、装置の無線化を進め、前述の蛍光検出装置を用いた覚醒下ラットの測定を実現できた。

(2A)-1-2 要素研究の概要

(2A)-1-2-1 中間目標

電子線重合法等による分子インプリンティング界面形成や、生体適合性ポリマー分子の表面修飾等の検討結果から、長期に埋め込み可能な生体適合性界面形成のための材料や手法を選定する。これを糖応答性蛍光ゲルに応用し、マウスへの埋め込み実験により、埋め込み場所として適当な部位（腎被膜下、耳、皮下など）の検討、有効性を実証する。

(2A)-1-2-2 完全埋め込みのための形状作製

第一の要素研究として、低襲侵での完全埋め込みのため、周囲の糖濃度に応じた蛍光を発するゲルをマイクロサイズのビーズ形状で作製するプロセスの開発を試みた。糖濃度応答性蛍光ゲルをマイクロサイズのビーズ形状にすることができれば、注射により生体に埋め込むことが可能であり、埋め込んだビーズの蛍光を生体外から観察することで、血糖値を光学的手法で痛みなくモニタリングすることが可能となる。また、生体への針刺しは埋め込み時のみのため、感染リスクも最小限に抑えることが可能となる。本検討のコンセプトを図 (2A)-1.3 に示す。

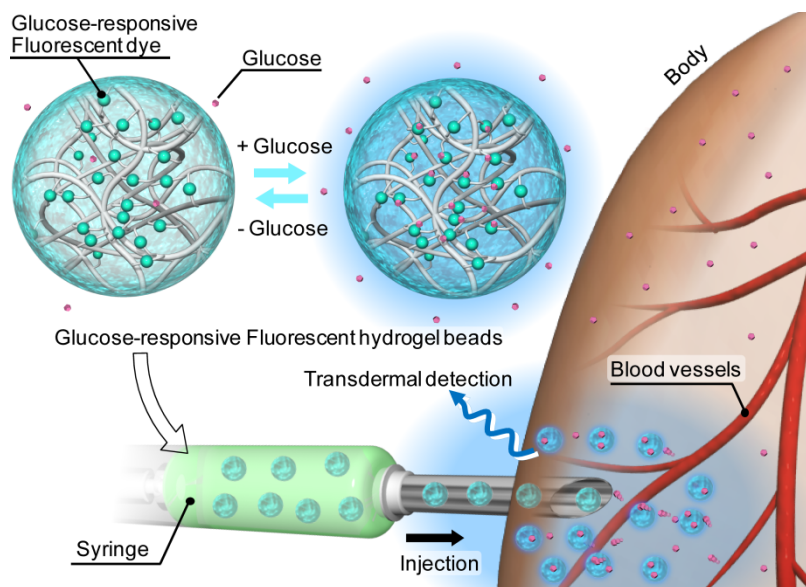


図 (2A)-1.3 本研究のコンセプト

蛍光ゲルビーズは3次元マイクロ流路(3D-AFFD法)により作製した。作製においては、内層溶液の組成を15wt% AAm, 0.3wt% Bis-AAm, 0.09wt% SPS、外層溶液を窒素置換したシリコンオイルとし、それぞれの流速を10 μ L/min、150 μ L/minと

した。これにより得られた液滴を、TEMED 濃度 0.05wt%、37℃、窒素バブリング下のシリコンオイル中に分取し、蛍光ゲルビーズを合成した。得られた蛍光ゲルビーズをヘキサン、エタノール、milliQ、60mM リン酸バッファで洗浄し、水溶液中に蛍光ゲルビーズを取り出した。得られたゲルビーズの顕微鏡観察像を図-(2A)-1.4 に示す。

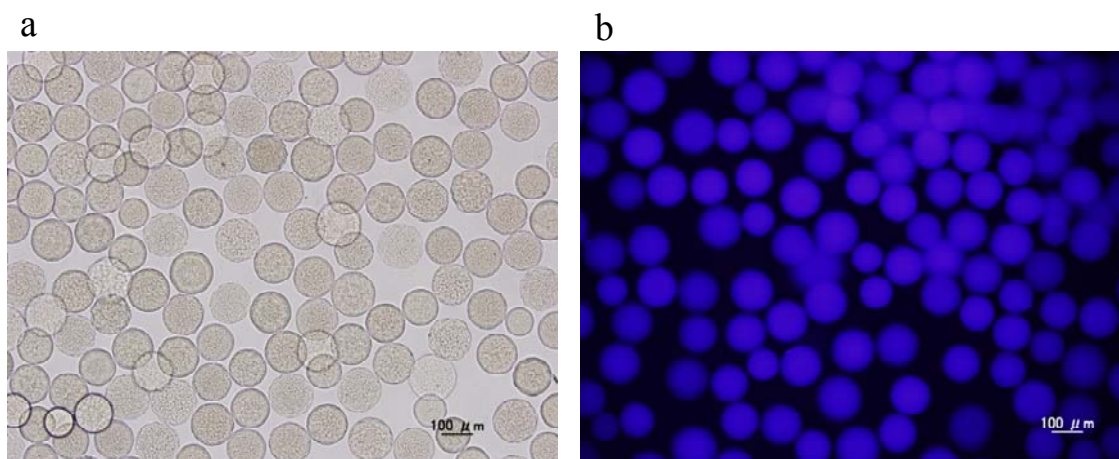


図 -(2A)-1.4 作製した蛍光ゲルビーズ、(a)明視野像、(b)蛍光像

図 -(2A)-1.4 から確認できるように、蛍光ゲルビーズは凝集することなく、水溶液中にて分散していることが確認できた。また、蛍光像から、本作製方法にて、グルコース応答性蛍光色素がゲルビーズ中に固定されていることが確認された。

また、顕微鏡像の解析より平均粒径 130.1 μm 、分散値を示す CV(標準偏差/平均粒径)が 10.1%と求まった。懸濁重合法では一般的に、CV 値が 20%を超えるため、本実験条件より、粒径分布の狭い蛍光ゲルビーズを作製することが可能であることが実証された。



図 -(2A)-1.5 右耳に蛍光ゲルビーズが埋め込まれたマウス

次に、高濃度の糖溶液とともに、蛍光ゲルビーズを注射によりマウス耳皮下に埋め込み、励起光を照射したところ、皮下の蛍光ゲルビーズの蛍光を確認することができた(図 -(2A)-1.5)。注射針を用いて埋め込み可能なため低襲侵と言える。

次に、耳に蛍光ゲルビーズを埋め込んだマウスの血糖値を変化させたときの、蛍光ゲルビーズの蛍光強度変化の観察結果を図 -(2A)-1.6 に示す。

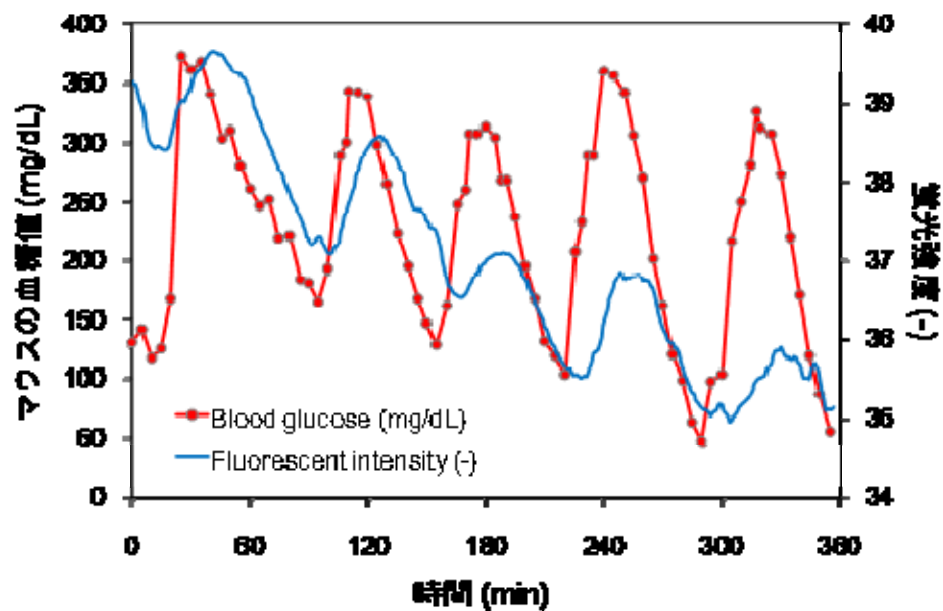


図 -(2A)-1.6 糖負荷試験時のマウスの血糖値と蛍光強度の変化

今回の糖負荷試験においては、迅速な血糖値変化を起こすために、頸静脈に直接、グルコース溶液とインスリン溶液を投与できる系を設定した。これにより、6時間の間に計5回の血糖値の上昇下降を起こすことに成功した。これと同時に、マウス耳に埋め込んだ蛍光ゲルの蛍光強度も血糖値変化を追従するような形で、上昇下降を繰り返した。このときの蛍光強度は、血糖値に比べておおよそ5~15分遅れて変化していた。蛍光ゲルは血液と触れる部位ではない、皮下に埋め込まれているため、血液から求められる血糖値の変化と比べて、変化が遅れるのは妥当である。

一方で、蛍光ゲルの蛍光強度が、時間経過とともに減少していく傾向が見られた。これはおそらく退色によるものであり、実際に、一定濃度の糖液中の蛍光ゲルの蛍光強度が *in vitro* において、励起光照射時間が減少していく様子が確認できている。

(2A)-1-2-3 生体適合性界面の作製検討

a. 分子インプリンティングによる生体適合性界面の作製検討

体内に入った異物表面には、まずタンパク質が吸着する。このとき吸着したタンパク質は変性状態となっており、これが異物認識の最初のシグナルとなり、炎症反応が開始される。そのため変性状態ではなく天然状態で吸着させることができれば、炎症反応の開始を抑制させることができると考えられる。ここでは天然状態でタンパク質を吸着させる方法として、分子インプリンティング(MIP: Molecular Imprinted Polymer)ゲルの作製を試みた。

MIPゲルを作製するにあたり必要なものは、ゲルの基本骨格となる化合物、架橋剤、MIPの対象となる化合物(テンプレート)に加え、テンプレートと結合する機能性モノマーである。本検討では生体内において最も多く存在しているタンパク質であるアルブミンをテンプレートとした。それに対し、ウシ血清アルブミン(BSA)のMIPを行っている先行研究を参考に、*N*-[3-(Dimethylamino)propyl]-methacrylamide (DMAPMA)を機能性モノマーとしてMIPゲルの作製を行った。ゲルは電子線重合により作製した。DMAPMAは疎水性で正電荷を有する分子であり、1分子中に18の負電荷を有するアルブミンと結合する。

作製したゲルのMIP能は、微小な質量変化をモニタリング可能なQCM(分子間相互作用測定システム)を用いて評価した。まず、アルブミンMIPゲル、及び、アルブミンのNIP(Non-Imprinted Polymer)ゲルに対する各種タンパク質の吸着量評価結果を図-(2A)-1.7、図-(2A)-1.8に示す。

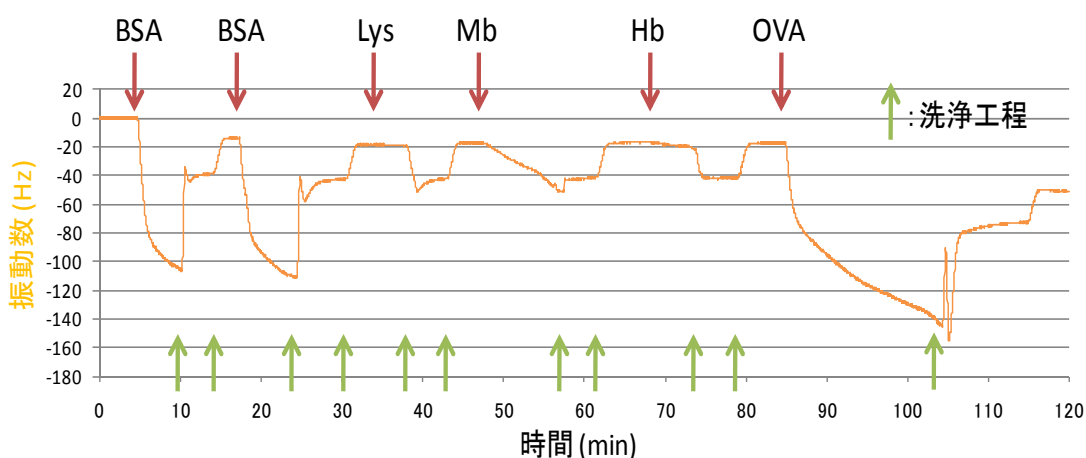


図 -(2A)-1.7 アルブミン NIP ゲルに対する各タンパク質の吸着測定結果

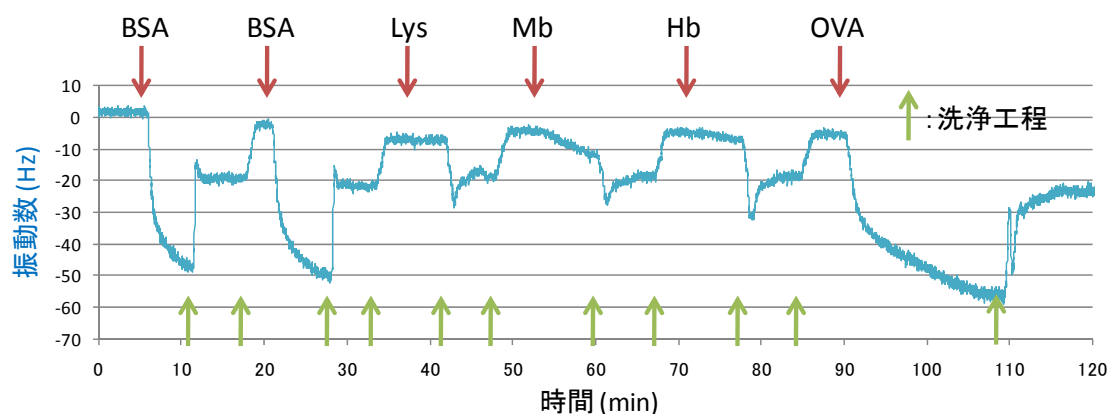


図 - (2A)-1.8 アルブミン MIP ゲルに対する各タンパク質の吸着測定結果

BSA(Bovine Serum Albumin) : Mw=66kDa, pI 4.8

OVA(Ovalbumin) : Mw=44kDa, pI 4.7

Hb(Hemoglobin) : Mw=64.5kDa, pI 6.8~7.0

Lys(Lysozyme) : Mw=14.4kDa, pI 10.7

Mb(Myoglobin) : Mw=17.5kDa, pI 6.8-7.2

まず NIP ゲルについて確認すると、各タンパク質で振動数変化が異なっていた。これは、DMPMA とタンパク質との結合しやすさの差に起因するものであるため、正電荷が高いタンパク質ほど、吸着量が大きくなる。MIP ゲルに期待されるのは、組成上は同じゲルであるにも関わらず、BSA の立体構造をインプリントしたことで、BSA に対する吸着能のみが、NIP ゲルの結果と比較して特異的に向上することである。

しかし、MIP ゲルの評価の結果からは、NIP ゲルと同様の変化がみられたのみであり、MIP 能を確認することはできなかった。原因としてゲル作製時にそもそも BSA と DMAPMA が結合していない、もしくは、重合後の洗浄工程の際にゲルが膨張収縮を繰り返すため、これによりゲルの立体構造が失われている可能性が考えられる。

b. ポリマーブラシ導入による生体適合性界面の作製検討

次に、ゲル表面へのたんぱく質吸着の抑制のため、ポリマーブラシとして、ポリエチレングリコール(PEG)を蛍光ゲル中に導入した。5wt% の PEG-DA を組成にもつ PEG 蛍光ゲルと、コントロールとして PEG を含まない蛍光ゲルを作製し、500mg/mL の高濃度 BSA を流したときのゲルへの吸着を QCM にて評

価した結果を図 -(2A)-1.9 に示す。

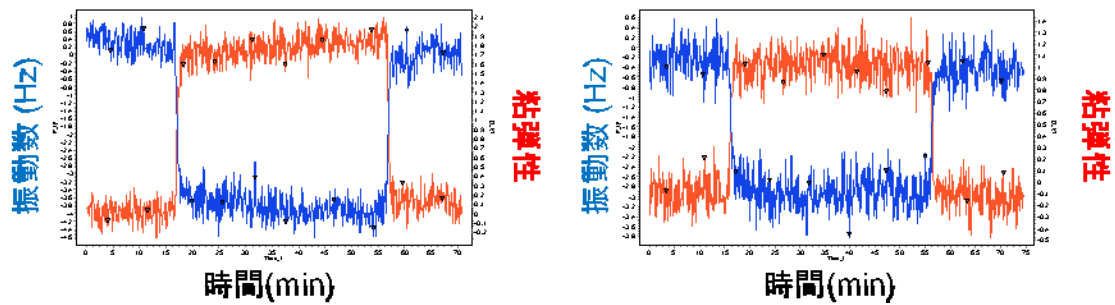


図 -(2A)-1.9 蛍光ゲルへのタンパク質吸着測定結果

結果、BSA は高濃度にも関わらず、PEG あり、なしどちらにおいても、ほとんど吸着が見られなかった。わずかな振動数の変化は、溶液中の BSA の濃度増加分によるものである。このことから、PEG の導入の有無に関わらず、蛍光ゲルは高い BSA 吸着抑制能を有していることが確認できた。しかし、これは 30 分程度の短時間のものであり、生体への埋め込みのためには、より長期間の評価が必要である。そこで、PEG 蛍光ゲルを低侵襲で埋め込み可能なファイバー形状にて作製し、これをマウスに埋め込み、耳の腫れの経過と蛍光強度の変化を 1 日 1 回のペースで観察した。

PEG 蛍光ゲルファイバーと蛍光ゲルファイバー(PEG なし)のサンプルを、各 4 匹のマウス耳に埋め込み、耳の炎症を、発赤、腫脹・浮腫、痂皮の 3 項目について、なし 0 点、軽度 1 点、重度 2 点で点数付けしてモニターした。以下に点数付けの例を図 -(2A)-1.10 に示す。



図 -(2A)-1.10 マウス耳の腫れの点数付けの例

次に作製した PEG 蛍光ゲルファイバーの外観とそれを右耳に埋め込んだマウスの写真を図 -(2A)-1.11 に示す。ゲルファイバーはゲルビーズ同様、注射針で低襲侵に埋め込むことが可能であった。また、ファイバーの一端をつまむことで、埋め込んだゲルを体外に取り出すことが可能であった。ゲルビーズでは埋め込み後の回収は困難であり、取り出し可能である点はファイバー形状で作製するメリットの1つである。

(a) 蛍光ゲルファイバー



(b) 蛍光ゲルファイバーを埋め込んだマウス



図 -(2A)-1.11 作製した蛍光ゲルファイバーとそれを耳に埋め込んだマウス

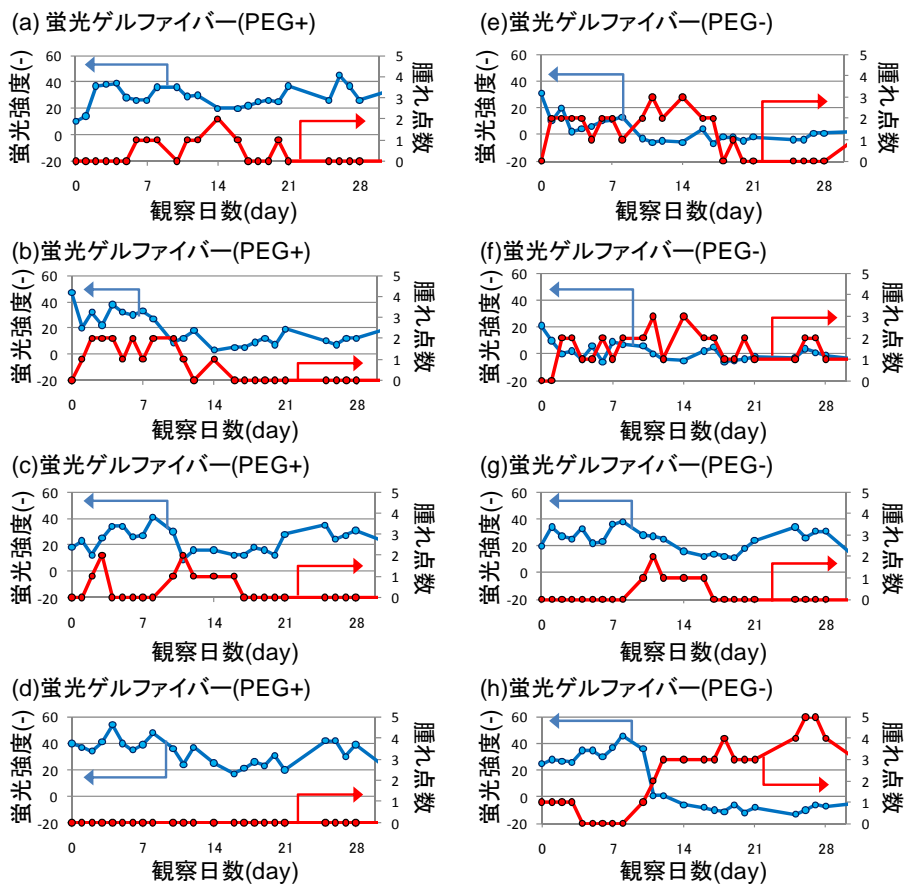


図 -(2A)-1.12 蛍光ゲル埋め込みマウス耳の腫れと蛍光強度の長期観察結果

次に、蛍光ゲルファイバーが埋め込まれたマウス耳の腫れの様子と、蛍光ゲルファイバーの蛍光を 30 日間、観察した結果を図 -(2A)-1.12 に示す。図 -(2A)-1.12 の腫れ観察結果より、PEG 蛍光ゲルファイバーを埋め込んだマウスのほうが、PEG なしのものに比べて、腫れの度合いが小さいことが確認できる。また、それと対応するように、腫れの少ない PEG 蛍光ゲルファイバーのほうが強い蛍光強度が得られることが確認できた。また、31 日経過時点で蛍光強度が 0 付近まで低下しているのは、(e), (f), (h)のマウスであり、これら全てから 3 点以上の腫れが観察されている。一方、蛍光強度が比較的保たれているものについては、3 点以上の腫れが観察されたものはない。このことから、腫れ点数が 3 点を超えるかどうか、1 ヶ月間の蛍光強度を保てるかどうかの目安になると考えられる。

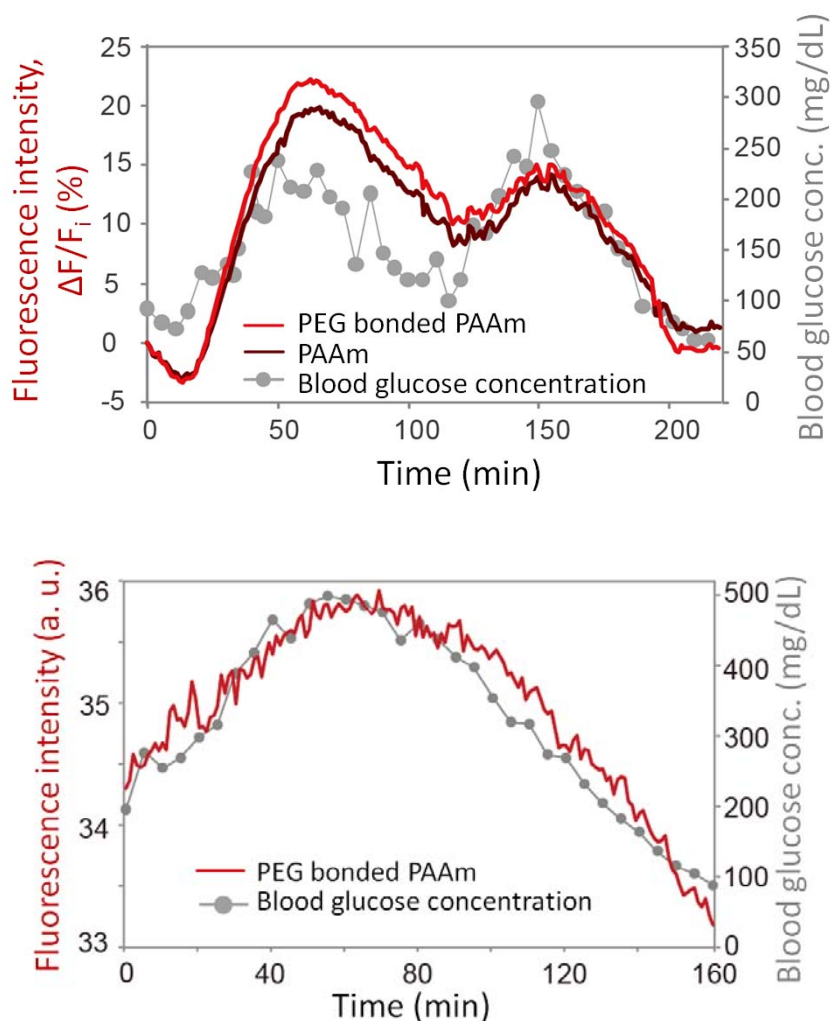


図 -(2A)-1.13 糖負荷試験結果 (a)埋め込み直後 (b)埋め込みから 140 日後

次に蛍光ゲルファイバーを埋め込んだマウスに対して、埋め込み直後（3時間）と埋め込みから140日後に糖負荷試験を実施し、蛍光ゲルの機能性を確認した（図 - (2A)-1.13）。140日後では基本的な蛍光強度の値は落ちているが、血糖変動に対する蛍光値の追従性は埋め込み直後と変わらないほど保たれていた。なお、PEGの無い蛍光ゲルは140日目までに体外へ排出されてしまうなどして残っていなかったため糖負荷試験は実施していない。

これらの結果から、PEGを蛍光ゲルに導入することで、マウスに埋め込んだときの炎症反応を抑え、埋め込み後から140日経過後においても糖応答能が確認可能な生体適合性界面を形成可能であることがわかった。

(2A)-1-3 実証/基盤技術研究

(2A)-1-3-1 最終目標

ビーズ形状やファイバー形状などの高次構造ゲルを作製し、マウスやラットに埋め込んだ評価を行い、これを測定するための装置試作と、3ヵ月連続して機能するハイドロゲルの作製プロセスを決定する

(2A)-1-3-2 実施内容

要素研究にて生体適合性が高く、3ヵ月間以上機能する蛍光ゲルの開発に成功した。実証研究では、得られた蛍光ゲルファイバーを基に、さらなる生体適合性向上、蛍光ゲルの特性評価及びこれを測定するための装置を試作し、基本性能の向上を目指すとともに実用化で場合に必要とされる課題についての検討を行った。具体的には、*in vivo* 実験におけるナノパターン表面の生体適合性評価、*in vitro* 実験におけるグルコース濃度と蛍光強度の関係を用いた測定精度の検討、蛍光劣化の評価、検出装置の開発及び無線システムの構築である。

a. ナノパターン表面を有するゲルの生体適合性評価

創傷や異物が侵入して来た場合、当該部位の周辺ではそれらの事象に対処するため炎症反応が起こる。炎症反応は主にマクロファージやリンパ球などによって引き起こされ、炎症性サイトカインなどの情報伝達物質の放出や、死細胞の除去などを行う。炎症反応は、創傷部位の治癒や異物を出して正常な状態を保つために必要な反応であり、全て抑えることはできない。しかし、異物が常に周囲の細胞へ刺激を与えてしまう場合や、創傷部位に感染してしまった場合など、この反応が長く続き慢性化してしまうことがある。炎症が慢性化すると、

その部分が赤く腫れて痛みを伴うことがあるため早期に炎症を抑える必要がある。

本項目で検討を進めるナノパターンについては、近年細胞の接着性を制御できるとの報告がある。炎症は、炎症性細胞が異物の周辺に集合するところから始まる。よって、ナノパターンを有するハイドロゲルにより、マクロファージやリンパ球といった炎症細胞が異物として挿入されたハイドロゲルの周りに接着するのを防ぐことができれば、抗炎症手段となる可能性がある。要素研究にて PEG を導入することで生体適合性の向上に成功したが、さらにナノパターンで表面形状を操作して生体適合性を向上させることができれば、化学的、機械的両側面からの相乗効果が期待できる。

このナノパターン表面の効果を検証するため、サイズの検討を実施しやすい Line and Space (L&S) パターンでサイズの異なった表面を有するハイドロゲルを作製した(図 1-15 表 1-1)。これらをラットの背中に埋め込み、21 日後に埋め込んだ周辺組織の切片標本を作製し、観察した。炎症の評価では、埋め込んだハイドロゲル周辺組織の被包厚を測定した。被包厚は初期からの炎症強度を反映するため、炎症がひどい場合は厚くなる。

ア. 実験方法

<ナノパターン表面ハイドロゲル作製方法>

[実験器具・装置]

L&S シリコン基板、PET フィルム、ソフトシリコンフィルム (1mm)、分銅 (15g)

[試薬類]

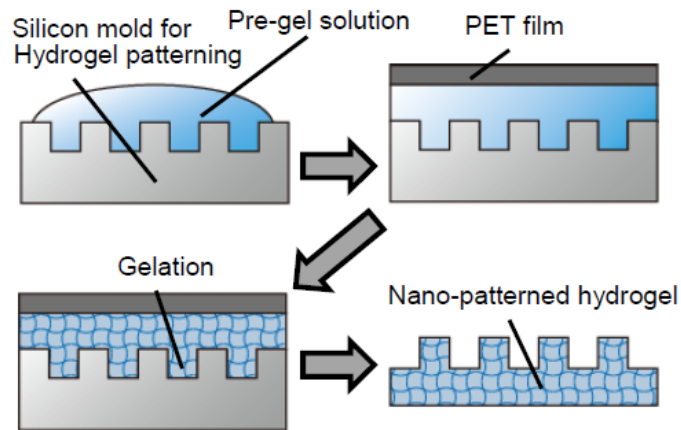
アクリルアミド(AAm) 15wt%、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミド(Bis-AAm) 0.3wt%、過硫酸ナトリウム(SPS) 0.36wt%、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED) 0.2wt%

[作製手順]

1. シリコン基板を 30 分 UV オゾン洗浄し、基板表面を親水性にした。
2. アクリルアミドゲル溶液を用意し、シリコン基板のパターン側に滴下した。
3. PET フィルムを乗せ、分銅で上から抑えた。
4. 5~10 分ほど室温で放置後、mili-Q 水で浸して振とう台上に 1~2 日程度放置した。

5. シリコン基板と PET フィルムから、ハイドロゲルが剥がれるので、回収した。

図 ①-(2A)-1.14 に作成手順の図を示す。



図①-(2A)-1.14 ナノパターン表面ハイドロゲル作製手順

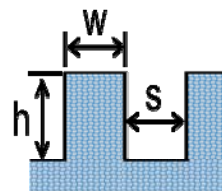


図①-(2A)-1.15 作製したナノパターン表面ハイドロゲル

表①-(2A)-1.1 L & S サンプル (A, B, C) のサイズ詳細

Hydrogel Sample	w	s	h
A	300	600	600
B	500	5200	2500
C	1000	6500	3000

(nm)



<ラットへの埋め込みによる被包厚評価>

ラットは体毛で覆われているため、そのまま手術をすると体毛の混入による感染の恐れがある。そこで、前処理としてハイドロゲル埋め込みの三日前に除毛処理を行った。埋め込みでは、1匹のラットに対して、用意した4つのサン

プルをそれぞれ違う場所に埋め込んだ。組織の取り出しは、初期の炎症反応が抑えられ、被包がしっかりと確認される 21 日後とした。

(埋め込み前処理)

[実験器具・装置]

動物用バリカン、お湯

[試薬類]

イソフルラン、除毛クリーム、チンク油（またはオリーブ油）

[実験手順]

1. ラット（8 週齢）をイソフルラン吸入麻酔で眠らせた。
2. バリカンを使って背中の中身の体毛を剃った。
3. 除毛クリームを 2. の剃毛部に塗り、10～20 分程度放置した。
4. 除毛クリームを拭き取り、お湯で除毛クリームを洗い流した（図①-(2A)-1.16）。
5. 全身をキムタオルで拭いた後、チンク油（もしくはオリーブ油）を除毛部に塗り、除毛部を保護した。



図①-(2A)-1.16 除毛後のラット

(埋め込み手順)

[実験器具・装置]

サーモプレート、手術器具、縫い糸針

[試薬類]

イソフルラン、イソジンゲル、ボスミン（100倍希釈）

[実験手順]

1. ラット（剃毛済み）をイソフルラン吸入麻酔で眠らせた。
2. ラットの背中にイソジンを塗り消毒した。
3. 埋め込み場所に先が鋭利なハサミで切りこみを入れた。
4. 先が鈍のハサミを使い、ゲルを埋め込むためのポケットを作った。
※出血が激しい場合は、ボスミンを滴下した。
5. パターンが背中の皮側を向くようにして、ポケットの中にゲルを置いた。
6. 切り口を縫い、イソジンゲルを縫い目に塗ってから麻酔から覚ました。
※埋め込み後のラットを図①-(2A)-1.17に示す。



図①-(2A)-1.17 ハイドロゲル埋め込み後のラット

(切片作製方法)

[実験器具・装置]

手術器具

[試薬類]

ホルマリン中性緩衝液 10%

[実験手順]

1. ラットを所定の安楽死法に従って、安楽死させた。
2. 埋め込まれたゲルを切らないようにして皮だけを剥いだ。
3. 剥いだ皮をホルマリンに浸けて3日放置した。こうすることで、組織と

ゲルが離れづらくなる。

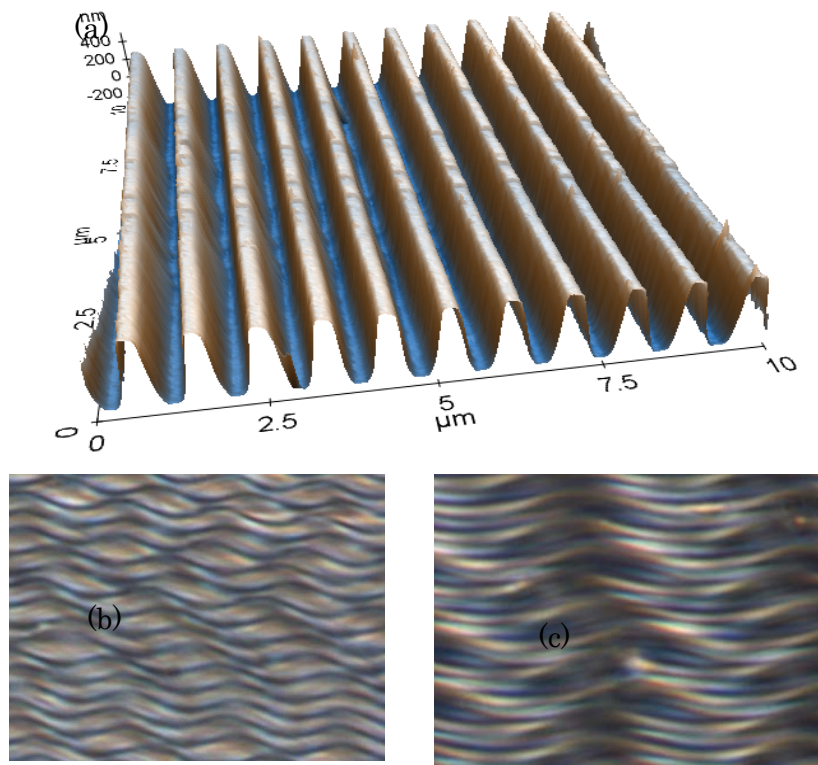
4. ホルマリン浸漬後、ゲルと周辺の組織を約 2cm 角に切って小瓶に入れる。
5. HE 染色は業者に依頼した。

イ. 結果・考察

＜水中でのナノパターン形成確認＞

ハイドロゲルは水中で膨張するため、実際に埋め込まれたゲルがどのような形状をしているかは、水中で調べる必要がある。本研究では、パークシステムズ社に依頼し、水中でも測定できる AFM (XE-100) を使用し、サンプル A、B、C の形状測定を試みた。

サンプル A を測定した結果を図 ①-(2A)-1.18(a)に示す。AFM にて測定された形状は表 ①-(2A)-1.1 の数値と一致しており、ナノパターンの転写が成功していることがわかった。



図①-(2A)-1.18 ナノパターンゲルの形状測定 (a)サンプル A の AFM 画像(b)サンプル B の顕微鏡画像 (c)サンプル C の顕微鏡画像

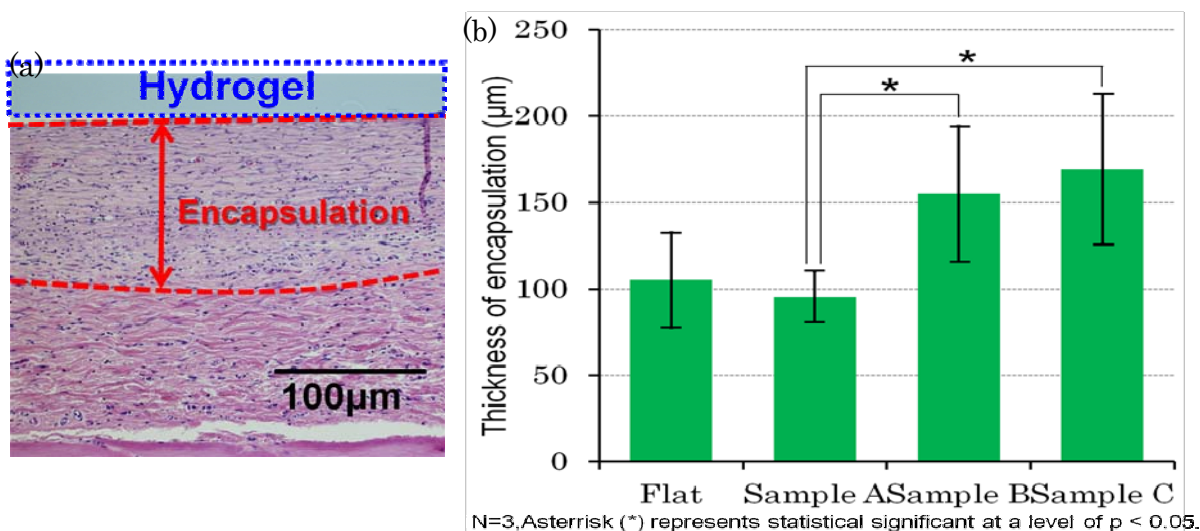
サンプル B,C に関しては、ハイドロゲルが柔らか過ぎてカンチレバーがゲル

に食い込んでしまい測定することができなかった。サンプル B,C はアスペクト比が大きく、カンチレバーが当たると柔らかくて動いてしまうことが原因と考えられる。また、顕微鏡で確認したところ水中では膨張したハイドロゲルの波模様が観察でき、ゲルが膨張してしまい L&S 形状が保たれていないことがわかった。

<被包厚評価>

ナノパターン表面を有するハイドロゲルの生体適合性を評価するため、ラットに埋め込んだハイドロゲル周辺の炎症状態について、被包の厚さを評価した(図 ①-(2A)-1.19a)。被包部位は、正常な部位と比較して細胞の形状が異なり、層を形成している。それぞれのサンプルを埋め込んだ部分の被包厚について、上記被包の厚さを数値化した結果を図 ①-(2A)-1.19b に示す。

パターンのないフラットサンプルとナノパターンとの比較では、有意な差がなかった。サンプル A の平均値はフラットサンプルよりも若干小さい数値となっているが、その差は 10 μm 程度であり、ナノパターンにより被包が薄くなる傾向があるともいえない。つまり、細胞にとってはフラットとナノパターンの区別がほとんどなく、どちらも同じような表面として認識されていた可能性が高い。



図①-(2A)-1.19 切片観察 (a)切片画像：赤点線で囲まれた部分が被包む,サンプルごとの被包厚比較

一方、サンプル A (ナノパターン) の被包厚は、サンプル B、C (ライン間
が広いサンプル) に比べて有意に薄かった。形状でも示したように、サンプル
B,C は柔らかいひだのようなものが表面上に形成されていたためそれらが慢性
的に埋め込み部位を刺激し、被包の形成を促進したことが予想される。また、
柔らかいため他の細胞が入りやすく、返って接着するための足場を提供してし
まったと考えられる。今回検討した形状では、炎症反応を抑えることはできな
かったが、表面にパターンを形成することで炎症反応に何らかの影響を与える
ことは示すことができた。少なくとも今後、このような炎症を助長する表面を
避ける必要はあるだろう。

b. 蛍光ゲルファイバー蛍光強度の定量化と機能性評価

蛍光ゲルファイバーは、以下に示す手順で作製した。作製した蛍光ゲルファ
イバーは、14G の留置針を使ってラットの右耳に埋め込み、腹腔からの糖負荷
試験を行った。糖負荷試験は埋め込み直後から行い、埋め込み後 14 日目まで
ラットの状態を見ながら実施した。さらに、得られた蛍光強度が実際の血糖値
を反映したものであることを確かめるため、取得データのキャリブレーション
を行い、Clarke's Error Grid Analysis による推定精度の評価を行った。

ア. 実験方法

<蛍光ゲルファイバーの作製方法>

[実験器具・装置]

留置針 (14G)、シリンジ (1ml)、サーモプレート、電子天秤

[試薬類]

アクリルアミド(AAm) 15wt%、N,N'-メチレンビスアクリルアミド(Bis-AAm)
0.3wt%、過硫酸ナトリウム(SPS) 0.18wt%、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジ
アミン(TEMED) 0.2wt%、ポリエチレングリコール (PEG) 5wt%、S41 10wt%

[作製手順]

1. S41 を必要な量だけ電子天秤で量り、マイクロチューブに入れた。
2. 1 のマイクロチューブに AAm、Bis-AAm 溶液、PEG を入れて混和した。
3. SPS、TEMED の順に 2. の溶液に加えた。TEMED を加えた後はすぐに
ゲル化するので素早く次の操作に移った。
4. 留置針の外套にシリンジを装着し、3. の溶液が外套内が満たされるま
で吸い上げた。

5. ゲル溶液が満たされた外套を 36 に設定したサーモプレートの上に 30 分放置した。
6. ゲル化後、シリンジで外套からゲルを押し出し、2 日間 mili-Q 水の中で振とうさせた。

<腹腔内からの糖負荷試験>

[実験器具・装置]

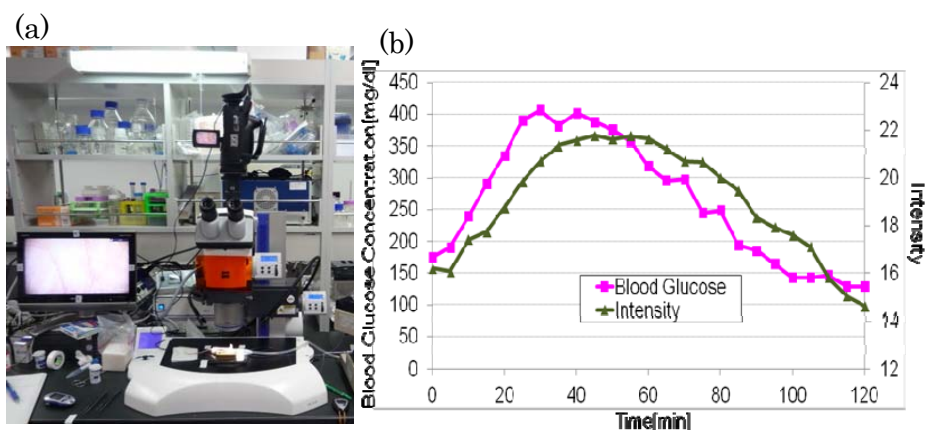
蛍光実体顕微鏡、P C (M A T L A B)、ビデオカメラ、血糖測定機 (accucheck)

[試薬類]

50% グルコース溶液、0.25% インスリン溶液

[実験手順]

1. ラットをイソフルラン吸引麻酔で眠らせた。
2. 血糖測定機で五分毎に血糖値を測定すると同時に、1 分ごとに蛍光画像を取得した。取得した画像は MATLAB でリアルタイム解析を行い、ディスプレイ上に計算された蛍光強度をプロットした (図①-(2A)-1.20)。
3. 測定開始から 10 分以降で測定値が一定になったら、グルコース溶液 (0.5 ~2ml) を腹腔内に打った。
4. 血糖値上昇後、値がプラトーになった時点でインスリン溶液 (0.5ml 以下) を腹腔内に打った。
5. 血糖値が下がり、ほぼ一定になったところで実験を終了した。



図①-(2A)-1.20 糖負荷試験セットアップ (a) 実験装置、(b)血糖値と蛍光強度変化

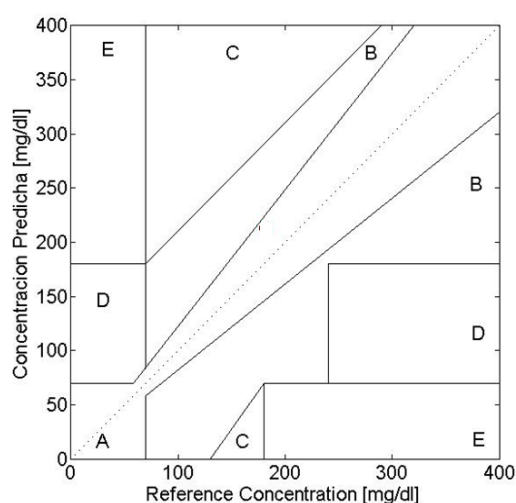
<定量化方法と精度評価>

(時間遅れの補正方法・検量線)

血糖値の変化に対して、蛍光強度が変化するまでには約 10 分程度の時間遅れが存在する。蛍光ゲルファイバーは組織の間に空間を作り、その空間に埋め込まれているため、血管内のグルコースが蛍光ゲルファイバーの周辺に浸透してくるまで時間がかかる。よって、蛍光強度の値はこの浸透にかかる時間の分だけ実際の血糖値よりも遅れてしまう。この時間遅れを補正するために、蛍光強度のデータを実際の血糖測定で得られたデータに対して 5 分毎ずらし、それぞれのずらしたデータにおける蛍光強度と血糖値の相関係数を計算した。両者の変動の様子がほぼ一致する場合、相関係数が最大になる。本研究では 10 分とした。その後、時間遅れを補正したデータに対して、30 分毎 4 点を使って近似直線を作製し、検量線を作製した。各糖負荷試験で実験条件や蛍光ゲルの観察範囲などが変わるため、得られた検量線は実験ごとにばらつきがあった。そのため、実験ごとに検量線を作製し、それぞれの推定血糖値を計算した。

(Clarke's Error Grid Analysis)

上記検量線により算出された値の推定精度について、Clarke's Error Grid Analysis (CEGA) に従って評価を行った。図①-(2A)-1.21 に評価に使う領域を示す。



図①-(2A)-1.21 Clarke's Error Grid Analysis

CEGA では、0~400mg/dl までの血糖値について、横軸血糖値、縦軸推定血糖値としてプロットし、プロットが A~E までのどの領域に存在するかによってセンサの精度を評価する。A領域は血糖値と推定血糖値のズレが±20%の領域であり、一般的な観血式血糖計では測定データの 80%以上がこの領域に存在する。B領域は値のズレが±20%以上であるが、臨床的に大事故にはつながらない程度の領域である。C~E 領域にプロットされるデータは臨床的に危険なエラーであるため、1つでもあってはならない。

イ. 結果・考察

蛍光ゲルファイバー埋め込み後の糖濃度応答性を検証するため、埋め込み直後から 14 日目まで、図 ①-(2A)-1.22 に示すスケジュールで麻酔下のラットに対し糖負荷試験を実施した。

Day0	Day1	Day2	...	Day4	...	Day7	...	Day14
------	------	------	-----	------	-----	------	-----	-------

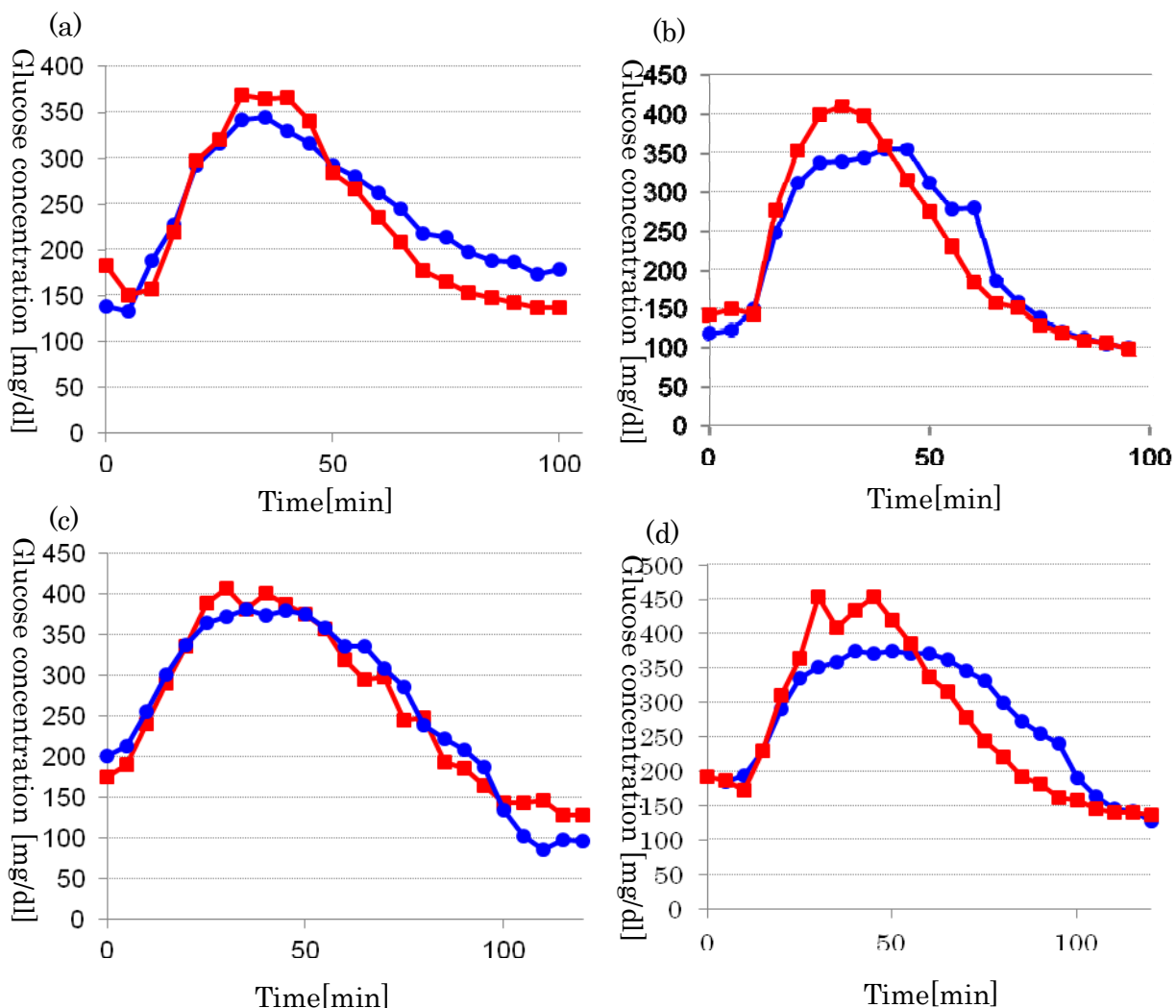
※埋め込み当日を Day0 とした。

図①-(2A)-1.22 糖負荷試験実施スケジュール

図 ①-(2A)-1.23 に示すように、埋め込み直後から 14 日にかけて測定した値は血糖値の変動に追従した。また、全プロットについて、CEGA の A 領域にプロットされたデータの割合は、73%であった (図 ①-(2A)-1.24)。これは、一般の埋め込み型センサよりも高い値である。さらに、糖負荷実験を行った日ごとの A 領域にプロットされるデータの割合を調べた結果を図 ①-(2A)-1.25 に示す。埋め込み後 1 日目までは 50~60%程度であったが、埋め込み後 2 日以降は 90%以上の高い割合となった。90%以上の存在率は観血式の血糖測定機と同程度の測定精度であり、本センサを使った血糖測定の測定精度が高いということが示唆される。なお、埋め込み直後の存在率が落ちる原因として、埋め込みによる出血や炎症反応が考えられる。出血や炎症反応は励起光と蛍光の減衰を招くため、測定の障害となる。今後、埋め込み直後からの測定精度を向上させる手段として、血管を避け、炎症を抑える埋め込み手技の開発が必要であると考えられる。

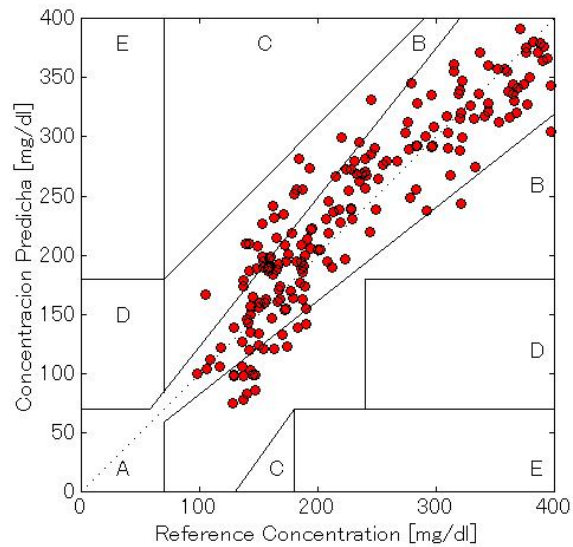
14 日目の観察結果では、A領域に存在するプロットの割合が落ちているが、

現在市販されている半埋め込み型センサと同程度である。14 日後に測定精度が落ちる原因としては、ラットの成長や埋め込み後の回復に伴い、皮膚が厚くなってしまったことや周りの代謝が変化した可能性が考えられる。今後、さらなる実証化のプロセスにおいては、埋め込み後のゲルファイバーから皮膚表面までの距離についても切片を作製し、詳細に埋め込み部位の検証する必要があることが分かった。また、一定の厚さに埋めることや埋め込み後、傷の回復に伴う埋込み部位の状態変化を予測することは難しいことから、経時的なキャリブレーションの方法やデバイスでの対応も合わせて必要であることが示唆された。

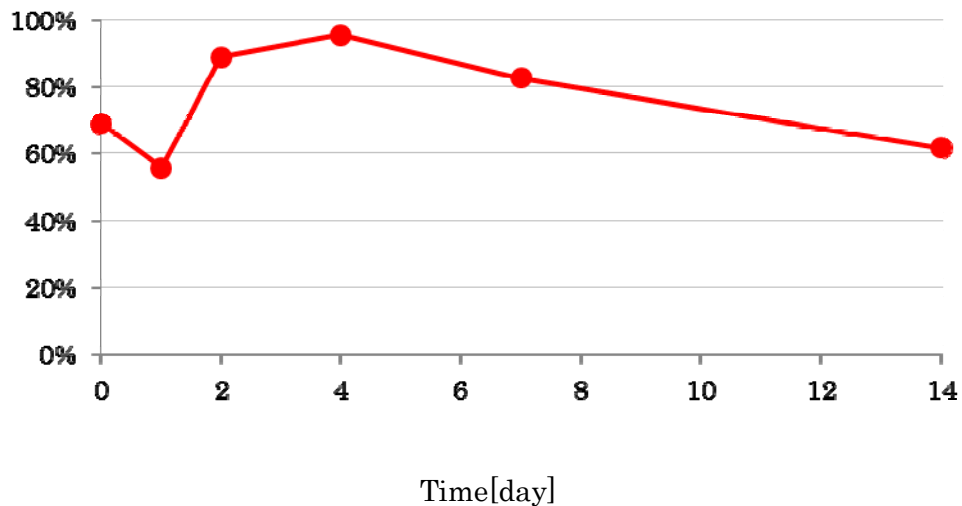


図①-(2A)-1.23 推定血糖値の血糖値変動追従性(a)Day0, (b)Day2, (c)Day7, (d)Day14

赤：血糖値 青：推定血糖値（センサの値）



図①-(2A)-1.24 Day0 ~ 14 の全プロットにおける CEGA



図①-(2A)-1.25 各糖負荷試験においてA領域にプロットされたデータの割合

c. 蛍光ゲル劣化の評価

蛍光色素を使用することの利点は、これまでの酵素型センサと違い、温度による劣化やタンパク質による分解を受けにくいことにある。しかし、本研究で使用している蛍光色素も経時劣化や測定に使用している紫外光による劣化の影響は避けられない。蛍光色素が劣化すると蛍光強度も落ちてくるため、劣化に合わせた蛍光強度の補正が必要となる。実用化へ向けては、蛍光強度劣化速度を考慮した測定方法の最適化と、補正方法が必要となる。本項では、実用化へ向けた蛍光劣化の初期検討として、測定間隔と劣化の関係について調べた。

なお、測定では溶液の交換と長時間の連続測定が必要となるため、専用の測定装置も作製した。

ア. 実験方法

<ゲルサンプル作成>

[実験器具・装置]

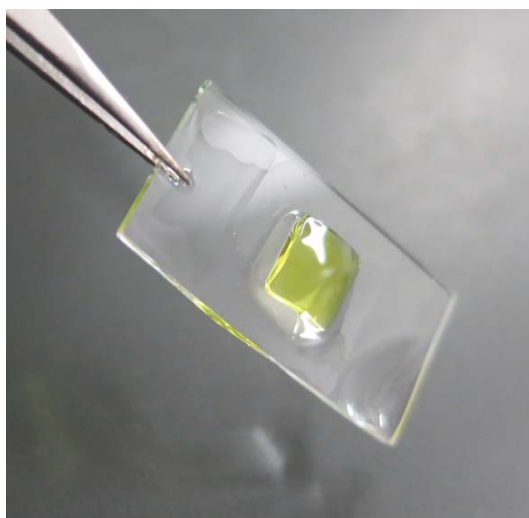
PET フィルム、ソフトシリコンゴム (1mm)、分銅 (15g)

[試薬類]

アクリルアミド(AAm) 15wt%、N,N'-メチレンビスアクリルアミド(Bis-AAm) 0.3wt%、過硫酸ナトリウム(SPS) 0.36wt%、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED) 0.2wt%、糖応答性蛍光色素(S-41)10wt%

[作製手順]

1. アクリルアミドゲル溶液を用意し、シランカップリング処理をしたガラス基板上に滴下した。
2. PET フィルムを乗せ、分銅で上から抑えた。
3. 5～10 分ほど室温で放置後、mili-Q 水で浸して振とう台上に1～2日程度放置した。
4. PET フィルムが剥がれ、ガラス基板に接着した蛍光ゲルサンプルが得られた (図 ①-(2A)-1.26)。



図①-(2A)-1.26 連続測定用サンプル

<測定装置作製>

[構成部品]

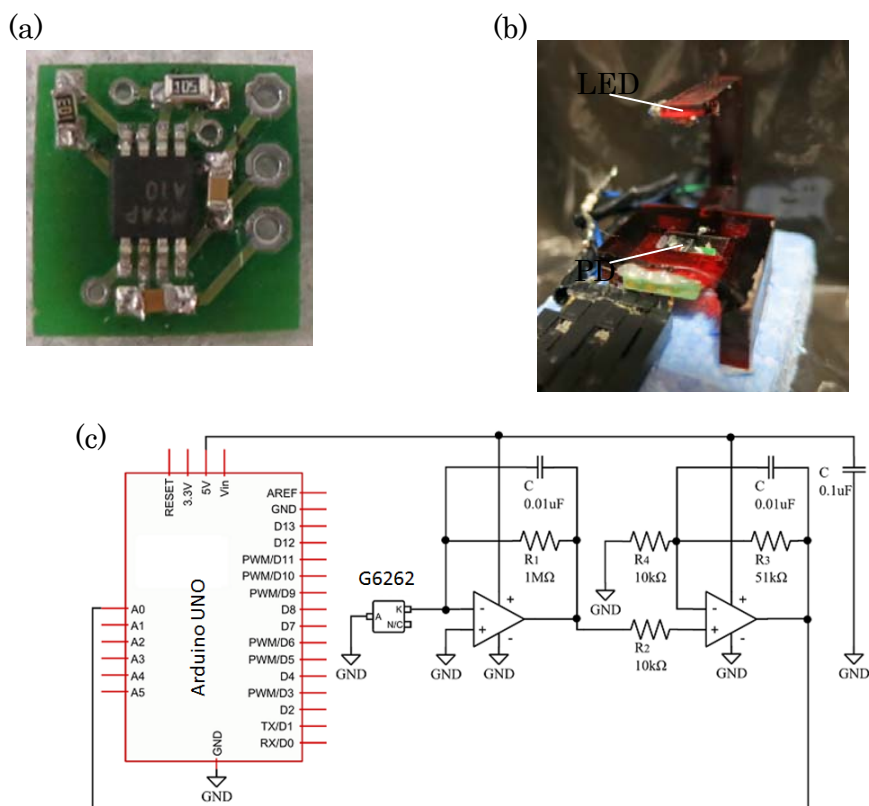
チップ抵抗 (1 M Ω)、チップコンデンサ (0.01 μ F, 0.1 μ F)、表面実装型紫外光 LED (BIVAR 中心波長 405nm)、フォトダイオード (G6262 浜松ホトニクス) 基板 (設計後、業者に作製依頼 図 -(2A)-1.27a) マイコンボード (スイッチサイエンス、Arduino UNO R3)、MATLAB (Arduino 制御ライブラリ)、筐体 (光造形にて作製)

[電子回路]

PDを検出し、I・V変換で電圧に変換、その後増幅した。増幅されたシグナルをマイコンへ送り、マイコン内で1024階調にデジタル変換した後、パソコンへ出力した (図 -(2A)-1.27c)。

[装置組み立て]

測定装置の筐体は光造形にて作製し、そこに上記構成部品を組み込んだ。測定はシャーレ上で行われるため、筐体底面はシャーレが乗るように設計した (図 -(2A)-1.27b)。



図①-(2A)-1.27 (a)測定用基板 (b)測定装置外観 (c)測定回路

<長期蛍光強度測定>

[実験器具・装置]

蛍光測定用装置、ペリスターポンプ、恒温槽、暗幕、MATLAB (PC)

[試薬類]

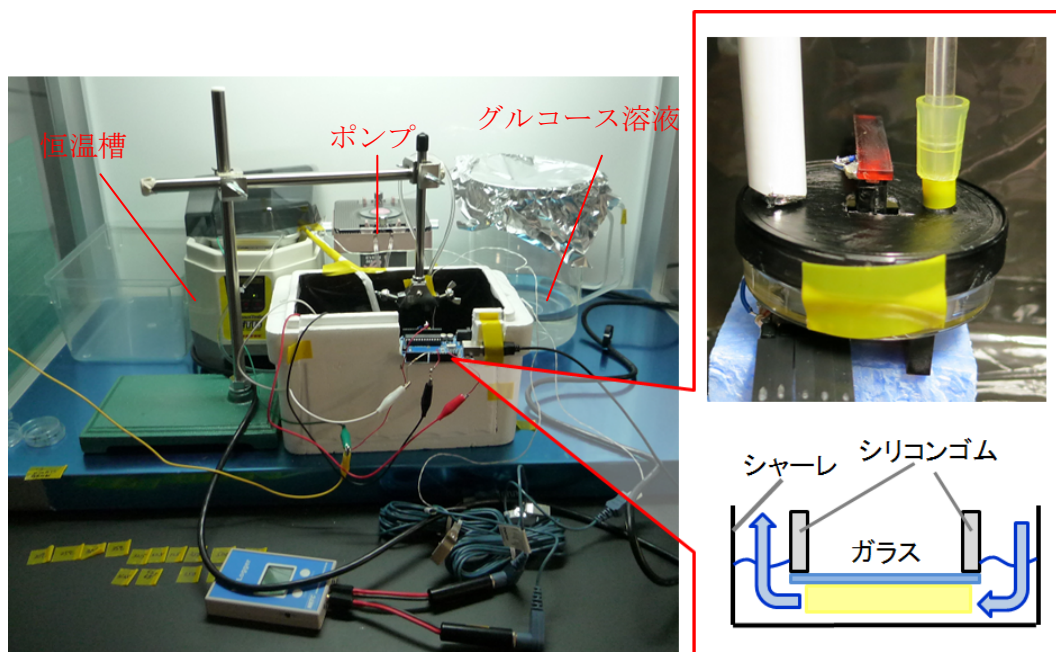
測定用サンプル、グルコース溶液 (125, 250mg/dl)

[実験条件]

温度 : 36 測定間隔 : 1, 5, 10 分 測定時間 : 1 秒

[実験手順]

1. 図 ①-(2A)-1.28 に示すように実験装置をセットアップした。蛍光強度は生体内と同様の強さになるよう PC 側から調節した。
2. 測定前に濃度 0mg/dl の状態を作るため、まずは5時間程度、蒸留水を流し、ゲルをチャンバ内を蒸留水で満たした。
3. 3時間程度蒸留水の測定を続けた後、濃度125mg/dl のグルコース溶液を流し、値が一定になるまで、24時間放置した。
4. 125mg/dl で一定になった後、濃度 250mg/dl のグルコース溶液に交換し、5時間程度放置し、その後 125mg/dl の溶液に戻した。この操作を1日1回実施した。



図①-(2A)-1.28 in vitro 測定システム

イ. 結果・考察

< 蛍光劣化と測定間の関係 >

図 -(2A)-1.29a に、4 日間測定した結果を示す。高濃度溶液に変更すると、蛍光強度が上昇する。蛍光変動の山ができる直前と頂点部分の 5 点をそれぞれの山ごとに平均化し、両者を引き算し、蛍光変動値とした。蛍光劣化が進むと変動の幅も変化する。なお、本来は同じ濃度で測定し続けることが好ましいが、LED や PD にも長期測定における劣化の影響が懸念されるため、今回は短時間内の引き算によりこれらの影響を排除することにした。また、過去の実験で示してきた蛍光強度の変化にはこれほど時間はかからない。今回はガラス基板と底面のシャーレに接着しているため、溶液の浸潤に時間がかかっている。

4 日間測定した場合の蛍光強度変化について、初日を 100%とした場の 1 日ごとの変動の様子を図 -(2A)-1.29b に示す。Day3 における劣化度を評価したところ、測定間 1 分では、17%も蛍光強度が落ちていることが分かった。一方、5 分では 3%、10 分では 2%程度の変化であった。蛍光劣化の大きさは、光を与えた時間の積分となると考えられるため、これらの数値はほぼ理論通りである。このまま劣化が続くと測定間隔 1 分では 3 週間、5 分では 15 週間（約 4 か月）、10 分では 30 週間（約 8 ヶ月）で蛍光変動が 0 になると予想される。ただし、埋め込みによる外部環境要因も考えると、これらの期間はさらに短くなると考えられる。

現在市販されている連続血糖測定器の測定間隔は 5 分、血糖センサの寿命は 3 日間である。我々の作製した血糖センサが 3 ヶ月以上の機能性を保持して

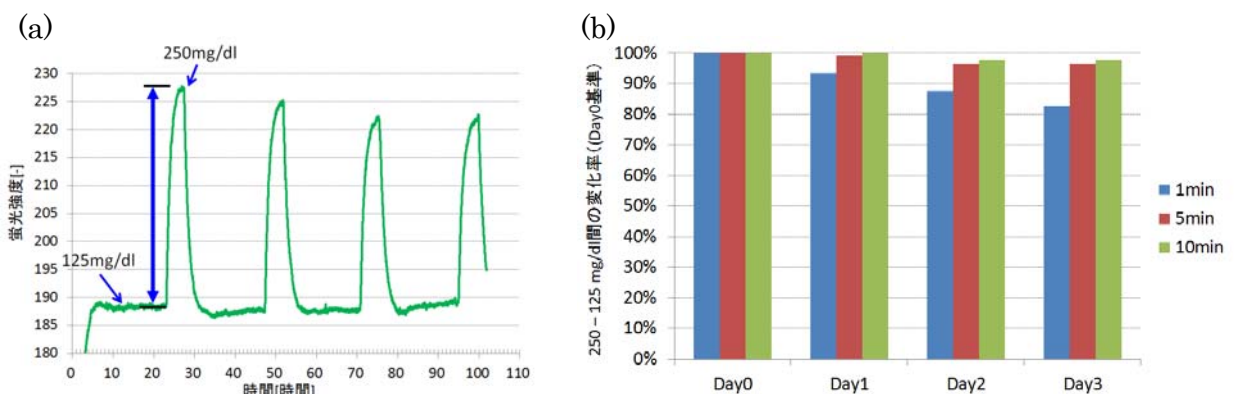


図 -(2A)-1.29 長期蛍光測定結果 (a)4 日間の連続測定 (b)蛍光劣化度評価

いることは既に過去の研究成果で示した。この機能をさらに向上させフルタイムでの連続測定を実現するとともに、現行商品と変わらない測定間隔を実現するためには、測定間隔 5 分が適当であることが、本研究より示唆される。

d. ラット覚醒下蛍光強度測定システムの構築及び連続測定の実施

これまでの研究において、糖応答性蛍光ゲルセンサが体内グルコース濃度の検出に適していることを様々な方法で示してきた。しかし、連続血糖測定の実用化へ向けては、その検出装置を備え、システムとして構築することが必要となる。これまでの実験では蛍光検出に蛍光実体顕微鏡を用いて、画像解析による測定を試みてきた。しかし、これではサイズが大きく、体へ常に装着して測定するような装置へと実用化することはできない。そこで本項では、市販の LED と PD を使い、ラットの耳に装着できるシンプルな装置の開発と、無線通信を使ったデータ処理システムを構築し、ラット覚醒下での連続蛍光測定を試みた。

ア. 実験方法

<原理確認>

[実験器具・装置]

前述の長期蛍光測定用の準備と同じ。

[試薬類]

測定用サンプル、グルコース溶液 (0, 31.25, 62.5, 125, 250, 500, 1000mg/dl)

[実験手順]

1. 図 -(2A)-1.28 に示すように実験装置をセットアップした。
2. 0mg/dl の溶液から測定を開始した。
3. グルコース溶液を交換し 50 分ほど放置した。この操作を濃度が低いほうから順に行った。

<装着型蛍光測定器>

[構成部品]

チップ抵抗 (1 M Ω)、チップコンデンサ (0.01 μ F, 0.1 μ F)、表面実装型紫外光 LED (BIVAR 中心波長 405nm)、フォトダイオード (G6262 浜松ホトニクス) フレキシブル基板 (設計後、業者に作製依頼) マイコンボード (スイッチサイエンス、Arduino Fio)、MATLAB (Arduino 制御ライブラリ)、筐体 (光造

形にて作製)、enloop Pro、接着剤(スコッチ、プレミアゴールド ブラック)、
Xbee Pro S1 (スイッチサイエンス)、ポリイミドテープ

[電子回路]

基本は in vitro 蛍光測定器と同じ (図 -(2A)-1.27c)。

[検出部]

測定装置の筐体は光造形にて作製し、部品を乗せたフレキシブル基板を設置し、接着剤で固定した。図 -(2A)-1.30a に検出部の完成品を示す。

[無線部]

無線通信には、市販の Xbee を使用した。Xbee を無線専用のマイコン Arduino Fio に取り付け、通信用アダプタを備えた PC との無線通信を確立させた (図 -(2A)-1.30b)。

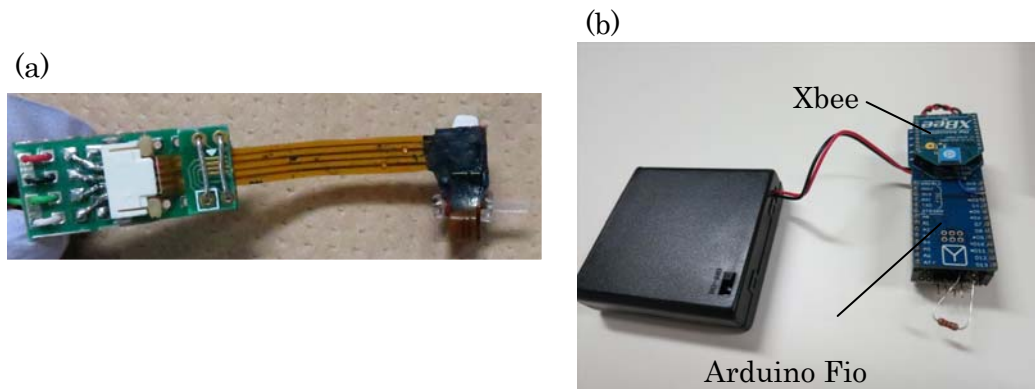


図 -(2A)-1.30 覚醒下測定装置 (a)検出部、(b)制御部

<切片作成方法>

[実験器具・装置]

手術器具

[試薬類]

ホルマリン中性緩衝液 10%

[実験手順]

1. ラットを所定の安楽死法に従って、安楽死させた。
2. 埋め込まれたゲルを切断しないように、耳だけを切り落とした。
3. 切り落とした耳をホルマリンに浸けて3日放置した。
4. ホルマリン浸漬後、HE染色は業者に依頼した (図 -(2A)-1.31)。



図 -(2A)-1.31 蛍光測定終了後の切片サンプル

<麻酔下糖負荷試験>

[実験器具・装置]

装着型蛍光測定器、PC (MATLAB)、血糖測定機 (accu-check, Roche)、キズパワーパッド (Johnson & Johnson)、アロンアルファ (東亜合成株式会社)、眉そり用バリカン (耳の除毛用)

[試薬類]

50% グルコース溶液、0.25% インスリン溶液、70%エタノール

[実験手順]

(蛍光測定器の装着)

1. ラットをイソフルラン吸引麻酔で眠らせた。
2. ラットの耳を眉剃り用のバリカンで除毛した。
3. エタノールを綿球に染み込ませ、耳を脱脂した。
4. 蛍光ゲルの周りにキズパワーパッドを貼り付けた。
5. 装着型蛍光測定器を蛍光ゲルを覆うように設置し、キズパワーパッドと装置との間をアロンアルファで接着した (図 -(2A)-1.32)。



図 -(2A)-1.32 装着された蛍光検出装置

(糖負荷試験)

1. 蛍光の測定開始と同時に採血し血糖測定器で血糖値を測定した。以降は、血糖 5 分毎に血糖値を測定した。
2. 測定開始から 10 分以降で測定値が一定になったら、グルコース溶液(0.5 ~2ml) を腹腔内に打った。
3. 血糖値上昇後、値がプラトーになった時点でインスリン溶液 (0.5ml 以下) を腹腔内に打った。
4. 血糖値が下がり、ほぼ一定になったところで実験を終了することとした。

<覚醒下測定>

[実験器具・装置]

装着型蛍光測定器、PC (MATLAB)、血糖測定機 (accu-check, Roche)、キズパワーパッド (Johnson & Johnson)、アロンアルファ (東亜合成株式会社)、眉そり用バリカン (耳の除毛用)、ハーネス、自動採血装置 (EICOM)、インフュージョンポンプ (EICOM)、連続血糖測定器 (CGMS、miniMed)、回転台、採血・投与用ライン、各種手術器具、高糖食 (シュクロース 60%、リサーチダイエット)

[試薬類]

50% グルコース溶液、0.25% インスリン溶液、70%エタノール

[覚醒下測定システム概要]

覚醒下測定システムは大きく分けて、装着型蛍光測定装置、CGMS、自動採血装置、グルコース投与用インフュージョンポンプの 4 つから構成される (図-2A)-1.33)。また、ラットの動きに合わせて装置が回転し、コードが絡まないようにするため、装置を支持できる回転台を作製した。この回転台に蛍光測定装置のコントロール部と CGMS の両方を設置した。また、ラットにカニューレションされたグルコース溶液投与及び採血用のラインも本回転台内部に設置されたシーベルを介して自動採血装置へと接続されている。これにより、ラットへ装着された全ての装置はラットの動きに左右されることなく機能できる。

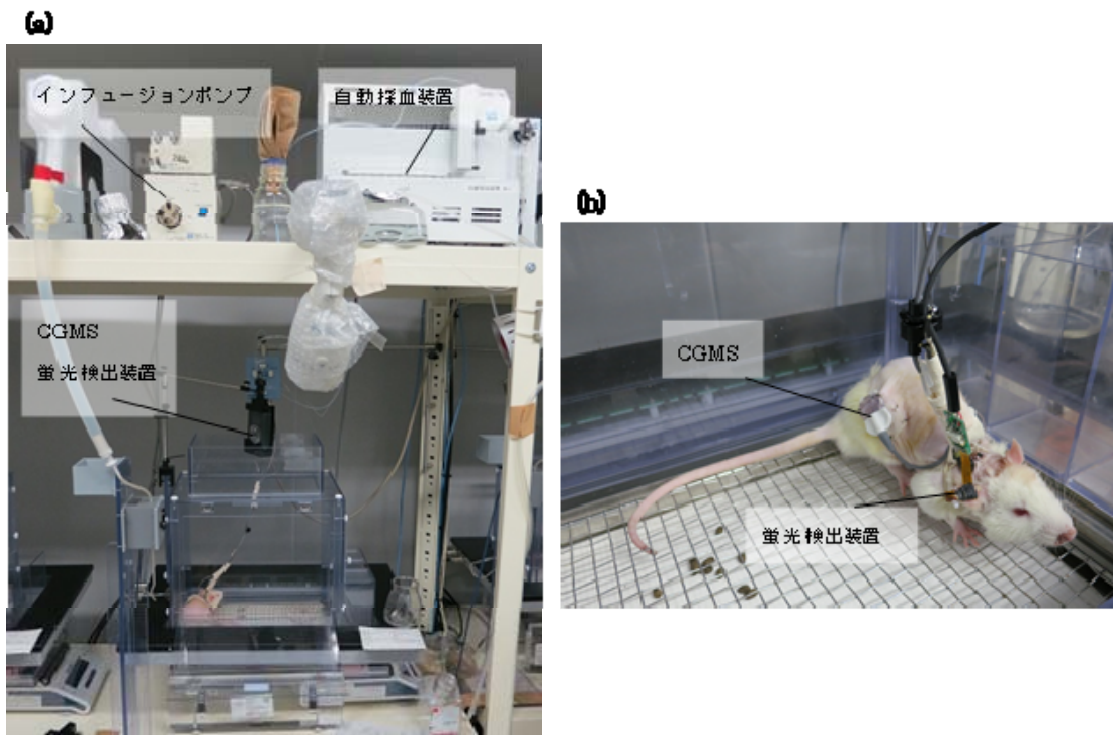


図 - (2A)-1.33 覚醒下ラット測定システム (a)測定システム全体像 (b)センサ、ラインを装着したラット

[実験手順]

(蛍光測定器の装着)

蛍光検出装置の装着方法は、麻酔下測定と同様なので省略する。

(採血・薬剤投与用ライン挿入)

採血用のラインは頸静脈、薬剤投与用ラインは下肢静脈に挿入した。基本的に同様の手技となるため、一般化した挿入方法を以下記載する。

1. 実験の前に手術部を除毛した。除毛方法は、前述の方法と同様。
2. ラットをイソフルラン吸引麻酔で眠らせた。
3. 手術部を消毒し、ハサミで皮膚に切り込みを入れた。
4. 目的の血管周囲の組織を剥離した。
5. 剥離された血管にマイクロハサミで切り込みを入れ、カニューレーション用のチューブを挿入した。
6. 挿入したチューブは抜けないように糸で内部の組織にくくりつけた。
7. 手術終了後傷口を縫った。

※埋め込み場所とチューブの位置を図 - (2A)-1.34 に示す。

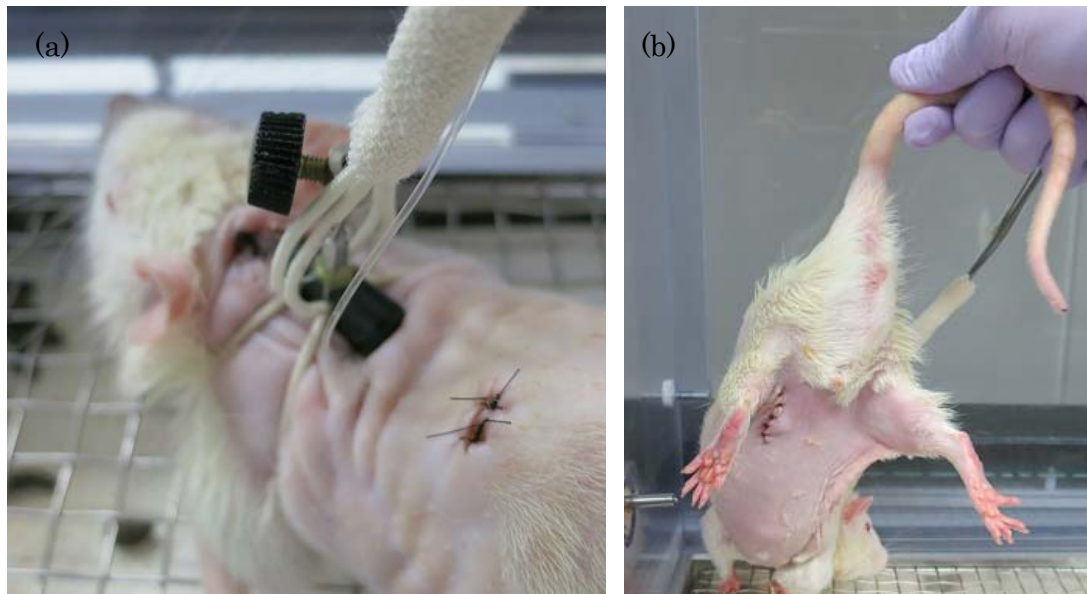


図 1.34 (2A)-1.34 手術後のラット (a)下肢へ挿入した薬剤投与ラインの背中側、(b)下肢への手術場所

(覚醒下糖負荷試験)

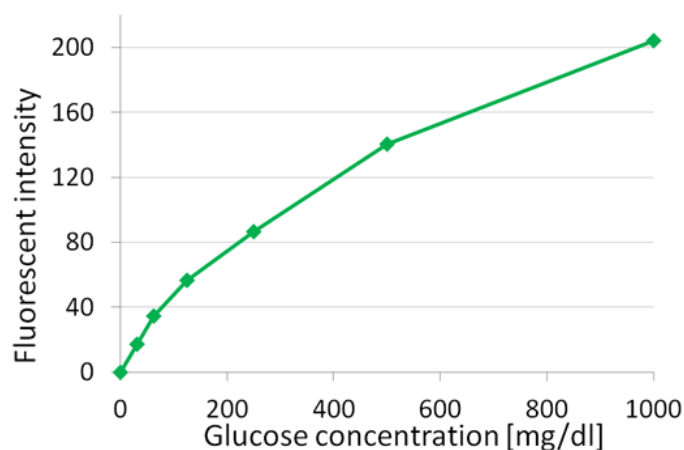
覚醒下で効率的に血糖を上昇させるため、上記作製した投薬ラインを通じてグルコース溶液を直接血管内に投与した。投与条件は、 $33\mu\text{l}/\text{min}$ 、 30min として、1日の投与量は 1ml までとした。同時に実施した自動採血では、1回の採血量を最小の $30\mu\text{l}$ とし、1日の実験で総量最大 $500\mu\text{l}$ としてラットの体に負担がかからないようにすすめた。

また、通常の食餌も高糖食を与えて、普段よりも大きな血糖変動を測定しやすい環境を整えた。

イ. 結果・考察

<原理確認 (濃度) >

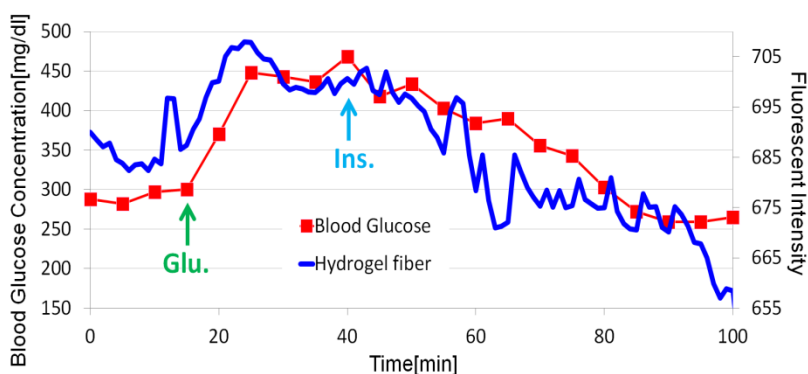
図 1.35 (2A)-1.35 に、グルコース濃度と蛍光測定装置で測定した蛍光強度の関係を示す。グルコース濃度の上昇に伴い蛍光強度も上昇しており、測定に必要とされるグルコース濃度範囲 ($0\sim 1000\text{mg}/\text{dl}$) で蛍光検出装置が機能することがわかった。なお、グラフが完全な線形ではなく、高濃度となるに従って徐々に直線の傾きが小さくなるのは使用している蛍光色素の特徴であり、本蛍光測定装置でもその特性を再現できている。これらのことから、我々の作製した蛍光測定装置は蛍光ゲルの測定に使えることがわかった。



図①-(2A)-1.35 グルコース濃度と蛍光測定装置で測定した蛍光強度の関係

<麻酔下測定>

蛍光検出装置での経皮的な測定が可能であるか評価するため、覚醒下測定を実施する前に、麻酔下測定を実施した。蛍光検出装置を用いて実施した麻酔下糖負荷試験の結果を図 1-(2A)-1.36 に示す。赤の血糖値の変動に対して、青で示した蛍光測定値は追従しており、これまでの実体顕微鏡と同様の測定が可能であることがわかった。なお、測定値はノイズを多く含んでおり、値の上下動が大きくなることがある。当初これらノイズの原因は外乱光と考えていたが、暗闇の中で実験を実施しても同様の結果であったため、外乱光の影響ではなかった。ただし、本研究内ではフィルタを最適化していないため、測定光が皮膚を通過する際に何らかの皮膚の状態による透過光量変化があった可能性が考えられる。今後実用化へ向けては、フィルタの最適化と皮膚状態へ対応するリファレンスの導入により、測定値の安定化を図る必要がある。



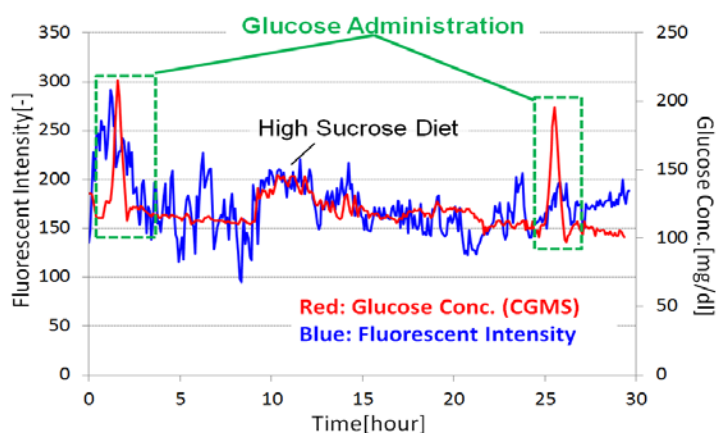
図①-(2A)-1.36 麻酔下糖負荷試験結果 (Day30)

<覚醒下測定>

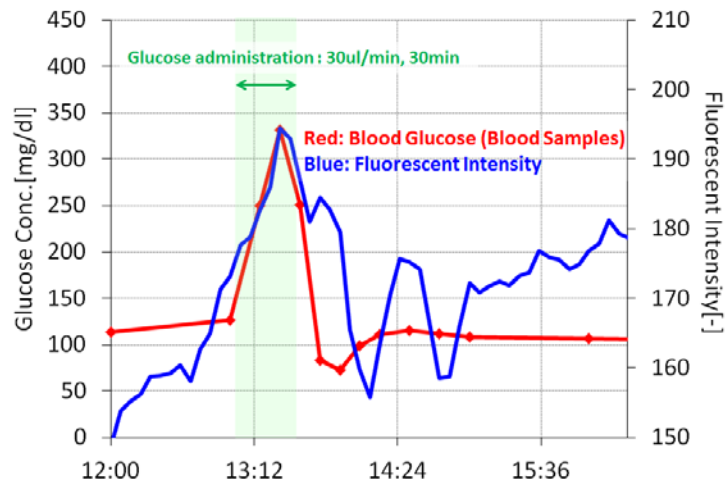
図 ①-(2A)-1.37 に、蛍光測定と CGMS の同時測定を 30 時間実施した結果を示す。青の蛍光強度変動には多くのノイズがのってしまっているが、赤の CGMS で測定した血糖変動と似たような挙動を示した。特に、二度の糖液負荷と、高糖食を与えた時の蛍光強度と血糖変動の上下動タイミングはほとんど一致していた。さらに、二度目の糖負荷について、採血した血液から測定した結果との比較を図 ①-(2A)-1.38 に示す。本結果についても、上昇のタイミング、ピークの位置が一致していた。これらの結果から、蛍光検出装置で測定した蛍光強度の変化は血糖変動を反映したものであることが示唆される。

しかし、麻酔下測定以上にノイズが大きくなっていった。これには主に次の 4 つの影響が考えられる。 覚醒下測定ではラットが装置を外そうとする動作。

体勢を変えるため、装着部位周辺の皮膚が多少引っ張られることによる測定部皮膚厚の変化。 ラットが動くことにより測定部が動く。内部のゲルも周囲の組織と一体化して完全に動かないわけではないので、ラットの動きによって測定部がずれる可能性がある。 ラットの皮膚の状態（色や温度など）が変化した。実用化へ向けては、これらのノイズ要因を精査し、リファレンス物質や光を利用することで、測定を安定化させることが必要となる。また、ノイズが大きいため測定精度は悪くなってしまうが、動きに合わせて装置が外れず、ずれにくくするなど機械的な工夫をするだけでも、麻酔下測定で得られているレベルまでは測定精度を向上させることができると考えられる。今後は、計測面と装置構造の工夫両面から進めることで、精度の高い測定へと発展することが期待される。



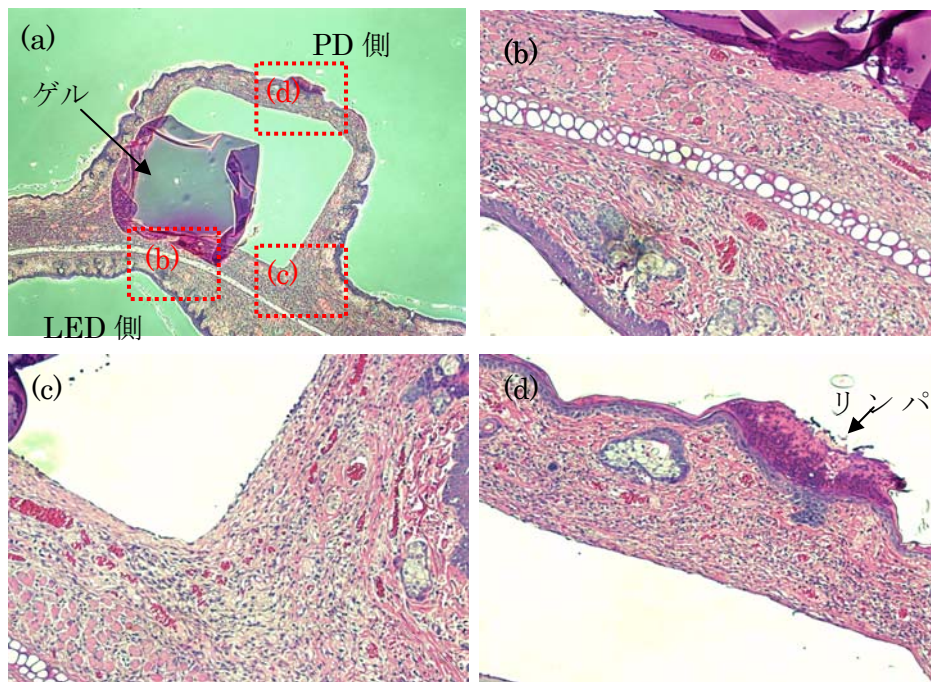
図①-(2A)-1.37 覚醒下連続測定結果



図①-(2A)-1.38 グルコース負荷時の蛍光・血糖変動 (拡大)

<測定による耳への影響評価>

蛍光測定装置は耳へ直接紫外光を当てるため、長時間にわたる測定では組織に異常な影響を与えてしまう可能性がある。そこで、連続測定装置を装着して7日間、5分ごとに紫外光をあて続けたラットについて、耳組織切片を作製し、組織に異常が起きていないか調べた。図 ①-(2A)-1.39 に顕微鏡で確認した組織の結果を示す。



図①-(2A)-1.39 測定後の耳切片写真 (a)10倍、(b,c,d)60倍

紫外 LED 光による異常があれば、組織全体に死細胞やマクロファージなどの細胞がみられるはずだが、組織内にそれらの反応は見られなかった (図 -(2A)-1.39b)。また、ゲル周辺の組織にも不要な組織化や炎症の様子はなかった (図 -(2A)-1.39c)。しかし、PD が装着されていた耳の外側には薄くリンパ球の死骸が存在した。装置と耳の摩擦や、装置着脱の際に傷つけてしまった可能性が考えられる (図 -(2A)-1.39c)。なお、この程度の炎症反応であれば、3 日程度で回復すると考えられるため、実際の測定では問題ない。

以上より、紫外光による組織への影響はほとんどないということがわかった。ただし、皮膚と装置の摩擦などによって傷つけてしまう可能性があるため、実用化へ向けた取り組みの中で、傷つけない装着方法の工夫が必要となるだろう。

(2A)-1-4 まとめ

(2A)-1-4-1 最終成果

本研究により得られた成果物は完全埋め込み型の血糖センサとそれを利用した連続蛍光測定装置の二つである (図 -(2A)-1.40)。血糖測定センサについては、PEG を導入した蛍光ゲルファイバーにより 140 日間という長期の機能性保持に成功した。これは、従来の半埋め込み型連続血糖測定用センサが 3～7 日間しか使うことができないのに対し、大きな優位性を持つと考えられる。そして、完全埋め込み型であるため感染のリスクが全くない点は、他の血糖センサ及び血糖測定方法にはない特徴である。また、血糖測定精度についても経皮的な測定で従来の連続血糖測定センサよりも測定精度が高く、一般に精度が高いと言われる観血式の血糖測定器と同程度であると示すことができた。現行使用されている連続血糖センサの課題は、センサ寿命の短さと感染リスク、測定精度が低いため使用が限定されることであるが、これらの課題を我々の作製した血糖センサにて解決できる可能性を示すことができた。

本研究で作製した血糖測定システムはラットの耳に特化しているが、ヒトへ応用する場合に必要とされるシステム構成や測定装置構造についての検討及び、今後の完全埋め込み型の血糖測定システム実現へ向けた取り組みを進める上でのプラットフォームを築くことができた。本計測システムを利用することで、実用化へ向けて必要なデータ収集も容易に実施することができる。本装置の特徴は、特許にもなった蛍光ゲルを位置決めできる構造と無線通信機能を備えていることである。無線化することで、装置の小型化が可能となり、装着容易な装置へと発展させることができる。また、蛍光ゲルと測定部の位置ズレはノイズの要因となるため、それに対処する構造を考案し特許化できたことも大きな成果である。



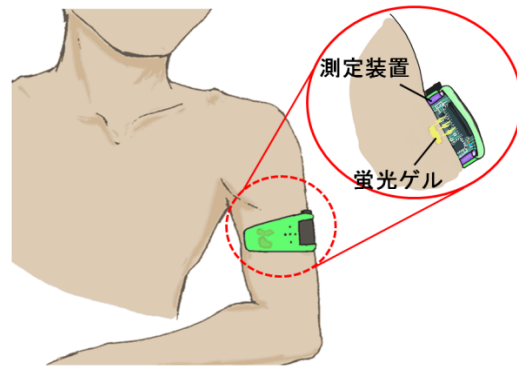
図①-(2A)-1.40 (a)蛍光ゲルファイバー、(b)蛍光測定装置

経皮的な測定を行う場合直接ヒトへ埋め込んで試験するのは、安全上難しい。しかし、本研究にてラットへ埋め込むことで皮膚や組織の状態、ラットの動きがノイズとなって測定値に現れることがわかった。これは、今後のヒトを目的とする実用化へ向けた信号補正の方法や参照光の導入を考える上で有用な情報となるだろう。

その他方法論として、生体適合性を向上させるために取り組んだポリマーブラシやナノインプリンティング、ナノパターンゲル表面の発想は、本蛍光ゲルだけでなく、他の埋め込みデバイスの生体適合性向上にも使えるアイデアである。ナノパターン表面の利用は、これまで埋め込みデバイスの表面を化学的な処理でコーティングして生体適合性を向上させてきたデバイスに対し、機械的な構造からもアプローチできる可能性を示すことができた。これらも、本研究で得られた成果として、他のデバイスへ応用していきたい。

(2A)-1-4-2 今後の展開

今後はヒトでの実用化へ向けて、簡単に埋め込みが可能で簡単に装着できる測定装置へと発展させることが期待される (図 ①-(2A)-1.41)。蛍光ゲルについては、本研究内で血糖測定に使えることを示すことができた。しかし、測定装置との組み合わせや、皮膚や外部からのノイズをキャンセルするためのリファレンス物質の導入、測定に適した形状への変更などさらなる改善の余地は残されている。また、生体適合性に関しても、ヒトへ埋め込む場合は高い安全性が要求されるため、ラットよりも大きな動物を使った実験や評価方法の検討が必要になる。



図①-(2A)-1.41 ヒトへの応用イメージ図

連続血糖測定器は人工膵臓への応用も可能である。特に人工膵臓では、連続血糖測定精度と測定期間が問題となることが多い。これらの課題を克服できる連続血糖測定器が存在せず、インスリンポンプとの連動アルゴリズム開発にとって障害となっている。我々の血糖センサは測定精度が高く、長期の埋め込みが可能であるため、これらの課題を解決できる可能性が高い。人工膵臓が実現できれば、1型糖尿病患者のQOL向上に大きく貢献できるだろう。

最後に、繰り返しとなるが糖尿病はこれからも注目されていく病気の1つであり、測定機器や医薬品開発、治療方法などは益々発展していくことが予想される。我々も本研究で得られた血糖センサ及び測定システムの実用化へ向けた取り組みを今後も継続し、連続血糖測定システムの開発だけでなく、本デバイスを使って得られる様々な知見を糖尿病の課題解決へと役立てていきたい。

参考文献

- 1) D. R. Whiting, L. Guariguata, C. Weil, J. Shaw: *Diabetes Research and Clinical Practice*, Vol. 94, pp.311-321 (2011).
- 2) N. Unwin, D. Whiting, D. Gan, O. Jacqmain, G. Ghyoot: *IDF Diabetes Atlas Fifth edition*, International Diabetes Federation, 2011, pp.38-39
- 3) J. Y. Poirier, I. Guilhem, N. L. Prieur, H. Allannic, L. Campion, D. Maugeudre: *Diabetes Care*, Vol. 21, pp.1919-1924(1998)
- 4) S. F. Malin, T. L. Ruchti, T. B. Blank, S. N. Thennadil, S. L. Monfre: *Clinical Chemistry*, Vol. 45, No. 9, pp.1651-1658(1999)
- 5) H. M . Heise, R. Marbach, Th. Koschinsky, F. A. Gries: *Artificial Organs*, Vol. 18, No. 6, pp.439-447(1994)
- 6) R. J. Erckens, M. Motamedi, W. F. March: *J Ram Spec*, Vol. 28, pp293-299(1997).

(2A)-2 細胞の立体構造形成プロセスの開発

(2A)-2-1 はじめに

本プロジェクトでは、医薬品候補化合物の代謝様式や動態の予測を、培養細胞を用いた試験管系で行えるデバイスを目指して、肝細胞を含む様々な細胞を立体的に組み立てて、デバイス上で機能的な 3 次元ヘテロ肝臓組織を形成するプロセスを開発する。

生体肝臓において、肝細胞は極性、すなわち血管側膜と毛細胆管側膜を持つ。この特殊化した膜構造により、血管側から物質を細胞内に取込み、胆管側や血管側に細胞内で代謝された物質を排出している。平面培養した肝細胞では胆汁排出活性やトランスポータの局在といった極性を失っている。すなわち、生体内の肝臓で行われている正常な肝細胞への化合物の取込み、排出が起こらなくなっている。さらに、平面培養環境に置かれると直ちに持っていた代謝活性やトランスポータ活性も著しく低下する。これらは上記、「医薬品候補化合物の代謝様式や動態の予測を、培養細胞を用いた試験管系で行えるデバイス」の開発のために求められる性能である。分散された肝細胞集団に極性を再構成させるための、さまざまな方法が開発研究されている。もっとも広く使われ、医薬品候補化合物の胆汁排出活性測定にも用いられている方法に、サンドイッチ培養法がある。サンドイッチ培養法の元法は、ゲル化したコラーゲンの表面に肝細胞を播種し、続いてその上にコラーゲンを重層して、細胞を 3 次元的な環境で培養するというものである。しかしながら、サンドイッチ培養法で作製される肝細胞の極性誘導は不均一である。したがって、肝細胞の極性化によって形成される代表的な構造物である、毛細胆管の形成位置や形状が不均一であり、その数や面積が限定されている。その結果、毛細胆管に排出される代謝物を直接回収して解析することはできない。毛細胆管構造がキレート剤により開放され、その内部の代謝物が培養液中に漏出してくることを利用して、代謝物を回収する方法がある。しかしながら、そのためにも比較的大量の細胞が必要であり、通常は一つのアッセイ当たり、表面積約 1.95cm^2 の培養器上に接着した約 20 万個の肝細胞を必要とする。また、この方法では、血管側代謝物と胆管側代謝物を区別することができないため、血管側代謝物サンプルと血管側胆管側代謝物サンプルを比較して間接的に予測するしかない、といった問題がある。

本研究開発課題では、肝細胞を用いて、毛細胆管構造を制御して形成するプロセスを開発し、より正確に生体の肝臓での代謝輸送を予測できるような肝細胞培

養系の確立を目指した。

要素研究を行うフェーズでは、ガス透過性の PDMS 製薄膜を用いて肝細胞の胆管形成過程を解析した。さらに、ガス透過性薄膜表面に線型および円型の微小溝を作製して、そこに肝細胞を制御してパターンニングするプロセスを検討したうえ、溝の形状によってどのような形状や大きさの毛細胆管ができるか検討して、毛細胆管形成制御のための指針を見出した。

その後の実証/基板技術研究のフェーズでは、要素研究で得られた知見により作製された細胞組織が創薬スクリーニングの現場で用いられるデバイスへの組み込み、及びそれを用いた試験サービスを実用化と想定し、「微細組織に化合物添加」、「代謝物抽出」、「分析して生体と同等のデータを取得する」、といった一連の操作ができることを、試験デバイスを作製して実証することを目標とした。具体的には、要素研究で得た毛細胆管形成制御方法の指針に基づき、ガラス管などの微細管を毛細胆管構造に穿刺するのに最適な細胞配置方法を検討し、胆管構造内代謝物の抽出を実施した。すなわち、ガラスキャピラリーで蛍光胆汁酸などの胆管代謝物を吸引して、定量分析するために、胆管面積、胆汁排出活性を最大にできるような、コラーゲングル円型窪みの面積および深さを決定し、配列を最適化した肝細胞集団から胆管代謝物を直接吸引して抽出し、分析できることを実証した。

(2A)-2-2 要素研究の概要 (H20-H22)

(2A)-2-2-1 中間目標

「細胞の空間的配置の制御等により毛細胆管構造などの微細組織構造を誘導する手法選定に関する指針を得る。」

具体的には、PDMS 製薄膜やコラーゲングル表面に微細な様々な形状の溝を形成し、その溝内にラット初代肝細胞を配置することで形成される毛細胆管構造を、毛細胆管に蓄積する蛍光基質の共焦点顕微鏡画像より解析し、肝細胞の配置と毛細胆管構造の形状の規則性を明らかにする。

節(2A)-2-2-21 では、ガス透過性 PDMS 薄膜基板の毛細胆管形成に及ぼす影響について解析した結果を報告する。

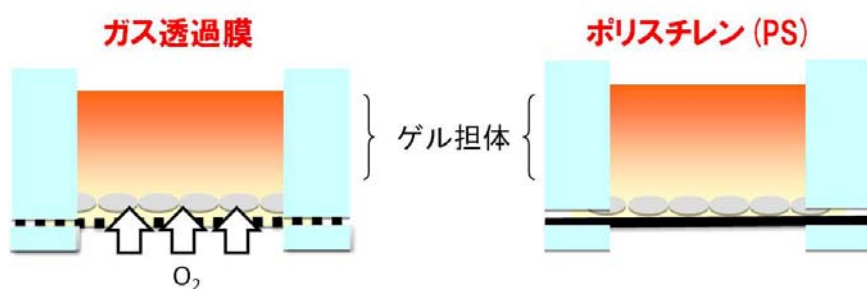
節(2A)-2-2-3 では、ガス透過性コラーゲングル表面に溝を作成し、そこに肝細胞を配列し、毛細胆管を形成するプロセスの検討結果について記載する。

(2A)-2-2-2 ガス透過性 PDMS 薄膜基板による毛細胆管形成の検討

肝細胞を立体的に配置する手法として、様々な表面処理を施した PDMS 薄膜基板表面を用いることを計画した。その予備検討の段階で、ガス透過性をもつ PDMS 薄膜表面上に接着した肝細胞が、従来のポリエチレン製基板より毛細胆管を効率よく形成することを見出した。本節ではガス透過性薄膜上で肝細胞を培養した時の毛細胆管形成の様相を報告する。

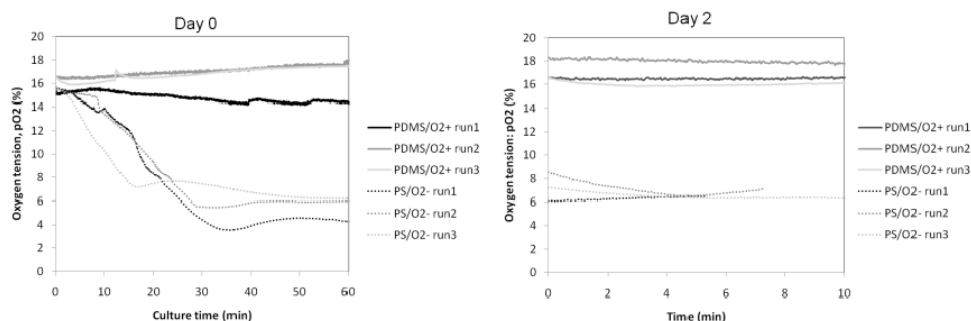
a. 酸素分圧を高めた肝細胞培養の作製

厚さ約 1 mm の PDMS 製薄膜を底部に張った 24 穴プレートを作製した。図 - (2A)-2.1 のように、ラットから調製した初代肝細胞を PDMS 膜プレート (PDMS) およびポリスチレン製プレート (PS) に播種し、マトリゲル含有培地で 37°C、5%CO₂ インキュベータを用いて培養した。



図①-(2A)-2.1 ガス透過性膜培養 (左) と従来のポリスチレン上での肝細胞サンドイッチ培養の模式図

細胞播種直後および、培養 2 日目に、培養培地中の肝細胞直上の酸素分圧を、酸素濃度計を用いて測定した (図①-(2A)-2.2)。

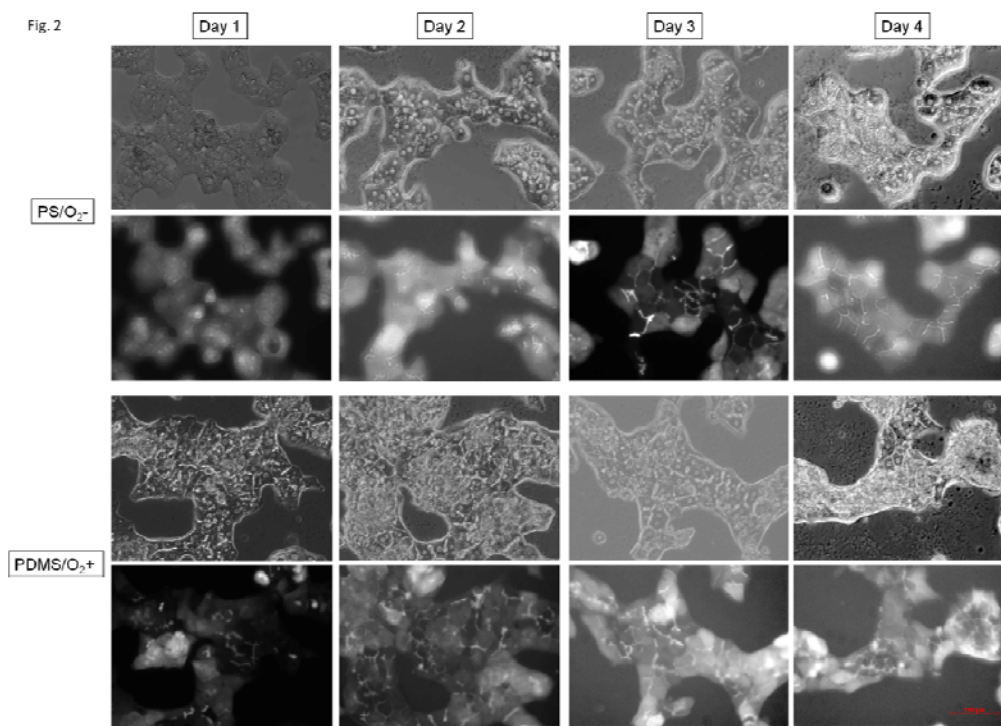


図①-(2A)-2.2 肝細胞培養開始直後 (左) および培養 2 日目 (右) の細胞近傍の酸素濃度

細胞播種直後においては、PS では酸素濃度が 60 分以内に 3~6%に低下したのに対して、PDMS では 60 分以降も 14~18%に保たれていた。この酸素濃度は培養 2 日目においても保たれていた。このことから、PS では酸素分圧 4%程度の低酸素状態、PDMS では酸素分圧 16%程度の富酸素状態で、肝細胞を培養していることが分かった。

b. 毛細胆管形成過程

肝細胞を播種した (0 日目とする) のち、1, 2, 3, 4 日目に、5 (and 6)-carboxy-2',7'-dichlorofluorescein diacetate (CDFDA)を用いて、毛細胆管の染色を行った (図①-(2A)-2.3)。



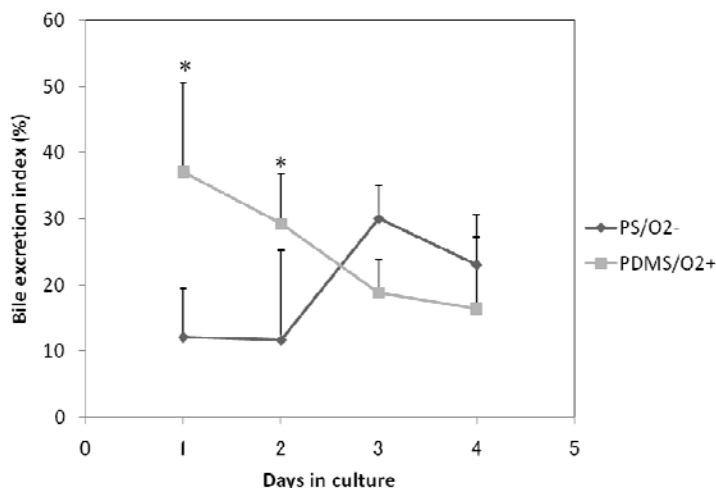
図①-(2A)-2.3 従来のポリスチレン基板上 (上) と PDMS 製ガス透過性膜上での肝細胞培養の様子と CDFDA 染色による毛細胆管形成の様子

PS で播種後 3 日目から毛細胆管が明瞭になるのに対して、PDMS では播種後 1 日目から毛細胆管の形成が見られ、播種後 4 日目まで維持されているのがわかった。

このことから、酸素透過性 PDMS 膜は、肝細胞の毛細胆管形成を促進する効果があると言える。

c. 胆汁排泄活性

続いて、トランスポータを介して毛細胆管へ輸送される薬物の試験への有効性を示すため、毛細胆管へ排出される CDFDA を定量することで、胆汁排出活性を調べた (図①-(2A)-2.4)。



図①-(2A)-2.4 CDFDA を用いた胆汁排出活性測定

(2A)-2-2-3 空間的に制御して配列した肝細胞による毛細胆管形状制御プロセス検討

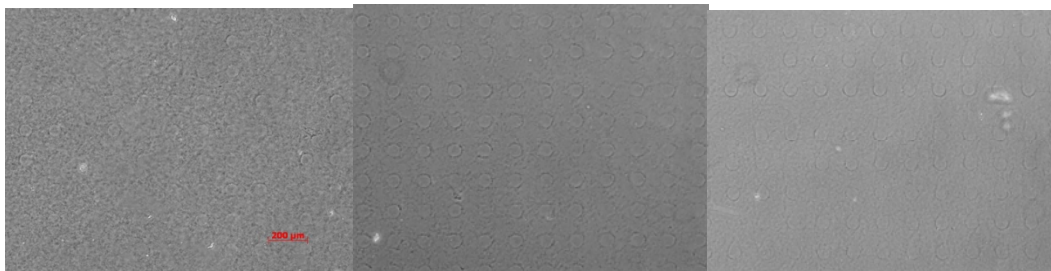
肝細胞を立体的に配置し、毛細胆管を制御して形成させる手法としてさまざまな検討を行った結果、ガス透過性膜上のコラーゲンゲル表面に微細な溝を形成し、その内部に肝細胞を配列する方法を選択するに至った。本節ではコラーゲンゲル表面に形成した微細な溝 (マイクロパターン化コラーゲンゲル) にラット初代肝細胞を配列するプロセス、および、マイクロパターン形状による毛細胆管形状の状態について報告する。

a. マイクロパターン化コラーゲンゲル作製のためのコラーゲン種類と濃度の検討

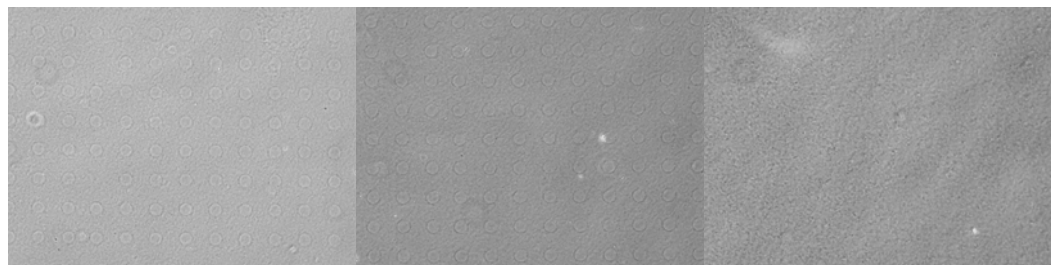
PDMS スタンプで窪み (マイクロパターン) を形成し、そのマイクロパターン内に肝細胞を配置する、というプロセスを用いることにした。はじめに、マイクロパターンを施すコラーゲンの最適なゲル種類と濃度を、形成されたマイクロパターンの形状により検討した。コラーゲンには、新田ゼラチン社製のゲル化するコラーゲンであるコラーゲン I-A および I-P を用いた。また、濃度は

当該コラーゲン製品から作製できる最も高濃度の 2.25 mg/mL から、1.5 mg/mL, 0.75 mg/mL とした。PDMS スタンプには直径 60 μ m の円形を用いた。

コラーゲン I-A (図①- (2A)-2.5) および 1.5mg/mL コラーゲン I-P (図①- (2A)-2.6) ではマイクロパターンの淵が歪んだものも多く、マイクロパターン形成が確実でないことがわかる。また、コラーゲン I-P では最も低濃度の 0.75mg/mL ではマイクロパターンが形成されなかった。したがって、今後のコラーゲンゲル表面へのマイクロパターン化に用いるコラーゲン組成は 2.25mg/mL コラーゲン I-P を用いると決定した。



図①- (2A)-2.5 マイクロパターン化コラーゲンゲル
コラーゲン I-A を用いた場合。:左から濃度 2.25mg/mL, 1.5mg/mL, 0.75mg/mL

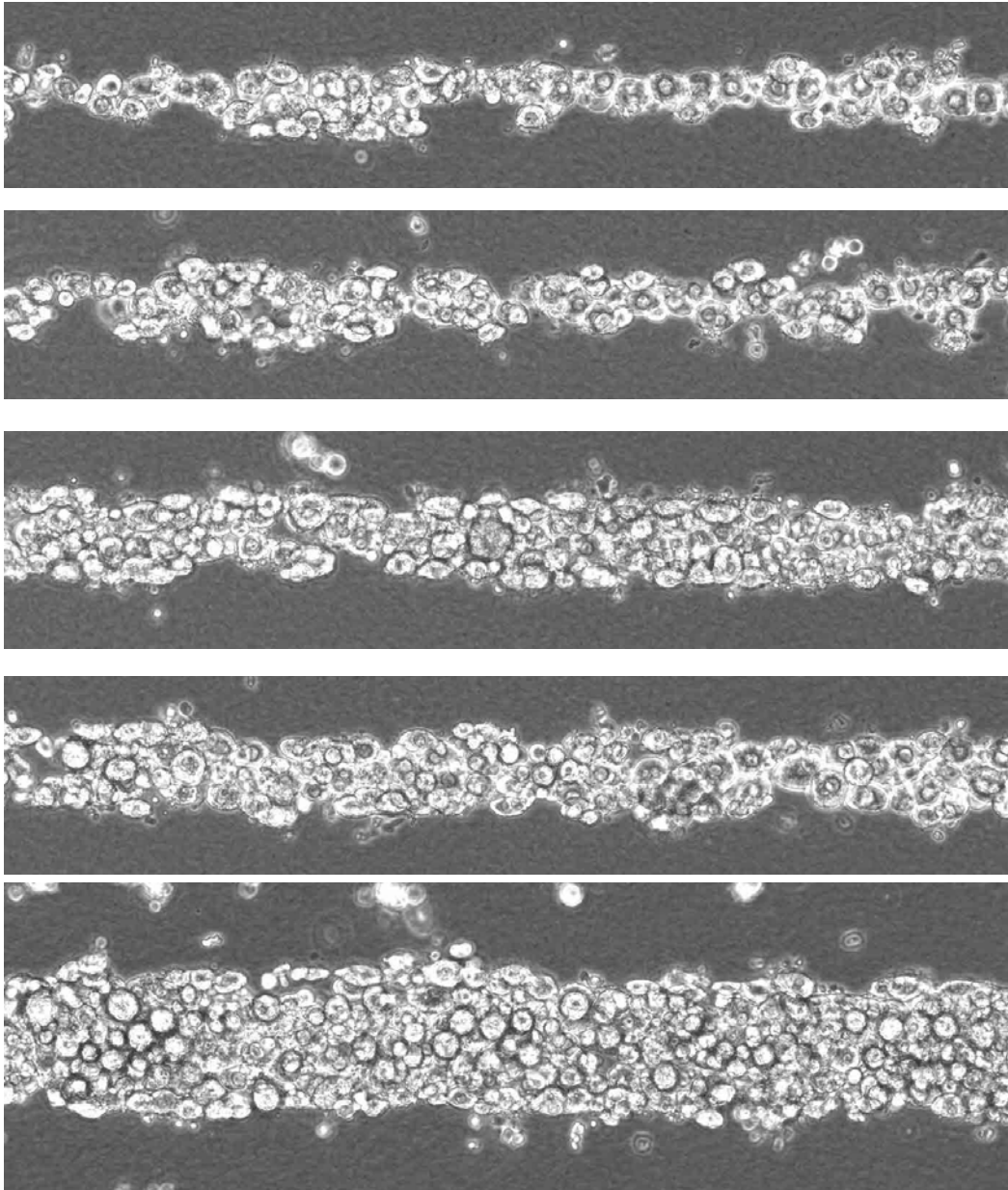


図①- (2A)-2.6 マイクロパターン化コラーゲンゲル
コラーゲン I-P を用いた場合。:左から濃度 2.25mg/mL, 1.5mg/mL, 0.75mg/mL

b. ラット初代肝細胞の配置プロセスの検討

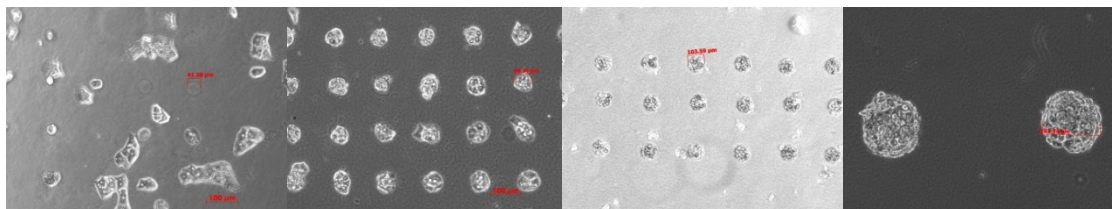
続いて、本方法を用いて初代肝細胞を配置できるマイクロパターンの形状とサイズを決定するため、コラーゲンゲル表面にいろいろなサイズの線形、円形のマイクロパターンを形成して、肝細胞の配置状態を評価した。

線形の場合、線幅が 20,30 μ m でもマイクロパターン内に配列はできるが、細胞配列が途切れる部分が多く生じた。40-100 μ m の範囲で細胞配列がほとんど途切れる部分なく配置させることができた (図①- (2A)-2.7)。



図①- (2A)-2.7 マイクロパターン化コラーゲンゲルへ配置された肝細胞
上からマイクロパターン線幅 20,30,40, 50, 100 μ m の場合。

円形の場合、直径が $40\mu\text{m}$ ではマイクロパターン内に細胞が配置できない確率が高かった。 $60\text{-}200\mu\text{m}$ の範囲では高い頻度でマイクロパターン内部に細胞を配置することができた。(図①-(2A)-2.8)



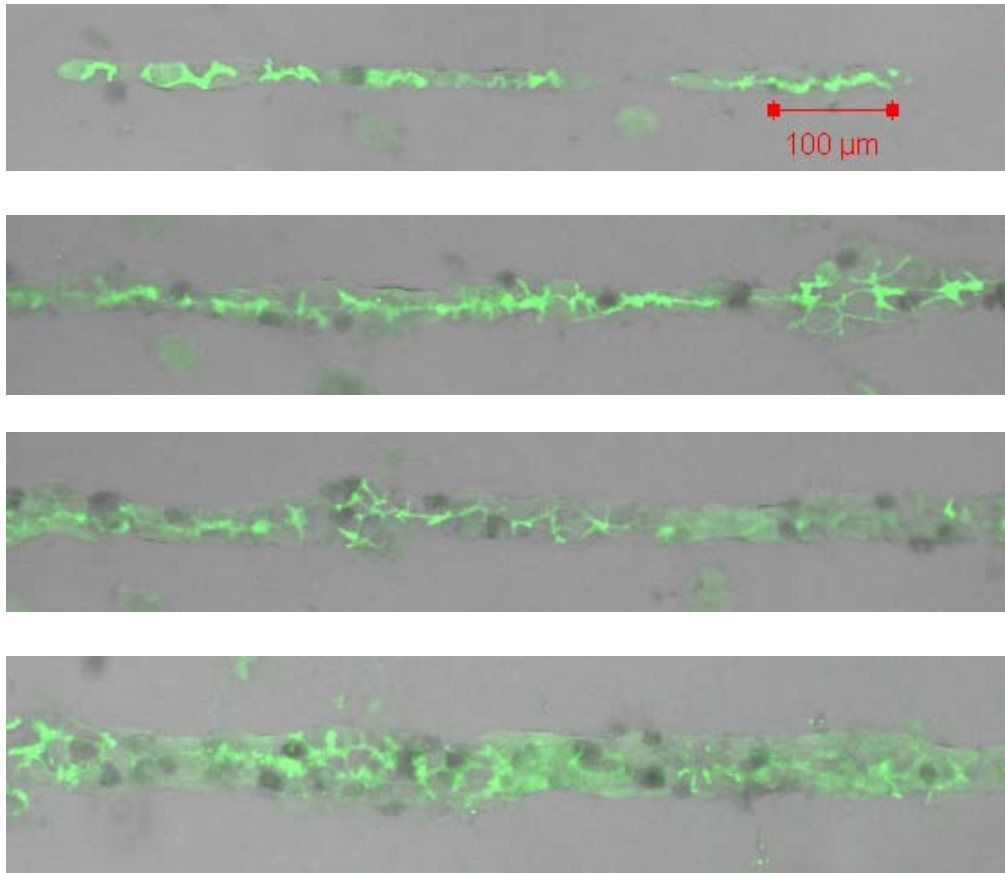
図①-(2A)-2.8 マイクロパターン化コラーゲンゲルへ配置された肝細胞
左からマイクロパターン直径 $40, 60, 100, 200\mu\text{m}$ の場合。

c. 肝細胞の配置状態による毛細胆管構造

ア. 線形溝

上記の検討で決定したコラーゲンゲル表面上のマイクロパターン化と細胞の配置方法により、幅 $20, 30, 40, 50\mu\text{m}$ の線形マイクロパターンに肝細胞を配置した。この細胞をサンドイッチ培養して、毛細胆管を形成させて、その構造を CLF の蓄積により可視化した。

幅 $30\mu\text{m}$ の線形マイクロパターンに肝細胞を配置したときにマイクロパターンに沿った毛細胆管形成が見られた (図①-(2A)-2.9)。この、位置的に制御された胆管形成は培養2日目には 1mm に満たないが、培養日数が長くなるほど、これらが連結して長くなる傾向が見られた。また、培養日数が長くなるほど、幅の広いマイクロパターンに配置された肝細胞でもマイクロパターンに沿った位置的に制御された毛細胆管形成が行われた。(表 -(2A)-2.1)



図①- (2A)-2.9 線形マイクロパターン化された肝細胞に形成された毛細胆管構造。上からマイクロパターン線幅 20, 30, 40, 50 μm の場合。

表 -(2A)-2.1 線形マイクロパターン化された肝細胞に形成された毛細胆管構造。連続した胆管の長さが○は 1000 μm 以上、 Δ は 100 μm ~1000 μm 、 \times は 100 μm 以下。—は細胞の配置が不十分。上から培養日数 3 日、7 日、10 日の場合。

day3	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1.5mg/mL	—	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times
2.1mg/mL	—	Δ	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times

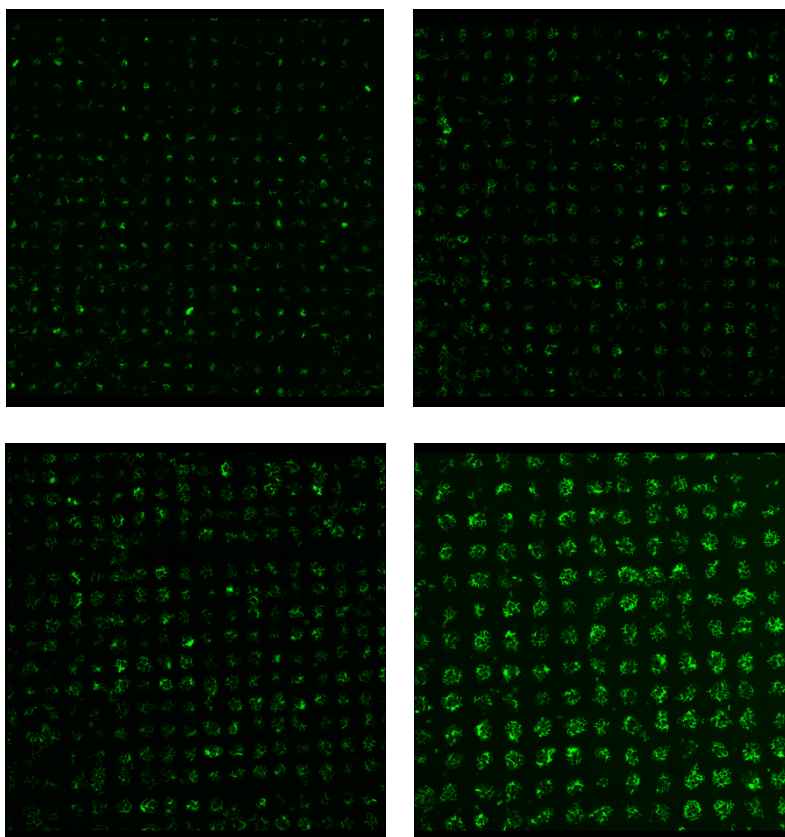
day7	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1.5mg/mL	—	Δ	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times
2.1mg/mL	—	○	Δ	Δ	\times	\times	\times	\times	\times

day10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1.5mg/mL	—	○	○	○	○	\times	\times	\times	\times
2.1mg/mL	—	○	○	○	○	○	\times	\times	\times

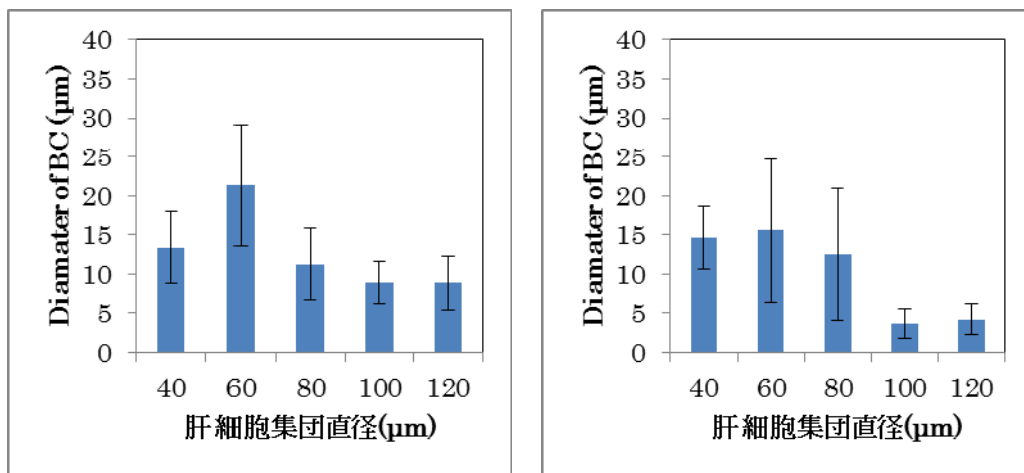
イ. 円形溝

上記の検討で決定したコラーゲンゲル表面上のマイクロパターン化と細胞の配置方法により、直径 60, 80, 100, 120 μm の円形マイクロパターンに肝細胞を配置した。この細胞をサンドイッチ培養して、毛細胆管を形成させて、培養 2 日目にその構造を CLF の蓄積により可視化した (図①- (2A)-2.10)。

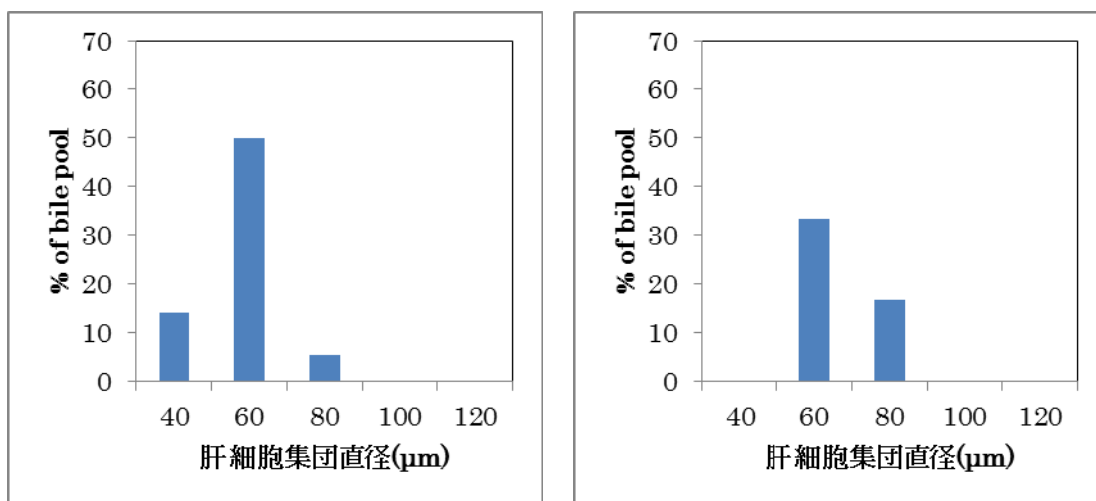
このようにして得た明視野画像と蛍光画像から、円形マイクロパターンに配置された肝細胞集団の直径と、その内部に作成された毛細胆管の直径を計測した (図①- (2A)-2.11)。2 回の実験とも、直径約 60 μm のマイクロパターン内に肝細胞を配置したときに、直径 40-120 μm の範囲内ではもっとも太い毛細胆管が作成された。直径 20 μm 以上の毛細胆管を胆汁蓄積部と規定すると、直径約 60 μm のマイクロパターン内に肝細胞を配置したときに胆汁蓄積部のできる確率がもっとも高かった (図①- (2A)-2.12)。



図①- (2A)-2.10 円形マイクロパターン化された肝細胞に形成された毛細胆管構造。
上段左からマイクロパターン円直径 60 μm , 80 μm 、下段左からマイクロパターン円直径 100 μm , 120 μm の場合。



図①- (2A)-2.11 円形マイクロパターン化された肝細胞に形成された毛細胆管径 (2 回の実験結果を示す。)



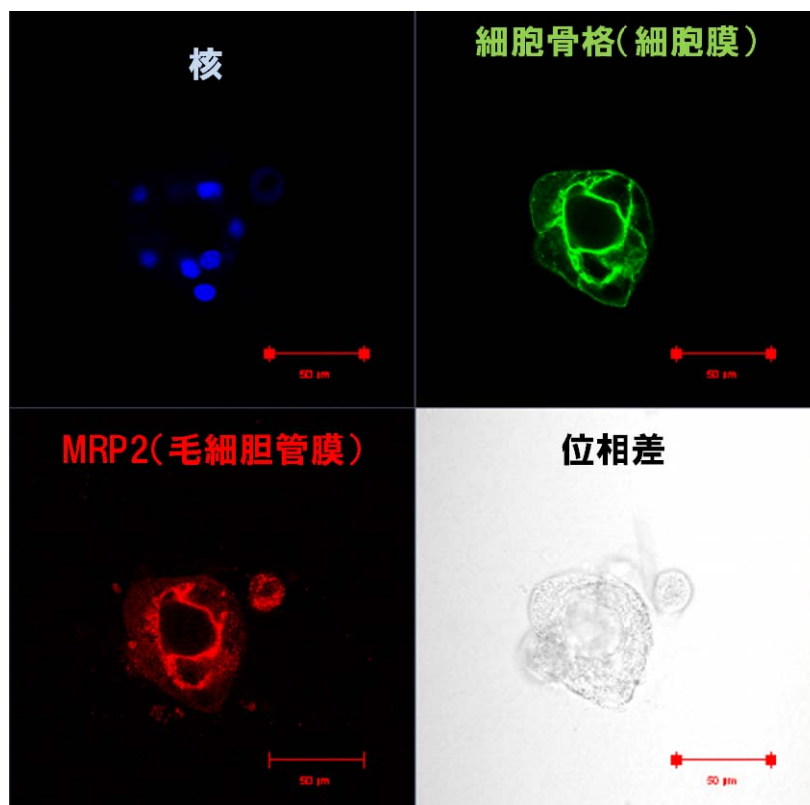
図①- (2A)-2.12 円形マイクロパターン化された肝細胞に形成された径 20μm 以上の毛細胆管割合 (2 回の実験結果を示す。)

d. 毛細胆管膜マーカータンパク MRP2 の発現局在解析による毛細胆管構造解析

毛細胆管は毛細胆管膜と呼ばれる特殊な細胞膜構造に囲まれた構造をしている。毛細胆管膜には MRP2 と呼ばれる毛細胆管膜マーカータンパクが発現しているため、MRP2 を染色することで、毛細胆管構造を可視化することができる。形成された肝細胞組織の構造および毛細胆管構造を明らかにするため、上記で直径 60μm 円形マイクロパターン化コラーゲンゲルに配置された肝細胞の MRP2 を抗体で染色した。細胞膜は細胞膜に多く局在するアクチンを染色した。

細胞数を明確にするため、細胞核を DAPI によって染色した。このように染色された細胞を共焦点顕微鏡を用いて観察し、3次元構造を構築した

直径 60 μm 円形マイクロパターンコラーゲンゲルに配置されたこの肝細胞は 10 個で構成されていた。高さ方向の細胞の重なりかたから、この細胞集団は多層にはなっていないが、核の高さ方向の位置から、細胞が互い違いに重なった構造となっている。厚さは約 40 μm であった。これらの肝細胞が寄り集まって、その内側に直径約 30 μm の毛細胆管腔を形成している (図①- (2A)-2.13)。



図①- (2A)-2.13 円形マイクロパターン化された肝細胞に形成された毛細胆管構造

(2A)-2-2-4 結論

a. 実施項目

細胞の空間的配置の制御等により毛細胆管構造などの微細組織構造を誘導する手法選定に関する指針を得る。

【結果】

コラーゲンゲル表面に線形および円形の窪みを作製し、この窪み内に肝細胞を配置するプロセスを検討した。そして、このコラーゲンゲル表面の線形の窪みの幅や円形の窪みの直径を様々に変えることで、初代肝細胞の配置範囲を制

御した。このようにして、肝細胞をある一定の範囲内に限定して配置した時に、形成された毛細胆管の配向や位置、形状を制御することができることを示した。

(2A)-2-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

(2A)-2-3-1 最終目標

「毛細胆管構造などの微細組織構造を再構成するプロセスを開発し、少なくとも1つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等を用いて測定し、定量可能な代謝物量を抽出できる細胞の配置や添加物、培養日数を決定する。

さらに、薬物動態試験デバイスの実用化に求められる性能の一つである、微細組織の代謝酵素およびトランスポータの遺伝子量を明らかにする。」

節(2A)-2-3-2で、少なくとも1つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等を用いて測定し、定量可能な代謝物量を抽出できる「添加物、培養日数」の決定について述べる。

節(2A)-2-3-3で、少なくとも1つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等を用いて測定し、定量可能な代謝物量を抽出できる「細胞の配置」の決定について述べる。

節(2A)-2-3-4で、定量可能な代謝物量を抽出できることを実証した結果を示す。

節(2A)-2-3-5で、代謝酵素およびトランスポータの遺伝子量について報告する。

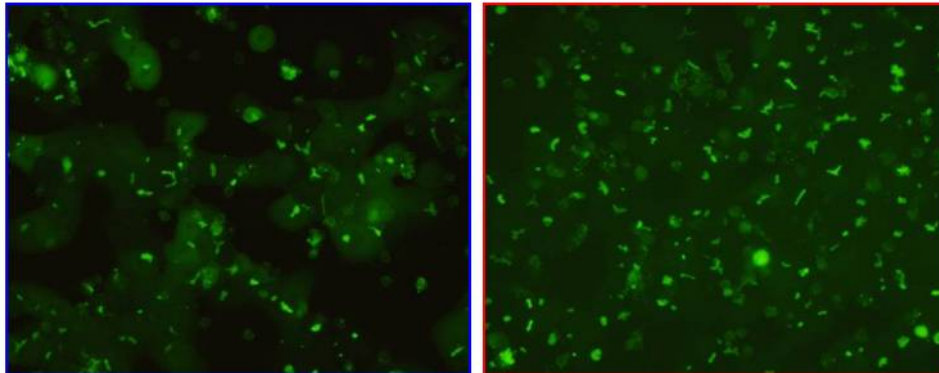
(2A)-2-3-2 ガス透過性プレートによるヒト肝細胞胆汁排泄活性の増強実証

ガス透過性フィルムを張った24穴細胞培養プレートを作成し、コラーゲンコートを実施したその表面上でヒト肝細胞を培養し、Digoxin, Estradiol-17 β -glucuronide, Taurocholateの3種類の化合物を用いて、胆汁排出活性を測定した。比較対照として、市販されているコラーゲンコート済みのプラスチック（ポリスチレン）製24穴細胞培養プレートを用いた。

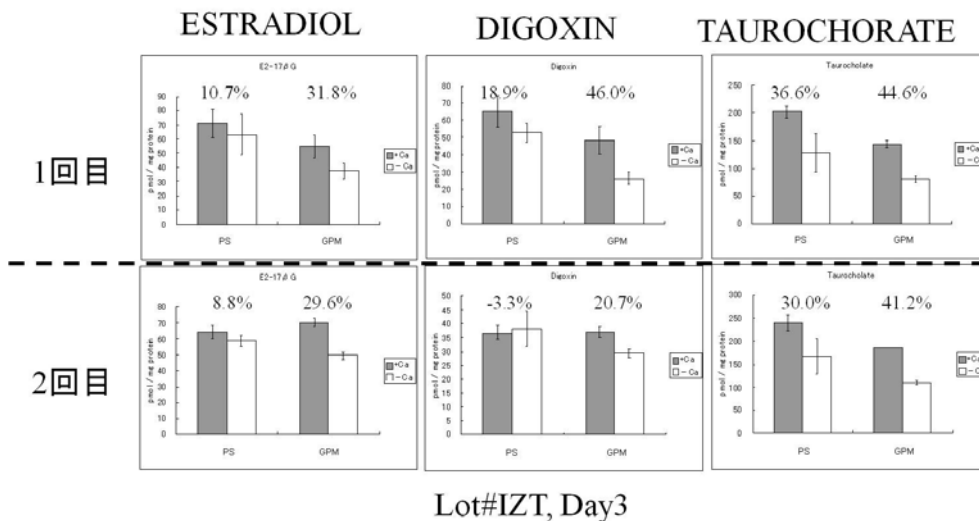
ヒト肝細胞はCelsis IVT社の凍結接着細胞（lot: IZT）を用いた。ヒト肝細胞はマトリゲル含有培地で5日間培養した。3日目および5日目にCDFDAを毛細胆管に取り込ませ、蛍光顕微鏡を用いて毛細胆管の形成の様子を可視化した（図①-(2A)-2.14）。一方、同時にDigoxin, Estradiol-17 β -glucuronide, Taurocholateを用いて、Liuら(1999)の方法により胆汁排出活性を測定した（図①-(2A)-2.15、図①-(2A)-2.16）。

PSプレート

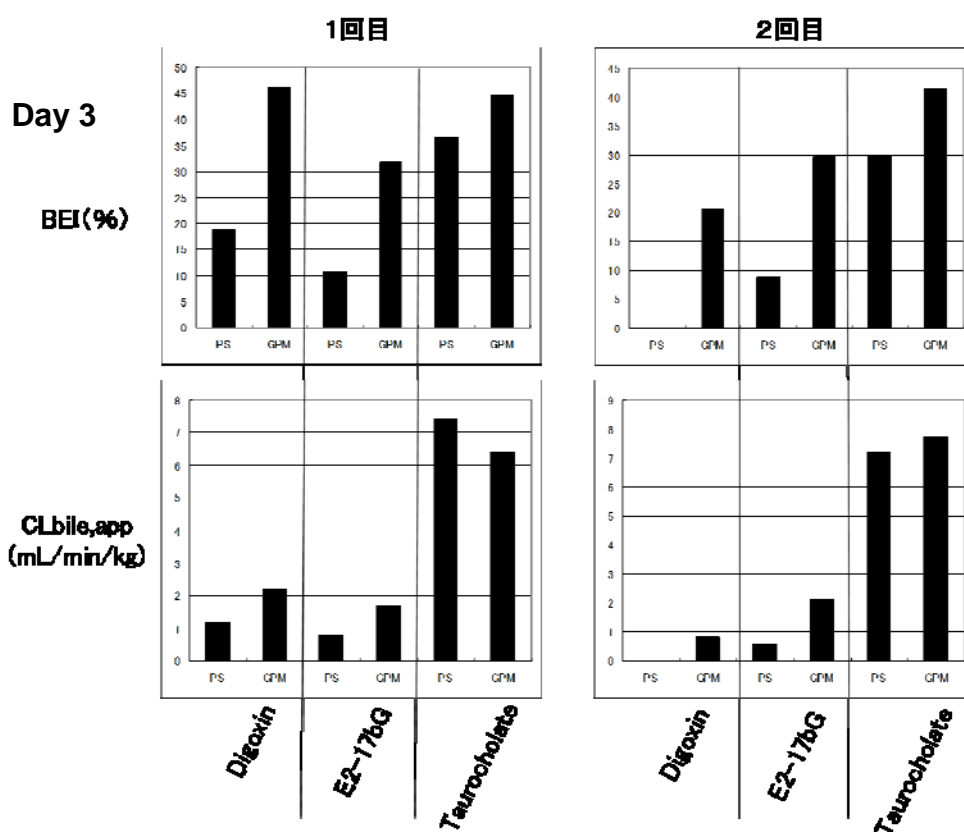
ガス透過性プレート



図①-(2A)-2.14 CDFDA 染色を用いた従来のポリスチレンプレート (左) およびガス透過性プレート (右) 上での肝細胞における毛細胆管形成の様子



図①-(2A)-2.15 従来のポリスチレン (PS) プレートおよびガス透過性膜 (GPM) プレート上で3日間培養した肝細胞の化合物蓄積量 (黒:カルシウム、マグネシウムイオンありのバッファで処理した肝細胞の化合物蓄積量、白:カルシウム、マグネシウムイオンなしのバッファで処理した肝細胞の化合物蓄積量)



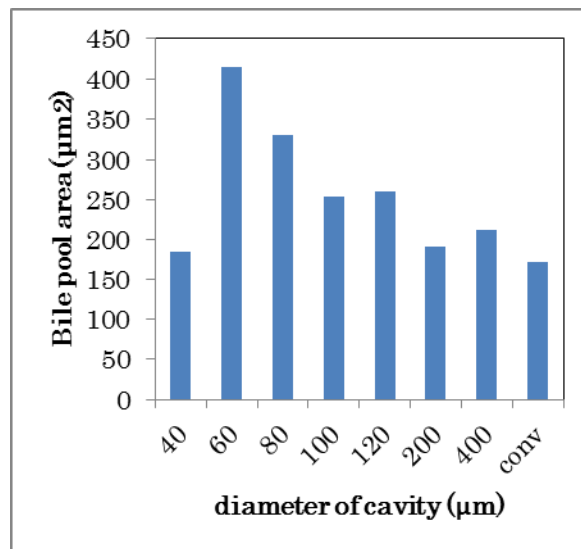
図①-(2A)-2.16 図①-(2A)-2.15の結果から算出した、従来のポリスチレン (PS) プレートおよびガス透過性膜 (GPM) プレート上で3日間培養した肝細胞の胆汁排出活性 BEI および胆汁クリアランス値

(2A)-2-3-3 円型窪みの面積、深さの決定

H22 年度までの検討で、コラーゲンゲルで形成した微小窪みを用いて、線型および円型に肝細胞を制御して配置することができた。さらに、窪みの形状、大きさを変えることで、毛細胆管の長さや面積を制御できることを明らかにした。

H23 年度はこれらの検討結果に基づき、毛細胆管から胆管代謝物を直接吸引して、分析するため、毛細胆管面積を最大化するような、円形溝の面積および深さの決定を行った。

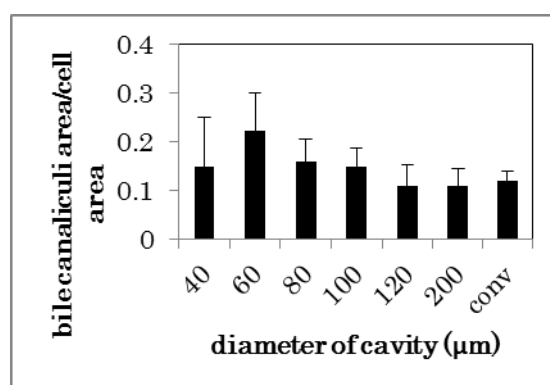
まず、コラーゲンゲルと PDMS スタンプを用いて、深さ 100 μ m 直径 40~400 μ m の範囲の円型窪みをコラーゲンゲル上に作成し、胆管面積を最大化するコラーゲンゲル円型窪みの直径の決定を行った。前章の方法に従って肝細胞を窪み内に配列した。播種後 48 時間後、共焦点顕微鏡で CLF が蓄積した毛細胆管を認識後、その毛細胆管面積を AxioVision により計算した (図①-(2A)-2.17)。



図①-(2A)-2.17 コラーゲンゲル窪みの直径による胆汁だまり面積変化

深さ 100μm の円型コラーゲンゲル窪みにおいては、胆管面積は直径 60μm が極大となった。また、従来法に比べて、直径 60 および 80μm では有意に胆管面積が大きくなった。

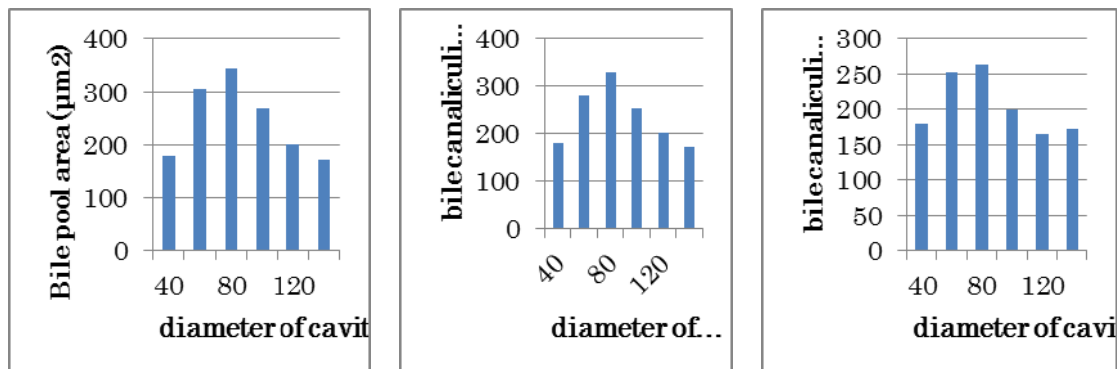
胆管面積と細胞面積から算出した胆汁排出活性により評価をした（図①-(2A)-2.18）。その結果、同様に深さ 100μm の円型コラーゲンゲル窪みにおいては、胆管面積は直径 60μm が極大となった。また、従来法に比べて、直径 60 および 80μm では有意に胆管面積が大きくなった。



図①-(2A)-2.18 コラーゲンゲル窪みの直径による胆汁排出活性変化

次に、コラーゲンゲルと PDMS スタンプを用いて、深さ 100, 150, 200μm 直径 40~120μm の範囲の円型窪みをコラーゲンゲル上に作成し、胆管面積を最大化するコラーゲンゲル円型窪みの深さの決定を行った。前章の方法に従って肝細胞を窪

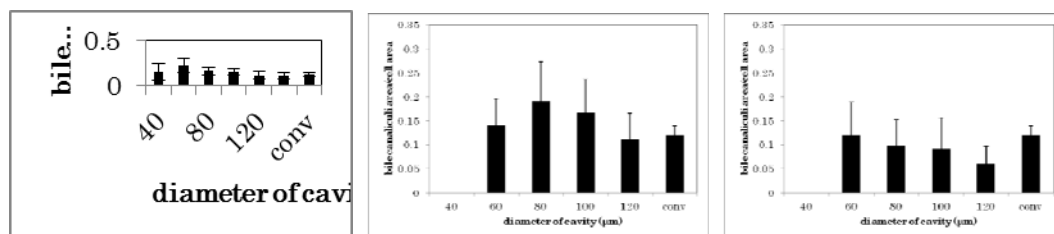
み内に配列した。播種後 48 時間後、共焦点顕微鏡で CLF が蓄積した毛細胆管を認識後、その毛細胆管面積を AxioVision により計算した (図①- (2A)-2.19)。



図①- (2A)-2.19 コラーゲンゲル窪みの直径と深さによる胆汁だまり面積変化 (左から深さ 100μm、150μm、200μm)

深さ 100, 150, 200μm の円型コラーゲンゲル窪みにおいては、胆管面積は直径 60μm および 80μm が極大となる傾向は変わらなかった。また、溝が深くなるにつれて、検出される毛細胆管面積は減少する傾向が見られた。

胆管面積と細胞面積から算出した胆汁排出活性により評価をした (図①- (2A)-2.20)。その結果、深さ 100μm の円型コラーゲンゲル窪みにおいては、胆管面積は直径 60μm が極大となり、深さ 150μm の円型コラーゲンゲル窪みにおいては、胆管面積は直径 80μm が極大となった。また、深さ 100μm の円型コラーゲンゲル窪みにおいては、従来法に比べて有意に胆汁活性が高かったが、深さ 150 および 200μm の円型コラーゲンゲル窪みにおいては、従来法に比べて有意な胆汁活性上昇が見られなかった。



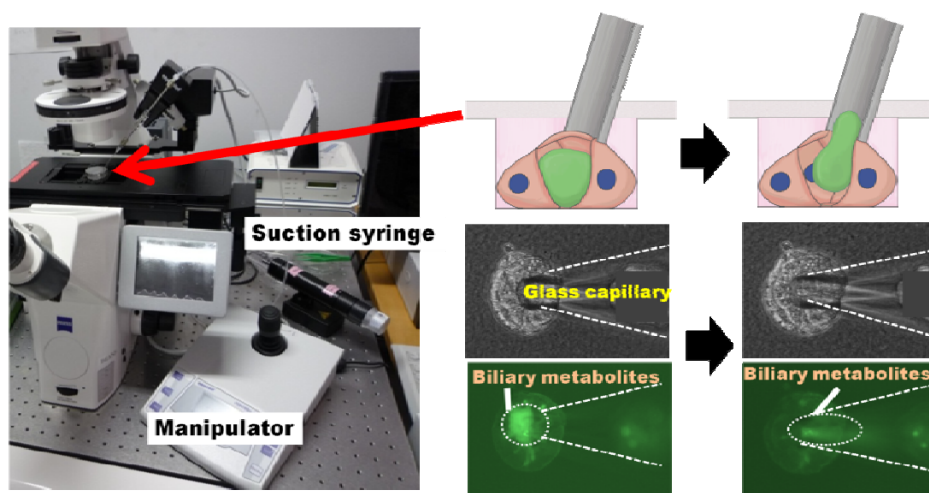
図①- (2A)-2.20 コラーゲンゲル窪みの直径と深さによる胆汁排出活性変化 (左から深さ 100μm、150μm、200μm)

これらの結果から、胆管から直接代謝物を吸引回収するには、深さ 100 μm 直径 60~80 μm の円型コラーゲン窪みを用いて、肝細胞を配列することが最適であると言える。

(2A)-2-3-4 胆管代謝物の直接抽出の実証

a. CLF の直接回収と定量

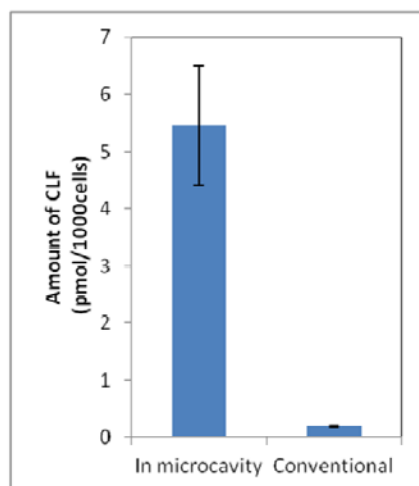
培養を HBSS バッファで 2 回洗浄した。1 μM cholyl-lysyl-fluorescein (CLF)(BD Bioscience 社製) in HBSS で 30 分間、37 $^{\circ}\text{C}$, 5% CO_2 で培養した。HBSS バッファで 2 回洗浄した。その後、内径およそ 10~20 μm のガラスキャピラリとオイルインジェクターを連結した。さらにそれをマイクロマニピレーター(Eppendorf 社製)に装着した。これを用いて、ガラスキャピラリを巨大胆管に接触させた。オイルインジェクターを吸引側に操作して、巨大胆管の内容物のみを吸引した。CLF の蛍光により胆管代謝物がガラスキャピラリ内に回収できることを視覚的に実証した (図①-(2A)-2.21)。



図①-(2A)-2.21 胆汁だまりからの CLF 直接抽出の様子

従来サンドイッチ培養の毛細胆管からの胆管代謝物抽出は以下のように行った。培養を HBSS バッファで 2 回洗浄した。1 μM CLF in HBSS で 30 分間、37 $^{\circ}\text{C}$, 5% CO_2 で培養した。37 $^{\circ}\text{C}$ の CO_2 インキュベータで 15 分間インキュベート。アスピレーターで除去。HBSS バッファで 2 回洗浄。Ca/Mg $^{2+}$ -free HBSS バッファを注ぐ。37 $^{\circ}\text{C}$ の CO_2 インキュベータで 15 分間インキュベート (この間に胆管代謝物が溶液中に溶出されると考えられるが、血管側に排出される代謝物、ゲルに吸着した CLF も溶出される。) し、その液を回収した。

回収した CLF 量を蛍光量から定量した。定量には微量溶液中代謝物測定装置を用いた。一方、従来サンドイッチ培養の胆管代謝物を抽出し、同時に測定して比較した。代謝物量は、抽出に用いた細胞数で標準化した(図①-(2A)-2.22)。従来法に比べて、パターン化肝細胞からは約 27 倍の代謝物が得られた。

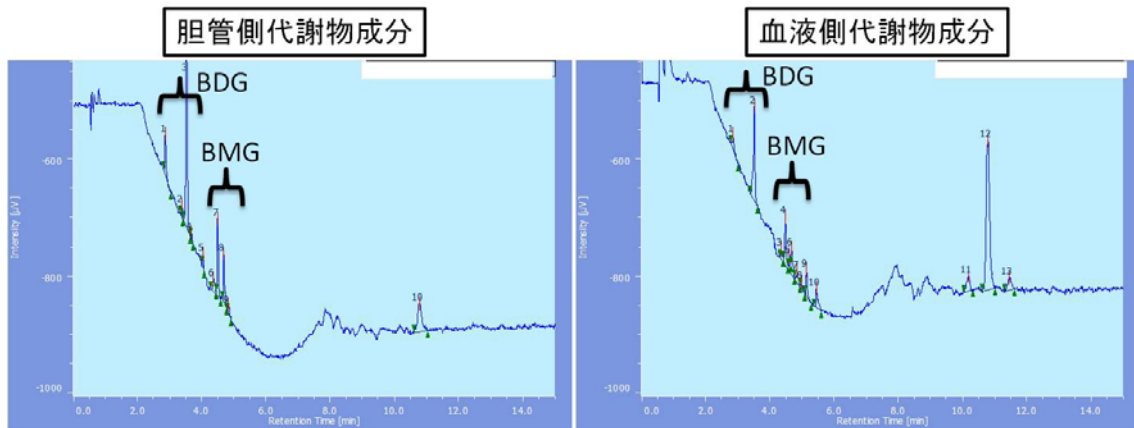


図①- (2A)-2.22 胆汁だまりから直接抽出した CLF (左) と従来培養から従来方法により抽出した CLF 量

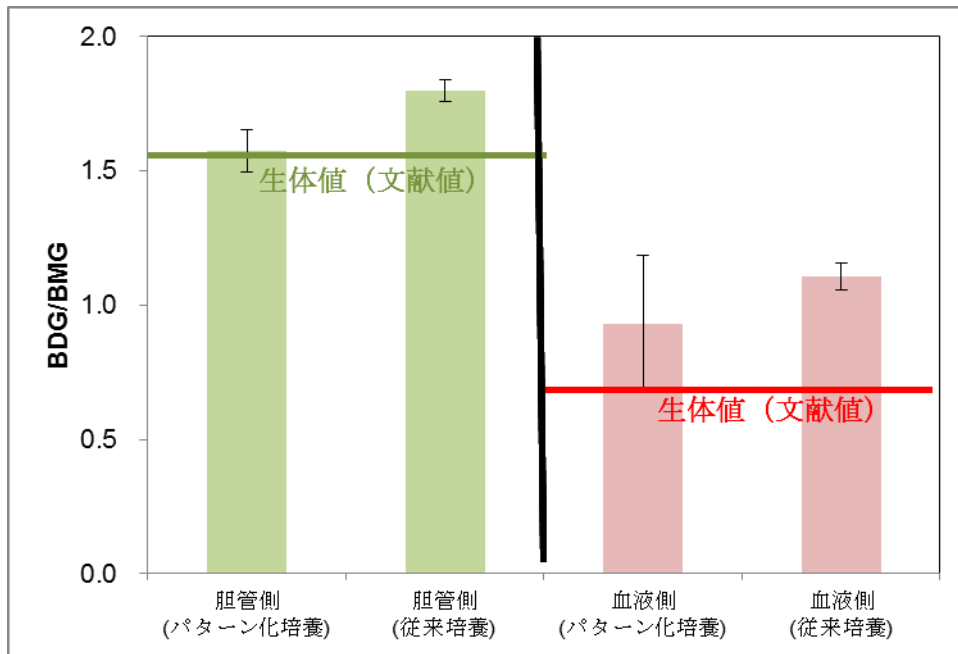
b. ビリルビン代謝物の直接抽出と分析

肝臓の薬物代謝分析のモデルの一つとして、ビリルビン代謝物の分析を行った。前章の方法に従ってビリルビン代謝物をガラスキャピラリーを用いて直接吸引した。抽出した液を HPLC を用いて、ビリルビン代謝物であるモノグルクロン酸ビリルビン(BMG)とジグルクロン酸ビリルビン(BDG)を分離、定量した(図-(2A)-2.23)。

代謝物の量は HPLC 分析によって決定した。クロマトグラフィは Merck 社製 Chromolith Performance RP 18e カラムを装備した日本分光社製の LC-2000plus システムにより行った。ビリルビン代謝物であるグルクロン酸ビリルビンを分離するために、移動相 A (75% 0.01M リン酸ナトリウム、25% アセトニトリル、150 μ L/L トリエチルアミン) と移動相 B(20% リン酸ナトリウム、80%アセトニトリル、1.5mL/L トリエチルアミン)の濃度勾配を用いた。まず、1 分間 100% 移動相 A で分離した後、6 分で 100%移動相 B となる濃度勾配分離を行った。ビリルビン代謝物であるモノグルクロン酸ビリルビン(BMG)、ジグルクロン酸ビリルビン(BDG)を 450nm の吸光度で検出した。流速は 3mL/min で行った。



図①-(2A)-2.23 パターン化肝細胞から得られたビリルビン代謝物の HPLC 結果



図①-(2A)-2.24 HPLC 結果から算出した BDG、BMG 量比のパターン化培養、従来培養、生体値との比較

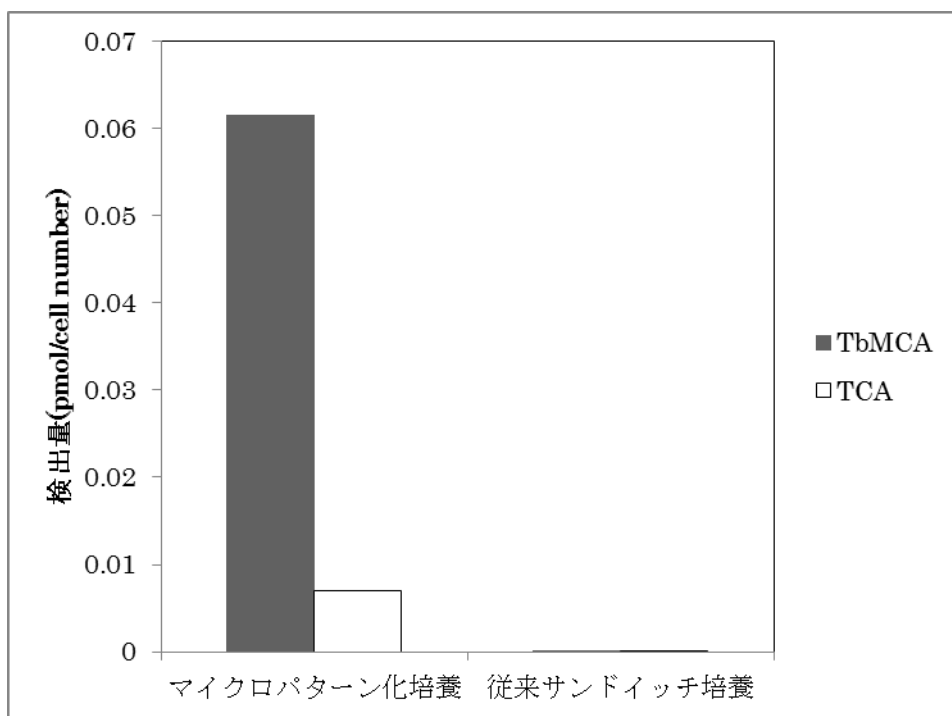
この結果から、BMG、BDG の量比 BDG/BMG を計算したところ、胆管中成分では 1.63、反応液中成分は 0.77 であった。Mesa らの報告によると、ラット生体の胆汁中と血液中の BDG/BMG はそれぞれ 1.5 および 0.6 である。このことから、培養肝細胞から得たビリルビン代謝物とラット生体から得たビリルビン代謝物の成分はほぼ同等であるといえる (図①-(2A)-2.24)。したがって、当該技術を用いれば生体を用いずに生体の代謝物成分を正確に予測できることを実証できた。

c. 内在性胆汁酸の直接抽出と分析

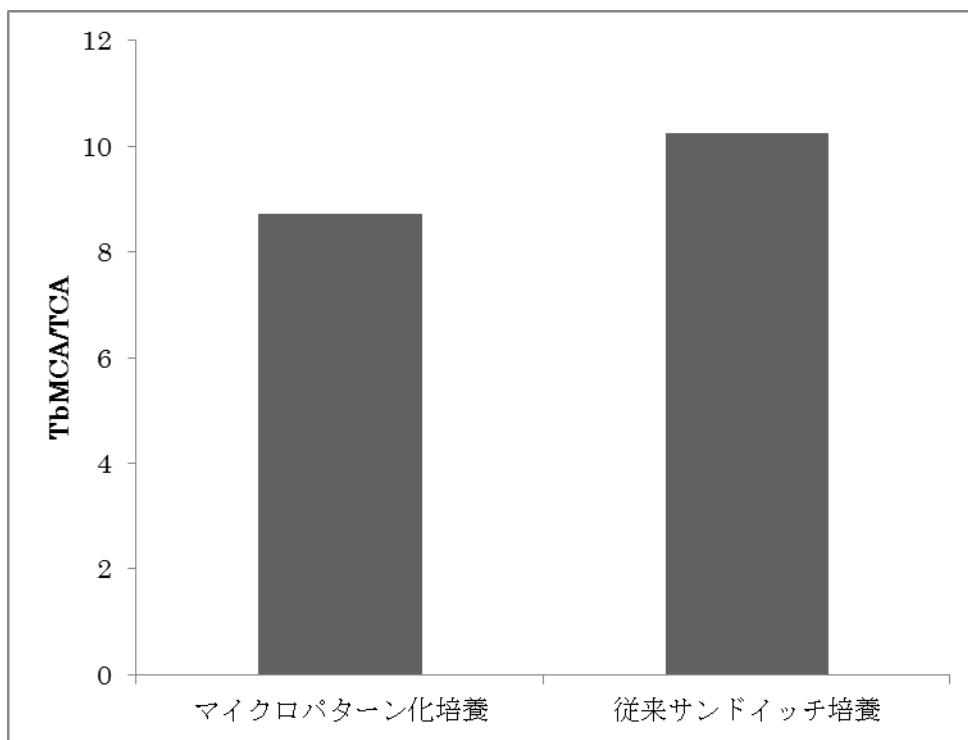
もう一つの肝臓での薬物代謝のモデルとして内在性胆汁酸の分析を行った。培養2日目のマイクロパターン培養の胆汁だまりから、前章の方法に従って胆汁酸をガラスキャピラリーを用いて直接吸引した。抽出した液中に含まれる胆汁酸をLC-MS/MSを用いて分離定量し、26種類の胆汁酸について分析を行った。

表 -(2A)-2.2 パターン化培養から得られた胆汁酸濃度

胆汁酸分画測定		(定量下限以下含む)	
胆汁酸	略号		
		培地成分	胆管内成分
リトコール酸	LCA	-	0.006539
12-ケトリトコール酸	KLCA	-	-
ウルソデオキシコール酸	UDCA	-	-
ヒオデオキシコール酸	HDCA	-	-
ケノデオキシコール酸	CDCA	-	-
デオキシコール酸	DCA	-	-
α -ムリコール酸	aMCA	-	0.001635
β -ムリコール酸	bMCA	0.003821	0.004517
コール酸	CA	0.0005458	-
グリコリトコール酸	GLCA	-	-
グリコウルソデオキシコール酸	GUDCA	0.005094	-
グリコヒオデオキシコール酸	GHDCa	-	-
グリコケノデオキシコール酸	GCDCA	0.004105	0.0006383
グリコデオキシコール酸	GDCA	-	-
グリコヒオコール酸	GHCA	0.001036	0.001159
グリココール酸	GCA	0.04545	0.005190
タウロリトコール酸	TLCA	0.001949	0.002284
タウロウルソデオキシコール酸	TUDCA	0.009639	0.002613
タウロヒオデオキシコール酸	THDCA	0.0008188	-
タウロケノデオキシコール酸	TCDCA	0.01499	0.003771
タウロデオキシコール酸	TDCa	0.001109	0.001691
タウロ- β -ムリコール酸	TbMCA	4.641	0.7260
タウロヒオコール酸	THCA	0.005123	0.003352
タウロコール酸	TCA	0.6863	0.09721
検量線範囲: 0.01-30nmol/mL (KLCA: 0.03-10nmol/mL, CA: 0.01-10nmol/L)			



図①- (2A)-2.25 パターン化培養と従来培養法におけるタウロβムリコール酸とタウロコール酸抽出効率



図①- (2A)-2.26 パターン化培養と従来培養法におけるタウロβムリコール酸とタウロコール酸量比

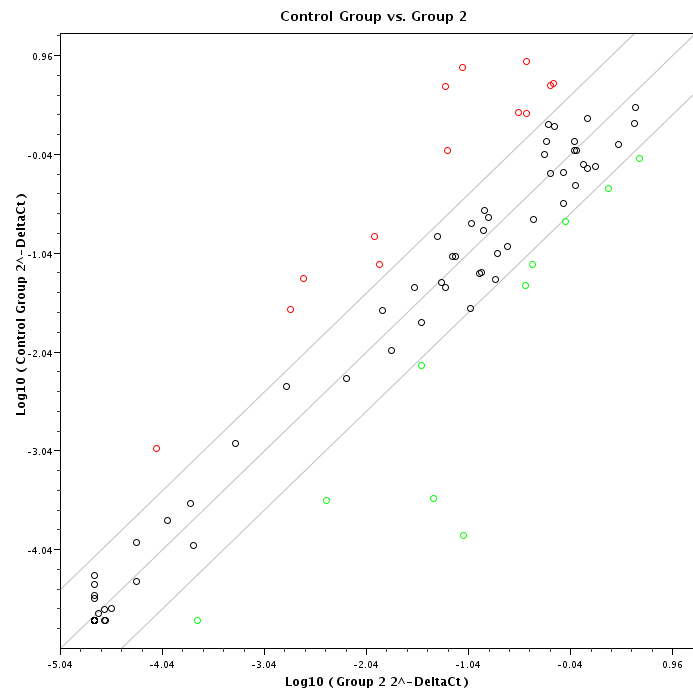
表 -(2A)-2.2 に示すように、定量下限以下のものも含めて、複数の胆汁酸成分が検出できた。特に、タウロβムリコール酸、タウロコール酸が多量に検出できた。これらは、生体においても主要な成分であることが知られている。したがって、マイクロパターン培養の胆汁だまりに排出される胆汁酸は、生体に近い状態であることが示唆された。さらに、図①-(2A)-2.25 に示すように、従来のサンドイッチ培養と抽出方法による分析に比べて、劇的に量が増加していた。一方、成分比は、従来培養とマイクロパターン化培養ではほとんど変わらなかった (図①-(2A)-2.26)。したがって、胆汁酸に関しては、従来方法に対して、回収量が多くなるという優位性が言える。

d. 薬物トランスポータおよび薬物代謝酵素遺伝子の発現量

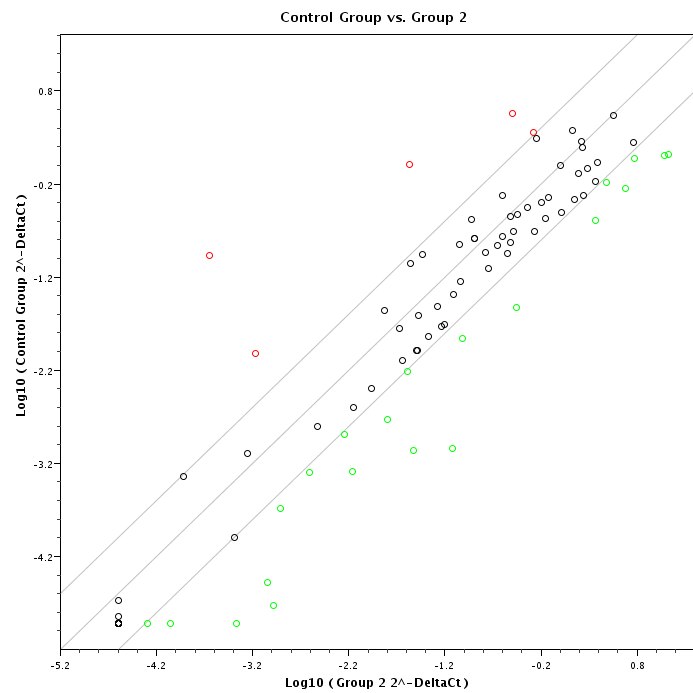
Multi Drug Resistant Protein (Mrp)などのABC薬物トランスポータ機能やCYPなどの薬物代謝機能は、薬物代謝や薬物毒性を予測する上で重要な因子である。これらの機能を類推する上で、これらの遺伝子群の発現量を測定することが最も簡便かつ信頼されている方法である。肝細胞の培養プロセスにおいて、これらの遺伝子群の発現量は、肝細胞培養の過程や処理により大きく変動する。そこで、前述の過程で確立されたマイクロパターン化培養において、薬物トランスポータおよび薬物代謝遺伝子の発現量を定量することにした。

ラット肝臓から調製したばかりの肝細胞を Fresh hepatocyte として、培養2日目および4日目に抽出したRNAを用いてそれぞれの遺伝子群の発現量をリアルタイムPCR法を用いて定量した。定量に用いたPCRアレイはキアゲン社製のRT2 profiler PCR ArrayのRat Drug Metabolism: Phase I Enzyme, Rat Drug Metabolism: Phase II Enzyme, Rat Drug Transportersを用いた。解析に含まれる遺伝子のリストはQiagen社のホームページなどを参照されたい。

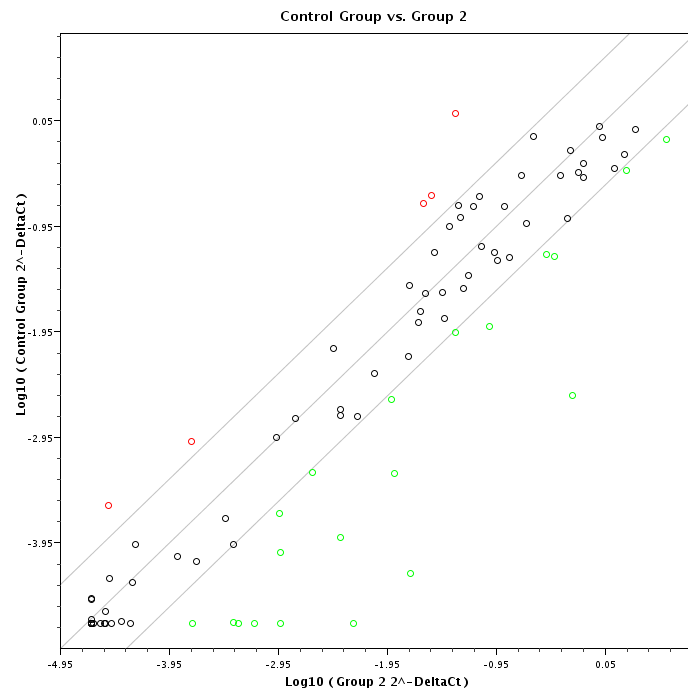
PCR反応にはApplied Biosystems社製のStepOne PCRユニットを用いた。データ解析はRT2 profiler PCR Array Data Analysis Version 3.5を用いて行った。Fresh Hepatocyteと比較して相対的にどのように変化したかで示した(図①-(2A)-2.27、図①-(2A)-2.28、図①-(2A)-2.29)。



図①-(2A)-2.27 第一相薬物代謝酵素 (Fresh vs マイクロパターン培養)

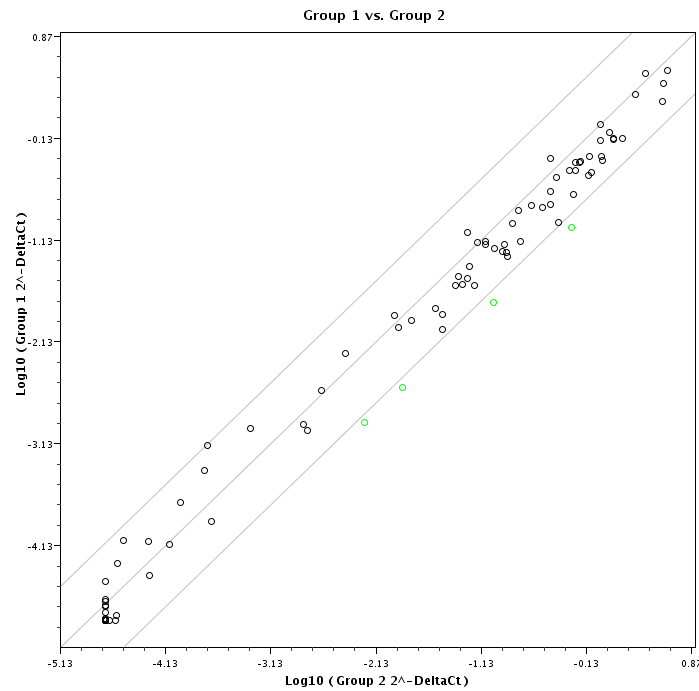


図①-(2A)-2.28 第二相薬物代謝酵素 (Fresh vs マイクロパターン培養)

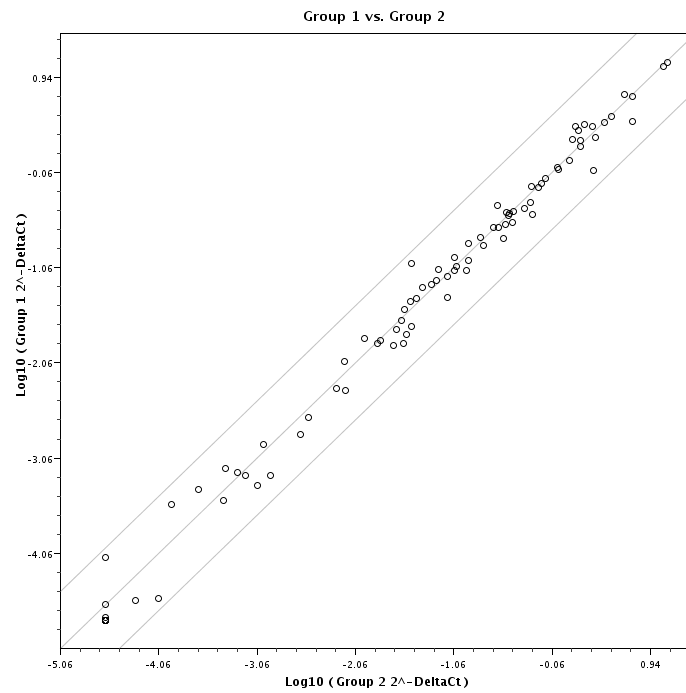


図①- (2A)-2.29 薬物トランスポーター (Fresh vs マイクロパターン培養)

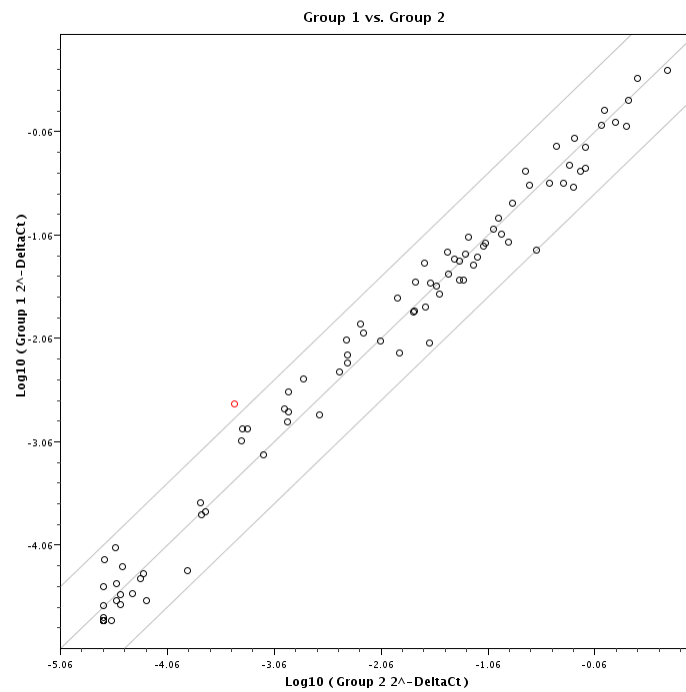
Fresh hepatocyte (Group1)とマイクロパターン化培養(Group2)で比較すると、第一相薬物代謝酵素遺伝子群と薬物トランスポーター遺伝子群の発現量が、マイクロパターン培養で高い傾向がみられた。



図①- (2A)-2.30 第一相薬物代謝酵素
(サンドウィッチ培養 vs マイクロパターン培養)



図①-(2A)-2.31 第二相薬物代謝酵素
(サンドウィッチ培養 vs マイクロパターン培養)



図①-(2A)-2.32 薬物トランスポーター
(サンドウィッチ培養 vs マイクロパターン培養)

図①- (2A)-2.30 から図①- (2A)-2.32 で示すように、サンドウィッチ培養 (Group1)とマイクロパターン化培養(Group2)で比較すると、第 1 相薬物代謝酵素の発現量が、マイクロパターン化培養でやや高いが、全体的には従来法とほぼ同等の遺伝子発現量であった。

(2A)-2-3-5 結論

a. 実施項目

毛細胆管構造などの微細組織構造を再構成するプロセスを開発し、少なくとも 1 つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等を用いて測定し、定量可能な代謝物量を抽出できる細胞の配置や添加物、培養日数を決定する。

さらに、薬物動態試験デバイスの実用化に求められる性能の一つである、微細組織の代謝酵素およびトランスポータの遺伝子量を明らかにする。

b. 結果

ガス透過性膜およびコラーゲンゲル表面に形成した直径約 70 μm の円柱形の大きさの微細な窪みに肝細胞を配列し、マトリゲル添加された培養培地中で 2 日間培養することにより、3 次元的な肝細胞組織を形成させることに成功し、その内部に形成される毛細胆管構造の形状や体積を制御することができた。このようにして最適化して形成した毛細胆管の内部から、ビリルビン代謝物、および胆汁酸の成分および量を HPLC および LC-MS/MS により分析することに成功した。

上記、肝細胞組織の薬物トランスポータ 84 種類、薬物代謝酵素 168 種類の遺伝子発現量をリアルタイム PCR 法により測定し、生体肝臓および既存肝細胞培養法のそれとの相対的な遺伝子量を明らかにした。

(2A)-2-4 まとめ

(2A)-2-4-1 胆汁排出活性の高い肝細胞培養の作製

医薬品候補物質の胆管への代謝物排出や内在性因子の胆管排出に対する影響を解析するため、肝細胞を用いた毛細胆管形成培養が開発され、利用されてきている。従来のもので代表的な方法は、プラスチック平面上で平面的に培養した肝細胞にコラーゲンゲルやマトリゲルを重層して培養するサンドイッチ培養法がある。しかしながら、この方法では、毛細胆管が効率よく作製されないため、胆管代謝物の輸送を感度良く検出事ができなかった。輸送が感度良く検出できないため、その輸送に対する影響を解析することはさらに難しく、実用化されていない。

本プロジェクトで開発した、PDMS 膜を用いたガス透過性膜肝細胞培養プロセスを活用することで、ガス透過性膜を張った細胞培養器の開発が可能である。この器材を用いて、肝細胞に迅速に活性の高い機能性毛細胆管をもつ肝細胞を作製することができる。これを用いれば、肝臓におけるさまざまな医薬品候補物質などの肝臓における細胞間輸送を、動物を用いずに微量の試験物質で早期に精度よく予測するサービスなどに活用することができるようになるため、創薬効率の上昇に貢献できる。このような細胞培養器は大量生産が可能で、輸送性、保存性も高いため、世界中の培養細胞を行う研究者や化学・製薬企業等によって利用されることが期待できる。一方、ラットなどのげっ歯類の肝細胞だけでなく、ヒト肝細胞でも適用できることが示され、上記の予測をヒトに対して行うことができることになる。1 か月程度の長期培養が可能であれば、薬物輸送に関わる解析だけでなく、肝毒性に対する効果の試験サービスにも用いることも可能となる。4 日を超える長期的な培養に対して本プロジェクトでは未検討であったので、今後、長期的な培養による肝細胞機能の解析を通して、長期的な培養のための適切なプロセスを開発しなければならない。一方、肝細胞だけでなく、酸素要求性の高い神経細胞や心筋細胞など汎用性高く様々な細胞の機能に対して、機能の向上に寄与する可能性がある。

(2A)-2-4-2 胆管代謝物の直接抽出分析可能な肝細胞培養の作製

肝臓での生成代謝物、輸送量や輸送速度、輸送の割合といった薬物動態解析は、ほとんどの場合、動物を用いて行われてきた。しかしながら、薬物動態に関わる、薬物代謝活性や遺伝子種、遺伝子発現量などは、動物とヒトの間では種差が大きいことが知られており、ヒト細胞の使用を念頭とした、細胞を用いた薬物動態解析システムが求められている。従来のもので代表的な方法は、プラスチック平面上で平面的に培養した肝細胞にコラーゲンゲルやマトリゲルを重層して培養するサンドイッチ培養法がある。しかしながら、この方法では、毛細胆管が効率よく作製されないため、極性輸送された物質成分を解析するデバイス・システム・方法は開発が求められている。

本プロジェクトで開発した肝細胞の配列プロセスは、比較的安価で簡単に、そして非常に微細な範囲（直径 50 μ m 前後）への細胞の配列方法を提供する。これと同じレベルの細胞配列を一般的なマイクロ流路や市販の細胞ディスペンサーを用いて行うことは煩雑かつ困難であり、コストも高い。さらに、本プロセスは簡単で迅速性が高いので、扱いやすいが機能性に乏しい細胞株だけでなく、繊細で生

存が難しいが機能性の高い初代肝細胞の細胞配列にも適用することができる。これにより、生体の肝臓の機能に近い状態を維持したままの肝細胞培養を作製することができる。本プロセスによって、肝細胞培養に形状と位置を制御して毛細胆管を形成させることができるようになった。そして、動物実験と同じように、胆管から胆管代謝物を抽出し、その物質の成分や量を分析することができた。これにより、動物やヒトを用いずに、医薬品候補化合物などの体内での代謝や輸送を予測することができる。このようなことを可能にするデバイスの波及効果として、より迅速で低コストでの新薬開発への貢献が考えられる。今後は、細胞配列→薬物添加→代謝物抽出→分析、の流れを迅速・簡便化するため、デバイスやシステムの開発へ発展させていく。これにより、研究者や製薬関連だけでなく、多くの人々の健康・医療に貢献することができると考えている。

参考文献

Liu X, LeCluyse EL, Brouwer KR, Gan LS, Lemasters JJ, Stieger B, Meier PJ, and Brouwer KL (1999b) Biliary excretion in primary rat hepatocytes cultured in a collagen-sandwich configuration. *Am J Physiol* **277**: G12-21.

Mesa VA, De Vos R, and Fevery J (1997) Elevation of the serum bilirubin diconjugate fraction provides an early marker for cholestasis in the rat. *J Hepatol* **27**:912-916.

(2A)-3 ナノ界面形成及びバイオ高次構造形成分野の最新研究動向調査 (H23-H24)

(2A)-3-1 MicroTAS 2011

International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS)は、マイクロ流体、微細加工、ナノテクノロジー、その統合技術や材料表面加工、分析・合成技術を、生命科学と化学分野における検出へ応用する研究の成果を報告するカンファレンスであり、今回で15回目の開催である。会議では、6件の基調講演をはじめ、投稿されたアブストラクトから選抜された99件の口頭発表と595件のポスター発表が行われ、化学・生命科学の統合・マイクロシステムズとナノテクノロジーの使用や研究に従事する900名以上の世界中の科学者・プロフェッショナルが参加した。

今回のMicroTASのポスター演題は、

- A. Life Science Applications (129 件)
- B. MicroReaction Applications (25 件)
- C. Microfluidics Fundamentals (80 件)
- D. Integrated Micro- and Nanotechnologies (78 件)
- E. Nanotechnologies (48 件)
- F. MEMS & NEMS Technologies (54 件)
- G. Bench-to-Bedside (83 件)
- H. Imaging and Detection Technologies (63 件)
- I. Others Applications (35 件)

の9分野に分けられていたが、そのなかでもLife Science Applicationsに属する演題が最多であり、Life science分野におけるMEMS、マイクロ流体、微細加工技術の活用に対する研究が中心となっていることがわかる(我々の研究成果もこの分野の中で発表した)。この傾向は、昨年大会と同様だったが、今年大会ではLife Science Applications分野から新たにBench-to-Bedsideが独立して誕生したことから、今後、医療分野におけるMEMS、マイクロ流体、微細加工技術応用がさらに発展すると考えられる。

BEANS プロジェクトからは”Polarized hepatocyte culture using 3D patterned collagen gel for analysis of biliary metabolites”という演題で小生がポスター発表を行った。胆管から直接胆管代謝物を抽出し測定するという内容に対して、同分野の

研究者から「すごい」「よい研究だ」という意見を直接聞くことができ、担当者として嬉しく思った。一方、窪みのサイズにより胆管が大きくなるメカニズムの説明や胆管排泄以外の肝細胞特性評価については今後の課題であると考えている。

Life Science Applications 分野はさらに Genomics&Proteomics、Drug Development、Cell Culture/Handling/Analysis の領域に分けられていたが、我々の研究開発分野が、細胞を用いた創薬支援ツールの開発であるので、Drug Development、Cell Culture/Handling/Analysis を中心に情報収集を行った。以下にそこからピックアップし記述する。

Dong Woo Lee らの”96 pillar-well plate for 3D cell culture”では 96 穴マルチウェルプレートで細胞を 3 次元培養するためのデバイスを報告しており、現在我々が研究開発中の細胞配列プロセスのマルチウェル化に参考になりそうなものだった。

Jen-Huang Huang らの”A new approach to embed branched 3D microchannel networks in hydrogel substrates”はハイドロゲル内に血管網を作製するため、ポリアクリルアミドゲル内に微細空間を作製するプロセスを報告していた。今までない複雑で微細なトンネルを制御して作製できるのは驚愕だが、この中で細胞が配置・培養できるかはこれからの課題とのこと。

細胞をハンドリングして細胞内に物質を導入する試みとして、福井らのピエゾと顕微鏡イメージングを組合わせた”Geometrically-constrained cell manipulation for high speed and fine positioning”や A Adamo らのジェットで細胞に溶液を高速で射出する”micro-fluidic jet injection for intracellular delivery”が興味深かった。しかしながら、逆に細胞組織内から微細的に溶液を抽出する技術は見当たらず、我々が目指す胆管代謝物抽出の技術的な困難さを改めて感じた。

疾病モデルに関して挙げると、血管内の血栓形成モデルを目指した Skolimowski らの”Microfluidic model of cystic fibrosis bronchi”や、腎臓モデルを目指した Kyung-Jin Jang らの”Human kidney proximal tubule-on-a-chip for drug transporter studies and nephrotoxicity assessment”、炎症モデルを目指した Sewoon Han らの”Microfluidic assay to study transendothelial migration of human leukocyte”に注目した。これらは比較的新しいモデル系の提案なので、今後注目したい。

俯瞰すると、多くの細胞培養および機能解析研究でマイクロ流路を用いていたが、行えていることはマイクロプレートでできることと大きな差はないと認識した。創薬スクリーニングの実用化の観点から考えると、既存の確立された技術やデバイスを統合してシステム化することも肝要だと感じた。

(2A)-3-2 MEMS 2012

MEMS2012 は MEMS 技術に関する研究者が毎年集う世界的な会議である。本会議において、プロジェクトの成果であるナノパターン表面を有するハイドロゲルの生体適合性向上について、「NANO-PATTERNED HYDROGEL REDUCED INFLAMMATORY EFFECTS IN SUBCUTANEOUS TISSUE」という題で発表し、本技術に関する評価を得ると共に、研究の方向性についてのディスカッションを行えた。また、あわせてオーラルやポスター発表からゲルやグルコースセンサー等の医療関連技術について情報収集を行った。

成果・評価・所感

①学会全体

・本学会は五日間（2012/1/29～2012/3）かけて行われ、口頭発表 48 件、ポスター発表 298 件から構成されていた。口頭発表は 1 会場で行われるため、全ての発表を聴講することができた。また、各日の Plenary セッションでは、分野の第一人者による研究発表があり、その独創的なアイデアに触れることができた貴重な経験となった。

・発表内容は Fabrication や RF MEMS、Medical Microsystems など MEMS に関する基礎技術から応用技術までの内容が満遍なく発表されていた。

②研究発表成果

・当プロジェクトの成果であるナノパターン表面を有するハイドロゲルの生体適合性向上について発表した。当日は 2 時間のポスター発表であったが、途切れることなくディスカッションを行うことができた。人数としては日本人と海外の人が半々ぐらいで、約 15 人であった。

・ナノパターンゲル作製に関しては、水中に浮かせるだけでモールドからゲルが剥離する点と、液中の表面形状を AFM で測定したことに関心が高かった。

・生体適合性については、なぜ Line & Space 形状が生体適合性に効果があるのか、深さ、幅、スペースのどれが一番効いているのということに関する質問が多く、表面形状と生体適合性の関係に関する関心の高さが伺えた。この点に関しては本発表までに十分な検討を実施することができなかつたこともあり、今後の課題であると感じた。

・他の発表では in vivo の内容が少なかつたため、in vivo 実験メインの本研究発表を聞きにきたという声も多く聞かれ、MEMS 技術のバイオ・医療分野応用へ向

けた研究に対する注目の高さを感じた。

③関連技術の情報収集

本学会の発表内容のうち、当プロジェクト及び医療技術に関連があると思われるものは以下の通り。

「A MEMS DIFFERENTIAL DIELECTRIC SENSOR FOR CONTINUOUS GLUCOSE MONITORING」

- ・ボロン酸にグルコースがくっつくと誘電率が変わるポリマーを利用した埋め込み型のグルコースセンサー。
- ・反応の遅れが2分程度である点は我々のグルコースセンサーよりも反応性が良い。しかし、ポリマー自体のグルコース選択性が低いのが難点であり、我々の蛍光センサと比較しても、それほど脅威ではないと考えられる。
- ・参照電極を使ってキャリブレーションの回数を減らしている点は、我々のグルコースセンサー開発にも応用できるのではないかと感じた。

「AN OCULAR TACK FOR MINIMALLY INVASIVE CONTINUOUS WIRELESS MONITORING OF INTRAOCULAR PRESSURE」

- ・Needle、Coil、Pressure sensor の三つから構成される緑内障患者へ向けた MEMS 眼圧センサ。眼球へ直接センサの Needle 部を差し込んで連続測定が可能。
- ・Wireless 技術と、医療機関へデータを飛ばして処理するシステムまで開発しており、今後我々の研究をシステムとして発展させる上で参考になった。
- ・センサは約一カ月使用できる。
- ・同じ連続測定できる機器として、グルコースセンサーと組み合わせることで、血糖値と緑内障（眼圧）の関係を調べるための新たな知見を提供できそうである。
- ・血糖値の連続測定に限らず、このような「連続測定」というキーワードを元に、多くの「連続測定」データを統合して処理するためのシステムも、今後必要になることが予想される。

「TRIAxIAL FORCE SENSOR FOR LINGUAL MOTION SENSING」

- ・口の上側に圧力センサを装着し、嚥下圧を測定するための MEMS センサ。
- ・カンチレバーを利用してせん断応力を測定できるようにしたところに独自性がある。
- ・粘度を変えた液体を飲み込んで、その時の嚥下圧を測定、粘度による飲み込み方の違いについて報告があった。嚥下の仕方については、老人や食べるのに障

害がある患者さんに適した食品の開発や治療に役立つことが期待されると感じた。

「DEVELOPMENT OF A NOVEL CATHETER FOR EARLY DIAGNOSIS OF BACTERIAL MENINGITIS CAUSED BY THE VENTRICULAR DRAIN」

- ・細菌性髄膜炎を診断するためのラクトースセンサー。バイオセンサーと電極、温度センサがフィルム上に配置されており、それをカテーテルの周りに巻きつけて使用する。

- ・ラクトースはⅡ糖であるが、糖を検出するという意味では我々のグルコースセンサーに近いと感じた。

- ・蛍光ゲルも温度依存性があるため、本デバイスのようにフィルム上に温度センサを配置し、ゲルの近くで測定することは蛍光ゲルの測定デバイスにも応用できる技術である。

(2A)-3-3 国際動物実験代替法学会

今回参加した、The 8th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (WC8)は、動物実験を代替する新規技術の発表が行われる世界で代表的な会合の一つである。

今回の WC8 では、以下の 5 つのテーマに分かれて発表が行われた。

1. 化合物や薬物、生物物質の薬効と安全性試験
2. 動物使用の法整備
3. 教育・訓練における 3R
4. 動物福祉
5. 基礎研究における動物代替、削減

私は”Novel culture configuration accelerating and enhancing hepatocyte polarization”という演題のポスター発表を、テーマ 5 の分野で行った。また、1 と 5 のテーマが、BEANS の開発テーマと直接関わりが深いため、このテーマの発表を聴講、情報収集を行った。

1. 質疑応答

- ・ なんの細胞を使っているのか→ラット初代肝細胞
- ・ ヒト肝細胞株 HepaRG を使ってみてほしい→今後、使用を計画に加える方向で考える。
- ・ 薬物は何を用いているか→蛍光胆汁酸。ゆくゆくは標準化合物を用いなければならない。
- ・ 実用的なスクリーニングでは、どのようなフォーマットにするのか、どうやって胆汁を抽出するのか？ 96 穴プレートを想定している。キレート剤で胆管構造を緩くして胆汁をしみ出させる（既存技術を用いる）。
- ・ 胆汁を吸引回収するとき、ゲルは邪魔にならないのか？→柔らかく薄いマトリゲルを重層することで可能にした。

2. その他の発表に関する情報

前回大会と比較すると、海外ベンチャーが開発した製品の性能評価の発表が目立った。例えば、insphero 社の 3D liver microtissues は肝細胞を 96 穴プレートに

円形に規則正しく配列して、毒性試験に用いようというもので、我々の開発している肝細胞組織デバイスの形態にとってもよく似ていた。しかしながら、組織の作製方法や、機能解析の詳細な結果が出ていなかったため、機能的に類似のものであるかまでは判断できなかった。一方、Epithelix 社の MulciAir は気管支を再現したモデルで、気道から血管側への物質輸送だけでなく、気道表面上の繊毛による異物の運搬過程をもみることができるとのこと。このような組織を使って、喘息や呼吸器疾患薬の開発および気管に対する医薬品毒性評価を行うことができると考えられる。

前回大会と同様、微細加工技術や MEMS 技術を用いた代替法の開発に関する発表はほとんど見られなかったため、動物実験代替法開発における、微細加工技術や MEMS 技術の取込みは遅れていることを感じた。

化粧品開発過程における動物実験は 2013 年までに完全に禁止されることになっているため、モデル皮膚の注目度とニーズが非常に高い。実際、化粧品のターゲットである皮膚や目の組織は 3 次元的なヘテロ細胞により形成され、一部商品化、サービス化されている。一方、医薬品開発においては、動物実験代替よりも、ヒト代替の位置づけが大きい。ヒト細胞ソースの性質評価や、それを使った薬物評価の発表が多く見られた。今後、このような研究発表が増えてくると思われる。

(2A)-3-4 Biofabrication 2011

Biofabrication 2011 in TOYAMA (2011年10月6-8日、富山国際会議場)に参加し、研究内容の発表ならびに最新の研究動向調査を行った。この国際会議は、高度に制御された装置で組織を構築する技術に関する研究がテーマとなっている。今回が2回目の開催ということで参加者は100名程度であったが、可能性を秘めた研究領域を取り扱った国際会議である。我々の発表については Young Investigator Award の銀賞を頂き、新興の研究領域においても高い評価を得る研究であるということが確認できた。以下、研究動向調査について特に興味深い内容の発表をまとめた。

Yoshitake Akiyama, Keisuke Morishima (Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture & Technology, JAPAN)

「磁気アルキメデスの原理」を応用して、細胞には一切の修飾を加えずに細胞を操作・凝集させる技術。細胞を懸濁している培養液に MRI で使われる造影剤(磁性体)を混ぜ、この細胞懸濁液を培養プレートに注いだ後、プレート下面に磁石を並べると、磁束密度が低いところに細胞が30分程度で凝集した。図に示したように凝集部分に心棒を立てると、チューブ状の組織を作ることができた。プレート下面の磁石をアレイ化すると、凝集体作製をアレイ化できた。凝集体間のピッチは磁石の大きさで決まり、磁石は3mm角のものまで試していた。会場から磁石を小さくすれば凝集体アレイの間隔を縮められるのか?という趣旨の質問があったが、磁力が弱くなり凝集に時間がかかったり、凝集しなくなったりするため、限界があると回答があった。

Koji Kadowaki¹, Michiya Matsusaki^{1,2}, and Mitsuru Akashi¹ (¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, JAPAN, ²PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), JAPAN)

細胞を積層化して3次元化する技術。一層目の細胞層を構築した後に、ナノメートルの厚さを持つフィブロネクチンとゼラチンからなるフィルムシートを重層化してから、二層目を積層した。これを繰り返すことによって、4層は平滑筋細胞、最上層は血管内皮細胞という、血管の構造を3次的に再現したモデルを作製できた。第8因子とCD31に対する抗原で免疫染色を行ったところ、血管内皮細胞が一層で維持されることが確認できた。平滑筋細胞のみを積層化した場合、ヒトの

血小板を含む血清に浸すと、その表面に血小板が多数接着したが、血管内皮細胞の層を持つ場合は、血小板は接着しなかった。平滑筋細胞の表面のシートはナノメッシュワーク状に変化しており、生体内の細胞外マトリクスのように機能していると考えられた。

Nasser Sadr^{1,2,3,4,8}, Mojun Zhu⁵, Tatsuya Osaki⁶, Takahiro Kakegawa⁶, Yunzhi Yang⁷, Matteo Moretti⁸, Ali Khademhosseini^{1,2,3}, and Junji Fukuba⁶ (¹Center for Biomedical Engineering, Department of Medicine, Brigham and Women's Hospital, Harvard Medical School, USA etc.)

金の表面にオリゴペプチドを自己組織化的に単層修飾 (SAM) し、その上に細胞を培養してから電気化学的にオリゴペプチドを金から分離すると、細胞をシート状に剥がすことができる。この原理を応用して、金ロッドに細胞を接着させ、あらかじめ UV 照射により管腔構造を持たせたハイドゲルの中に差し込んでから SAM を分離することで、コラーゲンの中に中空の血管状構造を作製することができた。金ロッドの直径は 600 μm であり、できあがった血管構造の内径も 600 μm であった。その後、培地を血管構造内に灌流しながら培養を続けたが、15 日間に渡って、安定な中空構造を維持することができた。ゲル側にあらかじめ細胞を播種しておくことで、細胞が二層になった構造を作ることもできた。

Shuichi Yamaguchi^{1,2}, Akira Ueno², Yoshitake Akiyama¹, and Keisuke Morishima¹ (¹Department of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, ²Department of Inkjet Device Development, Microjet corporation)

単一細胞だけを含むドロップレットをインクジェットノズルを用いて作製・飛翔させ、望む場所に細胞を配列させる技術についての報告。インクジェットノズルには様々な方式があるが、現時点で細胞を射出するためにはピエゾ方式が優れているとされる。液滴を形成させる方法として、いわゆるプルーブッシュ法とプッシュプル法があるが、高速度カメラによる詳細な観察の結果、プルーブッシュではプルのステップで細胞がノズルの奥の方まで移動してしまうことが分かり、プッシュプルが適していることが判明した。カメラと組み合わせることで、確実に細胞一つを射出できるようになった。細胞の着地点の誤差は 50 μm 程度であり、ある程度の正確さで細胞一個を配列できることが明らかとなった。

Ju Young Park¹, Jung-Seob Lee¹, Jin-Hyung Shim¹, and Dong-Woo Cho^{1,2}

(¹Department of Mechanical Engineering, Center for rapid prototyping based 3D tissue/organ printing, POSTECH, KOREA, ²Division of Integrative Biosciences and Biotechnology, POSTECH, KOREA)

Multi-head deposition system を用いて、プレートの特定領域にヒアルロン酸 (HA) を塗布し、その領域に接するようにタイプ I コラーゲン (Col) を塗布した。このプレートに対して、軟骨細胞あるいは骨芽細胞を播種し、これらの細胞の挙動を観察した。その結果、軟骨細胞は HA の方に向かって移動することが観察された。一方、骨芽細胞は Col に向かって移動することがわかった。軟骨と骨の主成分はそれぞれ HA と Col であるため、このような細胞の挙動は体内における挙動と類似していると考えられた。細胞の骨格変化を制御する細胞内シグナルを阻害する試薬で処理すると、細胞の移動は見られなかったことから、細胞は HA や Col から何らかのシグナルを受け取っていると想定された。

Yuka Yoneda, Hideaki Toda, Shintaroh Iwanaga, Hazuki Teranishi, and Makoto Nakamura (*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, JAPAN*)

細胞を 3 次元的に組み立てて、医療などに用いる場合、細胞懸濁液の状態で保存するよりも、あらかじめ 3 次元的に配列した状態で保存しておいたほうがよい、ということから、Bio-fabrication で作製した組織を、凍結保存することを試みた。アルギン酸とともに細胞 (HEK293) をインクジェットノズルを用いて射出し、リン酸カルシウムでゲル化させた。このゲルに包まれた状態の細胞を凍結させた時、どのように凍結プロセスが進むのかをハイスピードカメラで観察した。コントロールとして細胞懸濁液の凍結実験を行った結果、とがった氷の結晶が細胞の中にできるため、細胞膜が破れることがわかった。一方、ゲルの中で凍結させると、とがった氷の形成が抑えられた。この効果によって、融解した後の細胞の生存率が改善された。

(2A)-3-5 KMEMS 及び Transducers2011

KMEMS

13 回韓国 MEMS(Microelectro Mechanical System) 学会(2011 年 4 月 7 日～9 日、韓国、済州)に参加し、糖に応答する蛍光を用いた埋め込み型の血糖値センサに関して口頭発表を行った。センサがネズミの耳に埋め込まれてから 2.5 ヶ月後にも血糖値を追随していることを発表し、優秀論文賞を受賞した。

Transducers 2011

30 回 Transducers 学会(2011 年 6 月 5 日～9 日、中国、北京)に参加し、埋め込み型の蛍光血糖値センサの最新データをポスター発表した。センサがネズミの耳に埋め込まれてから 130 日後にも血糖値を追随することを見せて、長期埋め込みセンサとしての可能性を示した。

(2A)-3-6 国際学会 NANO2012

MEMS・NANO テクノロジー関連および NANO メディシンのセッションでの最新の技術動向調査。また、脂質二重膜を利用した膜タンパク質の検証の成果として「CURRENT MEASUREMENT OF MEMBRANE PROTEINS IN THE GLASS MICROFLUIDIC DEVICE」のタイトルで、膜タンパク質（ヘモリシン）の電流計測結果に関する発表をした。

ギリシャのロドス島において、2012年8月27日（月）～8月31日（金）の日程で、国際会議 NANO2012（XI International Committee on Nanostructured Materials）が開催された。

この国際会議 NANO2012 は、同じく国際会議である MEMS（International Conference on Micro Electro Mechanical System）や u-TAS(International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Science)と同様に、2年に一度開催されるナノ材料およびナノ構造の世界有数の学会である。セッションとしては、【 NANOMEDICINE, NANOBIO TECHNOLOGY ENVIRONMENT AND NANOTOXICOLOGY】、【 MECHANICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED MATERIALS 】、【 NANOELECTRONICS, NANODEVICES, NANOCSEMICONDUCTORS, AND DEVICES】、【SELF-ASSEMBLY ON SURFACES AND FUNCTIONALIZATION IN ATOMIC CLUSTERS】、【NANOMATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS & GREEN NANO】、【NANOMATERIALS SOFT MATTER】、【CARBON NANOTUBES AND GRAPHENE】、【NANOMAGNETISM】の8セッションで構成され、6日間で plenary talk が6件、invited talk が189件、contributed talk が246件、さらに300件以上のポスター発表が行われた。

発表の形式として、各セッションのオーラルセッションが8カ所で同時並行で行われたため、傾聴したい発表が重なった場合、選択を余儀なくされた。また、ポスター会場は別のスペースに設けられていたが、参加人数に対して、会場が狭く、また、各ポスター間の距離がほとんど無かったため、実際に説明員として説明している時はやりにくかった。

参加者数としては、世界約70カ国から、概ね1000人規模の参加者がかなり大きな学会である事を認識した。

主に、【NANOMEDICINE, NANOBIO TECHNOLOGY ENVIRONMENT AND NANOTOXICOLOGY】、【 MECHANICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED MATERIALS 】、【 NANOELECTRONICS, NANODEVICES,

NANOCSEMICONDUCTORS, AND DEVICES】のセッションでの技術調査を行った。多くの発表があったが、今回の発表の中で、BEANSの研究に関連するもので、且つ興味を持った発表のうち2件を以下に報告する。

Plenary Talk :

Nano-Science for materials engineering and for the study of human disease

Dr Subra Suresh

National Science Foundation, USA

主に人間の疾患の検証にナノ科学（材料、ナノ構造を持つデバイス）を利用した研究成果報告が行われた。特に発表の中で興味深かったのは、マラリアに感染した人間の赤血球をマイクロ・ナノ構造を持つデバイスにより検証していた。（赤血球の形状は、外径が7~8 μm くらいで、厚み2~3 μm であり、円の中心部が若干凹みを持っている。）

具体的には、健康な赤血球とマラリアに感染した赤血球を用意し、それぞれをナノピンセットにより機械的に引っ張り、伸びの違いを観察していた。結果は、健康な赤血球は、マラリアに感染した赤血球と比較し、大きく伸びる（マラリアに感染した赤血球はほとんど伸びが確認されなかった）。

また、別の方法で、マイクロ流路をもつマイクロフルイディクスデバイス内に健康な赤血球とマラリアに感染した赤血球をそれぞれ流した。ここで、一番細い流路の幅は、赤血球の径（7~8 μm ）より少し小さいサイズ（だいたい4~5 μm 程度）であった。

結果は、健康な赤血球は伸縮性があるため、細い流路に差し掛かった時に、赤血球が折り重なるような形状となり、流路を通過し、広い流路に差し掛かると元の形状に戻っていた。それに対し、マラリアに感染した赤血球は伸縮性がない為、細い流路に差し掛かった時に、赤血球がスタックし、流路を塞ぎつまりを生じていた。

人間の疾患の検出の一つの例として、マイクロ・ナノ構造デバイスを利用する切り口であり、今後、医療分野において、マイクロ・ナノ構造デバイスの利用が広がる期待を持てる発表であった。

〈参考文献〉

[1] J. P. Mills et al., 2004, 2007, Suresh et al., 2005

[2] L. H. Miller et al., Nature, 2002

Nanofiber tubes as vascular grafts

E.Laourinne Technical University Dresden, Germany

カーボンナノチューブを用いた代用血管についての報告があった。

主な内容は、新しい代用血管の利用を視野に入れ、エレクトロスピンニング法 (Electrospinning) を用いて、生体適合性のあるポリマーを使い、2種類のポリマーを層状に構成することであった。2種のポリマーはそれぞれ PCL (ポリカプロラクトン) と CS (キトサン) で、

PCL は、エレクトロスピンニング法と相性が良く、機械的に強く、劣化が少ない、また、疎水性である。CS は生体適合性があり、細胞を接着、増殖するが、機械的な特性に劣る。この2種のポリマーのそれぞれの特性を活かせば、機械特性に優れ、且つ、生体適合性のあるナノチューブが実現する。エレクトロスピンニングのパラメータおよび条件は、電圧：20～40kV、距離：10～25cm、回転速度 500rpm であった。

結果は、PCL を内側、CS を外側とした2層のナノファイバーが製作できていた。しかし、機械的特性や生体適合性などの評価までの発表はなかった。

次に、著者の成果発表について報告する。今回、脂質二重膜の安定形成プロセスの開発の成果として「CURRENT MEASUREMENT OF MEMBRANE PROTEINS IN THE GLASS MICROFLUIDIC DEVICE」のタイトルで、膜タンパク質 (ヘモリシン) の電流計測結果に関する発表をした。

主な質問内容および回答としては、以下であった。

Q1：アプリケーションとしては何を考えているか？ (3人)

A1：膜タンパク質を利用した高感度センサ

Q2：ヘモリシン以外の膜タンパク質の実績はあるか？ (2人)

A2：まだ無いが、今後、予定している。

Q3：流路の具体的な数値 (2人)

A3：数十 μm 程度である。

Q4：膜の形成時間 (最長形成時間) は？ (2人)

A4：最長 24 時間以上

重複する質問が多かったが、中でもアプリケーションについて一番多くの人に聞かれた。また、ポスター前で足を止める人が多く、質問も活発にあったことから、全般的に発表内容について興味を持つ人が多かったと感じ、今回の研究成

果の発表について、成功したと考える。

(2A)-3-7 18th North American regional ISSX meeting

薬物動態および、その解析手法に関する研究の成果を報告する、今年度唯一の国際会議である、18th North American regional ISSX meeting (ISSX meeting)がアメリカ・テキサス州・ダラスで、2012年10月15日から18日の4日間にわたって開催され、薬物動態研究に従事する約500名の世界中のアカデミア・企業研究者が参加した。会議では、3つの基調講演セッション、3件のkeynote lecture、ならびに10個のシンポジウムテーマで計50件の口頭発表が行われた。また、同時に28の小テーマに別れて258件のポスター発表が行われた。

今回、ISSX meetingに参加した目的として、BEANSプロジェクトの成果の実用化を早めるために、製薬メーカーの薬物動態学者や創薬支援のための研究ツールを販売する企業にBEANSプロジェクトで開発した細胞配列プロセス技術を紹介することを挙げていた。それによって、よりニーズにあった改良や検討項目の方向性、新たな協働の糸口を見出すことができると考えていた。

今までBEANSプロジェクトで参加してきた国際学会と大きく異なるISSX meetingの特徴は、アカデミアが少なく、企業の発表が多くの部分を占めているところ。発表者の所属が企業系の口演は50件中22件とさすがに過半数を下回るが、ポスター発表件数258件中では207件と約80%を占めていた。したがって、本meetingでBEANSプロジェクト研究成果の出口として、製薬メーカー、試薬メーカーなどの企業向けに情報を発信すること、また、競合となりうる技術の情報収集には最適であった。

BEANSプロジェクトからは”Prediction of hepatic conjugation and disposition in vivo using hepatocyte culture embedded in 3D collagen gel microcavity”という演題で小生がポスター発表を行った。胆管から直接胆管代謝物を抽出し測定するという内容に対して、同分野の研究者から「すごい」「よい研究だ」という意見を直接聞くことができ、担当者として嬉しく思った。一方、再現性よく同じ構造を作らせ、分析に足る量の代謝物を抽出するプロセスの必要性を問われた。また、ビリルビンの代謝異常は肝毒性の大きな要因の一つとなっているが、本培養系では正常なビリルビン代謝が見えるので、ビリルビン代謝異常の試験に用いることも考えられるとの意見もあった。また、ヒト肝細胞に見られるロット差は大きな問題となっており、本技術でロット差を改善できるかどうかを問われた。今後は、さらなる製造プロセスの確実化とヒト肝細胞を用いた解析を進める必要があると考えて

いる。

肝細胞を用いた *in vitro* の新しい解析方法に関する研究に関しての情報収集も行い、とくに注目すべき3演題をピックアップして以下に紹介する。

1、肝細胞とクッパー細胞をパターン化した共培養(Hepregen 社、Genentech 社、Xenotech 社、Life technologies 社、Roche 社)

肝炎などで肝臓が炎症反応を起こしている際の薬物の作用や、薬物等により生じる免疫反応の影響を調べるため、肝臓での免疫反応を担うクッパー細胞と肝細胞を共培養する方法が紹介されていた。もともとは Hepregen 社単独の技術のようだが、複数の企業がこの技術を用いた解析を行っており、最近では最もホットな共培養系だと考えられる。

肝細胞と他の臓器の細胞(腎臓や腸)を内側の小さい丸ウェルで個別に培養後、大角ウェルで肝細胞と共培養して、添加した薬物の他の臓器の細胞への細胞毒性を解析するためのプレート。プレート上で模擬人体を作製しようとしたものと言える。シンプルな構造なので作製は容易で信頼性も高そうだが、生体を模倣した系とは言い難い。マイクロ流路で全体を作製し、血流の代わりに溶液をポンプで行うなどすれば、より生体類似性が高く優位性が出ると考えられる。今後の開発の一つのきっかけとして考えておきたい。

活性の高い肝細胞のソースとしては、生体の肝臓から得られた初代肝細胞が最も利用されているが、ロット差が大きく、安定した試験ができないデメリットがある。それを補うため、いくつかの肝細胞株が樹立されてきた。今回の報告は、新しい細胞株 Hep-TRU1 のキャラクタライズを行ったものである。

CYP1A2、CYP3A4 活性誘導および、細胞毒性効果は見られた。一方、薬物代謝関連遺伝子発現も見ていたが、培養何日目のものか確認できず、Fresh 肝細胞との比較もなかったため、十分な発現量であるかは不明であった。また、4週間までの長期培養を CYP 遺伝子発現で評価していたが、これも Fresh 肝細胞との比較がなかった。極性形成を MRP2 免疫染色と CDCF 染色で評価していたが、定性評価のため程度は不明だった。以上から、CYP 活性誘導と細胞毒性の評価に使える可能性があるが、それよりも高次の解析への適用には疑問がある。

(2A)-3-8 3rd TERMIS World Congress 2012

TERMIS (Tissue Engineering and Regenerative Medicine) の設立は 2005 年と、比較的新しい学会である。TESI (Tissue Engineering Society International) や ETES (European Tissue Engineering Society)、その他アジアの組織とが統合した形で設立されており、通常はアメリカ、ヨーロッパ、アジアの各チャプターで毎年の会議が行われている。これらのチャプターに所属する研究者達が一同に介する国際会議は 3 年に 1 度開催され、今回、2012 年 10 月 6 日から 8 日にかけて、ウィーン・ホーフブルク宮殿で開催された国際会議は第 3 回目となる。参加者は 3000 人以上(一説では 4000 人)、約 200 件の keynote lecture、約 270 件の口頭発表、約 2000 件のポスター発表が行われ、大変活気のある会議であった。

報告担当者も「A method for multicellular spheroid engineering」というタイトルでポスター発表を行った。本発表の内容は、細胞の凝集体内部を構造化するために、細胞の自己組織化やアルギン酸ゲルビーズを用いるというものであったが、参加者から得られたレスポンスは予想以上に良好であった。口頭発表のセッションでも、磁石を使った 3 次元凝集や自己組織化による凝集を利用した組織工学が紹介されており、ボトムアップ的なアプローチによる組織工学の方法論に関する研究は、国際的にひとつの論点となっていることを確認した。

一方、バイオプリンティング、バイオフィabricationといったような、トップダウン的なアプローチによる組織工学は、産業や医療応用に直結する可能性があるため、ボトムアップ的アプローチよりも注目を集めている印象を受けた。特に、「Tissue Engineering Nutrition」というセッションではステーキのような固まりの肉を、バイオプリンティングの手法などを用いてつくるという内容で、5 題が報告された。いわゆる人工肉についてのこれらの研究は、組織工学研究のアウトプットの一つとして、今後注目が集まる可能性がある。

その他 ES 細胞や iPS 細胞といった各種幹細胞に関する研究報告も充実していた。これら幹細胞を用いた研究については、6 年前の第 1 回国際会議に参加した際の印象に比べて、研究の質がかなり向上していると感じた。幹細胞研究に限らず全体的にレベルが高くなっているのは、再生医療に対して認知度が高まり、その効果についても期待ができるという判断が広まっているためだと思われる。MEMS 技術を用いた組織工学研究はまだまだ始まったばかりという感が強い。様々なチャンスをもつものにするためには、今後、組織工学・再生医療分野において積極的に MEMS 技術を展開する必要があるだろう。

(2A)-3-9 MicroTAS 2012

Life BEANS として毎年参加することが目標とされている MicroTAS であるが、2012 年度は渡辺、高橋、小島の 3 名の研究員がそれぞれポスター発表で採択され、発表をかねて情報収集のため参加した。日程は 10 月 29 日から 11 月 1 日、会場は沖縄コンベンションセンター（沖縄県、宜野湾市）であった。参加者は約 900 名で、Plenary セッションが 6 件、Oral セッションが 89 件、Poster セッションが約 600 件とり行われた。Oral セッションは 3 つの会場で同時進行され、すべてを聞くことは難しかったが、採択された発表はどれも興味深い内容であり、集中して情報収集を行うことができた。しかしながら全体を通じて、驚くべきあらたな発想に基づく研究成果というものはなく、各研究室で継続的に研究を進展させているという印象であった。以下、特に興味深い内容であった発表を紹介する。

Session 2B2 Blood Analysis

Hao-Wei Su, Javier Prieto, Joel Voldman

Research Laboratory of Electronics, Massachusetts Institute of Technology, USA

静電誘導と光学顕微鏡観察とを組み合わせた細胞解析方法 (MultiMEOC) の提案。流路に対して斜めに走る電極を作成し、ここに電圧を加えると誘電泳動減少が生じる。流路に流れを生じさせると、誘電泳動の力 (F_{DEP}) と流れの力 (F_{HD}) とが生じ、結果的に流路をまっすぐに流れずに斜めの電極に沿うような形で粒子が流れる。このとき、電極の端から粒子までの距離 () は粒子がもつ特性によって変化するため、 を計測することで粒子の電気特性を知ることができる。また、電極に沿って流れていく粒子を光学顕微鏡で観察することで粒子の大きさなどの情報をえることができ、これらを組み合わせることで、粒子を電気と光学の多角的な解析を行うことができる。実際にこのデバイスで細胞の生死や好中球の活性化状態を区別できた。

Session 2B2 Blood Analysis

Jen-Huang Huang, Aashish Priye, Arul Jayaraman, Victor M. Ugaz

Department of Chemical Engineering Texas A&M University, Collage Station, TX, USA

ポリ乳酸は透明な生分解性プラスチックであり、デバイスの材料としても有用であると考えられている。本発表では酵素 (プロテアーゼ K) によるポリ乳酸の加水分解によって流路を加工するという方法について報告がなされた。酵素によ

って流路がエッチングされることに加え、酵素の働きをブロックするアルブミンを層流で添加することにより、同じ流路でもエッチングレートを変えらるというよ
うな工夫ができることが示された。実際にポリ乳酸を酵素で加工したデバイスに
より、全血から赤血球を分離することに成功した。また、ポリ乳酸の基板側につ
いて、酵素による消化を受けやすい、つまり末端を多く含む部分 (Amorphous) と
ポリマーの中間域からなり構造的に安定な部分 (Crystalline) とでエッチングレ
ートがことなることが示された。

Session 2B2 Blood Analysis

**Suman Bose¹, Chong Shen¹, Rishi Singh¹, Mikhail Hanewich-Hollatz¹, Chia-Hua
Lee², Jeffery M Karp³ and Rohit Larnik¹**

*¹Department of Mechanical Engineering, MIT, USA, ²Department of Materials Science
and Engineering, MIT, USA, ³HST Center for Biomedical Engineering and Harvard Stem
Cell Institute, Brigham and Women's Hospital and Harvard Medical School, USA*

流路内に流路に対して斜めに細胞親和性の分子 (P-セレクチン) をプリントする
ことで、全血から P-セレクチン親和性の白血球を分離するデバイス。非常にシン
プルな構造であるが、細胞が転がるうちに徐々に分離が進む仕組みとなっている。
デバイスの分離部分、つまり P-セレクチンがパターン化されている部分は 20 μ m
からなっている。全血では白血球は 0.083%のポピュレーションであるが、デバイ
スを通し後には 92.35%まで濃縮することが可能であった。一方全血で 99.85%存在
していた赤血球の混じり混みは 0.136%分離した細胞は好中球の特徴である E.coli
貪食能を有しており、デバイスの分離の過程でそのような活性が消失しないこと
が確認された。

(2A)-3-10 MEMS2013

報告担当者：高橋正幸

MEMS2013 は MEMS 技術に関する研究者が毎年集う世界的な会議である。本会議において、プロジェクトの成果である糖応答性蛍光ゲルの連続傾向測定装置について、「PORTABLE CONTINUOUS GLUCOSE MONITORING SYSTEMS WITH IMPLANTABLE FLUORESCENT HYDROGEL MICROFIBERS」という題で発表し、本技術の方向性と展開に関して議論を深めることができた。また、あわせてオーラルやポスター発表から MEMS 技術を駆使した医療関連技術について情報収集を行った。

(成果・評価・所感)

①学会全体

・本学会は五日間（2013/1/20～2012/1/24）かけて行われ、口頭発表 59 件、ポスター発表 245 件から構成されていた。口頭発表は午前中 1 会場で行われ、午後はパラレルセッションにてバイオ関係とその他に分けて行われたため、興味のある分野について効率的に聴講することができた。特に今年はバイオ分野の発表が多く、MEMS の新たな方向性としてバイオが強く意識されていることを感じた。また、各日の Plenary セッションでは、分野の第一人者によりこれまでの研究成果をまとめた発表があり、普段触れることのない内容にも触れることができ、貴重な経験となった。

・発表内容は Fabrication や Bio-Inspired MEMS、Medical Microsystems など MEMS に関する基礎技術から応用技術までの内容が満遍なく発表されていた。

②研究発表成果

・当プロジェクトの成果である糖応答性蛍光ゲルを利用した連続血糖測定システムについて発表した。当日は 2 時間のポスター発表で、ほぼ途切れることなくディスカッションを行うことができた。人数としては日本人と海外の人が半々ぐらいで、約 20 人ぐらいであった。全体的に、蛍光ゲルの性質よりもヒトへ応用する方法論についての質問が多かった。今回の狙いとして、より実用的なことを示したかったので、発表としては成功したと言える。

・最も多かった質問は、このゲルをヒトへ応用する場合にどこへ埋めるのかということであった。現在想定しているところでは、肩やお腹という回答をしたが、

それでも痛いという反応が多かった。また、実験と同様耳へ埋めるのも、痛みが少なくいいのではないかという意見もあり、今後の参考になった。

・ヒトへ応用する場合、皮膚の厚さが問題になるという指摘も受けた。現在はラットの耳が薄いので LED 光で足りるが、レーザーなどを利用してパワーを上げてはどうかとの提案を得られた。本件については、現在検討中の事項でもあるため参考としたい。

③関連技術の情報収集

本学会の発表内容のうち、当プロジェクト及び医療技術に関連があり、今後も発展の可能性を感じさせたものは以下の通り。

「CONTROLLED DELIVERY OF ANTIANGIOGENIC DRUG TO HUMAN EYE TISSUE USING A MEMS DEVICE」

・眼球の側壁に埋め込み、薬剤が内包されている空間に張られた磁気膜を外側からの磁場によって操作することで、薬剤の徐放を操作するためのデバイス。実験では、DTX (Docetaxel) という薬剤を用いて、外からの ON/OFF により徐放スピードがコントロールできること、組織への浸透量を評価している。主に、糖尿病合併症の一つである網膜症患者へ適用することを目的に作製した。

・本デバイスは、構造は非常にシンプルであるが、外から薬剤の徐放をコントロールでき、眼球に限らず様々な埋め込みデバイスとしての応用可能性を持っている。近年、リポソームを用いたドラッグデリバリーシステムや、ハイドロゲルに薬剤を含ませる方法、ポンプ機能を持ったデバイスなど様々な方法が提案されているが、本方法はそれぞれの問題点を解決できる可能性を持っている。特に、①内包する薬剤を選ばず、②外からコントロールでき、③小型化できるというデバイスは今まで例がない。今後、薬剤投与だけでなく、本デバイスを用いた人工臓器などへの発展も期待される。

「MEMS STRUCTURE WITH TUNABLE STIFFNESS USING THE MAGNETO RHEOLOGICAL EFFECT」

・磁気流動効果を使って、デバイス (*polyene-Fe₃O₄-glycerol*) 内部、*Fe₃O₄* 配向を外側から発生させる磁界方向で制御することで、デバイスの硬さを変えることができる。与える磁界の強さと硬さの関係、磁界方向と硬さの関係、周波数特性の変化について示していた。アプリケーションとして、カンチレバーへの応用

を示していた。

・本方法は、与える磁界の方向や強さを調節することで様々な硬さに調整できるため、カンチレバーだけでなく生体埋め込みデバイスへの応用できると感じた。生体埋め込みデバイスにとっては、埋め込むときにはある程度の硬さが必要だが、埋め込み後は体の動きに合わせて柔軟な変化が求められることも多く、そのような応用も期待される。

「 CENTRIFUGAL IMPRINTING DURING VITRIFICATION (CIV) OF COLLAGEN HYDROGEL FOR HIGHLY BIOCOMPATIBLE 3D MEMBRANE SCAFFOLD」

・マイクロパターンが施された PDMS 基板の上にコラーゲンの液を流し、ゲル化させると同時に遠心することで基盤側へゲルを押し付け、マイクロパターンに沿ったようなコラーゲン流路を作製する方法。本方法は、流路内で細胞を培養することで疑似血管を作製することができる。

・再生医療分野では、組織の中へ効率的に栄養を届けることが問題となるが、本方法を適用し、流路を作製したうえで細胞を培養すれば、小売り定期的な栄養の運搬、血管の作製に役立つことが期待される。

「 IODINE-TREATED STARCH AS EASY-TO-USE, BIODEGRADABLE MATERIAL WITH CONTROLLABLE SWELLING AND STIFFENING PROPERTIES」

・デンプンゲルを生体埋め込み型デバイスに対する新たな MEMS 材料として紹介した。デンプンゲルは生体内で分解されるため、埋め込み後に残る心配がない。発表では、スプリングの先端に針がついたデバイスを用いて、スプリングが縮んだ状態をデンプンゲルでコーティングし、生体内へ埋め込んだ。埋め込まれたデバイスを覆うデンプンは徐々に分解され、スプリングが戻って針が刺さる仕組みとなっている。本デバイスを用いて、イオジン処理の厚さを変えることで分解スピードを変えられることも示していた。

・生分解性ゲルで他のデバイスをコーティングし、外側のゲルを分解させて内部デバイスの機能発現を促す発想は非常に興味深い。本方法論を応用することで、特に針型デバイスを内部で操作したい場合など、デバイスを目的部に届けるまでにおこる生体との不要な接触を避けることもでき、安全性にも寄与することが考えられる。また、針を刺すような手技に対して、穿刺強度を一定にできるなどのメリットもある。今後、さらに研究を進め、様々な MEMS デバイスに応用するこ

とが期待される。

電気学会 センサ・マイクロマシン部門大会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと
応用システム」シンポジウム

本シンポジウムは 2012 年 10 月 22 日から 24 日の 3 日間にわたって、北九州国際会議場および西日本総合展示場（福岡県北九州市）にて開催され、約 600 名が参加した。本シンポジウムは日本機会学会マイクロ・ナノ工学部門主催の第 4 回「マイクロ・ナノ工学シンポジウム」、応用物理学会集積化 MEMS 技術研究会主催の第 4 回「集積化 MEMS シンポジウム」、電気学会・日本機会学会・応用物理学会共催、日本学術会議講演の第 2 回「マイクロ・ナノ産業化シンポジウム」と同時開催され、様々な分野のセンサ技術、マイクロ技術の情報を交換できる貴重なシンポジウムとなった。Life BEANS からは渡辺、高橋の 2 名がオーラル発表、松井がポスター発表を行った。以下、特に興味深く感じた発表について報告する。

その 1 「3 軸力センサによる咀嚼嚥下時の舌の動きの計測」シンポジウム論文集
(2012 北九州) pp.175_178

食品や飲料を飲み込む際に、舌を使用して送り込む。これらの咀嚼嚥下動作は、飲み込む対象によって無意識に変わっている。こういった咀嚼嚥下動作のメカニズムの解明には、これらの動作の定量化が必須である。従来の代表的な咀嚼嚥下動作の定量化手法としては、筋電位測定、X 軸 CT スキャン、パラトグラフィが挙げられる。しかし、侵襲性が高い、長時間の計測が困難等の問題があった。本研究では、非侵襲的に口蓋に設置でき、自然な咀嚼嚥下動作が可能な 3 軸力センサを試作、検証している。センサは、厚さ 0.8mm と非常に薄いため、口蓋に貼付しても本来の咀嚼嚥下動作を妨げず、舌が口蓋に及ぼす圧力および、2 軸のせん断方向の力を計測可能である。

【デバイス構造】 シリコン片持ち梁と両持ち梁をシリコンゴムに埋め込んだものである。片持ち梁はセンサ面に対して垂直に屹立した状態でシリコンゴムに埋め込まれており、せん断力を検出する。両持ち梁はセンサ面に対して水平な方向でシリコンゴムに埋め込まれており、圧力を検出する。片持ち梁および両持ち梁のヒンジ部表面には熱拡散により製作した piezo 抵抗層が形成されており、センサに圧力、せん断力が作用し、シリコンゴムが変形した際のヒンジ部の歪みを抵抗値の変化として検出する。片持ち梁のサイズは、長さ 100 μm 、幅 100 μm 、厚さ 300 nm。両持ち梁のサイズは長さ 100 μm 、幅 50 μm 、厚さ 300 nm。

【デバイス製作プロセス】 圧力センサおよびせん断力センサは、金配線がパターンされたポリイミド配線基板（厚さ 80 μm ）にエポキシ接着剤で接着され、セ

ンサと配線基板間は直径 30 μm のアルミニウムワイヤで結線されている。センサ素子を接着、配線した配線基板をシャーレの底に固定し、主剤と硬化剤を 10:1 で混合したシリコンゴム (PDMS、Polydimethylsiloxane) を厚さが 0.8 mm になるようシャーレに注入し、その後オーブンで 60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間硬化を行った。シリコンゴムが硬化後、ディスポーザブルメスでセンサを切り出す (後、全体にパリレンを 1 μm コーティングした。これはシリコンゴム部が配線基板から剥がれるのを防ぐのと同時に、口蓋など人間の粘膜や皮膚に触れる可能性のあるポリイミド基板部を生体親和性の高いパリレンでコーティングするのが目的である。

【実験】 咀嚼嚥下動作の際の舌が口蓋に及ぼす力を計測できるかを確認するために、センサを口蓋に固定した状態で水の嚥下実験を行った。 【結果】 増粘した水を嚥下した際の圧力、前後方向のせん断力、左右方向のせん断力を計測。図 3(a)(b)(c)は、水を嚥下した際の圧力、前後方向のせん断力、左右方向のせん断力を示す。また図 3(d)(e)(f)は、増粘した水を嚥下した際の圧力、前後方向のせん断力、左右方向のせん断力である。

結果から、舌圧に関して着目すると、嚥下中の舌圧の最大値はいずれも 30 kPa 程度となることが分かった。この値は、過去の舌圧計測に関する研究や医学的知見に合致するものである。また、通常粘度の水を嚥下したときと増粘した水を嚥下したときの舌圧を比較すると、増粘した水を嚥下する際の舌圧のほうが大きいことが分かった。

その2「高温ナノインプリント技術で作成したオールポリイミド マイクロポンプの性能改善」シンポジウム論文集 (2012年、北九州) pp.721_724

【バルブレスマイクロポンプの構成】 このマイクロポンプは空気作動式バルブレスポンプであり、チャンバ、2つのディフューザ・ノズル、薄いポリイミドダイアフラムで構成されている。まず、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) プレートに流体の出入り口のための穴を二つあけ、次に、PMMA プレートの中心にポリイミド薄膜を空気振動させるための穴をあける。

【マイクロポンプの組立て工程】 1.Si モールドは離型剤(OPTOOL、HD-1100HD)によってコーティング。モールドおよび厚さ 360 μm の PI フィルム(デュポン社 Kempton JP)は、280 から 320 $^{\circ}\text{C}$ で 200s 加熱 2.400N(1780MPa に相当する)の圧力でプレス。 3.室温まで冷却した後に、PI フィルムはモールドから取外。 4.非常に薄い(厚さ 2 μm)PI フィルム(HD Microsystems Pix-3400)は、厚さ 0.15mm のガラス基板上でスピンコーティングを用いて製膜。 5.PI を製膜したガラス基板

は、120°Cで 5min、200°Cで 5min、そして 350°Cで 10min の順番でベーク。 6.ホットプレート上で、薄い PI フィルムは Tag より下の 270°Cで PI マイクロポンプ構造上に熱接着。 7.ガラス基板は、オール PI のフレキシブルなマイクロポンプをリリースするために HF 解決を用いて除去。

【ホットエンボス温度 280°C、400N および 200 s の条件】 マイクロポンプパターンはエッジ部をシャープに成型することが困難であった。大面積・高段差構造のモールドは軟化した PI の流れを困難にさせるため、垂直に作成することができなかった。

【ホットエンボス温度 320°C】 温度の増加で、成型改善ができています。また、ノズルとチャンバ部の壁は垂直に成型できていることが観察された。PI の流れはより高温で増強された。

【PI マイクロポンプの流量確認】 280°Cおよび 320°Cのホットエンボス法を使用して作り上げられたマイクロポンプの流量はそれぞれ、0~10 kPa の間の周波数で空気圧によって測定した。320°Cで製作したポンプは、280°Cで作成した物と比較してマイクロポンプの流量は、ほぼ 3 倍に改良され、3Hz で 110ul/min であった。

その 3 「細胞への圧縮刺激負荷マイクロデバイスの製作と細胞応答観察」 シンポジウム論文集（2012 年、北九州） pp.680~684

刺激に対する細胞の応答をリアルタイムで評価できるマイクロデバイスの構築。製作したマイクロデバイスの駆動特性を評価した結果とデバイスを用いた細胞への圧縮刺激、その応答挙動をリアルタイムで観察を実施。

自己接着性を持つ PDMS (Polydimethylsiloxane) 構造体の積層により製作。本デバイスは細胞導入ポートと圧力導入ポート、ガスケット、細胞培養チャンバ、細胞圧縮刺激用ダイヤフラムから構成している。ダイヤフラムは細胞培養チャンバの真上に製作されているため、ダイヤフラムをたわませることによってチャンバに培養された細胞を直接刺激することができる。

【デバイスの製作】 本デバイスは厚膜フォトレジスト (SU-8) のフォトリソグラフィと PDMS (信越シリコン KE-106、信越化学工業株式会社) のモールドイング、PDMS 構造体の積層により製作。①ガラス基板上に厚さ 50mm の SU-8 3050 (日本化薬株式会社) を塗布し、露光 (1)。 100 mm の SU-8 3050 と (2)、10 mm の SU-8 3050 を順に塗布、露光 (3) した後、全ての SU-8 を同時に現像する。これにより 1 層目の PDMS 構造体を製作するための SU-8 鋳型が製作される

(4)。 SU-8 鋳型の表面にフッ素ポリマー (DURASURFE DS-3304Z, HARVES Co.,Ltd.) を薄くコーティングすることによって離型を行いやすくする。 ④あらかじめ脱泡しておいた PDMS を SU-8 鋳型に流し込み、鋳型の上にガラス基板を乗せてから硬化させることによって寸法精度の良い構造体製作する (5)。 PDMS の硬化後、PDMS を鋳型から取り外し、新たなガラス基板上に貼り付けることによってマイクロ流路と培養チャンバ、圧縮刺激用ダイアフラムを有する 1 層目の PDMS 構造体が完成する (6)。 ⑥別のガラス基板上に 100 mm の SU-8 3050 を塗布・露光・現像することより 2 層目の PDMS 構造体を製作するための SU-8 鋳型を製作する (7)～(8)。 ⑦鋳型上にシリコンチューブを設置し PDMS を硬化させる事によって (9) シリコンチューブの付いたガスケットを製作する (10) 1 層目の PDMS 構造体の上に 2 層目の PDMS 構造体を貼り付けることによって、細胞圧縮刺激マイクロデバイスが完成する (11)

【細胞圧縮刺激マイクロデバイスの駆動実験】 有限要素法 (FEM) 解析ソフト (ANSYS, ver. 10) を用いたダイアフラムの構造解析。解析モデルは軸対称モデルであり、超弾性解析を実施。 PDMS のヤング率は 3.23MPa であり、モデルの下面から 0~10 kPa の均一な圧力を印加した。ダイアフラムの変位量は印加圧力の増加に伴い、ほぼ線形的に増加している。また、解析結果と実験結果は同じ傾向を示し、誤差は 24%以内であった。

【動的圧縮刺激実験】 製作したデバイスのチャンバ内に細胞を播種し、播種した細胞に対して圧縮刺激を与えることによって、圧縮による細胞の変形の様子を観察。本実験で使用する細胞は繊維芽細胞 (MC3T3) であり温度 37°C、湿度 95%、CO₂ 濃度 5%のインキュベータ内で培養。培地は 10%ウシ胎児血清(FBS)を添加した DMEM (Life Technologies Corp.) を使用。圧力を徐々に印加すると、圧力の増加とダイアフラムの変形に応じて細胞が徐々に圧縮された。7 kPa の圧力を印加した際、細胞の直径は約 50 μm になり、初期の細胞の直径の約 1.6 倍になった。また、圧力を徐々に除去すると、それに応じて細胞の形状が初期の形状に戻ることが確認できた。

【細胞内カルシウムイオン濃度のリアルタイム評価実験】 細胞内カルシウムイオン濃度の変化を観察するために蛍光試薬 (Fluo-3AM, (DOJINDO)) で細胞を染色し、染色された細胞を圧縮刺激することによって、細胞内カルシウム応答をリアルタイムで観察。骨芽細胞 (MC3T3-E1) を使用するため培地を MEM Alpha (LifeTechnologies Corp.) を使用。刺激直前の細胞に比べて、刺激直後の細胞の蛍光強度が高くなり、刺激に対する細胞の初期応答を観察。

(2A)-3-11 日本分子生物学会 2012

日本分子生物学会は会員数が 15,000 人を超える、生物系で国内最大の学会である。毎年 12 月に年会が開催されており、2012 年は 12 月 11 日～14 日にわたって、福岡国際会議場ならびにマリンメッセ福岡（福岡県福岡市）で開催された。参加者は 6600 人、一般演題の発表件数は 3131 件であり、例年よりも少ない印象があった。今回の年会の最大の特徴は、非常に軽快に作動するオンライン要旨の稼働であろう。分子生物学会年会は発表件数が多いゆえに、分厚い要旨集を持ち歩くことが苦痛であった。数年前からオンライン要旨集が作られていたが、会場でネットに繋いで閲覧するには、接続可能件数に制約があったり、動作が緩慢であったりするなどして、興味のある発表に関してあらかじめプリントアウトする必要がある。本年度の年会では、参加者が持ち込む PC やスマートフォンの台数をあらかじめアンケートによって把握し、十分なネットワーク環境が構築されていたため、会場で wifi に接続できないということがまったくなかった。また、要旨集自体の操作も非常に快適で、まさに「サクサク」という言葉がぴったり当てはまるものであった。また、オンラインでアクセスしていることを利用して、気になる発表や面白かった発表に「いいね！」をつけることができたことも素晴らしい。参加者の誰が「いいね！」をつけたのかがわかり、名前をクリックするとすぐにメッセージを送ることなどができるなど、USB で要旨を配るだけでは不可能な種々の機能が実装されており、非常にインタラクティブな要旨集として仕上がっていた。会場では予約をしておくことで、iPad が貸し出されるようになっており、今後様々な学会で、このようなスタイルの要旨集システムが採用されていくだろうと感じた。

さて、学会の内容については、多くの会員が参加していることから、多岐にわたるテーマについて議論されており、沢山ある会場のどこに向かっても普段触れることがない話題について学ぶことができた。

例えばワークショップ 1W6I では「いきもののかたち：形態への理論的アプローチ」というテーマで 7 つの口演が行われていた。そのなかで「オルガネラ形態形成の物理モデリング」と題した発表が立川正志らによって報告された。特にゴルジ体の再集合過程について、*in silico* で再構成することに取り組んでいるという内容であったが、ここで彼らはゴルジ体の膜について、構成物質であるリン脂質ひとつひとつのシミュレーションを行うのではなく、膜形態が蓄えるエネルギーについて弾性膜理論を用いて計算し、このエネルギーをもとにモンテカルロ法を用

いて統計力学を満たす膜形態の変化を記述していた。このようにして「膜シミュレーター」を作成して計算を行った結果、膜融合過程を制御することがゴルジ体の形態を生成させるために重要であるという示唆を得ていた。生体膜からなるオルガネラは、その小ささ故にライブイメージングが困難であり、動態に対する理解の試みにおいて、このような数理モデルは非常に有用であると感じた。

ワークショップ 3W2I のテーマは「発生と進化に関わるトランスポゾン由来の DNA」というもので、ゲノム内を飛び回ることができるトランスポゾンが、生命の発生を制御・複雑化し、進化そのものにも関わってきたということを議論していた。「ウシ亜科に特異的に発現する内在性レトロウイルス (Fematin-1) は胎盤形成に関与する」と題した宮沢孝幸らの報告では、内在性レトロウイルス (つまり LTR 型のレトロトランスポゾン) によってゲノム配列が変化し、その結果、発達した胎盤を獲得するに至ったという仮説を紹介していた。進化がウイルスの感染によって引き起こされたという学説を裏付ける結果であり、大変興味深いものであった。ちなみにこのようにゲノム内を移動する内在性レトロウイルスの配列は、ヒトの全ゲノムの 8%、マウスでは 10%を占めることがわかっている。ゲノムは細胞分裂や UV 照射といった短期的なイベントに関しては、ミスコピーを防ぐ仕組みや修復機能が発達しているが、一方で長期的には非常に動的に変化しているのである。進化に関する研究はロマンにあふれている。

報告者も発表を行ってきた。一般演題 (ポスター) として投稿したが、幸運にもワークショップの 2W9III「器官形成-3次元構造の構築」に採択され、15 分間の英語による口演を行った。冒頭にも述べたように分子生物学会が幅広いテーマについて議論される「なんでもあり」の学会であるが、MEMS に基づく組織工学についてどこまで興味を集めることができるか、ストーリー構築には非常に苦心した。幸いにも同ワークショップの最後の発表者が、Life BEANS のセンター長である竹内先生であり、多数の動画を用いて巧みに発表されたため、ワークショップ終了後には、私の発表まで「面白かった」という評価を得ることができた。MEMS の微細加工技術を用いた生物学的研究に対する認知度は、分子生物学会のような化学系の研究者が大半を占める学会においても着実に広がっていることを感じた。

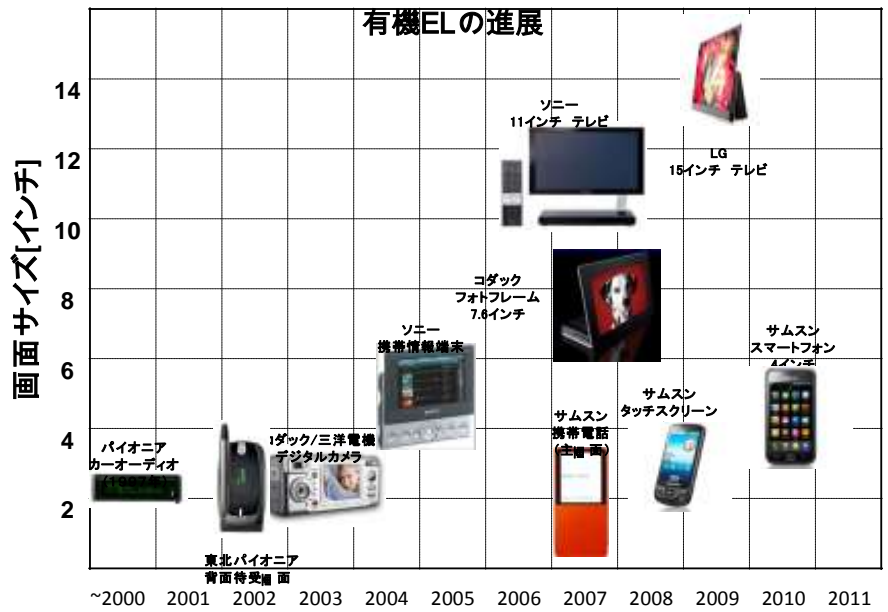
①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

概要

◆Life BEANS センター九州の取組みの背景

トップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセス等を融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術などを確立するため、従来のシリコンを中心とする無機材料に加え、有機半導体等の合成有機分子に代表される有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。その背景には近年急速に進む有機半導体材料の移動度等の電気特性の飛躍的な向上、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに代表されるナノカーボン材料の実用化の進展、及びこれらの新規材料を利用する有機デバイスの高性能化がある。有機半導体材料は1988年代後半に蛍光材料による有機ELデバイスの発表以降急速に開発が進み、図①-B.1 に示すように1997年にはパイオニア（株）が有機ELディスプレイ搭載する世界初のカーオーディオを製品化し、その後携帯情報端末、デジタルカメラ、さらに2007年にはSamsungが携帯電話の主画面、ソニーが11インチの有機ELテレビを製品化し、現在ではスマートフォンのディスプレイを中心に世界市場規模は6,000億円となり、2018年にはTVも含め2兆円を越えると予測されている。（図①-B.2）一方、高効率次世代照明として期待されている有機EL照明についても2015年から本格的に市場が立ち上がり、2018年には6,000億円に達すると予測されている。（図①-B.3）さらにクリーンで低コストのエネルギー源として期待されている有機太陽電池は低価格、フレキシブル、大面積という特長が期待できるため、1990年代後半から研究開発が活発になり、図①-B.4で示すように2000年以降光電変換効率は急速に高まり、2005年から2012年の7年間で2倍以上となり現在世界最高で11.4%を達成し、実用化への取組みが進められている。

図①-B.5に示すように比較的温度が低い領域の未利用の熱エネルギーを有効に利用できる唯一の方法が熱電半導体による熱電デバイスである。しかし、エネルギー変換効率は10%より小さいことが実用化への課題であった。熱電効率を大きくするには材料物性である無次元性能指数 ZT の高い材料を探索する必要があり、図①-B.6に示すように1960年代から2000年に至るまで $ZT=1$ を越える材料を見つけることができなかった。しかし、2000頃から材料のナノ構造を制御することでバルクとしての物性を上回る ZT を実現しており、実用化に向け新たなステップに入ったといえる。



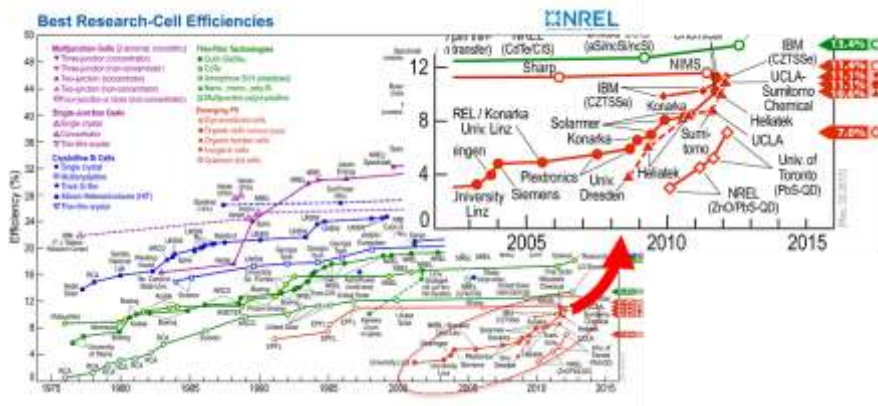
図①-B.1 有機ELディスプレイの実用化の進展



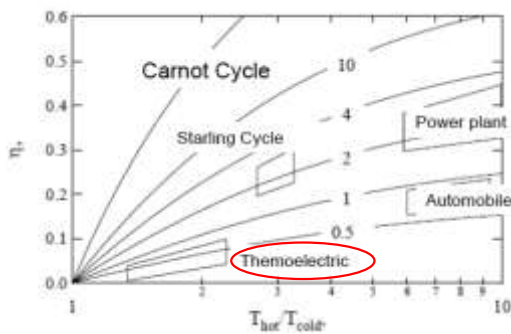
図①-B.2 有機ELディスプレイ市場予測



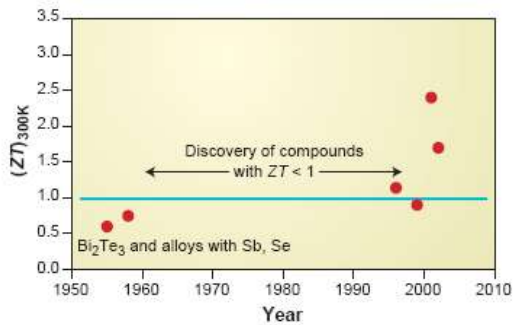
図①-B.3 有機EL照明市場予測



図①-B.4 有機太陽電池、及び各種太陽電池の効率の変遷



図①-B.5 各種熱機関と効率の関係



図①-B.6 熱電デバイスの ZT の変遷

これら有機デバイスや熱電デバイスが現在の LSI や MEMS のように社会に広く浸透するためにはさらなる高性能化と低価格を両立させる必要がある。そこで、われわれ注目したのが有機半導体材料を中心とした有機機能材料の分子配向の制御プロセス、及びナノ構造形成プロセスによる有機デバイス等の特性の飛躍的な向上である。

図①-B.7 に Life BEANS センター九州における有機材料融合プロセス開発とそのデバイス展開に関するコンセプトを示す。



図①-B.7 有機材料融合プロセス開発とそのデバイス展開

◆有機材料融合プロセス技術の位置付け

有機材料融合プロセスとしての分子配向、及びナノ構造形成と有機デバイス、熱電デバイスの性能向上の関係について有機 EL、有機太陽電池、熱電デバイスを例に以下に説明する。

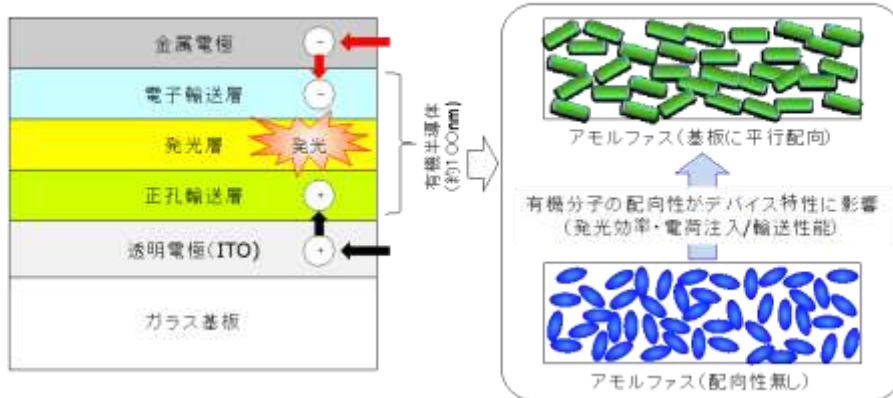
有機 EL デバイスは図①-B.8 の右図に示すように、透明電極からホール（正孔）を金属電極から電子を有機半導体層に注入し、発光層で両者が結合し光に変換される。この時電荷を注入するために有機半導体層の膜厚は全体で 100 nm 程度であり、その間に 3～7 層の有機半導体層を形成する。そのため、膜厚が均一でかつ、表面は nm レベルで平滑であることが求められる。この製膜条件を満たすために、従来有機半導体層はアモルファスであることが必要であった。一方、デバイスの電子特性（電荷移動度等）を高めるには結晶性の有機半導体材料の方が高性能である。しかし、結晶性材料では平滑性が確保できないため、デバイス性能の向上と高信頼性を両立するための課題となっていた。そこで、本プロジェクトにおいて、薄膜の平滑性と、高性能化を両立する手法として分子の配向の制御に着目しそのプロセス開発を研究開発課題とした。（図①-B.8 左図参照）

有機太陽電池は、図①-B.9 に示すように有機半導体材料が光を吸収し、励起子が生成される。p-n 界面に励起子が達すると電子と正孔に分離し、電子が n 型結合層

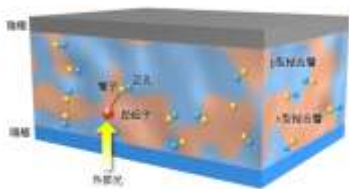
を介し陰極（金属電極）へ、正孔が p 型結合層を介し陽極（透明電極）に移動し、電荷収集され発電する。高効率化を実現するには、材料の光吸収性能、電荷移動性能も重要であるが、有機半導体においては励起子の移動距離が約 20 nm と短いため、生成した励起子をいかに効率よく p-n 界面で電荷に分離できるかが鍵となる。そのためには、生成された励起子から p-n 界面までの距離が 20 nm 以内であることが理想的であり、これを実現できるナノ構造を形成するプロセス技術が必要となる。図①-B.10 に理想的といわれるナノ構造の例を示す。有機半導体の光吸収性能から膜厚は約 200 nm、n 型、あるいは p 型半導体が直径 20~30 nm のピラー形状で、ピラー間の距離が 20~40 nm でその隙間を一方の有機半導体によって充填されている。このようなナノ構造であれば、高い光吸収、励起子生成、励起子分離、電荷輸送を実現でき、飛躍的な効率向上が期待できる。

熱電デバイスは、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる p 型、n 型の熱電半導体材料により構成されるが、その性能を示す ZT は、一般のバルク材料では材料固有の物性値として扱われる。しかし、100 nm 以下の隙間や層構造では、熱の移動が阻害され、電機の移動が阻害されない状態を創り出すことが可能になる。これは熱移動を司るフォノンの自由行程が電子の移動を司る電子（エレクトロン）の平均自由行程より大きいため、100 nm 程度の間隙が存在すると、フォノンの移動が阻害され熱伝導度が低くなり、平均自由行程が小さい電子の移動は阻害されないため電気伝導度を保つことができ、結果として ZT がバルクの値より大きくなる。これは、材料ナノ構造を制御することで従来材料毎に不変であると考えられてきた物性値を変化させることができることを示している。そのナノ構造の一例が図①-B.11 に示すナノポーラス構造である。

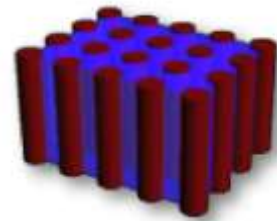
有機ELの基本構造と発光メカニズム、及び分子配向がデバイス特性に与える影響



図①-B.8 有機 EL デバイスと分子配向



図①-B.9 有機太陽電池



図①-B.10 ピラー型有機太陽電池



図①-B.11 ナノポーラス膜

これらのデバイスを出荷デバイスと想定し、プロジェクトでは有機材料が本来有する低価格で、大量に供給できるという特長を活かすため、真空蒸着や塗布というプロセス的にも安価な手法を用いナノ構造・高次構造を形成するアプローチを中心に以下の技術開発を実施した。

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成

ナノレベルのマーキングを用い有機半導体ナノ構造（ナノドット、ナノピラー、分子配向等）を形成するプロセス開発を、有機太陽電池をターゲットデバイスとして推進。

(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成

低損傷エッチング手法として期待されている中性粒子ビームを有機薄膜のナノ構造形成に適用する。3D BEANS センターとの融合テーマとして推進。

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成

分子配向、及びトップダウンプロセスによるナノ構造をベースに高次構造を形成するプロセス開発を、有機 EL をターゲットデバイスとして推進。

(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価

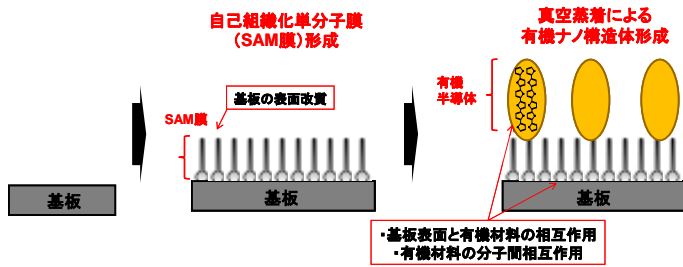
有機・無機材料のナノポア構造を形成し、これをテンプレートとして熱電半導体のナノポーラス膜を形成するプロセス開発を推進。また、有機半導体薄膜のナノ構造を制御し有機熱電デバイスの高性能化を推進。

◆有機材料融合プロセス技術の成果概要と今後の展開

(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成

1) ナノドット形成プロセス開発と有機太陽電池効率の向上

透明電極 (ITO) 上に図①-B.12 に示す自己組織化単分子膜 (SAM) を製膜し、表面エネルギーを制御し、かつ真空蒸着による蒸着量・速度・基板温度をパラメータとして有機半導体ナノドットの作製プロセスを開発した。蒸着条件を最適化することで表①-B.1 に示すように最小直径 70 nm、高さ 10 nm のナノドットを実現した。

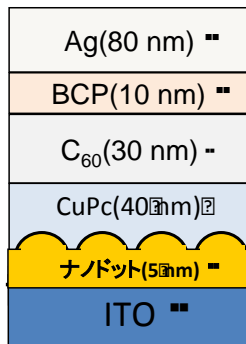


図①-B.12 ナノ構造体作製方法

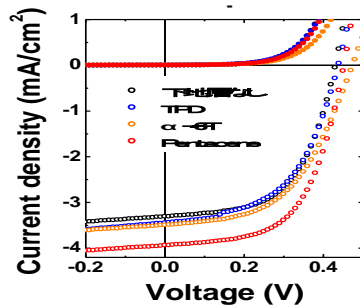
基板温度	-20°C	RT
AFM像		
平均径	70 nm	90 nm
平均高	10 nm	15 nm
アスペクト比	~0.14	~0.17

表①-B.1 ナノドット形状

Pentacene ナノドットを ITO 上に形成した有機太陽電池 (図①-B.13) によるデバイス特性への効果を検証した結果、ナノドット無しの場合と比較し光電変換効率 η が 20% 向上を確認し、有効性を示すことができた。(図①-B.14、表①-B.2) 効率向上の要因として、ナノドット形成による p-n 界面の増加による励起子分離性能、及びナノドットにより通常は基板に垂直に配向する p 型半導体 CuPc がナノドット上では水平に配向することによる電荷移動性能の向上があげられる。



図①-B.13 ナノドット有機太陽電池



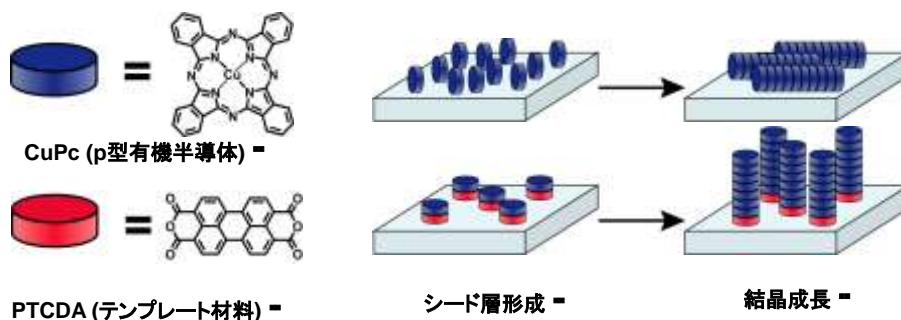
図①-B.14 太陽電池 I-V 特性

表①-B.2 ナノドットの有無による太陽電池性能の向上

	w/o	α-6T	TPD	Pentacene
Efficiency (η)	0.81% ⬇️	0.85% ⬆️	0.79% ⬇️	1.04% ⬆️ (20%UP)

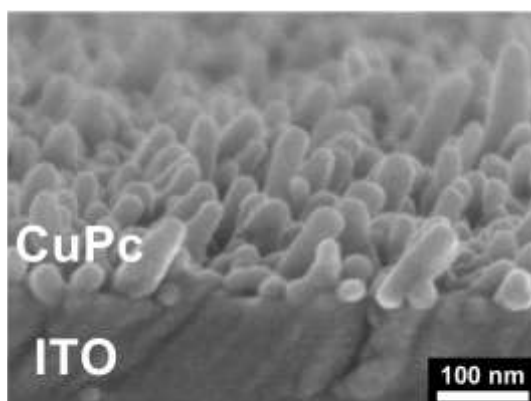
2) ナノマーキングによる世界初の有機半導体ナノピラー形成とデバイスへの応用

図①-B.10 に示すように有機太陽電池の理想的な構造とされるナノピラー構造を実現するため、有機太陽電池の p 型半導体として知られている銅フタロシアニン(CuPc)を用いた。円盤状の形状を持つ CuPc は図①-B.15 上段にあるように通常基板に垂直に配向し、分子相互の作用でスタッキングし、基板に水平なピラー形状をとる。しかし、図①-B.15 下段のように、この CuPc を蒸着する前に少量の PTCDA をテンプレート材料として蒸着しシード層を形成すると PTCDA は基板に水平に配向するため、その後に蒸着される CuPc は分子間作用によりスタッキングし基板に垂直方向にピラーを形成する。

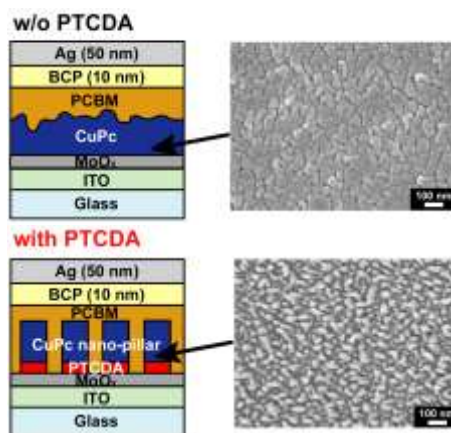


図①-B.15 ナノマーキングによる CuPc ナノピラー形成

ナノマーキング、及び蒸着条件を最適化することで、図①-B.16 に示す世界初の高密度の有機半導体ナノピラー（最小直径 30 nm、長さ約 100 nm）形成に成功した。



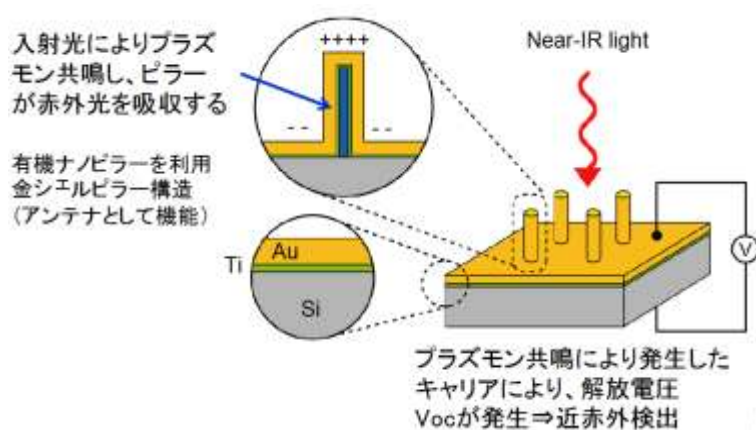
図①-B.16 CuPc ナノピラー



図①-B.17 ナノピラー有機太陽電池

図①-B.17 に示すように、このナノピラーを用いた有機太陽電池を作製し、特性を比較したが、期待された性能の向上は確認できなかった。これは、有機太陽電池作製プロセスにおいて、ナノピラーを一旦、大気中に暴露する必要があり、その際に CuPc が酸素により劣化することと、ピラーの長さが一定には制御できておらず、ナノピラーが陰極（金属電極）に接しショートしていることが原因と考えられる。

太陽電池特性の向上にはいたらなかったが、この成果は注目を浴びとうこうした学会誌 *Applied Material Interface* において 2011 年度第 1 四半期において最も読まれた論文 Top10 に選定された。また、このナノピラーに金をコーティングし、赤外共鳴アンテナに応用するという取組みが（図①-B.18）BEANS プロジェクト成果促進テーマに選定され、成果をあげている。



図①-B.18 ナノピラー応用赤外共鳴アンテナの概念

3) ナノ構造制御による有機太陽電池の効率向上

分子配向、及ナノ構造制御による有機太陽電池の高性能化について、p 型 n 型の有機半導体を積層するプラナー型、及び p 型 n 型を混合させるバルクヘテロジャンクション型（BHJ）について取り組んだ。

・ナノグレイン制御 C70/C1AIpC BHJ 有機太陽電池（図①-B.19）

p 型半導体 C1AIpC、n 型半導体 C70 の BHJ 有機太陽電池において、混合比及び蒸着温度を最適化することで、分離した電荷の輸送性能を高め効率 4.2% を実現。

・分子配向・励起子ブロッキング プラナー型有機太陽電池（図①-B.20）

基板に平行に配向する p 型半導体 DBP、及び n 型半導体 C70 を組み合わせる有機太陽電池に、励起子が電極に到達し、電荷分離せずに失活することを防ぐブロッキング層として、従来用いられていた陰極側の BCP に加え、陽極側に分子配向性の有機半導体 TPTPA を導入。配向による電荷移動、励起子移動に加え励起子ブロッキングにより、効率 5.3% を実現。

・分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ 有機太陽電池 (図①-B.21)

ホール輸送性能の高い分子配向性有機半導体 DBP と結晶性 C70 の混合比を最適化し、DBP 5 wt% で、ホールと電子の輸送性能がバランスし、低分子を用いる有機太陽電池としては世界トップレベルの効率 7% を実現。

・分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ + BCP/配向性 PTCBI ホール・励起子ブロッキング有機太陽電池 (図①-B.22)

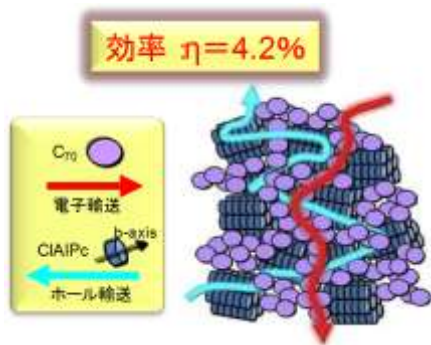
ホールブロッキング層を PTCBI 5 nm、BCP 5 nm と複層にすることで、ホールブロッキング性に加え、PTCBI の配向性が励起子ブロッキング機能も加わり、BCP 単層の場合に比べ、14.5% 効率が向上させることに成功。この手法は発電層との組み合わせに依存しないものであるため、上述の有機太陽電池に適用することで、効率 8.0% ($7.0\% \times 1.145 = 8.0\%$) の実現が可能である考える。

・タンデム型分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ + BCP/配向性 PTCBI ホール・励起子ブロッキング有機太陽電池 (図①-B.23)

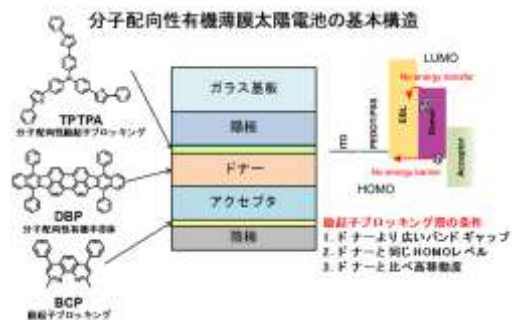
低分子蒸着型の有機太陽電池は容易に積層し、タンデム型の太陽電池を作製できる利点がある。タンデム型で高性能を実現するには、中間層である電荷再結合層 (CRZ) の材料選定、開発が重要となる。この CRZ に大電のドープ型電子輸送材料を用いることで、単層に比べ 1.85 倍の効率向上を実現した。この構成を上述の太陽電池の用いることで、最大で効率 14.8% ($8.0\% \times 1.85 = 14.8\%$) の実現が可能であることを示した。ただし、タンデムタイプでは単純な掛け算で効率が実現できるわけではなく、最適化できても効率が多少下がるのが想定される。しかし、その低下分を考慮しても 10% を大きく上回ることが予測できる。

今後の展開としては図①-B.24 に示すようにタンデム型でかつ広範囲な光吸収帯域を有する有機太陽電池の開発へとつなげ、効率 15% を実現し、実用化を目指す。

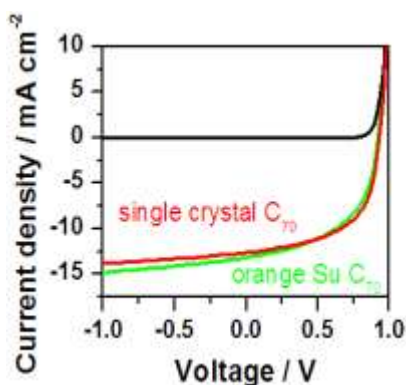
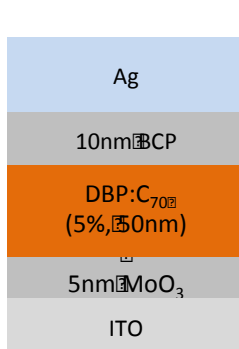
これまでの取組みを効率の観点でまとめたものを図①-B.25 に示す。



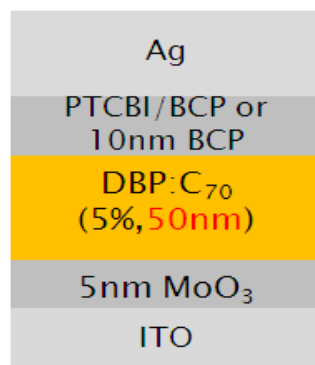
図①-B.19 ナノグレイン型



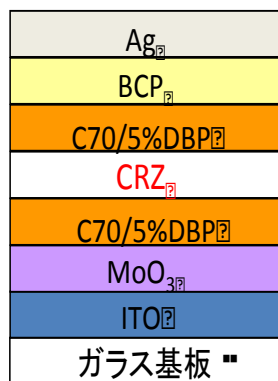
図①-B.20 分子配向起子ブロッキング型



図①-B.21 分子配向 DBP/結晶性 C70 BHJ 型

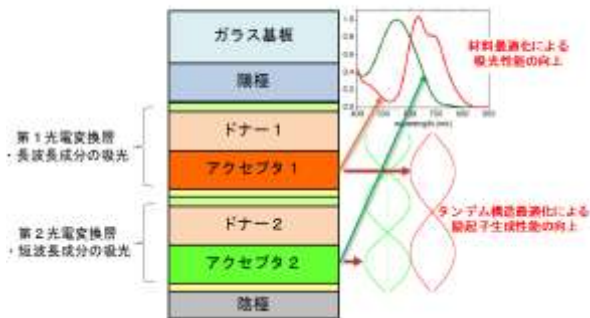


図①-B.22 BCP/配向性 PCTBI

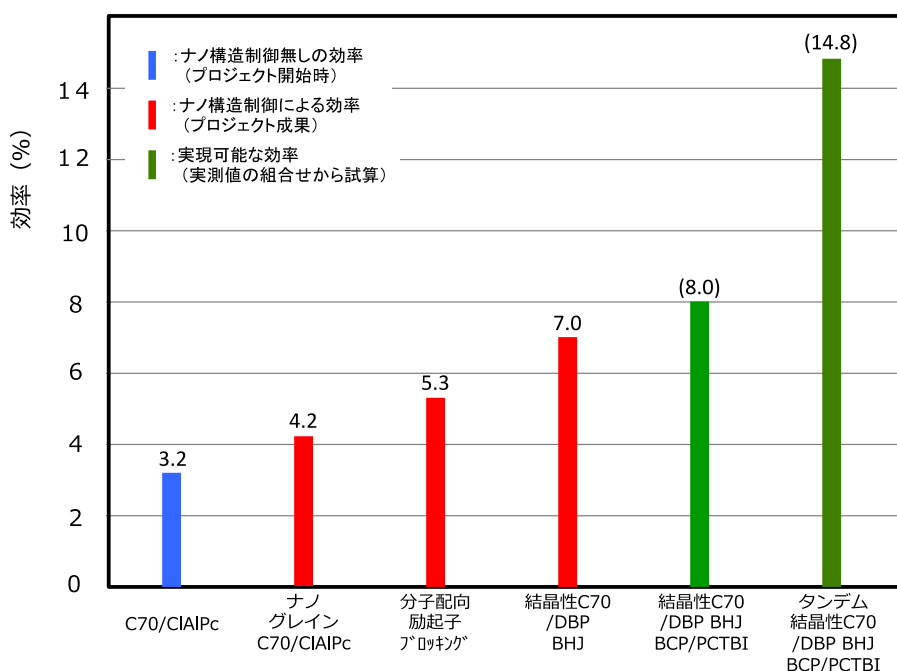


図①-B.23 タンデム型 BHJ

材料・構造最適化による高効率タンデムセル



図①-B.24 広範囲光吸収 タンデム型

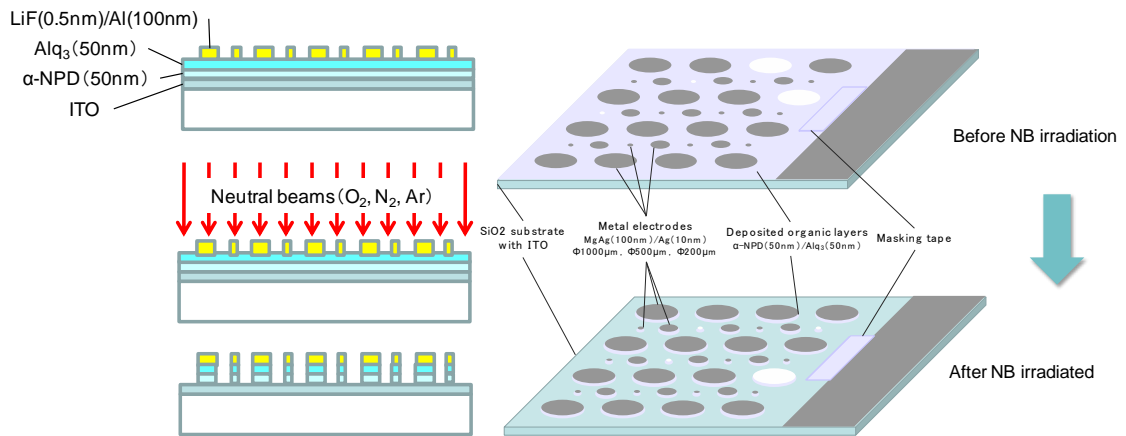


図①-B.25 BEANS プロジェクトにおける変換効率の向上

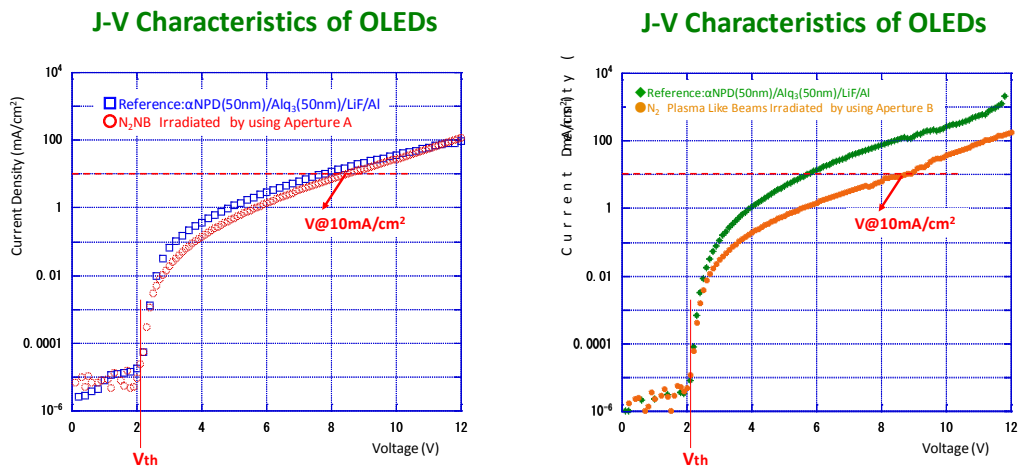
(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成

中性粒子ビームを有機半導体薄膜の微細加工に適用した。有機半導体に直接照射し、表面へのナノ構造形成に成功したが、照射面が酸化、あるいは窒化するためデバイスと機能することは確認できなかった。一方、有機 EL デバイスにおいて、陰極である金属電極をマスクとして照射し、デバイスをエッチングするプロセスにおいては、エッチングの有無によるデバイス特性の劣化を 7%に押さえることに成功、劣化を 10%以下に押さえるという目標を達成した。図①-B.26 に作製プロセスを、図①-B.27 に特性評価結果を、また、表①-B.3 に特性の比較結果を示す。

今後は、本手法により実現できるデバイスを活用できるアプリケーション開発が重要となる。



図①-B.26 円盤状有機 EL 作製プロセス概略



図①-B.27 円盤状有機 EL デバイスの J-V 特性

(左) 中性粒子ビーム照射

(右) 疑似プラズマ照射

表①-B.3 円盤状有機 EL デバイスの J-V 特性へのビーム照射の影響

		V _{th}		V@ 10m A/cm ²	
		(Voltage)	Ref.との比較	(Voltage)	Ref.との比較
中性粒子 ビーム照射	Ref.	2.09	/	7.98	/
	N ₂ NB	2.09	1.00	8.53	1.07
疑似プラズマ 照射	Ref.	2.09	/	5.71	/
	N ₂ Plasma	2.09	1.00	8.80	1.54

(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成

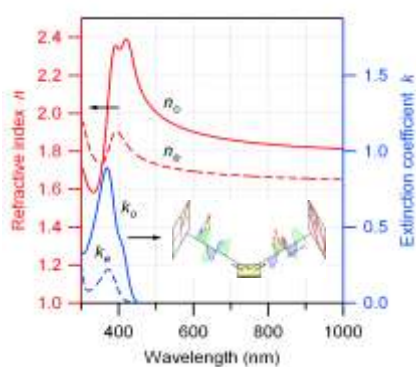
1) 有機半導体材料の配向制御による有機デバイス特性の向上

有機デバイスの特性向上の手法として有機分子の配向性に着目し、以下の取組みを実施した。

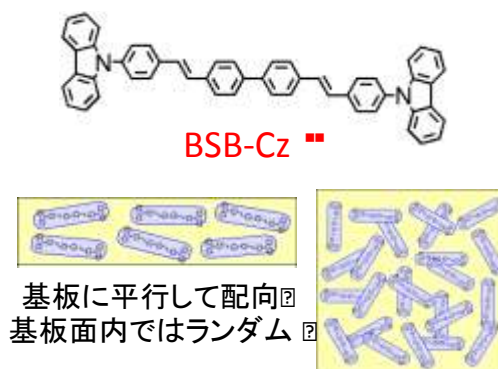
- ・ 配向性評価手法の開発
- ・ 分子形状と配向性、及び配向の有無によるデバイス特性の評価
- ・ 開発した新規材料による有機 EL デバイスの高性能化の確認

評価法の開発においては、蒸着プロセス中の分子配向状態を評価できる分光エリプソメータによる配向性評価手法の開発に世界で初めて成功した。その結果、アモルファス膜の光学異方性から配向の程度を定性的に評価し、さらに蒸着条件による配向制御を可能にした。図①-B.28 に測定結果の一例を、図①-B.29 に配向の状態を示す。

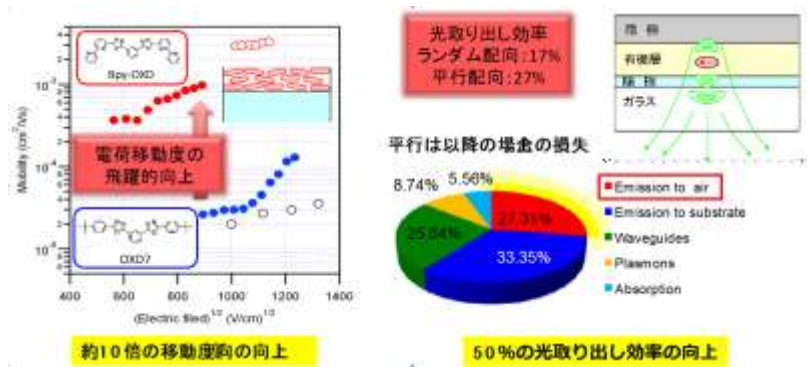
分子形状による配向性については、棒状の分子、あるいは平板上の分子が基板に平行配向する傾向のあることが判明した。さらに、配向性の有無がデバイスに与える影響について、電子移動度では実測値で 10 倍以上の性能向上を、有機 EL の光取り出しでは計算値で、効率が 1.5 倍に向上することが予測された。その結果を図①-B.30 に示す。



図①-B.28 分光エリプソメータ測定例



図①-B.29 BSB-Cz の配向状態

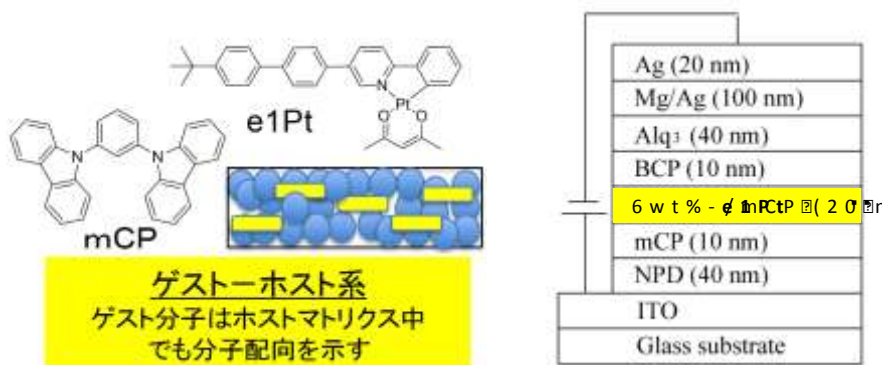


図①-B.30 配向性分子によるデバイス特性の向上

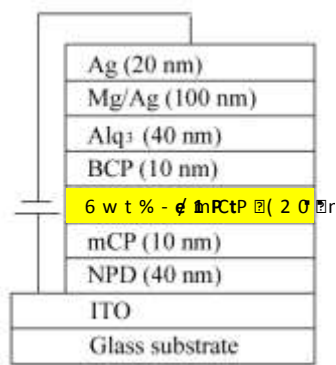
最後に、配向性分子を設計し有機 EL デバイスの特性向上について推進した。ここでは上記の計算で求めた 1.5 倍光取り出し効率の達成を目標とした。図①-B.31 に示す白金錯体リン光材料を設計、新規に合成し有機 EL デバイスを作製し (図①-B.32)、特性を評価した。その結果、外部量子効率 16% を達成、内部量子効率が 50% であるため、光取り出し効率は 32% となる。一般にランダム配向材料による光取り出し効率は 20% であり、1.6 倍の光取り出し効率の向上となり、目標を達成した。(図①-B.33、図①-B.34)

また、実用化に向けた寿命向上の取組み、発光色の多色化、及び内部量子効率向上 (80% 以上) を目標に取り組み全てをクリアしている。

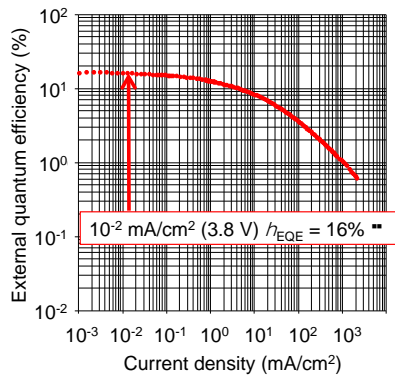
今後は、配向性材料設計の指針を、第 3 世代の有機 EL 発光材料に展開し、レアメタルフリー、高性能、低価格の発光材料創出。事業化に取り組む。



図①-B.31 分子配向性白金錯体材料 e1Pt



図①-B.32 デバイス構造



図①-B.33 有機 EL 発光効率

$$h_{EQE} = \frac{F_{out}}{h_{(int)}} \times h_{ST} \times F_{PL} \times F_{out}$$

$$F_{out} = 32\%$$

$$(F_{PL} = 50\%, g=100\%, h_{ST}=100\%)$$

図①-B.34 光取り出し効率の算出

2) ナノ構造導入による有機 EL デバイスの光取り出し効率の向上

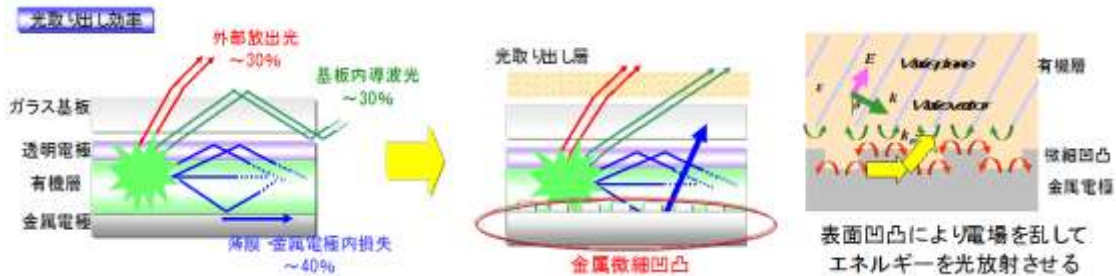
有機 EL では、リン光材料を用いることで注入した電子と正孔が全て光に変換され、内部量子効率 100%を実現している。しかし、図①-B.35 左図に示すように、その光の 70%以上がガラス基板内、有機薄膜内、あるいは金属電極表面等デバイス内部で消失し、外部に光として取り出せる効率は通常 20～30%にとどまっている。上述の分子配向制御ではガラス基板内、及び有機薄膜内の消失を低減したが、ここでは、金属電極（陰極）へのナノ構造を導入することにより陰極表面のプラズモン現象で失われる光を取り出すことができることに着目し、BEANS プロジェクトで開発したナノ構造形成プロセスのデバイスへの適用として取り組んだ。ナノ構造導入の有無による効率向上の目標として、光学シミュレーションの結果を参考に 20%と設定した。

図①-B.35右図に有機ELの光取り出し効率と金属電極へのナノ構造導入の効果を示す。また、図①-B.36 に陰極にナノ凹凸を形成するプロセスとして取り組んだナノマーキング+ナノドット（ボトムアッププロセス）と EB リソグラフィパターンニング（トップダウンプロセス）による 2 種類について概要を示す。

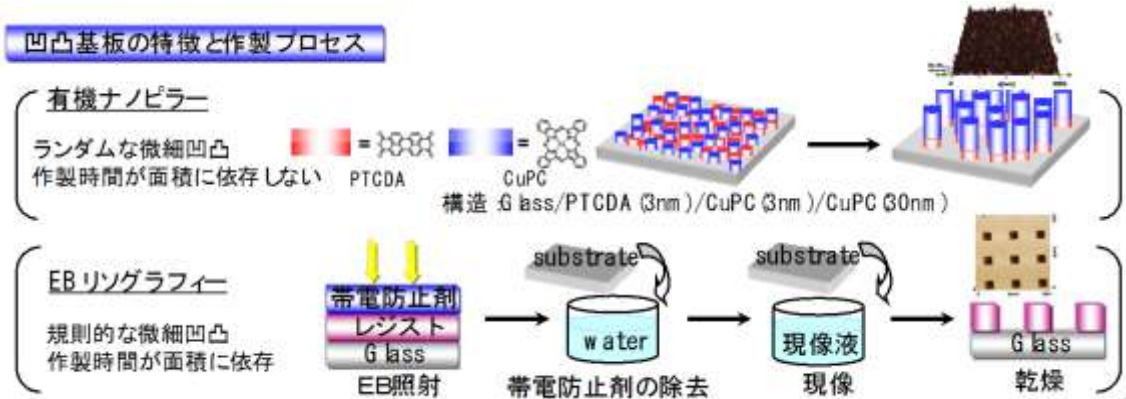
上記ナノ構造を導入しデバイス作製するには通常透明電極基板への有機層の製膜から開始するプロセスとは逆に金属電極への製膜プロセスから開始する必要がある、そのためのプロセス、及び材料開発にも取り組んだ。さらに、TEM 観察により得られた正確な形状を考慮した光学シミュレーションにより、最適なナノ構造を導出し、凹凸ピッチ 720nm の構造を形成することで、目標の 20%を 1.5 倍以上、上回る 31%の光取り出し効率向上を実現した（図①-B.37）。

今後は、この手法を用いることで、有機 EL 照明の発光効率を約 3 割向上で

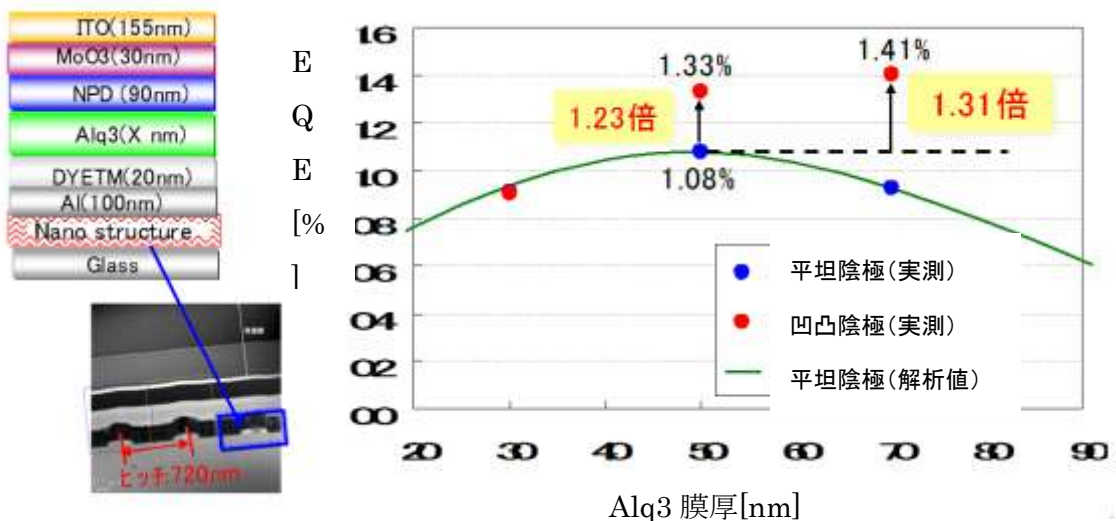
き、同時に 30%の省エネルギーも達成できるため、耐久性の評価を進め次世代の有機 EL 照明に採用するべく実用化技術開発が推進される予定である。



図①-B.35 有機 EL の光取り出し効率と金属電極へのナノ構造導入の効果



図①-B.36 ナノ凹凸基板作製プロセス



図①-B.37 デバイス構造と光り取り出し効率向上 31%の達成

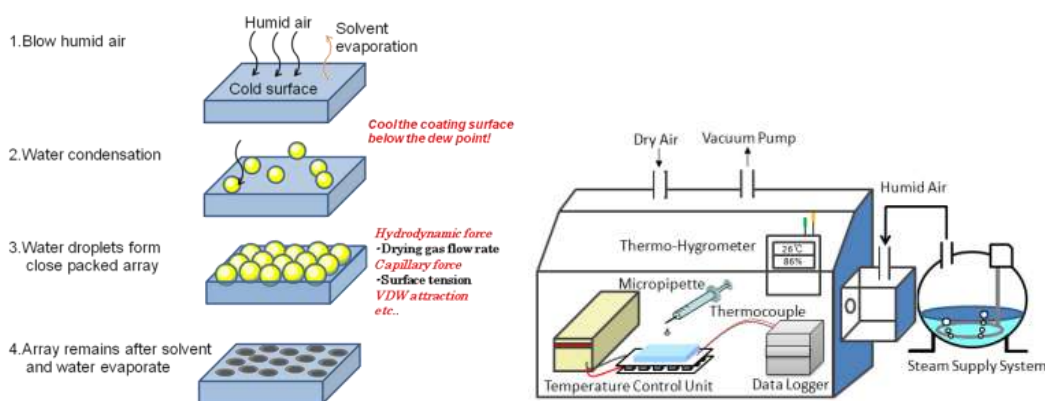
(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価

熱電デバイスへのナノポーラス構造の導入により、通常バルク材料の熱電物性 $ZT=0.6\sim 0.8$ を越える性能 $ZT=1.0$ を達成することを目標に設定した。無機熱電半導体としてビスマステルル合金を用い、ナノポーラス構造を持つテンプレートを作製し、その上に無機熱電半導体を蒸着により形成し、テンプレートのナノ構造を活用し、ナノ構造形成を実現する方法を用いた。テンプレートの作製には以下の3種類のアプローチを進めた。尚、ナノ構造の導入による熱電性能の向上には 100nm 以下のポーラス構造が有効であり、これを目標とした。

1) ナノミストにより形成したナノポーラス有機膜をテンプレートとする方法

高湿度の空気を疎水性のポリマー溶液上に吹きつけた後乾燥させると、ポアが規則的に配列したポーラス構造が得られるが、図①-B.38 にナノポーラス膜製作プロセスを、図①-B.39 にナノポーラス有機膜生成装置の概要を示す。

有機材料、及びプロセス条件を検討することで最小直径 80nm のポーラス膜を生成することに成功した。しかし、ポーラス構造の密度が小さく、及び貫通する穴の深さ不足のため、無機材料を蒸着した際に、有効なナノ構造を転写することができなかった。



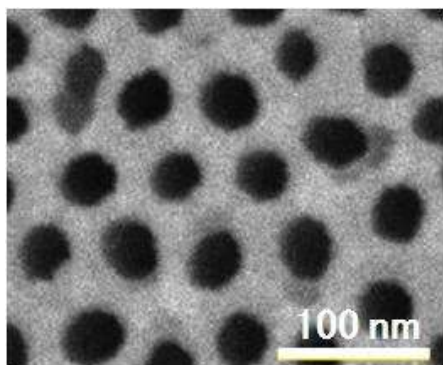
図①-B.38 ナノポーラス膜製作プロセス 図①-B.39 ナノポーラス有機膜生成装置

2) ナノポーラスアルミナをテンプレートとする方法

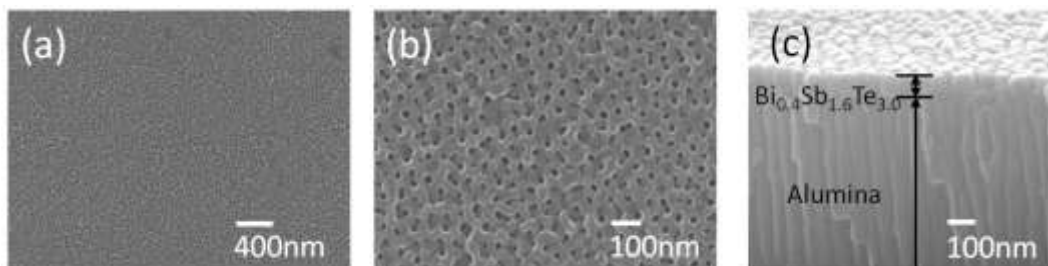
アルミの陽極酸化を利用することでテンプレートを作製する方法である。この手法を用いて作製したポーラスアルミナのSEM像を図①-B.40に示す。作製条件を制御することで、平均ポーラスサイズ 40nm 、ポーラスの中心間平均

距離 50 nm のポーラス構造が形成された。このテンプレート上に $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ 蒸着し膜厚 100 nm の薄膜を形成した (図①-B.41)。このデバイスはナノポーラスアルミナの構造を転写する形で図①-B.42 に示すように、100 nm 以下のポーラス構造をとっており、電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導率の測定結果から、室温の無次元性能指数 ZT を計算すると 1.87 と世界トップレベルの極めて高い値が得られた。

しかし、このアプローチではポーラスアルミナ基板上に作成するため、フレキシブルデバイス化が困難である。また、熱電デバイスの膜厚が 100 nm と薄いため発電量を大きくできないという実用化への課題が残されている。



図①-B.40 ポーラスアルミナ 図①-B.41 p 型 Bi_2Te_3 熱電ポーラス薄膜



図①-B.42 ナノポーラス熱電薄膜の SEM 画像

3) ブロック・コポリマー (BCP) によるナノポーラス膜をテンプレートとする方法

図①-B.43 に示すように BCP として耐熱性と耐エッチング性を併せ持つ PMA- POSS ユニットを含む PMMA-b-PMAPOSS を用いマイクロ相分離膜を形成し、さらに RIE によるエッチングを利用して、図①-B.44 に示すナノポーラス膜を作製した。ナノ構造導入による熱電物性の高性能化を行うために、この BCP 相分離膜をマスクとしてポリイミドフィルムをエッチングし、図①-B.45

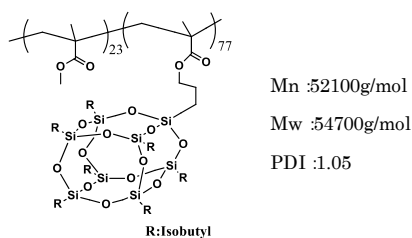
に示すポア径 300~500 nm、ポア深さ 1 μm の高アスペクト比ポーラス膜の作製に成功した。

4) デバイスへの応用

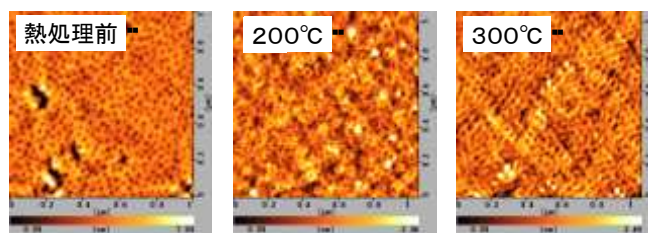
このフィルムをテンプレートとしてアークプラズマ蒸着法で熱電薄膜を成膜し、p型で ZT=1.34、n型で ZT=1.47 とともにバルク材料の 1.5 倍以上の性能指数を達成し、目標である ZT > 1.0 を達成した。

作製した熱電半導体膜を用い、図①-B.46 に示すように熱電デバイスを作製、図①-B.47 に示す検証実験に成功した。

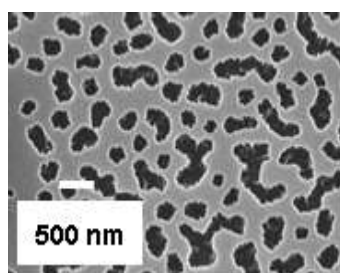
今後はさらに厚膜化、高性能化のための技術開発を進め、図①-B.48 に示すような小型機器への適用から、将来的には汎用のモバイル機器などの補助電源として実用化をめざす。



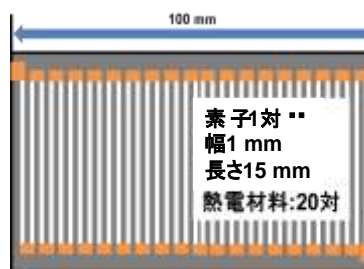
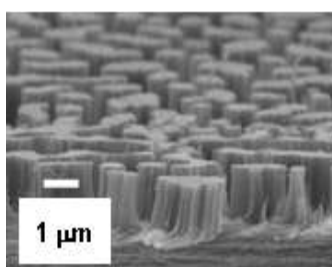
図①-B.43 BCP の構造



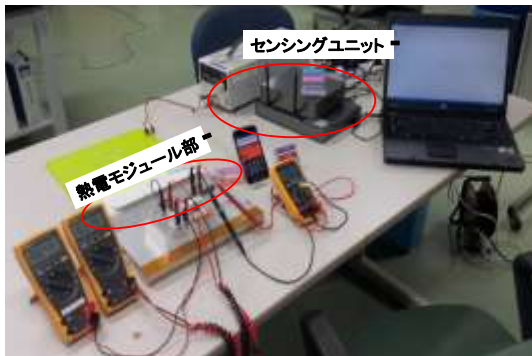
図①-B.44 熱処理後 BCP フィルムの AFM 像



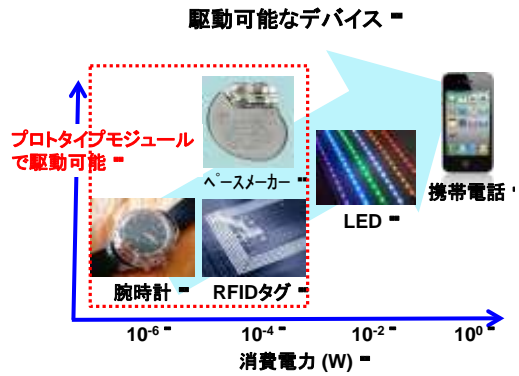
図①-B.45 ナノポーラス膜の SEM 画像



図①-B.46 熱電デバイス



図①-B.47 熱電デバイスの実証実験



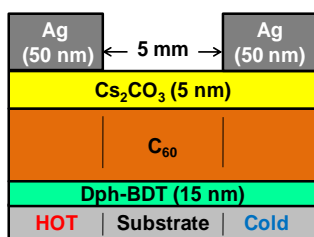
図①-B.48 想定されるアプリケーション

5) 有機半導体による熱電デバイス

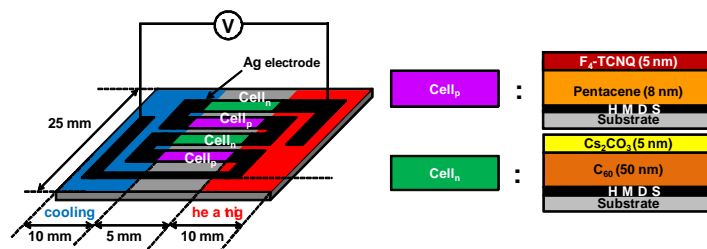
有機半導体の新たな応用分野として、フレキシブル有機熱電デバイスに着目し、パワーファクターで導電性高分子の5倍の $10 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 以上を目標に、ナノレベルの構造を制御することで高性能化の可能性を検討した。

電荷発生と電荷移動をそれぞれ機能分離する積層デバイスを作製 (図①-B.49)、材料の組み合わせと膜厚を最適化することで、p型 ($\text{F}_4\text{-TCNQ}/\text{P3HT}/\text{HMDS}$) でパワーファクター $20 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ を、n型 ($\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{C}_{60}/\text{DPh-BDT}$) パワーファクター $27 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ を達成し、従来比で10倍上の高性能化を実現した。また、図①-B.50に示すようにデバイスへの応用を見据えp-nプロトタイプ熱電デバイスを作製し動作確認を行った。

今後は、高性能材料、デバイス構造の研究を進め実用化の可能性を示す。



図①-B.49 有機熱電デバイス



図①-B.50 p-n プロトタイプ熱電素子の素子構造

(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術

(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成

(1B)-1-1 はじめに¹⁾⁻¹⁷⁾

近年、有機薄膜太陽電池、有機 EL、有機電界効果トランジスタなど有機半導体材料を用いたデバイスが注目を集めている。これら有機半導体デバイスは、有機電荷移動錯体や有機光伝導体等の研究成果を基礎として、薄型、軽量性、フレキシブル性など、無機半導体材料を用いたデバイスにはない多くの特徴から活発な研究開発が行われている。有機分子は、本質的に分子内で閉じた物性を持っており、無機半導体におけるバンド構成で示される原子集団全体に広がる物性とは大きく異なる。有機半導体デバイスの多くは、真空蒸着法などの薄膜形成プロセスにより、僅か数百 nm 程度の厚みで構成され、有機半導体デバイスはピンホールのないアモルファス薄膜で作製されるのが一般的である。しかし、アモルファス薄膜の低い移動度、光電特性、極薄膜で用いることによる光学ロスなど解決すべき課題は多く、特性向上のために結晶性向上や配向性制御、また、有機デバイスへの構造体導入による高効率化の検討も行われている。しかし、有機デバイスへの構造体導入においては、有機デバイスがナノスケールで制御された構造であるため、構造体もナノスケールで制御する必要がある。この場合、有機デバイスに適したナノ構造の形成プロセスおよび、ナノ構造体への有機材料充填技術が重要な技術になると考えられる。

有機材料はナノ構造体を形成する自己組織化特性という、特徴的な性質を持つ。実際に有機半導体デバイスの光電特性向上のために、ブロックコポリマーの相分離、混合ポリマーなどによる様々なナノ構造体形成技術が開発されている。しかし、低分子有機半導体材料でのナノ構造体形成に関する報告例は非常に少なく、O. Karthau らがディウエツティング法により *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD) にてドーム形状の構造体形成を報告しているが、その直径は約 2-3 μm と大きく、ナノメートルサイズの構造体形成は報告されていない。そのため、本プロジェクトでは、有機材料の自己組織化特性を利用したナノメートルサイズの構造体形成技術を研究対象の一つとしている。

開発したナノ構造体の応用展開として、ここでは、有機薄膜太陽電池および有機 EL への応用に注目した。まず、有機薄膜太陽電池への応用を述べる。有機薄膜太陽電池は有機材料を用い、真空蒸着、スピンコート法、インクジェット法な

どの低コストプロセスで作製される。しかし、実用化のためには 10%を超える高い光電変換効率が必要とされる。近年、高分子型有機薄膜太陽電池をタンデム構造にすることで 10%の効率が報告されているが、ヘテロ接合型の太陽電池は、励起子拡散距離により、活性層の膜厚は 5-30 nm 度に制限される。しかし、バルクヘテロ接合を用いることによって、この問題を解決することが出来る。バルクヘテロ型デバイスは層界面の状態が光電変換効率を決める重要な役割を果たすと考えられる。本研究では、ドナーとアクセプターのブレンド層を導入し、ドナー濃度を最適化することで高効率化を検討した。

次に有機ELへの応用について述べる。有機ELは数十ナノメートルの膜厚を積層した有機薄膜層を電極で挟んだサンドイッチ構造で構成され、電極に電圧を印加することで、有機層から発光を得るデバイスである。有機ELは面発光、高効率、高演色性などの特徴を有することから照明用光源やディスプレイ用光源としての応用展開が期待されている。しかし、有機ELの光取り出し効率（有機層で発生した光が大気に取り出せる割合）は 20%程度であるため、光取り出し効率の向上が求められる。光取り出し効率低下の要因として、電極に光反射性の金属材料が用いられることで、金属表面においてエネルギーが伝搬・損失する現象(表面プラズモン)が上げられる。表面プラズモンによる損失エネルギーを取り出す検討として、金属表面に凹凸構造を配する試みがなされている⁴⁾⁶⁾。本研究では、ナノメートルサイズで制御した構造体を用いた鏡面微細凹凸基板の作製プロセスを開発し、その開発基板を用いて有機ELデバイスの高効率化の検討を行った。

本項目では以下の内容について報告する。要素研究では、主に実証/基板技術研究で行ったナノ構造の太陽電池および有機EL応用の要素技術に関して研究を行った。具体的にはナノマーキングによる有機材料充填、有機ナノピラー構造体の形成と応用、自己組織化単分子(SAM)膜合成と充填技術展開およびFET応用、SAMを用いた低分子有機ナノ構造体形成と太陽電池への応用、ナノグレイン制御による光電変換特性の向上研究などを行った。

実証/基盤技術研究では、アクセプター性材料である C₇₀ に、ドナー性材料を 5wt%で混合させたブレンド層(膜厚 40 nm)からなるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池を作製した。良好な光吸収特性を示す DBP をドナーとして使用した時、5.93%という高い光電変換効率を得られた。ブレンド層の膜厚を最適化したところ、50 nm の時光電変換効率が 6.96%と非常に高い値を得られた。ドナー濃度を変化させたブレンド層について発光スペクトルを観測することで、5wt%のドナーが C₇₀ の励起子のアニヒレーションを防いでいることが示唆された。アクセプター材

料として Single crystal C₇₀を用いた太陽電池で、光電変換効率 6.96%が得られた。

(項目(1B)-1-a-1、(1B)-1-a-2、(1B)-1-a-3-に相当)

ランダムな構造が作製可能な有機ナノピラーおよび規則的な構造が作製可能な電子線描画法で作製した基板において、構造の作製制御を行い、この微細凹凸構造をテンプレートとした金属薄膜を成膜することで、鏡面微細凹凸基板が作製できることを確認した(項目(1B)-1-a-4に相当)。作製した鏡面微細凹凸基板上に有機ELを形成し、鏡面微細凹凸基板が陰極の役割を果たし、有機ELデバイスが駆動することを確認した。また、微細凹凸構造および有機EL構造を最適化することで、光取り出し効率が20%向上することを確認し、従来技術に対して優位性があることを示すことができた(項目(2B)-1-3に相当)。

(1B)-1-2 要素研究の概要 (H-20-H22)

本項目では有機デバイス応用の基礎技術となるナノ構造形成プロセス、有機材料の充填プロセスに取り組んだ。また、それらを用いたデバイスの作製、特性評価を行った。以下に取り組み概要を示す。

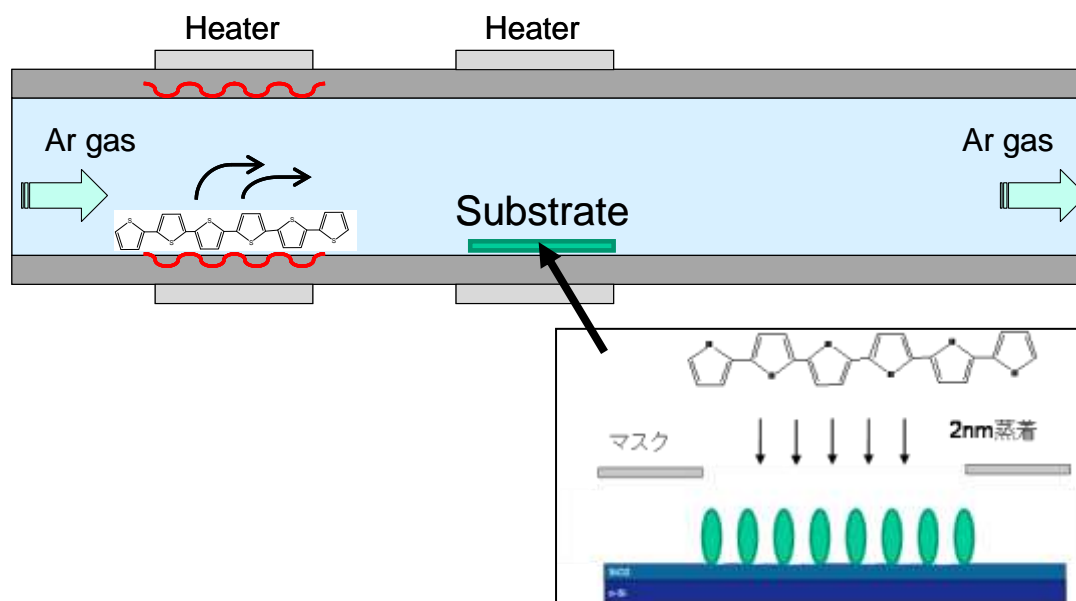
(1B)-1-2-1 ナノマーキングによる有機材料の充填

有機半導体電子デバイスの特性向上の手法として、有機単結晶を用いる研究が注目されている。ボトムコンタクト構造の単結晶 FET は結晶成長をチャネルとなる電極間に選択的に充填する必要があるため、任意の場所で結晶成長させる技術が必要となる。しかし、任意の場所で結晶成長を行う方法が無いことから、ボトムコンタクト構造で単結晶 FET を報告した例は無い。そこで、任意位置への有機充填技術を開発し、ボトムコンタクト構造の単結晶 FET の作成を試みた。

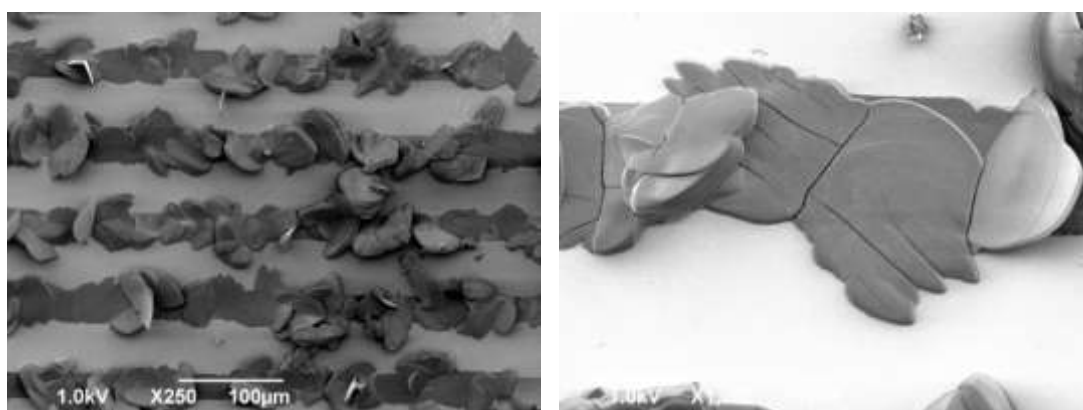
シリコン熱酸化膜を有したシリコン基板およびITO基板にSAM処理を行い、結晶性の薄膜を形成する α -sexithiophene(α -6T)を真空度 4.0×10^{-4} Pa、蒸着速度 0.1 Å/s の条件で、マスクを介して真空蒸着により 2 nm 製膜を行った(ナノマーキング)。以下に詳細を示す。

シリコン基板は、98 %の濃硫酸と 30 %過酸化水素水を体積比 4 対 1 で混合し 70 °Cに加熱した硫酸過水に 10 分間漬け込み、基板表面に付着した有機物の除去を行い、基板表面を親水化した。さらに、純水で十分に硫酸を洗い流した後、純水、アセトン、イソプロピルアルコールでそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い、SAM 成膜直前には UV/オゾンで 10 分を行った。また ITO 基板は、洗剤、純水、アセトン、イソプロピルアルコールでそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い、SAM 成膜直前にはシリコン基板と同様に UV/オゾンで 10 分を行った。SAM 膜の成膜方法としては気相反応を用い、70°Cに加熱した HMDS 蒸気に 30 分間曝し、基板表面への化学吸着を用いた。洗浄後の基板表面と純水との接触角はシリコン基板、ITO 基板それぞれ 32.5°、約 45.6°であるが、SAM 処理後の接触角はそれぞれ約 96.8°、約 79.1°となり、HMDS 処理により基板の表面エネルギーが変化したことを確認した。次に、結晶成長 α -6T 素子の形成方法を図①-(1B)-1-a-2-1.1 に示す。ガラス管内にアルゴンを流入し、ガラス管に設置した高温側ヒーター上に材料源として α -6T を設置、低温側ヒーター上に前記洗浄基板を設置することにより、基板上に結晶成長を促進させた。結晶成長条件は、アルゴン流量 50 ml/min、材料源温度 235°C、成長温度 210°Cにて行った。

ナノマーキングにより成長位置を制御した基板の上に結晶成長を行うことにより、チャンネル長 $25\ \mu\text{m}$ のボトムコンタクト FET 電極間の任意の位置への有機充填に成功した(図①-(1B)-1-a-2-1.2)。また結晶成長ボトムコンタクト基板の FET 移動度は、真空蒸着法による FET 移動度と比べ、その値が大きく向上した(図①-(1B)-1-a-2-1.3)。



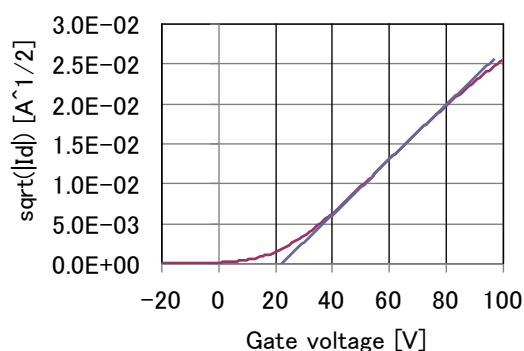
図①-(1B)-1-a-2-1.1 α -6T 結晶成長実験手法



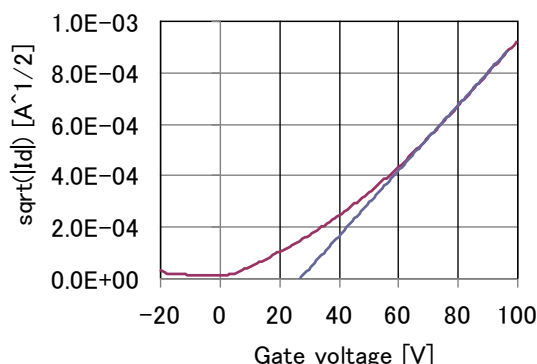
(a) 250倍

(b) 1000倍

図①-(1B)-1-a-2-1.2 充填密なチャンネル部の SEM 像



(a) 結晶成長 FET



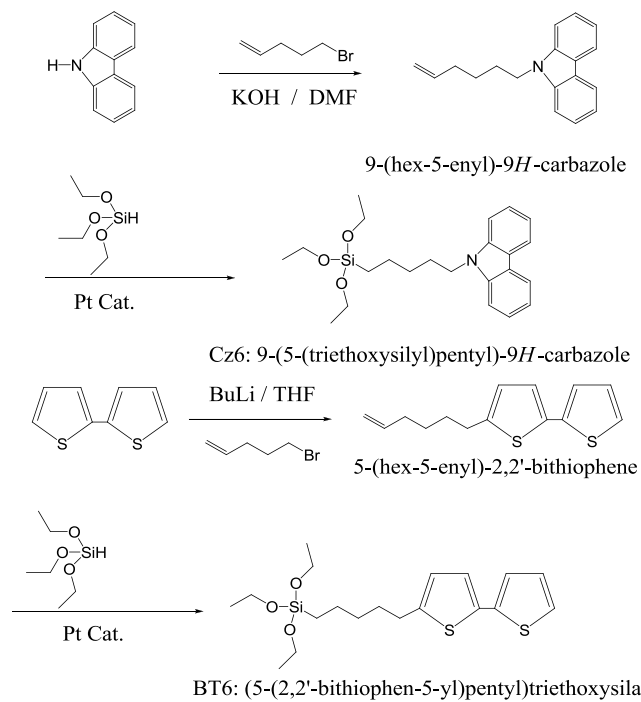
(b) 真空蒸着 FET

図①-(1B)-1-a-2-1.3 ボトムコンタクト FET 特性の比較

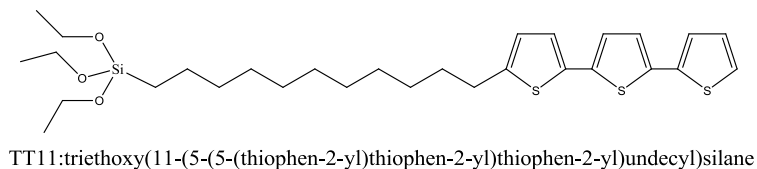
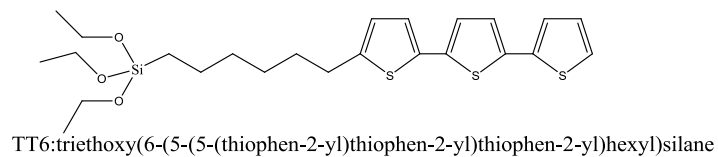
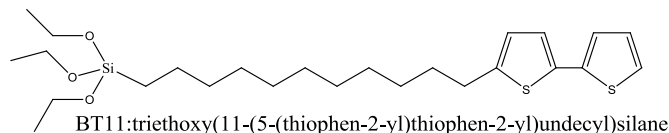
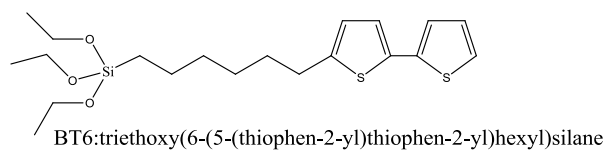
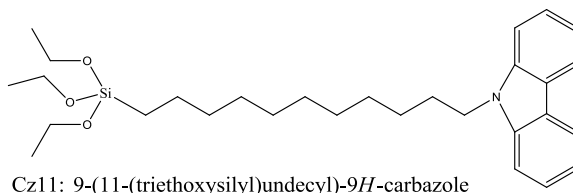
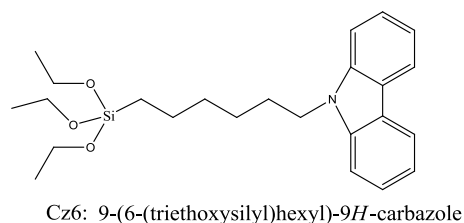
(1B)-1-2-2 自己組織化単分子膜合成と充填技術展開および FET 応用

有機材料を用いたナノ構造の形成には、自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer: SAM）を利用したボトムアップ手法を用いることができる。SAM 膜によって表面エネルギーを制御した基板、あるいは構造体に、機能性分子を成膜することによって、機能性分子の配向制御や、選択的配置、固定化、被覆の密度改善を図ることが可能となる。特に、有機半導体を用いた電子デバイスの機能性向上に、SAM による基板の表面エネルギー制御は著しく貢献する。

SAM による表面修飾の検討に用いる材料として、既存の SAM を形成する物質であるヘキサメチルジシラザン（HMDS : Hexamethyldisilazane）、オクタデシルトリエトキシシラン（OTS : Octadecyltriethoxysilane）を選択し、シリコン基板上への形成を行った。また、カルバゾール、チオフェンを有する機能性 SAM の形成を目的として新規に Cz6、BT6、TT11 を合成し、シリコン基板上へ SAM 膜の形成を行った(図①-(1B)-1-a-2-2.1,2)。一方の分子配向性を評価する材料としては、合成した新規材料であるチオフェン環からなる α -6T (α -sexithiophene) を 50 nm、電極として金を 50 nm 真空蒸着して FET 構造を形成した。分子の配向性を評価する指標として FET 構造での移動度を採用した。



図①-(1B)-1-a-2-2.1 新規 SAM の合成経路 (a) Cz6、(b) BT6

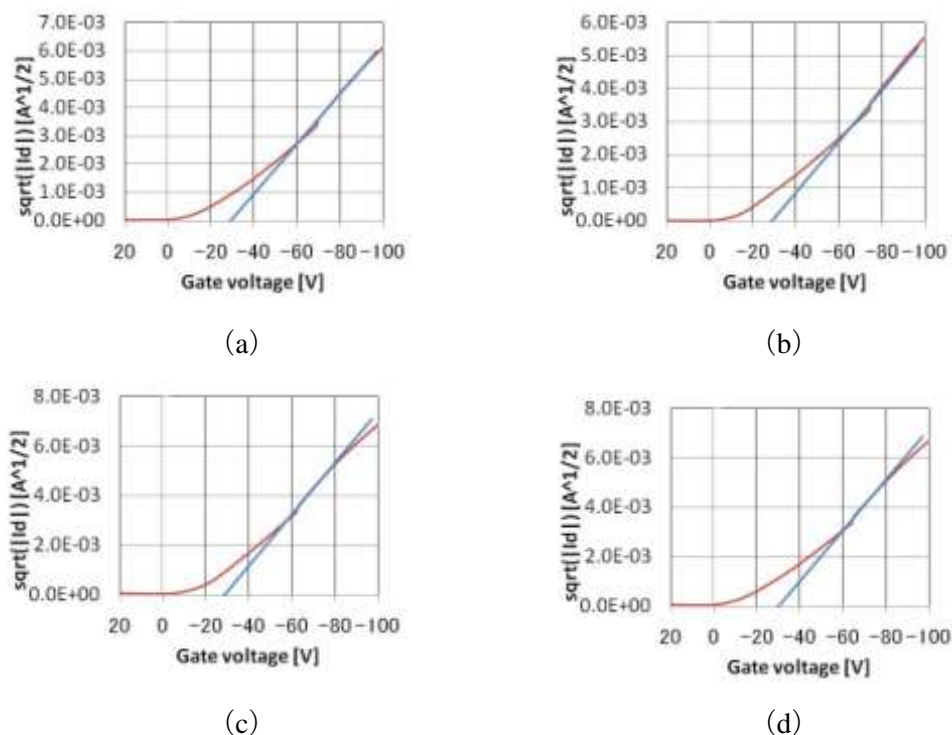


図①-(1b)-1-2-2-2 合成した機能性 SAM の化学式と名称および略称

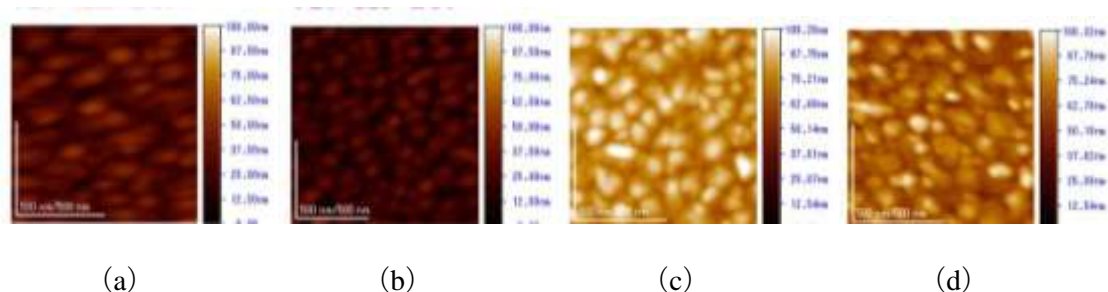
図①-(1B)-1-a-2-2.3 の勾配より、各移動度 (μ) を算出した。その結果、SAM 処理なしで $\mu = 0.033 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、Cz6 処理では $\mu = 0.023 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、BT6 処理では $\mu = 0.029 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、TT11 処理では $\mu = 0.042 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ との値を得た。このように α -6T では、側鎖の長い SAM を用いることで、若干の移動度向上が見られたものと推察される。一方、表面形状においては図①-(1B)-1-a-2-2.4 に示すようにどのグレインもおおよそ 100 nm 程度の大きさで大きな差はなく、本検討において合成した SAM 材料は α -6T の移動度向上に貢献しなかった。SAM 化合物の化学種よりも SAM 膜によって変化した表面エネルギーが移動度向上に寄与するものとする。

本結果より、有機半導体を用いたトップコンタクト型の FET を作成し移動度と

表面形状の観察することによって、SAMによる分子の配向性寄与を評価することができた。FETを作成した際、有機半導体のグレインサイズが大きいほど、移動度が向上する傾向がみられた。自己組織化単分子膜であるSAM膜による基板の表面エネルギー制御によって、その表面に形成される有機薄膜の結晶・配向状態を変化させることができ、またその変化に関し、FET構造で得られる移動度から評価することが可能となった。



図①-(1B)-1-a-2-2.3 V_g - $(I_d)^{0.5}$ 曲線: (a) SAM 処理なし、(b) Cz6 処理、(c) BT6 処理、(d) TT11 処理。

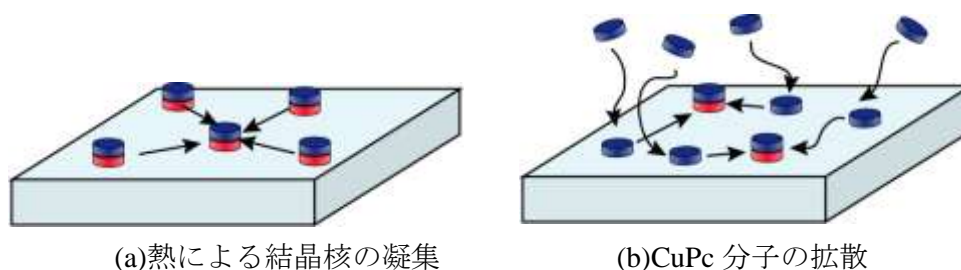


図①-(1B)-1-a-2-2.2 AFM 表面形状像: (a) SAM 処理なし、(b) Cz6 処理、(c) BT6 処理、(d) TT11 処理。

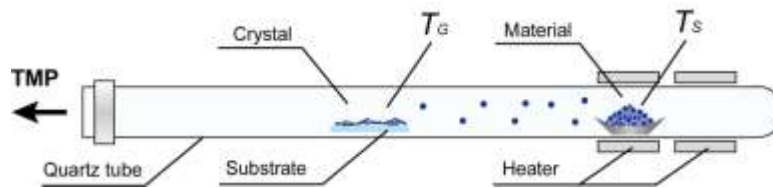
(1B)-1-2-3 有機ナノピラー構造体の形成と応用

有機薄膜太陽電池の活性層はドナー性分子とアクセプター性分子とから形成され、界面面積が大きいほど、光励起による電荷分離種の形成に有利である。本研究では、ドナー・アクセプター界面(D/A 界面)を増加させる手段として、ナノピラー構造に注目した。これにより、D/A 界面の増加だけに留まらず、電極への電荷の輸送パスが形成されるために、効率的に電荷が外部電極へ取り出すことができると考えられる¹⁾⁻³⁾。また、結晶性のナノピラー構造とすることで、素子の内部抵抗を低減することができ、素子の厚膜化が可能になるため、効率の向上が期待できる。本研究では、結晶性ナノピラー構造の構築手段として、気相成長法を用いた。また、基板に選択的に結晶を成長させるために、基板に数分子層程度の結晶核を蒸着し、これを用いて結晶成長を行った。この結晶核には copper phthalocyanine (CuPc)を用いた。この材料はドナー性材料であり、針状結晶を形成することから、ピラー構造が容易に得られると考えられる。

また、CuPc分子は3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA)層に積層させることによって、基板に対して平行に配向することが知られており⁴⁾、この性質を利用して、配向制御を行ったCuPc分子を結晶核とし、結晶成長させることでピラー構造の構築を目指した。これにより、基板に対して垂直方向に成長したCuPcのピラー構造が得られると考えられる(図①-(1B)-1-a-2-3.1)。ガラス基板上に真空蒸着法によりPTCDA(3 nm)/CuPc(3 nm)を順次積層させ、配向制御された結晶核を得た。この基板を昇華精製装置へ導入し、 $\sim 1 \times 10^{-2}$ Paの真空下においてCuPcの結晶成長を行った。装置の概略図を図①-(1B)-1-a-2-3.2に示す。材料の加熱温度(T_S)を380℃とし、基板部分の温度(T_G)を変え、様々なナノピラー構造を得た。

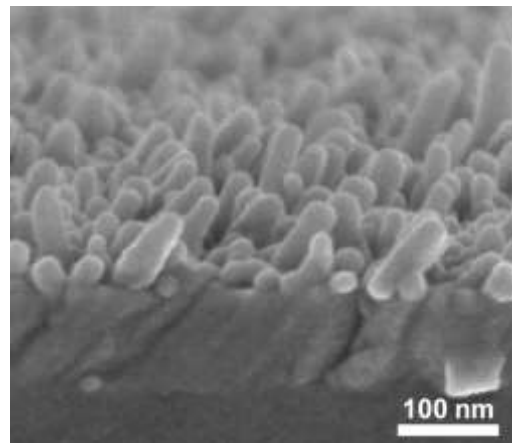


図①-(1B)-1-a-2-3.1 結晶成長の概略図

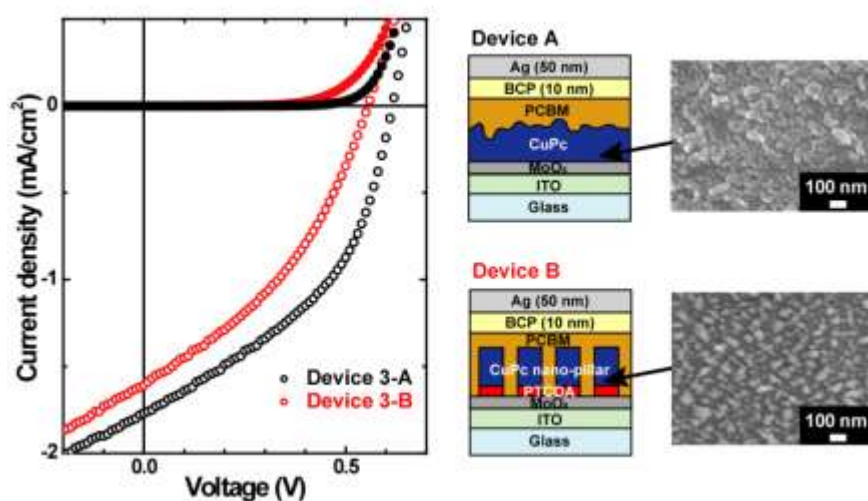


図①-(1B)-1-a-2-3.2 結晶成長装置の概略図

PTCDA の配向制御層を用い、配向制御がなされた CuPc の結晶核を起点に気相成長法で、高密度かつ直径 30 nm 程度、100 nm 以下の長さのピラー構造を得た(図①-(1B)-1-a-2-3.3)。この構造を有機太陽電池へと応用したところ、デバイスの駆動を確認した。ただし、ピラー構造を導入したにも関わらず、変換効率の向上は見られなかった(図①-(1B)-1-a-2-3.4、表①-(1B)-1-a-2-3.1)。これは、断面の SEM 像からも明らかのようにピラーが低密度であることや、長さが不均一であることにより、生成した励起子が D/A 界面に到達する前に失活してしまい、キャリアとして外部電極に取り出せなかったためであると考えられる。



図①-(1B)-1-a-2-3.3 CuPc ナノピラー構造の断面 SEM 像



図①-(1B)-1-a-2-3.4 デバイス 3-A、3-B における暗電流、光電流の J-V 特性、デバイス構造、およびナノ構造体の FE-SEM 像

表①-(1B)-1-a-2-3.1 デバイス 3-A、3-B の太陽電池特性

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
ピラーなし	-1.77	0.61	0.43	0.47
ピラーあり	-1.61	0.56	0.37	0.33

(1B)-1-2-4 自己組織化単分子を用いた低分子有機ナノ構造体形成と太陽電池への応用

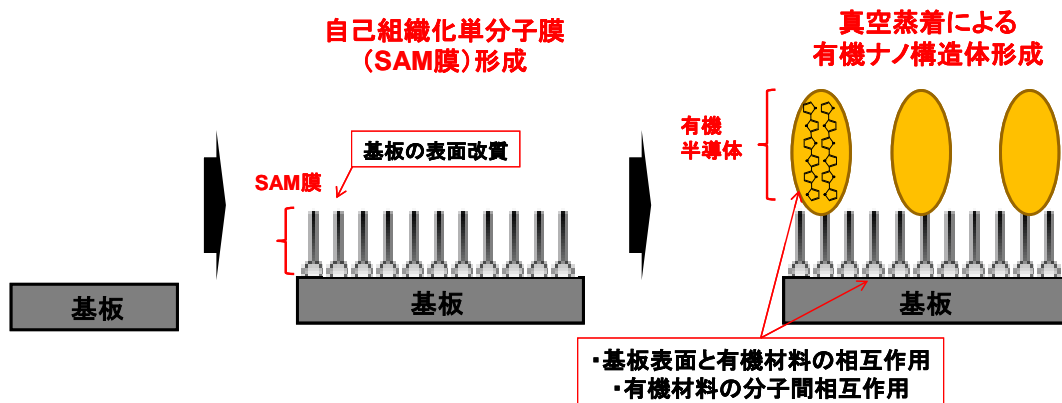
本稿では、基板と成膜する有機材料との間の相互作用を SAM 処理で制御できることを利用し、簡便な有機薄膜形成技術である真空蒸着法により、有機ナノ構造体を自己組織的に形成する手法について検討した。ナノ構造体の作成概要を図①-(1B)-1-a-2-4.1 に示す。HMDS を 70°C で加熱した飽和雰囲気中に、Si 基板を 30 分間曝露することにより SAM を作製した。真空蒸着条件 4.0×10^{-4} Pa の真空度のもと、水晶振動子により測定した 0.01 nm/s の蒸着速度で有機薄膜を成膜した。

HMDS 処理有無における TPD 膜 (10nm) の表面形状像 (atomic force microscope (AFM) 像、スケール: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) を図①-(1B)-1-a-2-4.2 に示す。HMDS 未処理基板では、平均径約 $0.5 \mu\text{m}$ の大きなドーム状のドットが形成され、ドットが部分的に繋がっている様子が確認できた。一方、HMDS 処理基板においては、平均径約 150 nm、高さ約 60 nm、アスペクト比 (高さ:径) 約 1:3 のドーム状で、個々に独立した密度の高いドットの形成が見られた。SAM により表面修飾した基板と簡便な有機薄膜形成技術である真空蒸着法を用いることで、直径が

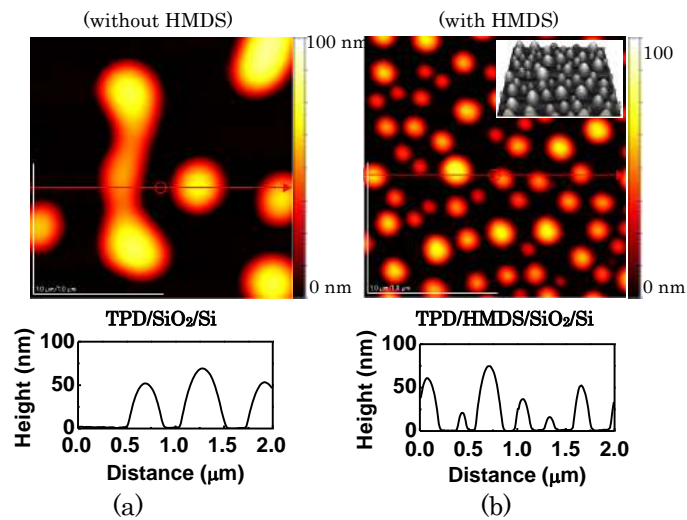
100 nm 以下の低分子有機ナノ構造体を形成する手法を見出した。

次に、有機ナノ構造体の有機半導体デバイス応用として、ナノドット構造を下地層として導入した有機薄膜太陽電池の作製を行った。デバイスは ITO 基板上に、真空蒸着法により低分子有機半導体の極薄膜層として 5 nm の Pentacene 薄膜、 α -6T 薄膜、TPD 薄膜を形成した。さらに、p 型有機半導体材料として 40 nm の Copper phthalocyanine (CuPc) 薄膜、n 型有機半導体材料として 30 nm の Fullerene(C₆₀)薄膜を形成し、ホールブロッキング層として Bathocuproine (BCP)、陰極に Ag を用いた低分子ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作製した。光電流の測定は、AM1.5G、100mW/cm² の疑似太陽光照射下で行った。図①-(1B)-1-a-2-4.3 中の(a)にナノドット導入有機薄膜太陽電池の素子構成を示す。

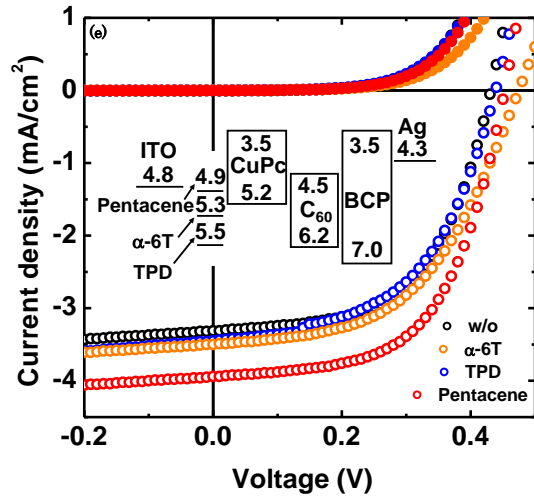
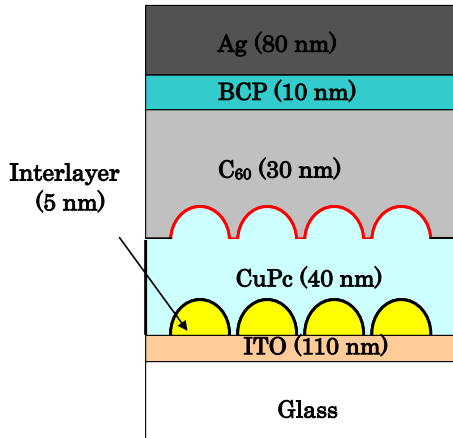
ナノ構造体導入が太陽電池特性に与える影響を図①-(1B)-1-a-2-4.3 の(b)、図①-(1B)-1-a-2-4.4 に示す。下地層を形成せずに作製した有機薄膜太陽電池の変換効率が 0.81 %であるのに対し、ペンタセンを下地層として導入したデバイスでは効率が向上し、 α -6T の導入では効率の変化は小さく、TPD では効率が低下することが確認できた。また、ペンタセン導入素子については、その変換効率は 1.04 %であり、効率が 20%向上していた。下地層が CuPc の配向特性に与える影響を図①-(1B)-1-a-2-4.5 に示す。下地層がない CuPc/ITO/Glass 基板において、 $2\theta = 7.02^\circ$ に CuPc の β (001)に相当するピークが得られた。このことは、CuPc の結晶中の b 軸は基板に対して平行方向を向いていることを示しており、結晶は基板に対して平行方向に成長していると示唆される。一方で、ペンタセン下地層を用いた場合はこのピーク強度は弱くなり、 $2\theta = 26.7, 27.67^\circ$ に新たなピークが得られた。このことは、このときの CuPc の結晶中の b 軸は基板に対し垂直方向を向いていることを示している。以上より、ペンタセン下地層を用いることで CuPc の配向が基板に対して垂直方向から平行方向に変化していることが確認できた。



図①-(1B)-1-a-2-4.1 ナノ構造体形成手法の概念図



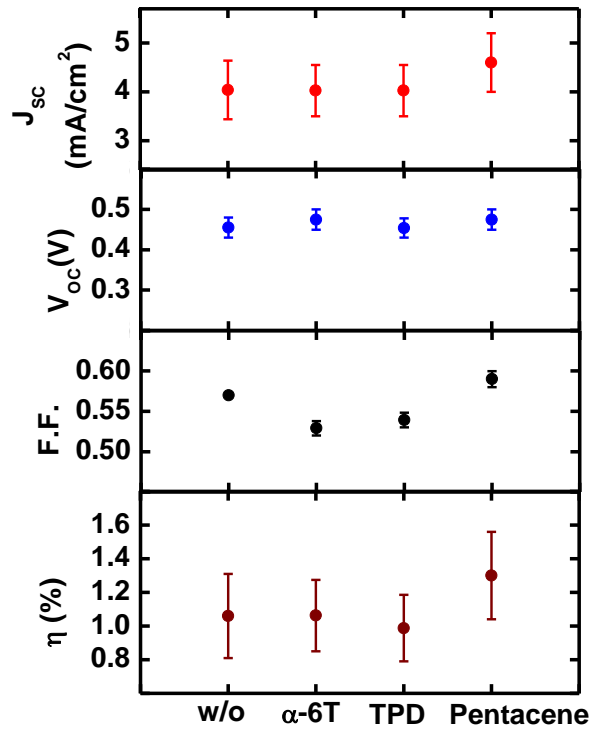
図①-(1B)-1-a-2-4.2 本手法を適用した TPD 膜と Pentacene 膜の表面形状像
(TPD 膜厚 : a=10nm、b=50~100nm)



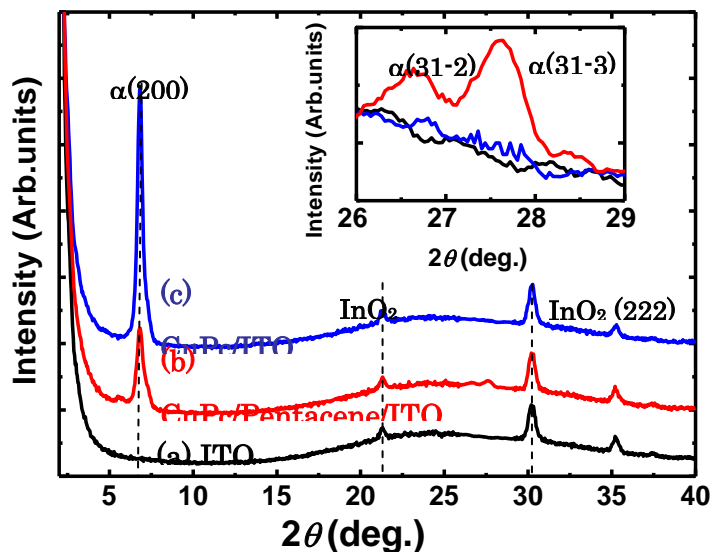
(a) 太陽電池素子概要図

(b) 太陽電池効率

図①-(1B)-1-a-2-4.3 下地層導入が有機薄膜太陽電池特性に与える影響



図①-(1B)-1-a-2-4.4 下地層導入が有機薄膜太陽電池特性に与える影響



図①-(1B)-1-a-2-4.5 下地層導入が CuPc 配向特性に与える影響

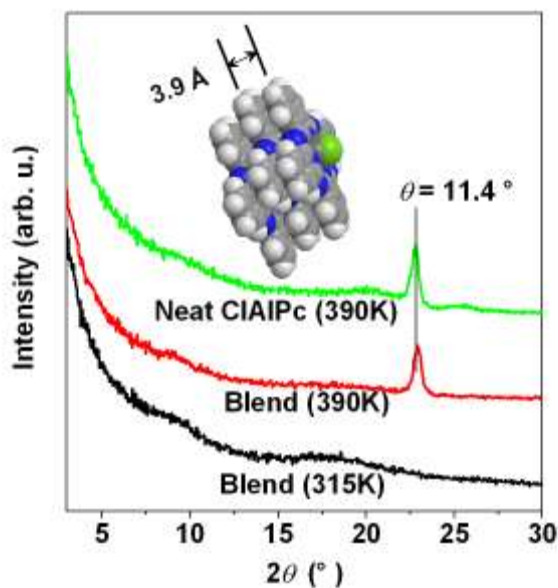
(1B)-1-2-5 ナノグレイン制御による光電変換特性の向上

有機太陽電池の実用を可能にするためには、新規材料の開発もさることながら、有機太陽電池内部構造に創意工夫を施し、さらなる変換効率向上を図るプロセス技術が重要になってくるものと考えられる。そこで本項では、有機高次構造形成プロセス技術の応用の一環として、ナノグレイン制御による有機薄膜太陽電池の光電変換効率向上の検討を行った。具体的には、低分子バルクヘテロ型有機太陽電池を試作し、バルクヘテロ層（光電変換層）材料の真空蒸着プロセス中における基板温度をコントロールすることで、バルクヘテロ層中に高次ナノグレインを形成することに成功した(図①-(1B)-1-a-2-5.1)。

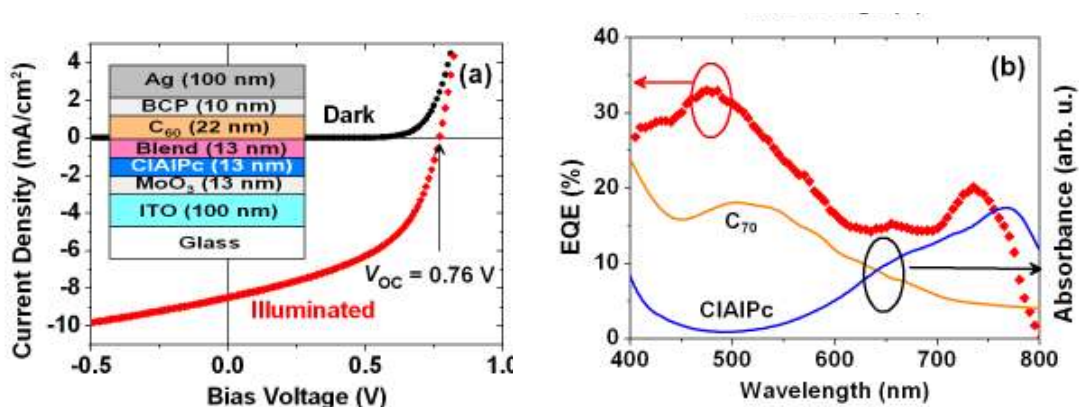
低分子バルクヘテロ層を構成するアクセプターおよびドナー材料としてフラーレン C_{70} （以下 C_{70} ）とフタロシアニクロロアルミニウム（以下 $ClAlPc$ ）をそれぞれ用いた。 C_{70} は C_{60} と比べ、より幅広い吸収スペクトルを持っており、バルクヘテロ層においてより多くの励起子が生成され、大きな短絡電流密度 (J_{sc}) が得られることが期待される。また、ドナーとして $ClAlPc$ を用いた主な理由は深い HOMO 準位にあり、これにより高い開放電圧 (V_{oc}) が期待できる。

低分子バルクヘテロ有機薄膜太陽電池構成と基本特性を図①-(1B)-1-a-2-5.2 に高次構造制御技術を用いた光電変換性能を図①-(1B)-1-a-2-5.3 に示す。この結果から低分子有機薄膜太陽電池において、高次構造制御によりその光電変換性能を向上

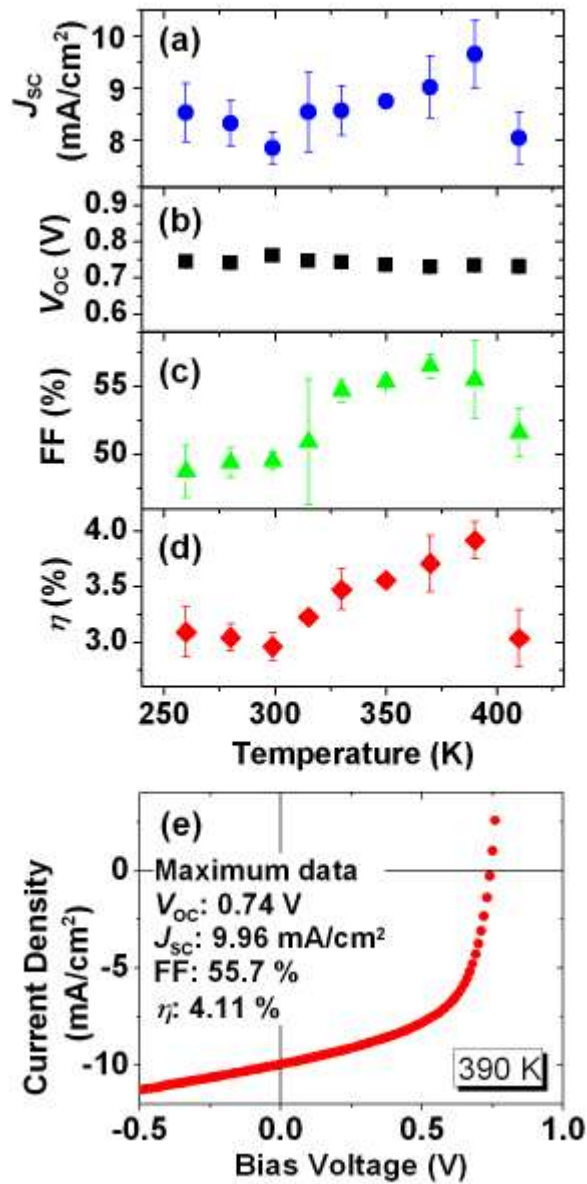
させることが可能なことが分かる。バルクヘテロ層 CIAIPc のナノグレイン成長は作製時の基板温度によって制御可能であり、390 K で作製したバルクヘテロ有機薄膜太陽電池では、最大で 4.1% の変換効率が得られ、ナノグレイン構造を有しない場合に比べ 32% の光電変換特性の向上が確認された。



図①-(1B)-1-a-2-5.1 室温 (315 K) と高温 (390 K) で作製した有機層の X 線回折 (In-Plane)



図①-(1B)-1-a-2-5.2 低分子バルクヘテロ有機太陽電池構成と基本特性：(A)室温作製デバイスの電流電圧特性およびデバイス構成図(b) 同デバイスの外部量子効率および C₇₀ と CIAIPc 材料単層膜の吸収スペクトル



図①-(1B)-1-a-2-5.3 バルクヘテロ有機太陽電池の光電変換特性と蒸着時基板温度との関係 (a) J_{sc} (b) V_{oc} (c) フィルファクター (d) 変換効率 (e) 390 K で作製した素子の電流電圧特性

(1B)-1-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

(1B)-1-3-1 高効率なバルクヘテロ接合太陽電池の作製と評価¹⁸⁾⁻³¹⁾

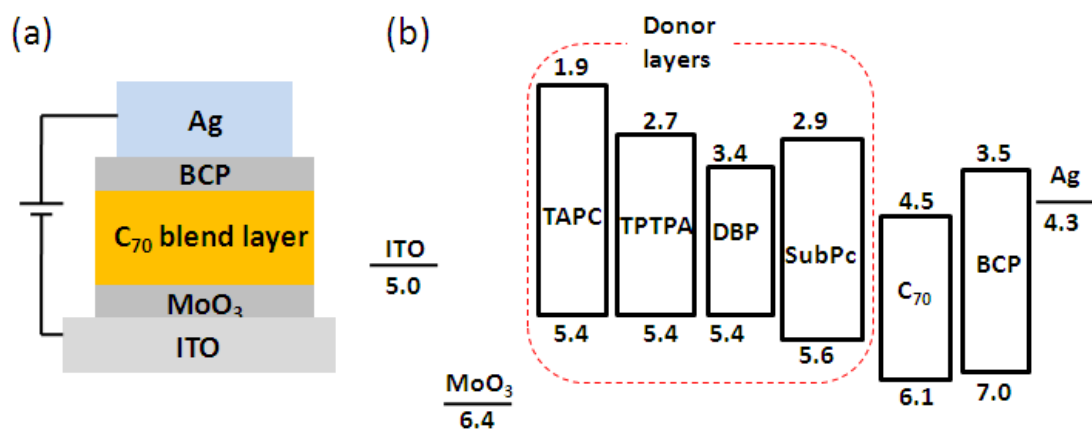
(成果達成票の項目(1B)-1-a-1、項目(1B)-1-a-2、項目(1B)-1-a-3に相当)

有機低分子、あるいはポリマーを用いた有機薄膜太陽電池(OPV)は、真空蒸着法やスピンドコーティング、インクジェット等によって、比較的低温かつ低コストで、作製可能であると言われている。光電変換効率(η_{PCE})10%を達成することが、実用化には必要であるとされている。ポリマー系 OPV では、単セル構造で 8%、タンデムセル構造で 10%をこえる η_{PCE} が報告されている。有機小分子を用いた平面ヘテロ接合型 (PHJ) 有機薄膜太陽電池では、励起子拡散長の制限から、活性層の厚みの制限が 5-30 nm とされている。これに対し、バルクヘテロ接合型 (BHJ) 有機薄膜太陽電池では、ドナー分子は 15~50%の濃度でアクセプター分子とブレンドされ、対応する平面ヘテロ接合型 (PHJ) 有機薄膜太陽電池と比べて光電変換効率がある程度上昇する。近年、C. W. Tang らが、バルクヘテロ接合型 (BHJ) の有機薄膜太陽電池 (OPV) のドナー濃度を通常より低くして、アクセプターである C_{60} や C_{70} の層と陽極バッファ層である MoO_3 の間にショットキー接合を形成することで、 η_{PCE} が 5.23%にまで向上したことを報告している。有機薄膜太陽電池材料の一つであるテトラフェニルジベンゾペリフランセン (DBP) は、2009 年に PHJ デバイスのドナー材料として報告され、 $\eta_{PCE} = 3.6\%$ を達成した優れた材料である。平面型の分子である DBP は、アモルファス薄膜中で基板に対して水平に配向することで、薄膜でも高い吸収能を持つことができる。薄膜中における水平配向のように、有機分子がナノサイズで構造的特徴を持って配列することによって、有機薄膜太陽電池の η_{PCE} を 8%に到達させることを最終目標として、研究を実施した。具体的には、DBPをはじめとする様々なドナーを、5%の濃度でアクセプターとブレンドした太陽電池を作製し、デバイスの性能評価を行った。

a. ショットキー接合型 BHJ 太陽電池の高効率化

アクセプターとして C_{70} を使い、ドナー材料として TPTPA、DBP、TAPC、SubPc をそれぞれ 5%でブレンドした BHJ 太陽電池を作製した。デバイス構造は、ITO/ MoO_3 (5 nm)/ 5% donor: 95% C_{70} (40 nm)/BCP(10 nm)/Ag であり、陽極バッファ層として MoO_3 、陰極バッファ層としてバソクプロイン (BCP) を使用した。ショットキー接合を利用した BHJ 太陽電池の概念図、及び使用したドナー分子と C_{70} のエネルギー準位図を図①-(1B)-1-a-3-1.1 に示す。HOMO の値

は5.4-5.6 eVであり、最も深いHOMOを持つSubPcを使用することで、高い開放電圧 (Voc) が得られると期待できる。TPTPA、DBP、TAPCは、HOMOレベルが5.4 eVと同一であるが、DBPは615 nm周辺に強い吸収帯を持ち、TPTPAとDBPはアモルファス薄膜中で水平に配向する性質があることから、TPTPAとDBPを使用した太陽電池は、TAPCを使用した電池より高い効率を示すと期待される。



図①-(1B)-1-a-3-1.1 ショットキー接合を利用した BHJ 太陽電池の模式図(a)とドナー材料と C₇₀ のエネルギーダイアグラム(b)

図①-(1B)-1-a-3-1.2 に室温で作製した太陽電池の電流密度-電圧(J-V)特性と IPCE スペクトルを示す。作製した太陽電池の特性を表①-(1B)-1a-3-1.1 に示す。ドナーを 5% の濃度でアクセプターにブレンドすることによって、Jsc が 9.5~12.09 mA/cm²、Voc が 0.88~1.11 V とそれぞれ高い値を得ることができた。作製した BHJ 太陽電池中では、MoO₃ とブレンド層の C₇₀ がショットキー接合しているため、MoO₃ の深い HOMO レベルによって、高い Voc が得られたと考えられる。あるいは、MoO₃ がドナーとのエネルギー障壁を和らげ、HOMO と LUMO のギャップが大きくなったことも、影響している可能性がある。

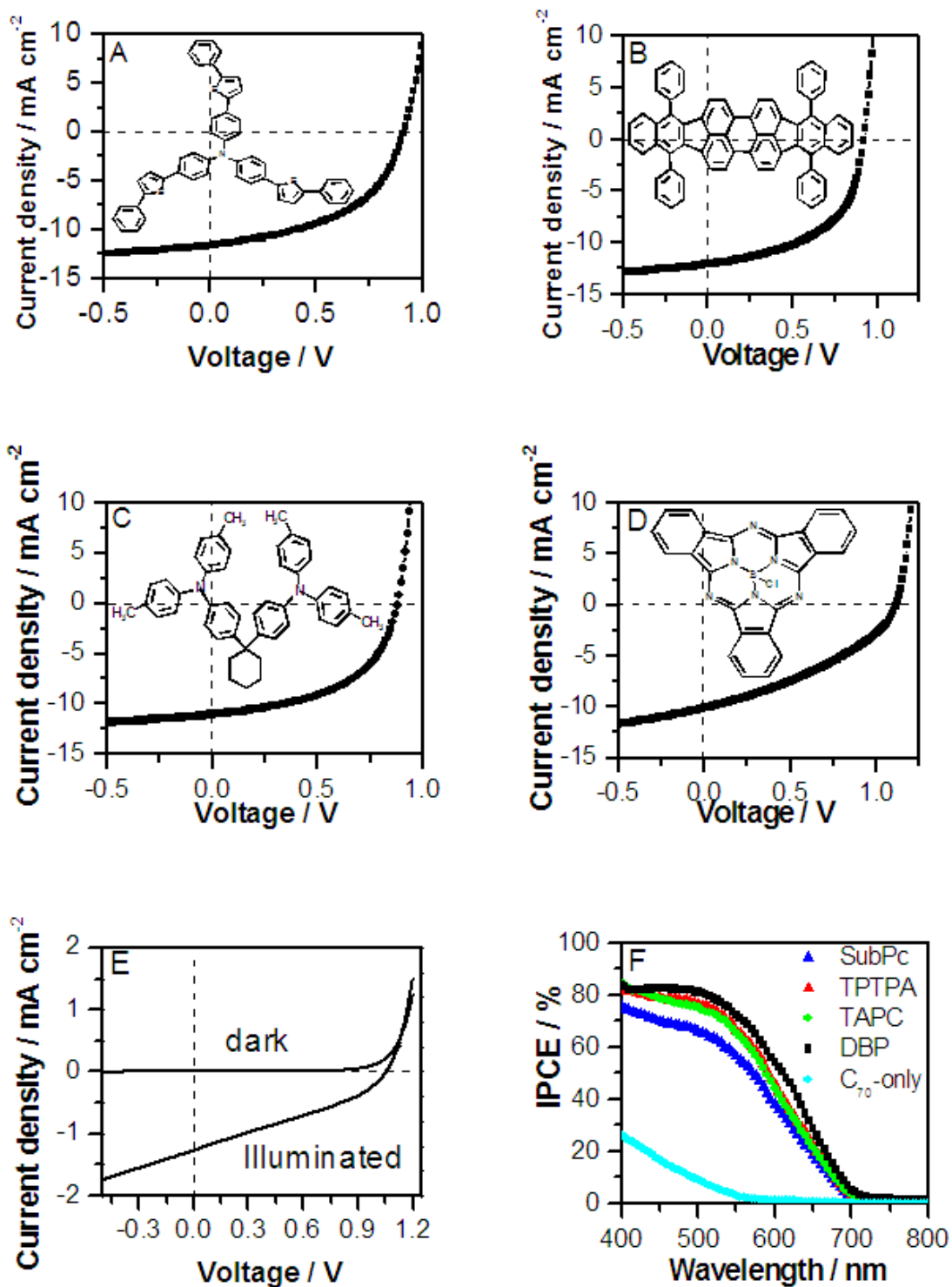
TAPC を使用した BHJ 太陽電池の η_{PCE} は 5.04% であり、M. L. Zhang と C. W. Tang らの結果である 5.23% と同等のパフォーマンスを再現できている。TAPC が可視域に吸収を持たないにも関わらず、良好なパフォーマンスを示しているのは、TAPC の高いホール移動度 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) によるものであると考えられる。TPTPA のホール移動度は TAPC と同程度 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) であるが、420 nm 付近に吸収体を持ち、分子が有機薄膜中で水平に配向することか

ら、より多くの光を吸収することができるので、TAPC よりも高い η_{PCE} が得られている。DBP は移動度が低いにもかかわらず($8.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、615 nm 付近に強い吸収帯を持ち、有機薄膜中で水平に配向することから、5.93%と最も高い η_{PCE} が得られたと考えられる。

対象デバイスとして、 C_{70} のみを使用した太陽電池を作製した(図①-(1B)-1-a-3-1.1、図①-(1B)-1-a-3-1.2)。太陽電池の特性は、報告されている C_{60} を用いた太陽電池と同等の性能であった。いずれのドナーの吸収帯も C_{70} の吸収と重なっているため、IPCE スペクトルはドナー成分と関係なく、 C_{70} の吸収スペクトルと似た形状である。 C_{70} の吸収ピークである490 nmにおいて、IPCE は C_{70} のみを使用した太陽電池では約10%であるが、DBPを使用した太陽電池では、83%であった。配向性を示し、可視域で強い吸収を示すDBPをショットキー接合型BHJ太陽電池のドナーとして使用したことで、最も高いパフォーマンスを得ることができた。

表①-(1B)-1a-3-1.1 作製した太陽電池の特性

Donor	Jsc (mA/cm ²)	Voc(V)	FF	η_{PCE} (%)
SubPc	9.5	1.11	0.371	3.90
DBP	12.1	0.92	0.533	5.93
TPTPA	11.6	0.91	0.496	5.23
TAPC	11.1	0.88	0.518	5.04
C_{70} -only	1.28	1.05	0.325	0.43

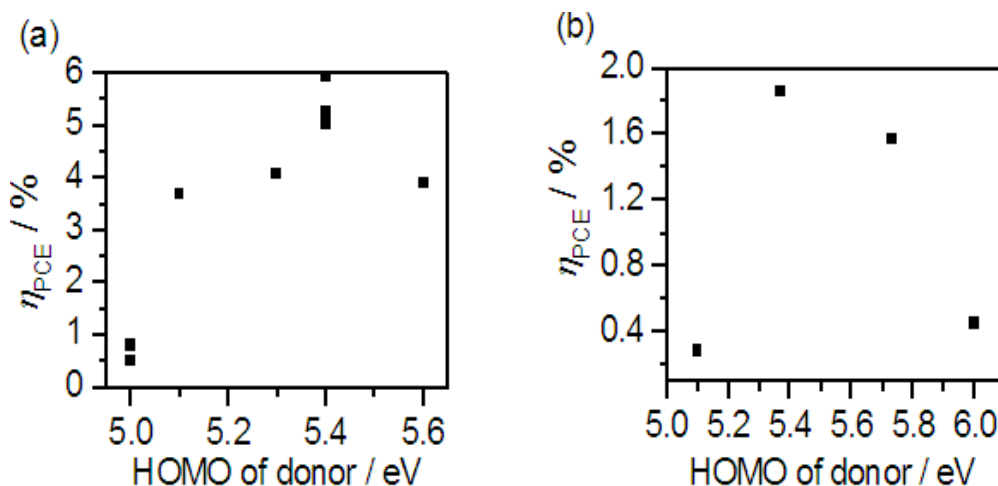


図①-(1B)-1-a-3-1.2 作製した BHJ 太陽電池の J-V プロット: (A)TPTPA、(B)DBP、(C)TAPC、(D)SubPc、(E)ドナー無し、(F)各種太陽電池の IPCE スペクトル

b. ショットキー接合型バルクヘテロ接合型太陽電池の汎用性の評価

BHJ 太陽電池の高効率化に対する、ショットキー接合の汎用性を調べる目

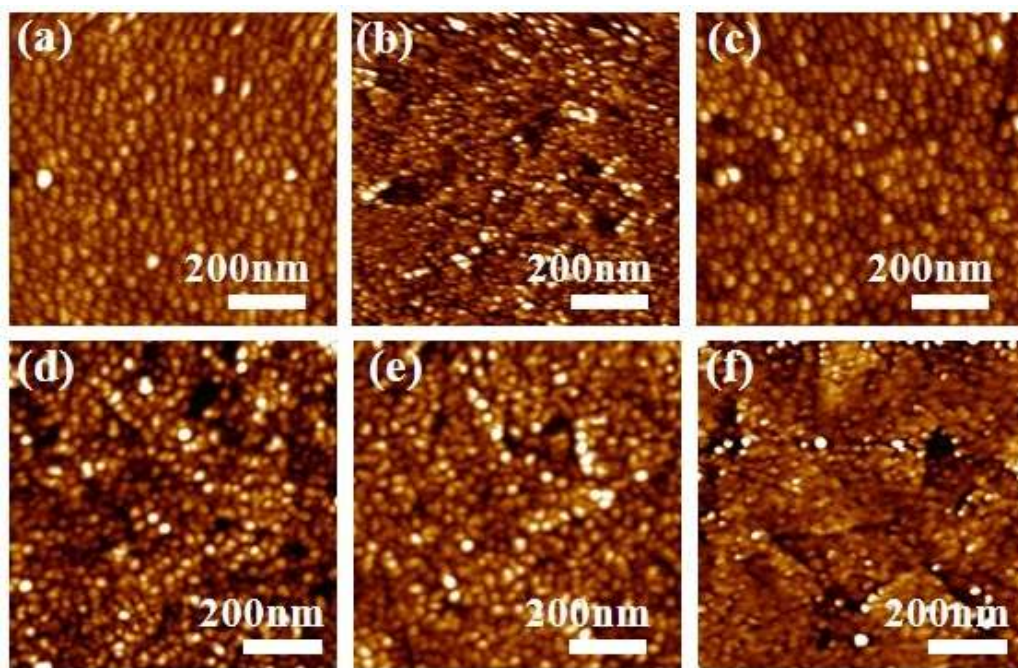
的で、ドナー材料として AlCIPc、CuPc、ペンタセンをそれぞれ 5%の濃度で C₇₀ にブレンドした、BHJ 太陽電池を作製した。AlCIPc (HOMO 5.3 eV) を使用した BHJ 太陽電池は 4.0%以上の高い η_{PCE} を得ることができた。しかし、CuPc とペンタセンを使用した BHJ 太陽電池は 1.0%よりも低い η_{PCE} しか得られず、通常の BHJ 太陽電池よりもむしろパフォーマンスが低かった。ドナー材料の HOMO レベルと η_{PCE} の相関を調べるため、OLED に使用される材料である *m*-MTDATA、CBP、BSB-Cz、BT-DDP を使用した太陽電池を作製した。ドナーを 5%で C₇₀ にブレンドし太陽電池の η_{PCE} と HOMO レベルの相関を、図①-(1B)-1-a-3-1.3 に示す。太陽電池、OLED いずれに使用される材料でも、HOMO レベルが 5.4 eV の時、最大の η_{PCE} が得られた。HOMO レベルが 6.0 eV (CBP) と深すぎたり、5.0 eV (CuPc, *m*-MTDATA, pentacene) と浅すぎたりする場合、 η_{PCE} の値は低かった。



図①-(1B)-1-a-3-1.3 ドナーの HOMO レベルと η_{PCE} の相関, (a) 太陽電池ドナー材料 (b) OLED に使用される材料

図①-(1B)-1-a-3-1.4 に ITO/MoO₃(5nm)/5% donor: 95% C₇₀(40nm) と積層させた薄膜と、ITO/MoO₃(5nm)/C₇₀(40nm) と積層させた薄膜の AFM 画像を示す。C₇₀ は MoO₃ 薄膜上に均一で 20~25 nm のグレインを形成していた。TPTPA、DBP、TAPC、SubPc のブレンド薄膜では、20~30 nm のグレインの形成が観測された。C₇₀ は、バルクヘテロ層中の濃度が 50%以上になると、小さなグレインを形成することが報告されている。いずれの薄膜も、ブレンド薄膜に C₇₀ が 90%以上の濃度で含有されているので、ブレンド薄膜上で C₇₀ の小さなグレインが観測されている。TAPC ブレンド層では、他の薄膜に対してより小さなグレインが

観測されていることから、より平面性の高い薄膜が形成されていると考えられる。C₇₀の薄膜は、2.5%でDBPをブレンドした薄膜とモルフォロジーが近いことから、少量のDBPがC₇₀の隙間を埋めていると考えられる。表面のラフネスは、5%のDBP、40%のDBPをブレンドした層でそれぞれ、2.79 nmと1.77 nmである。このことから、40%のDBPをブレンドした薄膜は、5%のDBPをブレンドした薄膜よりもランダムな構造をしていると示唆される。



図①-(1B)-1-a-3-1.4 ブレンド層(40 nm)のAFM像: (a) 5% DBP, (b) 5% TAPC, and (c) 5% SubPc, (d) neat C₇₀, (e) 2.5% DBP blend layer and (f) 40% DBP blend layer.

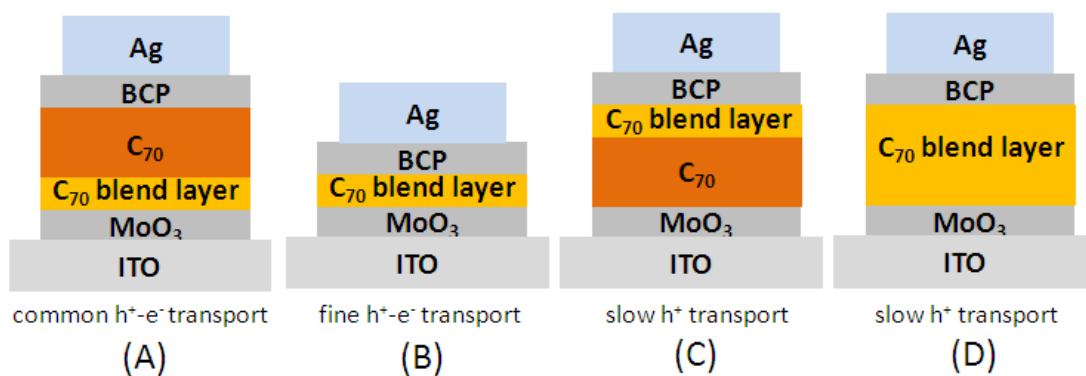
c. 性能向上のメカニズム検討

ショットキー接合型 BHJ 太陽電池を作製した際、最も高い η_{PCE} を与えたDBPは、規則性を持った細長いストライプを形成していた。観測されたストライプ幅は28.6-40 nmで、ストライプの高さは7.4-12.1 nmである。周期的なテクスチャの形成は、蒸着速度とドナー分子間の相互作用に依存していると思われる。TPTPAとTAPCは指向性を持って結晶が成長することで、フィルム上にストライプ状の構造を形成したと思われる。SubPcは交差するストライプのテクスチャを示しており、正孔輸送チャンネルが一次元ではなくなるため、FFを小さくしてしまっていると考えられる。

図①-(1B)-1-a-3-1.5に、DBPをドナーとした様々なデバイス構造のショット

キー接合型 BHJ 太陽電池の概略図を示す。J-V デバイスの特性を表①-(1B)-1-a-3-1.2 に示す。デバイス C は、 V_{oc} は 0.95 V と大きく、FF と J_{sc} がそれぞれ低い値であり、 η_{PCE} は 0.51% であった。デバイス A と B は、高い FF および J_{sc} を与え、 η_{PCE} はそれぞれのデバイスで 3.24% と 1.98% であった。デバイス B と比較して、デバイス A はブレンド層と C_{70} 層の界面でも電荷分離を起こすことができるため、高い J_{sc} が得られたと考えられる。デバイス C の J_{sc} が低いのは、 C_{70} の正孔輸送性が乏しいためである。 C_{70} のみのデバイス D とデバイス C の性能が同程度であるので、デバイス C ではブレンド層は有効に働いていないと考えられる。

ブレンド層内で DBP と C_{70} はそれぞれ正孔と電子の輸送チャンネルを形成し、 C_{70} とブレンド層界面で電荷分離を起こすことができたデバイス A で最も高い J_{sc} を得ることができた。



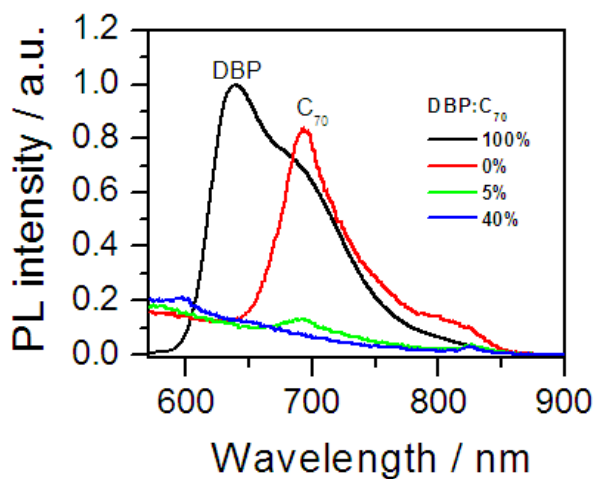
図①-(1B)-1-a-3-1.5 作製した太陽電池の概略図

表①-(1B)-1-a-3-1.2 作製した太陽電池の特性

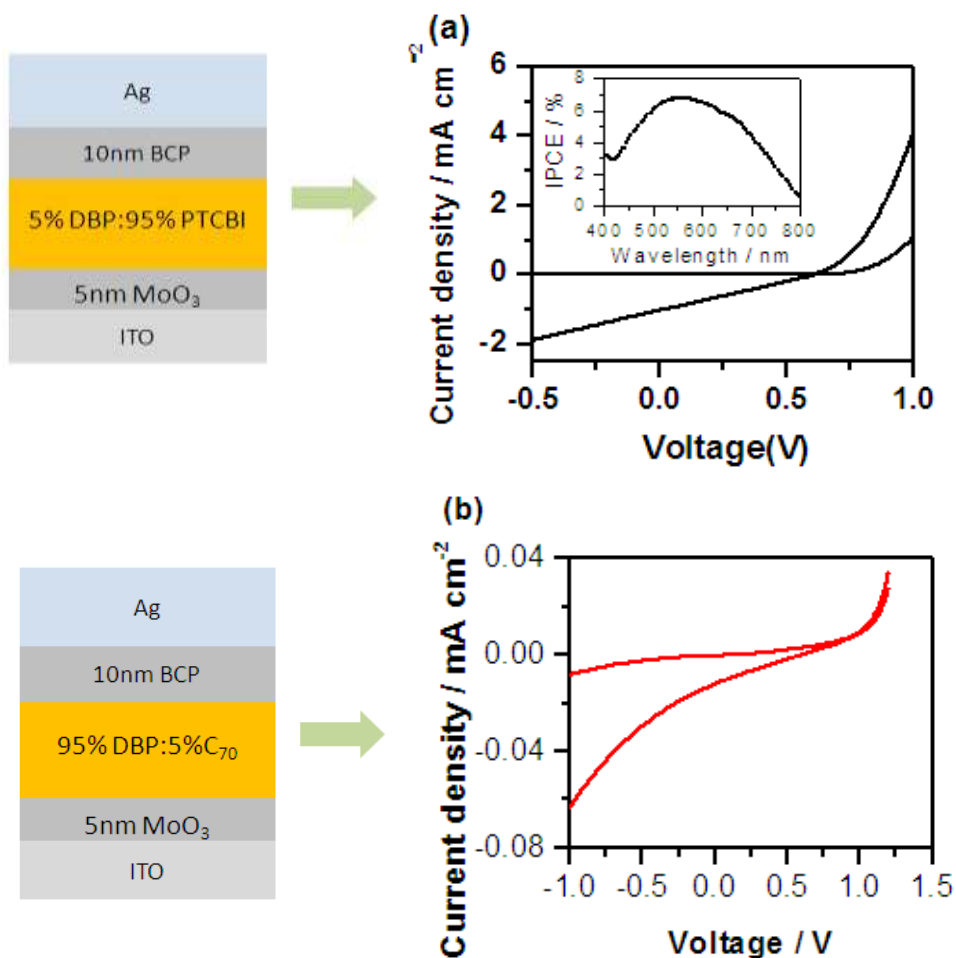
Cells	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η_{PCE} (%)
A. 10nm blend	3.91	0.81	0.624	1.98
B. 10 nm blend-30 nm C_{70}	6.14	0.91	0.58	3.24
C. 30 nm C_{70} -10 nm blend	1.77	0.95	0.305	0.51
D. 40 nm C_{70}	1.28	1.05	0.325	0.43

d. ブレンド層のフォトルミネッセンススペクトル

DBPとC₇₀の相互作用を調べるため、DBP-C₇₀ブレンドフィルムのDBPの比率を0, 5, 40, 100%にしたものについて、発光スペクトルを測定した。図①-(1B)-1-a-3-1.6に示すように、DBP薄膜はピークトップ638 nmの発光を示した。C₇₀薄膜は、693 nmにピークトップを持つ弱い発光を示す。この発光は、5%のDBPをドープするだけで、強度が85%程度減少する。これは、C₇₀とDBPの間で電荷分離種が形成されていることを示唆する。DBPの濃度を40%にしたとき、完全にC₇₀の発光は消光される。このことから、DBPは5%で十分にC₇₀との電荷分離種を形成し、太陽電池として作用することが示唆される。



図①-(1B)-1-a-3-1.6 PL スペクトル : quartz/DBP (decreased by a factor of 50 for comparison), quartz/C₇₀, quartz/DBP:C₇₀ (5%) and quartz/DBP:C₇₀ (40%).



図①-(1B)-1-a-3-1.7 (a) BHJ デバイスの J-V 特性 (5% DBP:95% PTCBI) および IPCE スペクトル (b) BHJ デバイスの J-V 特性 (95% DBP:5% C₇₀)

表①-(1B)-1-a-3-1.3 作製した太陽電池の特性

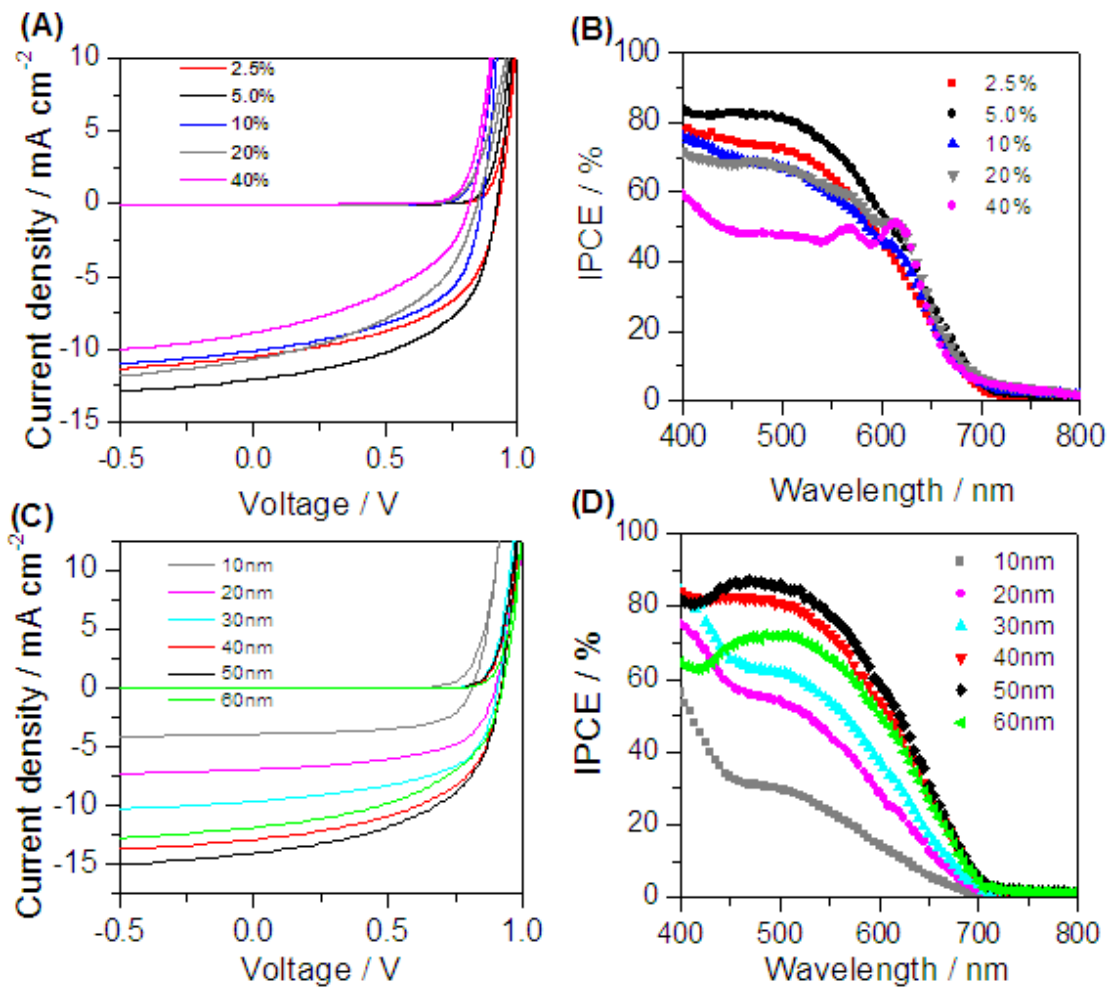
Cells	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η_{PCE} (%)
5% DBP:PTCBI	1.0	0.60	0.261	0.16
95% DBP:5% C ₇₀	0.012	0.60	0.238	0.002

少量のドナー分子の影響を考察するため、95%-DBP:5%-C₇₀ ブレンド薄膜を活性層とした太陽電池を、参照デバイスとして作製した。何もかも違うので比較できないと思う。デバイスの Jsc と FF はそれぞれ 0.012 mA/cm² と 0.238

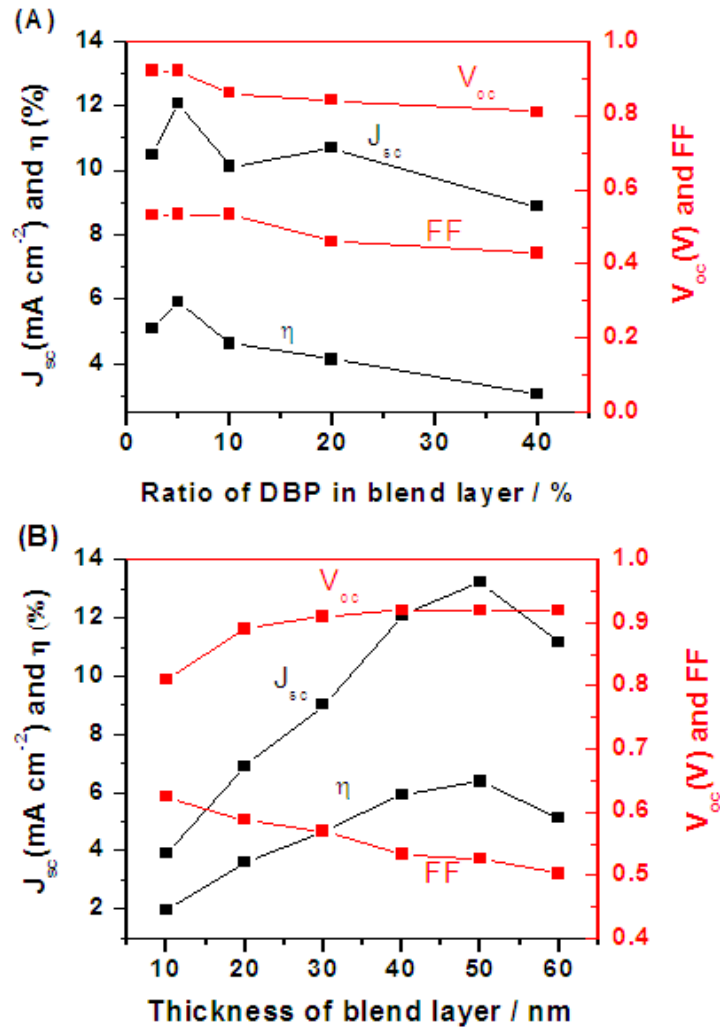
であり、 η_{PCE} は 0.002% と、低い効率であった。アクセプターの効果を調べるために、PTCBI をアクセプターとして用いた。5% DBP:PTCBI を活性層とした太陽電池の J-V 特性と IPCE スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-1.7 に、測定結果を表①-(1B)-1-a-3-1.3 に示す。PTCBI を使用したデバイスは η_{PCE} が 0.16% と低かった。 C_{70} は球状分子であり、電荷の伝導に方向性が無い特殊な分子である。この構造的特徴を持つ C_{70} が、ブレンドレイヤー中で高濃度に存在し、接触することで輸送パスを作っていると考えられる。

e. ブレンド層の厚さ及び DBP の濃度の影響

ブレンド層における DBP の濃度を変化させた BHJ 太陽電池の特性と、DBP の濃度を固定して膜圧を変化させた BHJ 太陽電池の特性を、図①-(1B)-1-a-3-1.8 に示す。5% から 40% まで DBP の濃度を増加させていくと、600 nm 付近の DBP の吸収に由来するピークの出現に伴って IPCE スペクトルの減衰が見られた。ドナーの濃度を 5% に固定して、ブレンド層の膜厚を変化させた時、50nm で最も高い光電流が得られた。図①-(1B)-1-a-3-1.5 に示した、ドナー濃度が 0% の太陽電池 (表①-(1B)-1-a-3-1.2) では、 V_{oc} が 1.05 V であったが、DBP を 2.5% ブレンドした太陽電池では、 V_{oc} が 0.92 V へと低下した。DBP 濃度の増加に伴って、 V_{oc} は低下する傾向にあった。



図①-(1B)-1-a-3-1.8 作製した太陽電池の J-V プロット(A、C)と IPCE スペクトル(B、D)、(A)と(B) は濃度を、(C)と(D)はブレンド層の膜厚をそれぞれ変化させたときの特性の変化を示す



図①-(1B)-1-a-3-1.9 各種太陽電池の特性

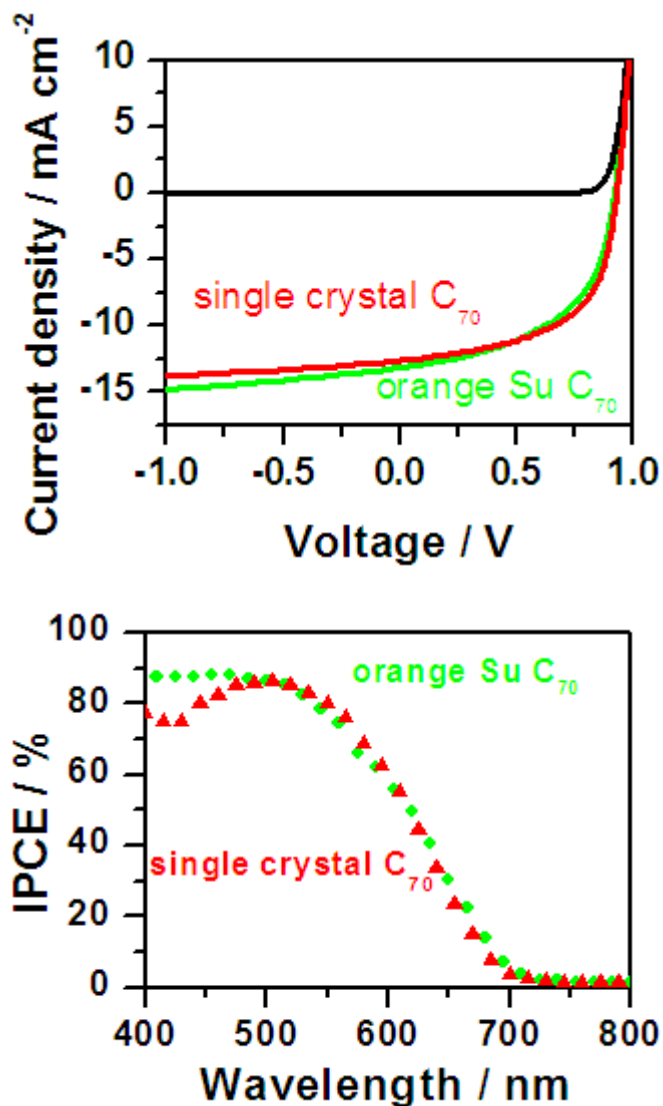
通常の BHJ 太陽電池の場合、 V_{oc} はドナーとアクセプターの HOMO-LUMO ギャップに依存している。DBP の濃度を变化させた時の V_{oc} の変化をみると、DBP の HOMO レベルがわずかながら変化していることが示唆された。ブレンド層の DBP 濃度が減少するとともに、DBP の HOMO レベルが低エネルギー側にシフトしている。FF についても同様の傾向が見られた。 J_{sc} は、 C_{70} のみのデバイスの際は 1.28 mA/cm^2 であったが (表①-(1B)-1-a-3-1.2)、DBP をブレンドしたことで大きく上昇し、DBP の濃度が 5% の時に最大値である 12.09 mA/cm^2 が得られた。この時、PCE は 5.93% と非常に高い値を得ることができた。 J_{sc} の急激な上昇は、 C_{70} マトリックス中の電荷分離の効率がわずかな DBP の添加によって大幅に向上することと、正孔輸送チャネルができることで光電流が生成されることによると考えられる。DBP の濃度を 5% に固定して、ブレンド層の膜厚を変化させて検討を行ったところ、 V_{oc} は 10 nm で 0.81 V であ

り、膜厚を増加することで、30 nm までは上昇する傾向が見られ、30 nm で 0.91 V が得られた。それ以降は、厚みを増してもあまり変化が見られなかった。これに対し、FF は厚さの増加に伴って線形に減少していた。Jsc は、50 nm までは厚みに比例して増加し、50 nm で最大値 13.2 mA/cm² を与えた。この時、PCE は最大値である 6.4% が得られた。さらに膜厚を上げると、Jsc は低下していった。

DBP と C₇₀ を使用した、ショットキー接合型 BHJ 太陽電池の構造の最適化を行うことで、DBP 濃度が 5%、ブレンド層の膜厚が 50 nm の時に、PCE が 6.4% という非常に高い値を得ることができた。

f. Single Crystal C₇₀ を使用した太陽電池

5% DBP:C₇₀ の太陽電池をさらに高効率化するために、通常の C₇₀ よりも高い電子移動度が期待できる single crystal C₇₀ を使用した。デバイスの特性を図①-(1B)-1-a-3-1.10 と表①-(1B)-1-a-3-1.4 に示す。(orange Su は、通常使用していた C₇₀ である。) orange Su C₇₀ を使用したデバイスの Jsc は single crystal C₇₀ を使用したデバイスとほぼ同様であり、FF は Single crystal C₇₀ のデバイスで優位な結果が得られた。



図①-(1B)-1-a-3-1.10 作製した太陽電池のJ-VプロットとIPCEスペクトル.

表①-(1B)-1-a-3-1.4 作製した太陽電池の特性

Blend material	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η_{PCE} (%)
50 nm orange Su	13.2	0.92	0.526	6.4
50 nm crystal C ₇₀	12.7	0.93	0.578	6.8 (average)
50 nm crystal C ₇₀	13.0	0.93	0.576	7.0 (highest)

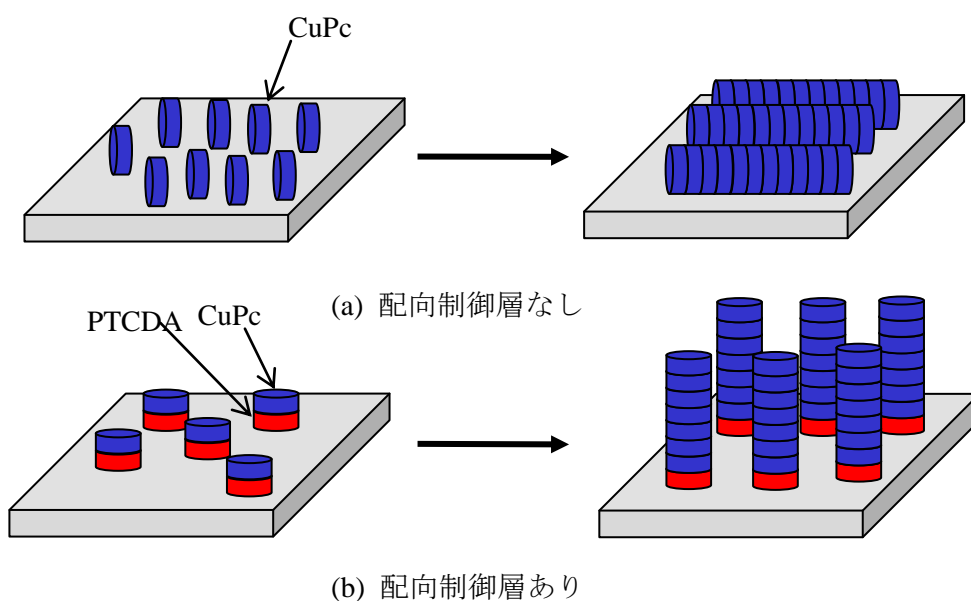
(1B)-1-3-2 鏡面電極上への微細凹凸構造形成³²⁾⁻⁴²⁾

(成果達成票の項目(1B)-1-a-4に相当)

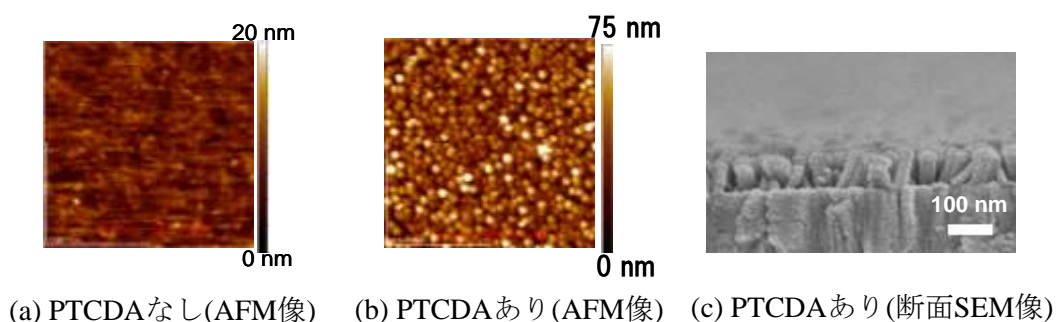
a. 有機ナノピラーを用いた鏡面微細凹凸基板の形成

これまでに、電気炉を用いた気相成長法や真空蒸着法による有機ナノピラー構造の形成について検討を行い、直径 30 nm、長さ 100 nm の有機ナノピラー構造の形成に成功した。本項ではナノピラー構造およびグリッド構造をナノメートルオーダーで制御し、金属薄膜を積層することで、微細凹凸構造を有する金属電極を形成可能なことを示したので報告する。

有機ナノピラーの形成メカニズムは、配向制御材料として、3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) を用い、結晶成長材料としては、cupper phthalocyanine (CuPc)を用いた。ここで、CuPc の蒸着膜中の分子は、相互作用の小さな基板上では、基板に対して垂直配向 (edge-on) するため、単純に蒸着させた薄膜において、CuPc の配向は、基板に対して平行方向である (図①-(1B)-1-a-3-2.1)。一方、PTCDA の蒸着膜は基板に対し、平行配向 (face-on) し、そこに積層させた CuPc も平行配向する性質を持っているため、PTCDA を結晶核として配向制御された CuPc ナノ構造体は、基板に対し垂直方向に成長する。以下に素子作製条件を示す。基板は Indium-tin-oxide (ITO) 電極を有するガラス基板を用い、中性洗剤、イオン交換水、アセトン、イソプロパノールによる超音波洗浄を行った後、煮沸したイソプロパノールより基板を引き上げて乾燥させた。その後、UV/O₃処理を行い、基板上の有機物の除去を行った。この基板上に、真空蒸着法を用いて PTCDA (3 nm) / CuPc (3 nm)を順次積層させ、配向制御された結晶核を得た。さらに真空を維持した状態で基板加熱により結晶核を凝集させ、その後、CuPc を真空蒸着法により 15 nm 成膜した。本手法を用いて作製した有機ナノ構造体を PTCDA の有無で比較した AFM 像と、PTCDA を用いた場合の断面 SEM 像にて、図①-(1B)-1-a-3-2.2に示す。PTCDA がない場合は、基板に対して平行方向に成長するが、PTCDA を用いた場合は基板に対し垂直方向に成長する有機ナノピラーが形成を実現できる。



図①-(1B)-1-a-3-2.1 配向制御層の有無が CuPc 配向に与える影響



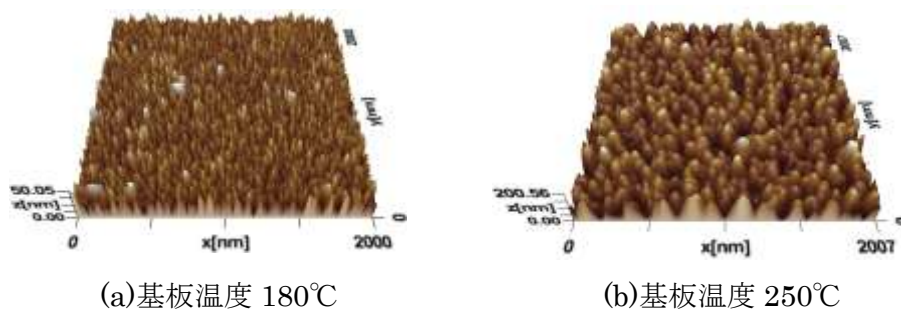
図①-(1B)-1-a-3-2.2 有機ナノピラーの AFM、SEM 像

有機ナノピラー構造を有機ELの光取り出し効率向上検討に用いるためには、ピラー径および高さの制御を行う必要がある。そこで、有機ナノピラー作製工程において、ガラス基板上への PTCDA(3 nm)/CuPc(3 nm)蒸着後の基板過熱温度および有機薄膜成膜膜厚条件を変化させ、有機ナノピラーの構造制御を行った。なお、基板加熱温度および有機薄膜成膜膜厚の水準は 180 °C、150 °Cおよび CuPc 膜厚 0 nm、6 nm、13 nm とした。ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.3 および表①-(1B)-1-a-3-2.1 ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性に、ナノピラーサイズの CuPc 膜厚依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.4 および表①-(1B)-1-a-3-2.2 に示す。なお、基板加熱温度依存性での CuPc 膜厚は 30 nm とし、CuPc 膜厚依存性での基板加熱温度は 250°Cとし

た。

基板温度を 180°Cから 250°Cに上昇させることで結晶核の凝集が促進され、ピラー直径が 60 nm から 150 nm に大きくなり、ピラー最大高さが 45 nm から 160 nm に高くなることが確認された。したがって、表面粗さ Ra も 5 nm から 30 nm と粗くなっている。また、CuPc 膜厚依存性では CuPc 膜厚 0 nm、6 nm、13 nm の順に、ピラー直径は 100 nm、150 nm、150 nm、ピラー高さは 60 nm、70 nm、135 nm、表面粗さは 7 nm、9 nm、18 nm であった。即ち、CuPC 膜厚を増やすことによってピラー直径が大きく、ピラー高さが高い有機ナノピラーが作製できる。

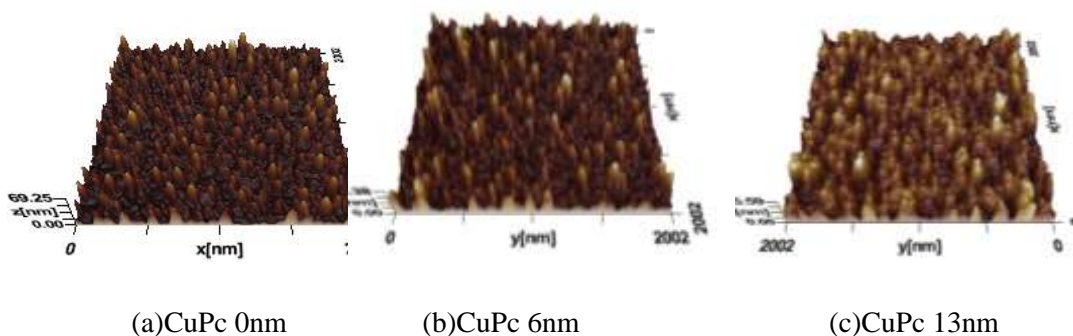
上記結果より、有機ナノピラー作製時の基板温度および有機薄膜膜厚により、ピラー直径と高さがそれぞれ 60 nm~150 nm、45~160 nm の範囲で制御可能なことを確認した。



図①-(1B)-1-a-3-2.3 ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性

表①-(1B)-1-a-3-2.1 ナノピラーサイズの成膜時基板温度依存性

基板加熱温度[°C]	ピラー高さ[nm]	ピラー直径[nm]
180	45	60
250	160	150



図①-(1B)-1-a-3-2.4 ナノピラーサイズの CuPc 膜厚依存性

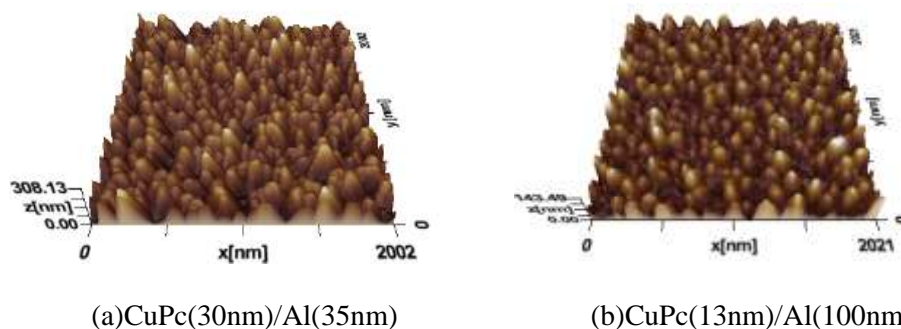
表①-(1B)-1-a-3-2.2 ナノピラーサイズの CuPc 膜厚依存性

CuPc膜厚[nm]	ピラー高さ[nm]	ピラー直径[nm]
0	60	100
6	70	150
13	135	150

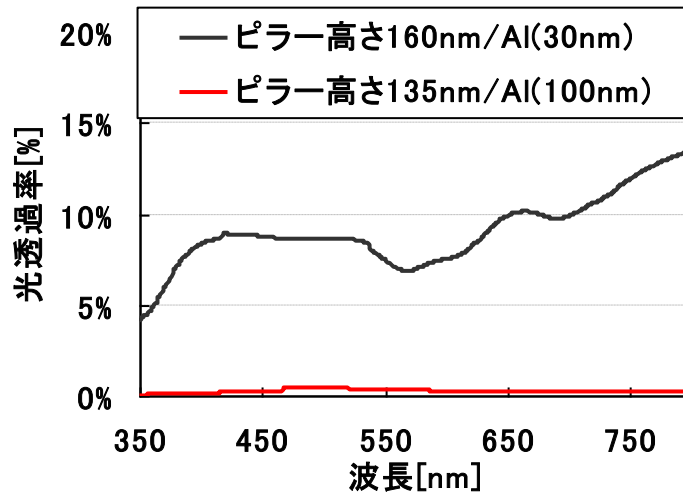
次に、作製した有機ナノピラー上へ Al 薄膜を積層することにより、鏡面微細凹凸基板を作製した。用いた有機ナノピラー基板は 250°Cの基板温度で作製した CuPc 膜厚 13nm の基板(a)および 30nm の基板(b)とした。Al 薄膜は真空蒸着法にてそれぞれ、35nm および 100nm の膜厚で成膜した。Al 薄膜を積層した有機ナノピラー基板上の AFM 像を図①-(1B)-1-a-3-2.5 に示す。また、図①-(1B)-1-a-3-2.6 に Al を成膜したナノピラー基板の光透過率を示す。

AFM 像から基板(a)(b)共に、有機ナノピラー基板の形状を追随していることが確認できるが、Al 薄膜成膜前後で、基板(a)はピラー最大高さが 160 nm から 300 nm に増加しているのに対し、基板(b)は最大高さが 135nm で変わらなかった。有機ナノピラーの光透過率では基板(a)では 5%以上の光を透過しているのに対し、基板(b)ではほぼ光は透過してない。上記の結果から、基板(a)では有機ナノピラー高さに対し、Al 薄膜の膜厚が薄く、ピラー形状を Al が追随しきれていないと考えられる。一方、基板(b)で成膜した厚み 100 nm の Al 薄膜は、ピラー形状を追随するのに十分な膜厚であったことがわかる。

上記結果により、有機ナノピラー上に Al 薄膜を成膜することで鏡面微細凹凸基板が作製できることを示した。



図①-(1B)-1-a-3-2.5 Al 薄膜を積層した有機ナノピラー基板上の AFM 像



図①-(1B)-1-a-3-2.6 Alを成膜したナノピラー基板の光透過率

b. EB リソグラフィーを用いた鏡面微細凹凸基板の形成

前述の項より、有機ナノピラー基板を用いて鏡面微細凹凸基板を作製できることを示した。本項ではランダム配列な有機ナノピラー基板に対し、規則的な配列を有する鏡面微細凹凸基板の作製を行った。微細凹凸作製技術には日本電子製電子線描画機 JBX5500FS による電子線描画（EB リソグラフィー：以下 EB リソと記す）を用いた。

EB リソは電子線描画用のレジストをガラス基板上に成膜し、電子線描画機にて EB 照射を行い、レジスト成膜基板を現像液に浸すことによって、EB 照射されたレジストが現像液に溶け出すことにより、任意の微細構造を形成できる。

基板の作製は、始めにガラス基板上にレジスト成膜安定化のため、ヘキサジメチルジシラザン(HMDS)を 2000rpm で 30 秒間スピコート成膜し、110℃で 5 分間焼成した。次にレジスト（日本ゼオン製：ZEP520A-7）を 4000rpm で 30 秒間スピコート成膜し、180℃で 2 分間焼成した。最後に帯電防止剤（昭和電工：エスペイサー）を 2000rpm で 30 秒間スピコート成膜し、80℃で 2 分間焼成した。

この基板を電子線描画装置で EB 照射を行った後、水で帯電防止剤を洗い流し、現像液(日本ゼオン製：ZED-N50)に 90 秒間浸し、IPA でリンスを行い現像した。

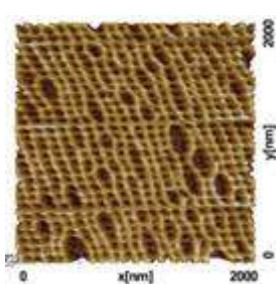
図①-(1B)-1-a-3-2.7に EB リソグラフィーにてレジストに凹凸構造を形成した

基板（以下 EB リソ基板）の表面 AFM 画像を示す。描画した構造は凹部凸部の一辺の長さが等しいグリッド構造とした。凹部は正方形とし、厚み 240 nm のレジストに凹部と凸部の一辺を足し合わせたピッチ幅が 100 nm、200 nm、400 nm のグリッド構造を作製した。また、凹部 100nm、凸部 200nm とし、レジスト膜厚を 40nm、80nm、240nm とした構造の AFM 像もあわせて示す。

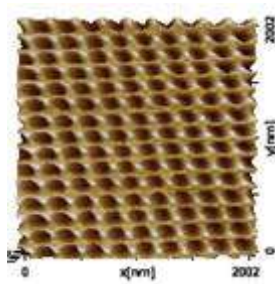
AFM 像から、ピッチ幅 100 nm～400 nm、レジスト膜厚 40 nm～240 nm の範囲でグリッド構造が形成できていることが確認できる。

また、80 nm のレジスト厚に凹部 200nm 凸部 500 nm のグリッド構造を形成し、その基板上へ 80 nm の Al 薄膜を成膜した場合の AFM による表面像および断面プロファイルを図①-(1B)-1-a-3-2.8 に示す。厚さ 80 nm の Al 薄膜が EB リソ基板のグリッド構造を追随していることが分かる。

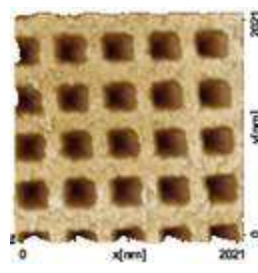
上記結果より、EB リソグラフィーを用いることで、規則的な配列を有する鏡面微細凹凸基板が作製できることを示した。



(a)ピッチ 100nm

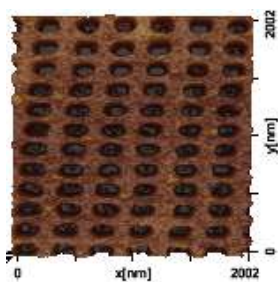


(b)ピッチ 200nm

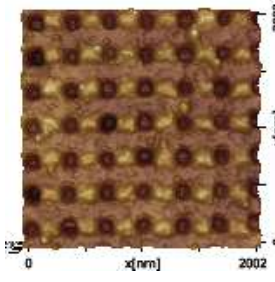


(c)ピッチ 400nm

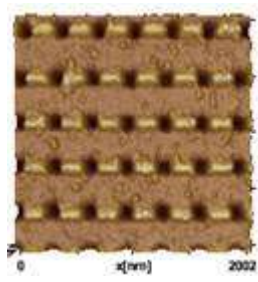
(i) レジスト膜厚 240 nm



(d)レジスト膜厚 40nm



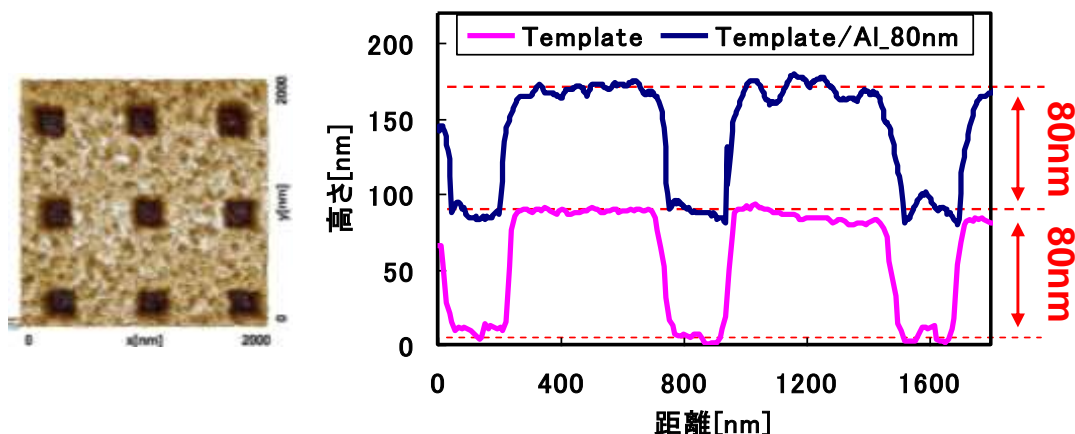
(e) レジスト膜厚 80nm



(f) レジスト膜厚 240nm

(ii) 凹部 100 nm、凸部 200 nm

図①-(1B)-1-a-3-2.7 EB リソで作製したグリッド構造基板



(a)表面像(Al 成膜後)

(b)断面プロファイル

図①-(1B)-1-a-3-2.8 EB リソグラフィーで作製したグリッド構造基板

c. 鏡面微細凹凸基板上へ形成する有機 EL 素子構造の選定

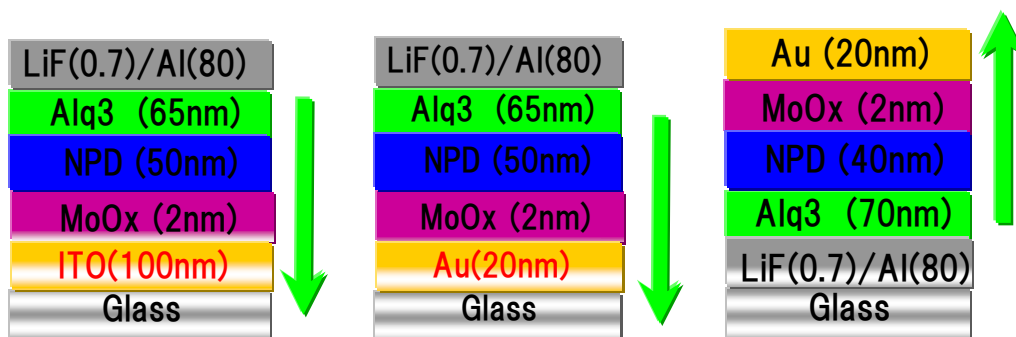
(成果達成票の項目(2B)-1-3に相当)

ここでは、鏡面電極上へ作製した有機 EL 素子の特性の評価を行った。本研究に用いる陽極および陰極共に金属材料を用いる構造（以下、本研究素子）と比較するため、基準素子として陽極に透明電極、陰極に金属電極を用いた素子を作製した。

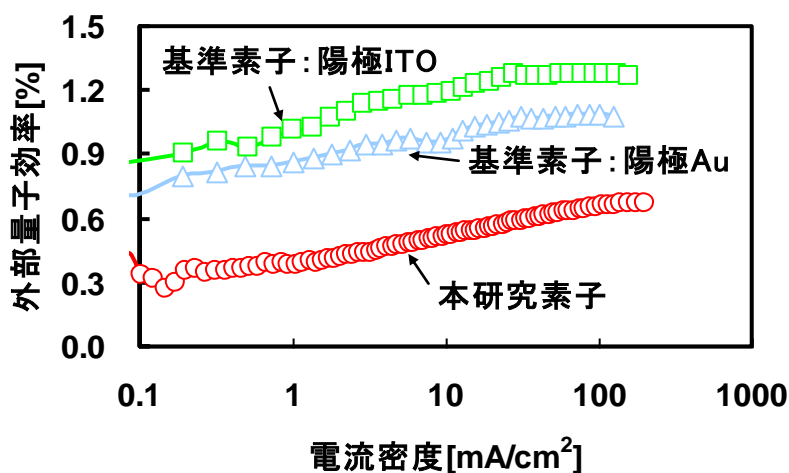
素子構造および作製工程を以下に示す。基準構造は Indium-tin-oxide (ITO) 電極（膜厚 100 nm）を有するガラス基板を、中性洗剤、イオン交換水、アセトン、イソプロパノールによる超音波洗浄を行った後、煮沸したイソプロパノールより基板を引き上げて乾燥させ、UV/O₃ 処理にて基板上有機物の除去を行った。その後、真空蒸着法により MoO₃(2 nm)/N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl- (1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(α -NPD,50 nm)/tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃, 65 nm)/ LiF(0.7nm)/Al(80 nm)を連続成膜した。本研究素子構造は基準構造と同様の工程で洗浄したガラス基板上に真空蒸着法にて Al(80 nm)/ LiF(0.7 nm)/ Alq₃(70 nm)/ α -NPD(50 nm)/MoO₃(2 nm)/Au(20 nm)を連続成膜した。これにより発光面積 2 mm×2 mm の有機 EL 素子を得た。作製した素子構造図を図①-(1B)-1-a-3-2.9 に示す。なお、本研究素子の陽極については、有機層上への ITO スパッタリングは有機層に大きなダメージを与え、安定な発光特性が得られないため、Au の半光透過膜を用いた。また、基準構造の陽極は ITO に加え、本研究素子構造と同条件の Au (20nm)

を用いたサンプルも作製した。作製した有機ELのEQEの電流密度特性を図①-(1B)-1-a-3-2.10示す。

電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の外部量子効率を比較すると、基準構造では陽極ITOとAuでそれぞれ、1.19%および0.98%であるのに対し、本研究素子構造では0.53%だった。本研究素子構造では基準構造の陽極Auに対して半分程度の低い効率に留まった。この理由として、①電子注入層LiFの効果低下、②正孔注入層の効果低下、③Al陰極表面の酸化による電子注入効率低下、④Au蒸着時の有機層への熱ダメージなどが考えられる。そこで、LiFに変わる電子注入材料としてDYETM-17Bを導入した構造を検討した。

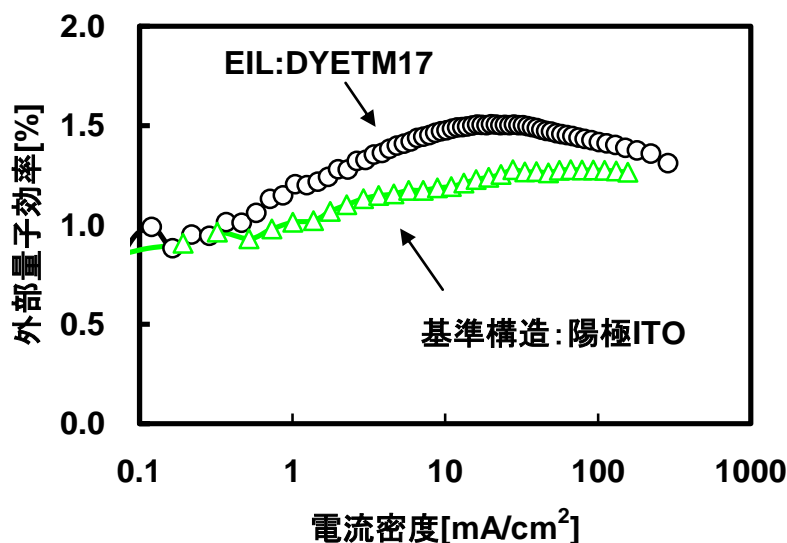


(a)基準構造:陽極ITO (b)基準構造:陽極Au (c)本研究素子構造陽極: Au
 図①-(1B)-1-a-3-2.9 基準構造と本研究構造の有機EL構造(凹凸鏡面基板未導入)



図①-(1B)-1-a-3-2.10 基準構造と本研究構造の外部量子効率-電流密度依存性

DYETM-17B を用いた素子の構造は図①-(1B)-1-a-3-2.9(c)に示した構造の LiF を DYETM-17B (20nm) に変えた構造である。DYETM17-B はブタノールに 9 mg/ml で混合攪拌し、Al を成膜した基板上へ 4000 rpm でスピコート成膜した後、窒素雰囲気下で 100 °C×30 分間加熱処理をした。DYETM17-B 膜厚を 20nm とし、それに伴い陰極/発光位置間距離を合わせるため Alq₃ の膜厚は 50 nm とした。DYETM17-B を用いた本研究有機 EL の外部量子効率-電流密度特性を図①-(1B)-1-a-3-2.11 に示す。なお、比較のため図①-(1B)-1-a-3-2.9 で示した基準素子および本研究素子の外部量子効率-電流密度特性も同図に記載した。DYETM17-B を用いた本研究素子の外部量子効率は電流密度 10 mA/cm² 時において、1.57%と基準素子と比べても高い特性を示した。このことから本研究構造の効率を下げていた要因は LiF を用いることで LiF/Al 界面での電子中注入特性が低下していたためと考えられる。

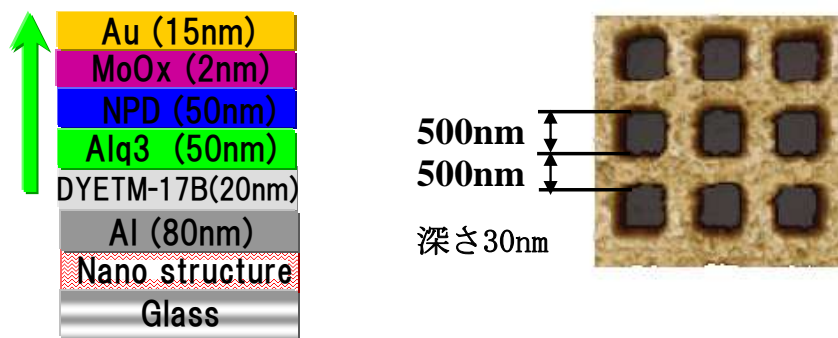


図①-(1B)-1-a-3-2.11 本研究有機 EL の外部量子効率-電流密度特性

d. 鏡面微細凹凸基板上に形成した有機 EL の発光確認

ここまでに、有機ナノピラーおよび EB リソを用いたグリッド構造上に Al 薄膜を成膜することで鏡面微細凹凸基板が作製できることを示し、さらに、本研究構造においても基準構造と同等以上の特性が得られることを示した。そこで、本項では膜厚数十ナノメートルの層を積層する有機 EL が数十ナノ

メートルの凹凸を有する基板上で発光するか否かを確認することを目的とし、グリッド構造を有する鏡面微細凹凸基板上に本研究構造の有機ELを作製した。鏡面微細凹凸基板上に形成した有機ELの構造および鏡面微細凹凸基板に用いたグリッド構造の表面AFM像を図①-(1B)-1-a-3-2.12に示す。

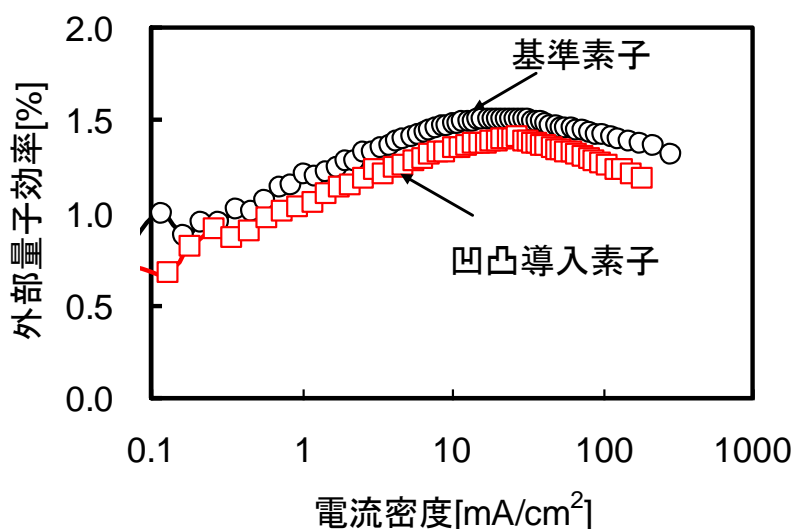


(a) 素子構造

(b)鏡面微細凹凸基板に用いたグリッド構造

図①-(1B)-1-a-3-2.12 鏡面微細凹凸構造を導入した有機ELの構造

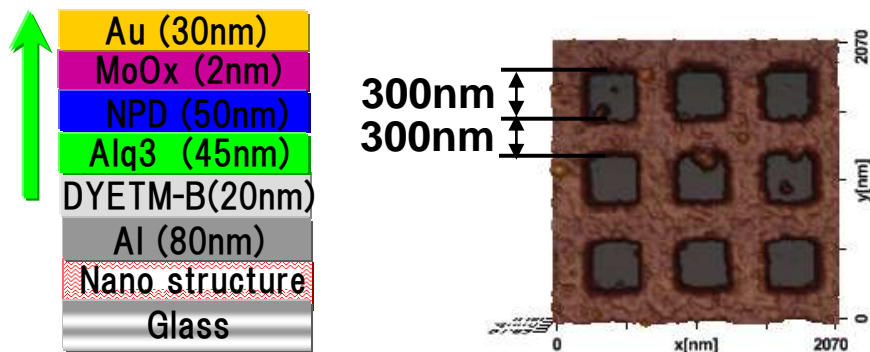
鏡面微細凹凸基板上に形成した本研究有機ELの諸特性を図①-(1B)-1-a-3-2.13に示す。図には外部量子効率の電流密度特性および光束の電流密度特性を記載した。鏡面凹凸基板上に形成した本研究有機ELの外部量子効率は電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 時で1.35%であった。30nmのグリッド深さを有する鏡面凹凸基板上に形成した有機ELからの発光を得ることに成功したが、凹凸基板を用いない素子の1.47%に比べてやや低い値であった。



図①-(1B)-1-a-3-2.13 鏡面微細凹凸基板上に形成した本研究有機ELの諸特性

次に、本研究素子が駆動可能な凹凸深さ限界を検証するとともに、有機ELデバイス特性変化に影響を与える凹凸深さを明らかにすることを目的に、導入する凹凸基板の凹凸深さ依存性を検証した。凹凸深さは 45 nm、75 nm、90 nm、160 nm とした。鏡面微細凹凸構造を導入した有機ELの構造を図①-(1B)-1-a-3-2-4.14 に示す。なお、凹凸深さ増大による断線抑制のため Au 陽極の膜厚は前実験から 15nm 増の 30 nm とした。図①-(1B)-1-a-3-2.15 に外部量子効率の凹凸深さ依存性を、図①-(1B)-1-a-3-2-4.16 に発光スペクトルの凹凸深さ依存性を示す。発光スペクトルは形状を比較するため、基準素子はピーク波長を 1.0 とし、鏡面微細凹凸導入素子は 550 nm 付近のピーク波長を 1.0 として図示した。凹凸深さによる外部量子効率は、低電流密度においては、バラつきがあるものの、光電流密度域においては凹凸深さによらず、0.6%程度 of 外部量子効率が得られている。しかしながら、いずれも鏡面微細凹凸基板を用いない基準素子の 0.8%より 25%ほど低い値であった。正面出射されたスペクトルでは、620 nm 付近にピーク波長を持つ基準素子(Ref)に対し、鏡面微細凹凸基板を用いたものは、550 nm 付近にもう一つのピーク波長が現れている。凹凸深さを深くするほど、620 nm 付近の波長が弱くなって、550 nm 付近の波長が強くなっている。凹凸深さ 160 nm の鏡面微細凹凸基板を導入した素子からは発光が得られなかった。これは凹凸深さが深いことで、いずれかの層が断線したものと考えられる。

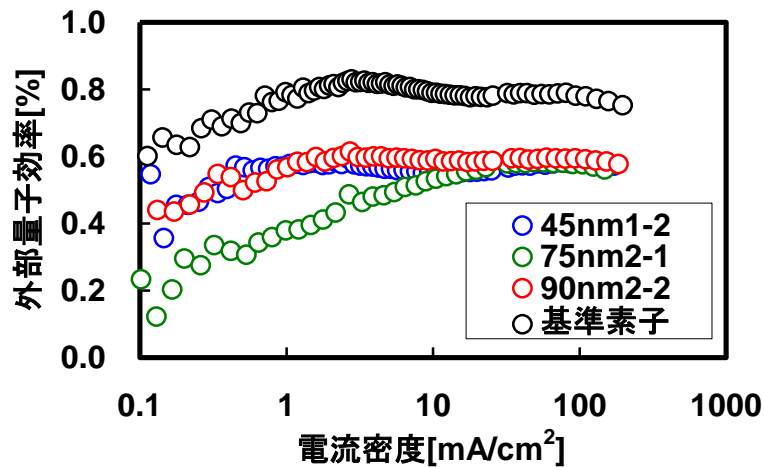
上記の点から、凹凸深さは90 nm 以下であれば有機EL素子が駆動し、今回検討した凹凸深さ 45 nm 以上の基板において、有機EL特性に光学的な変化があることが示された。



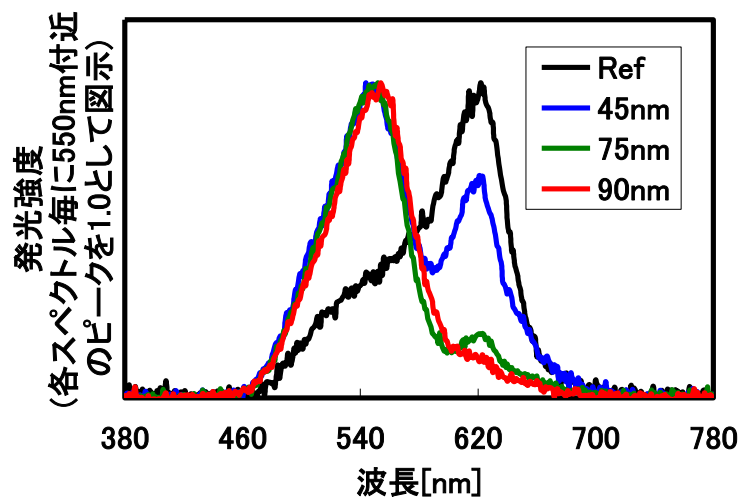
(a) 素子構造

(b)鏡面微細凹凸基板に用いたグリッド構造

図①-(1B)-1-a-3-2.14 鏡面微細凹凸構造を導入した有機ELの構造



図①-(1B)-1-a-3-2.15 外部量子効率の凹凸深さ依存性



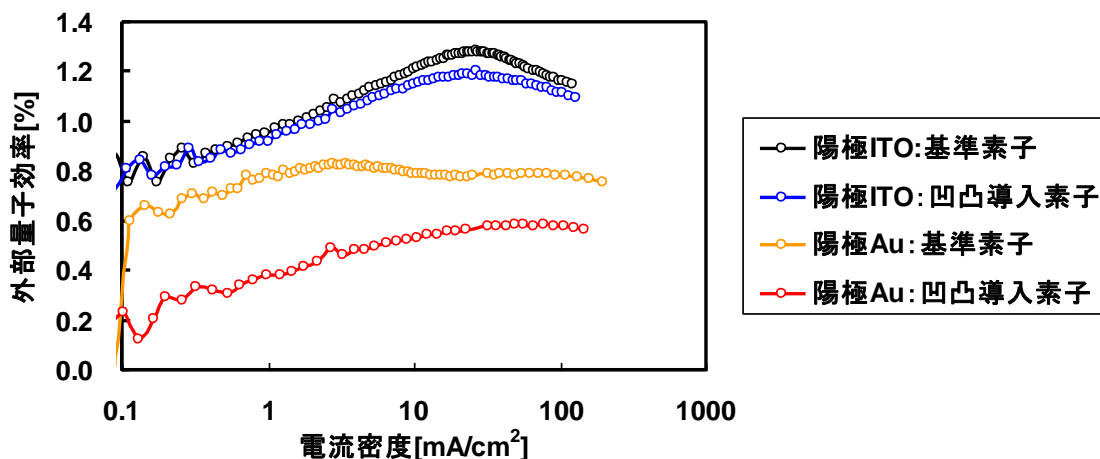
図①-(1B)-1-a-3-2.16 発光スペクトルの凹凸深さ依存性

鏡面微細凹凸基板の導入において効率が向上しない要因を、陽極に Au を用いていることと考え、陽極材料を Au から透明導電膜である ITO に変えて実験を行った。ITO の膜厚は 90 nm とした。なお、MoO₃ を HIL に用いない構造と、膜厚 30 nm で用いた構造を検討した。

鏡面微細凹凸導入有無での外部量子効率の陽極材料依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.17 に示す。なお、同図には図①-(1B)-1-a-3-2.4 で示した基準素子および凹凸深さ 75 nm の凹凸導入素子の特性も記載した。また、MoO₃ を HIL に用いない構造はショートにより、駆動せず、発光が得られなかったため同図には記載しない。100 mA/cm² 時の外部量子効率は陽極に ITO を用いた場合、

基準素子で 1.17%、凹凸導入素子で 1.11%と、凹凸導入による効率低下は 0.4% であり、凹凸導入素子と基準素子の特性がほぼ同等であった。陽極に Au を用いた場合の効率低下が 25%であるため、陽極に Au を用いていたことが凹凸導入による効率低下の要因であったと考えられる。この要因として、Au を用いた場合、両電極が光反射性の金属電極になることがあげられる。この構造は両電極界面での光反射によって干渉効果増強される構造（マイクロキャビティ構造）になるため、凹凸構造が導入されることで、干渉効果が崩れ、その結果効率が下がったと考えられる。

上記の結果から、凹凸構造を導入する本研究構造では陽極に光反射性の Au ではなく、透明導電膜 ITO を使う必要があることが示された。また、HIL に 30 nm の MoO₃ を用いることで、上部陽極に ITO スパッタを行ってもデバイスが駆動することが確認され、MoO₃ が有機物に与える ITO スパッタのダメージを軽減していることが示唆された。

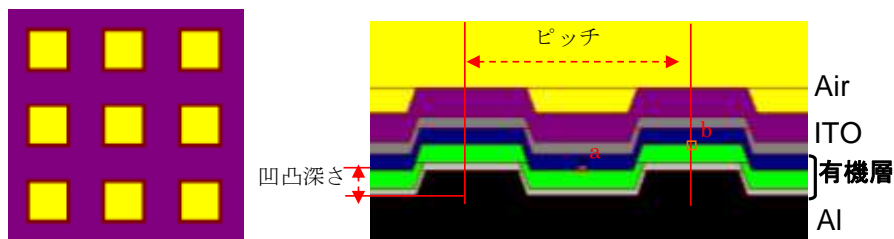


図①-(1B)-1-a-3-2.17 凹凸導入有無での外部量子効率の陽極材料依存性

e. シミュレーションを用いた有機ELデバイスへ導入する鏡面微細凹凸構造の最適化

ここでは、有機ELデバイスに導入する鏡面微細凹凸構造を最適化するため、3次元構造を有するデバイスの電磁界解析に用いられる時間領域差分法（FDTD法）を用いた。行った計算は発光効率の凹凸ピッチ依存性および凹凸深さ依存性である。FDTD計算はAlq₃の発光ピーク波長である530nmに関してを行い、各層の光学定数（屈折率、消衰係数）は各層の実測値を用いた。光学定数の実測値は各層をSi基板上に50nm～100nmの膜厚で成膜し、分光エリプソ

メトリ法により測定した。なお、解析に用いた構造は Al(200 nm)/DYETM17(20 nm)/Alq₃(50 nm)/NPD(45 nm)/MoO₃(30 nm)/ITO(90 nm)とした。解析モデルを図①-(1B)-1-a-3-2.18 に示す。解析に用いたモデルでは同(a)図の解析モデル上面図に示したように、実際に EB リソグラフィーで作製した鏡面微細凹凸基板と同様の井形構造とした。凹凸ピッチと凹凸深さは同(b)図の解析モデル断面図に示すように、ピッチを構造の 1 周期、深さを Al の凹凸の凹部と凸部の差とした。また、発光位置は Alq₃ 中の NPD 界面に設定した。ただし、凹部に発光位置がある場合と凸部に発光位置がある場合に分けて、図中に四角（橙色）で示した a 位置と b 位置の 2 箇所をそれぞれ分けて計算を行った。



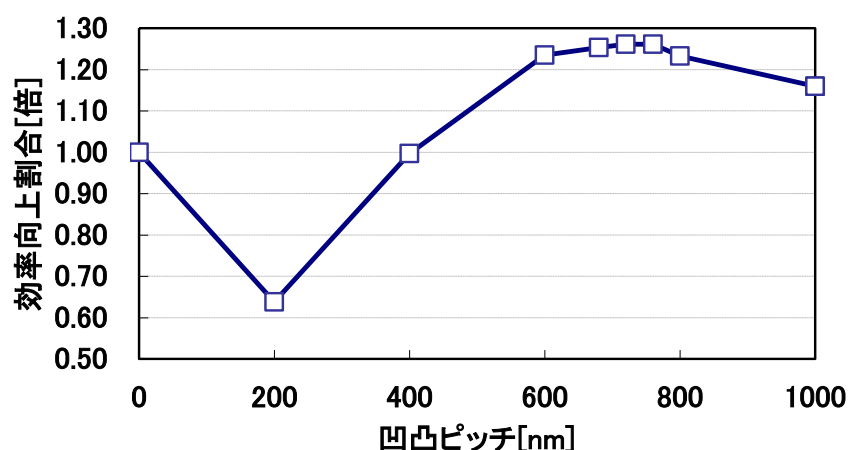
(a)解析モデル上面図

(b)解析モデル断面図

図①-(1B)-1-a-3-2.18 FDTD 解析に用いた計算モデル

上記解析モデルを用いて効率向上割合の凹凸ピッチ依存性を計算した結果を図①-(1B)-1-a-3-2.19 に示す。凹凸ピッチは 0 nm、200 nm、400 nm、600 nm、680 nm、720 nm、760 nm、800 nm、1000 nm とした。同図に記載したグラフは鏡面微細凹凸が無い基準素子を想定した凹凸ピッチ 0 nm 時の出射光強度を 1.0 として規格化し、凹凸導入効果割合として図示した。また、この時の凹凸深さは 70 nm とした。

凹凸ピッチ依存性を計算したところ、凹凸ピッチ 600 nm～1000 nm において凹凸導入割合が 1.0 倍以上であった。最も高い値は、凹凸ピッチ 720 nm および 760 nm の 1.26 倍であった。

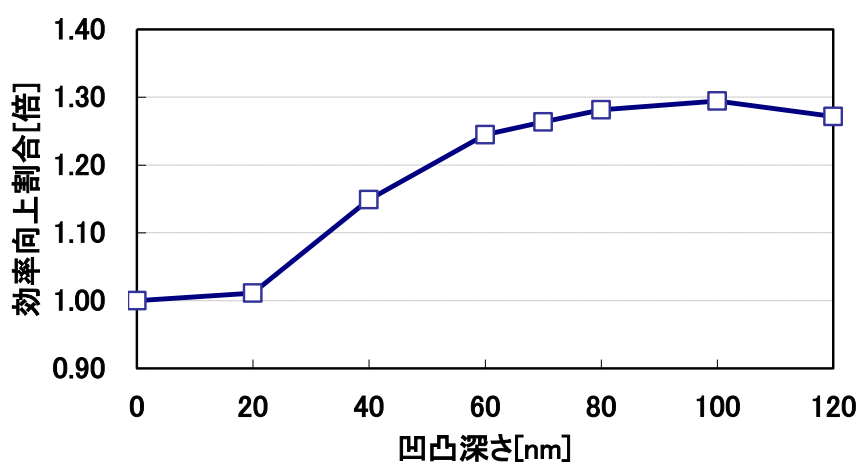


図①-(1B)-1-a-3-2.19 効率向上割合の凹凸ピッチ依存性 (計算)

凹凸ピッチ依存性計算結果から最適凹凸ピッチを 720 nm とし、凹凸深さ依存性計算を行った。その結果を図①-(1B)-1-a-3-2.20 に示す。本計算結果に関しても凹凸ピッチ依存性同様、凹凸無しの構造を 1.0 として効率向上割合を図示した。凹凸深さは 0 nm、20 nm、40 nm、60 nm、70 nm、80 nm、100 nm、120 nm とした。

凹凸深さ依存性を計算したところ、凹凸深さ 40 nm 以上の深さにおいて、1.1 倍以上の効率が得られており、最大効率は深さ 100 nm の 1.29 倍であった。

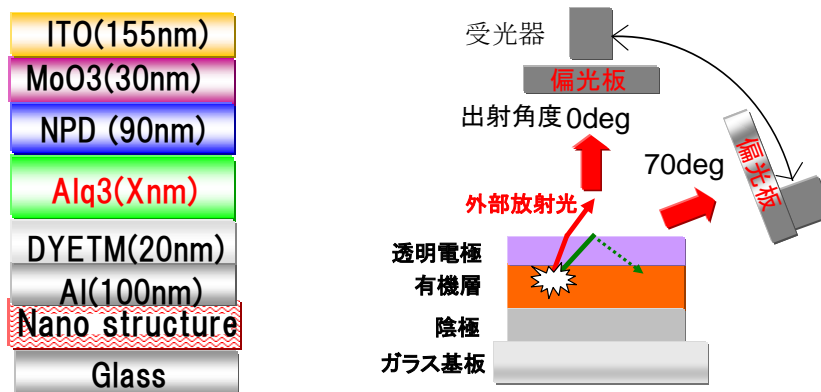
これらの結果より、本研究で用いる有機 EL デバイスに導入する鏡面微細凹凸構造は凹凸ピッチを 720nm とし、深さは駆動実績があり、本研究の目的である効率向上 1.2 倍以上が期待できる 70 nm とした。



図①-(1B)-1-a-3-2.20 効率向上割合の凹凸深さ依存性 (計算)

f. 凹凸およびデバイス構造の最適化による鏡面微細凹凸効果の確認

これまでに陽極に ITO を用いることで、鏡面微細凹凸を導入しても効率低下が起こらないことを示し、さらにシミュレーションを用いて最適化凹凸構造を示した。本項では、陽極に ITO を、鏡面微細凹凸構造に最適化された構造を用いて、効率向上の確認を行った。図①-(1B)-1-a-3-2.21 に素子構造概要図、偏光毎に測定した放射輝度の角度依存性およびスペクトルの測定系概要図を示す。構造は Al(100 nm)/DYETM17(20 nm)/Alq₃(X nm)/NPD(90 nm)/MoO₃(30 nm)/ITO(155 nm)とし、Alq₃ 膜厚は 30 nm、50 nm、70 nm、90 nm、130 nm の 5 水準とした。鏡面微細凹凸基板の凹凸構造はシミュレーションで最適化した凹凸ピッチ 720nm、凹凸深さ 70nm の井形構造とした。なお、陽極側の NPD、MoO₃、ITO の膜厚は電気的および光学的効果を考慮して上記の膜厚に設定した。偏光毎の放射輝度-角度依存性および発光スペクトルの測定は出射角度 10deg 毎の発光スペクトルを偏光板越しに測定することで行った。なお、偏光の定義は光の入射面に対し、電界が垂直に振動する光を S 偏光、平行に振動する光を P 偏光とする。



(a) 凹凸導入素子構造概要

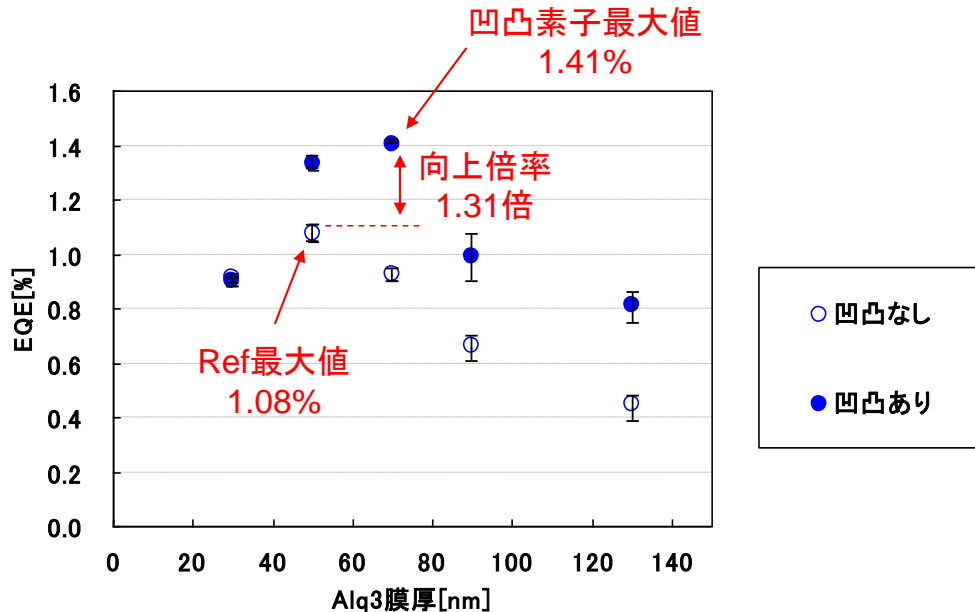
(b) 偏光毎の放射輝度-角度依存性測定系

図①-(1B)-1-a-3-2.21 凹凸導入素子構造概要図および測定系

凹凸構造有無での外部量子効率-Alq₃ 膜厚依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.22 に示す。凹凸構造を用いない基準素子の最大外部量子効率は Alq₃ 膜厚 50 nm の 1.08%であったのに対し、凹凸導入素子では Alq₃ 膜厚 70 nm の 1.41%であった。この凹凸導入素子の効率は凹凸構造を用いない基準素子に比べて 31%高い結果である。また、凹凸導入効果の有無を同一 Alq₃ 膜厚で比較すると、Alq₃ 膜

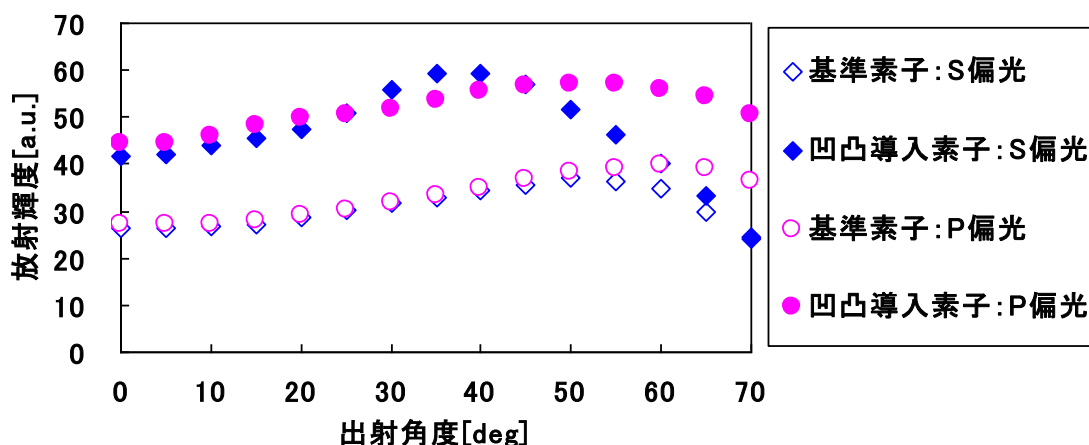
厚 30 nm 時には凹凸導入による効率向上が無いに対し、50 nm 以上の膜厚においてはいずれも 1.1 倍以上の効率向上があった。

上記結果から、有機 EL デバイスに鏡面微細凹凸構造を用いることで、効率が向上することが示された。さらに、凹凸構造およびデバイス構造の最適化をすることで、最大で 31% の効率向上が確認された。



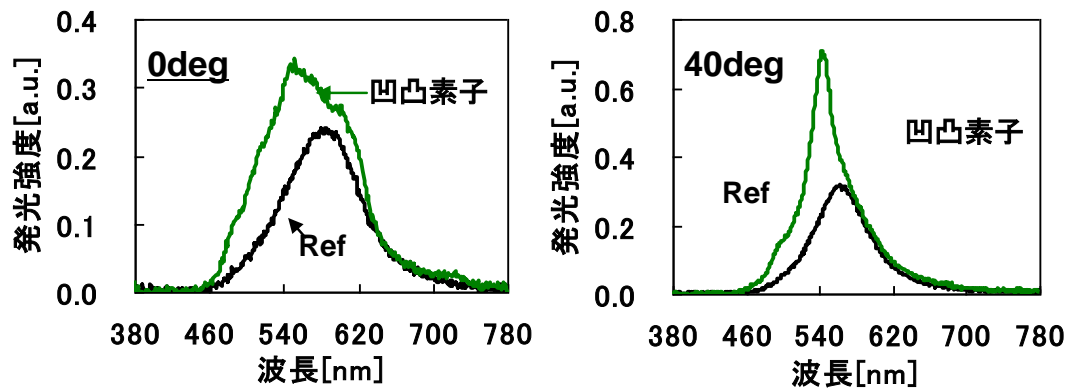
図①-(1B)-1-a-3-2.22 凹凸構造導入有無による外部量子効率(EQE)の Alq₃ 膜厚依存性

Alq₃ 膜厚 70nm 時における偏光毎の凹凸構造有無での放射輝度の角度依存性を図①-(1B)-1-a-3-2.23 に示す。S 偏光、P 偏光共に、鏡面微細凹凸構造を導入することで、全ての出射角度において放射輝度値が基準素子に対して向上している。S 偏光の出射角度 0deg 時では約 1.6 倍、30~40deg では約 1.7 倍であることが確認できる。ただし、S 偏光では 50deg よりも高角度になるにつれ、向上効果が低下し、出射角度 70deg で基準素子と同等の効率を示す。一方、P 偏光では S 偏光に比べ、高角度側での向上効果の低下が小さく、出射角度 70deg においても約 1.4 倍の効率向上が確認できる。

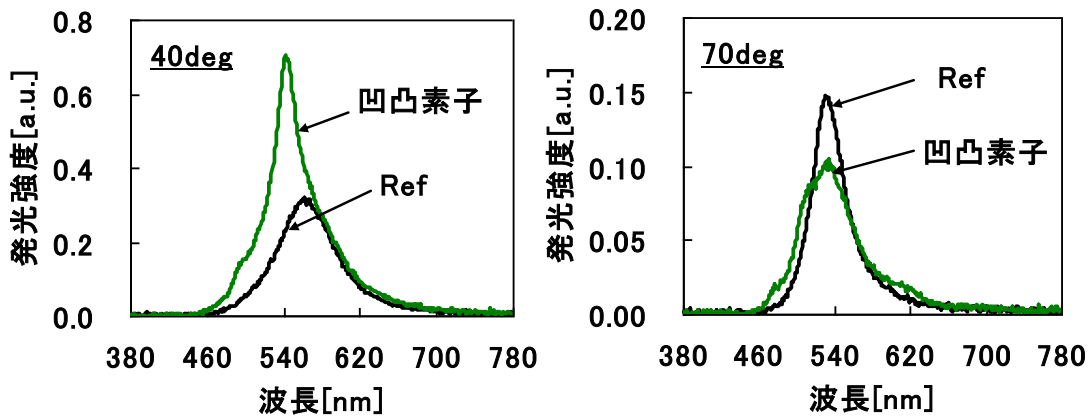


図①-(1B)-1-a-3-2.23 偏光毎の放射輝度-角度依存性

放射輝度の向上が確認されたデバイスにおける光学特性変化を確認するため、出射角度の偏光E Lスペクトル依存性を測定した。凹凸導入有無の正面発光スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-2.24 に、出射角度 40deg および 70deg の S 偏光発光スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-2.25 に、出射角度 40deg および 70deg の P 偏光発光スペクトルを図①-(1B)-1-a-3-2.26 に示す。出射角度 0deg 時における凹凸導入素子の発光スペクトルは基準素子に比べ、ピーク波長が 590 nm から 550 nm にシフトし、強度が 460 nm～620 nm の波長域において増強している。また、出射角度 40deg 時における凹凸構造導入素子の S 偏光スペクトルは 550 nm にピークを持つ急峻なスペクトルを示し、ピーク強度も基準素子の 2.3 倍に増大している。このことから、特定波長の強度が増強され、急峻なスペクトルを示す場合において、放射輝度の向上効果が大きくなることが示唆される。一方、P 偏光スペクトルでは、S 偏光のような急峻なスペクトルは見られないが、図①-(1B)-1-a-3-2.26 に示した 40deg および 70deg のスペクトルのように、S 偏光には現れない 640nm 付近の増強が確認できる。

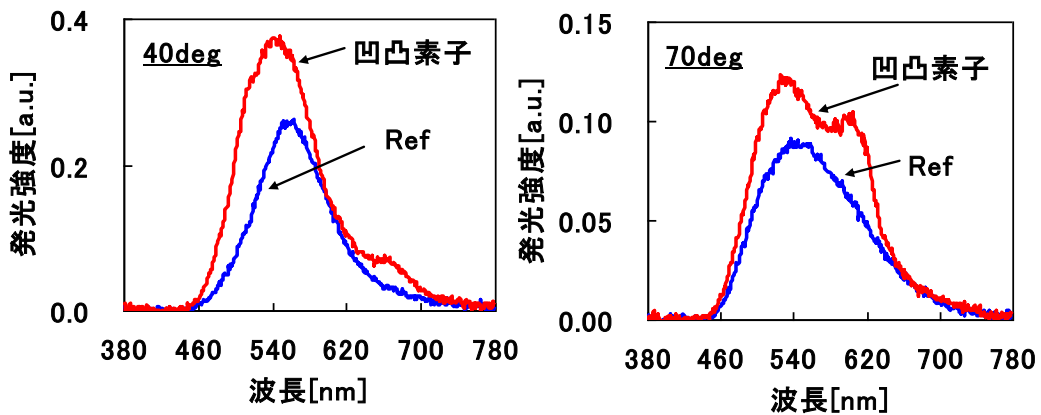


図①-(1B)-1-a-3-2.24 凹凸導入有無の正面発光スペクトル



(a) 凹凸構造有無の S 偏光スペクトル (出射角度 40deg) (b) 凹凸構造有無の S 偏光スペクトル (出射角度 70deg)

図①-(1B)-1-a-3-2.25 凹凸導入有無の S 偏光発光スペクトル (40deg および 70deg)

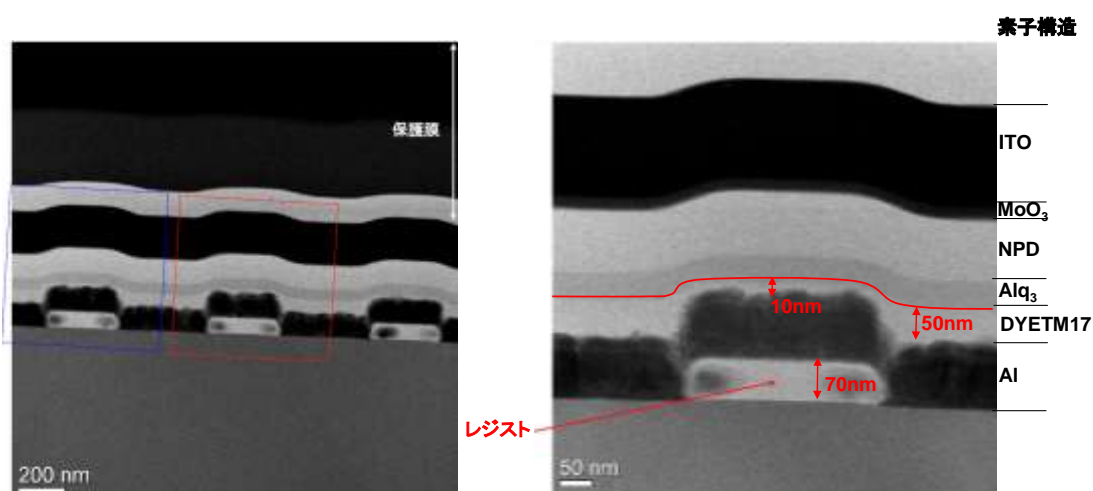


(a) 凹凸構造有無の P 偏光スペクトル (出射角度 40deg) (b) 凹凸構造有無の P 偏光スペクトル (出射角度 70deg)

図①-(1B)-1-a-3-2.26 凹凸導入有無の P 偏光発光スペクトル (40deg および 70deg)

効率向上が確認できた Alq₃ 膜厚 70nm の素子について断面 TEM 観察を行った（観察：株式会社住化分析センター）。断面観察結果を図①-(1B)-1-a-3-2.27 に示す。

断面 TEM 観察の結果、Al 薄膜が EB リソグラフィーで作製した凹凸基板を追随しており、狙いの構造が作製できていることが確認できる。Al 上に成膜した DYETM17 は平坦な基板に成膜した場合の膜厚が 20nm であるのに対し、凹部の膜厚は 50nm に厚くなっており、凸部の膜厚は 10nm に薄くなっている。これは、DYETM17 の成膜法が塗布法であるため、凹部と凸部で均一に成膜されず、凹凸が緩和される結果がえられたと考えられる。DYETM17 以降に連続成膜した薄膜は真空蒸着法およびスパッタ法を用いており、DYETM17 上の凹凸を追随していることが分かる。



(a) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像 (b) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像(拡大)

図①-(1B)-1-a-3-2.27 鏡面微細凹凸導入素子の断面 TEM 像

(1B)-1-4 まとめ

(1B)-1-4-1 高効率なバルクヘテロ接合太陽電池の作製と評価

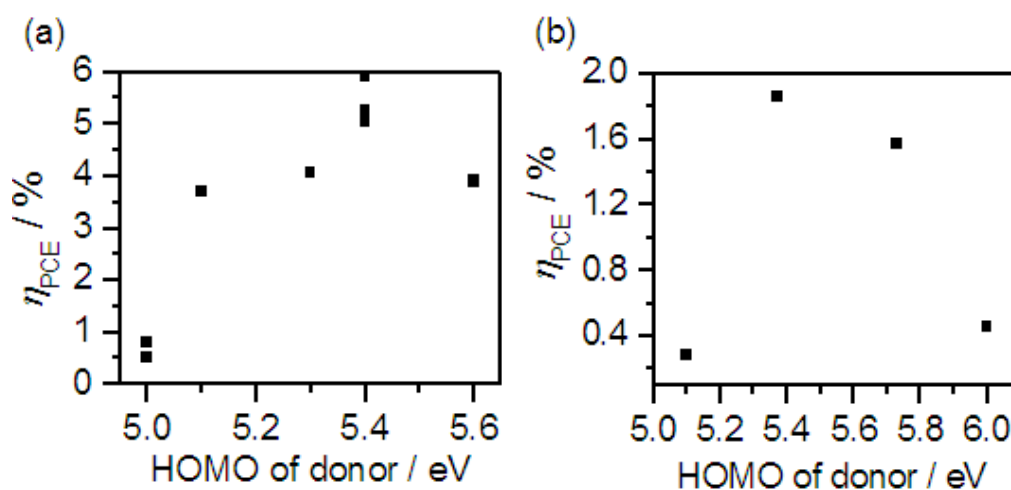
(成果達成票の項目(1B)-1-a-1、項目(1B)-1-a-2、項目(1B)-1-a-3に相当)

本項目では、有機分子がナノサイズで構造的特徴を持って配列することによって、有機薄膜太陽電池の η_{PCE} について8%を達成目標として実施した。

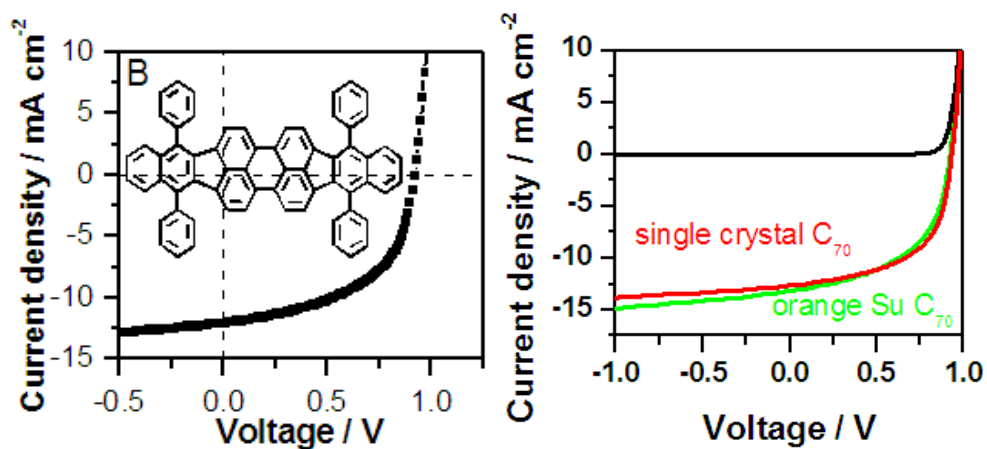
DBPをはじめとする様々なドナーを、5%の濃度でアクセプターとブレンドしたBHJ型有機薄膜太陽電池を作製し、 η_{PCE} とHOMOレベルの相関を検証した(図①-(1B)-1-a-4-1.1)。HOMOレベルが6.0 eV(CBP)と深すぎたり、5.0 eV(CuPc,

m-MTDATA, pentacene) と浅すぎたりする場合に η_{PCE} の値が低くなることが分かった。このときの最大 η_{PCE} が得られた時の HOMO レベルは 5.4 eV であった

5% DBP:C₇₀ の太陽電池をさらに高効率化するために、通常の C₇₀ よりも高い電子移動度が期待できる single crystal C₇₀ を使用した。デバイスの特性を図①-(1B)-1-a-4-1.2 と表①-(1B)-1-a-4-1.1 に示す。(orange Su は、通常使用していた C₇₀ である。) orange Su C₇₀ を使用したデバイスの Jsc は single crystal C₇₀ を使用したデバイスとほぼ同様であり、FF は Single crystal C₇₀ のデバイスで優位な結果が得られた。本構造により、PCE は最大 7.0% と高い効率を得ることに成功した。目標としていた 8% の効率を得るには至らなかったが、構造のタンデム化などの高効率化方策と組み合わせることで、目標値以上の効率が期待できる。



図①-(1B)-1-a-4-1.1 ドナーの HOMO レベルと η_{PCE} の相関; (a) 太陽電池ドナー材料 (b) OLED に使用される材料

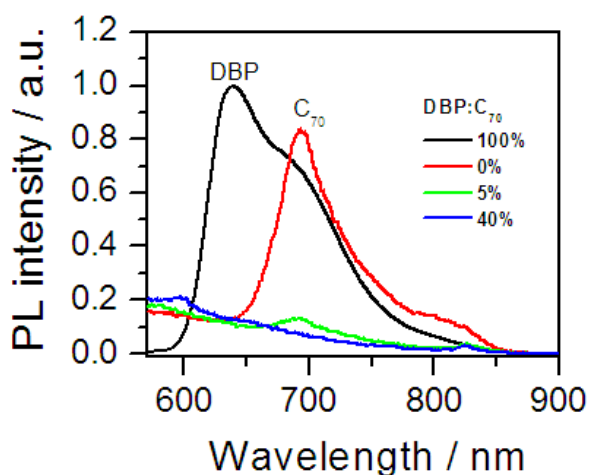


図①-(1B)-1-a-4-1.2 作製した DBP BHJ 太陽電池の J-V プロット (左) orange Su C₇₀ (右) single crystal C₇₀ .

表①-(1B)-1-a-4-1.1 作製した太陽電池の特性

Donor	Jsc (mA/cm ²)	Voc(V)	FF	PCE (%)
40 nm orange Su	12.1	0.92	0.533	5.9
50 nm orange Su	13.2	0.92	0.526	6.4
50 nm crystal C ₇₀	13.0	0.93	0.576	7.0

DBP と C₇₀ の相互作用を調べるため、DBP-C₇₀ ブレンドフィルムの DBP の比率を 0, 5, 40, 100% にしたものについて、発光スペクトルを測定した。図①-(1B)-1-a-4-1.3 に示すように、DBP 薄膜はピークトップ 638 nm の発光を示した。C₇₀ 薄膜は、693 nm にピークトップを持つ弱い発光を示す。この発光は、5% の DBP をドープするだけで、強度が 85% 程度減少する。これは、C₇₀ と DBP の間で電荷分離種が形成されていることを示唆する。DBP の濃度を 40% にしたとき、完全に C₇₀ の発光は消光される。このことから、DBP は 5% で十分に C₇₀ との電荷分離種を形成し、太陽電池として作用することが示唆される。



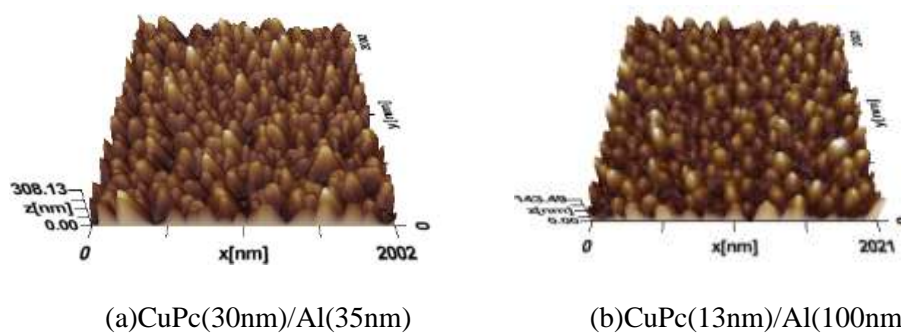
図①-(1B)-1-a-4-1.3 PL スペクトル : quartz/DBP, quartz/C₇₀, quartz/DBP:C₇₀ (5%) and quartz/DBP:C₇₀ (40%).

(1B)-1-4-2 鏡面電極上への微細凹凸構造形成

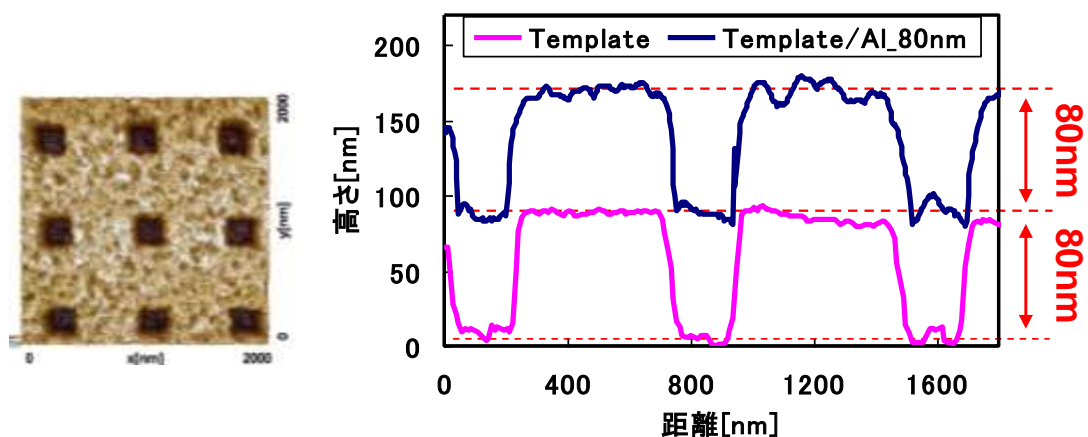
(成果達成票の項目(1B)-1-a-4、項目(2B)-1-3に相当)

真空蒸着法を用いて、基板温度及び蒸着膜厚を制御することにより、有機薄膜が有するナノピラー形状を、直径 60~150 nm、高さ 60~160 nm の範囲で制御する

ことに成功した(図①-(1B)-1-a-4-2.1)。有機薄膜で作製した有機ナノピラーもしくは電子線描画を行ったレジストで作製したグリッド構造上に、金属薄膜を構造深さと同程度以上に成膜することで、ナノ構造を有する鏡面凹凸基板が作製できることを確認した(図①-(1B)-1-a-4-2.1,2)。また、陰極基板上に作製した有機ELデバイスにおいて、EILにDYETM17を用いることで、従来構造と同等の特性を確認した(図①-(1B)-1-a-4-2.3)。さらに、凹凸導入効果をFDTD法にて計算したところ、凹凸ピッチ720nm、深さ70nmの凹凸構造で1.2倍以上の凹凸導入効果が得られる結果が得られ(図①-(1B)-1-a-4-2.4,5)実際に凹凸ピッチ720nm、深さ70nmの構造を作製した鏡面微細凹凸基板を用いて有機ELデバイスを作製したところ、基準素子に比べ31%の効率向上効果を得ることに成功した(図①-(1B)-1-a-4-2.6,7)。



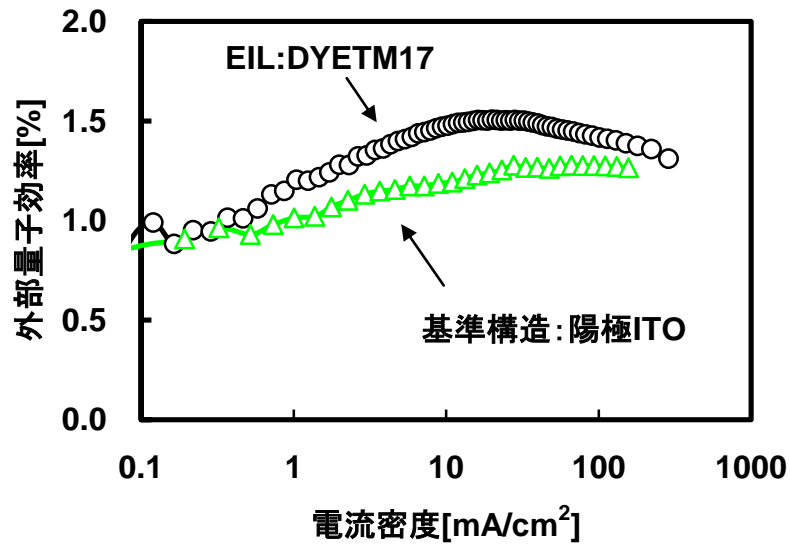
図①-(1B)-1-a-4-2.1 Al薄膜を積層した有機ナノピラー基板上的AFM像



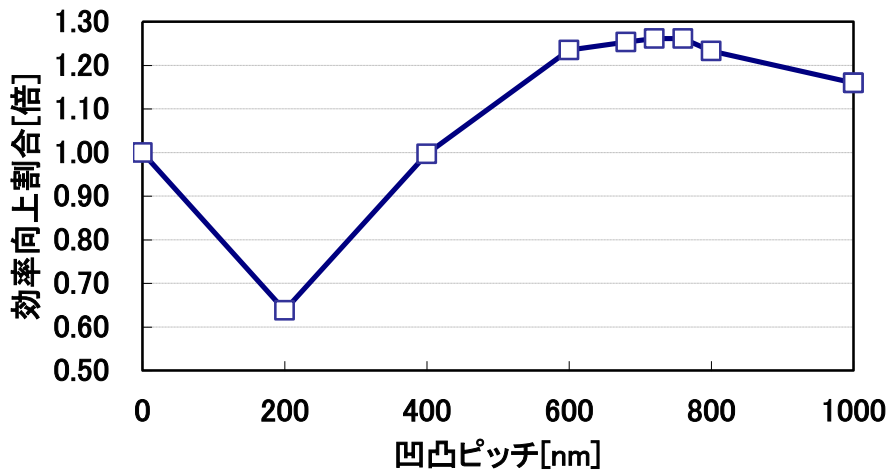
(a)表面像(Al成膜後)

(b)断面プロファイル

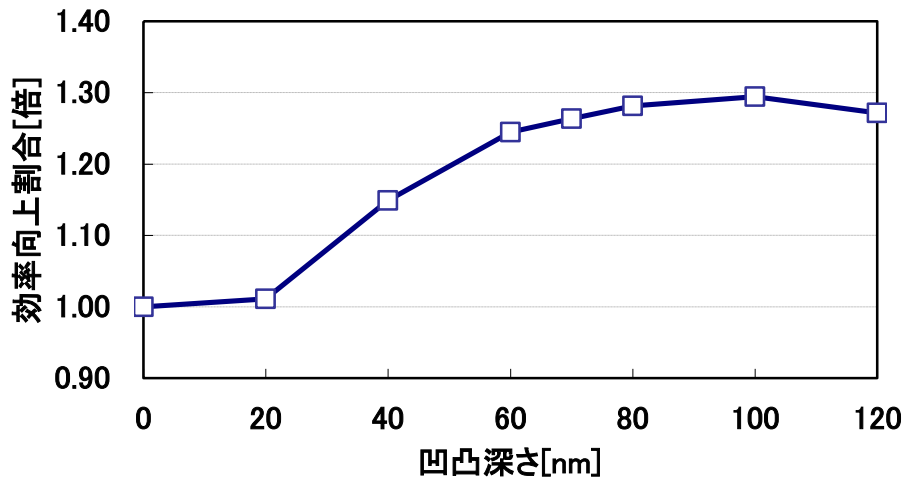
図①-(1B)-1-a-4-2.2 EBリソグラフィーで作製したグリッド構造基板



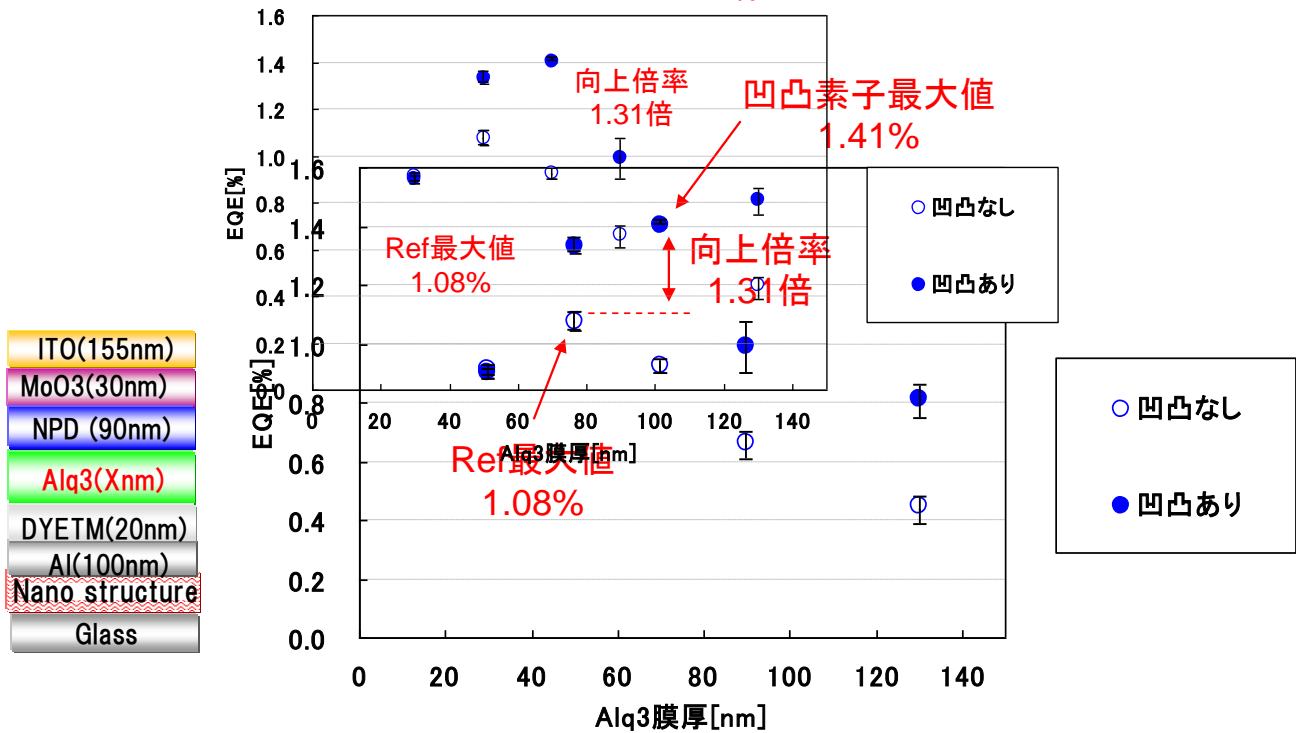
図①-(1B)-1-a-4.3 凹凸導入有無での外部量子効率の陽極材料依存性



図①-(1B)-1-a-4.4 効率向上割合の凹凸ピッチ依存性 (計算)



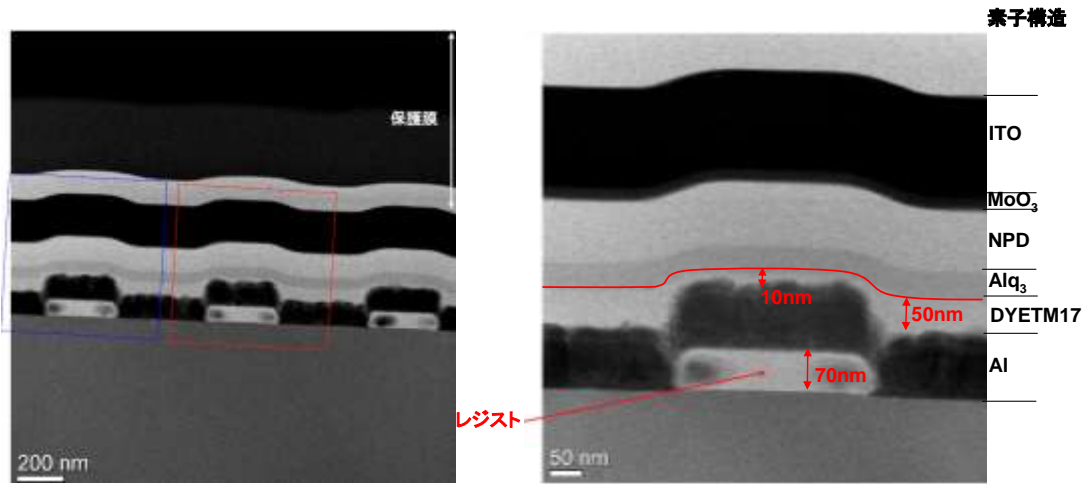
図①-(1B)-1-a-4.5 凹凸構造導入による効率向上割合の凹凸深さ依存性 (計算)



(a) 素子構造

(b) 凹凸有無の外部量子効率-Alq₃膜厚依存性

図①-(1B)-1-a-4.6 凹凸構造導入有無による外部量子効率(EQE)の Alq₃膜厚依



(a) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像 (b) 鏡面微細凹凸素子の断面 TEM 像(拡大)

図①-(1B)-1-a-4.7 鏡面微細凹凸導入素子の断面 TEM 像

参考文献

- 1) C.W.Tang and S.A.VanSlyke: "Organic electroluminescent diodes", *Appl.Phys. Lett.* **51** 913 (1987)
- 2) J. H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend, P.L.Burns and A.B.Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Let.Nature.* **347**, 539 (1990)
- 3) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai and A. Scherer: "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells", *Nat.Mat.*, **3**, 601-605 (2004).
- 4) K. Okamoto, A. Scherer, Y. Kawakami, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **5**, 2822-2824 (2008).
- 5) R. W. I. De Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A*, **201**, 1302 (2004)
- 6) S.C.B. Mannsfeld, A. L. Briseno, S. Liu, C. Reese, M. E. Roberts and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3545 (2007)
- 7) A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **10**, 1498 (1994)
- 8) X. M. Zhao, Y. Xia and G. M. Whitesides, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1069 (1997)
- 9) N. Yoneya, M. Noda, N. Hirai, K. Nomoto, M. Wada, and J. Kasahara, *Appl. Phys. Lett.* **85**,4663 (2004)
- 10) C. Xia and R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **13**, 1682 (2001)
- 11) S. A. Ponomarenko, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov, S. Kirchmeyer, L. Brassat, A.Mourran, M. Moeller, S. Setayesh, and D. de Leeuw, *Chem. Mater.*, **18**, 4101 (2006)
- 12) S. R. Forrest, *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997)
- 13) W. Chen, H. Huang, S. Chen, L. Chen, H. L. Zhang, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 114102 (2007)
- 14) S. Heutz and T. S. Jones, *J. Appl. Phys.*, **92**, 63039 (2002)
- 15) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai and A. Scherer: "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells", *Nat.Mat.*, **3**, 601-605 (2004).
- 16) K. Okamoto, A. Scherer, Y. Kawakami, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **5**, 2822-2824 (2008).
- 17) W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature*, **424**, (2003)
- 18) X. H. Li, W. C. H. Choy, L. J. Huo, F. X. Xie, W. E. I. Sha, B. F. Ding, X. Guo, Y. F. Li, J. H. Hou, J. B. You, and Y. Yang, *Adv. Mater.* **24**, 3046 (2012).

- 19) UCLA. UCLA engineers create tandem polymer solar cells that set record for energy conversion, http://www.eurekalert.org/pub_releases/2012-02/uoc--uec 021312.php.
- 20) Heliatek GmbH, press release of April **27**, 2012 (<http://www.heliatek.com>).
- 21) D. Fujishima, H. Kanno, T. Kinoshita, E. Maruyama, M. Tanaka, M. Shirakawa, and K. Shibata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **93**, 1029 (2009).
- 22) D. Yokoyama, Z. Q. Wang, Y. J. Pu, K. Kobayashi, J. Kido, and Z. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **98**, 472 (2012).
- 23) F. Deschler, E. Da Como, T. Limmer, R. Tautz, T. Godde, M. Bayer, E. von Hauff, S. Yilmaz, S. Allard, U. Scherf, and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 127402 (2011)
- 24) H. Kageyama, H. Ohishi, M. Tanaka, Y. Ohmori, and Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3948 (2009).
- 25) G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X. Wang, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido, *Adv. Mater.* **24**, 2768 (2012).
- 26) H. Ding, Irfan, Y. Gao, *Proc. SPIE 7415, Organic Light Emitting Materials and Devices XIII*, 74150J (2009).
- 27) G.Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X. Wang, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido,*Adv. Mater.* **24**, 2768 (2012).
- 28) M. L. Zhang, H. Wang, H. K. Tian, Y. H. Geng, and C. W. Tang, *Adv.Mater.* **23**, 4960 (2011).
- 29) M. T. Lin, M. H. Li, W. H. Chen, M. A. Omary, and N. D. Shepherd,*Solid-State Electron.* **56**, 196 (2011).
- 30) H. Ohishi, M. Tanaka, H. Kageyama, and Y. Shirota, *Chem. Lett.* **33**, 1266 (2004).
- 31) M. Hirade, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 153302 (2011).
- 32) T. D. Heidel, D. Hochbaum, J. M. Sussman, V. Singh, M. E. Bahlke, I. Hiromi, J. Lee, and M. A. Baldo, *J. Appl. Phys.* **109**, 104502 (2011).
- 33) Yan-Gang Bi, Jing Feng, Yun-Fei Li, Yu Jin, Yue-Feng Liu, Qi-Dai Chen, and Hong-Bo Sun, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 053304 (2012)
- 34) Ki Youl Yang, Kyung Cheol Choi, and Chi Won Ahn, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173301 (2009)
- 35) J.Frischeisen, Q.Niu, A.Abdellah, J.B.Kinzel, R.Gehlhaar, G.Scarpa, A.Chihaya, P.Lugli, and W.Brütting, *Opt. Express*, **19**, 133491,(2011)
- 36) Se Joong Shin, Tae Hyun Park, Jin Hwan Choi, Eun Ho Song, Hakkoo Kim, Hyun Jun Lee, Jeong-Ik Lee, Hye Yong Chu, Kyu Back Lee, Young Wook Park, Byeong-Kwon Ju, *Org. Electron* ,**14**, 1566-1199,(2012)

- 37) Won Hoe Koo , Soon Moon Jeong , Suzushi Nishimura , Fumito Araoka , Ken Ishikawa ,Takehiro Toyooka , and Hideo Takezoe, *Adv. Mater*, **23**, 1003–1007,(2011)
- 38) Dawn K. Gifforda, Dennis G. Hall, *Opt. Express*, **81** (23),4315(2002)
- 39) Bert J. Scholz, Jörg Frischeisen, Arndt Jaeger, Daniel S. Setz, Thilo C. G. Reusch, and Wolfgang Brutting, *Opt. Express*, **20**, 153762(2012)
- 40) Mauro Furno, Malte C. Gather, Björn Lußsem, and Karl Leo, *Appl. Phys. Lett* , **100**, 253301 (2012)
- 41) Arunandan Kumar, Ritu Srivastava,, Dalip Singh Mehta, M.N. Kamalasanan, *Org. Electron* ,**13**, 1566-1199(2012)
- 42) Mihee Heo., Heesook Cho, Jae-Woo Jung , Jong-Ryul Jeong , Soojin Park , and Jin Young Kim, *Adv. Mater*, **23**, 5689–5693, (2011)

(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成

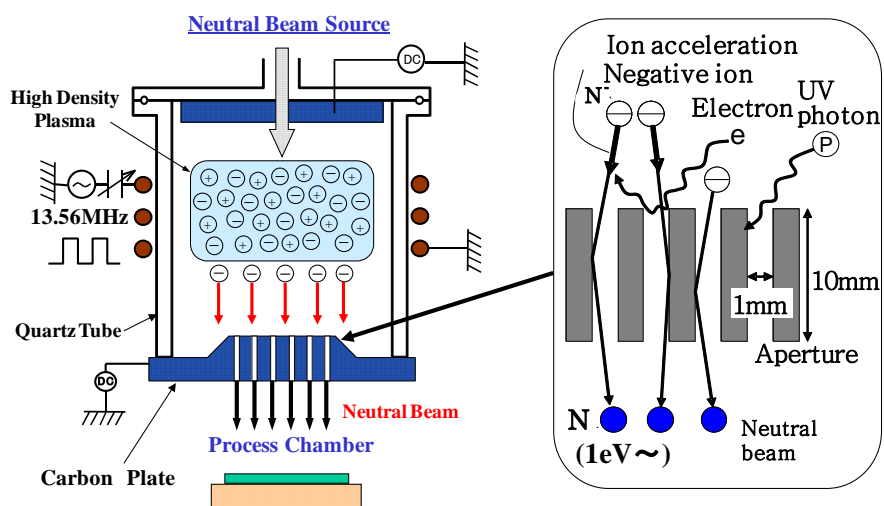
(1B)-2-1 はじめに¹⁾⁻⁴⁾

現在、有機物を対象としたナノ構造形成手法としては主に、自己組織化などによるボトムアッププロセスが主に用いられている。例えば、ブロックコポリマーの相分離を用いることで、ラメラ構造やシリンダ構造などナノ構造の制御が可能となることから、これらの手法を有機太陽電池に対し、応用した例が報告されている。しかしながら、この手法の場合、有機材料や基板材料など多くの制限があり、大面積かつ均一な構造の形成は困難である。一方で、無機半導体の分野では、フォトリソグラフィ、プラズマエッチング等、トップダウンでの加工が主に用いられており、簡便かつ大面積を任意の形に加工することが可能である。しかしながら、これらトップダウンプロセスは有機物には適さないと考えられる。これはプロセス中に、プラズマ中に存在する多くの荷電粒子や紫外線などの高エネルギー粒子に有機材料が曝露されるため、プラズマを有機物に照射した際、膜の破壊が生じてしまうからである。そのため、トップダウンプロセスを用いた有機材料に対するナノ構造体形成、そして、デバイスへの応用は非常に困難であると考えられる。

そこで、本研究では有機ナノ構造体を構築する新しいプロセスとして中性粒子ビームを用いたトップダウンプロセスでの有機薄膜の加工に注目し、この中性粒子ビームによるナノ構造体形成、デバイス応用を目指した。以下、中性粒子ビームについて説明する。

近年、LSI (Large Scale Integration)などの集積回路の微細化が進んできており、それに伴い、より微細な構造体を形成する必要性が高まっている。従来のトップダウンプロセスでは、誘導結合プラズマ(Inductive Coupled Plasma : ICP)などの高密度プラズマがプロセス粒子として用いられてきているが、これらの手法の短所はエッチングの際、被照射物にイオンや電子、紫外線などが照射されるという点である。これにより、被照射物のチャージアップによるパターンの変形や、被照射物に欠陥が生じる。そのため、10 nm 程度のスケールの構造をトップダウンプロセスで作製するには、パターンの変形や欠陥の生成を抑制する必要がある。そこで考案されたのが中性粒子ビームという手法である^{1),2)}。中性粒子ビーム照射装置、および装置概略を図①-(1B)-2-1.1 に示す。中性粒子は ICP 中で発生したイオンを、多数のアパーチャを有するカーボン電極に通すことで電荷のやり取りが行われ得られ、カーボン電極によってプラズマ中に存在する紫外線、イオン、電子などの影響を抑制することができる。また、アパーチャを通すことで、中性粒子

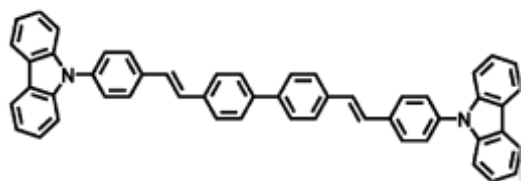
に直進性を持たせることができ、パターンの変形も抑制可能である。この手法を用いることで、無機半導体材料への様々な微細な構造体の作製に成功している³⁾。また中性粒子ビームをカーボンナノチューブに照射し表面修飾に適用した例がある⁴⁾。



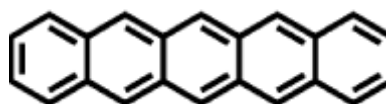
図①-(1B)-2-1.1 中性粒子ビーム照射装置プロセス室の概略図(左)とカーボンプレート(アパチャー)による紫外線、電子のカットとイオンの中性化メカニズムの概略(右)

本研究では、この手法を有機半導体材料の適用し、ナノスケールの構造体を低損傷で構築し、デバイスへの応用することを最終的な目的とした。

要素研究においては、中性粒子ビームを有機半導体薄膜に照射し、膜表面の形状変化、配向の変化について評価をおこなった。アモルファス性有機半導体材料である 4,4'-bis[(N-calbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz、図①-(1B)-2-1.2)に中性粒子ビーム照射することで、照射面にナノドットを形成することを確認した。また結晶性の有機半導体 Pentacene(図①-(1B)-2-1.3)にビームを照射した場合には、Pentacene の酸化によりナノレベルのテラス構造をとることが確認された。これは、酸化後の有機半導体材料も結晶性を有することを示唆している。これらより、中性粒子ビームの照射による有機薄膜のナノ構造形成が可能であることが示されたので、デバイスとして機能するかどうかをプロセス条件等の面で検証を進める。



図①-(1B)-2-1.2 BSB-Cz の構造



図①-(1B)-2-1.3 Pentacene の構造

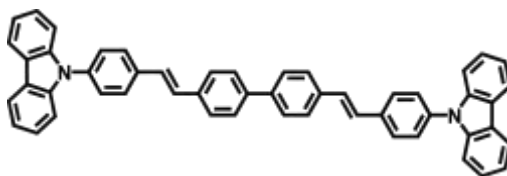
実証/基盤技術研究ではデバイス応用を検討するため、有機 EL 素子を対象として低損傷プロセスの開発に取り組んだ。ここで、実用に供する低損傷の度合いについて、照射しない場合に比べ特性の低下があった場合でも 10%以内に押さえることを目標として設定した。

(1B)-2-2 要素研究の概要 (H-20-H22)

本項目では中性粒子ビームを有機半導体薄膜に照射し、膜表面の形状変化、配向の変化等有機薄膜のナノ構造形成について検討し、デバイスの作製、損傷評価を行った。以下に取り組み概要を示す。

(1B)-2-2-1 中性粒子ビームによる有機薄膜のナノ構造形成

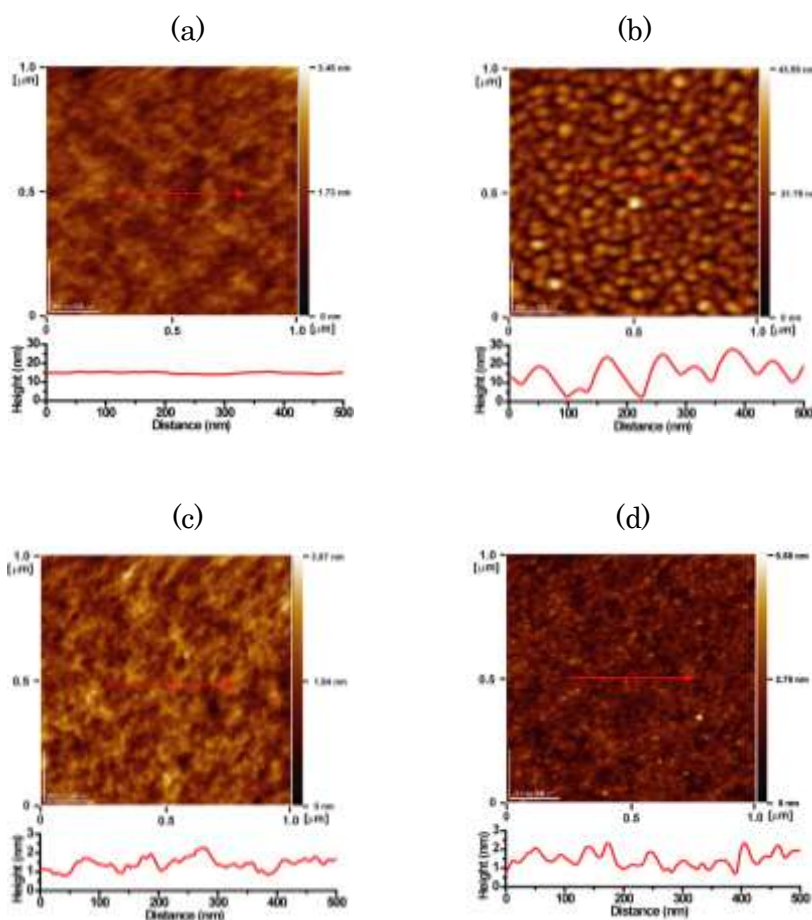
中性粒子ビームを様々な有機半導体薄膜に中性粒子ビームの照射を行い、膜表面の形状変化、配向の変化について評価を行ってきた。その中で、アモルファス性有機半導体材料である 4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz、図①-(1B)-2-2-1.1)に表①-(1B)-2-2-1.1 に示す条件でビーム、およびプラズマを照射することで図①-(1B)-2-2-1.2 に示すように BSB-Cz 薄膜の表面構造の変化が見られた。



図①-(1B)-2-2-1.1 BSB-Cz の構造式

表①-(1B)-2-2-1.1 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビームおよびプラズマ照射条件

No.	Gas		Pressure	Power	Time	Temp.
1	O ₂	Beam	0.75 mTorr	1 kW	10 min	22 °C
2	O ₂	Plasma	23 mTorr	1 kW	0.5 min.	-20 °C
3	Ar	Beam	0.75 mTorr	1 kW	3 min.	22 °C
4	Ar	Plasma	0.75 mTorr	1 kW	1min.	-20 °C



図①-(1B)-2-2-1.2 ビーム、プラズマ照射前後における BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像; (a)未照射、(b)No.2、(c)No.3、(d)No.4

このように、O₂ビーム、Arプラズマでは膜表面にグレインが形成されたのに対し、Arビームを用いた場合は膜表面に目立った形状の変化は見られなかった。一方でO₂ビームを照射した場合は有機膜がすべてエッチングされてしまった。この表面状態の形状変化の原因を明らかにするため、表面のダメージ評価を行った。

a. 実験方法

基板には 300 nm の酸化膜絶縁層を有する n⁺⁺-Si ウェハを基板として用いた。これをアセトン、イソプロパノールで超音波洗浄を行い、沸騰させたイソプロパノールから基板を引き上げ、窒素ブローを行い乾燥させた後、表面に存在する残留有機物を除去するために UV/O₃ 処理を行った。この基板を真空蒸着装置にセットし、真空度を 6×10^4 Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により有機物の蒸着を行った。これにより、200 nm の膜厚を有する BSB-Cz 薄膜を得た。上記のように作製したサンプルを、ダミーウェハに真空グリスを用いて固定し、中性粒子ビーム照射装置にセットし、チャンバー内を真空にした。真空度が 3×10^4 Pa 程度に到達した後、O₂、Ar、N₂ のガスを流しプラズマを発生させ、そこから得られた中性粒子をサンプルに照射した。照射したサンプルの表面形状は原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM、JSPM-5400、JEOL)を用いて観察を行った。また、有機膜表面の結合状態の評価には X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS、ESCA5800、ULVAC-PHI)法を用いた。

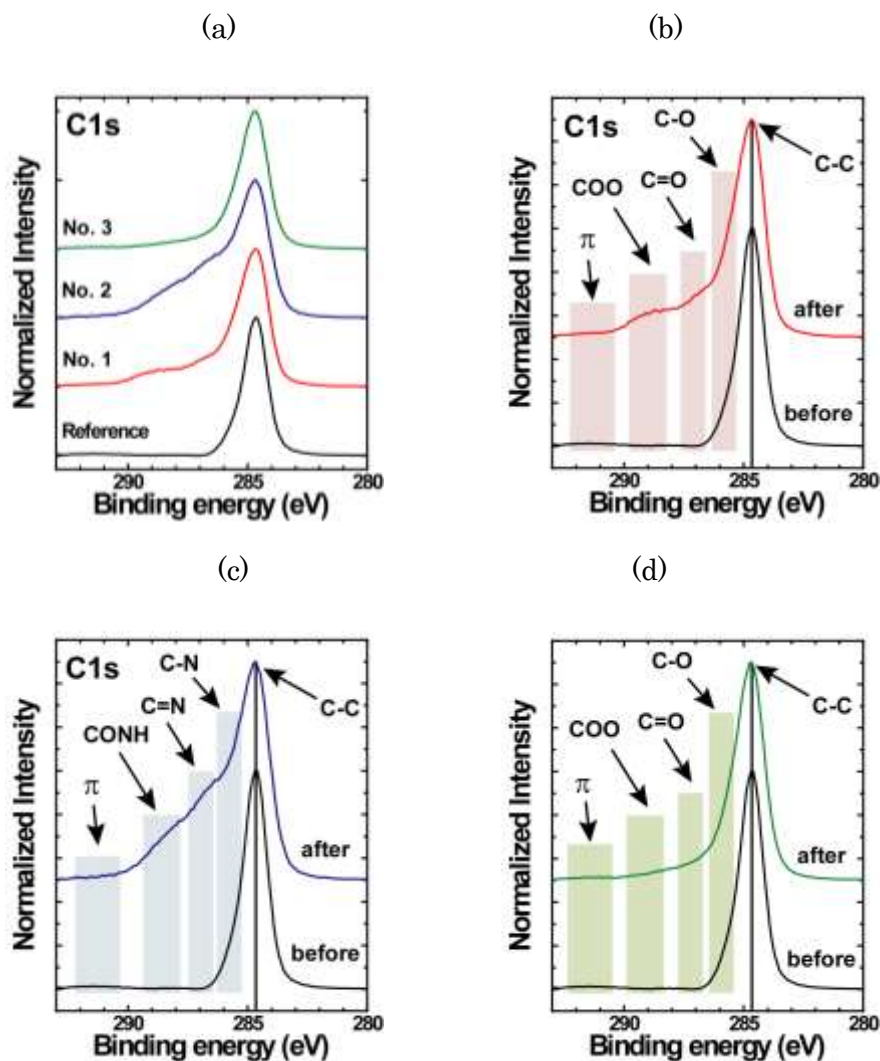
b. 有機膜表面のダメージ評価

有機膜のダメージを評価するために、表面の結合状態の評価を XPS により行った。表①-(1B)-2-2-1.2 に示す条件で BSB-Cz の O₂ ビーム、N₂ ビーム、Ar ビームを照射し、有機膜表面の結合状態の評価を行った。

表①-(1B)-2-2-1.2 BSB-Cz 薄膜への中性粒子ビーム照射条件

No.	Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
1	O ₂	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min	~7 °C
2	N ₂	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min.	~7 °C
3	Ar	0.75 mTorr	30 mm	1 kW	10 min	~7 °C

上に示す条件でのビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の C1s の XPS スペクトルを図①-(1B)-2-2-1.3(a)~(d)に示す。



図①-(1B)-2-2-1.3 ビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の XPS スペクトル; (a)まとめ、(b)O₂ ビーム、(c)N₂ ビーム、(d)Ar ビーム

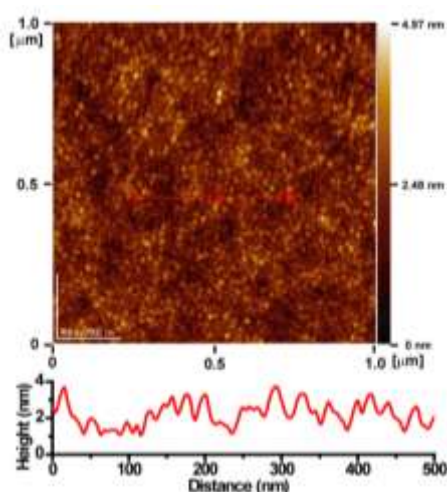
図①-(1B)-2-2-1.3(a)に示すこれらのスペクトルからも明らかなように、ビーム照射により、表面の結合状態が変化していることが分かった。図①-(1B)-2-2-1.3(b)に示すように、No. 1 の条件で O₂ ビームを照射した場合、照射前に存在していた C-C 結合に由来する EB = 284.7 eV のピーク、および芳香環のπ電子に由来する EB = 290 ~ 293 eV のブロードなピークの他に EB ~ 286 eV、287 eV、289 eV 付近に新たなショルダーが得られた。これらはそれぞれ C-O、C=O、COOH 結合に由来するものであり、O₂ ビーム照射により、膜表面において酸化が生じていることが明らかになった。また、π電子由来のピークが見られなくなったことより、分子中の結合が切れ共役系の広がり小さくなっ

ていることが示唆される。

N₂ビームを照射した No. 2 においても図①-(1B)-2-2-1.3(c)に示すように照射後に、EB ~ 286 eV、 287 eV、 288.5 eV に新たなショルダーが現れ、これらはそれぞれC-N、C=N、CONH 結合に由来するものと帰属され、N₂ビームを照射することで、有機薄膜表面が窒化されることが分かった。最後に Ar ビームを照射した No. 3 の条件について述べる。Ar ビームは反応性を有しておらず、結合状態の変化は観測されないと予想されたが、それに反し、図①-(1B)-2-2-1.3(d)に示すように C-C 結合に由来するピークのわずかなブロード化が観測され、有機膜表面の結合状態の変化が示唆された。これは、有機膜成膜後に大気曝露した際、有機膜表面に酸素が吸着し、その状態で Ar ビームを照射することで反応が起こり、結合状態が変化したものと考えられる。スペクトル変化が非常に小さいことから、結合の帰属には至っていないが、有機膜表面では酸化が生じているものと考えられる。

また、No. 2 の条件で、N₂ビームを照射した後の BSB-Cz の表面の AFM 像を図①-(1B)-2-2-1.4に示す。このように、O₂ビーム、Ar プラズマの時と同様にグレイン形成が見られた。

以上の結果を踏まえて、BSB-Cz 薄膜表面へのグレイン形成のメカニズムについて考察する。グレイン形成はO₂、N₂ビームおよび Ar プラズマを照射した場合において観察された。これらの処理を行った場合、XPS の結果より表面の結合の切断や酸化、窒化が生じていることが確認でき、このことが原因でグレインが形成されていると考えられる。つまり、結合の切断や結合状態が変化したものが、ビーム、プラズマ照射によって生じた熱によって凝集し、グレインを形成したものであると考えられる。



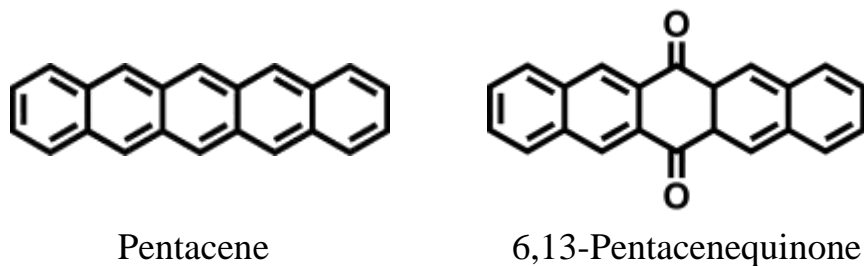
図①-(1B)-2-2-1.4 N₂ ビーム照射後の BSB-Cz 薄膜表面の AFM 像

(1B)-2-2-2 中性粒子ビームによる単結晶薄膜のナノ構造形成

(1B)-2-2-1 で示したように、有機薄膜へ O₂ ビームを照射することで膜表面が酸化されていることが明らかになった。この有機酸化膜形成可能である新規プロセスを用いて、FET のゲート絶縁膜へと応用することにより、分子レベルでの密着性を有している有機絶縁膜を形成、およびトラップフリーの高移動度 FET の作製を目指し、トランジスタ材料への O₂ ビーム照射、および表面状態の観察を行った。

これまでの結果より、O₂ ビームを照射することによって、有機薄膜上にグレインが形成されることが明らかになっている。そのため、蒸着膜を用いた場合は平滑な酸化膜の形成は困難であると考えられる。そこで本研究では、より剛直な構造を有し、表面形状の変化が小さいと予想される単結晶薄膜に注目した。材料としては高い移動度が報告されている Pentacene を用いた(図①-(1B)-2-2-2.1)。また、Pentacene の酸化物である 6,13-Pentacenequinone(図①-(1B)-2-2-2.1)は絶縁性を示すことから、Pentacene に O₂ ビームを照射した場合、絶縁膜が形成できると考えられる。

以上、本研究では O₂ ビームによる有機絶縁膜形成技術を用いた単結晶 FET 構築を目指し、Pentacene 単結晶薄膜の O₂ ビーム照射前後における膜表面の形状および結合状態の評価を行った。



図①-(1B)-2-2-2.1 Pentacene、および 6,13-Pentacenequinone の構造式

a. 実験方法

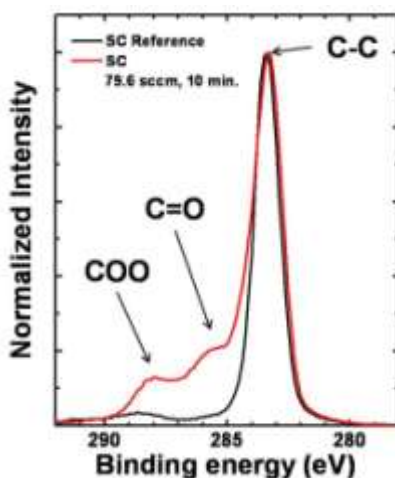
Pentacene 単結晶は気相成長法を用いて成長させ、洗浄した熱酸化膜(300 nm) 付 Si ウェハに静電的に張り付けた後、O₂ ビームの照射を行った。その後、照射後の膜の表面観察、および結合状態の評価を AFM、XPS を用いて行った。条件を以下に示す。

表①-(1B)-2-2-2.1 Pentacene 単結晶への O₂ ビームの照射条件

Gas	Pressure	Stage	Power	Time	Temp.
O ₂	0.20 Pa	30 mm	1 kW	10 min	26 °C

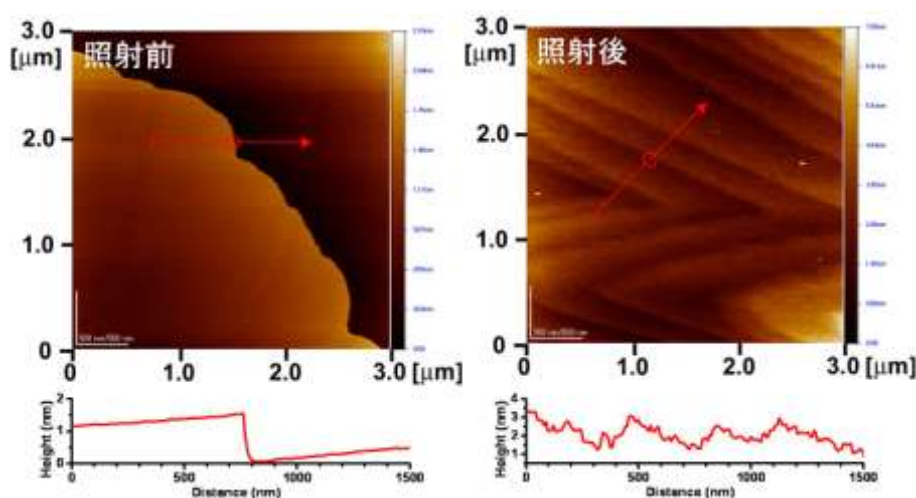
b. O₂ ビーム照射後の結晶表面の変化

上に示す条件でのビーム照射前後における BSB-Cz 薄膜の C1s の XPS スペクトルを図①-(1B)-2-2-2.2 に示す。



図①-(1B)-2-2-2.2 O₂ ビーム照射後における Pentacene 単結晶薄膜の XPS スペクトル

図①-(1B)-2-2-2.2 に示すこれらのスペクトルからも明らかなように、ビーム照射により、単結晶薄膜表面の結合状態が変化していることが分かった。O₂ ビームを照射した場合、照射前に存在していた C-C 結合に由来する EB ~ 283.4 eV のピーク、および芳香環のπ電子に由来する EB = 290 ~ 292 eV 付近のブロードなピークの他に EB ~ 285.5 eV、288 eV 付近に新たなショルダーが得られた。これらはそれぞれ C=O、COOH 結合に由来するものであり、O₂ ビーム照射により、膜表面において酸化が生じていることが明らかになった。また、O₂ ビーム照射前後における Pentacene 単結晶薄膜の膜表面の AFM 像を図①-(1B)-2-2-2.3 に示す。照射前には Pentacene 分子の単分子ステップ(~ 1.4 nm)を有するテラス構造が形成されていることが確認できた。ビームを照射することでもテラス構造を有していることから、結晶性を維持していることがわかった。また、照射前後において異なるテラス構造を有しているために酸化物が結晶構造をとっていると考えられる。今後、この表面の組成の評価を行っていく必要がある。



図①-(1B)-2-2-2.3 O₂ ビーム照射前後にける Pentacene 単結晶表面の AFM 像

(1B)-2-2-3 要素研究まとめ

本研究では、BSB-Cz 薄膜へのビーム照射による表面形状変化の原因を明らかにするため、XPS 測定を行った。それにより BSB-Cz に O₂、N₂ ビームを照射することで、分子中の結合の切断、および酸化、窒化が起きていることが確認できた。また、Ar ビーム照射時においても表面に吸着した分子により、わずかながら酸化

が起きていることが示された。酸化、窒化の影響が顕著なほど、グレイン形成が明瞭に見られることから、分子の結合が切断され、結合状態が変化したものがビームの熱により凝集し、結果、グレインを形成するという機構が考えられる。通常のプラズマプロセスでは膜の破壊も同時に起こるのに対し、本手法は酸化、窒化膜をトップダウンプロセスで、低損傷かつ、容易に形成できる新たなプロセスとして有効であることを確認した。

また、 O_2 ビームによる有機絶縁膜形成技術を用いた単結晶 FET 構築を目指し、Pentacene 単結晶薄膜の O_2 ビーム照射前後における膜表面の形状および結合状態の評価を行った。その結果、Pentacene 単結晶に O_2 ビームを照射することで、薄膜同様に酸化されることが確認でき、また、表面に照射前とは異なるテラス構造の確認ができた。このことは酸化物が結晶性を有していることを示しており、デバイス応用への可能性を見いだした。

(1B)-2-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

(1B)-2-3-1 中性粒子ビームによる有機半導体薄膜のエッチング

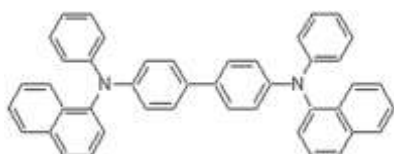
a. 実験方法

基板には 150 nm の透明導電膜 (ITO) を有するガラスを基板として用いた。これをアセトン、イソプロパノールで超音波洗浄を行い、沸騰させたイソプロパノールから基板を引き上げ、窒素ブローを行い乾燥させた後、表面に存在する残留有機物を除去するために UV/O₃ 処理を行った。この基板を真空蒸着装置にセットし、真空度を 3×10^{-4} Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により有機 EL デバイスにおいて正孔輸送層 (HTL) として用いられる芳香族化合物 N,N'-diphenyl- N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'- biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) (図①-(1B)-2-3-1.1) を ITO 基板に 100 nm 真空蒸着した。また、同様の基板、条件で有機 EL デバイスの発光層として用いられるアルミニウム錯体 tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq₃) (図①-(1B)-2-3-1.2) を 100 nm 真空蒸着しサンプルを作製した。この有機半導体薄膜サンプルを真空蒸着装置に直結されたグローブボックスに移送し、Al ダミーウェハーに真空グリスを用いて固定し、グローブボックスに接続されたロードロック (L/L) を介し、中性粒子ビーム照射装置にセットしチャンバー内を真空にした。真空度が 2×10^{-4} Pa に達した後、窒素(N₂)中性粒子ビームを表①-(1B)-2-3-1.1 の条件で照射し、照射後に膜厚計で膜厚を測定し、エッチングレートを求めた。このとき、中性粒子ビーム照射前後のエッチング量の測定は膜厚サンプルの一部をカプトンテープで覆い中性粒子ビームをカットし、照射前後の膜の段差から求めた。

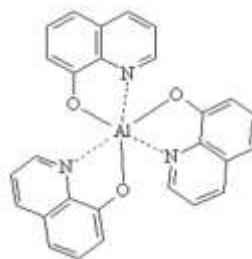
また、中性粒子ビームとプラズマでのエッチングレートの違いを評価するため、2種類のアパーチャを用いた。アパーチャ A は孔径 1 mm、深さ 10 mm、アスペクト比 10 の孔を開口率 50%になる加工されたカーボンプレートで、中性粒子ビーム向けに開発された標準形状である。一方、本装置ではプラズマを直接基板に照射できない。そこで、孔径 3 mm、深さ 2 mm のアスペクト比 2/3 で開口率は同じく 50%であるアパーチャ B (図①-(1B)-2-3-1.3) を用い、意図的に紫外線、電子がアパーチャを通過する、及び負イオンを中性化できない確率を高くした。具体的には、図①-(1B)-2-3-1.4 に示すようにアスペクト比の違いによる生成されたプラズマ内の紫外線、電子、負イオンは孔側面に衝突し、カット、又は電子交換による中性粒子化されずに直接基板に照射される頻度は、アパーチャ B ではアパーチャ A に比べ開口角の二乗に比例するため、

ほぼ 100 倍になる。つまり、アパーチャ B ではプラズマ照射に近い状態でビームが照射される。これを疑似プラズマと呼ぶこととする。

さらに、エッチング照射条件がエッチングレート、有機薄膜に与えるダメージを検討するため、アパーチャ A を用い RF バイアスを 10 W と 5 W の条件で比較した。



図①-(1B)-2-3-1.1 α -NPD の分子構造



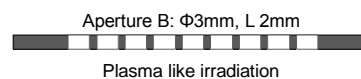
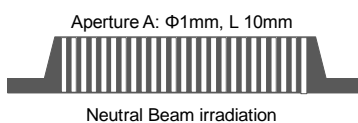
図①-(1B)-2-3-1.2 Alq_3 の分子構造

表①-(1B)-2-3-1.1 有機薄膜への中性粒子ビームおよび疑似プラズマ照射条件

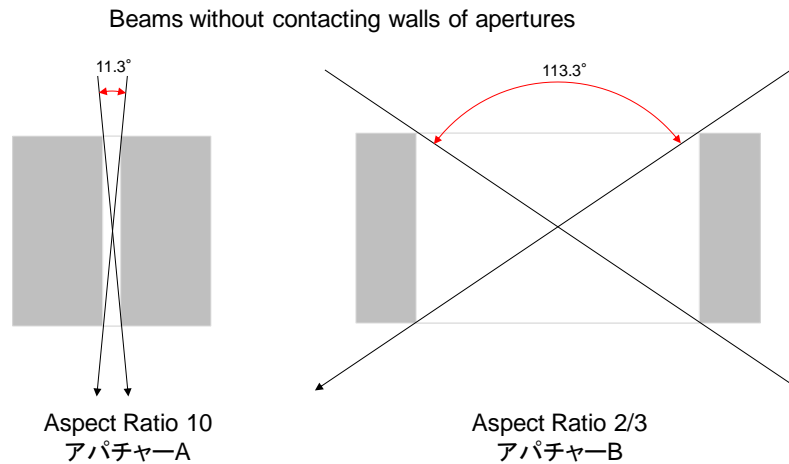
Gas	Beam	Pressure	Power	RF	Bias	Flow Rate	Temp.
N_2	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	10W		80sccm	-21 °C
N_2	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	5W		80sccm	-21 °C
N_2	Plasma like	0.20 mTorr	1 kW	10W		90sccm	-21 °C

Aperture A: for Neutral Beams

Aperture B: for Plasma like Beams



図①-(1B)-2-3-1.3 中性粒子ビーム照射アパーチャ A (右) と疑似プラズマ照射アパーチャ B (左)



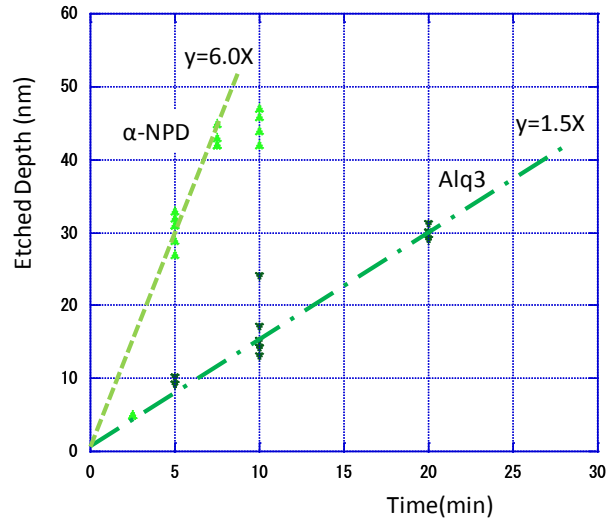
図①-(1B)-2-3-1.4 アパーチャ A、B において壁面衝突せずに通過するビームの比較

b. エッチングレートの比較

α -NPD、 Alq_3 のエッチングレートの測定結果を図①-(1B)-2-3-1.5、図①-(1B)-2-3-1.6 に示す。エッチングレートはアパーチャ A の場合、 α -NPD が 6.0 nm/min、 Alq_3 が 1.5 nm/min であった (図①-(1B)-2-3-1.5)。また、アパーチャ B では α -NPD が 13.2 nm/min、 Alq_3 が 2.6 nm/min であった (図①-(1B)-2-3-1.6)。アパーチャ A、B 共に α -NPD のエッチングレートは Alq_3 のそれより大きい。これは図①-(1B)-2-3-1.1、図①-(1B)-2-3-1.2 に示す材料構造からもわかるように α -NPD は芳香族化合物であるのに対し、 Alq_3 は Al 錯体である。Al は比較的反応性が小さいこと、また炭素、水素、窒素等芳香族化合物を構成する元素に比べ重い元素である。そのため、 Alq_3 のエッチングレートが小さくなると思われる。一方、アパーチャ A を用いた場合のエッチングレートはアパーチャ B に比べ小さい。これは、図①-(1B)-2-3-1.4 に示すよう生成されたプラズマ内の紫外線、電子、負イオンが中性粒子化されずに直接基板に照射される頻度がほぼ 100 倍になる。その結果、大きいエネルギーを持った状態で基板に到達するためと考えられる。

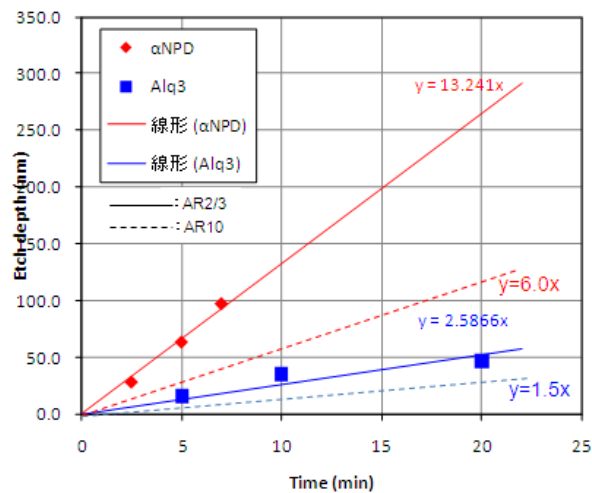
Etching Condition

Gas: Nitrogen, Flow rate: 80sccm,
Power: 1kW pulse, RF 10W,
Temperature: -21°C



図①-(1B)-2-3-1.5 N₂ 中性粒子ビーム (アパーチャ A) 照射時の α -NPD および Alq₃ のエッチングレート

20101116 α -NPDとAlq₃のエッチレート (ϕ 3-t2アパーチャ, RF10W)



図①-(1B)-2-3-1.6 N₂ 疑似プラズマ (アパーチャ B) 照射時の α -NPD および Alq₃ のエッチングレート

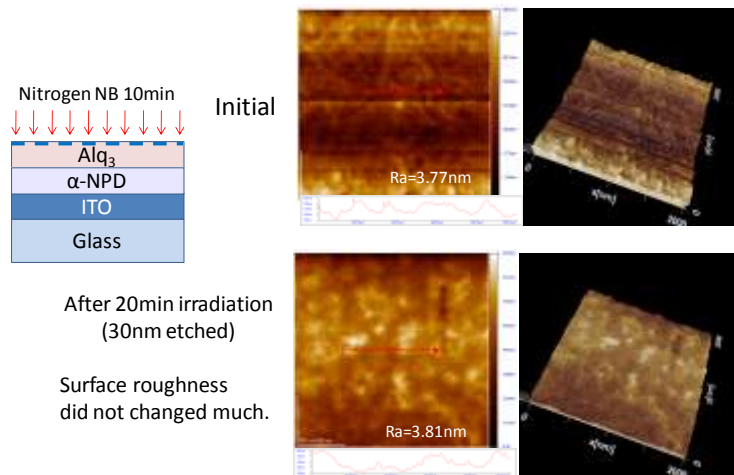
c. エッチング条件による有機薄膜へのダメージの比較

中性粒子ビームの照射パラメータは、プラズマパワー、RF バイアス、ガス種、ガス流量が挙げられる。プラズマパワーは、生成するプラズマ粒子数を

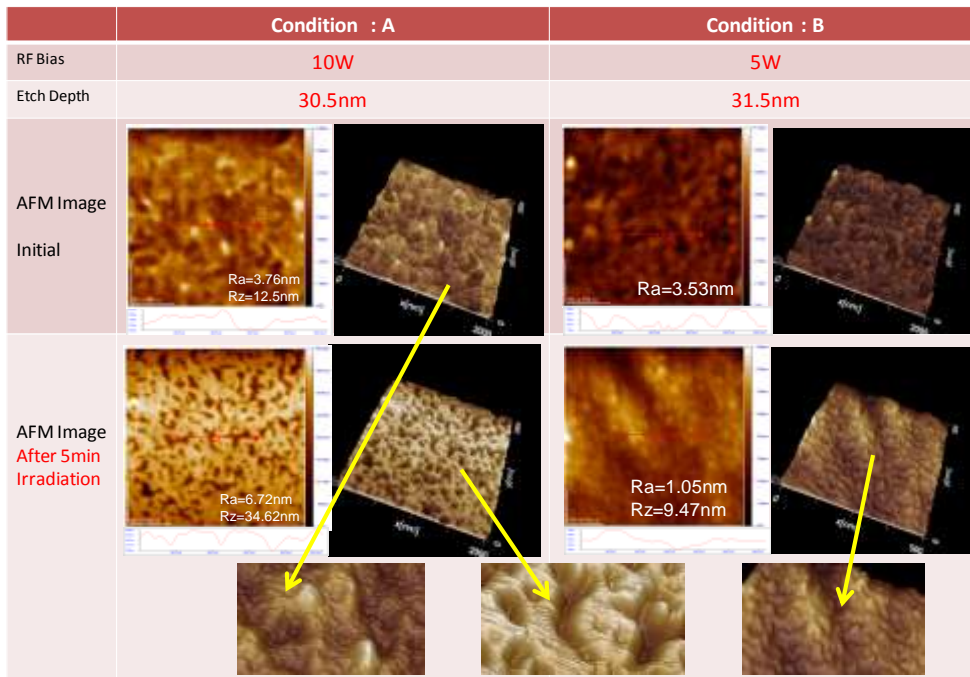
制御し、RF バイアスは発生した負イオンの基板への照射速度を制御し、また、ガス種は、エッチングの反応等のメカニズムに関わる。これら3つのパラメータは、エッチングレート、薄膜へのダメージに影響すると考えられる。

図①-(1B)-2-3-1.7 に原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) による Alq₃ の表面形状観察結果を中性粒子ビーム照射前、照射後 (RF バイアス 10 W) について示す。Alq₃ の表面形状は照射前後で算術平均粗さ (Ra) が 3.77 nm、3.81 nm 変化は小さく、AFM イメージを比較しても大きな差は見られなかった。図①-(1B)-2-3-1.8 に AFM による α -NPD の表面形状観察結果を中性粒子ビーム照射前、照射後 (RF バイアス 10 W, 5 W) について示す。 α -NPD の表面形状は中性粒子ビーム照射前と RF バイアス 10 W での照射後で大きく異なる。照射前後の表面粗さ Ra は 3.76 nm、6.72 nm と大きくなり、十点平均粗さ (Rz) は 12.5 nm、34.62 nm と約 3 倍と大きく変化している。AFM イメージも大きく変化し、照射後の最表面はフラットであるが大きな凹部がみられ、中性粒子ビーム照射の影響で大きなグレイン単位で膜がエッチングされておりダメージが大きいといえる。一方、RF バイアス 5 W 照射前後で、Ra が 3.53 nm から 1.05 nm と減少、AFM イメージも表面の突起部がなくなりスムーズな表面になっていると考えられる。一方、 α -NPD のエッチングレートは RF バイアス 10 W、5 W で 6.1 nm/min、6.3 nm/min と大きな差が無く、RF バイアスがエッチングレートに与える影響は小さく、プラズマパワー、ガス種により変化するものと考えられる。

これらの結果から、中性粒子ビームによる有機薄膜へのダメージは材料により大きく異なる。同じ材料の場合 RF バイアスの影響が大きく、プラズマパワーの影響は小さいといえる。この知見を下に有機デバイスへのダメージの小さい中性粒子ビーム照射条件の指針を得ることができた。



図①-(1B)-2-3-1.7 中性粒子ビーム照射前後の Alq₃ 薄膜表面の AFM 観察



図①-(1B)-2-3-1.8 中性粒子ビーム照射条件の違いによる照射前後の α-NPD 薄膜表面の AFM 観察画像の比較

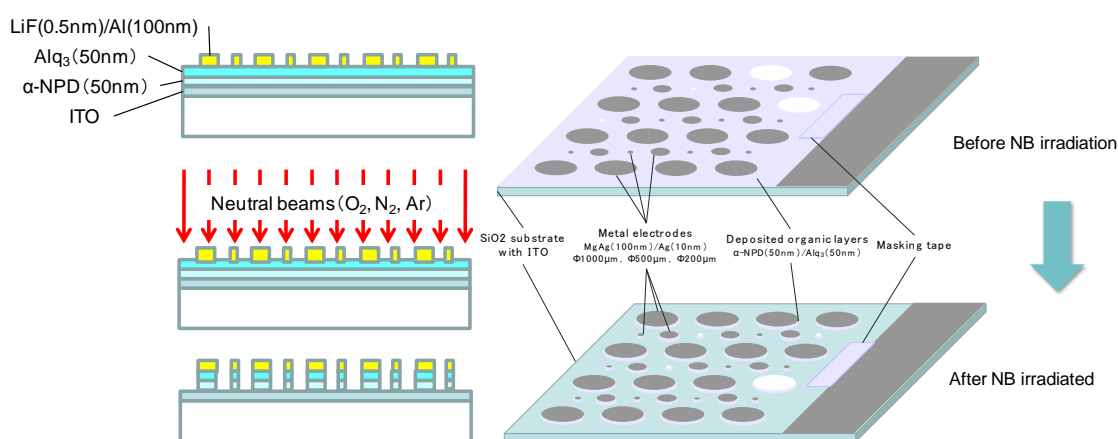
(1B)-2-3-2 有機 EL 陰極（金属電極）をマスクに用いる有機薄膜エッチングによる円盤状有機 EL の作成とデバイス特性評価

a. 実験方法

基板には 150nm の透明導電膜（ITO）を有するガラスを基板として用いた。これをアセトン、イソプロパノールで超音波洗浄を行い、沸騰させたイソプロパノールから基板を引き上げ、窒素ブローを行い乾燥させた後、表面に存在する残留有機物を除去するために UV/O₃ 処理を行った。この基板を真空蒸着装置にセットし、真空度を 3×10^{-4} Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により正孔輸送層（HTL）として 50nm の N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (α -NPD) を ITO 基板に真空蒸着し、次に HTL 上に 50nm の tris(8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq₃) を発光層(EML) として真空蒸着し、さらに 0.5nm のフッ化リチウム (LiF) 及び 100 nm のアルミニウム (Al) 層を陰極として同様に真空蒸着し、有機 EL デバイスを作成した。作成された有機 EL デバイスは真空蒸着装置に直結されたグローブボックスに移送し、Al ダミーウェハーに真空グリスを用いて固定し、グローブボックスに接続されたロードロック (L/L) を介し、中性粒子ビーム照射装置にセットしチャンバー内を真空にした。真空度が 2×10^{-4} Pa に達した後、エッチングレート測定時と同様の条件（表①-(1B)-2-3-2.1）で N₂ 中性粒子ビームを求めたエッチレートより換算し、有機薄膜がエッチできる時間の 1.2 倍の時間照射した。（図①-(1B)-2-3-2.1）作成した有機 EL の電気特性を計測した。

表①-(1B)-2-3-2.1 有機 EL への中性粒子ビームおよび疑似プラズマ照射条件

Gas	Beam	Pressure	Power	RF	Bias	Flow Rate	Temp.
N ₂	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	10W		80sccm	-21 °C
N ₂	Plasma like	0.20 mTorr	1 kW	10W		90sccm	-21 °C

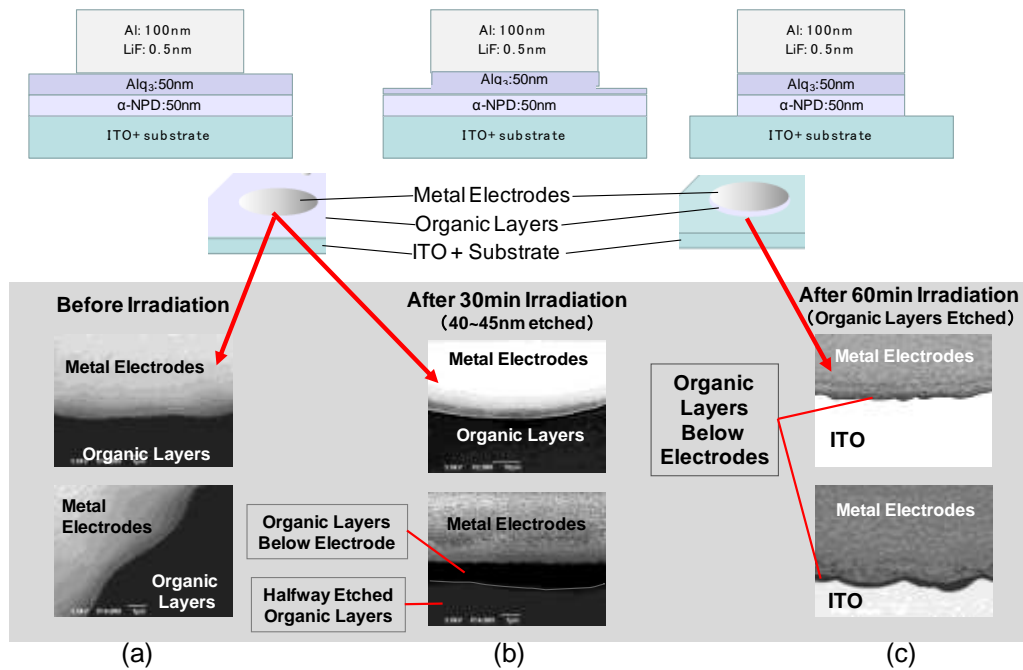


図①-(1B)-2-3-2.1 円盤状有機 EL 作製プロセス概略

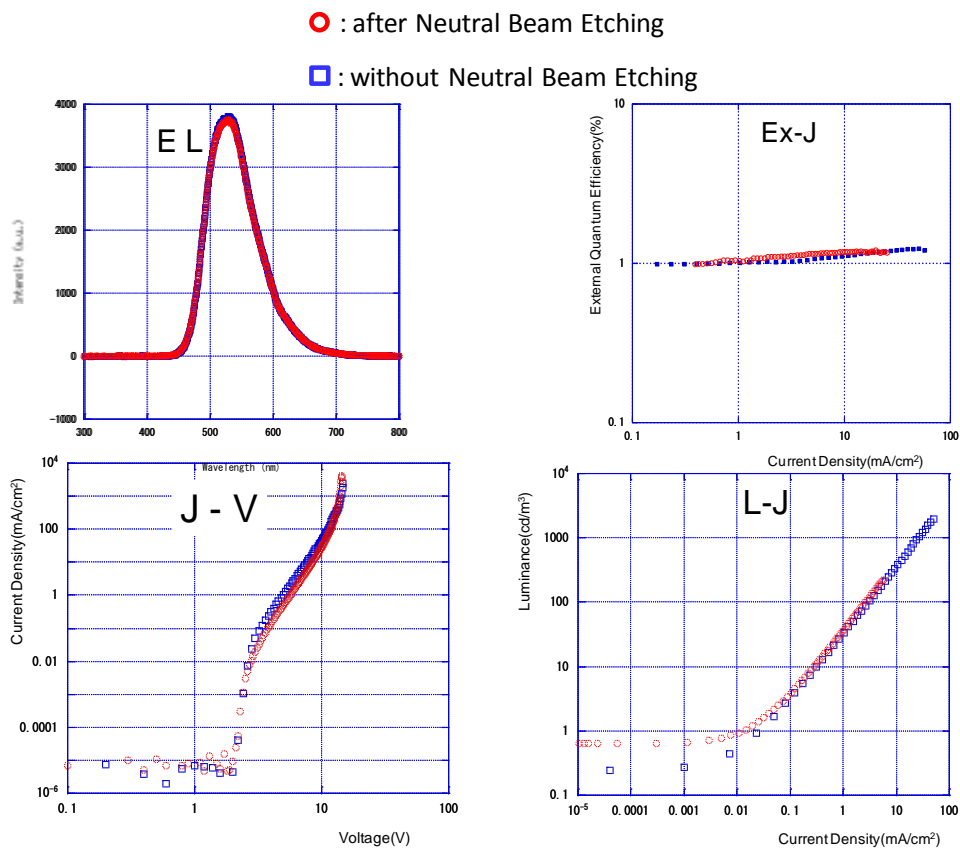
b. 円盤状有機 EL デバイスのエッチングの有無による電気特性の比較

アパーチャ A を用い N_2 中性粒子ビームでエッチングした有機 EL デバイスのエッチングの様子の SEM 観察結果を図①-(1B)-2-3-2.2 に示す。観察は陰極直下の有機薄膜が観察できるよう約 40 度傾斜させて行った。図中の (a) は中性粒子ビーム照射前で有機薄膜層が陰極周りに黒く見える。(b) は照射途中のイメージであるが、こちらも陰極周りはまだ有機薄膜で覆われている。しかし、陰極直下とその周りとはでかすかに色の濃さに違いがあり、この部分は陰極下にエッチングされずに残っている有機薄膜が見えていると考えられる。(c) は有機薄膜が完全にエッチングされ、ITO が白く観察されている。陰極周りの陰のように見える黒い部分が陰極直下の有機薄膜層である。この黒い有機薄膜があたかも陰のように陰極の形状を映していることから、有機薄膜は陰極をマスクとしてほぼ垂直にエッチングされたと言える。

測定した EL 特性、電流～電圧 (J-V)、外部量子効率～電流 (Ex-J)、及び輝度～電流 (L-J) の電気特性を示した。(図①-(1B)-2-3-2.3 の赤色プロット) 比較のため同じ条件で作製し、中性粒子ビームを照射していないデバイスの特性データを図①-(1B)-2-3-2.3 の青色プロットで示した。中性粒子ビーム照射による有機薄膜エッチング前後でデバイス特性の差がないことを示している。つまり、有機 EL デバイスの陰極をマスクとして用い、特性に影響させずエッチングすることが可能であることを示した。このとき的一方、アパーチャ B を用い同様の比較を行った結果を図①-(1B)-2-3-2.4 の緑色プロットに示す。ここでも比較のため疑似プラズマを照射していないデバイスのデータを青色プロットで示す。緑と、青のプロットは比較的よく一致している。



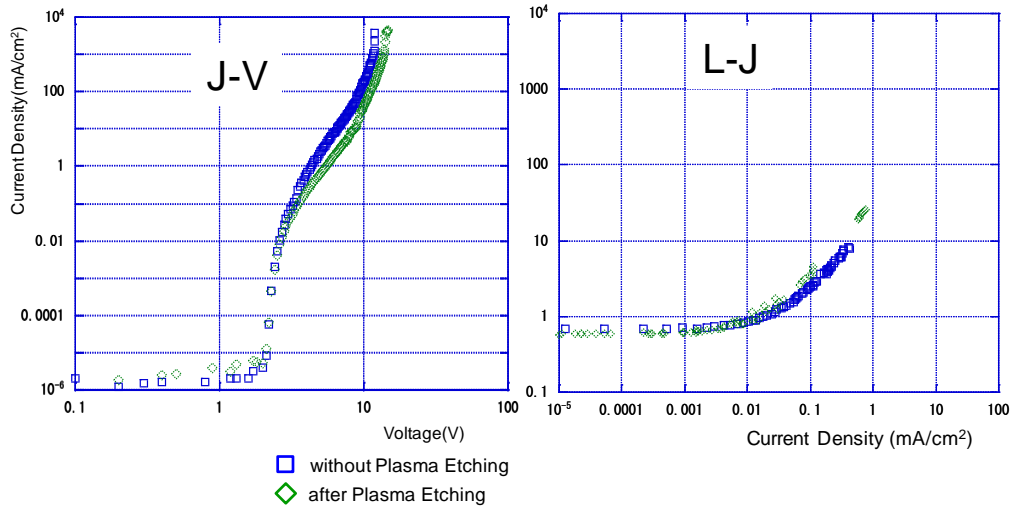
図①-(1B)-2-3-2.2 中性粒子ビーム照射によるエッチング状態の SEM 観察



図①-(1B)-2-3-2.3 中性粒子ビーム照射の有機 EL デバイス特性の比較

Plasma-like Beams

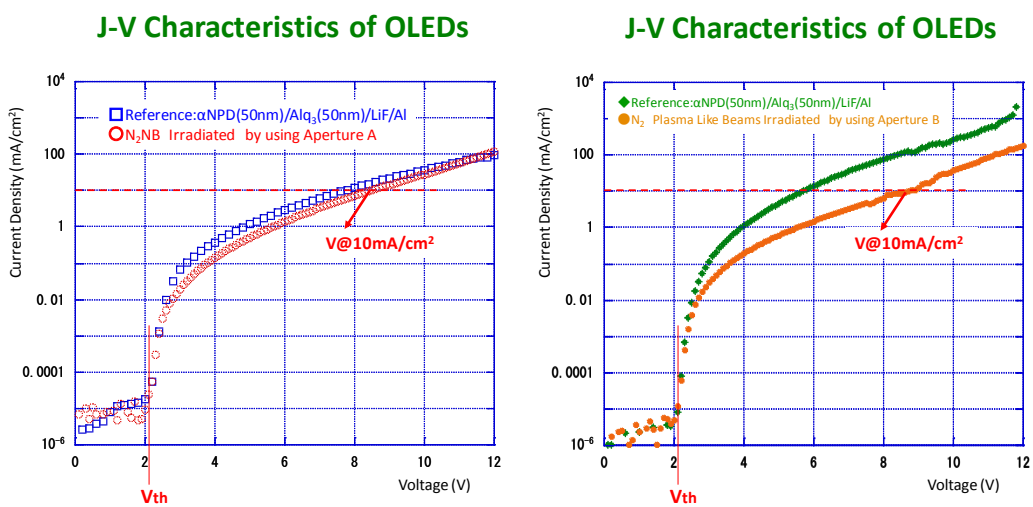
Aperture B



図①-(1B)-2-3-2.4 疑似プラズマ照射の有機 EL デバイス特性の比較

c. 円盤状有機 EL デバイスのエッチングの有無による特性の定量評価

円盤状有機 EL デバイスのエッチングの有無による特性の違いを詳細に検討するため図①-(1B)-2-3-2.3、及び図①-(1B)-2-3-2.4 の J-V 特性の X 軸を線形にプロットしたものをそれぞれ図①-(1B)-2-3-2.5 (左)、図①-(1B)-2-3-2.5 (右) に示した。



図①-(1B)-2-3-2.5 円盤状有機 EL デバイスの J-V 特性

(左) 中性粒子ビーム照射

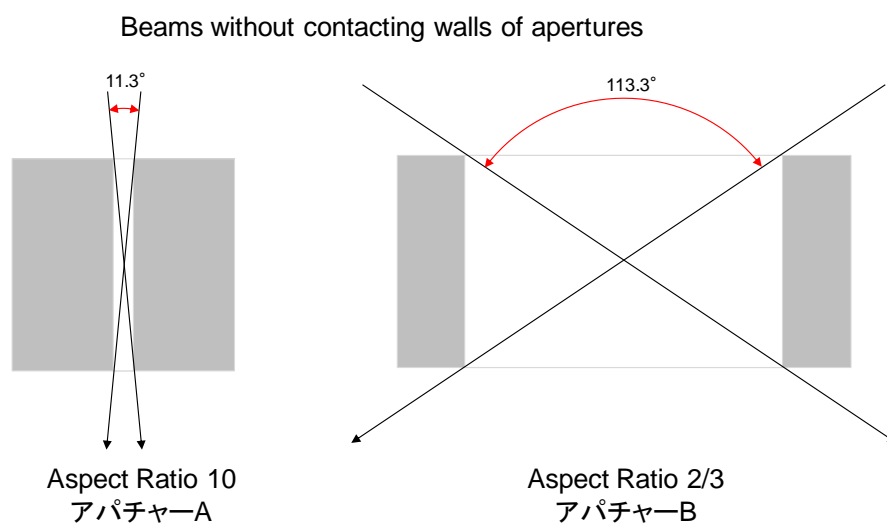
(右) 疑似プラズマ照射

有機 EL の性能を比較する際に用いられるパラメータに、電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} とデバイスの実用域である電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 時の電圧 $V@10\text{mA}/\text{cm}^2$ がある。 V_{th} は有機 EL への電荷注入の抵抗を示すもので低い値が望まれる。一方、 $V@10\text{mA}/\text{cm}^2$ は実用域での EL 発光が起こる電圧で消費電力の観点から低い値が望まれる。これらの値と、損傷度合いを評価するためリファレンスデバイスの値との比較を表①-(1B)-2-3-2.2 に示した。

表①-(1B)-2-3-2.2 円盤状有機 EL デバイスの J-V 特性へのビーム照射の影響

		V_{th}		$V@10\text{mA}/\text{cm}^2$	
		(Voltage)	Ref.との比較	(Voltage)	Ref.との比較
中性粒子 ビーム照射	Ref.	2.09	/	7.98	/
	N2 NB	2.09	1.00	8.53	1.07
疑似プラズマ 照射	Ref.	2.09	/	5.71	/
	N2 Plasma	2.09	1.00	8.80	1.54

評価結果から電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} は中性粒子ビーム照射、疑似プラズマ照射、及び照射しないリファレンス、全てのデバイスで同じ値を示した。一方 $V@10\text{mA}/\text{cm}^2$ は中性粒子ビーム照射ではリファレンスに比べ7%大きな値を示した。この値は、損傷による特性低下を 10%以下に抑えるという開発目標を達成した。それに比べ疑似プラズマ照射においてはリファレンスデバイスより 54%大きな値を示しており、疑似プラズマ照射の方の損傷が大きいといえる。



図①-(1B)-2-3-2.6 アパーチャ A、B における壁面衝突せずに通過するビームの比較

この理由として以下のように考察する。

1. 疑似プラズマ照射の場合、図①-(1B)-2-3-2.6 に示すようにアパーチャの開口角が中性粒子ビーム照射に比べ 113.3° と約 10 倍大きく、その結果有機薄膜エッチング側面の損傷が大きくなると考えられる。しかし、有機薄膜の膜厚は 100nm でありプラズマが側面から到達する深さは、単純計算で 148nm 。周囲からの深さであるので、直径 1mm ($1,000\ \mu\text{m}$) の金属電極の場合、プラズマが到達しない領域は $D=1000-(.148 \times 2)=999.704\ \mu\text{m}$ 。その比は 1.0003 つまり影響は 0.03% となる。実際には影響が 54% であることから考えるとこの仮定では説明できない。
2. 疑似プラズマの場合、紫外線、負の電荷粒子がアパーチャを通過する確率はアパーチャ A に比べ開口角の二乗に比例するため、ほぼ 100 倍になる。その結果大きいエネルギーを持った状態で基板に到達するためと考えられる。その結果として以下のメカニズムにより損傷を与えると考えられる。
 - (ア) 金属電極が加熱され、その熱が下部の有機薄膜に伝熱し劣化させる。
 - (イ) 高エネルギーの紫外線、粒子が約 100nm 金属電極を通過し下部の有機薄膜を損傷させる。

結論として、2 の仮定を検証してメカニズムを解明し、その対応策を中性粒子ビーム照射の場合に適用すれば更に損傷を小さくできる。

しかしながら、表①-(1B)-2-1-2.2 の結果を見ると、中性粒子ビームと疑似プラズマ照射のリファレンスデバイスの $V@10\text{mA}/\text{cm}^2$ の値がそれぞれ 7.98 (V) 、

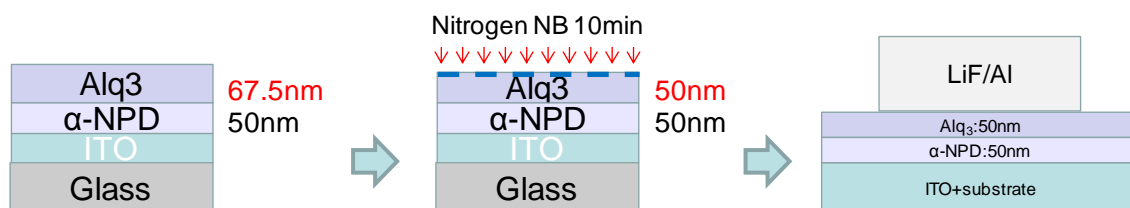
5.71 (V)と大きな差があり、また J-V 曲線が異なっている。上述の議論は、リファレンスデバイスを基準に比較したものであるため、このリファレンス値にばらつきがある場合には、上述の結果を結論とはできない。よって今後、基準となるリファレンスが安定した状態での比較を行うべく検討を進める。

(1B)-2-3-3 中性粒子ビームエッチングが与える有機薄膜積層界面へのダメージ評価

a. 実験方法

これまでに取り組んだ中性粒子ビーム照射による有機薄膜表面の形状分析の結果より、中性粒子ビームによるダメージが α -NPD より Alq₃ が小さいと考えられるため、Alq₃ と陰極間界面へのダメージの影響を検討する。

(1B)-2-3-2 と同様の基板を用い、 α -NPD を 50nm 真空蒸着し、Alq₃ を 60 nm 真空蒸着し、この段階でグローブボックスを経由して中性粒子ビームチャンバーにセットし、所定の真空度に達した後、表①-(1B)-2-1-2.1 の条件で N₂ 中性粒子ビームを照射し、Alq₃ を 50 nm までエッチングし、グローブボックスを経由し、再度真空蒸着装置で、(1B)-2-2-2 と同様に LiF 0.5 nm、Al 100 nm 真空蒸着し陰極（金属電極）を形成しデバイスを作製した。このデバイスの電気特性を評価することで、Alq₃ と陰極界面に中性粒子ビーム照射の影響を検討した。図①-(1B)-2-3-3.1 にサンプルの作製プロセスを示す。

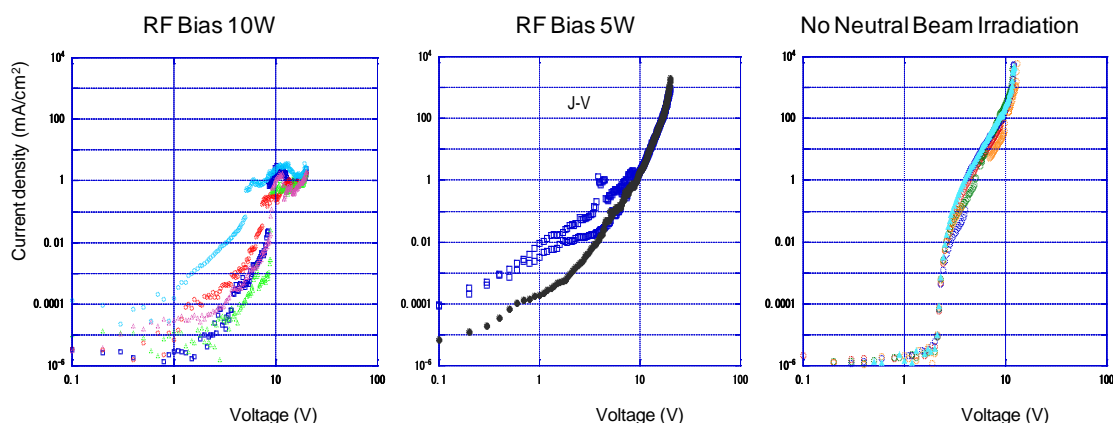


図①-(1B)-2-3-3.1 サンプル作製プロセス

b. 中性粒子ビーム照射による有機薄膜有機 EL 特性への影響

図①-(1B)-2-3-3.2 に RF バイアス 10 W、及び RF バイアス 5 W でエッチングした場合の有機 EL デバイスの J-V 特性を示す。通常の有機 EL の J-V 特性も比較のため示した。J-VRF バイアス 10 W の J-V 特性は大きく乱れ、ばらつきも非常に大きい。この結果から RF バイアス 10 W の中性粒子ビーム照射では Alq₃ と陰極界面のダメージが大きいと考えられる。また、RF バイアス 5 W でエッチングした場合の有機 EL デバイスの J-V 特性は低電圧時の電流値が有機 EL

本来の特性に比べ大きく、これは Alq_3 と陰極界面でのリークが大きいためである。RF バイアス 10 W の時に比べ改善されているがデバイスとして機能するにはダメージが大きいためといえる。



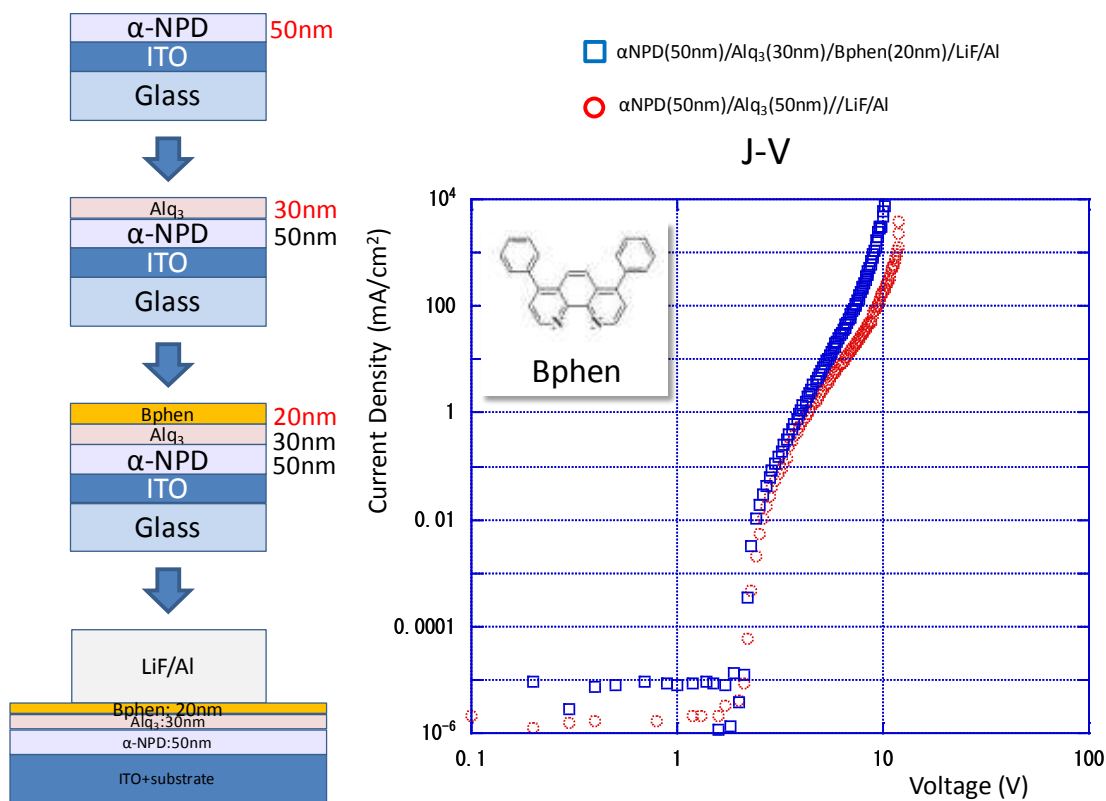
図①-(1B)-2-3-3.2 RF バイアス 10 W、5 W 中性粒子ビーム照射時、及び中性粒子ビーム照射前の J-V 特性の比較

(1B)-2-3-4 電子輸送層に Bphen を用いた有機 EL デバイスによる中性粒子ビーム照射ダメージの低減の検討

α. 有機 EL デバイスの作製と特性評価

これまで検討した有機 EL デバイスは α -NPD を正孔輸送層に、 Alq_3 電子輸送層と発光層として用いてきたが、中性粒子ビームの照射による照射界面の影響が大きく EL 特性を示さない。そこで、蒸着より有機層への損傷が大きいといわれるスパッタリングによる Al 電極形成の際に、 Alq_3 より EL 特性への影響が少ないといわれる 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen) (図①-(1B)-2-3-4.1(右)) を電子輸送層として用いるデバイス構造で、中性粒子ビーム照射による有機薄膜積層界面への影響の低減を試みる。図①-(1B)-2-3-4.1(左)に Bphen を電子輸送層に用いるデバイスの作製プロセスと構造を示した。また、作製したデバイス α -NPD/ Alq_3 /Bphen の J-V 特性 (青□) を α -NPD/ Alq_3 (赤○) と比較し、図①-(1B)-2-3-4.1(右)に示した。2つのデバイスの J-V 特性を比較すると電子注入の開始電圧はほぼ同じであるが、Bphen を電子輸送層に用いたデバイスでは電子輸送性能が高いため電流密度が大きい領域での印加電圧が小

さくることが確認できる。



図①-(1B)-2-3-4.1 Bphen を電子輸送層に用いたデバイス;(左)：デバイス作製プロセスと構造、(右)：デバイスの J-V 特性

b. Bphen のエッチングレート算出

中性粒子ビームによる Bphen のエッチングレートを以下の方法で求めた。基板には 150 nm の透明導電膜 (ITO) を有するガラスを基板として用いた。これをアセトン、イソプロパノールで超音波洗浄を行い、沸騰させたイソプロパノールから基板を引き上げ、窒素ブローを行い乾燥させた後、表面に存在する残留有機物を除去するため UV/O₃ 処理を行う。この基板を真空蒸着装置にセットし、真空度を 3×10^{-4} Pa 前後に保ち、抵抗加熱法により Bphen を ITO 基板に 100nm 真空蒸着した。この有機半導体薄膜サンプルを真空蒸着装置に直結されたグローブボックスに移送し、Al ダミーウェハーに真空グリスを用いて固定し、グローブボックスに接続されたロードロック (L/L) を介し、中性粒子ビーム照射装置にセットしチャンバー内を真空にした。真空度が 2×10^{-4} Pa に達した後、窒素 (N₂) 中性粒子ビーム、及びアルゴン (Ar) 中性粒子ビームを表①-(1B)-2-3-4.1 の条件で照射し、照射後に膜厚計で膜厚を測定し、エッチ

ングレートを求めた。このとき、中性粒子ビーム照射前後のエッチング量の測定は膜厚サンプルの一部をカプトンテープで覆い中性粒子ビームをカットし、照射前後の膜の段差から求めた。

中性粒子ビームの照射条件はこれまでの検討結果から、有機薄膜をエッチングするには出力1 kWを用い、有機薄膜表面への損傷を低減するためにはRFバイアスを小さくし1 W、及びRFゼロの条件でエッチングレートを算出した。また、ガス種としてこれまでの窒素に加え、アルゴンも用いた。これは、アルゴンは反応性が窒素に比べ小さく、化学反応による損傷を小さくでき、粒子の運動エネルギーによる損傷のみを検討できると考えたからである。

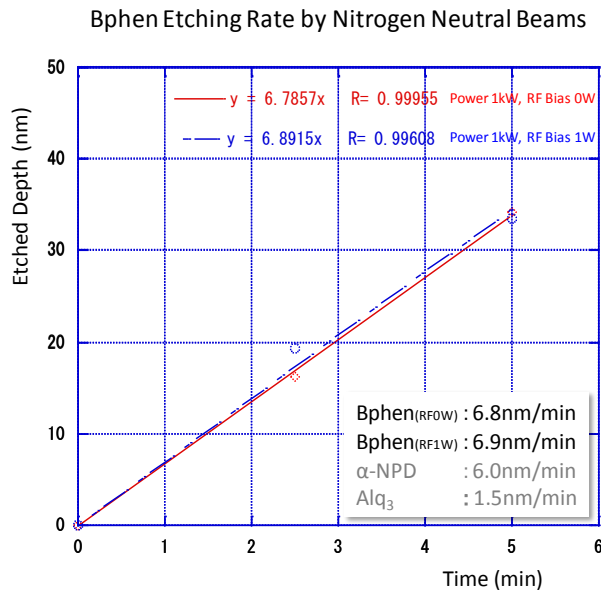
その結果を図①-(1B)-2-3-4.2に示す。図①-(1B)-2-3-4.2(左)に示す窒素中性粒子ビームでは2条件ともほぼ同じエッチングレート RF バイアス 1 W : 6.9 nm/min、RF バイアスゼロ : 6.8 nm/minであった。この結果はAlq₃、 α -NPDのエッチングレート算出で得た、エッチングレートにはRFバイアスの影響が小さいという結果と一致する。また、エッチングレートの値はAlq₃の1.5 nm/min、 α -NPDの6.0 nm/minと比較すると、同じ芳香族化合物である α -NPDに近く、エッチングレートは芳香族と金属錯体で大きく異なり分子構造に依存していることがわかる。また、図①-(1B)-2-3-4.2(右)に示すようにアルゴン中性粒子ビームの場合は同じエネルギーで照射してもエッチングレートが1/5以下と小さく、RFバイアス1 W、ゼロの場合で大きな差はなく、予測したとおりエッチング性能が低い。エッチングレートはばらつきが大きい、RF 1 W、ゼロともに平均で1.2 nm/minとした。

以上の結果から、有機薄膜のエッチングレートには、分子構造、特に金属など重元素の錯体と、芳香族系という分子構造が大きく影響すること。また、反応性を有する窒素と反応性を有しないアルゴンを比較より、エッチングレートには照射エネルギーより照射ガスの反応性が大きく寄与する、つまり有機薄膜のエッチングは運動エネルギーによる分子間結合の破断より、熱エネルギーと化学反応による分解の方が大きく寄与することを示唆している。

表①-(1B)-2-3-4.1 Bphen エッチングレート換算中性粒子ビーム照射条件

Gas	Beam	Pressure	Power	RF	Bias	Flow Rate	Temp.
N ₂	Neutral Beam	0.19 mTorr	1 kW	1W		80sccm	-21 °C
N ₂	Neutral Beam	0.19 mTorr	1 kW	0W		80sccm	-21 °C

Ar	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	1W	80sccm	-21 °C
Ar	Neutral Beam	0.20 mTorr	1 kW	0W	80sccm	-21 °C



Bphen Etching Rate
By Argon Neutral Beams

Irradiation Time (min)	Irradiation Conditions	Etched Depth (nm)
2.5 min	Ar, 1kW, RF 0W	3~4nm
	Ar, 1kW, RF 1W	3~4nm
5.0 min	Ar, 1kW, RF 0W	6~7nm
	Ar, 1kW, RF 1W	5~6nm

Etching Rate = 1.2 nm/r

図①-(1B)-2-3-4.2 Bphen のエッチングレートの算出; (左)窒素中性粒子ビーム照射、(右)アルゴン中性粒子ビーム照射

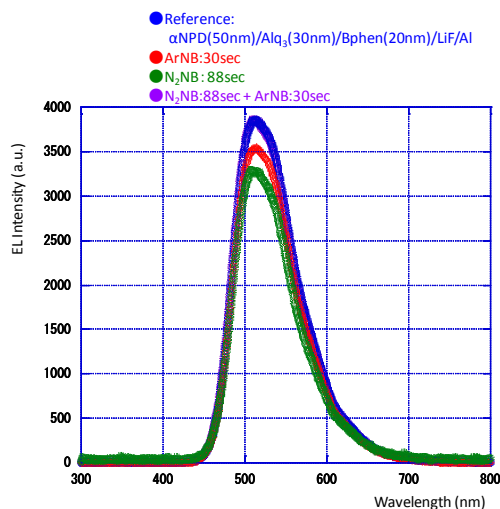
c. 有機薄膜界面への中性粒子ビーム照射による損傷評価

中性粒子ビーム照射による有機薄膜の損傷評価は、図①-(1B)-2-3-4.3 に示すように ITO 基板上に抵抗加熱法により α-NPD を 50 nm 真空蒸着し製膜後、Alq₃ を同様に 30 nm 真空蒸着した後、Bphen を 20 nm + α 真空蒸着により製膜する。ここで +α は中性粒子ビーム照射によるエッチング量を想定しており、窒素ビーム 88 秒照射の場合 10 nm、アルゴンビーム 30 秒照射の場合は 0 nm とした。表①-(1B)-2-3-4.2 に示すサンプルにより損傷状態を比較した。Sample 1 は窒素中性粒子ビームにより 10 nm エッチングした後、アルゴン中性粒子ビームを 30 秒照射し、損傷を除去できるか否かを検討するサンプル。Sample 2 は窒素中性粒子ビームによる 10 nm エッチングによる損傷を評価するサンプル。Sample 3 はアルゴン中性粒子ビーム 30 秒照射し損傷を評価するサンプル。Sample 4 はリファレンスとして中性粒子ビーム照射をしないサンプルである。

作成した 4 種類のサンプルの有機 EL 特性を評価した。EL 特性は図①-(1B)-2-3-4.4 に示すように、中性粒子ビームを照射していないサンプルも、他の中性粒子ビームを照射したサンプル 3 種類も全て同じ EL 特性を示した。一

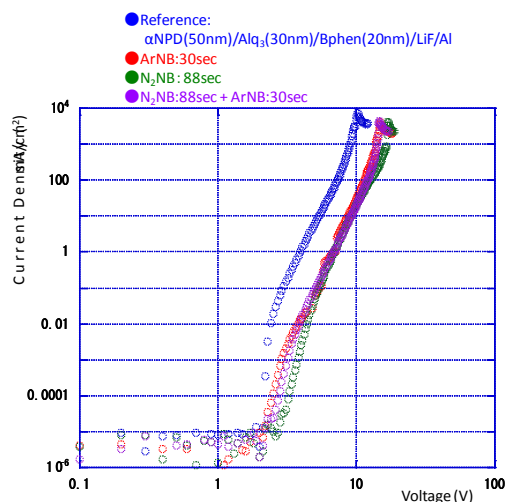
方、図①-(1B)-2-3-4.5 に J-V 特性を示す。中性粒子ビームを照射したサンプルは全て、無照射のリファレンスサンプル Sample 4 と比べ、電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} は Sample 1、及び Sample 3 はほぼ同じであるが、Sample 2 は V_{th} が大きい。また、中性粒子ビーム照射サンプル全てにおいて 0.01 mA/cm^2 以下の低電流密度領域で電流密度の立ち上がりが鈍い。一方、電流密度が 0.1 mA/cm^2 より大きい領域での J-V の傾きの差は少ない。

EL Characteristics of OLEDs



図①-(1B)-2-3-4.4 EL 特性

J-V Characteristics of OLEDs



図①-(1B)-2-3-4.5 J-V 特性

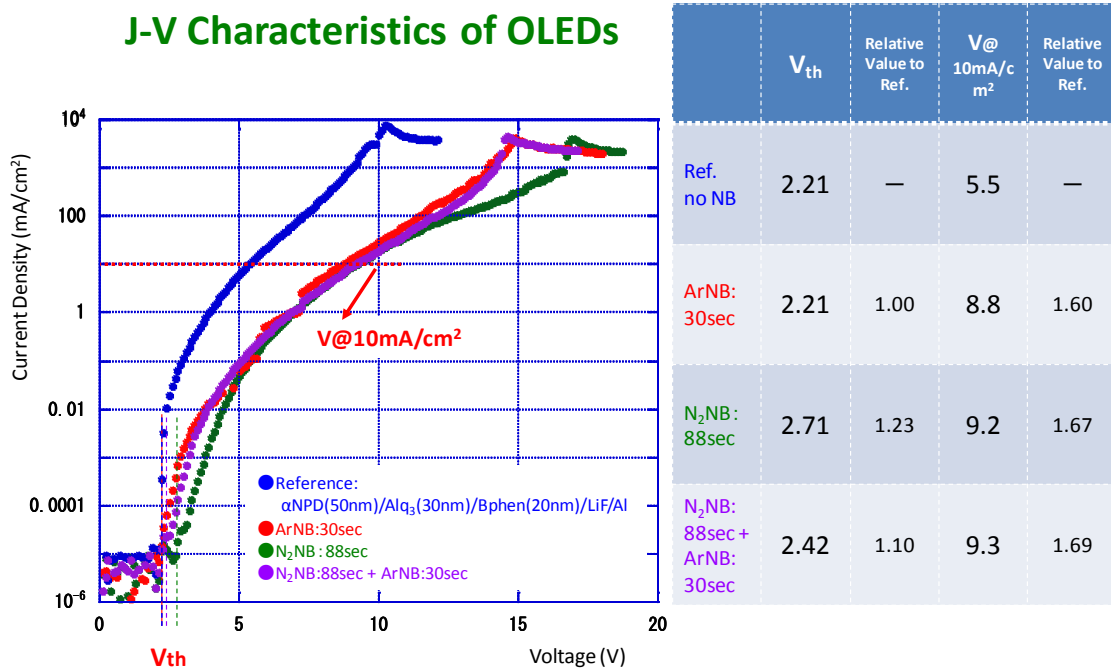
更に詳細に J-V 特性を比較するため、横軸（電圧）を対数軸から線形軸に変えた結果を図①-(1B)-2-3-4.6 に示す。有機 EL の性能を比較する際に用いられるパラメータに、電流密度の立ち上がり電圧 V_{th} とデバイスの実用域である電流密度 10 mA/cm^2 時の電圧

$V@10 \text{ mA/cm}^2$ がある。 V_{th} は有機 EL への電荷注入の抵抗を示すもので低い値が望まれる。一方、 $V@10 \text{ mA/cm}^2$ は実用域での EL 発光が起こる電圧で消費電力の観点から低い値が望まれる。この V_{th} と $V@10 \text{ mA/cm}^2$ の値を比較したのが表①-(1B)-2-3-4.2 である。 V_{th} では Sample 1、Sample 3 は、リファレンスサンプルと同じ、または差が 10% と影響を受けていない。しかし、Sample 2 は V_{th} が 23% 大きくなり、窒素中性粒子ビーム照射により電子注入の障壁が大きくなったと考えられる。Sample 3 の V_{th} が Sample 2 に比べ改善していることから、窒素中性粒子ビーム照射による損傷をアルゴン中性粒子ビーム照射により一部除去できている可能性がある。このことは V_{th} だけでなく電流密度が

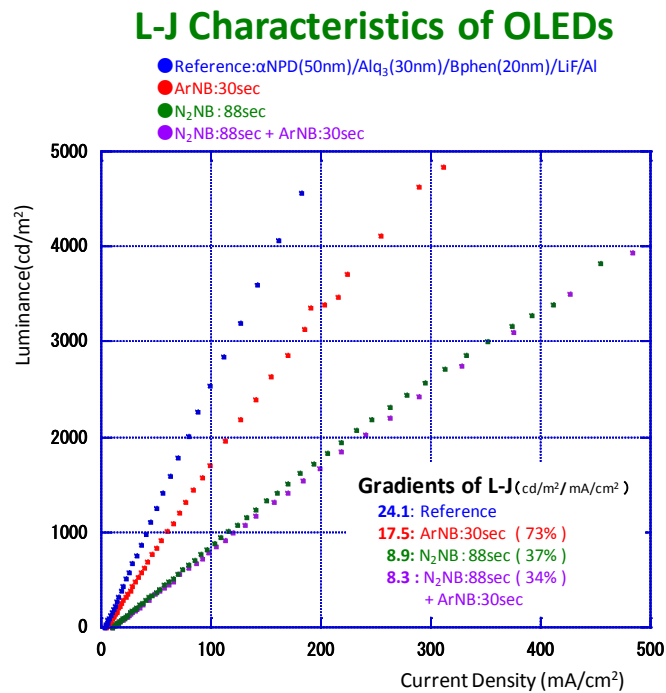
0.01 mA/cm²以下の領域の J-V 特性についても改善されていることから裏付けられる。

V@10 mA/cm² は中性粒子ビーム照射の影響が大きく、最も照射量の小さい Sample 1 においてもリファレンスサンプル Sample 4 と比べ 1.6 倍 (60%) 大きい値を示した。Sample 2,3 については、窒素中性粒子ビーム照射の影響が加わり、それぞれ 67%、69% 大きい値となっている。また、ここではアルゴン中性粒子ビーム照射による特性改善はみられない。このことから、アルゴン中性粒子ビーム照射による Bphen の損傷は電極との界面における電子注入障壁においては小さく、Bphen の電子輸送性能への影響が大きいといえる。つまり、Bphen 層の内部に電子移動を妨げるトラップが生成されていると思われる。

表①-(1B)-2-3-4.2 V_{th} と $V@10mA/cm^2$ の比較



図①-(1B)-2-3-4.6 J-V 特性 (X 軸線形表示)



図①-(1B)-2-3-4.7 L-J 特性

また、図①-(1B)-2-3-4.7 に示す発光性能と電流密度の関係を示す L-J 特性においては、電流密度当たりの発光は大きい（傾きは大きい）ほど特性が優れるのであるが、アルゴン照射のみの Sample 1 でリファレンスの 73% と傾きは小さく、27% 低下しているといえる。窒素中性粒子ビームを照射した Sample 2, Sample 3 では更に傾きは小さく、特性低下が 63%、66% となる。これは中性粒子ビーム照射により有機薄膜中にトラップが形成され、注入した電荷が結合し発光する前に消失していることを示している。また、その度合いは窒素中性粒子ビームの照射が大きい、アルゴン中性粒子ビーム 30 秒の照射でも 3 割近く特性が低下しており、中性粒子ビーム照射による損傷は大きいといえる。

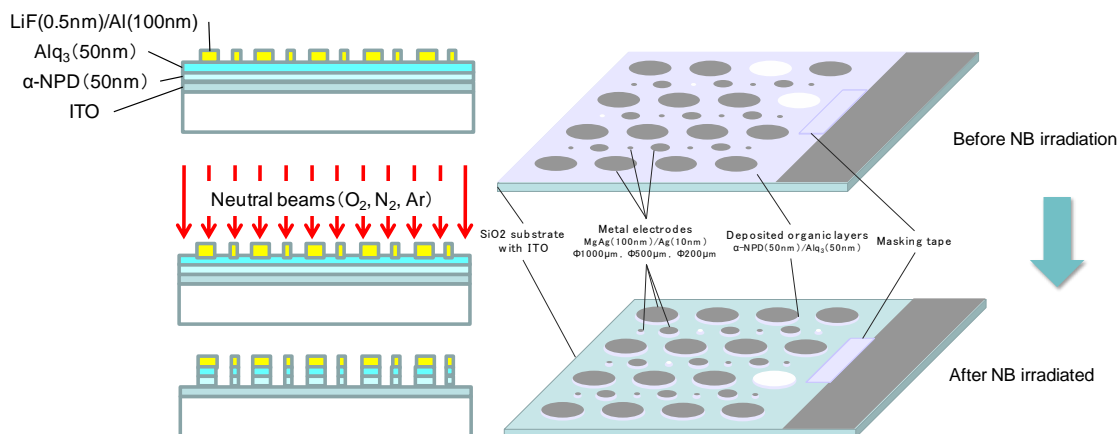
1. 以上の結果から、中性粒子ビームを有機薄膜に照射し、エッチングした界面を用いる有機デバイスにおいては、以下の結果が得られた。
2. Alq₃ 薄膜に窒素中性粒子ビームを照射し作製した有機 EL は、多くのデバイスで EL 発光を観測できないほど界面の損傷が大きい。
3. ラジカル粒子への耐性が強いといわれる Bphen を電子輸送層に用いた有機 EL における中性粒子ビーム照射の影響は Alq₃ の場合に比べ、EL 発光は安定して観測され、Bphen を用いることで損傷度合いは低減できる。
4. 中性粒子ビームを照射していないリファレンスサンプルとの V_{th} の比較では、アルゴン中性粒子ビーム照射によって、窒素中性粒子ビーム照射の影響を一部除去でき目標である特性低下を 10% 以内に抑えることができる。
5. しかし、有機 EL の実用域での特性を示す V@10 mA/cm² では、アルゴン中性粒子ビームを 30 秒照射しただけで特性は低下し、V@10 mA/cm² が 1.6 倍、特性の劣化として捉えると $1/1.6 = 0.625$ 、つまり 37.5% 劣化したことになる。

これらの結果から判断すると、中性粒子ビームを照射した有機薄膜界面を用いて作製する有機デバイスの特性劣化を 10% 以内に抑えることは困難であるといえる。

(1B)-2-4 まとめ

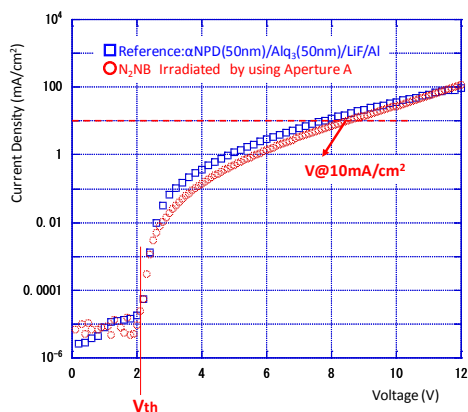
中性粒子ビームを有機半導体薄膜の微細加工に適用した。有機半導体に直接照射し、表面へのナノ構造形成に成功したが、照射面が酸化、あるいは窒化するためデバイスとして機能することは確認できなかった。一方、有機 EL デバイスにおいて、陰極である金属電極をマスクとして照射し、デバイスをエッチングするプロセスにおいては、エッチングの有無によるデバイス特性の劣化を7%に押さえることに成功、劣化を10%以下に押さえるという目標を達成した。図①-(1B)-2-4.1 に作製プロセスを図①-(1B)-2-4.2 に特性評価結果をまた、表①-(1B)-2-4.1 に特性の比較結果を示す。

今後は、本手法により実現できるデバイスを活用できるアプリケーション開発が重要となる。

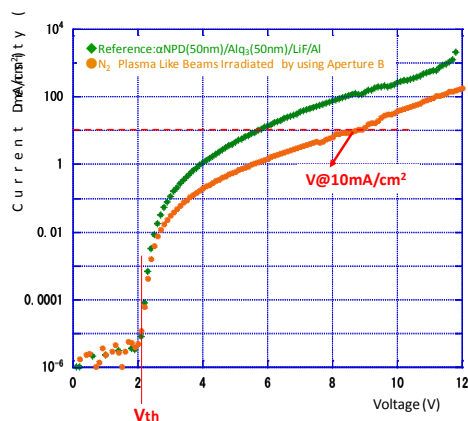


図①-(1B)-2-4.1 円盤状有機 EL 作製プロセス概略

J-V Characteristics of OLEDs



J-V Characteristics of OLEDs



図①-(1B)-2-4.2 円盤状有機 EL デバイスの J-V 特性

(左) 中性粒子ビーム照射

(右) 疑似プラズマ照射

表①-(1B)-2-4.1 円盤状有機 EL デバイスの J-V 特性へのビーム照射の影響

		V _{th}		V@ 10m A/cm ²	
		(Voltage)	Ref.との比較	(Voltage)	Ref.との比較
中性粒子 ビーム照射	Ref.	2.09	/	7.98	/
	N ₂ NB	2.09	1.00	8.53	1.07
疑似プラズマ 照射	Ref.	2.09	/	5.71	/
	N ₂ Plasma	2.09	1.00	8.80	1.54

参考文献

- 1) S. Samukawa, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L779 (2001).
- 2) S. Samukawa, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L997 (2001).
- 3) K. Endo, *et al.*, "Fabrication of FinFET by Damage-free Neutral Beam Etching Technology." IEEE Transactions on Electron Devices, **53**, 1826 (2006).
- 4) S. Samukawa, Y. Ishikawa, K. Okumura, Y. Sato, K. Tohji, T. Ishida, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 024006 (2008).

(1B)-3 有機ナノ界面融合プロセス技術の研究動向調査

(1B)-3-1 米国における研究動向調査

BEANS プロジェクトの活動の一環として、米国における有機エレクトロニクスへの取り組みを調査し、BEANS プロジェクト推進のベンチマークとするとともに今後の協力関係構築の可能性を検討した。

(1B)-3-1-1 調査の概要

【目的】

BEANS の成果の事業化を推進するための取り組みについて、米国 UC バークレーBSA、カリフォルニア州の起業家、投資家、及びベンチャー企業を訪問しプロジェクト成果の実用化に向けた取り組み、その一つとしてのスタートアップ企業創生について調査する。

【期間】

- ・平成24年8月9日（木）～16日（木）

(1B)-3-1-2 訪問先と調査結果

1. UC Berkeley BSAC (Berkeley Center for Actuators and Sensors)

- 訪問日時：2012年8月13日（月）
- 概要：UC Berkeley BSAC：NSF のファンドで1986年に設立され、25年の歴史を持つ産学連携センター。MEMS 関連の幅広い研究成果を企業との共同研究、及びベンチャー企業設立により事業化を推進する。
- 教授陣：13名、連携教授：13名、ポスドク：37名、院生113名
- 会員企業：28社（日本：富士電機、日立製作所、村田製作所、NDK、日産自動車、新光電気工業）
- 研究プロジェクト：122
 - ナノ構造材料・デバイス：18、マイクロ流体：16、ワイヤレス・RF 部品・システム：12、フォトニクス&イメージング：13、パッケージング：7、センサ&アクチュエータ：27、バイオ MEMS：17、 μ パワー&エネルギー：12
- BSAC の Goal
 - 先導的な研究環境の創造（Precompetitive Research Area）
 - 最高の大学研究者、産学連携環境、各分野の業界リーダーたるメンバー企業を結集、先導的な研究環境を創造
 - 次世代のリーダー育成

- マイクロシステム技術分野のリーダーの育成
- 商業的関連性の確保 (Industrialization)
 - メンバー企業との緊密な協業を通じて BSAC の研究成果を早期に実用化
- MEMS 産業は年率 2-30% 成長を続けている
- メンバーシップ
 - 通常会員：会費 \$50K/年
 - 共同研究会員：\$135K/年 (28社)
- 収入の割合
 - 70%：政府(連邦・州)予算、16%：スポンサード研究、10%：会員収入、3%：寄付
- スタートアップ創生
 - 26社
- IP ポリシー
 - カリフォルニア大学として IP を取得：基本的には US パテント
 - 会員企業には公表 90 日前に情報公開し、IP のライセンスを希望できる
 - 会員企業は、他国での出願を希望する場合は交渉対象となる
 - UC の IP 部門はライセンスのゴールを大学のための IP から産業化のための IP へと変え産業化支援にシフト
- 研究テーマ紹介
 - Bio MEMS：体に貼付けたセンサで薬をいつ、どれだけ飲んだかがリモートでわかるデバイス・システムの研究
 - Nano 構造・材料/プロセス・デバイス：触覚センサ、センサネットワーク、特に Qualcomm がスポンサーとなって SWAM 研究所を設立。蜂の巣状にセンサネットワークを構築し、利用する Open & Universal Platform を構築する
- スタートアップ創生
 - スタートアップを意識的に創り、事業化を加速させる。スタートアップでは誰もが成功に向けてハードに仕事に取り組む
 - BSAC の PhD 取得研究者と、MBA 取得者のカップルで提案し、Seed Fond を得る
 - 研究者自ら発明した IP でも会員企業に優先権があるが、一般に大企業が 90 日間で一から検討を始め決断することはむづかしいので、スタートアップがライセンスの権利を得ることが多い

- 最新のクリーンルームの6-8インチのプロセスと評価装置を利用
 - 大学内の Marvell Nanofabrication Lab を利用
 - 年間維持費 \$ 3M : 21名のサポートスタッフの人件費も含む
 - 使用料金 : \$35/時間 + 装置使用料
 - ユーザー : 350名 (中には1人で年間\$30K 使用する場合もある)

2. USA Science & Engineering Festival

- 訪問日時 : 2012年8月10日 (金)
- 概要 : ナノ、バイオ分野のベンチャー企業を立ち上げ成功に導く著名な起業家、投資家。これまで40社を自らが起業、共同起業、あるいはアーリーステージの投資を行い、それらの企業の総資産価値は40Billion USD(約3.2兆円)にのぼる。現在は若者の化学、技術、工学教育を進めるサイエンスフェスティバルを主管するとともに、UC San Diego、MRS の起業コンテストの審査員、英国インペリアルカレッジ化学科のアドバイザー等を務める。
- 結果 : 大学の成果を活用したスタートアップ創設について
 - 起業ステップとして重要なのは、大学からの IP ライセンシングと起業時の人材確保
 - 大学とのライセンス契約交渉のポイント。
 - ・ 独占的ライセンス、及びサブライセンス権を確保する
 - ・ 支払い : 前金払いは極力小さく、マイルストーンを達成した時点、あるいは株式での支払いなど、うまく組み合わせる
 - ・ IP に関する訴訟等が起きたとき誰が、権利保護に責任を持つのかを確認
 - ・ 大学が第三者への譲渡を勝手にできないようにする
 - 起業初期の人材の要件
 - ・ 当該技術をよく理解している人材 (研究室の PhD) とビジネス開発できる人材の組み合わせ (どちらもフルタイムで従事する)
 - ・ 経営者はスタートアップでのトラックレコードを持っていることが必要
 - 大学教授の関与
 - ・ スタートアップに対し、関係する研究・技術については独占的に関与する。(他の企業とは同じ関係を持たない)
 - ・ 自分で企業活動には関わらない

- ・ 大学からのライセンス交渉に深く関わる
- 他企業との Alliance
 - ・ Alliance で何を得て、何を失うのかを明確にする
 - ・ Alliance では常に限定条件を意識する（地域、アプリ、期間）
- 投資家（VC）との交渉
 - ・ 日本のスタートアップに投資してくれるか？：大きく二つの理由で、困難と考える。
 - ・ VC は2時間以内でアクセスできる距離を大切にする。：朝、「今日昼から話しがしたい」と言える距離
 - ・ VC のファンドには多くの年金基金が含まれており、海外企業への投資を認めていない
 - ・ スタートアップの技術の優秀性より、実際に推進する人物を重要視する
- 人材確保
 - ・ 上述の中心的人材以外にも（起業初期の10名程度の）人材獲得は重要。アメリカは世界から人材が集まるが、中でもシリコンバレイは人材が集まる。
 - ・ 拠点を一カ所にまとめることも重要。

3. Siluria Technologies 社

- 訪問日時：2012年8月14日（火）
- 概要：MIT Angela Belcher 教授の **Biomaterial Templating** 技術を活用し、微生物を利用し、水溶液中で Nanowire 触媒を生成。これを利用しメタンから C=C（炭素の二重結合）反応により、エチレンを合成。石油資源に頼らない GTF (Gas to Fuel) 技術開発を進めるベンチャー企業。Technology Review 誌が選定する TR50 (Most Innovative Companies 50) に Apple, Google, IBM, Intel 等とともに選定された。(http://www.technologyreview.com/tr50/2012/)
- 結果：スタートアップ創生と VC からの投資獲得について
 - Focus：アプリケーション選択について、複数を追うのではなく1つにフォーカスすること。A から B に移行するならば、その流れ（時期、移行する際の条件等）を示すこと
 - IP：まず2名の小さな会社を創り（米国なら800ドルで設立できる）IP 出願に注力する。IP 出願では幅広いアプリを考えるが、その中から戦略的に注力すべき点が見えてくる
 - Alternative：あるアプリを A 社と共同開発する場合、その際に代替案 (Alternative) として、例えば B 社を候補として持っていることが重要。スタートアップは基本的に弱い立場にあるから、その弱みを見せないこと。
 - 人材確保：優秀な人材を確保することは資金が確保できてから動くのでは遅い。資金調達交渉と同時にポテンシャルのある研究者、技術者には声をかけ、資金獲得と同時に人材も獲得する。人材確保には人材のネットワークが重要。
 - 他企業との連携：アメリカの VC は初期段階から他企業との連携をするビジネスモデルを好まない。連携はメリットとデメリットが共存しており、VC が全てをコントロールできない点、つまり不確定要素が大きくなることを嫌う。

4. Stanford 大学 US-Asia Technology Management Center

- 訪問日時：2012年8月14日（火）
- 概要：US-Asia Technology Management Center は1992年 US-Japan Technology Management Center として設立され、実学的な考え方を重視する国際的な視点にたった技術経営提供することを目的としている。当初は日本の半導体を中心に、自動車、電機産業を中心にベンチマーク、その後台湾、韓国、中国、シンガポール等の台頭により US-Asia と改名。CIS(Center for Integrated Systems)と密接な関係を持つ。
- 結果：一部プレゼンを聞きながらディスカッション
 - スタートアップの一般論
 - スタートアップの成功には Distinctive Performance/Price が必要。売りとなる特長は何か、はっきりさせる
 - 米国、特に Silicon Valley でのもう一つの視点として、Green Tech がある。これは提供するモノやサービスを対象とするだけでなく、製造プロセスについても求められる、あるいはPRできる。
 1. 大きな成長が見込めないとベンチャーとして成立することは難しい
 - 大手企業との連携についてのコメント
 - スタートアップが大手企業のサプライチェーンに組み込まれるビジネスモデルは、VC からみると企業として活動の自由度・自主性が失われることと捉えられる
 - 大手企業は一般的に対応が遅い。Yes/No をいわずに時間だけを引き延ばされるケースが多く、機会損失につながるリスクがある
 - スタートアップの形態について
 - 材料開発、製造、販売を行うのか、IP のライセンスを狙うのかどちらかで進め方が大きく異なる
 - IP ライセンシングであれば、全ての IP をコントロールできること（全ての IP をスタートアップに権利移転・集中させることが必要）
 - 米国で起業する際に重要なのは、メインの顧客が米国内にいるかどうか重要
 - 例えば、Apple の QCD(Quality, Cost, Delivery)に関する要求は厳しい。スタートアップが対応する困難が伴う。
 - スタートアップに求められるもの

- スタートアップには速いペースが求められる。そのために技術を早く市場に送るためのビジネス開発（Business Development）が重要。ビジネス開発はその難しさと重要性をちゃんと理解し、推進できる人材の確保がキー。良い人材は、技術のポイントをわかりやすく、ポイントをつかんでPRし、市場を提案し、顧客を開拓できる
- 日本の企業は新規市場をつくれていない。いい技術だけではダメ、いい技術をうまく説明できる能力=Business Developmentに欠ける。
- Steve Jobs は我々に常に新しい価値を提案した。最近話題の Xfinity も（VODの）新しい世界を提案している。

(1B)-3-2 2012 年秋季第 73 回応用物理学会における研究動向調査

愛媛大学、松山大学で行われた第 73 回応用物理学会に参加し、BEANS の研究成果として有機薄膜太陽電池に関するポスター講演を行い、研究動向調査を行った。

(1B)-3-2-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012 年 9 月 11 日 (火) ~9 月 13 日 (金)

[2012 年第 73 回秋季応用物理学会]

- ・会期：2012 年 9 月 11 日 (火) ~9 月 14 日 (金)
- ・会場：愛媛大学、松山大学.

(1B)-3-2-2 ポスター発表内容

- ・発表日：2012 年 9 月 12 日 (水)

[概要]

Highly efficient bulk heterojunction photovoltaic cells based on C70/donor molecule

近年、有機小分子やポリマーを使用した有機薄膜太陽電池の開発が活発に行われており、実用化に向けて、その光電変換効率は単セルでは 10%程度が指標であると言われている。ポリマー系の有機薄膜太陽電池では、光電変換効率 7%が報告されているものの、有機小分子を用いた有機薄膜太陽電池では、光電変換効率が 5%程度のものにとどまっている。有機薄膜太陽電池の効率と Voc を向上させることを目的として、バルクヘテロ型構造でドナー性分子の混合比率を 5%と極端に低くしたものを作製し、アクセプター性分子として C₇₀ を使用して評価を行った。

(1B)-3-2-3 学会の様子及び所感

高効率化を目指す太陽電池の講演は、先の震災の影響もあってか、エネルギーソースとしての注目と、日本では色素増感太陽電池が浸透していたため、太陽電池に対する興味の下地があるため、興味を持って聞いてもらうことができた。タンデムセルを使用した太陽電池で、より高効率なものが既に発表されているので、効率について効いてくる人が多かったが、単セルであるということを説明することで、効率向上のインパクトを説明した。

(1B)-3-3 ICEL2012における研究動向調査

ルイガンズ(福岡市東区)で行われた 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (ICEL2012)に参加し、BEANSの研究成果として有機薄膜太陽電池に関するポスター講演を行い、研究動向調査を行った。

(1B)-3-3-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012年9月5日(水)

[ICEL2012]

- ・会期：2012年9月3日(月)～9月7日(金)
- ・会場：ルイガンズ(福岡市東区)

(1B)-3-3-2 ポスター発表内容

- ・発表日：2012年9月5日(水)

[概要]

A simple and efficient bulk heterojunction photovoltaic cell based on small molecules

近年、有機小分子やポリマーを使用した有機薄膜太陽電池の開発が活発に行われており、実用化に向けて、その光電変換効率は単セルでは10%程度が指標であると言われている。ポリマー系の有機薄膜太陽電池では、光電変換効率7%が報告されているものの、有機小分子を用いた有機薄膜太陽電池では、光電変換効率が5%程度のものにとどまっている。有機薄膜太陽電池の効率とVocを向上させることを目的として、バルクヘテロ型構造で、様々なドナー性分子の混合比率を5%と極端に低くしたものを作製し、アクセプター性分子としてC₇₀を使用して評価を行った。配向性分子として知られるDBPを使用した時、光電変換効率5.93%と高い値を得ることができた。

(1B)-3-3-3 学会の様子及び所感

ポリマー系でよりよい効率が発表されているものの、有機小分子系の太陽電池で約6%まで効率を向上させることに成功させているということで、興味を持ってもらえた。原理についてが興味の対象となるが、いまだ詳細は分かっていない。

(1B)-3-4 A-COE2012における研究動向調査

山形大学で行われたアジア地域連携有機エレクトロニクス国際会議(A-COE2012)に参加し、BEANSの研究成果として有機薄膜太陽電池に関するポスター講演を行い、研究動向調査を行った。

(1B)-3-4-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012年12月19日(水)～12月21日(金)

[A-COE2012]

- ・会期：2012年12月19日(水)～12月21日(金)
- ・会場：山形大学米沢キャンパス(山形県米沢市)

(1B)-3-4-2 ポスター発表内容

- ・発表日：2012年12月20日(水)

[概要]

Efficient and stable bulk heterojunction photovoltaic cells based on small molecules

近年、有機小分子やポリマーを使用した有機薄膜太陽電池の開発が活発に行われており、実用化に向けて、その光電変換効率は単セルでは10%程度が指標であると言われている。ポリマー系の有機薄膜太陽電池では、光電変換効率7%が報告されているものの、有機小分子を用いた有機薄膜太陽電池では、光電変換効率が5%程度のものにとどまっている。有機薄膜太陽電池の効率とVocを向上させることを目的として、バルクヘテロ型構造で、様々なドナー性分子の混合比率を5%と極端に低くしたものを作製し、アクセプター性分子としてC₇₀を使用して評価を行った。配向性分子として知られるDBPを使用した時、光電変換効率5.93%と高い値を得ることができた。大電が作製した太陽電池の寿命評価について、20日程度連続使用しても効率が低下しないことを示した。

(1B)-3-4-3 学会の様子及び所感

マイクロマシン展で使用した電池の性能を、講演内容に追加して行ったところ、実用化に近いイメージを持ってもらえた。実際に駆動しているデバイスの写真等が、インパクトが強いということが分かった。

(2B) 有機高次構造形成プロセス技術

(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成

(2B)-1-1 はじめに

有機 EL、有機薄膜太陽電池、有機熱電デバイスといった、有機アモルファス薄膜を使用したデバイスは、低コスト化、フレキシブル化、軽量化といった観点から注目をされている分野である¹⁾。有機分子は炭素、水素およびヘテロ原子の結合様式により、その可能性は無限であることから、毎年じつに多彩な有機材料が報告され、各種デバイスに対応した物性値の向上が報告されている。100-200 nm の有機薄膜からなるデバイスでは、そのデバイス中にナノオーダーの特異的な構造形成することによって、同じ材料で構成されているにもかかわらず、デバイスの特性を向上させることが可能となる場合がある。例えば、薄膜中にナノサイズのシリンダ状のポアを形成させることで、薄膜平面方向におけるフォノンの移動に影響を与えることが可能となる。すなわち、薄膜を形成する分子自体の物性に、ナノ構造の効果を付与できるということであり、単分子から想定される限界値を超えたデバイス特性を発現できる可能性が、そこに存在することを意味する。通常、ナノ構造の形成には、MEMS 技術のような加工技術が必要とされるが、有機分子は無機材料と異なり、ファンデルワールス力をはじめとする分子間力によって固体を形成することから、適当な分子設計を行うことで、目的としたナノ構造を自己組織化によって形成することができる。

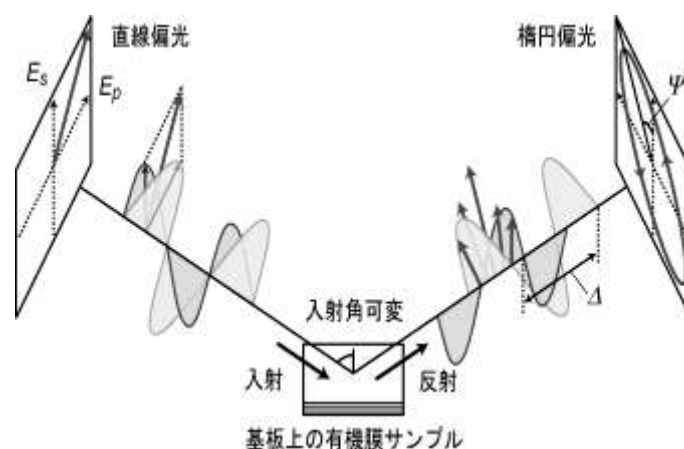
20年度から22年度にかけては、要素研究として構造体の形成自体を目的とした研究を行った。目的とするナノ構造は、1) 分子配向による高次構造制御、2) ブロック共重合体によるナノ構造形成、3) 長鎖アルキル基を導入した π -共役系におけるナノ秩序構造の形成の3つとした。この中で、新規にナノ構造形成指針を立てることができた1) については、実証/基板技術研究として、有機 EL への応用を目的とし、23年度から24年度にかけて研究を行った結果を、(2B)-1-3 で記述する。また、良好な結果が得られた2) については、熱電変換デバイスへの応用を目的とした研究へと展開した成果についてを、(2B)-2 中に記載する。

(2B)-1-1-1 分子配向による高次構造制御

有機アモルファス膜は、(1) ナノメートルオーダーの極めて良好な表面平滑性を有すること、(2) 任意の厚みで成膜が可能であること、(3) 下層に依存せず積層構造を作製できること、(4) 真空蒸着により高い純度で容易に形成できるなどの

利点から、有機 EL のみならず、汎用的な有機半導体デバイスにおいて、欠くことのできない薄膜形態である。一方で、有機分子の持つポテンシャルを薄膜状態で最大限に活かすためには、分子の配向状態を制御する必要があるが、真空蒸着により形成した有機アモルファス膜は等方的であり、その膜中で分子は三次元的にランダムに配向しているものと考えられてきた。実際、本格的な有機 EL の研究開始以来、約 20 年が経過しているが、有機アモルファス膜中の分子配向に注目した研究例は極めて少ない。そこで、J.A. Woollam 社製 M-2000U を使用し、様々な有機 EL 材料の薄膜について、光学異方性を多入射角分光エリプソメトリー²⁾ (variable angle spectroscopic ellipsometry; VASE) (図①-(2B)-1-1-1.1) により分子の配向性を測定し、分子構造と配向性の相関を調べた。分子長の長さや水平配向性との相関を明らかにし、さらにはドナー・アクセプター型の分子構造が水平配向性を誘起することを見出した。

有機アモルファス薄膜を形成する分子自体の水平配向性のみならず、薄膜中に少量ドーパされた発光材料の水平配向性についても検討を行い、配向性を示すりん光発光性ドーパントを新規に合成するに至った。

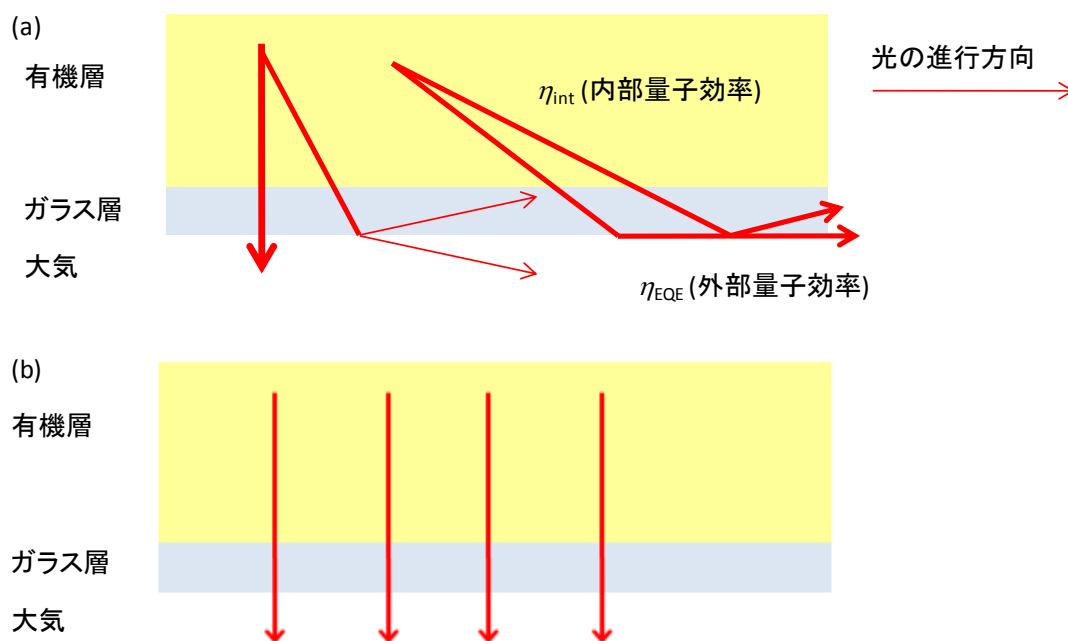


図①-(2B)-1-1-1.1 多入射角分光エリプソメトリーの概略図。

上記要素研究によって得られた成果をもとに、有機 EL への応用研究を実証/基板技術研究として行った。有機 EL の発光層から生じる発光は、すべてを外部に取り出すことができるわけではなく、デバイスを形成する有機層、ITO 透明電極、ガラス基板の屈折率の違いによる導波や全反射、そして金属薄膜電極表面で生じるプラズモン吸収によるロスのため、ボトムエミッション型デバイスでは、内部の発光の 20%程度しか外部に取り出すことができないとされてきた³⁾。りん光発

光性有機 EL では、重原子を含む発光材料(金属錯体)を使用することで、重原子効果によって項間交差を促進させて、電荷再結合によって生じる励起子を 100% 使用できるとされているが、その場合においても、光取り出し効率の制限によって、外部量子効率の上限値は 20% 程度である。

発光分子の遷移双極子モーメントを基板に対して水平に配向させ、発光の方向を制御することができれば、より多くの光を外部に取り出すことが可能となる⁴⁾ (図①-(2B)-1-1-1.2)。分子の水平配向と、高い発光量子収率を両立し、有機 EL デバイスの外部量子効率を向上させることを目的とし、発光材料の発光量子収率 80% 以上を目標値と設定して、実証/基板技術研究を行った。



図①-(2B)-1-1-1.2 多入射角分光エリプソメトリーの概略図。

(2B)-1-1-2 ブロック共重合体によるナノ構造形成

有機半導体材料のナノ構造化は、デバイス性能を大きく変化させることが期待されている。ブロック共重合体 (BCP) のマイクロ相分離構造の利用は、材料の自己組織化を利用したプロセスであり、近年、機能性モノマーユニットを含む BCP を利用した有機デバイスに注目が集まっている。しかしながら有機半導体材料を用いてデバイス展開を試みた報告例は多いが、規則性の高いマイクロ相分離を達成している例は少ない。一方、デバイス応用を試みてはいないが、マイクロ相分離構造制御を高いレベルで実現している研究例もあり、それらの材料には共通して液

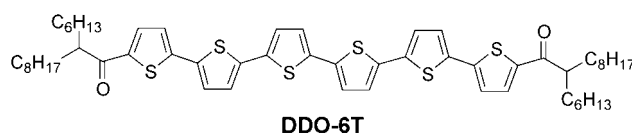
晶性を有するような材料が用いられており、液晶部位の自己組織化を利用している。

要素研究として、代表的な有機半導体であるオリゴチオフエンを側鎖に導入した液晶性有機半導体 **BCP** を合成し、物性及びマイクロ相分離挙動の評価を行い、構造体の形成法を確立した。さらに、エッチング耐性を有するポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(**POSS**)ユニットとメチルメタクリレート(**PMA**)ユニットからなる **BCP** を合成し、ナノ構造を形成した後、エッチング処理を行うことによって、20 nm 程度のポアを有機薄膜上に形成することに成功した。

(2B)-1-1-3 長鎖アルキル基を導入した π -共役系におけるナノ秩序構造の形成

スピコート等の湿式プロセスによる有機薄膜デバイスの作製は、真空蒸着法より簡便なプロセスであり、コストを低減させることが可能となる。現在、スピコート法には、溶解性が高く、均一な薄膜を形成できるという観点から高分子系有機半導体が多く用いられている。しかし、高分子系有機半導体は一般的に低分子系有機半導体と比べて、キャリア移動度が低いこと、結晶構造の制御が難しいなどの問題点がある。また、有機半導体の合成という観点からは、固有の分子量をもつ低分子化合物の方が合成・精製が容易で、結果的に製造コストの削減にもつながると考えられる。

要素研究として、高いキャリア移動度、秩序構造形成能を有するオリゴチオフエンをモチーフにして、分子末端に分岐アルキル鎖を導入することにより、有機溶媒への高い溶解性を付与した新規オリゴチオフエン誘導体(**DDO-6T**)を設計・合成した(図①-(2B)-1-1-3.1)。合成したオリゴチオフエン類と **PCBM** を混合してスピコートした太陽電池活性層は、ナノ秩序構造を形成していることが、X 線回折パターンと **AFM** 像によって示唆された。



図①-(2B)-1-1-3.1 **DDO-6T** の分子構造.

(2B)-1-2 要素研究の概要(H20-22)

各種ナノ構造について、以下のように中間目標を設けて、平成 20 年度から平成 22 年度にかけて研究を行った。

(1) 分子配向による高次構造制御

- ・ VASE によって各種有機半導体材料の分子配向性を評価し、分子設計指針を抽出する(中項目設定(1B)-1a、平成 21 年度 ii)1 に該当)。
- ・ ホスト分子中にドーピングした時に水平配向するドーパントを新規に合成し、有機 EL の光取り出し効率向上の可能性を見出す。

(2) ブロック共重合体によるナノ構造形成

- ・ 有機半導体部位を有する BCP を合成し、特徴を生かしたナノ構造の形成について検討を行う。
- ・ 異なる分子腫をブロック共重合することで、高分子の一次構造がサイズや形状に与える影響を調査する。

(3) 長鎖アルキル基を導入した π -共役系におけるナノ秩序構造の形成

- ・ 末端に長鎖アルキル基を導入した新規 π -共役系分子を合成する。
- ・ π -スタッキングを介してナノ秩序構造を形成し、ホール・電子輸送に最適な分離積層型集合体の形成を検討して、光電変換デバイスを作製する。

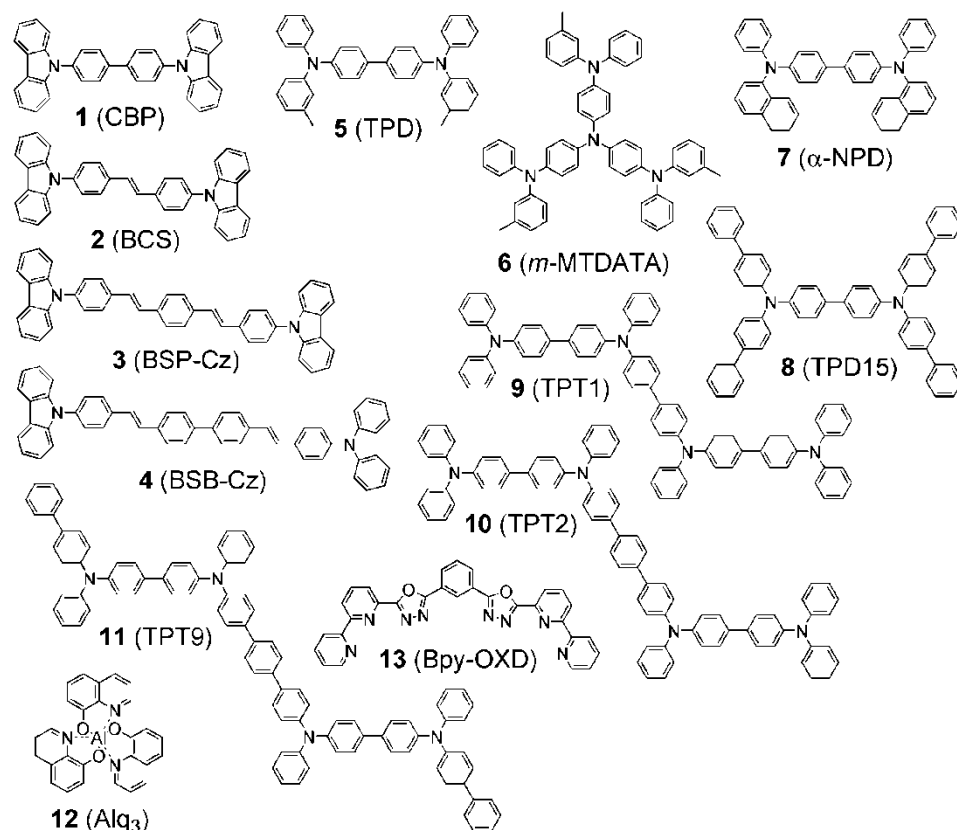
(2B)-1-2-1 分子配向による高次構造制御の要素研究

要素研究として、有機薄膜を形成する分子について、VASE による配向性評価を行った。その結果に基づいて、水平配向性を示す分子の設計指針を考察した。また、それとはまったく異なる、水平配向性を誘起する分子設計指針を考案した。有機薄膜中にドーピングするりん光発光性材料について、水平配向性を示す分子を設計・合成し、有機 EL デバイスの発光材料として、使用した時の特性を評価した。

a. 配向性評価と分子設計指針

有機分子の持つポテンシャルを薄膜状態で最大限に活かすためには、分子の配向状態を制御する必要があるが、真空蒸着により形成した有機アモルファス膜は等方的であり、その膜中で分子は三次元的にランダムに配向しているものと考え

られてきた。実際、本格的な有機 EL の研究開始以来、約 20 年が経過しているが、有機アモルファス膜中の分子配向に注目した研究例は極めて少ない⁶⁾。そこで、J.A. Woollam 社製 M-2000U を使用し、様々な有機 EL 材料の薄膜について、VASE により分子の配向性を測定した(図①-(2B)-1-2-1.1)。



図①-(2B)-1-2-1.1 評価対象とした発光材料・電荷輸送材料

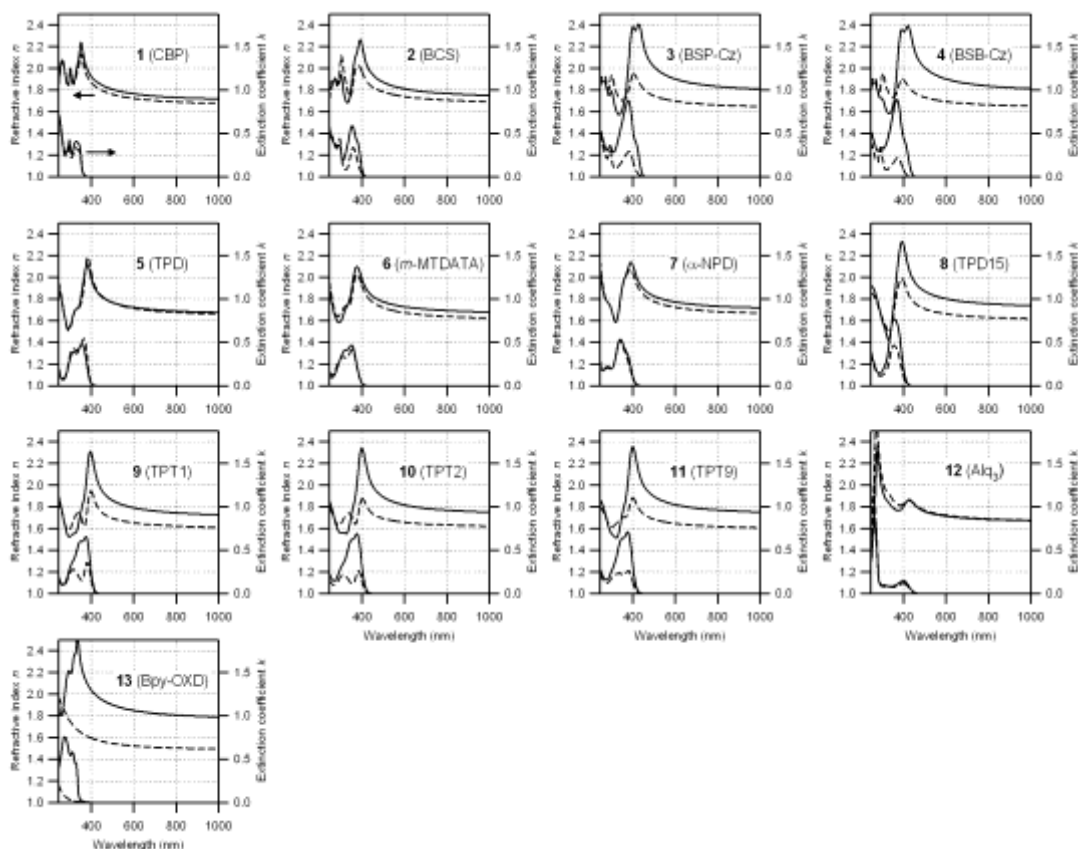
図①-(2B)-1-2-1.2 に、一軸異方性モデルを用いた解析により得られた各種アモルファス膜の屈折率・消衰係数を示す。特に長い骨格あるいは平面状の骨格を有する分子の膜の光学異方性が大きく、基板平行方向に大きな屈折率・吸収係数を有していることが見いだされた。

両端にカルバゾール基を有する **1-4** の結果から、分子が長いほど光学異方性が大きいことが分かる。さらに VASE による評価結果を分子配向の異方性と直接関連付けるため、下記式の配向パラメータ S を導入し評価を行った⁶⁾。

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o}$$

ここで<...>は平均値を意味し、 θ は分子軸と基板法線方向のなす角、 k_o および

k_e はそれぞれピーク波長における基板平行方向および垂直方向の消衰係数を示している。分子が完全に平行配向している場合は $S = -0.5$ となる。2 目目の等号は、分子の遷移双極子モーメントが分子軸に平行であるときに成り立つ。配向パラメータは **1-4** でそれぞれ、 -0.07 、 -0.17 、 -0.29 、 -0.33 と求まり、分子長と分子配向度との相関が明確に示された。



図①-(2B)-1-2.1.2 多入射角分光エリプソメトリー測定と異方性解析により得られた各種発光材料・電荷輸送材料のアモルファス膜の屈折率と消衰係数(実線：基板平行方向 n_0 および k_0 、点線：基板垂直方向 n_e および k_e)

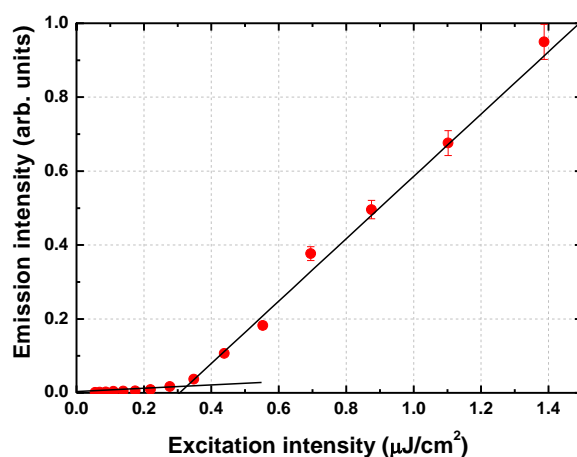
トリフェニルアミン系正孔輸送材料 **5-11** については、長い骨格(**9-11**)あるいは広がった平面状骨格(**8**)を有する材料の膜に大きな異方性が見られた。算出された配向パラメータを(表①-(2B)-1-2.1.1)に示す。過去に、これら正孔輸送材料のガラス転移温度(T_g)と、正孔輸送層の厚膜化によるデバイスの駆動電圧変化(ΔV)との間に相関が見られるという報告をしてきたが⁷⁾、これらと配向パラメータとの間にも相関が見られ、 T_g と ΔV の相関関係の間に分子配向が関わっている可能性が示唆される。

表①-(2B)-1-2-1.1 正孔輸送材料の配向パラメータと各種特性

	T_g (°C) ^[10]	MW	S	ΔV (V) ^[10]
5	58	517	0.02	2.01
6	75	789	-0.04	1.90
7	96	589	-0.01	1.60
8	132	793	-0.15	1.41
9	144	975	-0.20	0.96
10	150	1051	-0.28	0.60
11	155	1204	-0.27	0.37

電子輸送材料 **12,13** についても特徴的な結果が得られた。優れた電子輸送特性を示す **13** の膜^{4,8)} に、極めて大きな光学異方性が見られた。平面性の高い安定配座構造⁴⁾ が厚み方向にスタッキングすることで、大きな一軸異方性が生じているものと考えられ、 π 電子系の大きな重なりが優れた電気特性に寄与しているものと予想される。

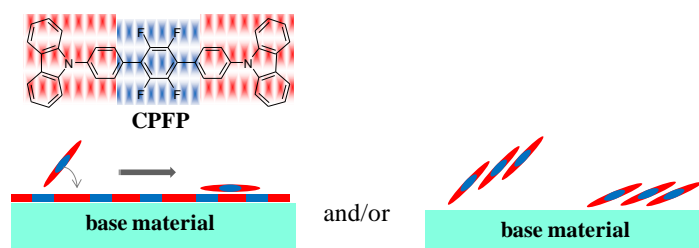
BSB-Cz は、ホスト分子の薄膜中にドーブした場合においても水平配向する傾向がる。これは光増幅過程に關与する遷移双極子モーメントが膜内で揃っていることを意味しており、単位長さあたりの光増幅率が飛躍的に向上する。そのため、レーザー発振閾値の著しい低下が生じると考えられる。



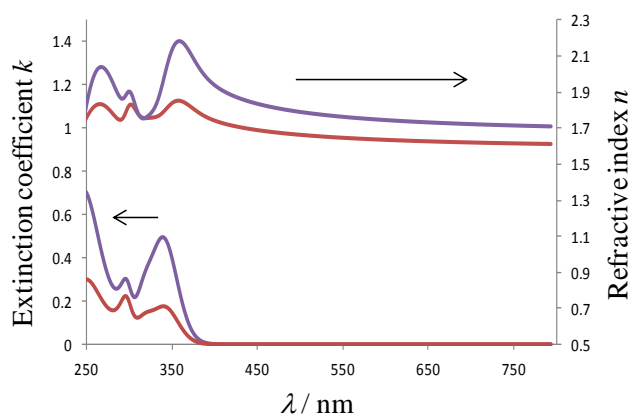
図①-(2B)-1-2-1.3 6wt%-BSB-Cz:CBP 薄膜の ASE 発振特性. $E_{th}=0.32 \text{ mJ/cm}^2$ に閾値を示す.

b. 新奇分子設計指針による分子の水平配向

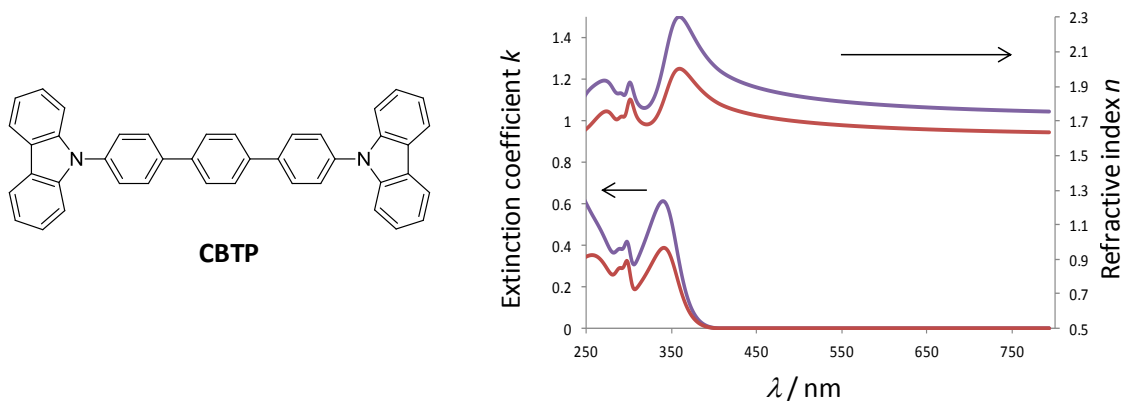
分子長を長くすると水平配向性が向上することが示されたが、これは同時に共役系の拡張によるバンドギャップの低減を伴うことを意味する。有機 EL ホスト材料等への応用を考えると、このことは、水平配向性材料の用途を強く制限する要因となってしまう。つまり、分子長を伸ばすことなく、分子を水平配向させる手法を開発することが、より好ましい。パーフルオロフェニル基とフェニル基は、通常の π - π スタッキングとは異なり、ドナー・アクセプター相互作用によって、二枚の芳香環が上下にきれいに重なるという性質がある⁹⁾。ドナー部位とアクセプター部位を同時に有する分子では、それぞれの部位が重なってスタッキングすることから、分子が垂直に立つことが困難になると期待できる(図①-(2B)-1-2-1.4)。あるいは、電荷の偏りから、末端のカルbazol部位が基板上に接触した後、反対の電荷をもつアクセプターユニットが基板に対して接触しようとするため、水平に配向しやすくなることが期待できる。ドナー・アクセプター型分子として、1,4-ビス{4-(N-カルbazolリル)フェニル}-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン(CFPF)を新規に合成した。シリコンウェハー上にCFPFを膜厚が60 nmになる様に蒸着した膜について、エリプソメトリー測定を行った。解析結果を図①-(2B)-1-2-1.5に示す。消衰係数より算出されるSの値は-0.29であり、分子が薄膜中で高度に水平配向していることが示された。対象化合物として、CFPFと分子長が全く同一である、*p,p'*-ビスカルbazolリルターフェニル(CTP)の水平配向性を評価したところ、Sの値は-0.14であった(図①-(2B)-1-2-1.6)。このことから、ドナー・アクセプター構造をとらせることが水平配向性に有効に働いていることが示された。



図①-(2B)-1-2-1.4 ドナー・アクセプター型分子の水平配向模式図



図①-(2B)-1-2-1.5 CPF 薄膜のエリプソメトリ解析結果(赤線： n_x, k_x ;青線： n_z, k_z)

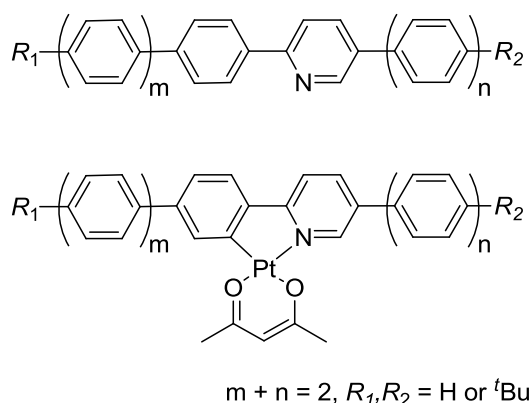


図①-(2B)-1-2-1.6 CTP 薄膜のエリプソメトリ解析結果(赤線： n_x, k_x ;青線： n_z, k_z)

c. 水平配向性を示すりん光発光性ドーパントの合成と有機 EL 特性

有機 EL の発光層からの発光は、その方向性がランダムであることから、デバイスを構成する各層と大気との屈折率の違いと電極のプラズモン吸収によって、わずか 20%程度しか外部に取り出すことができない³⁾。これに対し、発光分子の遷移双極子モーメントを水平に配向させることで発光の向きを制御することで、光を取り出す効率(Φ_{out})を向上させることが可能となる⁴⁾。有機 EL 中の電荷再結合によって生じる励起子は、一重項が 25%、三重項が 75%であると言われており、重原子効果によって項間交差が促進されるような発光材料を使用した場合、生成した励起子の 100%を利用することができる。このことから、りん光発光性金属錯体が発光材料として良く使用されている。白金(II)錯体は、発光量子収率が一般に低いと認識されており、平面型 4 配位構造をとるため、会合体を形成しやすく、アニヒレーションを起こしやすいことから、有機 EL 発光材料としてはあまり好まれる化合物系ではない¹⁰⁾。しか

しながら、水平配向性を示す発光材料の開発という観点においては、平面4配位型という白金(II)錯体の構造的特徴は有効であると期待できる。一般的な白金(II)錯体の一つである、フェニルピリジンとアセチルアセトン配位子とした白金(II)錯体を母骨格として、フェニルピリジン配位子の共役系を直線状に拡張した配位子を合成し、錯体としたもの(図①-(2B)-1-2-1.7)について、水平配向性を検討し、有機ELデバイスを作製し、特性を評価した。

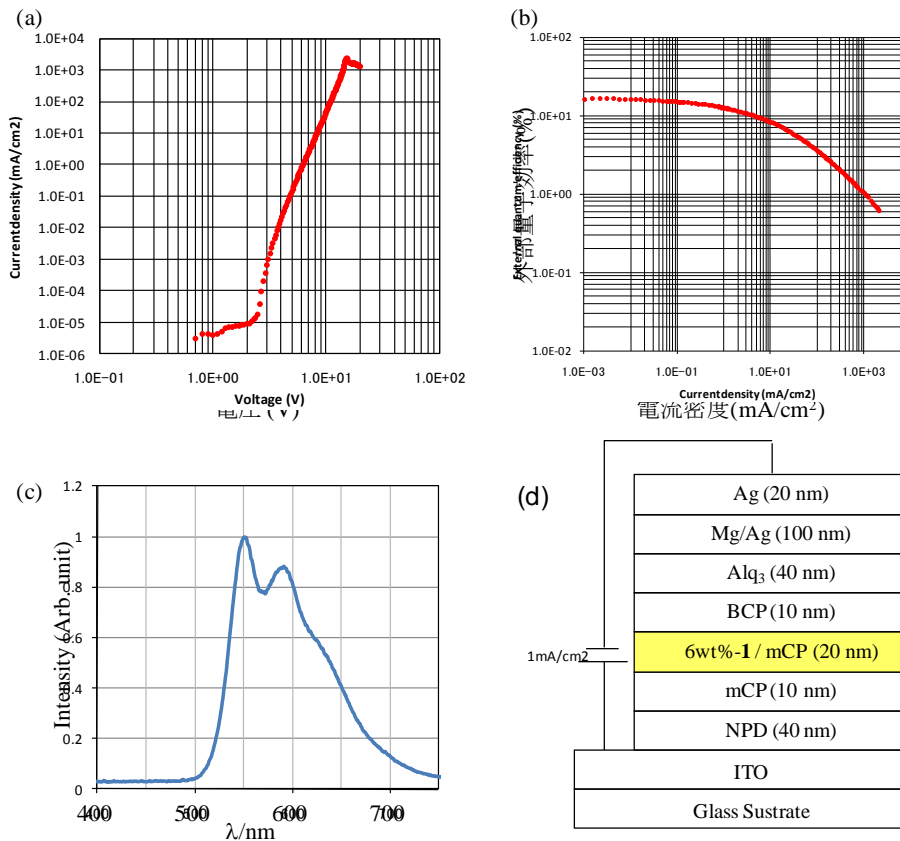


図①-(2B)-1-2-1.7 水平配向するように分子設計した配位子と錯体の構造式

[アセチルアセトナト- $\kappa\text{O}_2, \kappa\text{O}_4$][1-[[4-(4-*tert*-ブチルフェニル)フェニル]-2-ピリジル- κN]フェニル- $\kappa\text{C}2$]白金(II) (e1Pt)は、光励起によって $\Phi_{\text{PL}} = 50\%$ で550 nmにピークトップを持つ黄色のりん光発光を示し、CBP、mCP中で水平に配向することを明らかにした。錯体e1Ptを発光材料として、有機ELデバイスを作製したところ、外部量子効率 η_{EQE} が最大で15.8%であった。デバイスの構造と特性を図①-(2B)-1-2-1.8に示す。有機ELデバイスの η_{EQE} は、次式で定義される。

$$\eta_{\text{EQE}} = \Phi_{\text{OUT}} \times \gamma \times \eta_{\text{ST}} \times \Phi_{\text{PL}}$$

ここで、 Φ_{OUT} は光の取り出し効率、 γ はキャリアの再結合率、 η_{ST} は励起子の生成効率、 Φ_{PL} は発光量子効率である。白金(II)錯体はりん光発光分子であり、励起子の生成効率 η_i は、重原子効果による項間交差の促進を加味して、1とみなすことができる。キャリアバランス γ を1と仮定したとき、 Φ_{OUT} は少なくとも32%以上であると算出され、従来限界値とされてきた Φ_{OUT} と比較して60%、値を向上することに成功した¹¹⁾。



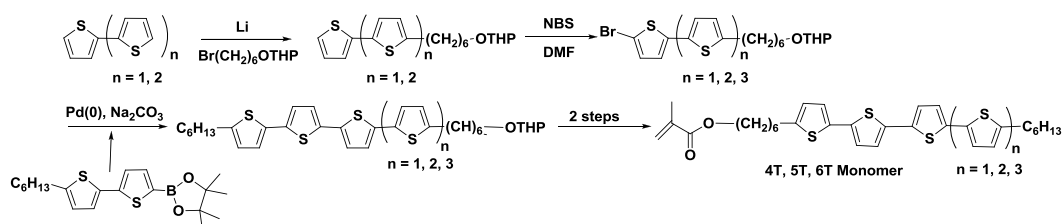
図①-(2B)-1-2-1.8 有機ELデバイスの (a) J-V プロット、(b) Ex-J プロット、(c) EL スペクトル、(d) デバイス構造.

(2B)-1-2-2 ブロック共重合体によるナノ構造形成についての要素研究

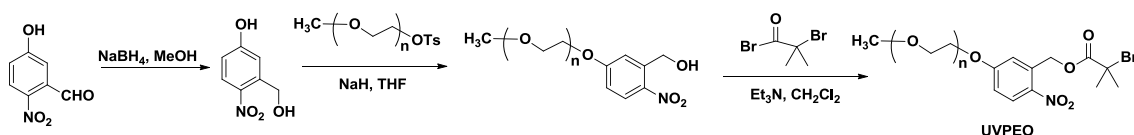
要素研究として、代表的な有機半導体であるオリゴチオフェンを側鎖に導入した液晶性有機半導体ブロックコポリマー (BCP) を合成し、物性及びマイクロ相分離挙動の評価と、デバイス化について検討を行った。その結果を基に、ナノポア構造の構築を目的として、エッチング耐性を有する POSS ユニットを持つ BCP を合成し、マイクロ相分離構造形成の検討を行った。

a. 液晶性有機半導体ブロックコポリマーの合成とポーラス構造体形成

図①-(2B)-1-2-2.1 のスキームに従い液晶性の発現が期待される新規液晶性有機半導体モノマー(4T, 5T, 6T)の合成を行った。また、UV 開裂型の開始剤 (UVPEO)は、図①-(2B)-1-2-2.2 に示す手法で合成した。

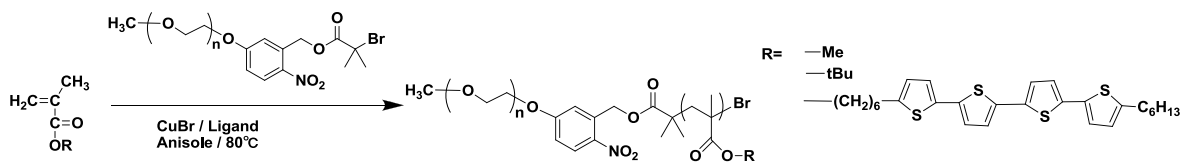


図①-(2B)-1-2-2.1 液晶性有機半導体モノマーの合成スキーム

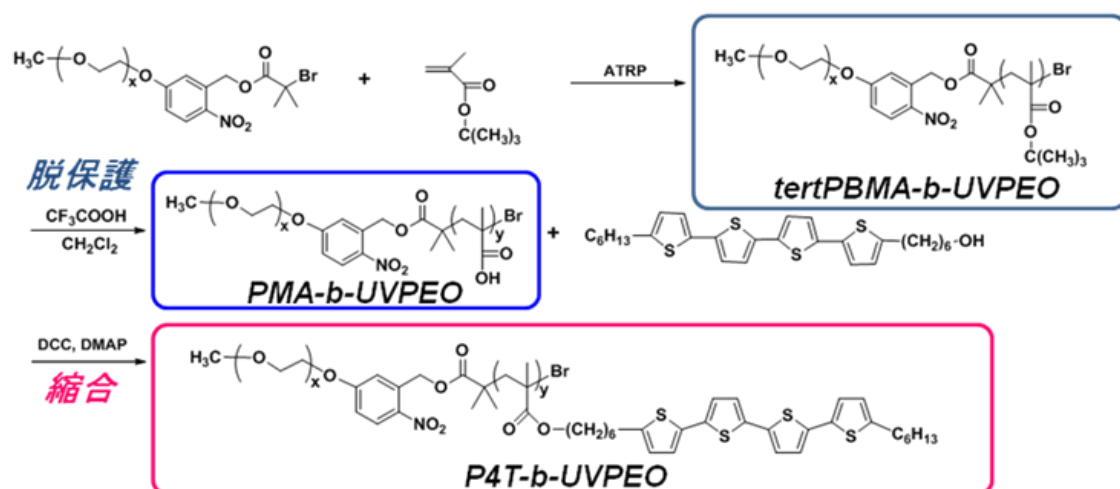


図①-(2B)-1-2-2.2 光開裂型開始剤の合成スキーム (n = 17, 50, 125)

開始剤 UVPEO に汎用性モノマーである MMA、tBMA を用いて、ATRP 法による重合をおこなうことで、狭い分子量分布を有する BCP の重合処方確立出来た(図①-(2B)-1-2-2.3)。モノマー4T を使用した場合、重合が初期段階で停止してしまうことが明らかになったので、ATRP 法により重合した *tert*-PBMA-*b*-UVPEO の *tert*-ブチル基を脱保護し、末端に有機半導体モノマー 4T-OH を縮合させることで、液晶性と有機半導体特性を有する BCP の合成に成功した(図①-(2B)-1-2-2.4)。ポリマー溶液に各種時間 UV 光を照射した時の GPC 測定結果を表①-(2B)-1-2-2.1 及び図①-(2B)-1-2-2.5 に示す。UV 照射-アルコールでの選択的除去を行いポーラス構造体の作製が可能であることが分かった。



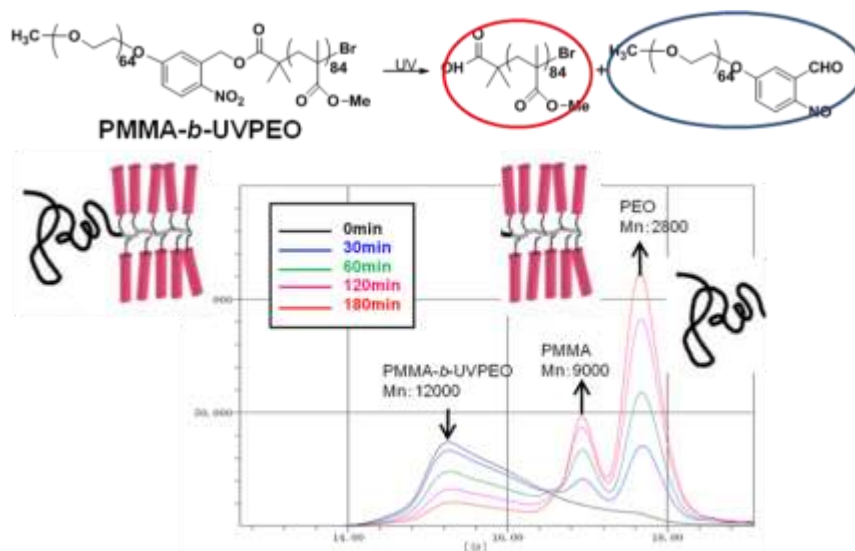
図①-(2B)-1-2-2.3 ATRP 法による BCP の合成スキーム



図①-(2B)-1-2-2.4 縮合による有機半導体 BCP の合成スキーム

表①-(2B)-1-2-2.1 BCP の分子量及び熱特性

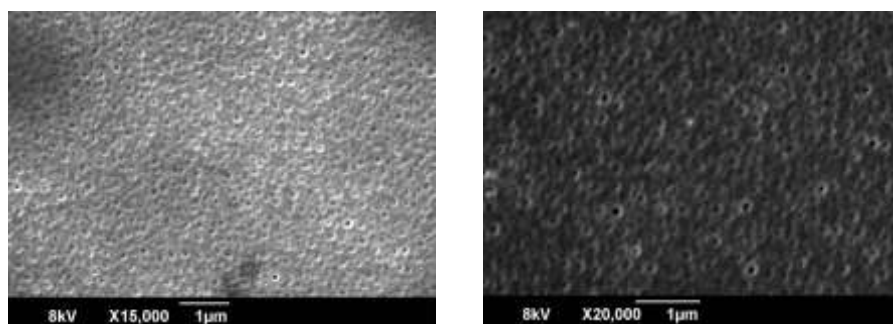
Sample	X : Y	Mn (GPC)	PDI	反応率(%)	Thermal property (°C)
P4T	0:13	8080	1.20	48 (13 量体)	C 133 Sm 250 I
BCP1	50:18	14600	1.18	72 (18 量体)	C 154 Sm 208 I
BCP2	125:21	22000	1.22	58 (21 量体)	C 79 Sm 152 I



図①-(2B)-1-2-2.5 各種時間 UV を照射した時の GPC 測定

合成した BCP2 の薄膜について、溶剤アニール処理を行うことで、フ

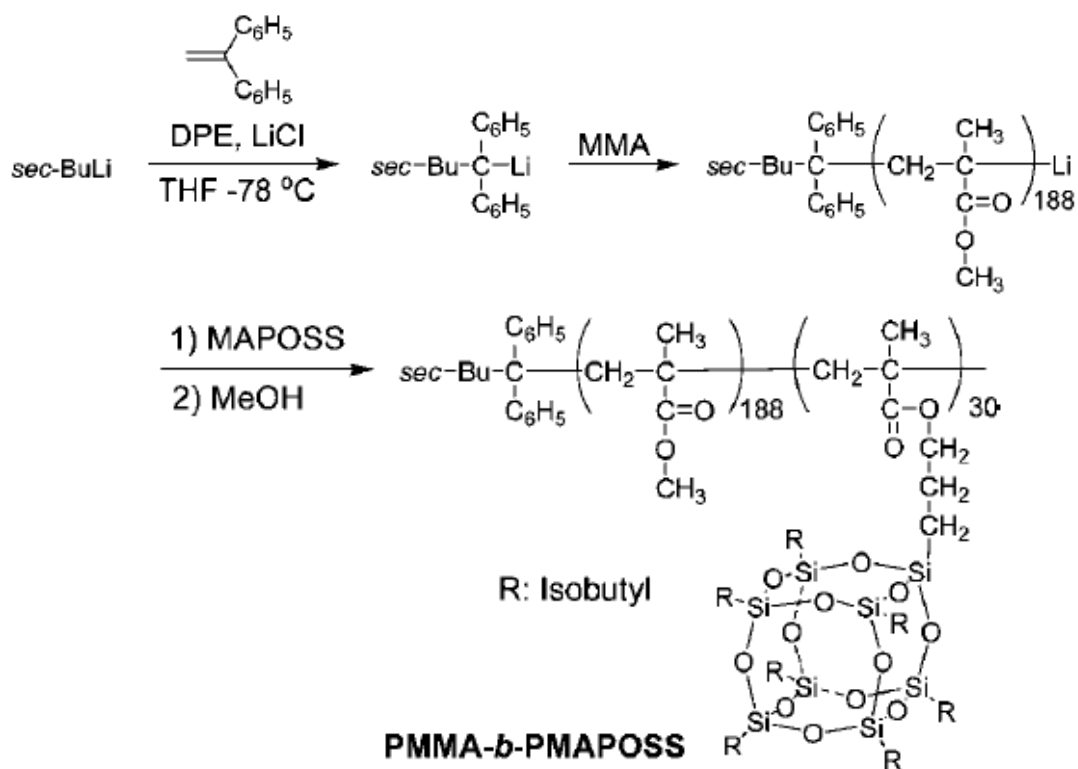
フィルム全面にマイクロ相分離構造による、約 200 nm の径を有するポアを形成することに成功した。307 nm のバンドパスフィルターを使用して UV 照射を照射し、メタノールによるリンス処理を行うことで、PEO 部位のみを選択的に除去し、ポーラス膜の SEM 観察像のコントラストの向上と、孔の高さの増加が確認できた(図①-(2B)-1-2-2.6)。



図①-(2B)-1-2-2.6 ベンゼンによる溶剤アニール処理をした BCP2 薄膜の SEM 像(左)と UV 照射後リンス処理をした薄膜(右).

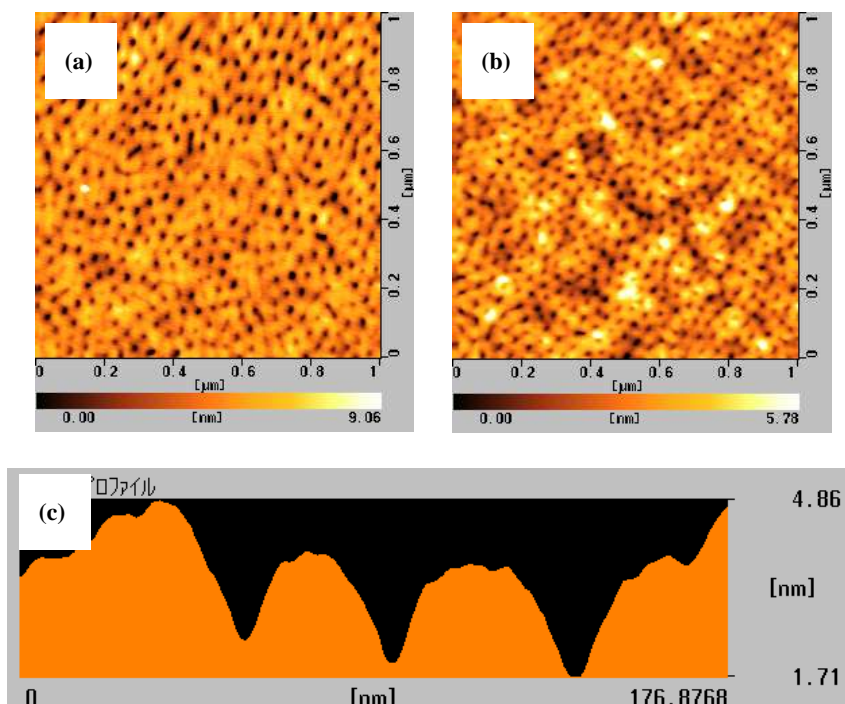
b. BCP への耐エッチング性ユニット導入とポーラス構造の微細化

さらなる微細構造の作製を目指し、耐エッチング性を有するポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)ユニットとメチルメタクリレート(MMA)ユニットからなる BCP を、図①-(2B)-1-2-2.7 に従い合成した¹²⁾。



図①-(2B)-1-2-2.7 PMMA-*b*-PMAPOSS の合成スキーム

合成した PMMA-*b*-PMAPOSS の薄膜を二硫化炭素で溶剤アニールすることで、ポアサイズ径 30 nm のシリンダ構造体が作製できた。リアクティブイオンエッチング装置を用いて、出力 100 W で 10 秒間、酸素プラズマエッチング処理を行うことで、マイクロ相分離により形成されたシリンダ構造体の PMMA 部分のみが選択的にエッチングされ、ポア径約 20 nm 程度の孔の形成が確認された。図①-(2B)-1-2-2.8 にプラズマ処理後の AFM 観察結果を示す。この孔径は熱電変換デバイスに適用するにあたり要求される構造条件を満たしておりデバイスへの応用の詳細は、中項目(2B)-2 で記載する。



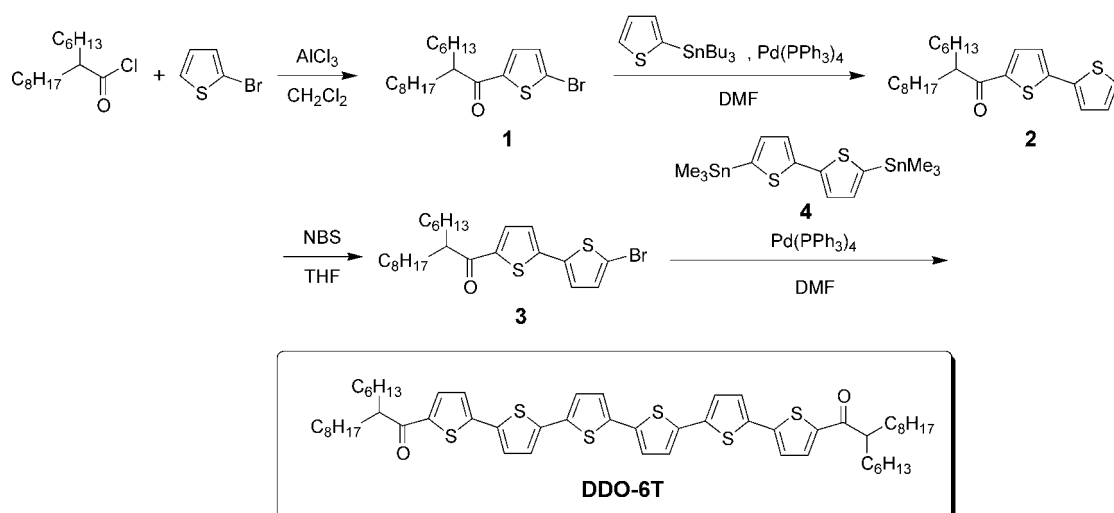
図①-(2B)-1-2-2.8 酸素プラズマエッチング処理後の AFM 像(a) 膜厚 15 nm, (b) 膜厚 50 nm, (c) 断面プロファイル.

(2B)-1-2-3 長鎖アルキル基を導入した π -共役系におけるナノ秩序構造の形成の要素研究

要素研究として、有機薄膜太陽電池のドナーユニットとなりうるオリゴチオフェンをモチーフにして、分子末端に分岐アルキル鎖を導入することにより、有機溶媒への高い溶解性を付与した新規オリゴチオフェン誘導体を設計・合成し、太陽電池デバイスを湿式プロセスで作製した。

a. 溶解度を向上させたオリゴチオフェン類の合成

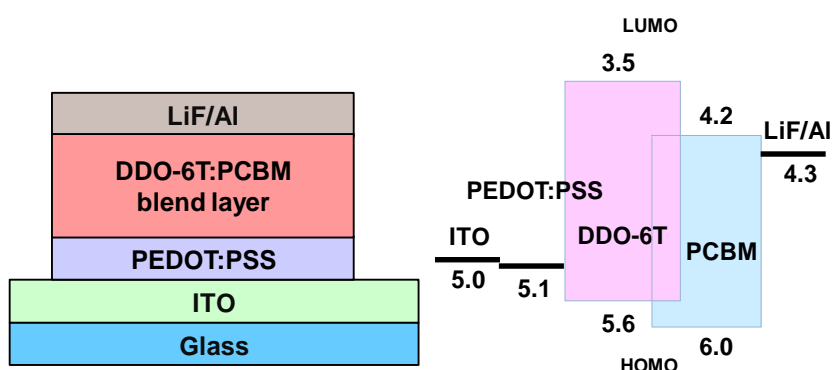
新規可溶性オリゴチオフェン (DDO-6T) は、図①-(2B)-1-2-3.1に示すスキームに基づいて合成した。まず、Friedel-Crafts アシル化反応を用いて、2-ヘキシルデカノイル基をチオフェン環 2 位に導入し、化合物 **1** を得た。次いで、2-トリブチルスチルチオフェンとの Stille カップリング反応により、チオフェン環を伸長した化合物 **2** を合成した。さらに、*N*-ブロモスクシンイミド (NBS) により末端部位のブロモ化を行い、化合物 **3** を得た。最後に、化合物 **3** とジスチルビチオフェン **4** との Stille カップリング反応により、DDO-6T を合成した。精製後、DDO-6T は赤色粉末として収率 92% で得られた。



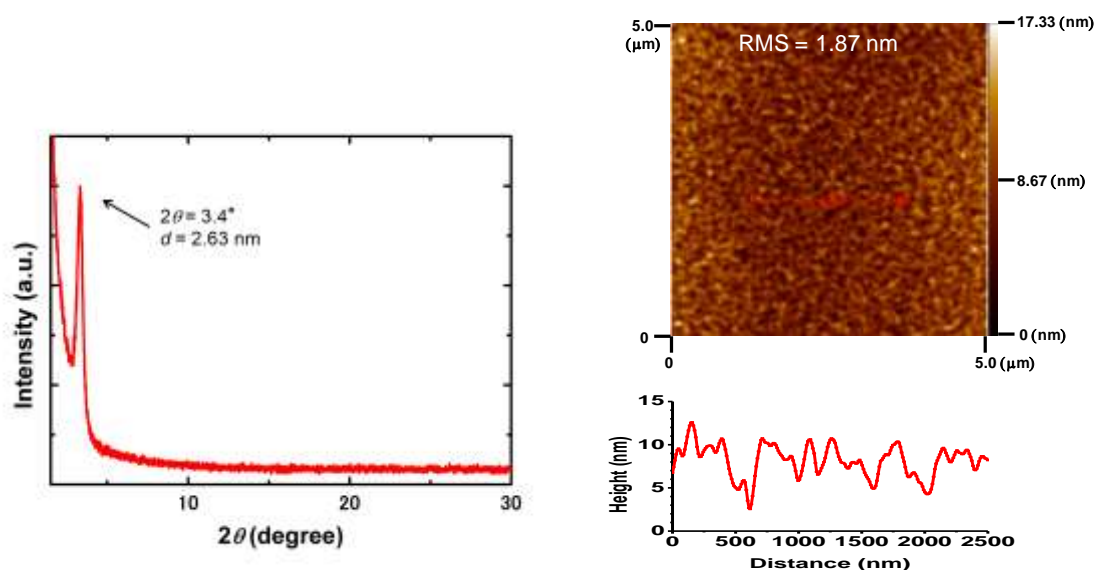
図①-(2B)-1-2-3.1 可溶性オリゴチオフエン誘導体の合成スキーム.

b. 新規可溶性オリゴチオフエンを使用した湿式プロセスによる太陽電池の作製

DDO-6T (ドナー):PCBM (アクセプター) 混合スピコート膜を活性層として用いた太陽電池を作製した。素子構造とエネルギーダイアグラムを図①-(2B)-1-2-3.2 に示す。材料混合比 6:4 の場合に良好な特性を示し、光電変換効率は 0.74%、 V_{oc} は 0.9 V であった。カルボニル基の電子求引効果のため、DDO-6Tは深いHOMOエネルギー準位を有し、高い V_{oc} が得られた。X線回折パターンと AFM 像から、DDO-6T:PCBM を太陽電池に用いた場合には、ナノ秩序構造を保持した活性層を形成していることが示唆された(図①-(2B)-1-2-3.3)。



図①-(2B)-1-2-3.2 太陽電池の素子構造とエネルギーダイアグラム



図①-(2B)-1-2-3.3 DDO-6T 薄膜の X 線回折パターン (左) と AFM 像 (右)

(2B)-1-2-4 中間成果のまとめ

分子配向による高次構造の構築を目的として、種々の有機 EL 材料について、VASE によって配向性を評価し、オーダーパラメータを導出することによって配向性の度合いを数値化して、分子構造と水平配向性の相関を明らかにした。分子長が長いほど、分子は有機薄膜を形成した時に水平配向性を示す傾向があった。水平配向性を示す分子の設計指針として、分子の長さを長くすることが有効であるということを提示できた。

同一の分子長である CTP と新規に合成した CPFPP において、ドナー・アクセプター構造を有する CPFPP がより強く水平配向性を示すことを明らかにした。水平配向性分子を得るにあたり、分子長を伸ばすという分子の物理的特徴における分子設計指針とはまったく異なる、ドナー・アクセプター型構造の形成という分子設計指針が有効であるということを提示した。

従来ランダム配向であると思われてきた、有機アモルファス薄膜中における分子が、形状によっては水平配向することを明らかにし、分子設計指針に基づいて合成した分子を水平配向させることに成功した。

共役系を直線状に拡張したフェニルピリジン配位子を有する白金(II)錯体である e1Pt が、有機 EL ホスト材料が形成する薄膜中に共蒸着法によってドーブした時、水平に配向することを明らかにした。錯体 e1Pt を、有機 EL デバイスの発光材料として用いたとき、外部量子効率 $\eta_{\text{EQE}} = 15.8\%$ 、光取り出し効率 $> 32\%$ であった。通常の有機 EL デバイスの光取り出し効率は 20%程度であることが言われており、

今回得られた値は従来の値と比較して 60%値が向上したことになる。

分子の水平配向性に関連した研究は、以上のように良好な結果が得られたので、実証/基盤研究を平成 23 年度から 24 年度にかけて行った。

ブロック共重合体によるナノ構造形成を目的として、オリゴチオフエン部位を有する BCP の合成法を確立した。合成した BCP 薄膜をソルベントアニールすることでマイクロ層分離構造を形成し、バンドパスフィルターを介して UV 処理を行うことで、ナノポーラス薄膜を得ることができた。耐エッチング性ユニットの POSS 部位を有する BCP を合成し、その有機薄膜について二硫化炭素でソルベントアニール処理を行った後、酸素プラズマエッチングを行うことで、ポア径 20 nm 程度のナノポーラス薄膜を形成することに成功した。

薄膜中のフォノンの伝導に影響を与えるのに、十分に微細なサイズのポアを有するナノポーラス薄膜の形成に成功したので、この構造体を熱電変換デバイスへ応用することとし、中項目(2B)-2 として平成 23 年度から 24 年度にかけて実証/基盤研究を行った。

長鎖アルキル基を導入した π -共役系におけるナノ秩序構造の形成を目的とし、オリゴチオフエンに分岐アルキル鎖を導入して溶解性を向上させた化合物 DDO-6T を合成した。DDO-6T と PCBM の混合溶液をスピコートしたものを活性層とした有機薄膜太陽電池を作製し、駆動を確認した。活性層について、AFM、X 線回折パターンの測定を行ったところ、ナノ秩序構造を形成していることが示唆された。有機薄膜太陽電池については、中項目(2A)-1 において良好な結果が得られたため、これ以上の検討は本項目では行わなかった。

(2B)-1-3 実証/基盤技術研究

分子配向による高次構造の構築に関する要素研究の結果を基に、平成 23 年度から 24 年度にかけては、実用化を目指した有機 EL デバイスの開発研究を行った。要素研究で、水平配向性分子を得るには、直線状に長い構造を持たせることと、ドナー・アクセプター型の構造をとらせることが、分子設計指針として有効であることを明らかにした。

有機 EL デバイスに電圧をかけたとき、電荷再結合によって生じる励起子の生成効率は、一重項が 25%、三重項が 75%であり、りん光発光性デバイスでは、重原子効果を利用して項間交差を促進させることで、100%の励起子を発光に使用することができる。このことから、りん光発光性金属錯体を発光材料とすることが望ましく、水平配向性を示すには、分子の平面性が高いほうが好ましいことから、白金(II)錯体に着目して要素研究を行った。フェニルピリジン直線上に伸ばした配位子を持つアセチルアセトナト白金(II)錯体 $e1Pt$ は水平配向を示し、黄色の発光を呈する、外部量子効率 $\eta_{EQE} = 15.8\%$ 、光取り出し効率 $\Phi_{OUT} > 32\%$ の有機 EL デバイスを形成することができた¹¹⁾。

発光材料の水平配向による、光取り出し効率の向上は確認できたものの、発光性錯体自身の発光量子収率が 50%と中程度であったため、有機 EL デバイス自身の η_{EQE} は 16%にとどまっていた。光取り出し効率の上限が従来 20%程度であるとされてきたことから、りん光発光性有機 EL デバイスの η_{EQE} の上限は 20%であるとされ、Ir(III)錯体系を使用したデバイスでこの値に近いものが報告されてきた。本項目では、より安価なメタルソースである白金を使用して、この上限値である 20%に匹敵するデバイスの実現を目標とした。また、実用化に当たっては、発光色の多色化(RGB 色の実現)が必要となる。そして、デバイス自体の寿命の向上も、重要な課題の一つとなる。このことから、発光材料自身の安定性の向上と、デバイス構造自体の検討が必要となる。

発光材料の検討以外にも、デバイスを形成する周辺材料(ホール輸送性材料、電子輸送性材料、ホスト材料等)の改良も視野に入れる必要がある。周辺材料の電荷輸送性を向上させることは、デバイスの低電圧駆動を可能とすることから、省エネ化、発熱を抑えることによるデバイスの長寿命化につながる。分子を水平配向させることによって、 π -共役系の軌道の重なりを大きくすることができれば、電荷輸送能が向上すると期待される。しかしながら、分子長を伸ばし、共役系を拡張して分子を配向させた場合、分子のバンドギャップが狭くなり、励起子のエネルギーをロスさせてしまう可能性が生じる。そこで、共役系を拡張せずに分子を

配向させる分子設計指針である、ドナー・アクセプター型構造を持つ分子を各種合成し、有機 EL 材料への応用を目的として移動度の評価を行った。

以上のように、実証/基盤技術研究として、1) 発光材料の発光量子収率の向上、2) 高発光量子収率水平配向性発光材料による外部量子効率の向上、3) 発光の多色化、4) 発光材料の安定性の向上、5) 構造改良によるデバイスの長寿命化、6) 水平配向性を有する周辺材料の開発を行った。1) の項目については、発光量子収率 80%を目標値と定め、検討を行った。2) については、有機 EL デバイスの外部量子効率 η_{EQE} が20%に到達することを目標とした。3) については、RGB 三原色の発光を目標とした。4) については、発光材料が 350 度程度で分解しないことを目標とした。5) については、100 時間以上の駆動が可能となるデバイスの作製を目標とした。6) については、要素研究において高度な水平配向性を示した BSB-Cz のオーダーパラメータ $S = -0.33$ 以下となるような分子の創成を目標とした。

(2B)-1-3-1 りん光発光性白金(II)錯体の発光量子収率向上

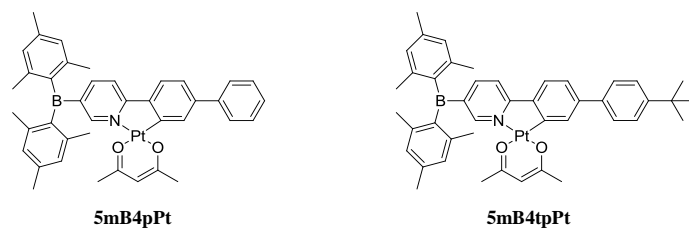
有機 EL デバイスの η_{EQE} は、次式で定義される。

$$\eta_{EQE} = \Phi_{OUT} \times \gamma \times \eta_{ST} \times \Phi_{PL}$$

ここで、 Φ_{OUT} は光の取り出し効率、 γ はキャリアの再結合率、 η_{ST} は励起子の生成効率、 Φ_{PL} は発光量子効率である。水平配向によって Φ_{OUT} を向上させたとしても、 Φ_{PL} の値が低いと、デバイスの η_{EQE} は向上しない。白金(II)錯体は一般に、 Φ_{PL} が低いと認識されているが¹⁰⁾、高い Φ_{PL} を与える分子の合成を目的として、検討を行った。

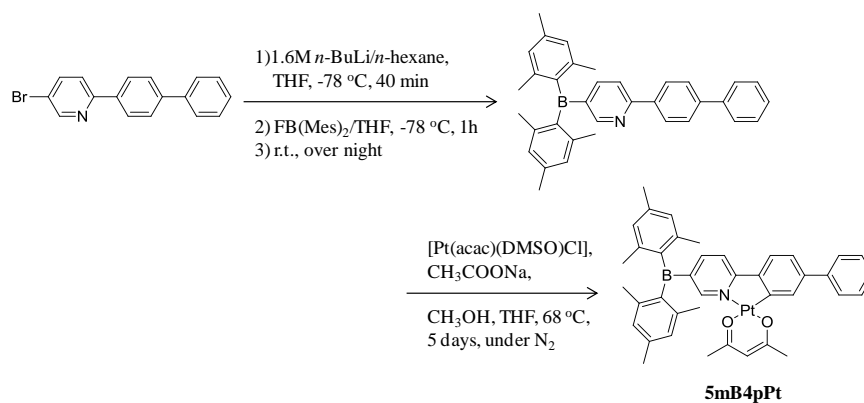
a. ジメシチルボランの導入による発光量子収率向上

フェニルピリジル白金(II)錯体の配位子にジメシチルボランを導入することが、発光量子収率の向上に有効であることが報告されている¹³⁾。そこで、直線型白金(II)錯体にジメシチルボランを導入した **5mB4pPt**、**5mB4tpPt** (図①-(2B)-1-3-1.1) を合成した。

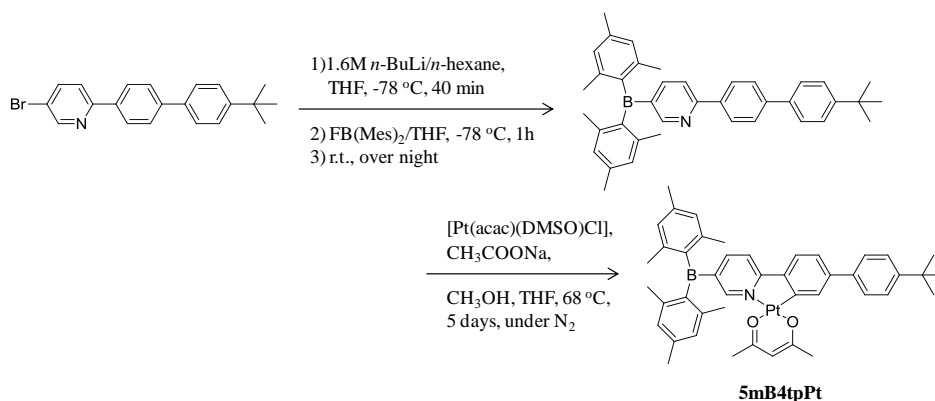


図①-(2B)-1-3-1.1 ジメシチルボラン部位を持つ直線型白金(II)錯体の構造

配位子の合成は、対応する 5-ブロモ-2-アリールピリジンとジメシチルフルオロボランを反応させることで合成した。合成した配位子と [Pt(DMSO)(acac)Cl]と酢酸ナトリウムを、脱水したメタノール中で 5 日間加熱攪拌することで、**5mB4pPt** と **5mB4tpPt** を合成した。合成スキームを図①-(2B)-1-3-1.2,3 に示す。



図①-(2B)-1-3-1.2 **5mB4pPt** の合成

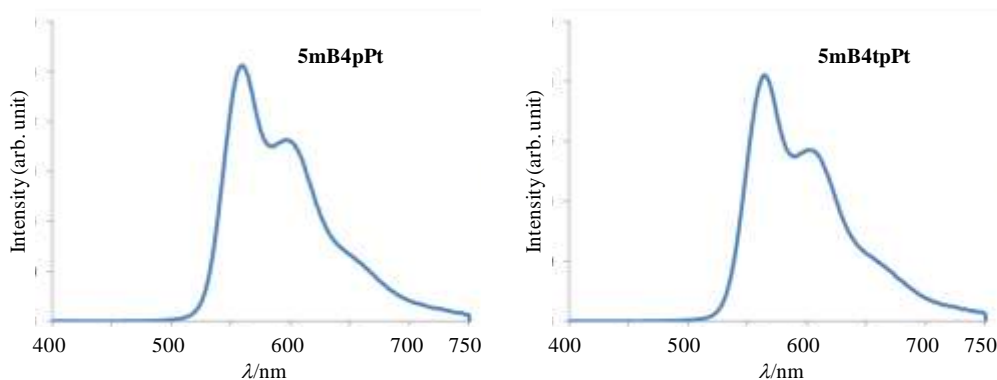


図①-(2B)-1-3-1.3 **5mB4tpPt** の合成

錯体 **5mB4pPt** と **5mB4tpPt** をそれぞれ 6wt% で mCP にドーピングした薄膜 (膜厚 100 nm) を、337 nm の紫外光で励起した際の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-1.4 に示す。両錯体とも、**5TPPhPt** の発光と比べて長波長シフトしており、発光色は橙色であった。 Φ_{PL} の値は約 70% と向上しており、ジメシチルボランの導入はこの系においても有効であった。(表①-(2B)-1-3-1.1) この化合物系で配向性を確認することができれば、OLED の η_{EQE} が 20% を超えることが期待できる。

表①-(2B)-1-3-1.1 **5mB4pPt**、**5mB4tpPt** のドーピング膜の光物性

錯体	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Φ_{PL}
5mB4pPt	560	69
5mB4tpPt	564	70

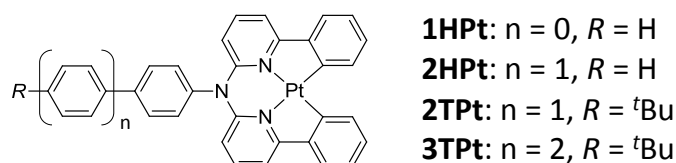


図①-(2B)-1-3-1.4 **5mB4pPt** と **5mB4tpPt** をそれぞれ 6wt% で mCP にドーピングした薄膜の発光スペクトル(膜厚 100 nm、励起光 337 nm)

b. ビス(フェニルピリジル)アミノフェニレン 4 座配位子の導入による発光量子収率向上

要素研究で使用してきた、フェニルピリジン類とアセチルアセトン配位子とした白金(II)錯体系ではなく、4 座配位子として作用するビス(フェニルピリジル)アミノフェニレンを使用した白金(II)錯体(**1HPt**、図①-(2B)-1-3-1.5)が、高い Φ_{PL} を示すことが報告されている¹⁴⁾。この錯体は、Pt-O 結合を含まないことと、4 座配位によるキレート効果を得られることから、従来検討してきたアセチルアセトナト白金(II)錯体系よりも化学的安定性が向上することも期待できる。そこで、この化合物系に水平配向性を持たせることを目的として、架橋アミノフェニレンのパラ位

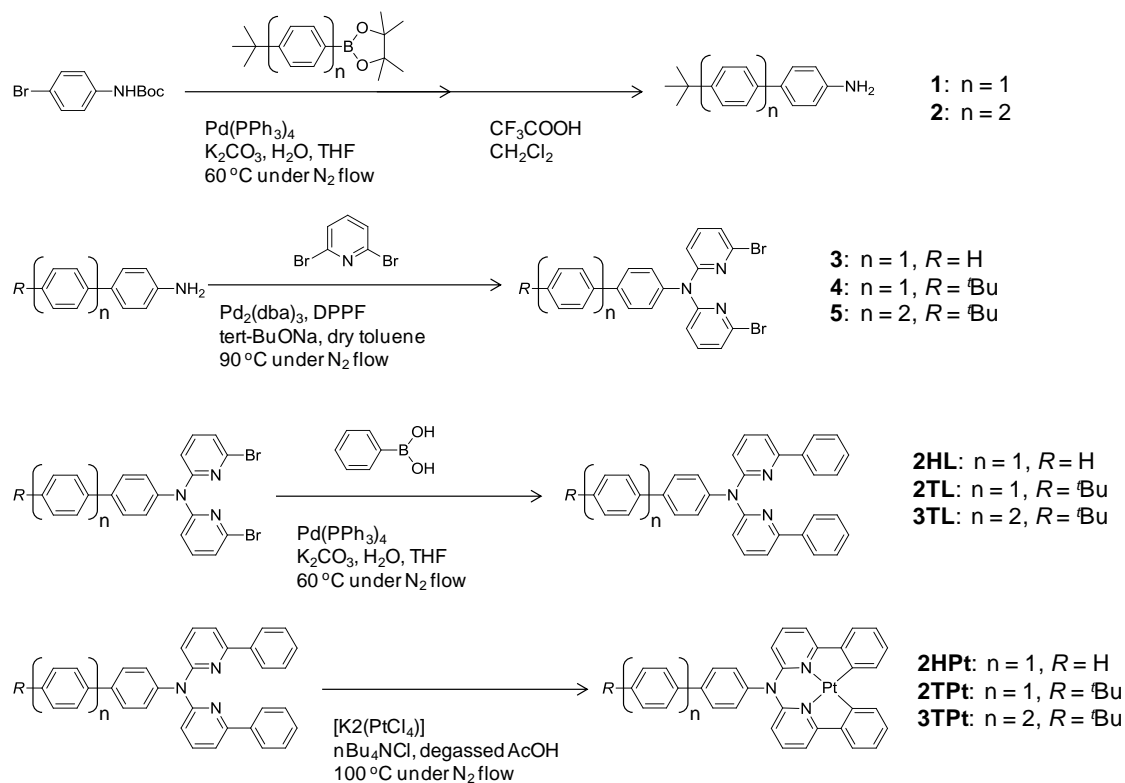
にフェニレン鎖を導入し、直線性を向上させた白金(II)錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt**(図①-(2B)-1-3-1.5)を合成した。



図①-(2B)-1-3-1.5 錯体 **1HPt**、**2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の構造

ア. 錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の合成

4 座配位子 **2HL**、**2TL**、**3TL** は、対応するアミノフェニレンと 2,6-ジブromoピリジンとをカップリングさせて *N,N*-ビス(2-ブromoピリジル-6-イル)アミノフェニレンとし、フェニルボロン酸エステルと鈴木カップリング反応によって縮合することによって合成した。合成した配位子とテトラクロロ白金(II)酸カリウムとを、少量の塩化 *n*-テトラブチルアンモニウム存在下、酢酸溶媒中で加熱することによって、目的の **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** を得た。合成スキームを、図①-(2B)-1-3-1.6 に示す。



図①-(2B)-1-3-1.6 4 座配位子 **2HL**、**2TL**、**3TL** 及び錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の合成

1: Br(C₆H₄)NHBoc (1.50 g, 5.5 mmol)、*tert*-ブチルフェニルボロン酸エステル (1.30 g, 5.0 mmol)、脱水 THF (200 ml)、Pd(PPh₃)₄ (0.58 g, 0.5 mmol)、2M K₂CO₃ aq (5 mL)を窒素雰囲気下の 500 ml 三口フラスコに入れ、60 °Cで 24 時間攪拌した。室温に戻した後、エバポレーターで溶媒を除去した。ジクロロメタンとヘキサンで再沈殿を行った後、ろ過してイオン交換水で洗浄し、真空乾燥を行った。その後、別のフラスコに移し、トリフルオロ酢酸 (20 mL)、ジクロロメタン (20 mL)を加えて 24 時間攪拌した。反応溶液を水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン: ヘキサン)で精製し、白色の粉末 (収率 0.28 g, 25%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 3.69 (s, 2H; NH₂), 6.74 (td, *J* = 8.45 Hz, *J* = 2.33 Hz, 2H; ArH), 7.39- 7.43 (m, 4H; ArH), 7.47 (tt, *J* = 8.35 Hz, *J* = 2.02 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for C₁₆H₁₉N: C, 85.28%; H, 8.50%; N, 6.22%. Found: C, 84.58%; H, 8.34%; N, 6.21%

2: 化合物 **1** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 3.73 (s, 2H; NH₂), 6.77 (td, *J* = 8.55 Hz, *J* = 2.36 Hz, 2H; ArH), 7.44- 7.48 (m, 4H; ArH), 7.56- 7.63 (m, 6H; ArH). Anal. Calcd for C₂₂H₂₃N: C, 87.66%; H, 7.69%; N, 4.65%. Found: C, 87.73%; H, 7.66%; N, 4.61%

3: アミノピフェニル (1.69 g, 10 mmol)、2,6-Dibromopyridine (5.92 g, 25 mmol)、Pd₂(dba)₃ (0.18 g, 0.2 mmol)、DPPF (0.22 g, 0.4 mmol)、ナトリウム *tert*-ブトキシド (2.4 g, 25 mmol)、脱水トルエン (200 mL)を窒素雰囲気下の 300 ml 三口フラスコに入れ 90 °Cで 48 時間攪拌した。室温に戻した後、反応溶液を水に注ぎ、ジクロロメタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ジクロロメタン: ヘキサン)で精製し、黄色の粘性のある液体 (収率 1.92 g, 40%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H; ArH), 7.12 (d, *J* = 7.60 Hz, 2H, ArH), 7.24- 7.26 (m, 2H; ArH), 7.34- 7.46 (m, 5H; ArH), 7.60- 7.63 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for C₂₂H₁₅Br₂N₃: C, 54.91%; H, 3.14%; N, 8.73%. Found: C, 55.08%; H,

3.07%; N, 8.74%

4: 化合物 **3** と同様の方法で合成を行った。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (s, 9H; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.98 (d, J = 8.1 Hz, 2H; ArH), 7.12 (d, J = 7.45 Hz, 2H, ArH), 7.24 (dd, J = 8.5 Hz, J = 1.92 Hz, 2H; ArH), 7.40 (t, J = 7.91 Hz, 2H; ArH), 7.47 (dd, J = 8.41 Hz, J = 1.88 Hz, 2H; ArH), 7.55 (dd, J = 8.46 Hz, J = 1.90 Hz, 2H; ArH), 7.61 (td, J = 8.55 Hz, J = 2.22 Hz, 2H; ArH).

Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_3$: C, 58.12%; H, 4.31%; N, 7.82%. Found: C, 58.14%; H, 4.34%; N, 7.71%

5: 化合物 **3** と同様の方法で合成を行った。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.37 (s, 9H; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.98 (d, J = 8.0 Hz, 2H; ArH), 7.12 (d, J = 7.35 Hz, 2H, ArH), 7.25- 7.27 (m, 2H; ArH), 7.40 (t, J = 7.87 Hz, 2H; ArH), 7.49 (dd, J = 8.45 Hz, J = 1.87 Hz, 2H; ArH), 7.59 (dd, J = 8.45 Hz, J = 1.87 Hz, 2H; ArH), 7.64- 7.67 (m, 6H; ArH). Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_3$: C, 62.66%; H, 4.44%; N, 6.85%. Found: C, 62.88%; H, 4.44%; N, 6.83%

2HL: 化合物 **3** (1.92 g, 4 mmol)、フェニルボロン酸 (1.21 g, 10 mmol)、脱水 THF (250 mL)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.92 g, 0.8 mmol)、2M $\text{K}_2\text{CO}_3\text{aq}$ (10 mL)を窒素雰囲気下の 500 ml 三口フラスコに入れ、60 °Cで 24 時間攪拌した。室温に戻した後、エバポレーターで溶媒を除去した。ジクロロメタンとメタノールで再沈殿を行った後、ろ過してメタノールで洗浄した。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ジクロロメタン : ヘキサン) で精製し、白色の粉末 (収率 1.71 g, 90%) を得た。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (d, J = 8.10 Hz, 2H; ArH), 7.32- 7.48 (m, 12H; ArH), 7.64- 7.67 (m, 6H; ArH), 7.87- 7.89 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_3$: C, 85.87%; H, 5.30%; N, 8.84%. Found: C, 85.33%; H, 5.39%; N, 8.63%

2TL: 配位子 **2HL** と同様の方法で合成を行った。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 9H; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.08 (d, J = 7.85 Hz, 2H; ArH), 7.30- 7.39 (m, 8H; ArH), 7.42 (d, J = 7.15 Hz, 2H; ArH), 7.49 (d, J = 8.50, J = 2.10, 2H; ArH), 7.59- 7.66 (m, 6H; ArH), 7.86- 7.88 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for

C₃₈H₃₃N₃: C, 85.84%; H, 6.26%; N, 7.90%. Found: C, 85.39%; H, 6.21%; N, 7.75%

3TL: 配位子 **2HL** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 7.10 (d, *J* = 8.15 Hz, 2H; ArH), 7.31- 7.44 (m, 10H; ArH), 7.49 (dd, *J* = 8.40 Hz, *J* = 1.85, 2H; ArH), 7.60 (dd, *J* = 8.40 Hz, *J* = 1.85 Hz, 2H; ArH), 7.64- 7.74 (m, 8H; ArH), 7.87- 7.89 (m, 4H; ArH). Anal. Calcd for C₄₄H₃₇N₃: C, 86.95%; H, 6.14%; N, 6.91%. Found: C, 86.89%; H, 6.15%; N, 6.87%

2HPt: 配位子 **2HL** (0.67 g, 1.4 mmol)、テトラクロロ白金(II)酸カリウム (0.58 g, 1.4 mmol)、塩化 *n*-テトラブチルアンモニウム(少量)、酢酸(20 mL)を窒素雰囲気下の 100 ml 三口フラスコに入れ、100 °Cで 48 時間攪拌した。室温に戻した後、反応溶液をろ過した。イオン交換水、メタノール、ヘキサンの順で洗浄し乾燥させた。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ジクロロメタン: ヘキサン)で精製し、黄色の粉末(収率 0.23 g, 25%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.57 (d, *J* = 8.05 Hz, 2H; ArH), 7.21- 7.24 (m, 2H; ArH), 7.44- 7.49 (m, 5H; ArH), 7.54 (t, *J* = 7.60 Hz, 2H; ArH), 7.63 (d, *J* = 7.45 Hz, 2H; ArH), 7.72- 7.76 (m, 4H; ArH), 7.81 (d, *J* = 6.85 Hz, 2H; ArH), 7.92- 7.93 (m, 2H; ArH), 8.42 (d, *J* = 6.95 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for C₃₄H₂₃N₃Pt: C, 61.07%; H, 3.47%; N, 6.28%. Found: C, 60.81%; H, 3.42%; N, 6.25%

2TPt: 錯体 **2HPt** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.40 (s, 9H; C(CH₃)₃), 6.57 (d, *J* = 8.60 Hz, 2H; ArH), 7.21- 7.24 (m, 2H; ArH), 7.44- 7.47 (m, 4H; ArH), 7.54 (m, 2H; ArH), 7.62- 7.67 (m, 4H; ArH), 7.74 (t, *J* = 8.15 Hz, 2H; ArH), 7.81 (d, *J* = 6.90 Hz, 2H; ArH), 7.91 (tt, *J* = 8.45 Hz, *J* = 2.23 Hz, 2H; ArH), 8.47 (d, *J* = 7.30 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for C₁₅₃H₁₂₆Cl₂N₁₂Pt₄: C, 61.58%; H, 4.26%; N, 5.63%. Found: C, 61.28%; H, 4.24%; N, 5.53%

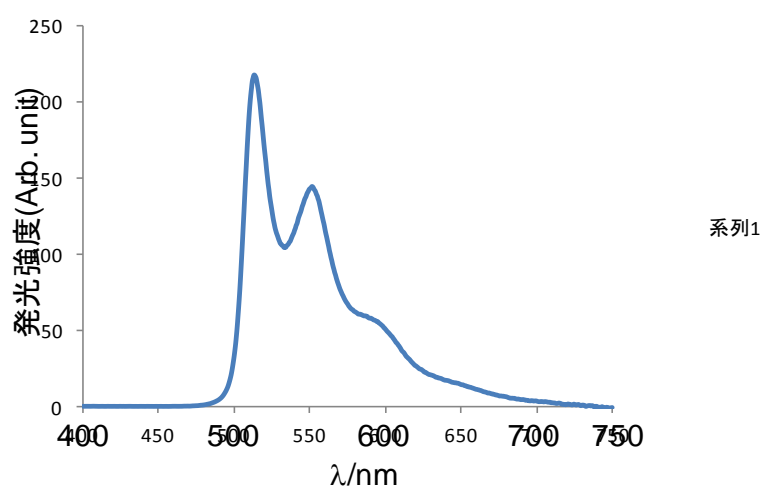
3TPt: 錯体 **2HPt** と同様の方法で合成を行った。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (s, 9H; -C(CH₃)₃), 7.45- 7.54 (m, 7H; ArH), 7.63- 7.65 (m, 4H; ArH), 7.75- 7.83 (m, 9H; ArH), 7.97- 7.99 (m, 2H; ArH), 8.42 (d, *J* = 7.05 Hz, 2H; ArH). Anal. Calcd for C₈₉H₇₂Cl₂N₆Pt₂: C, 65.99%; H, 4.41%; N,

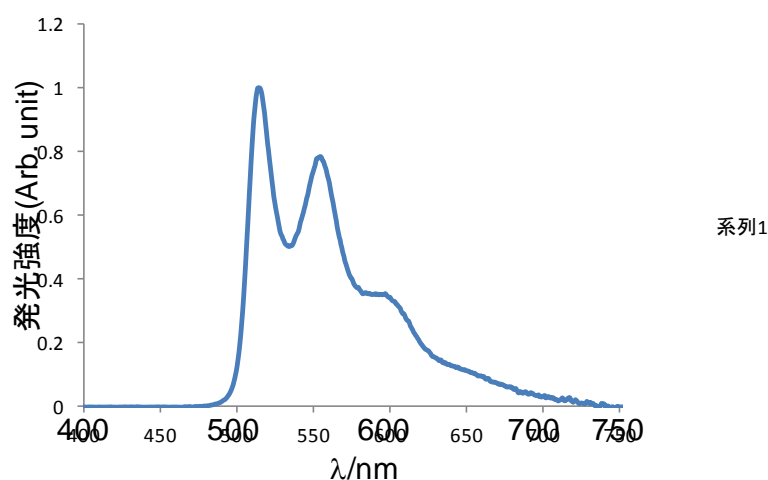
5.25%. Found: C, 63.28%; H, 4.31%; N, 4.93%

イ. mCP 中に **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** をドーブした薄膜の光学物性

合成した **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** を、6wt% で mCP にドーブした薄膜(膜厚 50 nm) を 337 nm の光で励起した時の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-1.7, 8, 9 に、発光量子収率を表①-(2B)-1-3-1.2 に示す。いずれの錯体も発光のピークトップは 513 nm 付近であり、**2HPt** が $\Phi_{PL} = 85\%$ と、もっとも高い量子収率を示した。錯体 **2HPt** と **3TPt** で、目標値である 80% を上回る Φ_{PL} が得られた。

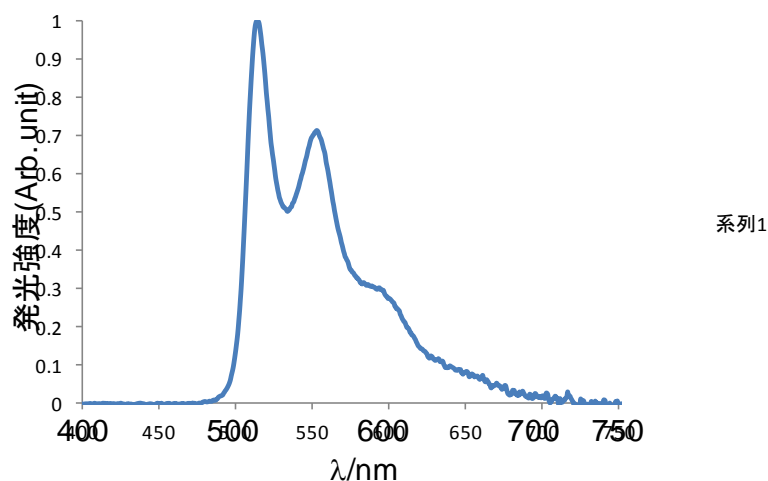


図①-(2B)-1-3-1.7 錯体 **2HPt** を 6wt% で mCP にドーブした薄膜の発光スペクトル(膜厚 50 nm、励起波長 337 nm)



図①-(2B)-1-3-1.8 錯体 **2TPt** を 6wt% で mCP にドーブした薄膜の発光スペクトル(膜厚

50 nm、励起波長 337 nm)



図①-(2B)-1-3-1.9 錯体 **3TPt** を 6wt% で mCP にドーブした薄膜の発光スペクトル(膜厚 50 nm、励起波長 337 nm)

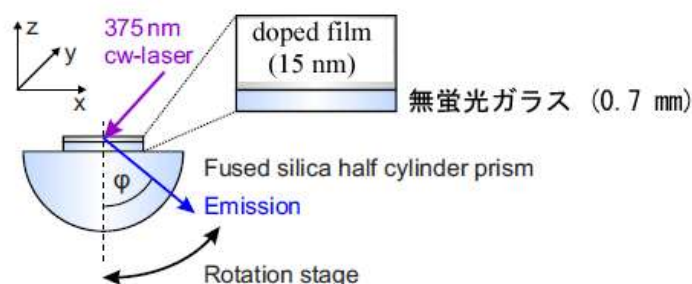
表①-(2B)-1-3-1.2 錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** をそれぞれ 6wt% で mCP にドーブした薄膜の発光量子収率(励起波長 337 nm)

錯体	2HPt	2TPt	3TPt
Φ_{PL} (%)	85	74	82
λ_{max} (nm)	513	514	513

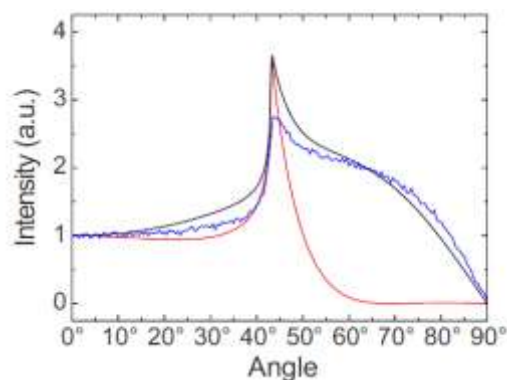
(2B)-1-3-2 高発光量子収率水平配向性発光材料による外部量子効率の向上

有機薄膜の配向性を評価する方法として、VASE が有効であることを、要素研究で示した。しかしながら、VASE は消衰係数の測定であるため、ホスト分子中に少量ドーブされたドーパントについては、薄膜中におけるドーパント由来の消衰係数が検出限界を下回ってしまうため、VASE による配向性評価を行うことができない。Brüttingらは、無蛍光ガラス基板上に作製した有機薄膜について、図①-(2B)-1-3-2.1 に示すような光学系で測定を行い、発光強度の角度依存性を測定することで、配向性の評価を行っている¹⁵⁾。ランダム配向である Ir(ppy)₃ のデータと比較して、50-70度近辺の相対強度が低いとき、発光の双極子モーメントが水平に配向していることを示す。図①-(2B)-1-3-2.2 中の青い曲線は、ランダム配向である Alq₃ を mCP 中にドーブした時の測定結果である。図中の赤い曲線は、水平配向性分子について、黒い曲線はランダム配向の分子について、それぞれシミュレー

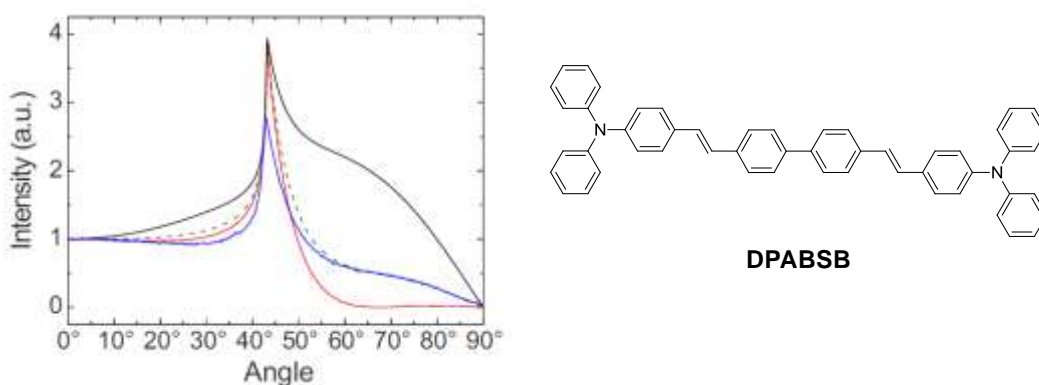
シジョンを行うことによって得られる曲線である。図①-(2B)-1-3-2.3 中の青い曲線は、水平配向性を示す **BSB-Cz** の類似化合物である、**DPABSB** を mCP 中にドーブした薄膜について、測定を行った結果である。50-70度近辺の相対強度が低下していることが見て取れる。逆に、相対強度が向上しているときは、発光の双極子モーメントがむしろ垂直に配向していることになる。この光学系を使用して、高い FPL を与えた **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** について、分子の水平配向性を評価し、配向性を示した錯体について、有機 EL デバイスを作製し、特性を評価した。



図①-(2B)-1-3-2.1 ドーパントの水平配向性を評価するための光学系



図①-(2B)-1-3-2.2 Alq_3 を mCP 中にドーブした薄膜の測定結果(青)とランダム配向性分子、及び水平配向性分子の発光についてシミュレーションを行うことで得られた曲線(黒、赤)



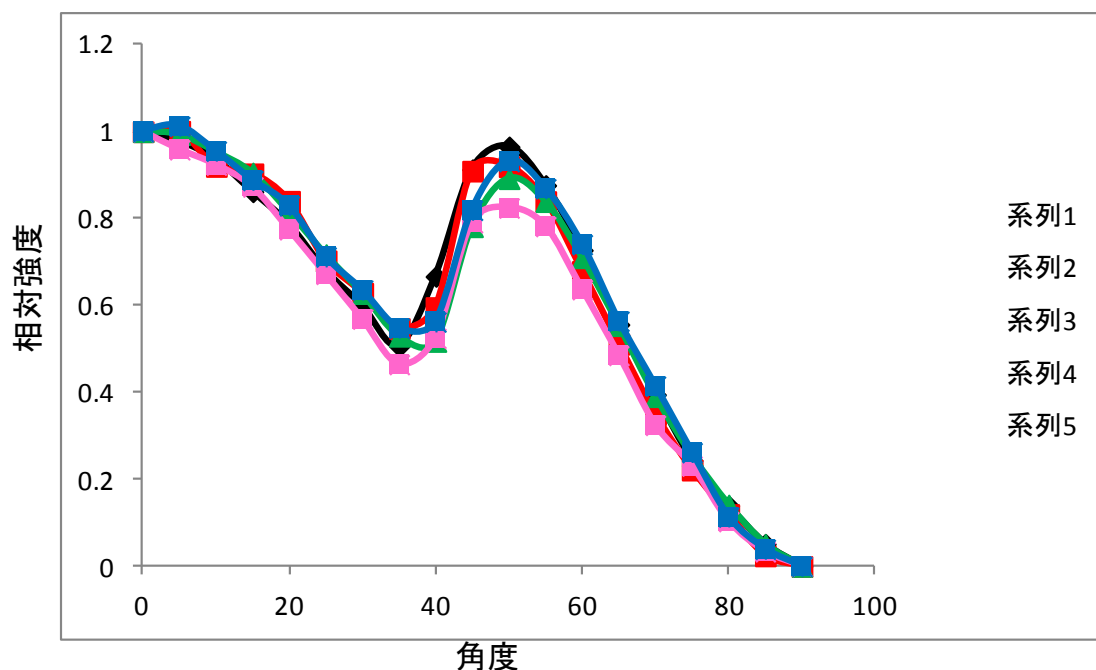
図①-(2B)-1-3-2.3 DPABSB の構造(右図)、mCP 中にドーピングした薄膜の測定結果(青)とランダム配向性分子、及び水平配向性分子の発光についてシミュレーションを行うことで得られた曲線(黒、赤)

a. 白金(III)錯体 **1HPt**、**2HPt**、**2TPt**、**3TPt** の水平配向性評価

無蛍光ガラス上に、各錯体を 6wt% でドーピングした mCP 薄膜を 15 nm の膜厚で真空蒸着により成膜し、無蛍光ガラスによって封止を行ったものを、サンプルとして使用した。図①-(2B)-1-3-2.1 に示す光学系のシリンドリカルレンズに、マッチングオイルを介してガラス基板を接触させ、ガラス基板/空気界面の影響を無視できるようにして、測定を行った。励起光波長 375 nm、励起光出力 20 nW 以下でドーパントを励起して発光させ、偏光板を介してファイバースコープ(PMA-12)で発光強度を測定することで、発光の p 偏光について、相対強度の角度依存性を測定した。発光は、s 波と p 波から構成されるが、s 波は基板に対して水平方向の双極子モーメントをもつ発光の関数であるのに対し、p 波は水平方向、垂直方向の両方についての関数であらわされる。このことから、p 偏光について測定を行うことによって、より鮮明に配向に関する測定を行うことができる。

図①-(2B)-1-3-2.4 に測定結果を示す。図より、既知化合物である **1HPt** は、配向性を示さないことが分かる。これに対し、**2HPt**、**2TPt** と分子長を伸ばすごとに、水平配向性の向上がみられる。しかしながら、**3TPt** については、もっとも長い分子構造であるにもかかわらず、微弱な水平配向性しか示さなかった。通常の有機分子とは異なり、末端の白金錯体部位に重原子である白金原子が存在することと、電荷の偏りがあることが、配向性に影響を与えた可能性があるが、詳細は不明である。いずれにせよ、水平配向性ドーパントの分子設計指針として、分子が長すぎたはいけないという可能性が示唆され

た。



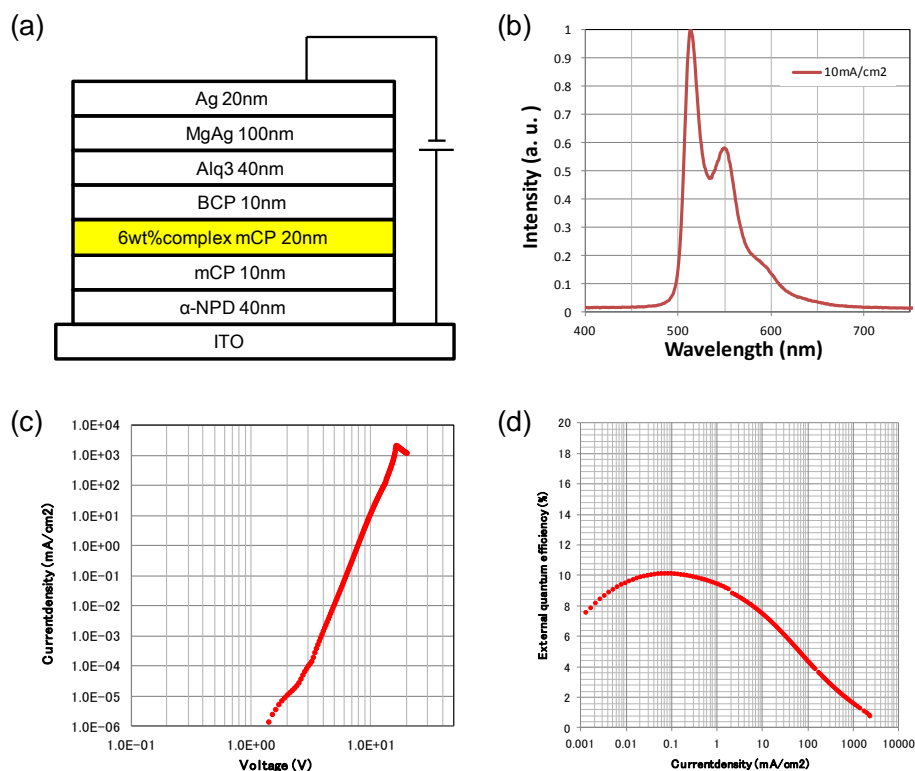
図①-(2B)-1-3-2.4 各種錯体を 6wt%で mCP にドーピングした薄膜の発光強度の角度依存性:黒 Ir(ppy)₃、赤 1HPt、緑 2HPt、桃色 2TPt、青 3TPt

b. 白金(III)錯体 1HPt、2HPt、2TPt、3TPt を使用した有機 EL デバイス特性

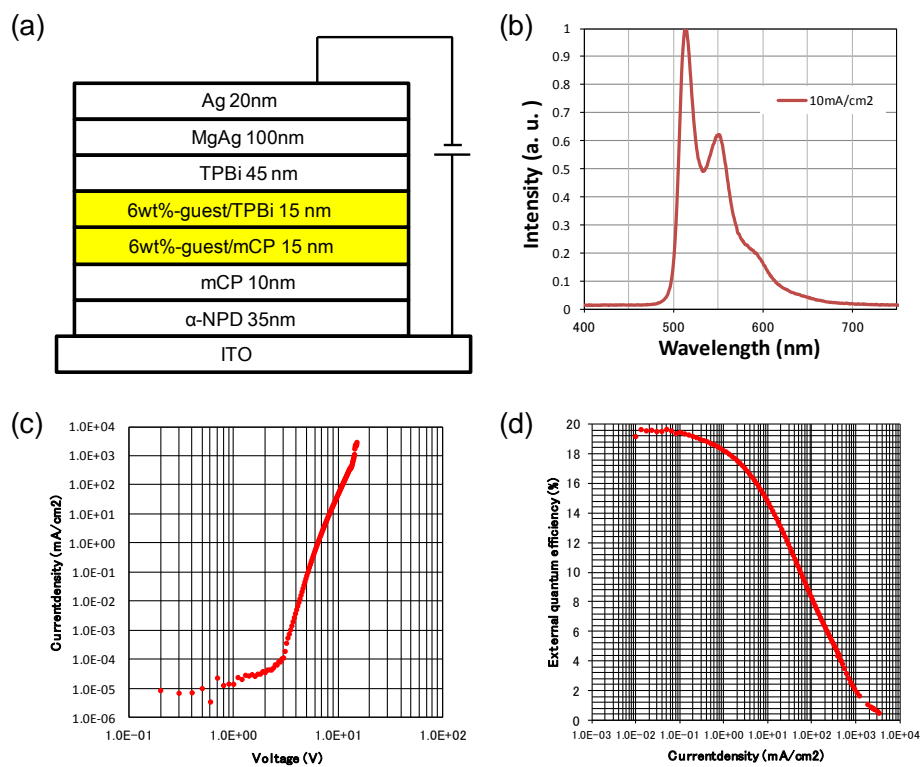
水平配向性を示し、合成が比較的容易であった **2HPt** を発光材料として、要素研究で高い外部量子効率を得られたデバイス構造を適用し、有機 EL デバイスを作製した(デバイス A)。デバイス構造、及びデバイス特性を図①-(2B)-1-3-2.5 に示す。錯体 **2HPt** の Φ_{PL} は 85% であるので、 Φ_{OUT} が 20% と仮定したとき、 η_{EQE} は 17% 程度得られると期待できる。しかしながら、デバイス A の η_{EQE} は、最大でも 10.2% であり、十分なデバイス特性が得られていない。報告されている **1HPt** について、報告されているデバイス構造は、発光層が発光材料、TCTA、TPBi を酸源蒸着することによって形成されており、混合ホストという特殊な構造を使用することで効率を出すに至っている¹⁴⁾。この知見をもとに、発光層をホール輸送性がある mCP と電子輸送層として使用される TPBi の 2 層構造とし、デバイスを作製して検討を行った(デバイス B)。作製したデバイスの構造と特性を、図①-(2B)-1-3-2.6 に示す。デバイスの効率は良好で、電流密度が 0.01 mA/cm^2 (4.3 V) の時に η_{EQE} が最大で 19.7% と、ほぼ 20% の値を得ることに成功した。このとき、キャリアバランス γ を 1 と仮定して Φ_{OUT} を

算出すると 23%であり、水平配向性によって光取り出し効率が向上していることが示唆された。高電流密度領域ではロールオフによる効率の低減が見られるものの、 10 mA/cm^2 (8.2 V)で η_{EQE} が14.7%であり、電力効率は 8.2 lm/w であった。

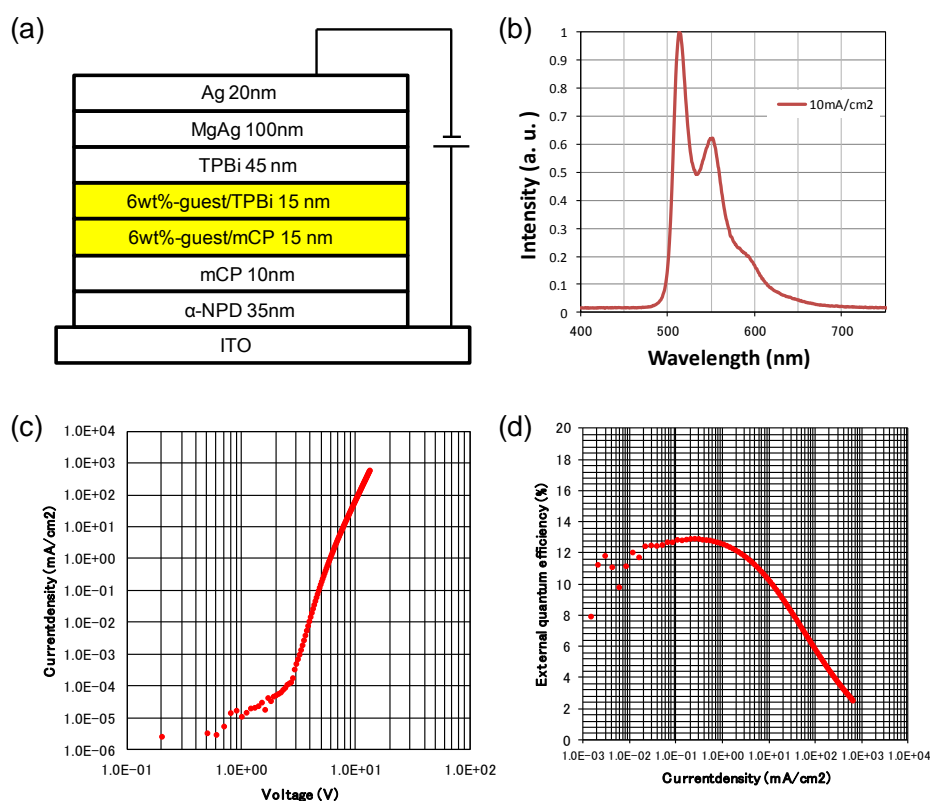
より高い配向性を示した **2TPt** を発光材料として、デバイス B の構造を適用して有機 EL デバイスを作製した(デバイス C)。作製したデバイスの構造と特性を、図①-(2B)-1-3-2.7 に示す。発光材料の水平配向性が向上しているにもかかわらず、デバイス特性は芳しくなく、 η_{EQE} の最大値は電流密度が 0.1 mA/cm^2 (4.7 V)の時に 12.9%であった。キャリアバランス γ を 1 と仮定して Φ_{OUT} を算出すると17%であるが、分子が水平配向していることを考えると、 η_{EQE} を低いものとしている要因は、キャリアバランス γ であると考えられる。ほとんど電子状態に差異がないと考えられる**2HPt**と**2TPt**の影響で、デバイスのキャリアバランスが変化していることが示唆されており、今後の検討課題の一つである。



図①-(2B)-1-3-2.5 錯体 **2HPt** を発光材料として使用した有機 EL デバイス A の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット



図①-(2B)-1-3-2.6 錯体 **2HPT** を発光材料として二層構造の発光層を形成した有機 EL デバイス B の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット.

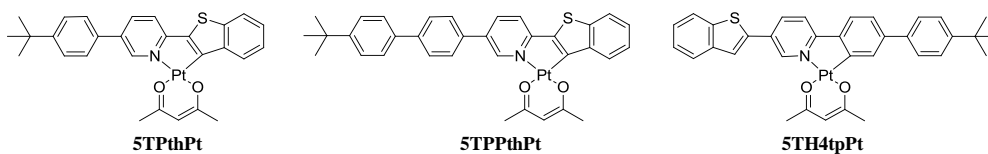


図①-(2B)-1-3-2.7 錯体 **3TPt** を発光材料として二層構造の発光層を形成した有機 EL デバイス C の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット

(2B)-1-3-3 発光色の多色化の試み

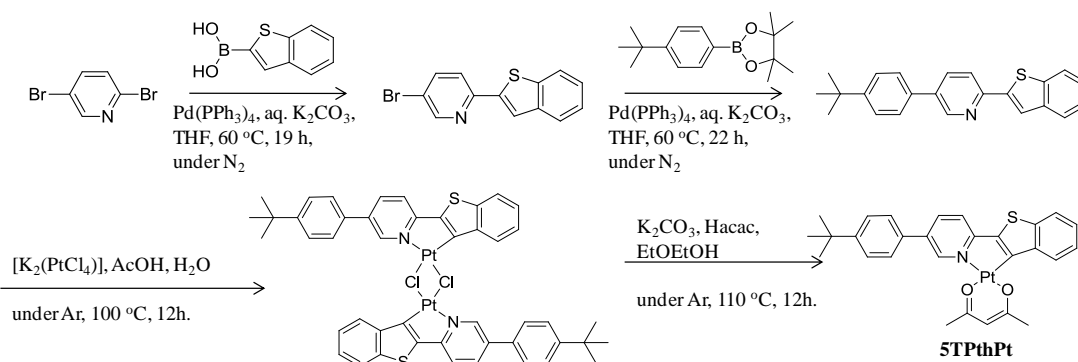
実用的な発光材料を目指す以上、多色化は避けて通ることのできない課題の一つである。水平配向性を維持しつつ、分子の発光色をチューニングすることを目的とし、フェニルピリジルアセチルアセトナト白金(II)錯体系化合物について、種々の錯体を合成した。

この化合物系は、フェニルピリジン配位子の共役系を直鎖状に伸ばすことで水平配向性を達成しているため、発光波長のブルーシフトは非常に困難である。錯体 **e1Pt** で既に発光色が黄色であるため、その周辺の色調である赤と緑についての発光を得ることを目的とした。2-(ピリジル-2-イル)チアゾールを配位子とした錯体が、赤色発光を示すことが知られているので¹³⁾、その類縁体として、錯体 **5TPthPt**、**5TPPthPt**、**5TH4tpPt** (図①-(2B)-1-3-3.1)の合成を行った。

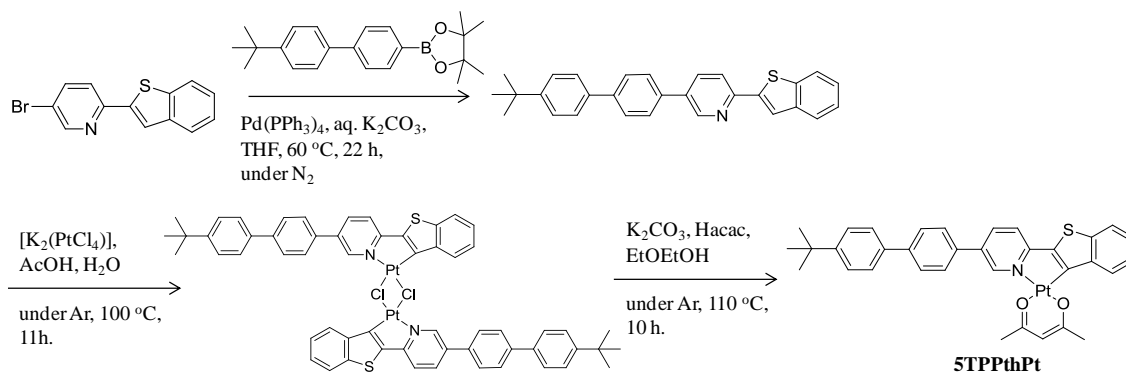


図①-(2B)-1-3-3.1 ベンゾチアゾール部位を持つ直線型白金(II)錯体の構造

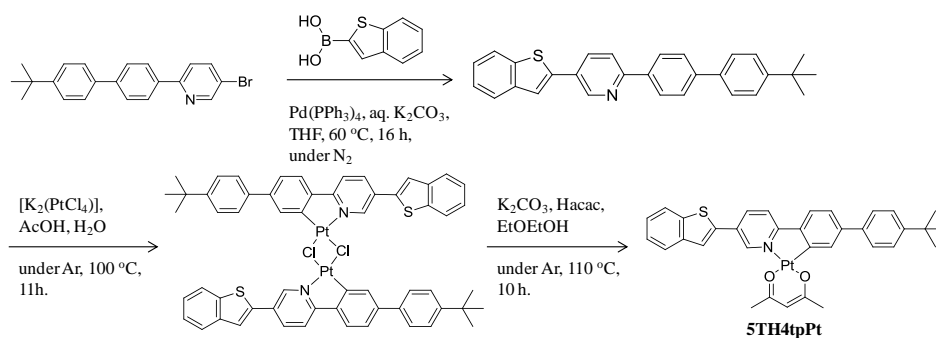
配位子は、いずれも 2,5-ジブロモピリジンを出発物質として、対応するボロン酸あるいはボロン酸エステルと鈴木カップリング反応を行うことによって合成した。合成した配位子をテトラクロロ白金(II)酸カリウムと反応させて二核錯体とした後に、エトキシエタノール中、炭酸カリウムとアセチルアセトンで処理することによって、目的の錯体を得た。合成スキームを図①-(2B)-1-3-3.2, 3, 4 に示す。



図①-(2B)-1-3-3.2 **5TPthPt** の合成

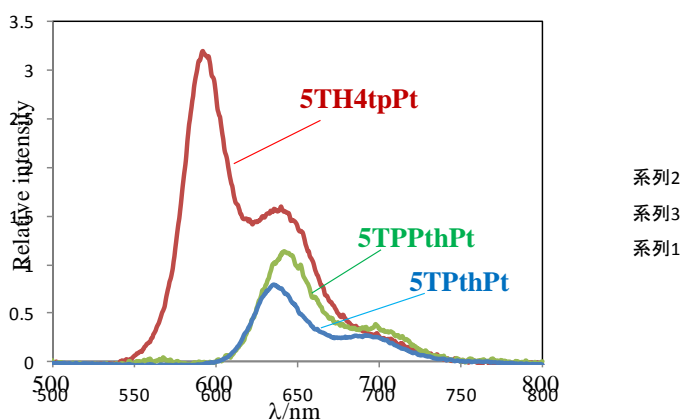


図①-(2B)-1-3-3.3 **5TPPthPt** の合成



図①-(2B)-1-3-3.4 **5TH4tpPt** の合成

脱気ジクロロメタン溶媒中における各錯体の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-3.5に示す。いずれの錯体も、**5TPPphPt** と比べて発光は赤色シフトしており、**5TPthPt** と **5TPPthPt** は赤色、**5TH4tpPt** は深橙色の発光を示した。しかしながら、 Φ_{PL} は、いずれの錯体も低かった。(表①-(2B)-1-3-3.1) 以上のことから、ベンゾチアゾールは、発光を赤色シフトさせる反面、 Φ_{PL} を著しく低下させる傾向があるとわかった。

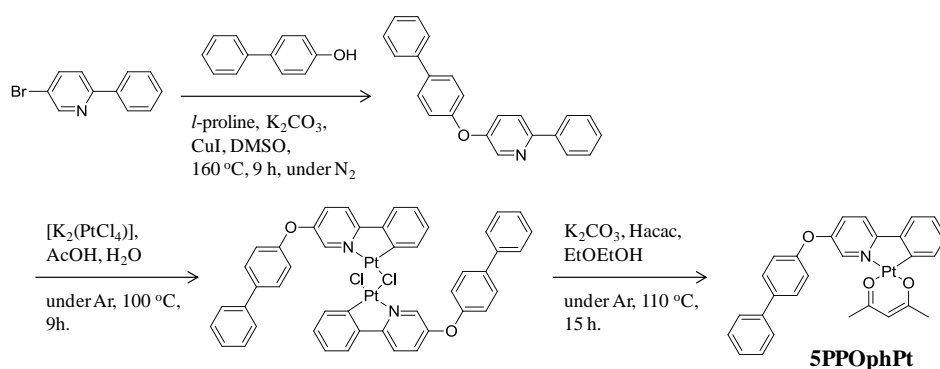


図①-(2B)-1-3-3.5 脱気ジクロロメタン中における **5TPthPt**、**5TPPthPt**、**5TH4tpPt** の発光スペクトル

表①-(2B)-1-3-3.1 **5TPthPt**、**5TPPthPt**、**5TH4tpPt** の脱気ジクロロメタン中における光物性

錯体	λ_{\max}/nm	Φ_{PL}
5TPthPt	638	2.7
5TPPthPt	642	3.5
5TH4tpPt	594	10.5

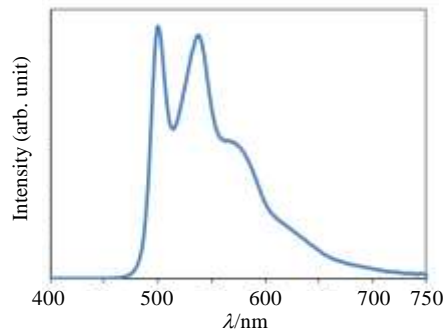
共役系を伸ばさずに分子長を長くする試みとして、エーテル架橋した配位子を持つ錯体 **5PPOphPt** を合成し、物性を検討した。配位子の合成は、2-ブロモ-5-フェニルピリジンと 4-フェニルフェノールとを Ullmann カップリング反応で縮合することによって行った。合成した配位子をテトラクロロ白金(II)酸カリウムと反応させて二核錯体とした後に、エトキシエタノール中、炭酸カリウムとアセチルアセトンで処理することによって、目的の錯体を得た。合成スキームを図①-(2B)-1-3-3.6 に示す。



図①-(2B)-1-3-3.6 **5PPOphPt** の合成

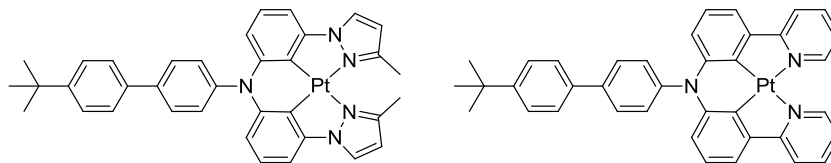
5PPOphPt を 6wt% で mCP にドーブした薄膜 (膜厚 100 nm) を、337 nm の紫外光で励起した際の発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-3.7 に示す。発光スペクトルのピークトップは 500 nm であり、フェニルピリジン白金(II)acac 錯体の発光より浅色シフトしており、発光色は緑色であった。 Φ_{PL} の値は 72% であり、無置換のフェニルピリジン錯体の 15% と比べて大きく向上していた。

非線形で長い分子が水平配向を示すことができれば、発光色のチューニングだけでなく、発光量子収率の向上も期待できることが示唆された。



図①-(2B)-1-3-3.7 **5PPOphPt** を 6wt% で **mCP** にドーブした薄膜の発光スペクトル(膜厚 100 nm、励起光 337 nm)

ビス(フェニルピリジル)アミノフェニレンを配位子とした白金錯体系は、配位子のアミノフェニレン部位の共役系のつながりが、白金(II)錯体中心と途切れているため、フェニレン鎖が伸びても色調及び発光量子収率にほとんど影響が見られなかった。このことから、この錯体系においては、白金(II)錯体中心の構造で発光色を決定し、アミノフェニレン部位で配向性を制御することができると考えられる。配向性を示す骨格は、**2HPt** 及び **2TPt** であったので、アミノフェニレン部位をアミノビフェニル、*p-tert*-ブチルアミノビフェニルとして、図①-(2B)-1-3-3.8 に示すような錯体を合成すれば、RGB 発光色を達成することができると期待される。

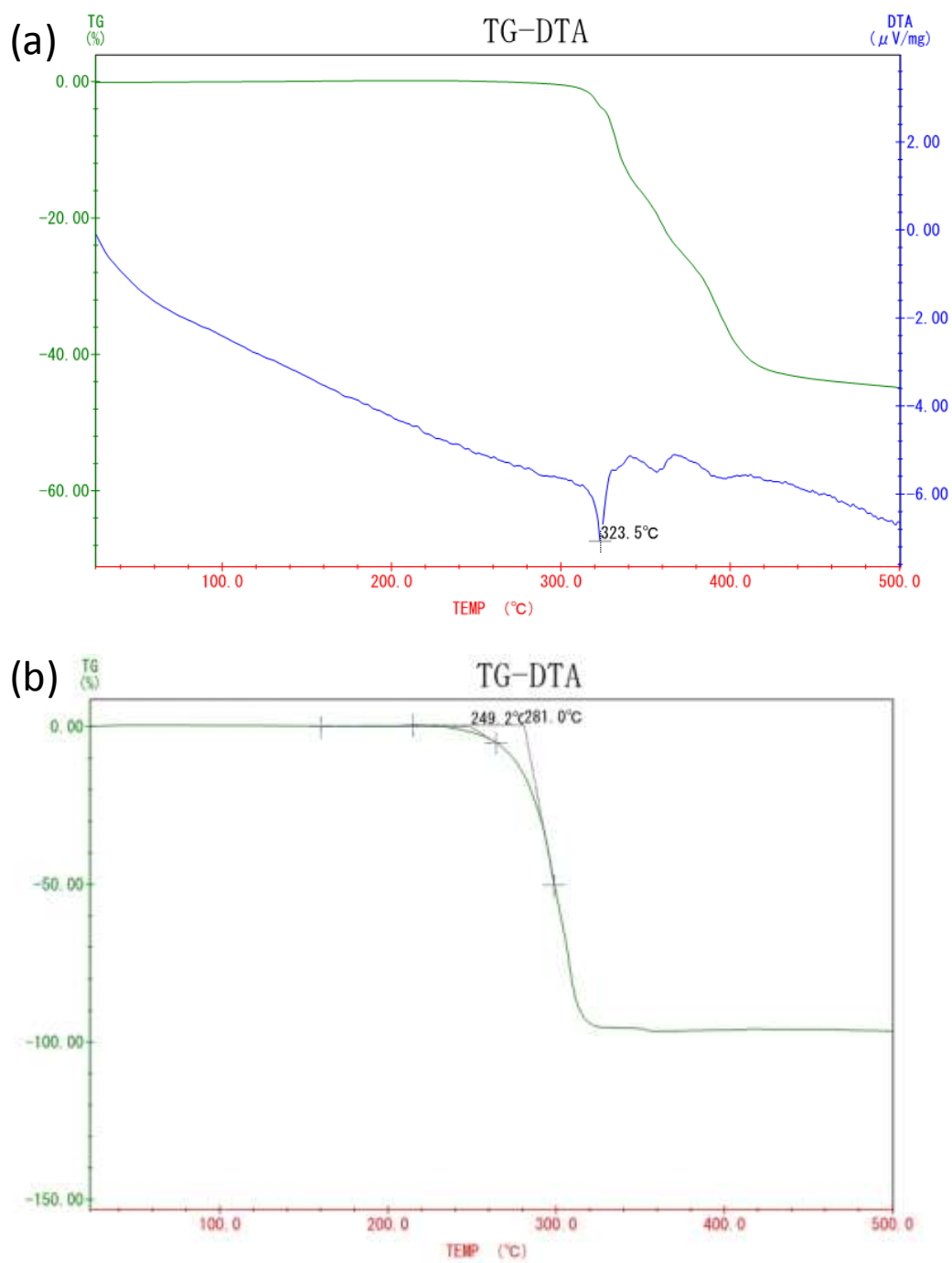


図①-(2B)-1-3-3.8 水平配向性を示し青色発光(左)及び赤色発光(右)を呈すると期待できる白金(II)錯体の構造

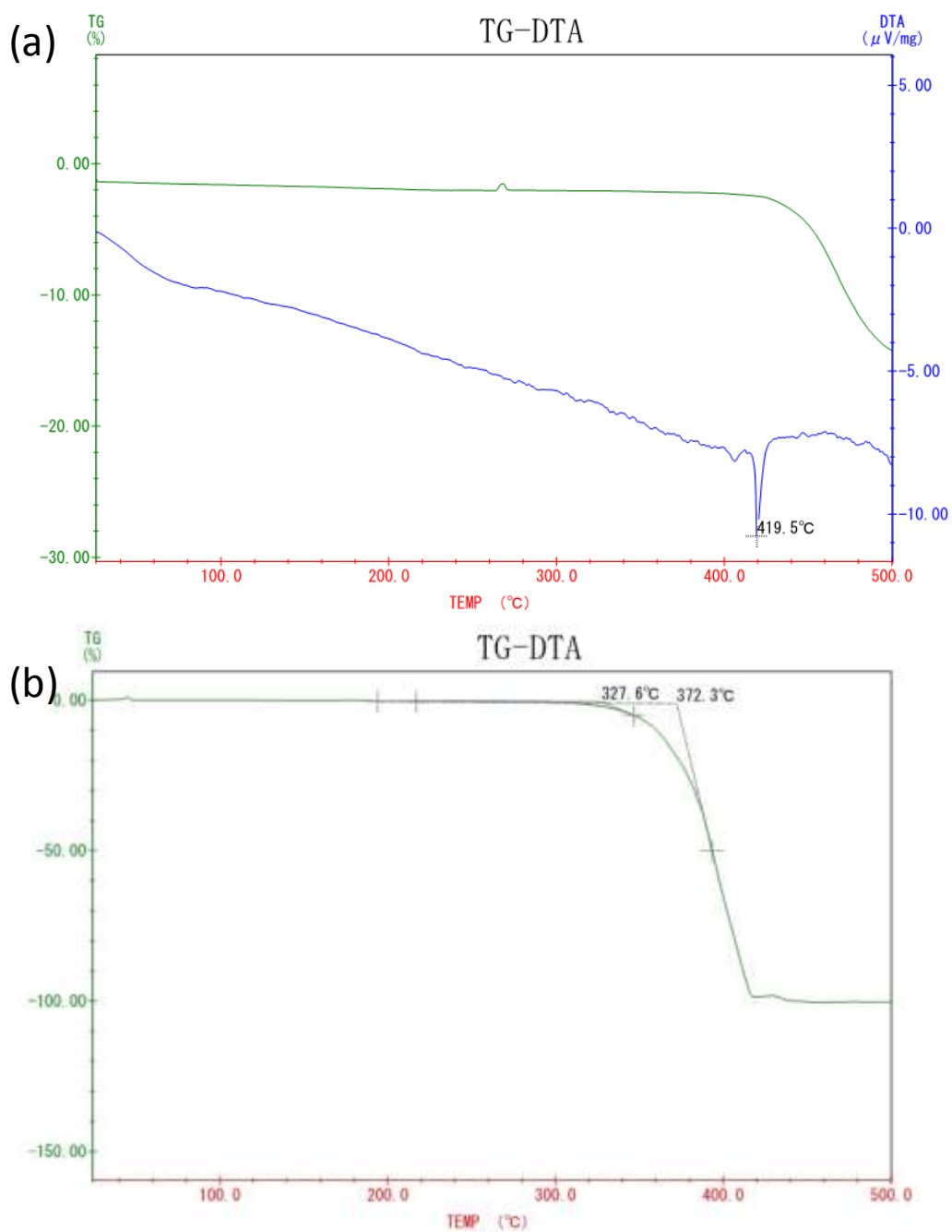
(2B)-1-3-4 りん光発光性白金(II)錯体の熱安定性

要素研究で高い Φ_{OUT} を達成した **e1Pt** 錯体は、熱的に不安定であり、蒸着時に昇温スピードが速すぎると、熱分解を起こしてしまうという問題点がある。白金(II)と錯形成を成す結合に **Pt-O** 結合が含まれており、この結合様式は一般的に強くないとされている。結合を強化し、分子自体を安定化することは、熱的安定性の向上のみならず、有機 **EL** デバイス中における断続的な励起子の生成に対しても安定性が向上することも期待できる。新規に合成し、高い Φ_{PL} と水平配向性を示し

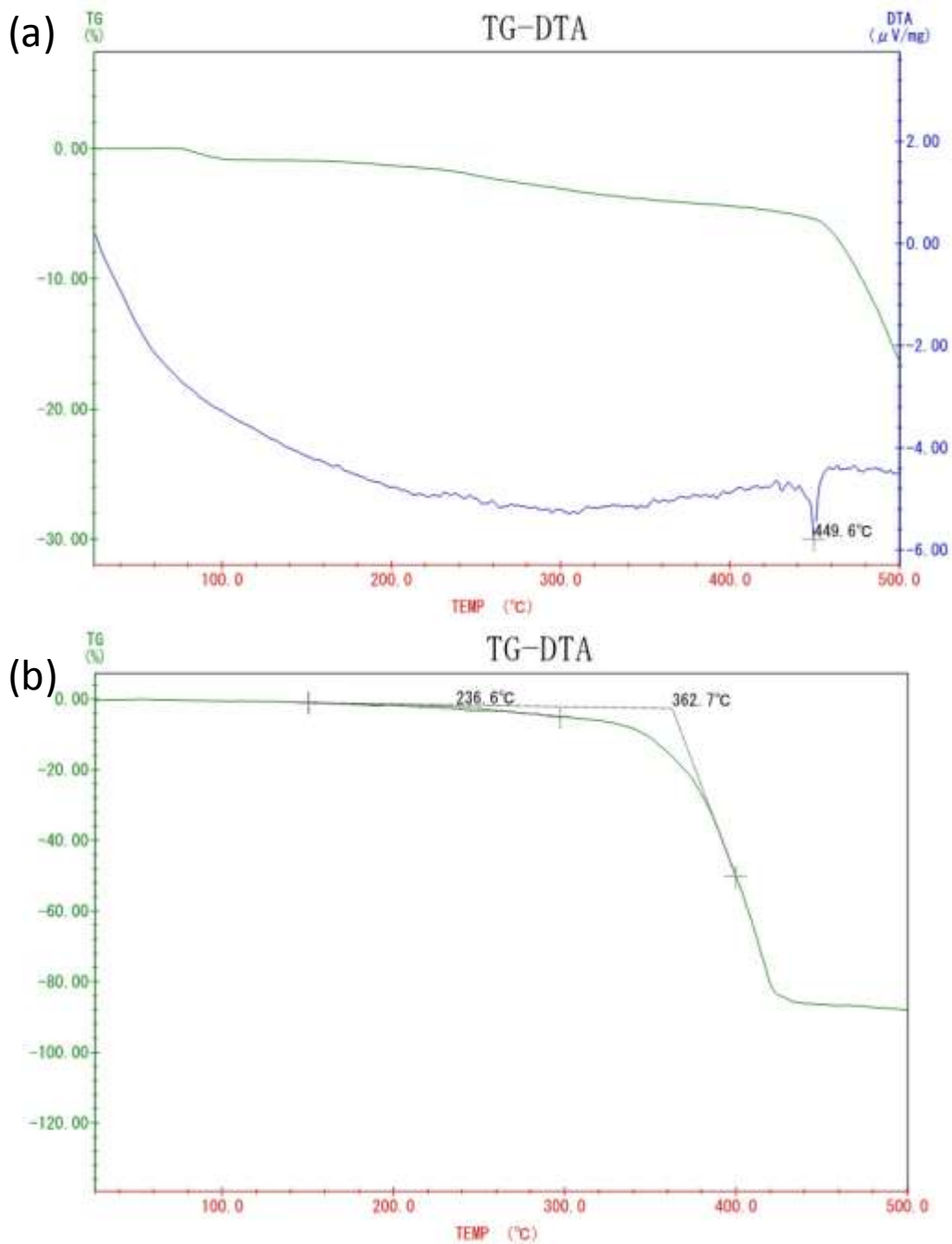
た錯体 **2HPt**、**2TPt** は、分子中に Pt-O 結合を含まず、むしろ強固な結合である Pt-C 結合を 2 か所有し、4 座配位子としてのキレート効果も得られることから、**e1Pt** 類と比べて熱安定性が向上すると期待できる。錯体の熱安定性を調べるため、常圧における TG-DTA 測定、および真空条件下(1 Pa)における TG 測定を、TG-DTA 2400SA (BRUKER 社製)を使用して行った。錯体 **e1Pt**、**2HPt**、**2TPt** についての測定結果を、図①-(2B)-1-3-4.1, 2, 3 にそれぞれ示す。結合様式に Pt-O を含む **e1Pt** は、常圧条件で 323°C で分解することが示唆された。これに対し、錯体 **2HPt**、**2TPt** は 412°C、450°C でそれぞれ分解することが示唆され、熱安定性が向上していることが明らかになった。しかしながら、真空条件下における TG 測定の結果から、昇華開始温度は **e1Pt**、**2HPt**、**2TPt** それぞれで 249 °C、328 °C、約 330 °C であり、昇華条件の改善には至らなかった。固体状態における **2HPt** 同士の相互作用が強いため、昇華温度を上昇させていると考えられる。



図①-(2B)-1-3-4.1 錯体 **e1Pt** の(a)常圧における TG-DTA および(b)真空(1 Pa)における TG 測定曲線



図①-(2B)-1-3-4.2 錯体 **2HPt** の(a)常圧における TG-DTA および(b)真空(1 Pa)における TG 測定曲線

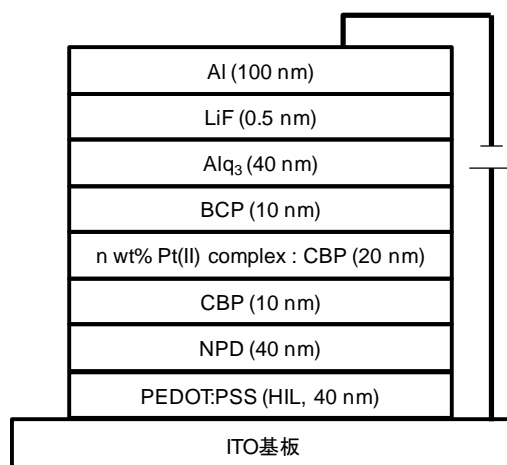


図①-(2B)-1-3-4.3 錯体 **2TPt** の(a)常圧における TG-DTA および(b)真空(1 Pa)における TG 測定曲線

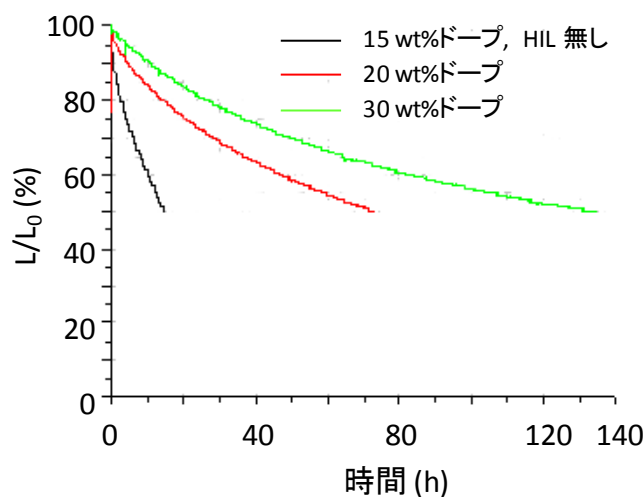
(2B)-1-3-5 100 時間以上駆動可能な高効率デバイス構造の模索

要素研究で高い Φ_{OUT} を達成した e1Pt 錯体を発光材料として、半減期が 100 時間で連続駆動可能なデバイスの作製を目標とし、検討を行った。大電株式会社との協力のもと、ホールインジェクション層として ITO 透明電極上に PEDOT-PSS 層を形

成し、白金(II)錯体のドーブ濃度を 20、30%にして(図①-(2B)-1-3-5.1)、発光輝度 500 cd/m² を起点に連続運転を行った結果を、図①-(2B)-1-3-5.2 に示す。対照試験として、PEDOT-PSS 層が無いデバイスで、ドーブ濃度 15%のデバイスについても検討を行った。PEDOT-PSS 層を導入したことで寿命は向上し、ドーブ濃度を向上させることで、デバイスの半減期は 100 時間を超えることができた。



図①-(2B)-1-3-5.1 駆動時間の向上を目指したデバイス構造



図①-(2B)-1-3-5.2 500 cd/m² を基準としたデバイス連続駆動試験

(2B)-1-3-6 高度に水平配向する機能性分子の創成

有機アモルファス薄膜中で分子を水平に配向させることは、光取り出し効率の向上や電荷の移動度の向上といった、様々な効果をもたらすことが期待できることから、今後さらなる注目を集め得る分野であることが、容易に予想される。要

素研究で、分子長が長いことが、水平配向性を誘起する分子設計指針であることを示し、**BSB-Cz**が最も基板に対して水平に近く配向していたことを明らかにした。オーダーパラメータ S を、

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{k_e - k_o}{k_e + 2k_o}$$

と定義して配向性を数値化したとき、検討した化合物系でもっとも分子長が長く水平配向性が高かった **BSB-Cz** の S は -0.33 であった。分子長を伸ばす方法とは別に、分子にドナー・アクセプター性を持たせることが、水平配向性分子を得る分子設計指針として有用であることを、要素研究で明らかにし、**BSB-Cz** よりもはるかに分子長が短い **CPFP** において、 $S = -0.27$ と高い配向性を示すことに成功している。水平配向が、有機 EL 材料特性に与える影響を検討する目的で、**CPFP** を使用したホールオンリーデバイス、及び電子オンリーデバイスを作製し、移動度の測定及び解析を行った。短い分子長で、より水平配向性が高い材料を得ることを目的とし、**CPFP** 類縁体の合成を行った。

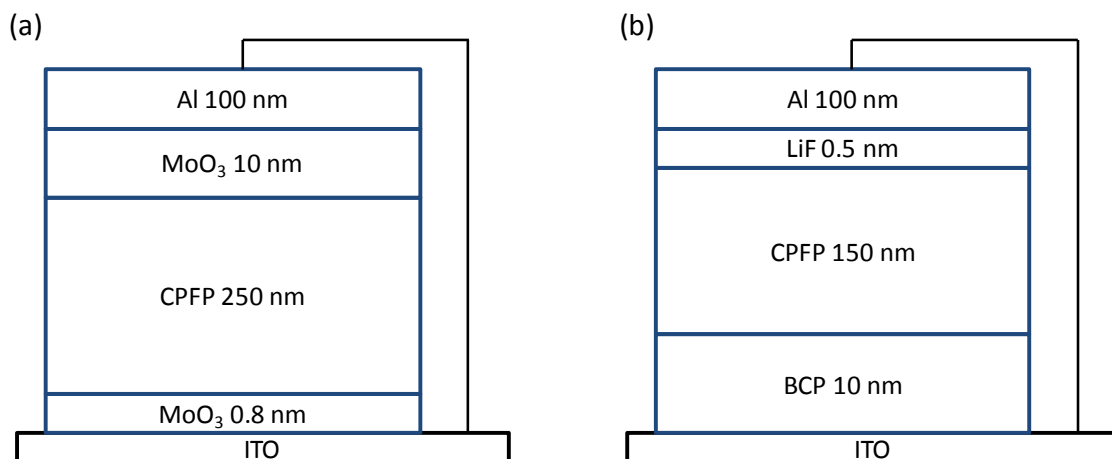
α. 水平配向性分子 CPFP の移動度測定

CPFP について、図①-(2B)-1-3-6.1 に示すデバイス構造のホールオンリーデバイス、及び電子オンリーデバイスを作製し、電気的特性を測定した。得られた J-V プロットを、図①-(2B)-1-3-6.2 に示す。対照実験として、**CBP** についても同様のデバイスを作製した図①-(2B)-1-3-6.3。得られた曲線を、Pool-Frenkel の式でフィッティングすることによって、移動度と電場の相関を得た(図①-(2B)-1-3-6.4)。

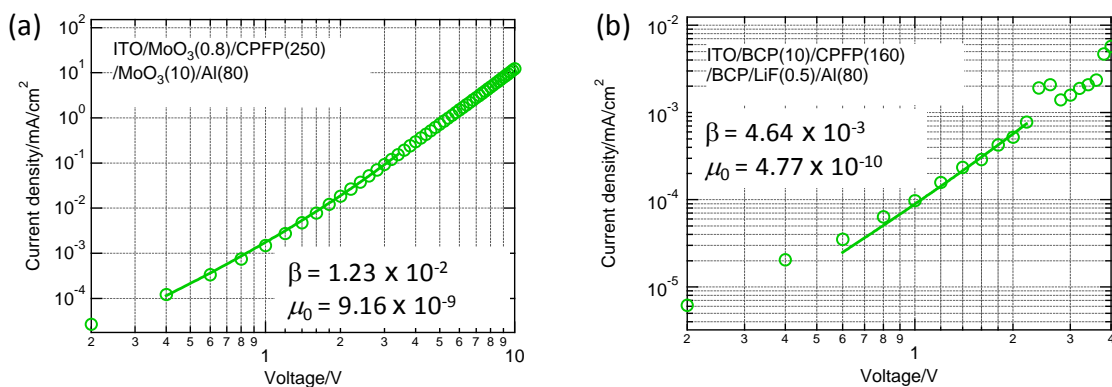
Pool-Frenkel の式

$$J = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon V^2 L^{-3} \exp(\beta V^{0.5})$$

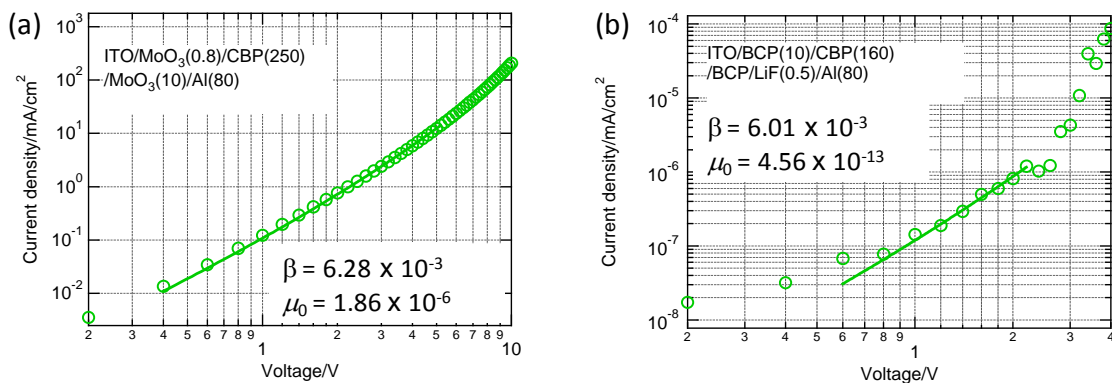
$$\mu = \mu_0 \exp(\beta V^{0.5})$$



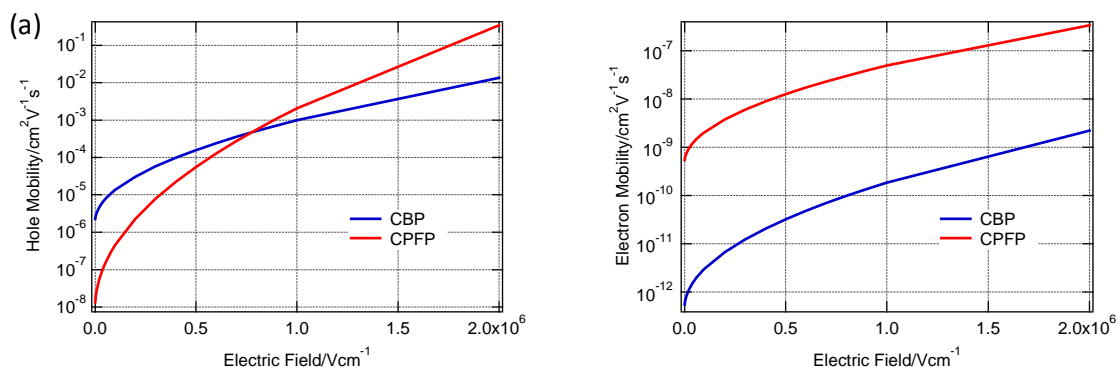
図①-(2B)-1-3-6.1 CPFPを使用した(a) ホールオンリーデバイス及び (b) 電子オンリーデバイスのデバイス構造



図①-(2B)-1-3-6.2 CPFPを使用した(a) ホールオンリーデバイス及び (b) 電子オンリーデバイスの J-V プロットとフィッティングにより得られたパラメータ



図①-(2B)-1-3-6.3 CBPを使用した(a) ホールオンリーデバイス及び (b) 電子オンリーデバイスの J-V プロットとフィッティングにより得られたパラメータ

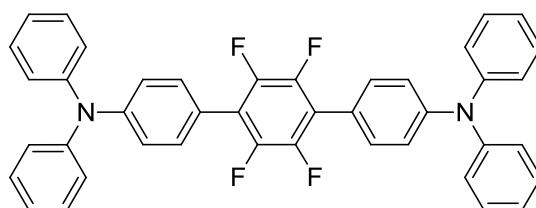


図①-(2B)-1-3-6.4 CBP と CPFP の移動度と電場の相関: (a) ホール移動度, (b) 電子移動度; 赤: CPFP, 青: CBP

有機ELデバイスを形成する有機層の膜厚は、通常では100 nm程度であるので、 10^6 Vcm^{-1} の時の移動度を比較するのが好ましい。図①-(2B)-1-3-6.4に示すように、水平配向性分子であるCPFPは、ホール移動度も電子移動度も、既存のランダム配向性ホスト分子であるCBPよりも高いことを明らかにした。

b. 高い水平配向性を示す分子の合成

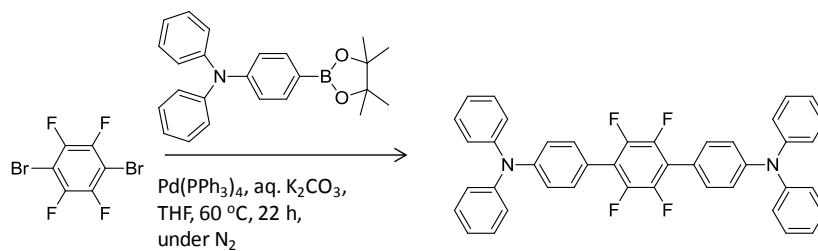
分子長が長いBSB-CzのSが -0.33 であったのに対し、比較的短い分子であるCPFPはSが -0.27 と、近い値を示していた。CPFPに近い構造である、分子末端をカルbazolリル基からジフェニルアミノ基に変換した化合物DPAPFP(図①-(2B)-1-3-6.5)を新たに合成し、物性を評価した。



図①-(2B)-1-3-6.5 CPFPの構造

ア. DPAPFPの合成

合成は、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-ジブromobenzenと対応するボロン酸エステルとを、鈴木カップリングによって縮合することによって行った(図①-(2B)-1-3-6.6)。



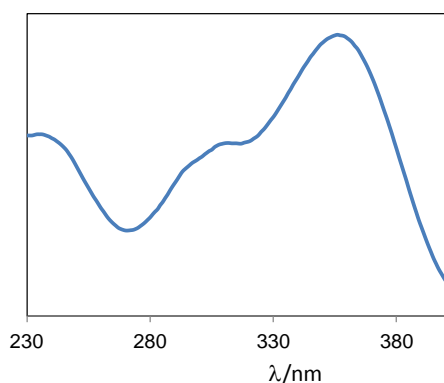
図①-(2B)-1-3-6.6 **DPAPFP** の合成

滴下装置及び攪拌装置付きの容器内に原料化合物として、1,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-ジブロモベンゼン(608 mg, 2 mmol)を収容した後、窒素雰囲気化、Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.17 mmol)と、炭酸カリウム(2.54 g, 18 mmol)と、50 ml の THF と、12 ml の水と、を加えて、脱気した後、60 °C に加熱した。次いで、1,4-{4-(ジフェニルアミノ)フェニル}-4,4,5,5-テトラメチル 1,3,2-ジオキサボロラン(1485 mg, 4 mmol)を 10 ml の THF に溶解させて脱気したものを 12 時間かけて滴下し、さらに 22 時間の条件で加熱攪拌した。次いで、得られた反応溶液から溶媒をエバポレートした後、生じた沈殿を濾取した。次いで、得られた残留固体物をジクロロメタンに溶解させ、溶液を水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エバポレートして得られた残渣について、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製を行うことで、白色粉末として、1,4-ビス{4-(ジフェニルアミノ)フェニル}-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン(675 mg, 1.06 mmol)を得た。

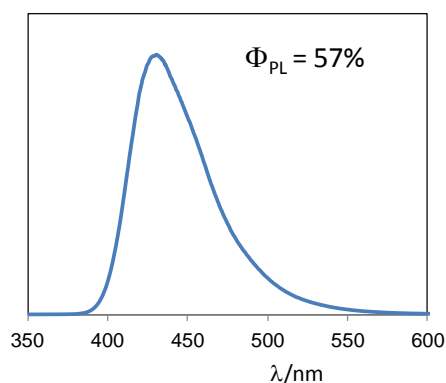
イ. **DPAPFP** の光学物性と水平配向性評価

吸収スペクトル、発光スペクトルを図①-(2B)-1-3-6.7 に示す。Si ウェハー上に製膜した **DPAPFP** 薄膜(60 nm)について、配向性を VASE によって評価した結果を、図①-(2B)-1-3-6.8 に示す。消衰係数から算出された **S** は -0.34 であり、**DPAPFP** は **BSB-Cz** よりも分子長が短いにもかかわらず、同程度の水平配向性を示すことを明らかにした。

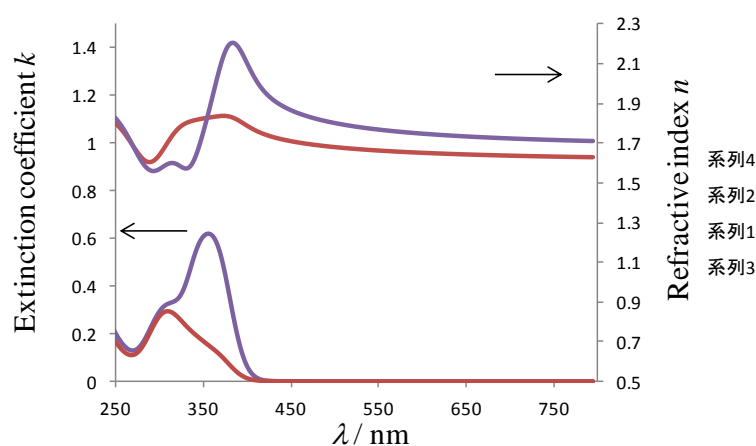
吸収スペクトル



発光スペクトル



図①-(2B)-1-3-6.7 DPAPFP の光学物性



図①-(2B)-1-3-6.8 DPAPFP 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線： n_x, k_x ;青線： n_z, k_z)

(2B)-1-3-7 実証/基盤技術研究の成果

新規有機 EL デバイス材料の実用化を目指し、1) 発光材料の発光量子収率の向上、2) 高発光量子収率水平配向性発光材料による外部量子効率の向上、3) 発光の多色化、4) 発光材料の安定性の向上、5) 構造改良によるデバイスの長寿命化、6) 水平配向性を有する周辺材料、以上6項目について、研究開発を行った。1) の発光材料の発光量子収率の向上については、目標値を上回る 85%でりん光発光可能な材料 **2HPt** を新規に合成するに至った。2) については、新規に合成した **2HPt** を発光材料として使用し、有機 EL デバイスの構造を検討することで、外部量子効率 η_{EQE} が 20%に到達した。電極に Mg と Ag の合金を使用しており、これをより

反射率が高い Al 電極とし、デバイス構造を最適化することで、さらに η_{EQE} を向上させることが期待できる。3) については、**2HPt** の構造が水平配向性誘起部位と色調制御部位からなることを見出し、**RGB** 三原色の発光を可能とする分子設計指針を導出した。水平配向性を誘起するフェニレンアミンについては、合成法を確立しているため、今後多色化を行っていくことでより有用な材料系を確立できると期待できる。4) については、新規に開発した **2HPt** 系の材料が熱的に安定であることを **TG-DTA** 測定によって明らかにした。5) については、大電株式会社の協力によって、**e1Pt** を発光材料としたデバイスで半減期が 100 時間を超えるデバイスの作製に成功した。新規に開発した **2HPt** 材料系で検討を行うことで、より寿命は向上可能であると期待できる。6) については、**BSB-Cz** よりも短い分子長でありながら、**S** が -0.34 と高い水平配向性を示す **DPAPFP** を合成することに成功した。

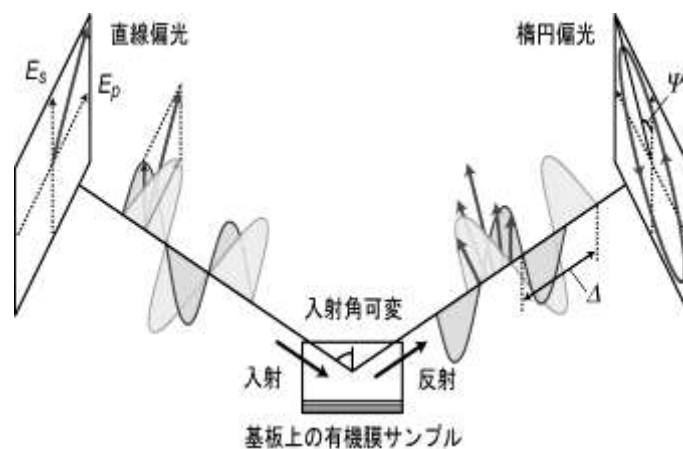
分子の水平配向という、切削加工のような物理的プロセスとは異なった、分子自身の物性によるナノ構造の形成を利用した、物性値の向上を有機 **EL** デバイスに応用することに成功し、今後展開していくべき材料の指針を示すことができた。

(2B)-1-4 まとめ

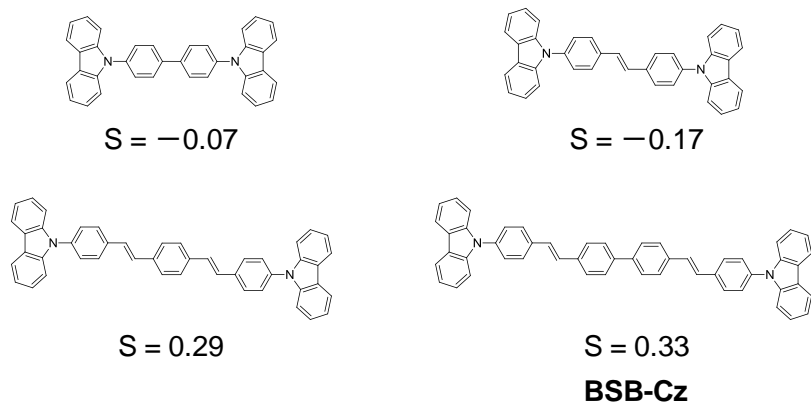
有機分子の特徴を生かし、ナノサイズの高次構造を構築することで、単分子から想定される数値以上の特性をデバイスとしてアウトプットすることを目的とした取り組みを行った。分子設計による自発的分子配向、ブロック共重合体(BCP)を利用したナノポーラス構造、長鎖アルキル基-p-共役系ハイブリッド材料によるナノ秩序構造の3項目について要素研究を行い、良好な結果が得られた分子配向に関する研究については、実証/基盤技術研究を行い、実用的有機ELデバイス材料の開発に取り組んだ。また、ナノポーラス構造形成手法を確立できたBCPを使用した研究については、中項目①-(2B)-2中で、熱電変換デバイスへの応用を行った研究について、記載する。ナノ秩序構造は、有機薄膜太陽電池への応用を期待していたが、中項目①-(1B)-1で示したように、ドナー・アクセプター材料の配合比を最適化したデバイスにおいて良好な結果が得られたため、深く検討は行わなかった。

(2B)-1-4-1 分子配向による高次構造制御に関する成果

分子の配向性を評価する手法として、多入射角分光エリプソメトリー (variable angle spectroscopic ellipsometry; VASE) (図①-(2B)-1-4-1.1) を導入し、既存の有機EL材料について薄膜の光学異方性を測定し、水平配向性を評価した。分子の配向性を評価する数値としてオーダーパラメータ S を算出し、各種材料の分子構造と配向性の相関を調べることで、分子長を長くすることが、水平配向性分子を得る分子設計指針となることを見出した(図①-(2B)-1-4-1.2)。

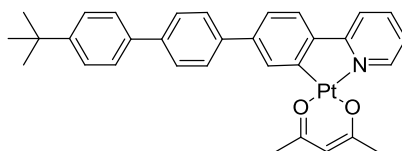


図①-(2B)-1-4-1.1 多入射角分光エリプソメトリーの概略図

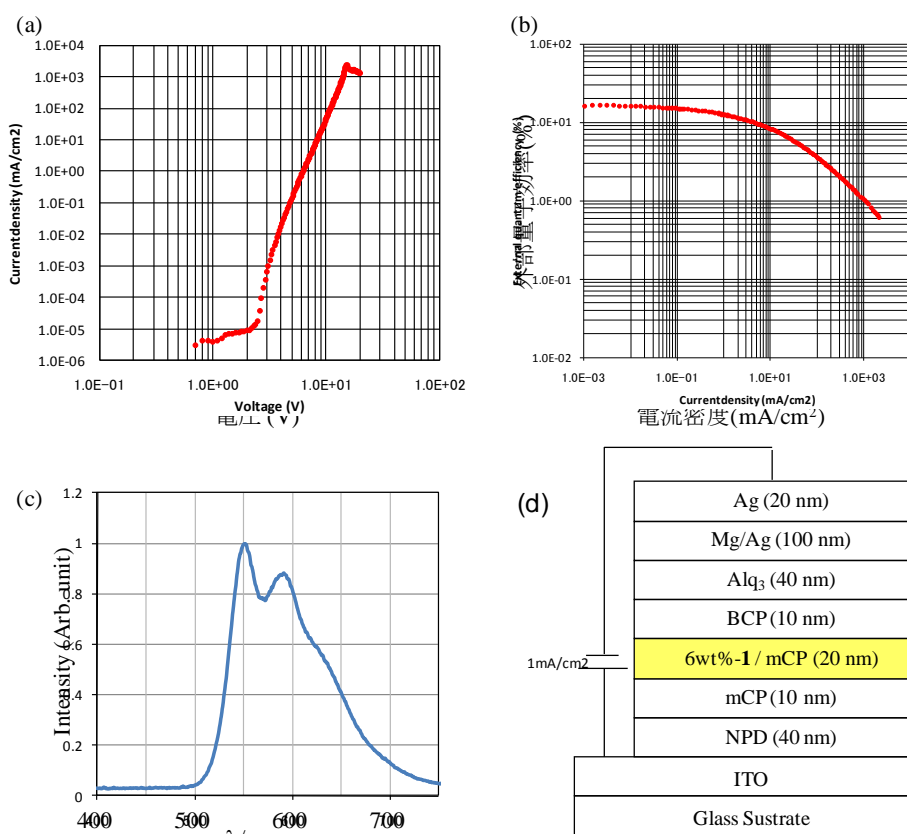


図①-(2B)-1-4-1.2 分子長と水平配向性の相関

分子を直線上に長くするという分子設計指針を、フェニルピリジルアセチルアセトナト白金(II)錯体系に適用することで、ドープ薄膜中で水平配向性を示す白金(II)錯体 **e1Pt** を新規に合成した(図①-(2B)-1-4-1.3)。錯体 **e1Pt** は発光量子収率 50% で黄色の発光を示し、有機 EL デバイスの発光材料として使用することで、外部量子効率 $\eta_{EQE} = 16\%$ 、光取り出し効率 $\Phi_{OUT} = 32\%$ という、良好な値を得ることができた(図①-(2B)-1-4-1.4)。通常のデバイスでは Φ_{OUT} は 20% であり、分子の水平配向性によって、 Φ_{OUT} を 60% 向上させることに成功した。

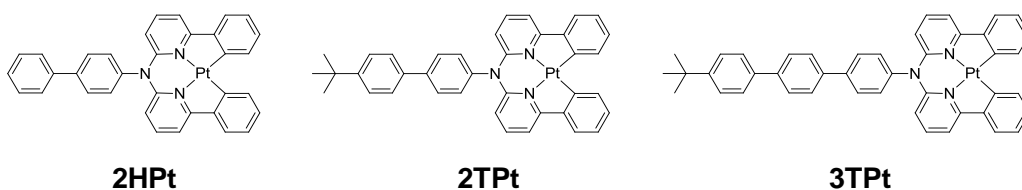


図①-(2B)-1-4-1.3 錯体 **e1Pt** の構造



図①-(2B)-1-4-1.4 有機 EL デバイスの (a) J-V プロット、(b) Ex-J プロット、(c) EL スペクトル、(d) デバイス構造

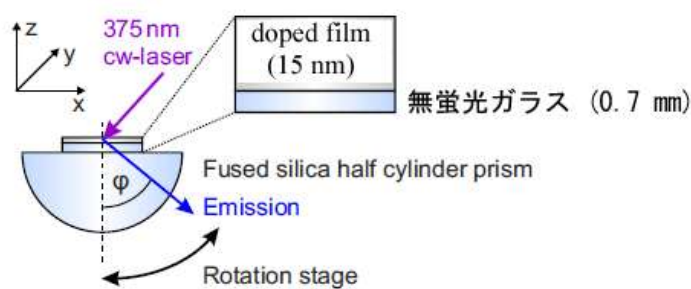
発光材料の安定性と発光量子収率の向上を目指して、ビス(フェニルピリジル)アミノフェニレン類を 4 座配位子とした白金(II)錯体 **2HPt**、**2TPt**、**3TPt** を新規に合成した(図①-(2B)-1-4-1.5)。いずれの錯体も発光量子収率が高く、80%程度の発光量子収率で緑色の発光を示した(表①-(2B)-1-4-1.1)。各種錯体について、Bruttingらが報告している光学系(図①-(2B)-1-4-1.6)によって、p 偏光の角度依存性を測定し、配向性評価を行ったところ、**2HPt** と **2TPt** で、水平配向性が確認された(図①-(2B)-1-4-1.7)。このことから、白金錯体をドーピングした時の水平配向性に関しては、分子長に最適な値があることが示唆された。



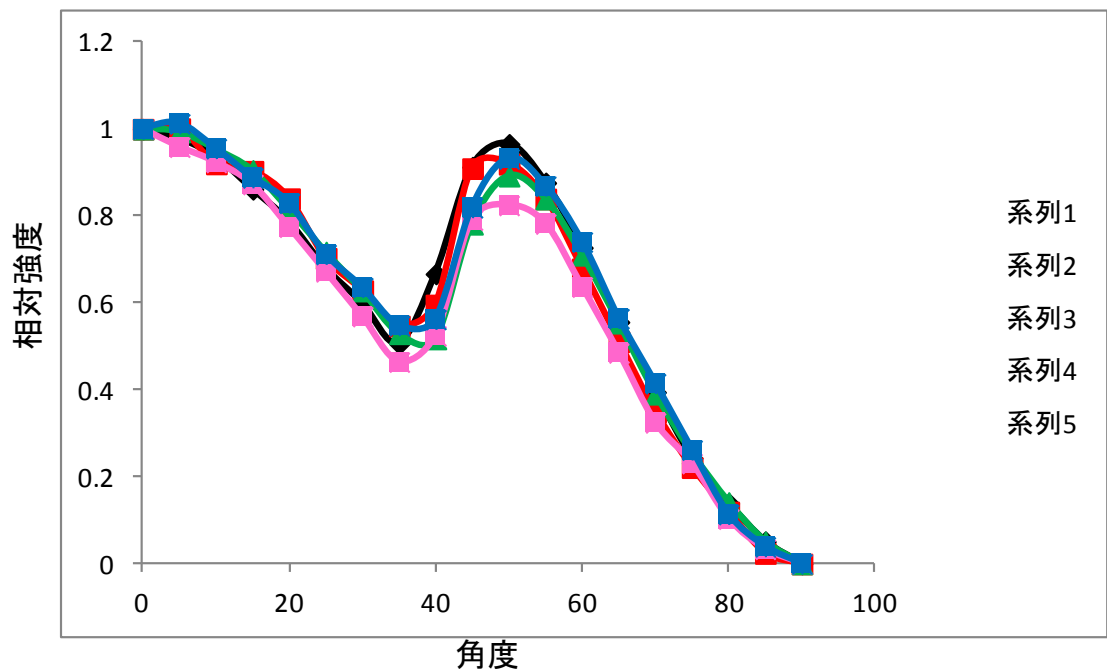
図①-(2B)-1-4-1.5 2HPt、2TPt、3TPt の構造

表①-(2B)-1-4-1.1 錯体 2HPt、2TPt、3TPt をそれぞれ 6wt% で mCP にドーピングした薄膜の発光量子収率(励起波長 337 nm)

錯体	2HPt	2TPt	3TPt
Φ_{PL} (%)	85	74	82
λ_{max} (nm)	513	514	513
DTA on-set	412	450	--

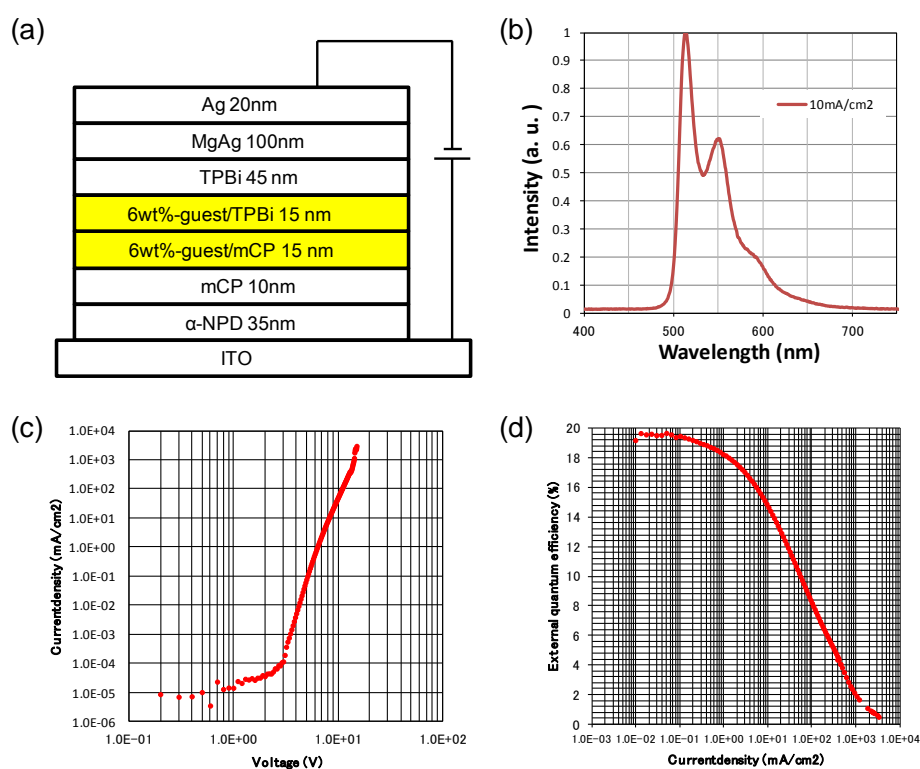


図①-(2B)-1-4-1.6 ドーパントの水平配向性を評価するための光学系



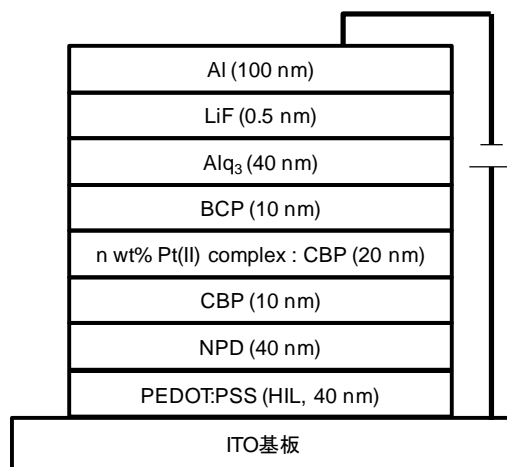
図①-(2B)-1-4-1.7 各種錯体を 6wt% で mCP にドーピングした薄膜の発光強度の角度依存性:黒 Ir(ppy)_3 、赤 **1HPt**、緑 **2HPt**、桃色 **2TPt**、青 **3TPt**

水平配向性を示した **2HPt** を発光材料として有機 EL デバイスを作製し、特性評価を行ったところ、 $\eta_{\text{EQE}} = 20\%$ と高い値を得ることができた(図①-(2B)-1-4-1.8)。キャリアバランスを 1 と仮定すると、 Φ_{OUT} は 23% と算出され、高い発光量子収率と水平配向性によって、高い η_{EQE} がもたらされたことが分かった。

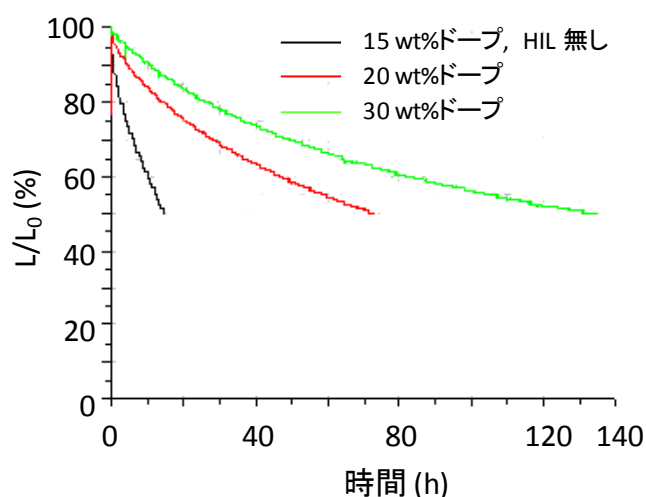


図①-(2B)-1-4-1.8 錯体 **2HPt** を発光材料として二層構造の発光層を形成した有機 EL デバイス B の(a) デバイス構造、(b) EL スペクトル、(c) J-V プロット、(d) Ex-J プロット

デバイスの長寿命化を目指し、大電株式会社に協力を得て、**e1Pt** を発光材料としたデバイスを作製した。ホール注入層として PEDOT-PSS を用い、発光材料のドーパ濃度を 30% にすることで、 500 cd/m^2 を起点として連続駆動した時の半減期が 100 時間を超えるデバイスを作製することができた(図①-(2B)-1-4-1.9,10)。

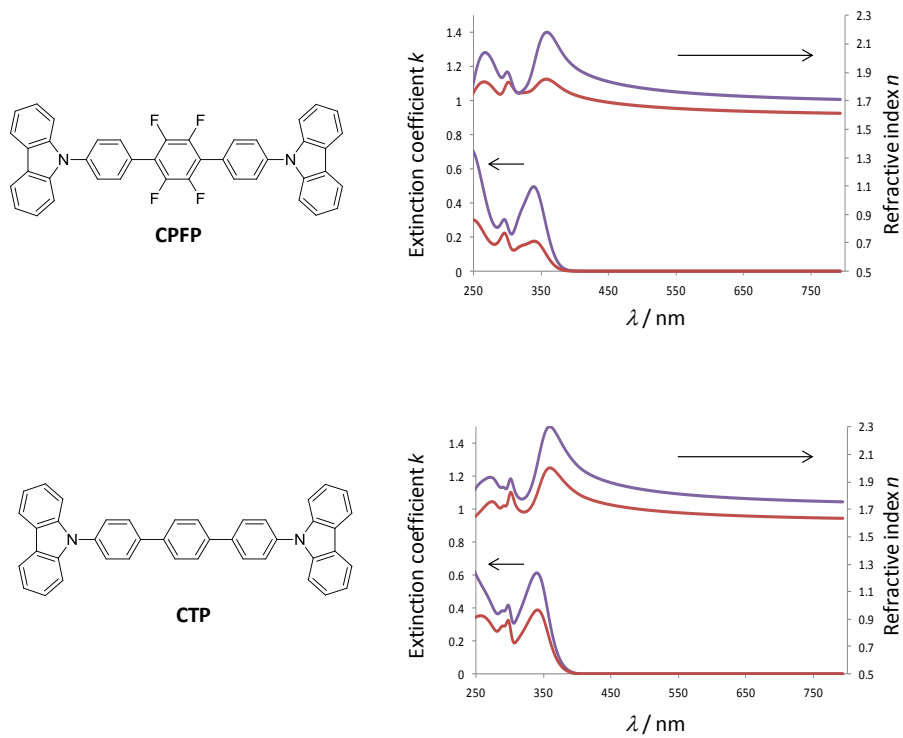


図①-(2B)-1-4-1.9 駆動時間の向上を目指したデバイス構造

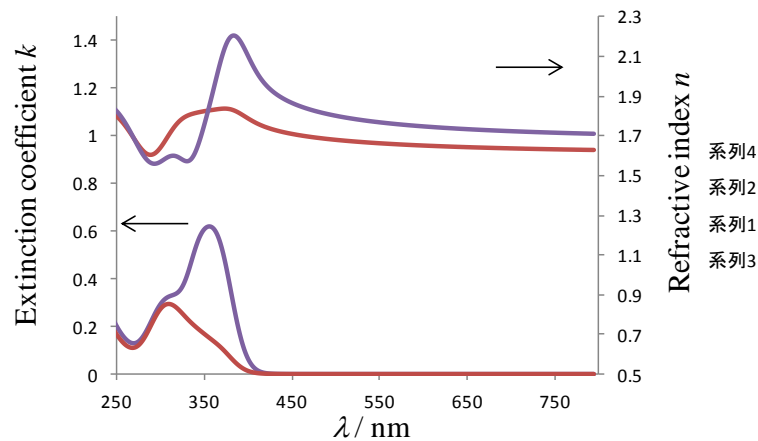


図①-(2B)-1-4-1.10 500 cd/m²を基準としたデバイス連続駆動試験

ドナー・アクセプター型の分子である **CPFP** を新規に合成し、分子長が全く同じである **CTP** と水平配向性を比較した(図①-(2B)-1-4-1.11)。オーダーパラメータ S はそれぞれ -0.27 、 -0.14 であり、ドナー・アクセプター型の分子構造が水平配向性分子を得るのに有効な分子設計指針であることを明らかにした。水平配向性を示した **CPFP** の分子末端をビスアミノフェニル基とした **DPAPFP** は、より高い水平配向性を示し、 S は -0.34 であり(図①-(2B)-1-4-1.12)、分子長が短いにも関わらず **BSB-Cz** と同程度の水平配向性を示すことに成功した。



図①-(2B)-1-4-1.11 CPFP、CTP 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線： n_x, k_x ;青線： n_z, k_z)

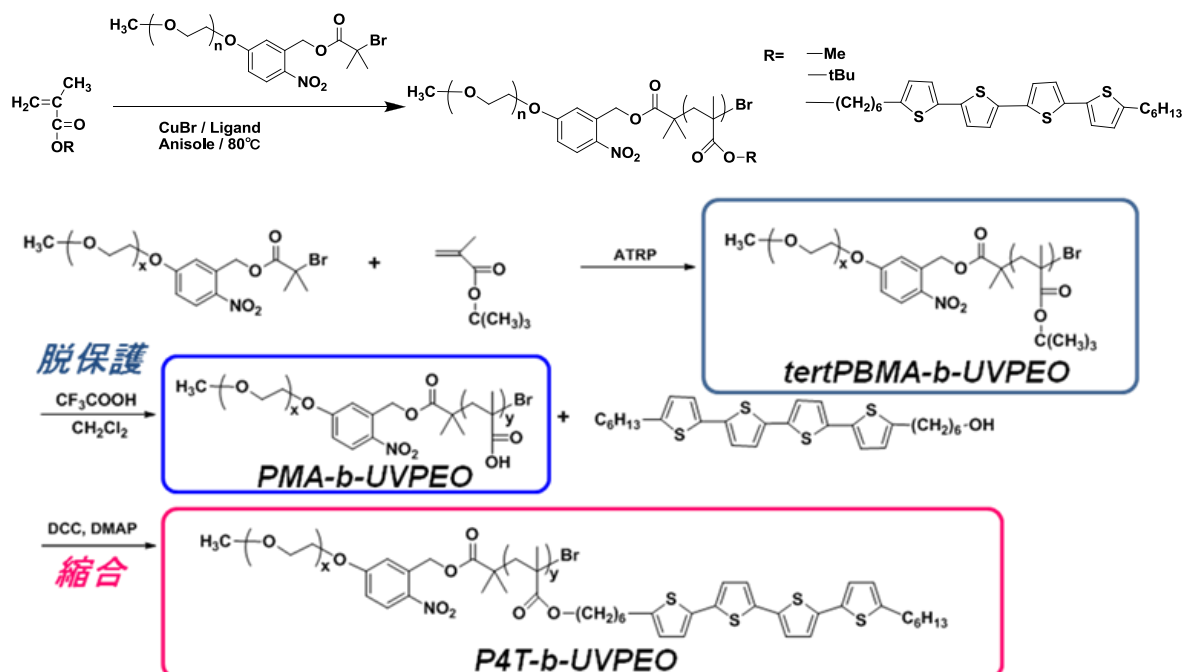


図①-(2B)-1-4-1.12 DPAPFP 薄膜のエリプソメトリー解析結果(赤線： n_x, k_x ;青線： n_z, k_z)

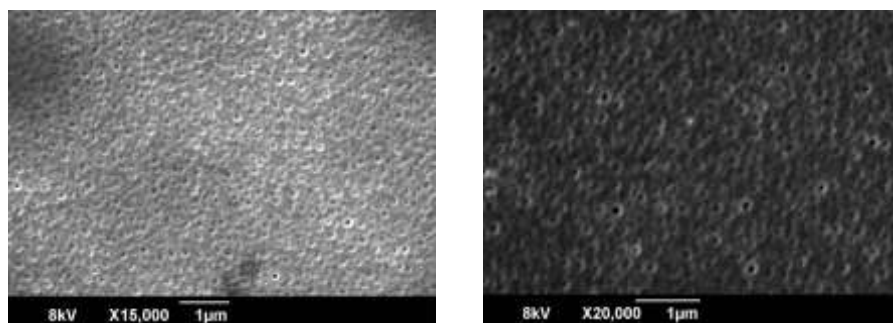
(2B)-1-4-2 ブロック共重合体によるナノ構造形成に関する成果

自己組織化によってナノ構造を形成することが可能であるブロック共重合体 (BCP)の合成と、有機薄膜中にナノ構造を形成する方法について、検討を行った。

有機半導体として使用されるオリゴチオフェン部位を持つ BCP を合成し (図①-(2B)-1-4-2.1)、薄膜を形成した後、溶剤アニール処理に続く UV 処理によって、ポーラス薄膜を形成することに成功した (図①-(2B)-1-4-2.2)。



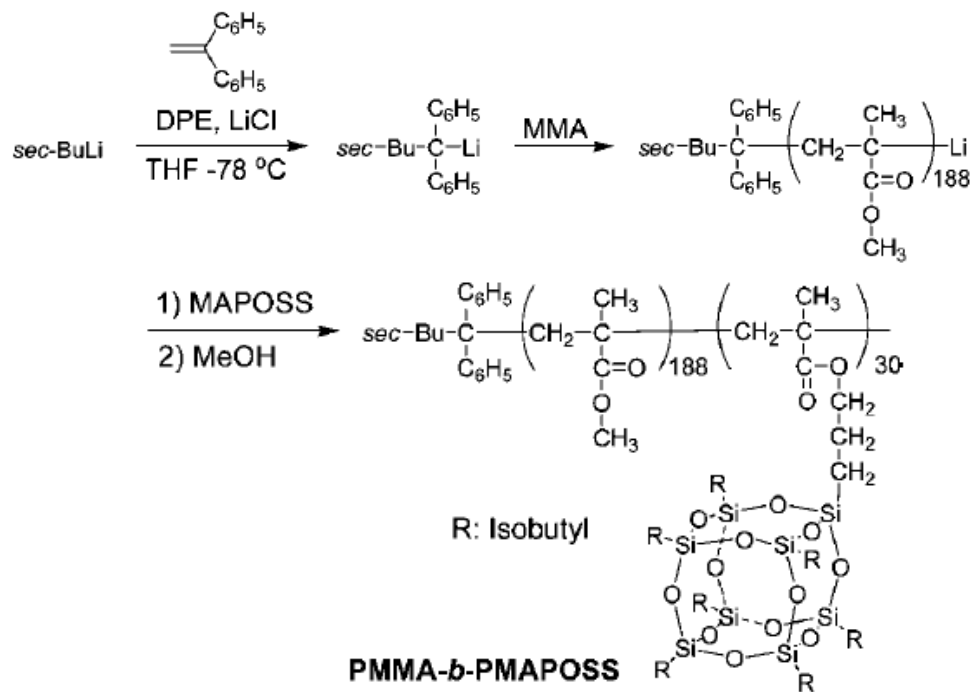
図①-(2B)-1-4-2.1 オリゴチオフェンを有する BCP の合成法



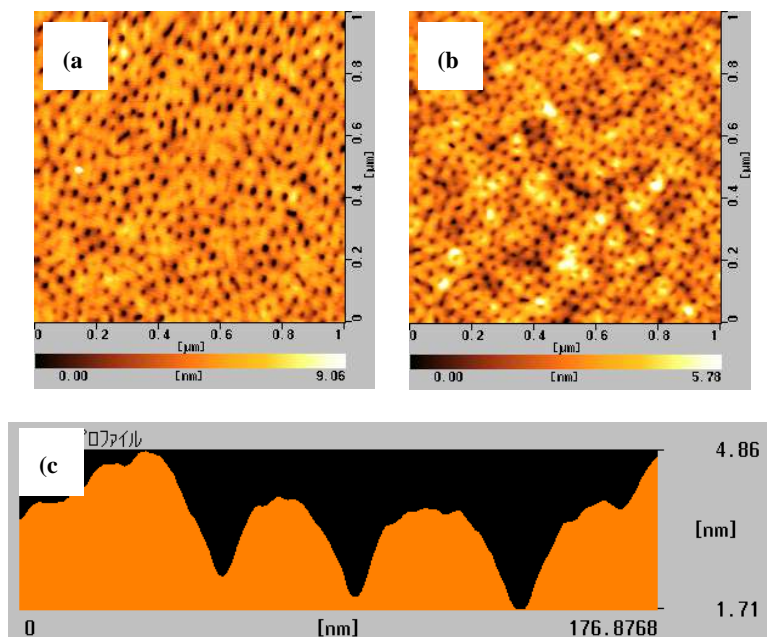
図①-(2B)-1-4-2.2 ベンゼンによる溶剤アニール処理をしたオリゴチオフェン含有 BCP 薄膜の SEM 像(左)と UV 照射後リンス処理をしポーラス構造を形成した薄膜(右)

耐エッチング性を有する POSS ユニットを持つ BCP を合成し (図①-(2B)-1-4-2.3)、形成した薄膜について二硫化炭素で溶剤アニールし、酸素プラズマエッチング処理を行うことで、ポア径 20 nm のナノポーラス薄膜を形成することに成功した (図①-(2B)-1-4-2.4)。この孔径は熱電変換デバイスに応用するにあたり要求

される構造条件を満たしており、デバイスへの応用の詳細は、中項目(2B)-2 で記載する。



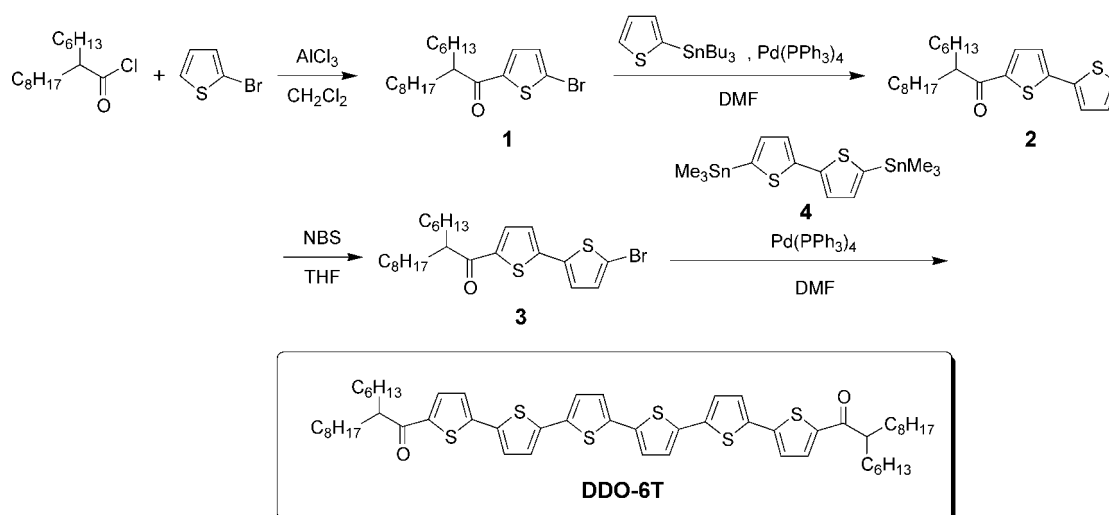
図①-(2B)-1-4-2.3 耐エッチング性 POSS 部位を含む BCP の合成



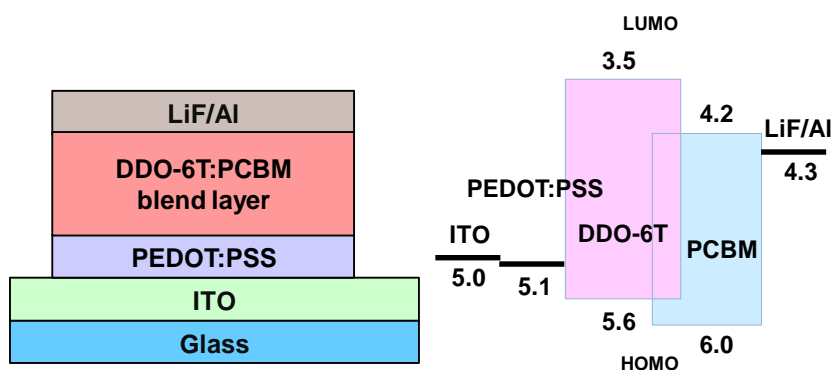
図①-(2B)-1-4-2.4 酸素プラズマエッチング処理後の AFM 像(a) 膜厚 15 nm, (b) 膜厚 50 nm, (c) 断面プロファイル

(2B)-1-4-3 長鎖アルキル基- π -共役系ハイブリッド材料によるナノ秩序構造に関する成果

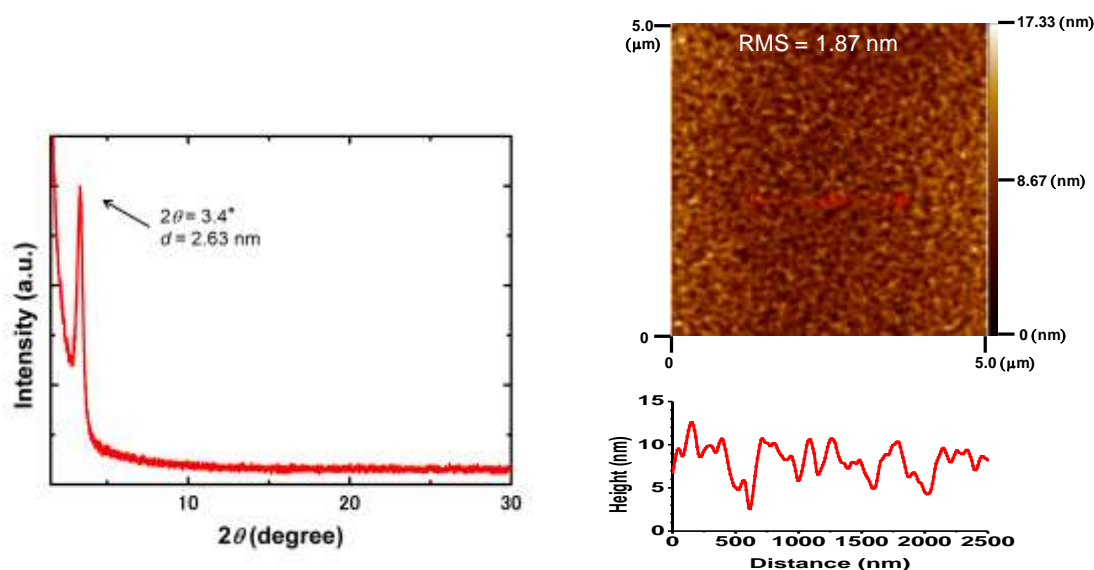
有機薄膜太陽電池のドナーユニットとなりうるオリゴチオフェン末端に分岐アルキル鎖を導入し(図①-(2B)-1-4-3.1)、溶解度を向上させ、湿式プロセスで有機薄膜太陽電池を作製した(図①-(2B)-1-4-3.2)。アクセプター分子として PCBM を使用し、ドナーとアクセプターの混合比を 6:4 で溶液を調整して太陽電池を作製したところ、光電変換効率は 0.74%であった。活性層の X 線回折パターンと AFM 像から、ナノ秩序構造の形成が示唆された(図①-(2B)-1-4-3.3)。



図①-(2B)-1-4-3.1 可溶性オリゴチオフェン誘導体の合成スキーム



図①-(2B)-1-4-3.2 太陽電池の素子構造とエネルギーダイアグラム



図①-(2B)-1-4-3.3 DDO-6T 薄膜の X 線回折パターン (左) と AFM 像 (右)

(2B)-1-4-4 今後の展開

BCP を使用したナノ構造形成については、今後の展開として既に中項目①-(2B)-2 で検討を行っているので割愛する。

分子を有機アモルファス薄膜中で水平に配向させるという、高次ナノ構造形成を分子設計によって発現することに成功しており、この成果を今回は有機 EL について適用し、高効率のデバイスを得ることに成功した。水平配向性は、有機 EL に限らず広く有機デバイスに応用展開が可能であることから、この技術を生かし、各種デバイスの高効率化に展開していくことが期待できる。有機 EL デバイスに関しても、りん光発光分子の合成を今回は行ったが、近年注目を集めている熱活性型遅延蛍光発光材料系¹⁶⁾ に分子設計指針を適用することによって、有機 EL に新たな展開をもたらす可能性がある。

水平配向性と高発光量子収率を同時に達成した **2HPt**、**2TPt** を新規に合成することに成功しており、今回すでに外部量子効率 20% と十分な有機 EL デバイス特性を得ることができたが、デバイス構造の最適化を検討することで、さらなる高効率化、長寿命化が期待できる。錯体が配向性誘起部位と発光色調制御部位とから構成されているので、色調制御部位である錯形成中心を分子修飾することで、RGB 色を再現できると期待できる。

参考文献

- 1) 安達千波矢編、有機半導体のデバイス特性、講談社(平成 24 年)
- 2) J. A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, and C. L. Bungay, Proc. SPIE, **CR72**, 3 (1999)
- 3) V. Bulovic, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov, and S. R. Forrest: Phys. Rev. B **58** (1998) 3730; S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke, and W. Brütting: J. Appl. Phys. **104** (2008) 123109.
- 4) J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, and R. H. Friend, J. Appl. Phys. **88**, 1073 (2000).
- 5) H.-W. Lin, C.-L. Lin, H.-H. Chang, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, Y.-M. Chen, R.-T. Chen, Y.-Y. Chien, and K.-T. Wong, J. Appl. Phys. **95**, 881 (2004); H.-W. Lin, C.-L. Lin, C.-C. Wu, T.-C. Chao, and K.-T. Wong, Org. Electron. **8**, 189 (2007); D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett, **93**, 173302 (2008); D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, and C. Adachi, Organic Electronics, **10**, 127 (2009).
- 6) M. Ichikawa, N. Hiramatsu, N. Yokoyama, T. Miki, S. Narita, T. Koyama, and Y. Taniguchi, Phys. Stat. Sol. (RRL) **1**, R37 (2007).
- 7) M. Aonuma, T. Oyamada, H. Sasabe, T. Miki, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. **90**, 183503 (2007).
- 8) M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, K. Furukawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, J. Mater. Chem. **16**, 221 (2006).
- 9) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Zilley, E. B. Lobkovsky, and R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., **120**, 3641 (1998); B. Strehmel, A. M. Sarker, J. H. Malpert, V. Strehmel, H. Seifert, and D. C. Neckers, **121**, 1226 (1999).
- 10) B. Ma, P. I. Djurovich, S. Garon, B. Alleyne, and M. E. Thompson: Adv. Funct. Mater. **16** 2438 (2006); V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, and M. E. Thompson: New J. Chem. **26** 1171 (2002), J. A. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, and L. Murphy: Coord. Chem. Rev. **252** 2596 (2008), X. H. Yang, Z. X. Wang, S. Madakuni, J. Li, and G. E. Jabbour: Adv. Mater. **20** 2405 (2008).
- 11) M. Taneda, T. Yasuda, and C. Adachi, Appl. Phys. Exp., **4**, 07162 (2011).
- 12) T. Hirai, M. Leolukman, C. C. Liu, E. Han, Y. J. Kim, Y. Ishida, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. F. Nealey, and P. Gopalan, Adv. Mater., **21**, 4334 (2009).
- 13) Z. M. Hudson, C. Sun, M. G. Helander, H. Amarne, Z.-H. Lu, S. Wang, Adv. Funct. Mater.,

20, 3426 (2010).

14) D. A. K. Vezzu, J. C. Deaton, J. S. Jones, L. Bartolotti, C. F. Harris, A. P. Marchetti, M. Kondakova, R. D. Pike, S. Huo, *Inorg. Chem.*, **49**, 5107-5119 (2010).

15) J. Frischeisen, D. Yokoyama, C. Adachi, W. Brütting, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 073302 (2010).

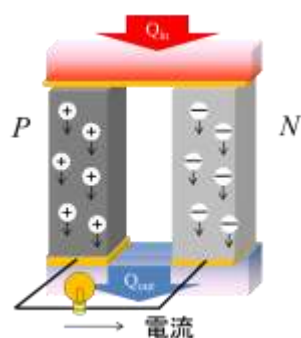
16) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature*, **492**, 234 (2012).

(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価

(2B)-2-1 はじめに

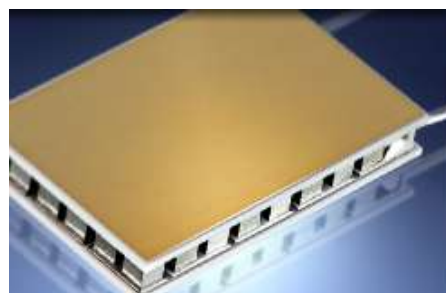
熱電発電は高温部（温度 T_h [K]）と低温部（温度 T_c [K]）の間に p 型と n 型の材料を挟むだけで直接発電（図①-(2B)-2-1.1）する方法である。可動部を持たないため小型化が容易で、かつ動作が安定する上に寿命も長いことが知られている。この利点を活かし、図①-(2B)-2-1.2 に示す光の届かない深宇宙探索機の発電¹⁾や、体温で発電して動作する腕時計²⁾ 応用されるなど、質の低いエネルギーすなわち環境温度に近い熱源からも発電できることが他発電方法には見られない特長でもある。様々な側面からエネルギー問題を解決する必要がある現状において、未利用廃棄から直接発電できる技術として脚光を浴びてもよいようにも思われる。この画期的な技術が日常生活に姿を現さないのは、ひとえに極めて低い発電効率にある。熱電発電の効率を熱入力と電気出力の比として最高効率 η_{\max} を計算すると、その値は電氣的な特性（導電率 σ [S/m]、ゼーベック係数 S [V/K]）と熱伝導率 κ [W/(m·K)] の比である性能指数 Z [1/K] ($= \sigma S^2 / \kappa$) と作動平均温度 T ($= (T_h + T_c) / 2$) の積である無次元性能指数 ZT をパラメータとして示すことができる。

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{m_{opt} - 1}{m_{opt} + \frac{T_c}{T_h}} \quad m_{opt} = \sqrt{1 + ZT} \quad Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad \dots(1)$$



$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

S : ゼーベック係数, V/K
 σ : 電気伝導率, S/m
 κ : 全熱伝導率, W/(m·K)
 T : 絶対温度, K



図①-(2B)-2-1.1 熱電発電概略図と熱電変換モジュール



図①-(2B)-2-1.2 熱電発電の応用例（宇宙探索機、腕時計）

無機材料では、1993年に米国マサチューセッツ工科大学の Dresselhaus 教授らのグループにより、ナノテクで熱電半導体の物性の壁を越えた高効率化³⁾が提案されて後、ナノ構造を利用して、電気的特性を保ちながら熱伝導率を抑えることで人工的に ZT を高める研究が盛んとなっている⁴⁾。このような熱電発電において、有機材料は本来の物性として熱伝導率 κ が低いことから熱電材料の候補として期待され、90年代後半から研究が進められている⁵⁾。低い熱伝導率に加えて、無機材料にはない特徴として、希少元素を必要としないこと、フレキシブルなこと、薄膜積層化が可能なこと、軽量なこと、インクジェット技術の利用が可能なことなど、その利点も多い。この電気の流れにくい有機材料で高い性能指数 Z を得るためには高い導電率が必須である。そのため、一般的には導電性有機材料が熱電材料の候補であり、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどでその特性が良く調べられ、特性向上の研究も進んでいる⁴⁾。特に上記の材料では、延伸させることで導電性が高くなり、熱電特性を向上させる指針が示されている。

以上の点を踏まえ、本項目では有機熱電材料、無機熱電材料両方の熱電特性の向上に対し、ナノ構造-ナノ界面の制御による性能向上について検討を行った。具体的な性能としては本プロジェクト期間において開発した有機熱電材料で出力因子（パワーファクター） $10 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 以上を達成する材料の開発。無機熱電材料とナノ構造を組み合わせることで無次元性能指数(ZT) = 1.0 を超えるフレキシブル熱電半導体デバイス作製を行った。このようなナノ構造の利用による熱電材料の高性能化を達成することで図①-(2B)-2-1.3 に示すようにエネルギーハーベスティング用途⁶⁾などセンシングデバイスへの応用や室内や身の回りへの適用などの可能性が期待できる。



図①-(2B)-2-1.3 熱電発電の応用例

(2B)-2-1-1 要素研究での取り組み

前項で記載した目標達成に向けて、2つの観点から要素研究を行った。有機熱電材料の開発に関しては、まだまだ有機材料を熱電変換材料に適用した事例も少なく、性能指数の式より有機材料の中では電気伝導率が高い材料や、有機半導体に用いられるような材料へのキャリアドーピングなどの検討など材料探索やデバイス構成の探索といった基本事項を要素研究として行った。一方、無機熱電材料の開発に関しては、バルク型熱電変換材料ではナノ構造の導入により熱物性を制御し性能を向上したという報告例がある。結晶粒界など何らかのナノ構造によって、電気エネルギーを輸送する電子の運動を妨げずに熱エネルギーを輸送するフォノンの運動を抑制する考え方であり、フォノンガラスエレクトロニック結晶 (PGEC) と呼ばれている。ナノ構造としては、超格子構造^{7),8)}、ナノワイヤー⁹⁾、ナノコンポジット¹⁰⁾、ナノ結晶¹¹⁾など様々な構造が提案され、その性能向上も示されてきた¹²⁾⁻¹⁴⁾。このように、電気特性を維持して熱エネルギーのみを遮断できる構造スケールの計算とそのような構造体の作製プロセス及び構造体への均一な熱電材料成膜プロセスの検討を要素研究として取り組んだ。結果、有機熱電材料はペンタセン、C₆₀といった高電荷移動度材料を用い、デバイス各層の機能分離を行うことで材料のキャリア濃度を調整し、p型でパワーファクター $2 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 、n型で $20 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を達成した。また、無機熱電材料もアルミナ陽極酸化により作製した孔径40 nm、深さ1 μm の基板上に熱電材料を成膜することで熱伝導率を大幅に低減し、p型Bi₂Te₃では世界トップクラスの $ZT = 1.8$ を達成した。詳細については事項に記載する。

(2B)-2-1-2 実証/基盤技術研究の狙い

上記要素研究で得た技術をもとに本項での最終目標である p 型、n 型有機熱電材料で出力因子（パワーファクター） $10 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 以上を達成する材料の開発。無機熱電材料とナノ構造を組み合わせることで無次元性能指数(ZT) = 1.0 を超えるフレキシブル熱電半導体デバイス作製を行うために、下記実証/基盤技術研究の検討を行った。

○有機熱電

- ・ペンタセン、 C_{60} などの高電荷移動度材料を用いたデバイス構造最適化
- ・有機熱電デバイス作製プロセスの開発

○無機熱電

- ・屈曲性を有し、大面積化可能な材料を用い高いアスペクト比のポーラスフィルムの開発
- ・面方向熱伝導率の特性評価方法の検討

(2B)-2-2 要素研究の概要

本項では下記中間目標を達成するために 4 つの要素研究目標に沿って検討を進めた。

バイオ・有機異種材料の組立プロセス技術を開発し、最終目標を達成するための手法を決定する。有機分子ナノピラー構造、有機分子ナノポーラス構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法を選定する。バイオ・有機高次構造形成プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

- ・低分子有機半導体材料の熱電特性についても評価を進め、作製しやすくかつ熱電特性の高い膜を探索し、ナノ膜厚制御による新規熱電素子構造の検討と熱電特性の性能評価を行う。
- ・電子デバイスへの展開を念頭に、耐熱性や導電性高分子材料を用いてポーラス構造を作製し、熱電変換・光電変換素子等の性能評価を行う。
- ・無機熱電材料をナノ構造有機材料上に成膜し、ナノポーラス無機薄膜の形成と熱電特性の性能評価を行う。

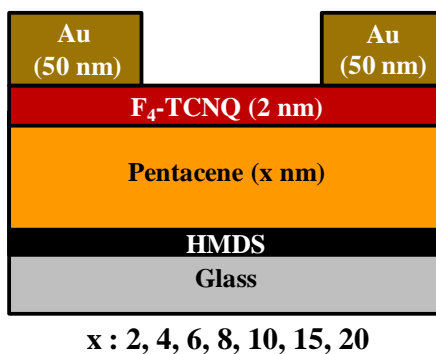
(2B)-2-2-1 有機半導体の熱電特性評価

有機材料は資源が豊富でコストも安く、大量生産が可能でフレキシブルなデバイスが作製可能という点で大きな利点を有する。しかしながら有機材料を用いた熱電デバイスに関する研究例はこれまで少なく、その熱電性能も無機材料に比べて劣っており、デバイス化の方法も確立されていない。

このため本項では、各有機材料の熱電性能評価と、その熱電変換デバイス構造に関する検討を行った。比較的高いゼーベック係数を示す低分子有機半導体にキャリアドーピングを施し、また、そのデバイス構造を工夫することで熱電性能を向上させる手法を検討した。

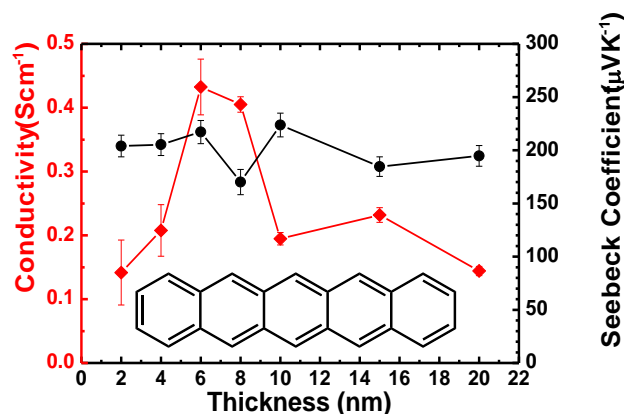
(2B)-2-2-2 高移動度低分子半導体の熱電特性

ペンタセンにドーパントとして F₄-TCNQ を共蒸着させた薄膜では、電気伝導が不純物散乱によって妨げられることがわかった。そこでドーパントの存在によるキャリア移動度低下をなくすために、アンドープのペンタセン層の上から F₄-TCNQ のニート膜を積層させ、この 2 層の二次元的な界面でキャリアを発生させる pentacene/F₄-TCNQ 積層構造 (図①-(2B)-2-2-2.1 参照) を検討した。



図①-(2B)-2-2-2.1 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造

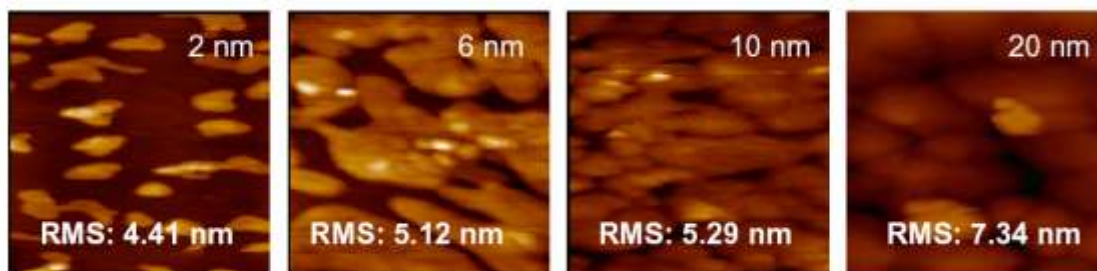
この系において F₄-TCNQ は 2 nm で固定し、ペンタセンの膜厚を 2 nm ~ 20 nm の間で変化させた。図①-(2B)-2-2-2.2 にペンタセン層の膜厚と電気伝導率、ゼーベック係数の関係について示す。



図①-(2B)-2-2-2.2 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造における電気伝導率とゼーベック係数の関係

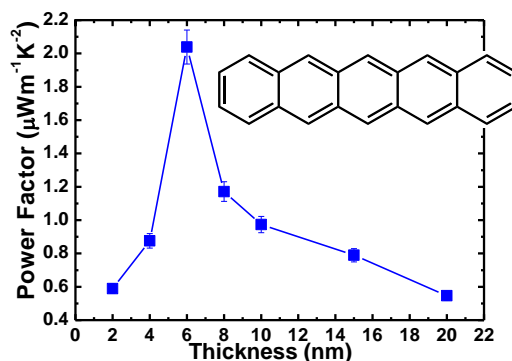
この pentacene/F₄-TCNQ 積層構造には、共蒸着構造よりも電気伝導率が 1 桁以上高いことが明らかとなった。この積層構造における電気伝導率はペンタセンの膜厚に依存し、最適な膜厚が存在することも確認できる。まず、膜が非常に薄い段階 (< 6 nm) では、いまだペンタセンが基板全面に渡って成膜されていないと推察される。そしてペンタセン層を徐々に厚くしていくに従って、均質な膜が基板全面に形成されることで電気伝導率が上昇し、最大の電気伝導率を得る過程が予想できる。さらに膜厚を厚くしていった場合 (> 8 nm) 電気伝導率が低下する理由については、ひとつには二次元的な界面からの注入キャリア数が限定されていること、またペンタセン層の表面、すなわちキャリア発生箇所である F₄-TCNQ 層との界面での均質なモルフォロジーが損なわれて、電気伝導性が劣化していくことにより説明ができる。

上記の確認のために、各膜厚におけるペンタセン薄膜表面の AFM 観察を行った。図①-(2B)-2-2-2.3 の AFM 像に示されるように、ペンタセンを 2 nm 積層した場合は、基板全面に渡って成膜できていない様子が見られ、6 nm 程度の積層では基板がペンタセン薄膜で覆われていく過程、そして 20 nm 積層ではグレインの成長が起こり、表面の均質なモルフォロジーが損なわれていることが確認できた。



図①-(2B)-2-2-2.3 ペンタセン薄膜（膜厚 2、6、10、20 nm）表面の AFM イメージ

この構造で最適値が得られた膜厚 6 nm における電気伝導率、ゼーベック係数はそれぞれ 0.43 S/cm、220 $\mu\text{V/K}$ であり、このとき 2.0 $\mu\text{W/mK}^2$ のパワーファクターを得ることに成功した（図①-(2B)-2-2-2.4 参照）。これは報告されている導電性高分子のパワーファクター値¹⁵⁾⁻¹⁷⁾ に匹敵する熱電性能である。



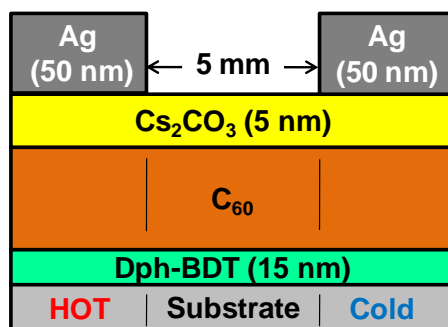
図①-(2B)-2-2-2.4 Pentacene/F₄-TCNQ 積層構造におけるパワーファクター

(2B)-2-2-3 ナノ構造制御による高性能有機熱電変換素子の作製

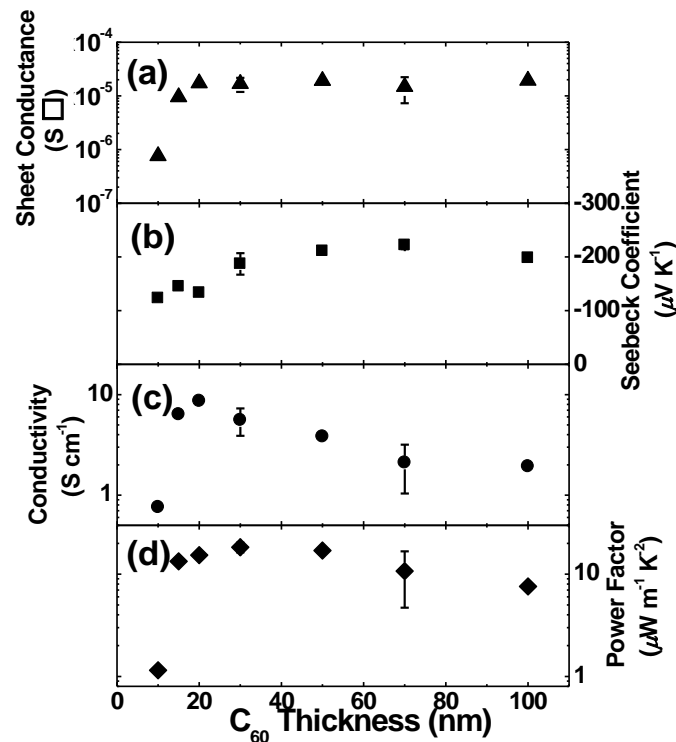
本項では薄膜有機熱電変換素子の実用化を目指し、ナノ構造である電荷輸送層/ドープ層二層積層構造による n 型有機熱電素子の作製と熱電特性の評価を行った。電荷輸送層/ドープ層二層積層構造による n 型熱電特性は前項の成果のペンタセンを用いた p 型二層積層構造と同様に非常に性能の高い（パワーファクターの高い）熱電素子の作製に成功した。さらに実用化に向けて p 型熱電素子と n 型熱電素子を 2 つずつ直列につないだプロトタイプ熱電素子の作製も行いその動作確認も行った。

(2B)-2-2-4 DPh-BDT 基板処理による C₆₀ 熱電素子

n 型熱電素子のパワーファクターの向上のために、DPh-BDT で基板表面を処理した際の C₆₀/Cs₂CO₃ 二層積層熱電素子の検討を行った。DPh-BDT 処理をすることで HMDS 処理の時よりも移動度が 3 倍程度向上することが知られている。図①-(2B)-2-2-4.1 にこのデバイス構造と熱電性能のまとめを示す。図①-(2B)-2-2-4.2 (a) より、DPh-BDT 処理をすることでシート抵抗が C₆₀ の膜厚が 20 nm 以上で飽和している様子が確認できる。すなわち、導電性の高い領域は CT 界面から 20 nm 程度である。また、図①-(2B)-2-2-4.2 (b) より、この素子のゼーベック係数も膜厚が大きくなるに従い増大していく傾向が確認できた。また、図①-(2B)-2-2-4.2 (c) より DPh-BDT 処理により高い電気伝導率が得られており、特に C₆₀ 膜厚が 20 nm の時に最大で 8.6 S/cm と有機材料としては非常に高い電気伝導率が得られた。DPh-BDT 処理の素子のパワーファクターを図①-(2B)-2-2-4.2 (d) に示す。C₆₀ が 30 nm の時に最大で 20 μWm⁻¹K⁻² のパワーファクターが得られた。単結晶の n 型高性能有機熱電素子における報告はいくつかあるものの、今回の C₆₀/Cs₂CO₃ 熱電素子は n 型有機薄膜熱電素子においては最高トップレベルのパワーファクターであることから、C₆₀ は将来の有機熱電デバイスにおける有望な熱電材料の候補であると言える。



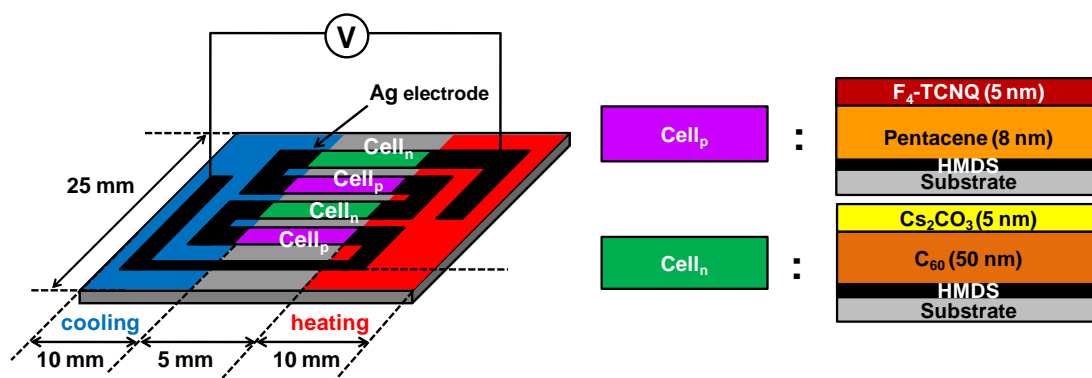
図①-(2B)-2-2-4.1 C₆₀ の膜厚依存性評価時の熱電素子構造



図①-(2B)-2-2-4.2 DPh-BDT 処理における C_{60} 二層積層熱電素子の熱電特性
 (a) シート抵抗 (b) ゼーベック係数 (c) 電気伝導率 (d) パワーファクター

(2B)-2-2-5 p-n プロトタイプ有機薄膜熱電素子の作製

p 型熱電素子の成功¹⁸⁾ および n 型熱電素子の成功の結果を踏まえて、次に図①-(2B)-2-2-5.1 に示すような 4 端子型 p-n プロトタイプの熱電素子を作製し、その熱起電力の評価を行った。表②-(2B)-2-2-5.1 の結果から、p 型、n 型それぞれのユニットセルにおける熱起電力の和がプロトタイプ素子のゼーベック係数に一致することが確認できる。このことから、p 型と n 型の熱電素子を直列につなげることでより多くの起電力を得ることができると言える。全体の直列抵抗は予想値よりも高くなっている。これは未知の接触抵抗等が影響を与えているものと考えられる。このプロトタイプ熱電素子作製の成功は、将来における本格的有機熱電デバイスの実現に向けた一歩であると考えられる。



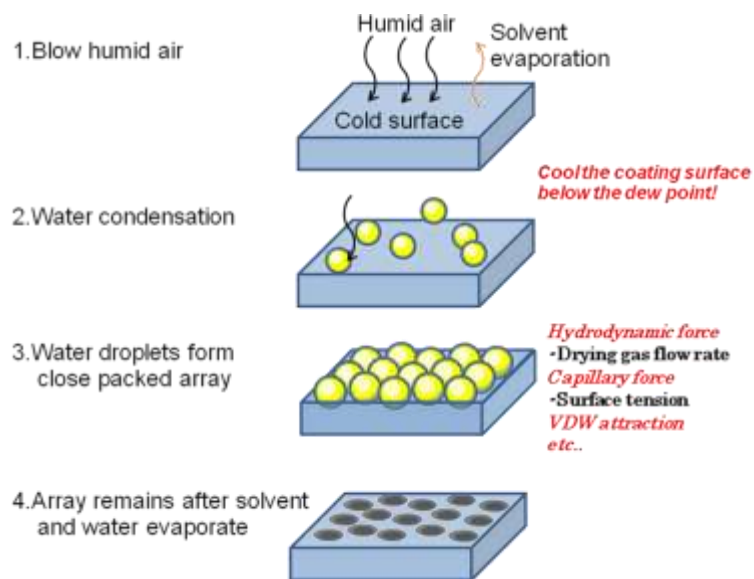
図①-(2B)-2-2-5.1 p-n プロトタイプ熱電素子の素子構造

表①-(2B)-2-2-5.1 p-n プロトタイプ熱電素子の熱電特性

Cell	Thermovoltage/ ΔT (mVK ⁻¹)	Resistance (M Ω)
p-type	0.18	1.1 $\times 10^6$
n-type	0.09	2.5 $\times 10^5$
p-n prototype	0.52	3.6 $\times 10^7$

(2B)-2-2-6 ナノポーラス薄膜の生成

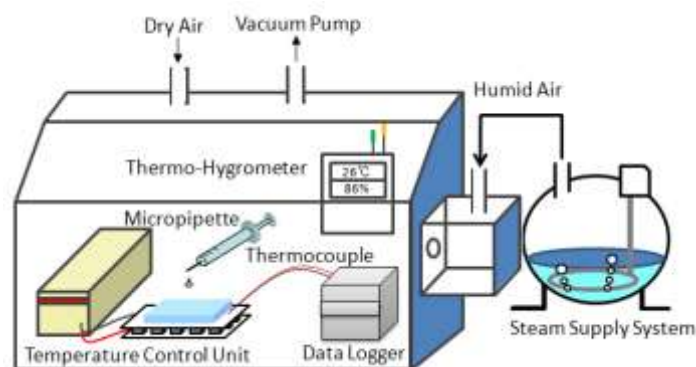
高湿度の空気を疎水性のポリマー溶液上に吹きつけた後乾燥させると、ポアが規則的に配列したポーラス構造が得られる¹⁹⁾。ポーラス構造は、①蒸発による塗膜表面温度の低下によって空気中の水蒸気が塗膜表面で凝縮、②凝縮によって生じた水滴が溶媒蒸発過程で生じる対流や毛管力によって集合、③溶媒が乾燥することで水滴を鋳型としてポアが形成、というステップを経て形成される図①-(2B)-2-2-6.1。凝縮・乾燥時における塗膜表面温度の低下を促すために、基板を冷却板上に設置することで100 nm～300 nm径のポアが混在したポーラス構造が得られている²⁰⁾。製膜方法としては、スピンドコーティング²¹⁾やディップコーティング^{22),23)}を用いる場合もあるが、いずれの場合も100 nm以下のポア径を有するパッキング構造は得られていない。ポリマー薄膜のナノポーラス構造は、熱電変換素子をはじめとした様々なデバイスへの応用が期待されており、連続プロセスで安定生産できる条件を見出すことは非常に重要である。本項では、汎用高分子材料であるポリスチレンや耐熱性樹脂のポリイミド、有機半導体材料のP3HT薄膜表面に、50 nm～100 nm径のポアがパッキングされ、深いポア径を持つポーラス構造を連続プロセスで形成することを目的とした。



図①-(2B)-2-2-6.1 水蒸気凝縮によるポーラス構造の形成プロセス

(2B)-2-2-7 ナノポーラス膜の作製

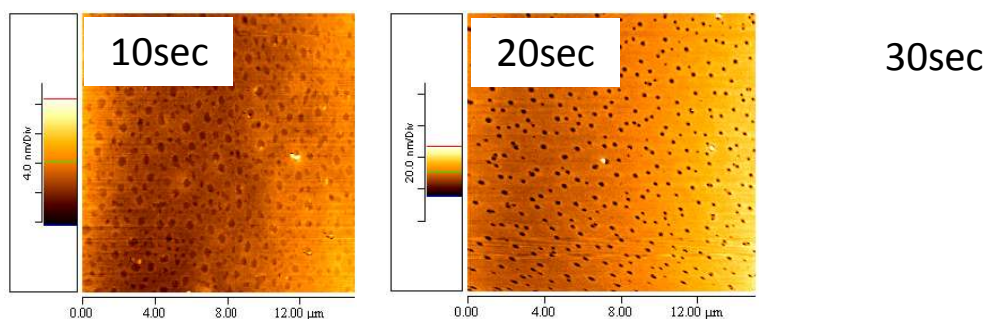
ポーラス有機薄膜生成装置を図①-(2B)-2-2-7.1 に示す。孔直径制御に重要となる基板温度制御を素早く行うため、ペルチェ素子を利用した。雰囲気温度と相対湿度測定と基板温度測定のためにデータロガーを用いた。雰囲気温湿度を制御するために、薄膜生成装置内を一度真空中に引き、乾燥空気を導入した後、高温水を通した。高湿度雰囲気を導入する手法を用いた。



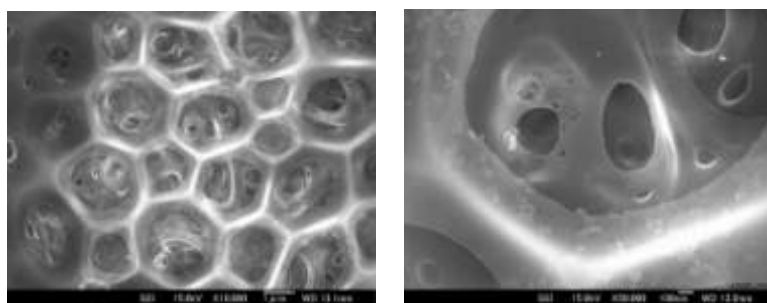
図①-(2B)-2-2-7.1 ポーラス有機薄膜生成装置

薄膜生成条件は、溶媒にクロロホルムを用い、原料がポリスチレンの場合は濃度を 1 wt%、ポリサルフォン、ポリイミド、P3HT はクロロホルムに溶解しにくい
ため、0.5 wt%と低い溶液濃度で成膜した。成膜条件は、ポリスチレンは室温なら

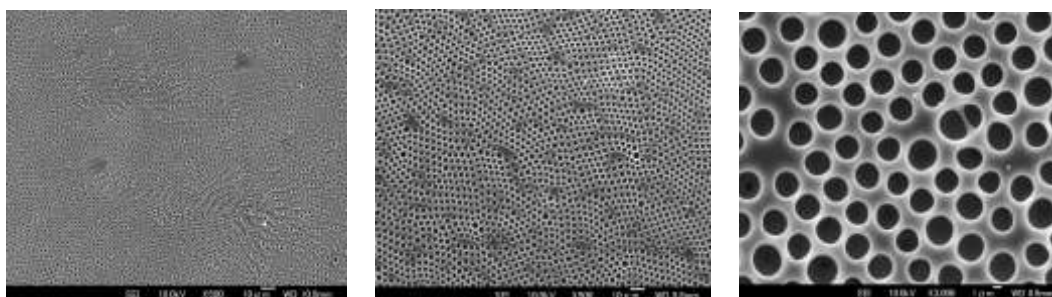
びに溶媒温度を 17 °C、基板温度を室温より 5 °C 低い 12 °C とし、相対湿度を 85 % 以上に保って実験し、ポリイミドでは雰囲気温度を 21 °C、相対湿度を 55%、基板温度を 15 °C とし、ポリサルフォンは雰囲気温度を 13 °C、相対湿度を 63%、基板温度を 7 °C とし、自然乾燥した。機能性薄膜の代表として P3HT にも本手法を適用した。室温、基板温度ともに 15 °C、相対湿度を 74.2% と設定し、10 秒後に基板温度を上昇させて高速乾燥させた。作製したポリスチレンポーラス膜表面の AFM 測定結果を図①-(2B)-2-2-7.2 にポリイミドポーラス膜の SEM 像を図①-(2B)-2-2-7.3 にポリサルフォンポーラス膜の SEM 画像を図①-(2B)-2-2-7.4 に P3HT ポーラス膜の SEM 画像を図①-(2B)-2-2-7.5 に示す。ポリスチレンを用いた薄膜では孔径 100 nm 以下の微細な構造体が作製できたがポア深さが数 nm と熱電材料に応用するにはポア深さが不十分であった。残りの材料についてはポア深さの深い構造物も作製できたがポア径が 1 μm 以上と大きくなり数値計算結果より熱電材料の熱伝導率を低減させるには大きすぎる孔径となった。今回用いた湿度や雰囲気制度によるポーラス構造体の作製方法は大面積化に適しておりプロセス自体は容易であるが、高いアスペクト比の構造物の作製にはプロセスの検討が必要であることが分かった。



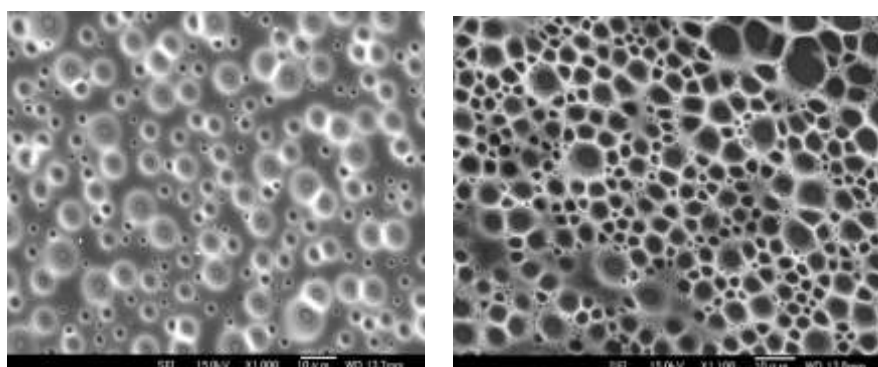
図①-(2B)-2-2-7.2 ナノポーラス膜 AFM 観察結果



図①-(2B)-2-2-7.3 ポリイミドポーラス膜の SEM 観察結果



図①-(2B)-2-2-7.4 ポリサルフォンポーラス膜のSEM観察結果

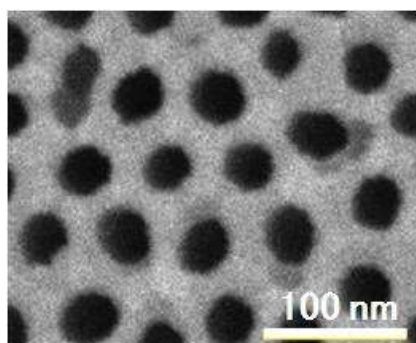


図①-(2B)-2-2-7.5 P3HT ポーラス膜表面のSEM画像

(2B)-2-2-8 ポーラスアルミナの作製

前項までで検討している有機ナノポーラス薄膜と並行して、より深いポア深さの達成が期待されるポーラスアルミナを基板として利用することを検討した。陽極酸化を利用したポーラスアルミナは、その作製手法が確立されており、孔直径や間隔の制御、規則正しい孔配置となるポーラス膜などが報告されている。ポーラスアルミナの具体的な作製手法を以下に述べる。

アルミ板を過塩素酸とエタノールの混合溶液（体積比 1 : 4）で 20 °C、10 V の条件で 5 分間処理し、表面の酸化膜除去を行った。さらに硫酸水溶液（0.3 wt%）中で 20 °C、20 V の条件でアルミ板を陽極に、カーボンロッドを陰極として 2 時間陽極酸化を行った。陽極酸化した基板をクロム酸（1.8 wt%）とリン酸（6.0 wt%）の混合水溶液中、60 °C の条件で 14 時間処理することで酸化膜を除去し、アルミ板を純水で洗浄、5 分間自然乾燥させた。乾燥後、硫酸水溶液（0.3 wt%）中で 20 °C、20 V の条件で 5 分間陽極酸化した。このようにして作製したポーラスアルミナの構造はハニカム骨格が形成される。さらにリン酸（5.0 wt%）中 30 °C の条件で 15 分間エッチングを行い、孔直径を拡張し、高密度なポーラスアルミナ酸化膜を作製した（図①-(2B)-2-2-8.1）。SEM 画像より、平均ポーラスサイズ 40 nm、ポーラスの中心間平均距離 50 nm のポーラス構造が形成された。



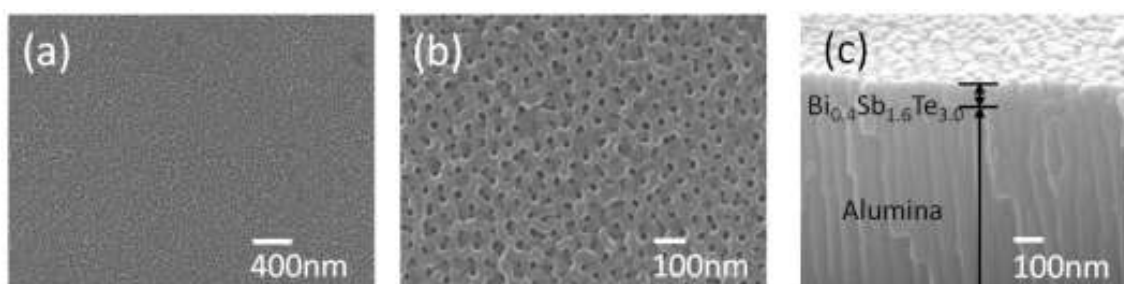
図①-(2B)-2-2-8.1 ポーラスアルミナの SEM 観察像

(2B)-2-2-9 ポーラス熱電薄膜の作製と評価

(2B)-2-1-2-8 で作製したポーラスアルミナ上に p 型 Bi_2Te_3 である $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ をフラッシュ蒸着法で成膜した。図①-(2B)-2-2-9.1 に膜全体の写真を、図①-(2B)-2-2-9.2 に SEM 画像を示す。自己組織化により、広い面積にわたって微細なナノ構造を生成できていることがわかる (図①-(2B)-2-2-9.1)。作製したナノ構造は、SEM 観察から平均ポーラスサイズ 20 nm、ポーラスの中心間平均距離 50 nm のポーラス構造になっており充填率 78 %、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ の膜厚は 100 nm、アルミナの膜厚は 1 μm であった。



図①-(2B)-2-2-9.1 生成した p 型 Bi_2Te_3 熱電ポーラス薄膜

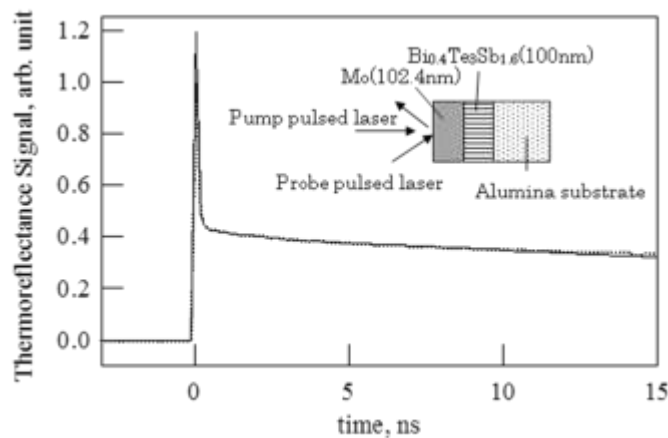


図①-(2B)-2-2-9.2 ナノポーラス熱電薄膜の SEM 画像

次に熱電特性を評価した。薄膜サンプルの片端を加熱することで薄膜両端に温度差をつけ、発生した起電力からゼーベック係数を測定し、4 探針法により電気伝導度を測定した。測定されたゼーベック係数は、 $198 \mu\text{V/K}$ で測定誤差も考慮するとほぼバルクと同等の物性値を保っている。電気伝導度についても 398 S/cm とバルク値と比較すると低下しているものの、ポーラス構造の充填率 78 % にほぼ比例した低減であり、電子の拡散輸送を保っているポーラス形状と判断できる。次にポーラス熱電薄膜の熱伝導率測定結果を図①-(2B)-2-2-9.3 に示す。表面に凹凸があり 3ω 法が適用できないため、ピコサーム社によるピコ秒サーモリフレクタンス法^{24),25)}により測定した。この手法は、まずサンプルの表面に YAG レーザー光をよく吸収し、熱物性値もよく把握されているモリブデン膜を蒸着する。次にこの膜を YAG レーザーで加熱、モリブデン膜の測定光に対する反射率温度依存性を利用して、短い時間のモリブデン膜表面の温度変化を測定、背後にあるサンプルの熱浸透率を測定する手法である。図①-(2B)-2-2-9.3 中の実線がモリブデン膜表面の温度測定結果、点線が次式で示される 1 次元熱伝導方程式の解によるフィッティングである。

このフィッティングより、モリブデン膜の熱浸透率とポーラス熱電薄膜の熱浸透率で表わされる γ が得られ、ポーラス熱電薄膜の熱伝導率が得られる。

$$T_{Mo}(t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n \exp\left(-n^2 \frac{\tau_{Mo}}{t}\right) \right] \quad \gamma = \frac{b_{Mo} - b_{Sample}}{b_{Mo} + b_{Sample}}$$



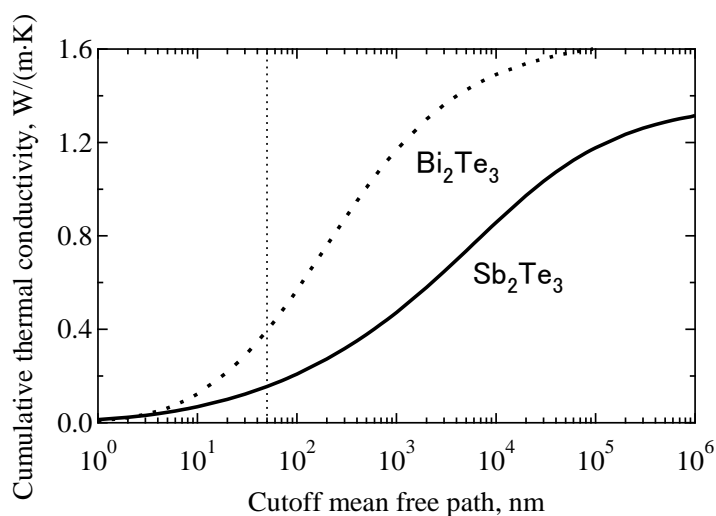
図①-(2B)-2-2-9.3 ナノポーラス熱電薄膜の熱伝導率測定結果

今回の測定結果では $\gamma = 0.89$ となり、モリブデン膜の熱容量 C_{Mo} 、と密度 ρ_{Mo} を物性値である $249 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ と $10,220 \text{ kg}/\text{m}^{26),27)}$ とし、モリブデン膜厚の測定結果 102 nm を用いた。ポーラス熱電薄膜の熱容量を C_{sample} と密度を ρ_{sample} それぞれ $192 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ と $5,265 \text{ kg}/\text{m}^3$ とし、 ρ_{sample} は $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$ の物性値 $6,750 \text{ kg}/\text{m}^3$ に充填率 78% を乗じて、見かけの熱伝導率を得ることとした。その結果、作製したナノポーラス熱電薄膜の熱伝導率は $0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ となった。誤差は実験値と解析解とのフィッティングによるものが考えられ $\pm 0.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ である。熱伝導率のみ膜厚方向のものであるが、ナノ構造を有する薄膜の熱伝導率は、面内方向と膜厚方向の両方向でほぼ同等に低減することが解析でも実験でも多くの例が示されており^{28),29)}、熱伝導率低減の指標になると考えている。この $0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ については、アモルファスの熱伝導率解析³⁰⁾ や第一原理分子動力学計算³¹⁾ で得られる Bi_2Te_3 の最小熱伝導率とほぼ同等の値であり、ナノ構造によりフォノン輸送を大きく妨げられたことを示している。さらに本測定結果の妥当性を示すため、キャラウェイモデル^{32),33)} によるフォノンの累積熱伝導率を Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 対して計算した (図①-(2B)-2-2-9.4)³⁴⁾。今回の p 型 Bi_2Te_3 は、 80% の Sb_2Te_3 を含むため、 Sb_2Te_3 の見積もりに近い熱伝導率を示すと考えられる。大まかな見積もりとして、 50 nm の孔間隔によってフォノンの平均自由行程が 50 nm にカットされると大胆な仮定をすると、バルク値 $1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導率が $0.16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ にまで低減されることが示され、実験結果が妥当なことも示された。

上記の電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導率の測定結果から、室温の無次元性能指数 ZT を計算すると 1.87 と世界トップレベルの極めて高い値が得られた。ただし測定誤差を考慮すると、特に熱伝導率の測定の難しさから $\pm 28\%$ の測定誤差を含んでいることには注意が必要である。

表②-(2B)-2-2-9.1 ポーラス熱電薄膜の熱電特性比較

	σ [S/cm]	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	κ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
Flash evaporation $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$	550	252	1.0
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$	610	160	...
Porous $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.0}$	398	198	$0.25(\pm 0.05)$



図①-(2B)-2-2-9.4 Callaway モデルで計算される Bi₂Te₃ と Sb₂Te₃ の累積熱伝導率

(2B)-2-2-10 中間成果のまとめ

有機熱電材料では p 型有機半導体材料のペンタセンと F₄-TCNQ の積層構造を用いた熱電デバイス及び n 型熱電材料の C₆₀ とドナー性材料の Cs₂CO₃ を用いて C₆₀/Cs₂CO₃ の二層積層構造の熱電デバイスを作製した。最適な条件では、パワーファクターが p 型 2.0 μW/(m·K²)、n 型 20 μW/(m·K²) と有機熱電材料としては世界トップレベルの高い熱電性能が得られた。また、p-n プロトタイプ of 熱電素子を作製し、素子数に応じた熱起電力が確認できた。

無機熱電材料に向けたポーラス薄膜作製プロセス開発及びポーラス熱電材料の作製を検討した。有機材料を用いたポーラス膜を作製した際には、孔径の小さな構造物も作製できたがポア深さが十分ではなかった。一方、二段陽極酸化法を使用してハニカム構造の周期的なナノ孔を有するアルミナポーラスを作製し、その膜上に p 型 Bi₂Te₃ である Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.0} を蒸着することで熱電ナノポーラス薄膜を生成した。平均ポーラスサイズ 20 nm、ポーラスの平均中心間距離 50 nm、充填率 78%、膜厚 100 nm のポーラス熱電薄膜を cm² オーダーの大面積で作製し、この熱電薄膜の熱電特性を測定した。その結果、この熱電ポーラス薄膜はフォノンの平均自由行程 (~100 nm) よりも短い間隔で孔が配置されていることから、ナノポーラス構造によって、フォノンの輸送を弾道的にしてその熱輸送を妨げ、一方で電子の平均自由行程 (30 nm) よりも長い間隔で孔が配置されているため、電気伝導率の低減を抑えることができた。そのため熱電特性の指標である無次元性能指数を人工的に向上させることができ、その値は室温 (300 K) で 1.87 と極めて高い値を得た。

(2B)-2-3 実証/基盤技術研究

(2B)-2-3-1 諸言

有機半導体を用いた熱電変換素子は豊富な資源や低コスト、低熱伝導率などの点から近年注目を浴びている。熱電特性は $ZT = (\sigma S^2) T/\kappa$ で表される。ここで σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率を表す。 σS^2 をパワーファクターと呼び、こちらも熱電特性を示す簡易的な指標となる。一般的にキャリア濃度の上昇によって電気伝導率は上昇するが、反対にゼーベック係数は減少するため熱電特性の最適化にはキャリア濃度の最適化が必要となる（図 (2B)-2-3-1.1）。我々が以前に検討した積層構造はキャリアドーピングによる活性層のキャリア移動度の低下を抑制し、熱電特性の向上につながった。しかし、界面でのキャリアドーピングでは発生するキャリア量が少なく、キャリア量の制御も困難であるなどの問題点も存在した。そこで本研究では新たに高分子熱電変換素子を検討した。キャリアの輸送機構がホッピング伝導である低分子系は不純物の添加によりキャリア移動度が低下するが、高分子系のキャリア輸送機構は主鎖伝導とホッピング伝導に分けられるため、低分子系に比べ不純物添加によるキャリア移動度の低下が抑制されると考えられる。さらに、高分子系はキャリアドーピングによるバイポーラロンバンドの重なりによって主鎖伝導が金属伝導に近づきキャリア移動度が上昇するため、熱電変換材料として有望であると考えられる。

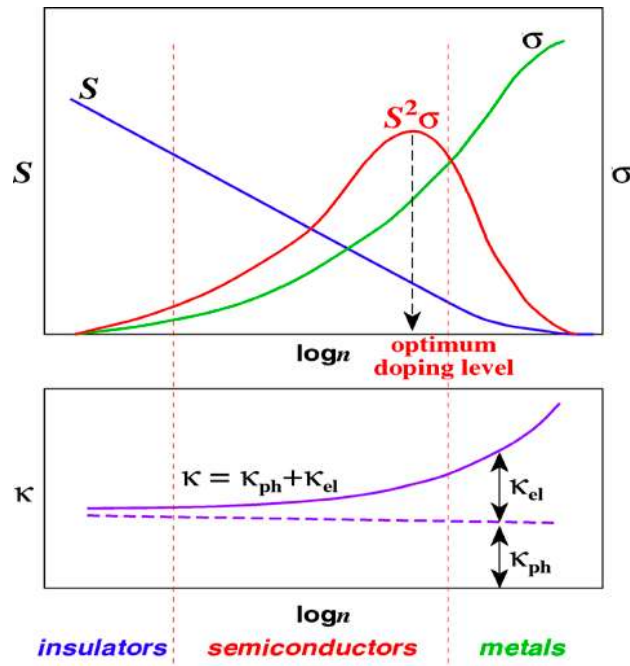


図 (2B)-2-3-1.1 σ , S , κ のキャリア濃度依存性

(2B)-2-3-2 実験方法

a. 材料

高分子半導体には高いホール移動度を有する P3HT を検討した。電子受容性材料には電子受容性の強い F_4 -TCNQ を使用した。図 (2B)-2-3-2.1 にこれらの分子構造を示す。

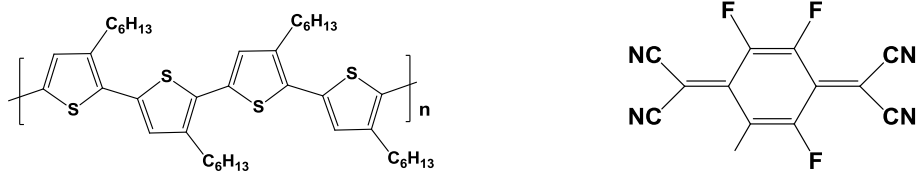


図 (2B)-2-3-2.1 P3HT と F_4 -TCNQ の分子構造

b. デバイス作製方法

25 mm × 25 mm 角のガラス基板を用意し、基板用洗剤で 5 分 × 2 回、その後アセトンで 5 分 × 2 回、イソプロパノールで 5 分 × 2 回超音波洗浄を行った。その後、イソプロパノールで煮沸し、UV オゾンクリーナーで約 12 分洗浄し

た。

P3HT を 1,2-dichlorobenzene (DCB) 溶液に 5 mg/mL の濃度で溶解させ、スピンドコート法を用いて洗浄した基板の上に約 27 nm の薄膜を成膜し、100 °C で 30 分アニール処理を行った。アセトニトリルに溶かした濃度の異なる F₄-TCNQ 溶液に薄膜を一定時間浸漬させキャリアドーピングを行った。図 (2B)-2-3-2.2 に模式図を示す。取り出した薄膜上には F₄-TCNQ が析出しているがリンス処理を行うと脱ドーピングが起こるためリンス処理は行わずに常温で乾燥した。作製した薄膜に金電極を 50 nm 成膜しデバイスを作製した。

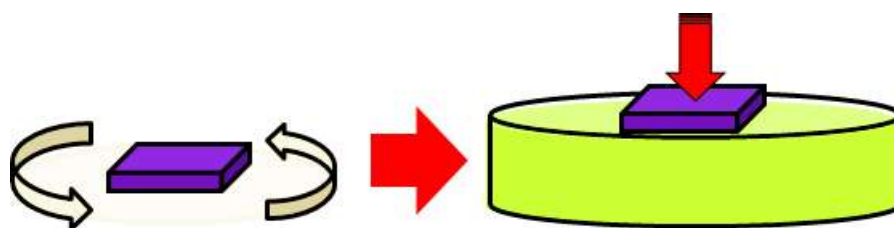


図 (2B)-2-3-2.2 デバイス作成方法の模式図

c. 測定法

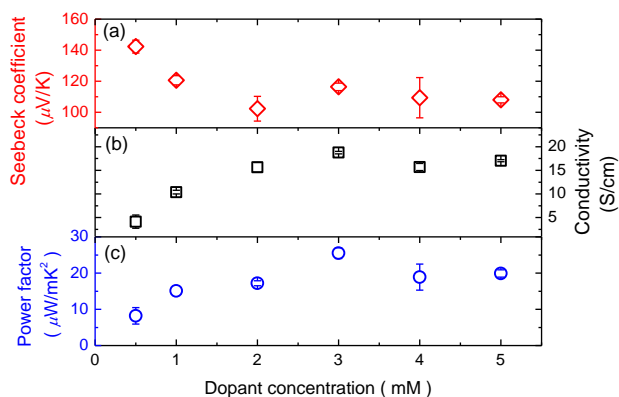
エレクトロメータを用いて、電圧を 1~10 V まで 1 V 間隔で電流-電圧特性を測定し、その傾きとデバイスのチャンネル長(5 mm)、幅(10 mm)、触針式膜厚測定計で測定した膜厚から電気伝導率を算出した。測定系には 5 mm の間隔をあけた 2 つの銅ブロックが設置されており、その上に作製したデバイスを設置し、測定端子が埋め込まれたアクリル板で固定した。それぞれの銅ブロックにはハロゲンランプが埋め込まれており、放射熱により銅ブロックを加熱した。冷却にはチラーを用い、温度の制御を行った。アクリル板に取り付けられた端子は同軸ケーブルでエレクトロメータに接続されており、熱起電力を測定した。デバイスの温度差はサーモカメラを用いて測定を行い、その温度差 - 熱起電力プロットの傾きからゼーベック係数を求めた。

(2B)-2-3-3 結果

a. デバイス特性

図①-(2B)-2-3-3.1 に作製したデバイスの電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクターを示す。F₄-TCNQ 濃度の上昇に伴い電気伝導率は増加しゼーベック係数が減少した。これは電子受容性材料である F₄-TCNQ 濃度によってキ

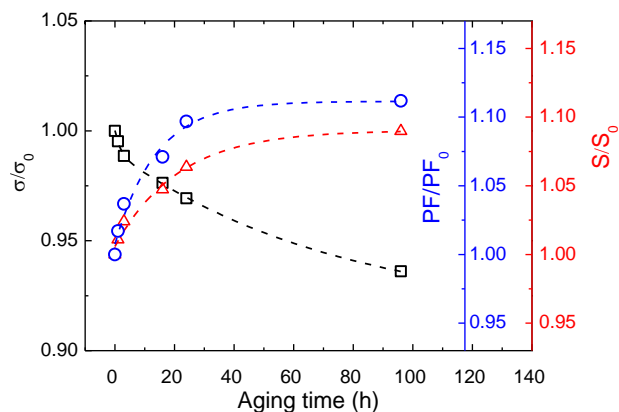
キャリア濃度変化していることを示している。電気伝導率は最大で 20 S/cm に、最適化したパワーファクターは $27 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ に達し、積層構造デバイスより高い熱電変換特性が得られた。



図①-(2B)-2-3-3.1 (a)ゼーベック係数、(b)電気伝導率、(c)パワーファクター

b. デバイスの大気安定性評価

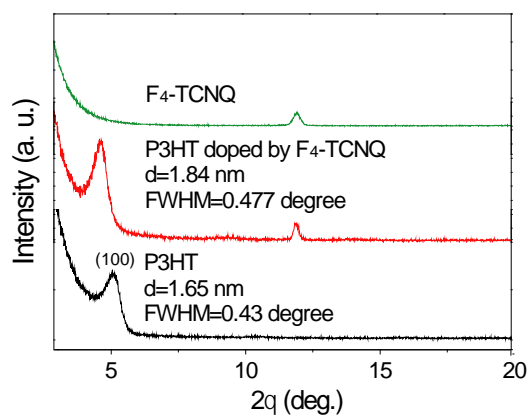
デバイスの大気安定性を評価するため、大気暴露後のデバイス特性を測定し、初期の熱電物性値で規格化を行った。図①-(2B)-2-3-3.2 に結果を示す。一般的に分子半径の小さなイオン性化合物や分子でドーピングを行うと、ポリマー中でこれらの分子が拡散するため電気伝導率は急速に劣化する。今回のデバイスにおいても電気伝導率は減少したがその割合は 96 時間経過後も 10 % 以下に抑えられており、この劣化は分子の拡散というよりはむしろキャリア濃度の減少によるものであることが分かる。このように今回作製したデバイスは非常に高い大気安定性を有していることがわかる。



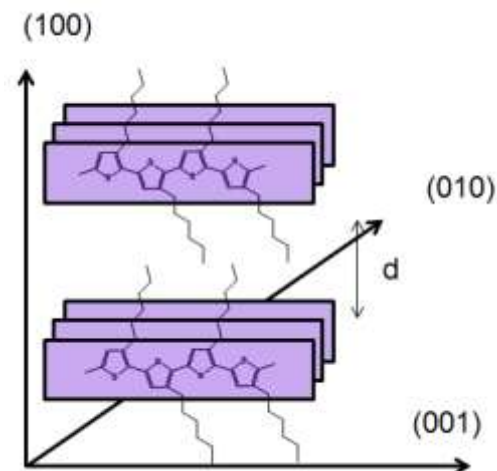
図①-(2B)-2-3-3.2 大気暴露後のゼーベック係数、電気伝導率、パワーファクター

c. P3HT 薄膜とドーブ膜の分子配向評価

P3HT 単膜とドーブ膜における分子配向の変化をみるため X-ray diffraction (XRD)による分子配向評価を行った。図①-(2B)-2-3-3.3 に P3HT 単膜とドーブ膜、F₄-TCNQ の Out-of-plane の XRD パターンをそれぞれ示す。P3HT 単膜は、5° 付近に回折ピークが得られ、ラメラ構造に起因する(100)面 (図①-(2B)-2-3-3.4)に帰属される。またドーブ膜においては4° 付近の(100)面に帰属されるものと、12° 付近の P3HT 薄膜表面に結晶化している F₄-TCNQ の回折ピークに対応する二つの回折ピークが得られた。また、ドーピングすることによって(100)面のピークが低角度側へシフトしていることからドーパントの添加により格子間隔が広がっていることが確認される。しかし、ピークの半値幅(FWHM)を比較すると単膜とドーブ膜でほとんど変わらないことから、ハイドーブ状態においても結晶構造が維持されていると考えられる。したがってドーブ膜はパワーファクターを高めるために必要な高いホール移動度を保持していると考えられる。



図①-(2B)-2-3-3.3 P3HT 単膜とドーブ膜の F₄-TCNQ の Out-of-plane の XRD パターン



図①-(2B)-2-3-3.4 XRD パターンから考察された P3HT の構造

(2B)-2-3-4 縦型デバイスの検討

a. 諸言

有機半導体を用いた熱電変換素子は低温廃熱(100 °C 以下)での使用が想定され、有機物特有の柔軟性からウェアラブルデバイスなど従来の無機熱電変換素子には無い新しいアプリケーションも期待される。ウェアラブルデバイスを想定した場合、温度差は横方向よりも縦方向にとることが求められる。実際に縦方向に温度差を与えるようなモジュールも報告されているが、縦方向の材料特性は測定できていない。また、有機半導体のキャリア輸送に異方性があるため、特性も異なることが予想される。したがって本項目では温度差を縦方向にとる縦型デバイスの構造、装置、評価方法に関する検討を行った。

b. 実験の詳細

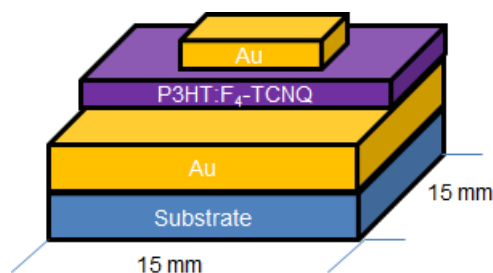
ア. 材料

材料には横型デバイスで用いた系をそのまま適用した。有機材料には高いホール移動度を有する P3HT を検討した。電子受容性材料には電子受容性の強い F₄-TCNQ を検討した。クロロホルムに P3HT を、アセトニトリルに F₄-TCNQ を溶解させ、溶液を調製した。

イ. デバイス作製方法

垂直方向に温度差をとるため、基板は熱導電率の高いシリコン基板を用いた。シリコン基板を洗浄後、基板上に真空蒸着法によりクロムを 3 nm、金電

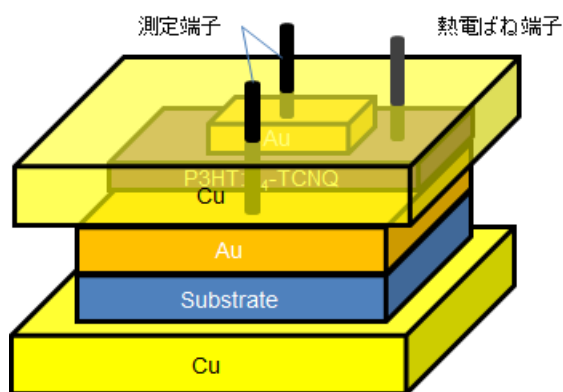
極を 50 nm を蒸着した。その上にスピコート法、キャスト法により数百 nm ~ 数 μm の膜を成膜し、 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 溶液に浸漬させドーピングを行った。その後、下側の金電極と端子接触させるために P3HT 膜をふき取り、膜上に金蒸着を 50 nm 蒸着しデバイスを作製した。図①-(2B)-2-3-4.1 にデバイス構造を示す。



図①-(2B)-2-3-4.1 作製したデバイスの構造

c. 測定系

チャンバー内に図①-(2B)-2-3-4.2 のような縦型測定系を構築した。上下二つの銅ブロックで熱電デバイスを挟み込み上下間で温度差を発生させる仕組みである。上側のブロックに測定端子と熱電ばね端子を埋め込み、デバイスの上下の金属電極とデバイス上部の温度を測定する。デバイス下側の温度は銅ブロックの温度と同じものとする。



図①-(2B)-2-3-4.2 縦型測定系

d. 結果

測定を行ったが素子のリークが数多く起り素子の測定が困難であった。その理由として採用した P3HT 薄膜のナノ多孔質性により、金電極を蒸着した際に膜上下の電極同士の接触や、測定端子に直接接触による電極貫通などが考

えられる。厚膜にすることにより解決できると考えられるが、今回用いた方法ではこれ以上の厚膜化は困難であり、別の方法を検討する必要がある。

縦型デバイス測定ではサーモカメラにより温度差を確認することができないため、デバイスに異なる温度差を与え起電力の変化を確認した。しかしこのようなサンドイッチ構造では設定したような温度差が生まれず熱起電力もほとんど発生しなかった。銅ブロックとサンプルをしっかりと挟まなければ熱が逃げてしまい、設定したような温度差が発生しない。しかしサンプルに力を加えることはデバイスの特性に影響を与えかねないので望ましくないことが分かる。

このように直接温度を与えて温度差を与え、さらにそれを確認することは非常に困難であることが分かった。今後は横方向に温度差を与えて縦方向に温度差を発生させるような測定系を構築する必要があると考えられる。

(2B)-2-3-5 溶液プロセスを用いた高性能 n 型有機熱電変換素子の作製

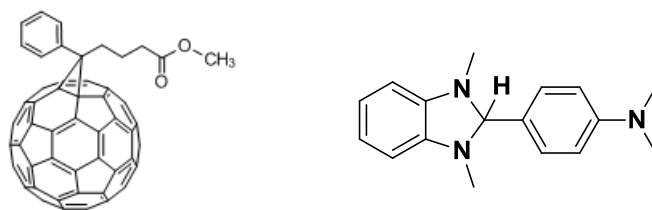
a. 諸言

熱電モジュール作製には p 型材料と n 型材料が必要であるが、有機材料の課題の一つに n 型の材料が少ないことが挙げられる。その理由には酸素に対して不安定であることや、ドーパント材料が少ないことなどがある。近年、有機 n 型半導体に関する研究は進んできているが、熱電分野に関しては数件程度の報告しか無く、そのほとんどが蒸着プロセスを用いている。本研究では溶液プロセスで作製可能な n 型デバイスの実現を目指し材料検討を行った。

b. 実験の詳細

ア. 材料

n 型材料には溶液処理が可能で最も実用的な n 型半導体である [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM)を用いた。ドーパント材料には (4-(1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazol-2-yl)phenyl)dimethylamine (N-DMBI)を用いた。図①-(2B)-2-3-5.1 にこれらの分子構造を示す。

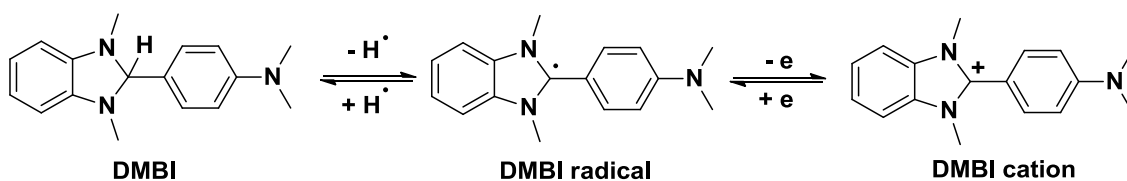


図①-(2B)-2-3-5.1 PCBM と N-DMBI の分子構造

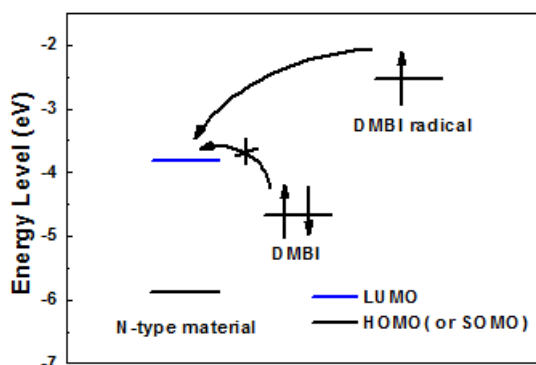
イ. 溶液調製

クロロベンゼンに一定量の PCBM と X mol% (X:3.3, 9.2, 14.4, 18.5, 25.4, 37.1) N-DMBI を添加し、その混合溶液を 80 °C で 1 晩中加熱攪拌した。これらの作業は全て窒素雰囲気下で行った。

N-DMBI は 80 °C で加熱することによりプロトンが解離しラジカルが生成する (図①-(2B)-2-3-5.2) 。ラジカル状態の半占軌道のエネルギー準位は-2.36 eV と PCBM に電子を与えるのに充分浅く、溶液中で容易に電子移動が起こると考えられる。図①-(2B)-2-3-5.3 に DMBI のドーピングメカニズムを示す。



図①-(2B)-2-3-5.2 N-DMBI の 80 °C におけるプロトン解離とラジカル生成



図①-(2B)-2-3-5.3 DMBI のドーピングメカニズム

ウ. デバイス作製方法

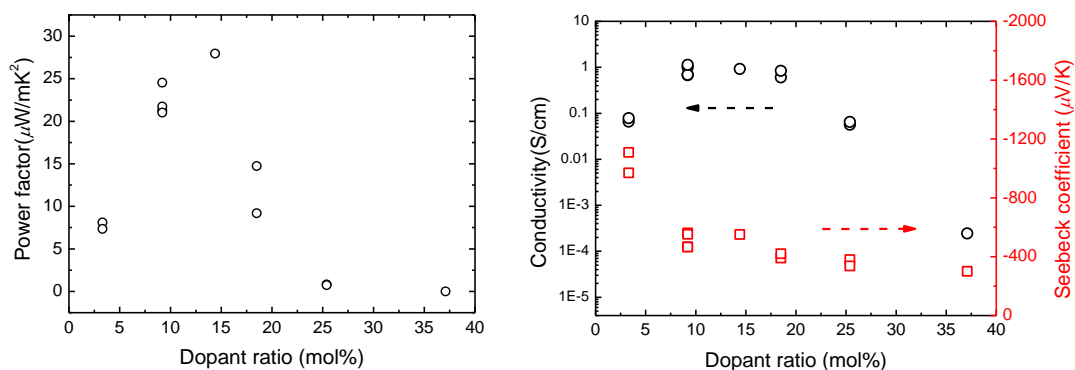
洗浄したガラス基板の上にスピコート法により 60~100 nm の膜厚を有する薄膜を成膜した。その薄膜上に金電極を 50 nm 蒸着しデバイスを作製した。

エ. 測定法

測定は(2B)-2-2-2 Cで行った方法と同様に行った。

ク. 結果

図①-(2B)-2-3-5.4 に作製したデバイスの電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクターを示す。ドーピング濃度に伴い電気伝導率が変化した。これは図①-(2B)-2-3-8.2にあるようにPCBMドーピング膜のモルフォロジー変化によりキャリア移動度が低下したためと考えられる。一方、ゼーベック係数もドーピング量が増えるに従い減少した。電気伝導率は最大で 1 S/cm もの電気伝導率が得られた。この値はこれまでの n 型熱電変換材料の中でも高く、前項で開発した炭酸セシウムによりドーピングした C₆₀ 薄膜材料に匹敵する値である。最適化したデバイスのパワーファクターは最大で 28 $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ が得られた。このように溶液プロセスにおいても p 型デバイスと同等の性能を有する塗布により成膜可能な n 型熱電材料を実現した。



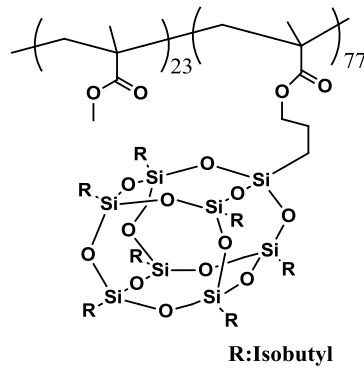
図①-(2B)-2-3-5.4 作製したデバイスの電気伝導率、ゼーベック係数、パワーファクター

(2B)-2-3-6 ブロックコポリマーを用いたナノポーラス無機薄膜の形成と熱電特性の性能評価

熱電変換素子デバイスは、異種の金属あるいは半導体を接合することで、ゼーベック効果（熱電発電）により温度差から電気を取り出すことができるため、近年多くの研究が行われている。デバイスの性能向上には、高い電気伝導性と低い熱伝導性を合わせ持つ材料を用いることが好ましい³⁵⁾。例えば、数 10 nm ピッチの円柱孔を有する基板（ナノテンプレート）にデバイスを作製することで、理論上熱伝導のみを選択的に抑制することが可能である¹⁴⁾。円柱孔構造体を作製する手法として、相分離処理を施したブロックコポリマー (BCP) に UV 照射や、プラズマエッチング処理を行う方法が挙げられる。しかし、多くの BCP は有機材料であり、UV やプラズマエッチングに対する耐性に乏しく、構造体を形成できても耐熱性に乏しいことから熱電変換素子の基板材料としては不向きであった。そこで本項では耐エッチング性、耐熱性を有する無機-有機ハイブリッド型 BCP であるポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン (POSS)³⁶⁾を用いて、ナノポーラス構造作製プロセスを検討し、熱電変換材料用ナノテンプレートとしての構造体の最適化を試みた。上記、ポーラス熱電半導体材料の物性評価さらには素子化して熱電特性を測定、ナノポーラス構造の熱電特性向上に与える効果を考察した。

(2B)-2-3-7 ポーラスフィルムの作製

熱伝導率を低減するためのナノテンプレートに求められる要求性能としては、1) 熱電変換デバイス作製時における高温処理でナノ構造が変化しないこと、2) 蒸着する熱電変換材料が十分な物性（ゼーベック係数）を発現するポア深さを有すること、3) 熱伝導率を低減できるポア径とポア間距離を有する構造体が必要である。本項では 1) ~3)の要求性能をみたすために図①-(2B)-2-3-10.1 に示す耐熱性と耐エッチング性を併せ持つ PMAPOSS ユニットを含む PMMA-b-PMAPOSS をスピコート法で製膜、二硫化炭素溶媒下で 20 時間処理することで相分離を誘起した。

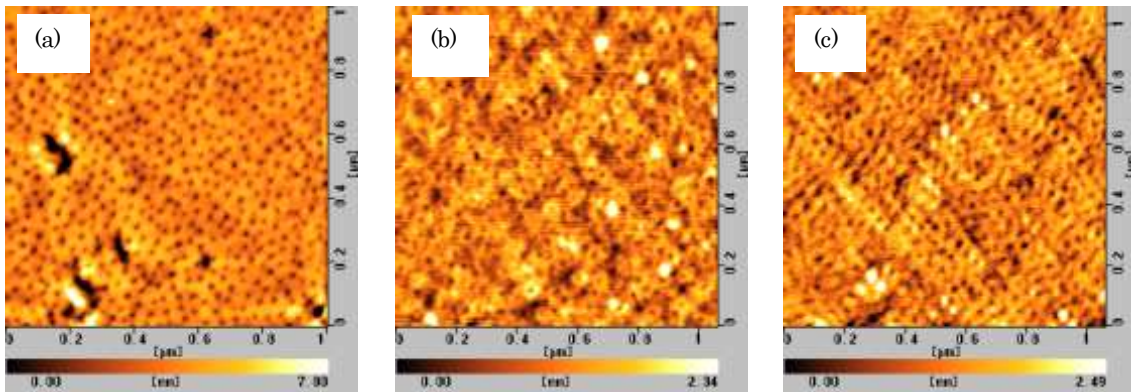


Mn: 52100g/mol
Mw: 54700g/mol
PDI: 1.05

図①-(2B)-2-3-10.1 ポーラス基板作製に用いた BCP

a. ポーラス基板の耐熱性評価

作製したポーラス基板の耐熱性を評価するために相分離後、温度範囲 (100 °C ~ 300 °C) で加熱処理したサンプルの AFM 測定にて形状の保持性を確認する耐熱性試験を行った。図①-(2B)-2-3-10.2 に、相分離後のフィルムを各温度で 10 分間熱処理した時の AFM 像を示す。相分離後のフィルムの AFM 像と 200 °C、300 °C で加熱後の AFM 像に大きな変化は見られなかった。このことから用いた BCP 材料は熱電変換材料用ポーラス基板として問題ない耐熱性を有していると考えられる。

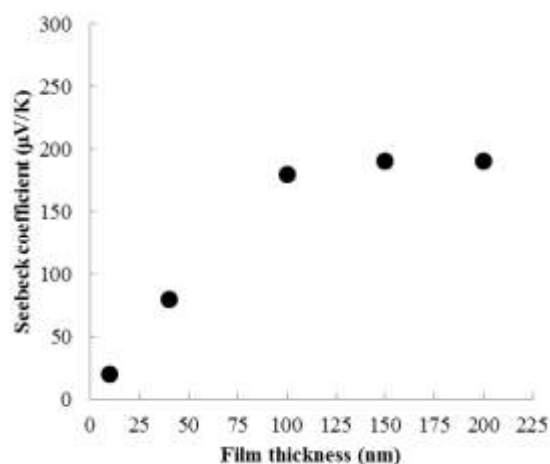


図①-(2B)-2-3-10.2 熱処理後 BCP フィルムの AFM 像. (a) 熱処理前;(b) 200 °C;(c) 300 °C

b. 熱電薄膜の厚み依存性

熱電薄膜のゼーベック係数は、膜厚が薄くなると低下することが知られており³⁷⁾、高性能なポーラス熱電薄膜を得るためには、膜厚を増加させ、バルク材料と同等のゼーベック係数を発現することが必須である。一方、作製し

たポーラス基板にポア深さ以上の材料を蒸着するとポーラス構造が埋没し、目的のナノポーラス構造熱電材料が得られなくなる。以上の関係を考慮した熱電薄膜の膜厚とポア深さの最適化は必須である。まず膜厚が異なる $p\text{-Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ 薄膜をフラッシュ蒸着法により蒸着し³⁸⁾、ゼーベック係数を測定し、バルク材料と同程度のゼーベック係数をもつために必要な膜厚を調べた。その結果を利用して、ポーラス基板に必要なポア深さを検討する。図①-(2B)-2-3-10.3 に異なる膜厚の $p\text{-Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ 薄膜のゼーベック係数を示す。膜厚 100 nm 以上で製膜することで、バルク材料と同程度の 198 $\mu\text{V/K}$ を得た。以前の報告例で同じビスマステルル系材料である $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.5}$ 薄膜の場合、バルク材料と同程度のゼーベック係数を得るためには 500 nm 以上の膜厚が必要であった⁴⁾。本研究で用いた熱電材料はアンチモンの比率がわずかに多く、報告例とは異なるため、やや結果に違いが見られたと考えられる。以上の結果より、作製するポーラスフィルムのポア深さは 100 nm 以上必要と判断した。

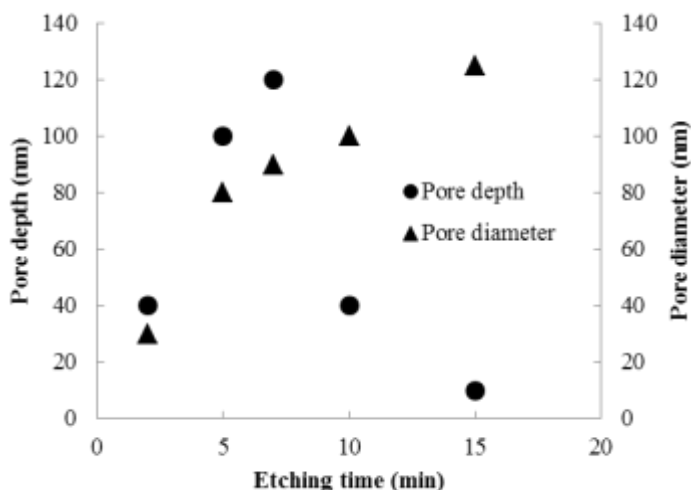


図①-(2B)-2-3-10.3 フィルム厚みごとのゼーベック係数

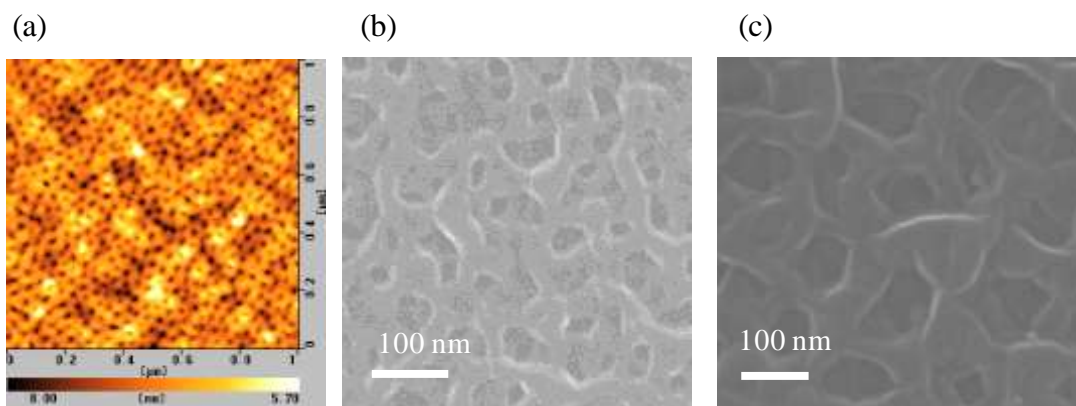
c. RIE 処理条件とポア径、ポア深さの検討

前項でバルク材料と同程度のゼーベック係数を得るためには、ポア深さが 100 nm 以上必要であることがわかった。膜厚 250 nm の相分離後のフィルムに処理ガスとして酸素を用い、出力 250 W、圧力 5 Pa で異なる処理時間プラズマエッチング処理した際のポア径と深さについて検討した。図①-(2B)-2-3-10.4 にエッチング処理時間ごとのポア径とポア深さに関し、図①-(2B)-2-3-10.5 に 1 分間、7 分間、15 分間エッチング処理した時の AFM 像と SEM 写真を示す。これらのポア形成は酸素プラズマエッチングにより選択的に PMMA ユニットが

エッチングされるためと考えられる。5 分以上のエッチング時間により、ポア深さが 100 nm 以上となった。SEM 写真と AFM 像よりエッチング初期は PMMA ユニットのみが選択的にエッチングされていると考えられるため (a) のようにポアは均一な形状になっているが、十分なポア深さを稼ぐために高出力で処理を行った結果、ポアは深くなったがポア径も広がった。さらに 15 分処理した膜は、膜厚 50 nm と PMAPOSS ユニットまでもがエッチングされ、ポア深さも浅くなった (図①-(2B)-2-2-1.4)。このことから最適な条件として処理時間を 7 分と設定し、ポア径 90 nm、ポア深さ 120 nm のフィルムを得た。次に作製したポーラスフィルムを基板として、ポーラス熱電半導体を作製した。



図①-(2B)-2-3-10.4 エッチング処理時間ごとのポア深さとポア径の関係



図①-(2B)-2-3-10.5 エッチング処理後の AFM、SEM 像. (a) 1 分; (b) 7 分; (c) 15 分

(2B)-2-3-8 ポーラス熱電半導体の作製

作製した熱電半導体薄膜は単金属ではないため、組成比率を維持して蒸着するのが困難であるとされている。そこで本報告では合金の組成が維持でき、高い精度で膜厚制御が可能な真空アーク放電法を用いた³⁹⁾。表①-(2B)-2-3-11.1 に薄膜の EDX 測定結果を示す。p,n 型材料ともに真空アーク放電法で熱電薄膜を成膜することで、組成ずれが少なく高性能の薄膜の作製が可能となった。

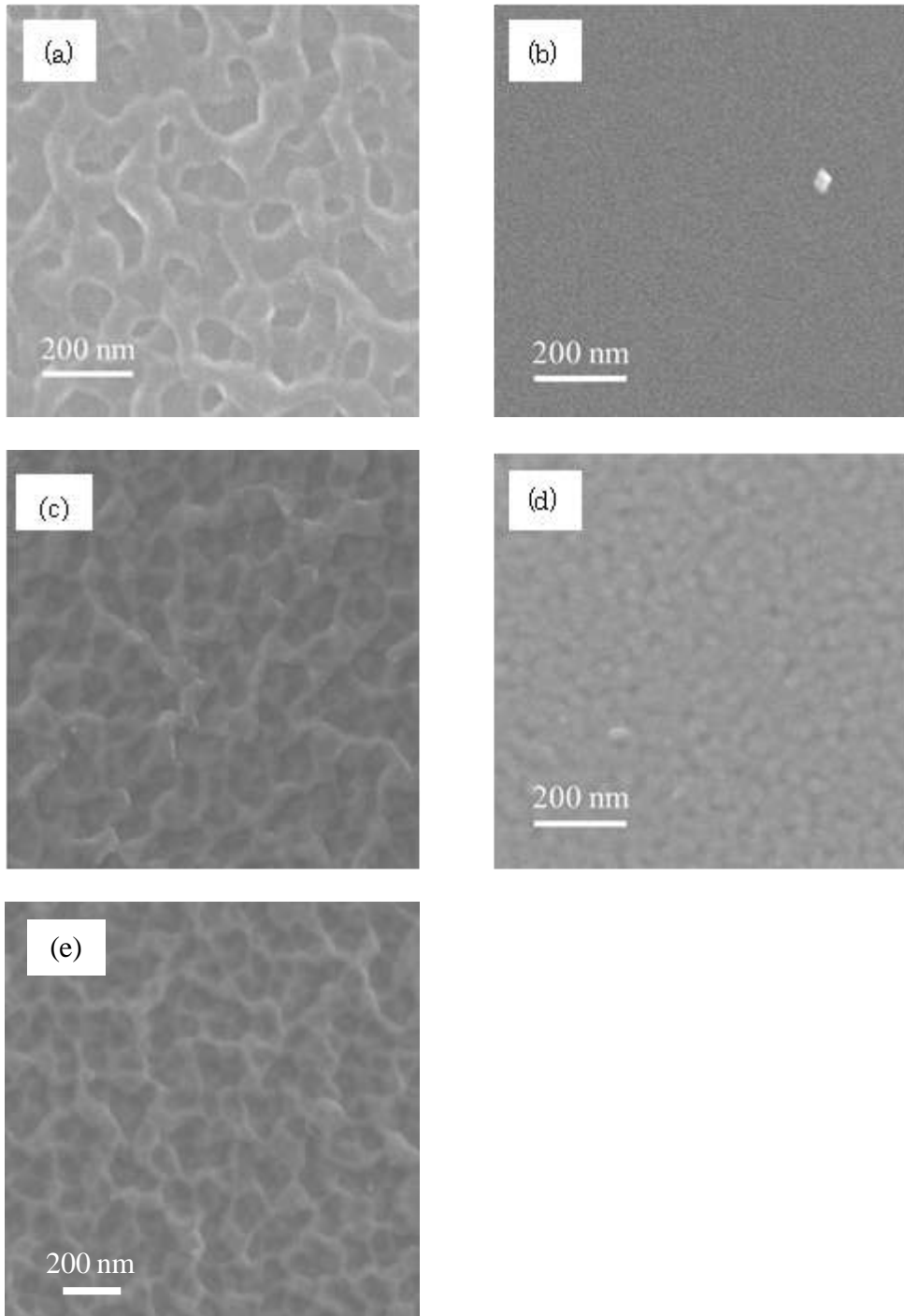
表①-(2B)-2-3-11.1 作製した薄膜の組成

(a) p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ (b) n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

(a)	Sample	Bi [At%]	Te [At%]	Sb [At%]	(b)	Sample	Bi [At%]	Te [At%]	Se [At%]
	Bulk	8	60	32		Bulk	40	54	6
	Flash Evaporation	4	70	26		Flash Evaporation	15	77	8
	Arc Plasma Evaporation	9	60	31		Arc Plasma Evaporation	42	52	6

α. ポーラス熱電半導体薄膜の熱伝導率評価

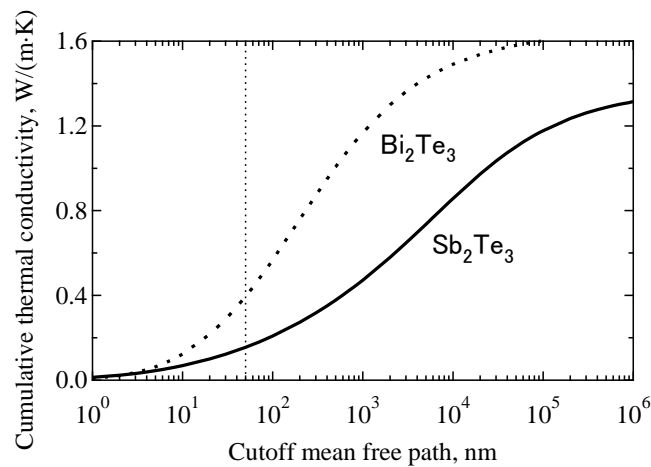
前項の手法を用いてポーラス基板上に熱電半導体材料を蒸着し、熱伝導率を 3ω 法で測定した。ナノポーラス構造の効果を調べるため、ナノポーラス構造を持たない BCP 基板上に熱電材料を蒸着したフィルム、ナノポーラス構造を持つ BCP 基板上に熱電材料を蒸着したフィルムの表面を観察し、併せて熱伝導率を測定した。図①-(2B)-2-3-11.1 に作製したフィルムの SEM 像を表①-(2B)-2-3-10.2 に測定した熱伝導率を図①-(2B)-2-3-11.2 に Callaway モデルで計算した累積熱伝導率を示す³²⁾。熱電材料をナノポーラス構造化することで、厚み方向の熱伝導率が 1/6 にまで低減した。SEM 像からも明らかのように、100 ~ 200 nm の径を有するポーラス構造が生成され、100 nm 以上の平均自由行程を持つフォノンの輸送を妨げた結果によるものと考えられる。Callaway モデルより計算した 100 ~ 200 nm 以上のフォノン輸送を遮断した場合の累積熱伝導率は 0.26 であり、測定結果との良い一致を見た。



図①-(2B)-2-3-11.1 熱伝導率測定サンプルのSEM像; (a) エッチング後BCP、(b) ナノ構造なし $p\text{-Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ 、(c) ナノ構造あり $p\text{-Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ 、(d) ナノ構造なし $n\text{-Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 、(e) ナノ構造あり $n\text{-Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

表①-(2B)-2-3-10.2 サンプルの熱伝導率測定結果

Sample	Thermal Conductivity [W/(m · K)]
PMAPOSS	0.23
Flat-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	1.2
Porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	0.26
Flat-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	0.95
Porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	0.22



図①-(2B)-2-3-11.2 Callaway モデルで計算される Bi₂Te₃ と Sb₂Te₃ の累積熱伝導率

b. ポーラス熱電半導体の熱電物性評価

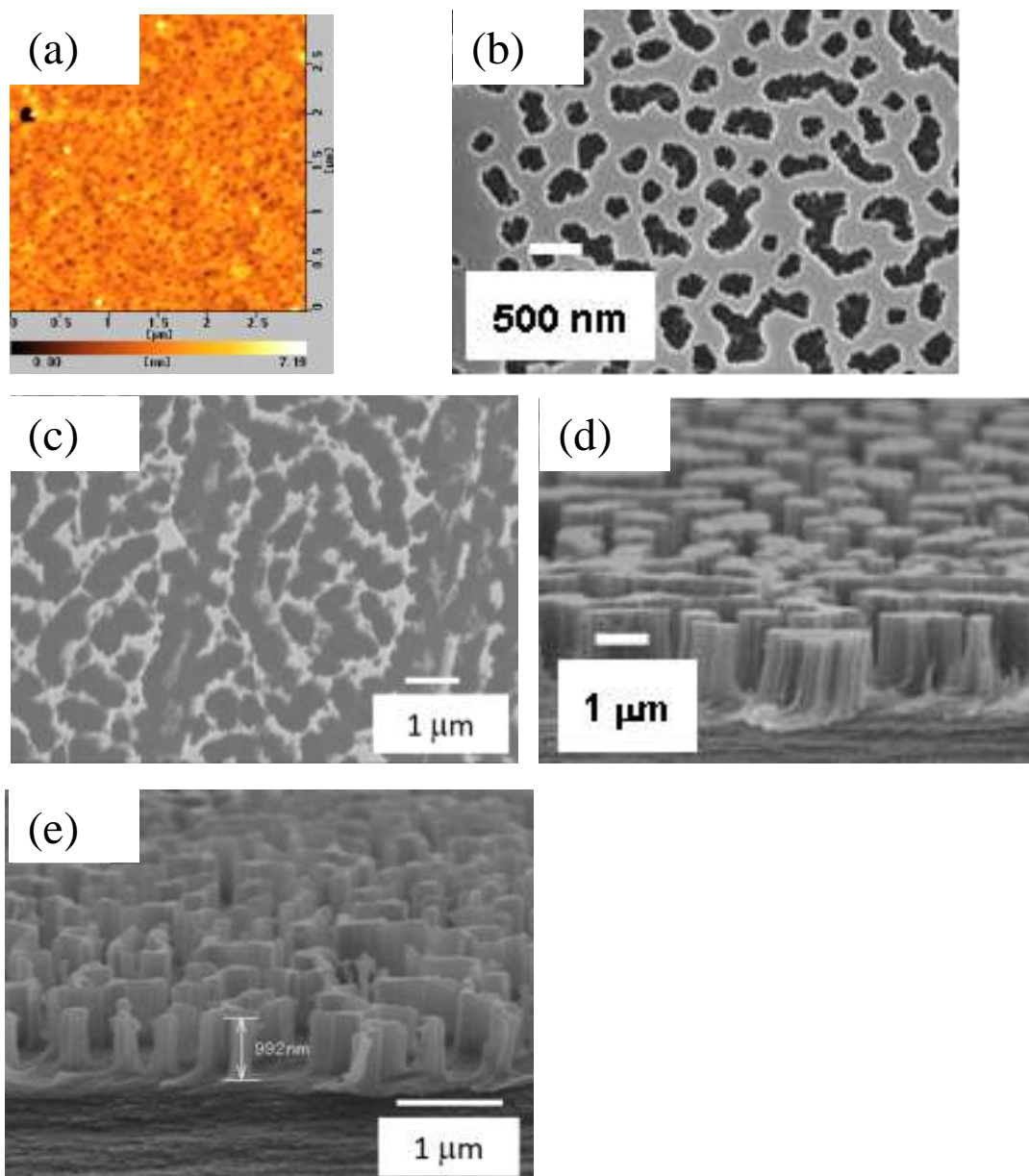
作製したポーラス熱電薄膜の熱電物性を評価した。薄膜サンプルの片端を加熱することで薄膜両端に温度差をつけ、発生した起電力からゼーベック係数を測定し、4 探針法により電気伝導度を測定した。得られた測定結果から室温での無次元性能指数 ZT を得た。表①-(2B)-2-3-11.3 に作製したポーラス熱電半導体の熱電特性を示す。ナノポーラス化した熱電半導体材料のゼーベック係数はバルク値と同程度であり、電気伝導率の低減も空隙率により説明できる程度の低減であった⁴⁰⁾。熱伝導率を大幅に低減出来たため、p 型、n 型ともにバルクサンプル⁹⁾より大きい値を示し、最終目標である薄膜型で $ZT > 1$ を達成した。

表②-(2B)-2-3-11.3 サンプルの熱電物性評価

Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	κ [W/(m \cdot K)]	ZT (300K)
Bulk Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	840	212	1.5	0.8
flat-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	420	215	1.2	0.49
porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	240	220	0.26	1.34
Bulk Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	925	-177	1.6	0.6
flat-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	560	-200	0.95	0.7
porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	270	-200	0.22	1.47

(2B)-2-3-9 高アスペクト比ナノ構造テンプレートの作製

ナノ構造テンプレートを用いて熱電材料に 100 nm 程度の微細な凹凸構造を持たせることで、熱伝導率を大幅に低減し $ZT > 1$ の熱電材料の開発に成功した。これらの熱電材料をセンシングデバイス等の駆動に用いるためには大きな出力を得ることが必要である。そのためには熱電材料の厚膜化が重要となってくる。そこで高出力化に向けてポア深さが 1 μm 以上で、構造体のアスペクト比が 3 以上のナノ構造テンプレートの作製プロセスを検討した⁴¹⁾。ポリイミドフィルム上に PMMA-b-PMAPOSS の BCP を 10 nm 成膜し、二硫化炭素雰囲気下 20 時間相分離処理を行った。作製した相分離薄膜に酸素プラズマエッチングを行いポーラス基板の作製を行った。図①-(2B)-2-3-12.1 に相分離後の薄膜の AFM 像と酸素プラズマエッチング後の表面と断面の SEM 画像を示す。ポリイミド上に製膜した BCP フィルムは孔密度も高く、ポア径 50 ~ 100 nm 程度のポーラス構造体を得ることが出来た。50 W で 15 分間処理したフィルムは、孔一つ一つがはっきりと観察でき、孔径 300 ~ 500 nm、孔深さ 1 μm のポーラス構造体が作製できた。250 W で処理したフィルムは孔が広がり、下地のポリイミドフィルムがほとんどむき出しになっていた。この条件ではエッチング処理によりマスク層である 10 nm の POSS ユニットが破壊されたため構造がきれいに転写できていない、一方 50 W で処理したフィルムは BCP マスク層の破損が少ないため相分離後からほとんど孔の広がりのない構造体が作製できた。

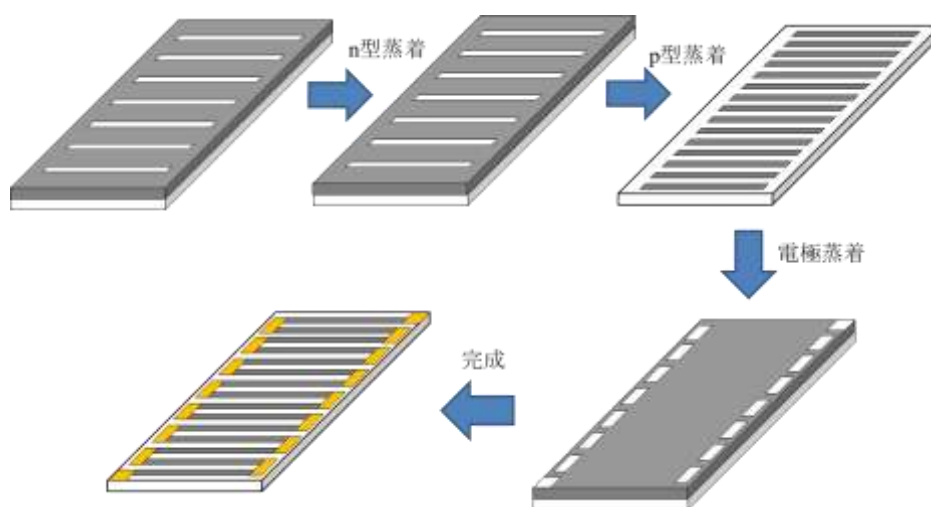


図①-(2B)-2-3-12.1 相分離後の AFM 像を酸素プラズマエッチング後の SEM 像
 (a)20 時間相分離後 (b)50 W 処理フィルム表面像 (c) 250 W 処理フィルム表面像
 (d)50 W 処理フィルム断面像 (e) 250 W 処理フィルム断面像

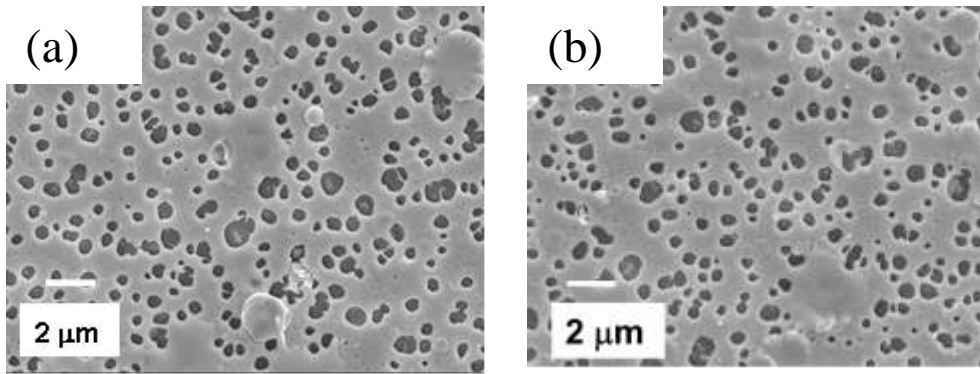
(2B)-2-3-10 ポーラス熱電モジュールの作製とモジュール特性及び熱電物性評価

作製する基板の厚みによる熱の影響を検討するためにガラス基板(厚み 0.7 mm)、ポリイミドフィルム(厚み 7.5 μm)上に作製したポーラスフィルム上にマスクを介して p,n-Bi₂Te₃ を 1 μm 成膜し、p 型 250 °C、n 型 300 °C で水素-アルゴン混合ガス雰囲気下でアニール処理を行い、銅を電極として 500 nm 蒸着することで、図①-(2B)-2-3-13.1 に示す熱電モジュールを作製した。作製したモジュールの片端を室

温から 200 °C まで加熱しモジュール両端に温度差を付け、その時の電気抵抗と電圧を測定し電力を計算した。作製したポーラス熱電薄膜モジュールの熱電物性は前述の方法で測定した。得られた測定結果から室温での無次元性能指数 ZT を得た。また、作製したモジュールの SEM 観察により熱電薄膜の表面構造の評価を行った。図①-(2B)-2-3-13.2 に作製したモジュールの p,n-Bi₂Te₃ 部分の表面 SEM 画像を示す。作製した熱電薄膜は孔径 300~500 nm、深さ 1 μm とポーラス基板の下地構造に起因するナノ構造を有していた。表①-(2B)-2-3-13.1 に作製した熱電モジュールの熱電物性を示す。前述のポーラス熱電材料と同様に空隙率伴う電気伝導率の低下と孔径に準じた熱伝導率の低減が見られ、 $ZT = 1$ 以上となった。図①-(2B)-2-3-13.3 にモジュールの加熱温度ごとのモジュール内部抵抗、解放電圧、最大出力、低温部の温度の関係を示す。薄膜基板を用いことでナノ構造の効果が得られ、図(a)に示すように薄膜ポリイミドフィルム上で作製したモジュールは低音部の温度上昇を抑制することが出来、大きな温度差が生じた。そのため生じる熱起電力が大きくなり、加熱温度 100 °C 以上でナノ構造を導入したモジュールのほうが、出力が大きくなり最大で 1.5 倍となった。



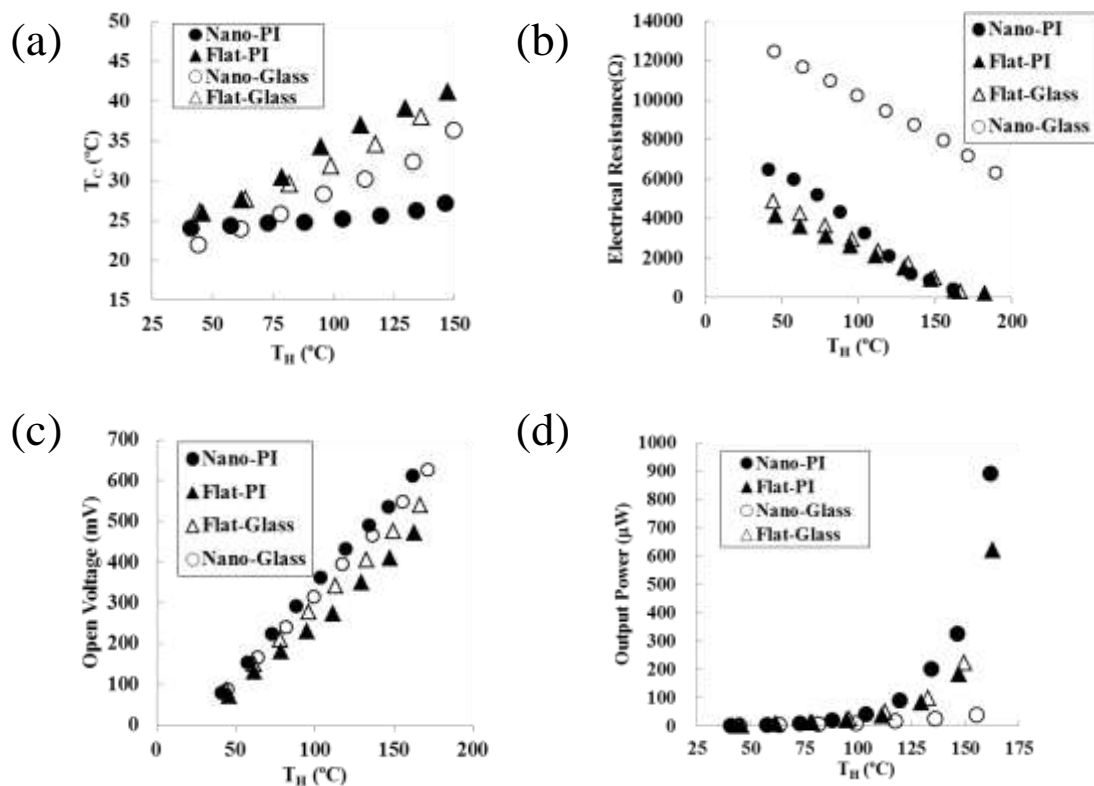
図①-(2B)-2-3-13.1 熱電モジュールの作製プロセス



図①-(2B)-2-3-13.2 熱電モジュールの SEM 画像 (a)p-Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6} (b)n-Bi_{2.0}Te_{2.7}Se_{0.3}

表②-(2B)-2-3-13.1 サンプルの熱電物性評価

Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V/K}$)	κ [W/(m·K)]	ZT (300K)
flat-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	940	178	1.3	0.67
porous-Bi _{0.4} Te _{3.0} Sb _{1.6}	450	176	0.4	1.0
flat-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	960	-160	1.2	0.6
porous-Bi _{2.0} Te _{2.7} Se _{0.3}	500	-165	0.42	1.0



図①-(2B)-2-3-13.3 加熱温度とモジュール物性の関係; (a)低温側温度 (b)電気抵抗 (c)開放電圧 (d)出力

(2B)-2-3-11 ポーラス熱電モジュールの作製とモジュール特性及び熱電物性評価

(2B)-2-3-13 でモジュール基板の厚みはモジュール特性に大きな影響を与えることが分かった。これら差を詳細に考察するため、熱電材料厚みにおいて基板の厚みを変化させたときの伝熱量を計算した。計算に使用した式を(1)～(3)に示す。

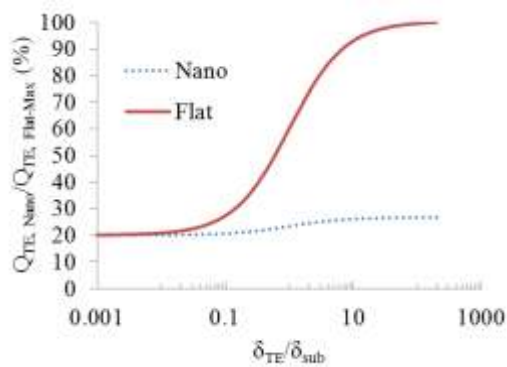
図①-(2B)-2-3-14.1 に基板厚みごとの熱電材料への伝熱量の関係を示す。 δ_{TE}/δ_{Sub} が大きいときはナノ構造有と無の熱伝導率の差が Q_{TE} にも反映されているが、 δ_{TE}/δ_{Sub} が小さいときは基板と熱電材料の膜厚の差の方がより大きく反映されることが分かった。今回使用したガラス基板は 0.7 mm であるため、 $\delta_{TE}/\delta_{Sub} = 2.9 \times 10^{-3}$ である。この時、 $Q_{TE,nano} = 16.8$ 、 $Q_{TE,flat} = 17.0$ となっており、先に述べたようにナノ構造有と無に関わらず同程度の熱量が熱電材料に流れている。そのため、実際に測定した温度上昇もナノ構造有と無で同じような結果が得られたと考えられる。しかし、ポリイミドフィルムは厚み 7.5 μm であり、 $\delta_{TE}/\delta_{Sub} = 0.27$ 、 $Q_{TE,nano} = 18.9$ 、 $Q_{TE,flat} = 34.3$ となっており、 Q_{TE} の値に約 1.8 倍の差がある。このため、実際に測定した際にもナノ構造を含む薄膜ではナノ構造の効果が表れ、低温側の温度上昇がみられなかったと考えられる。

$$Q = qA \quad (1)$$

$$Q_{total} = (\delta_{TE} \kappa_{TE} + \delta_{sub} \kappa_{sub}) \times \frac{\Delta T}{L} \quad (2)$$

$$Q_{total} = (\delta_{TE} \kappa_{TE} + \delta_{sub} \kappa_{sub}) \times \frac{\Delta T}{L} \times \frac{\delta_{TE}}{\delta_{TE} + \delta_{sub}} \quad (3)$$

Q_{TE} : 熱電材料に流れる熱量、 δ_{TE} : 熱電材料厚み = 2×10^{-6} [m]、 δ_{sub} : 基板厚み [m] (可変 : 10 nm ~ 1 cm)、 $\kappa_{TE,Nano}$: ナノ構造有熱電材料の熱伝導率 = 0.4 [W/(m · K)]、 $\kappa_{TE,Flat}$: ナノ構造無熱電材料の熱伝導率 = 1.5 [W/(m · K)]、 κ_{sub} : 基板熱伝導率 = 0.25 [W/(m · K)]、 ΔT : 両端の温度差 = 100 [°C]、 L : 両端の距離 = 1.5 [cm] = 0.015 [m]



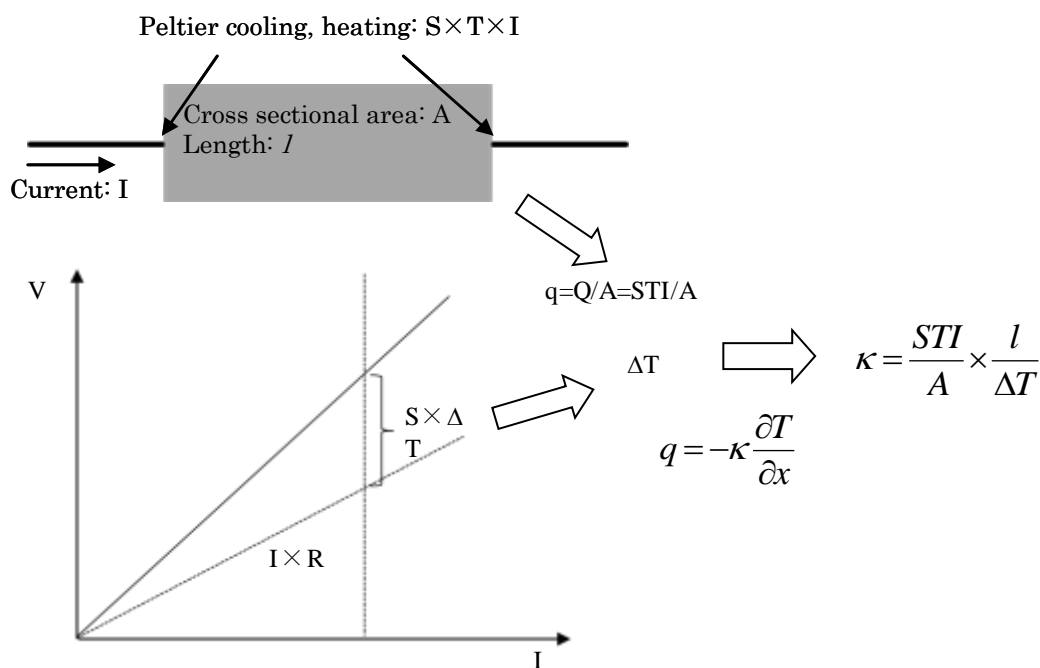
図①-(2B)-2-3-14.1 基板厚みごとの熱電材料への伝熱量の関係

(2B)-2-3-12 熱電薄膜の面方向熱伝導率測定方法の検討

熱電変換材料の特性は無次元性能指数 $ZT(Z=\sigma S^2/\kappa)$ 、 σ :導電率、 S :ゼーベック係数、 κ :熱伝導率)で示され、導電率、ゼーベック係数、熱伝導率を測定する必要がある。特性の高い熱電材料ほど、その異方性が強いことがあり、特に薄膜化した熱電材料の特性評価では、上記 3 つの物性測定の方法を揃えたほうがよいことは容易に理解できる。ここでは、面方向に使うことの多い薄膜材料に対して、薄膜面方向の熱伝導率を測定する方法とその結果について考察する。

(2B)-2-3-13 ハーマン法⁴²⁾による熱伝導率測定

ハーマン法とは対象となる熱電材料に電流を印加して、材料の両端生じるペルチェ吸熱とペルチェ発熱を利用する。印加した電流から熱電材料を通過する熱量を知ることができることに加え、材料自身の熱起電力を利用して、両端の温度差を同時に測定できることから、熱伝導率を得ることができる(図①-(2B)-2-3-16.1)。ペルチェ吸熱(発熱) Q は温度に比例し、ペルチェ係数を用いて $\Pi \times I$ と書ける。ケルビンの関係式より $\Pi=ST$ とペルチェ係数がゼーベック係数で表せることも知られている。一方、材料両端の温度差を ΔT と書くと材料両端で測定される電圧は材料の内部抵抗分に温度差で生じる熱起電力 $S\Delta T$ 分だけさらに上乗せされる。従って熱電材料に電流を印加しながら電圧を測定すると熱伝導率が測定できる。

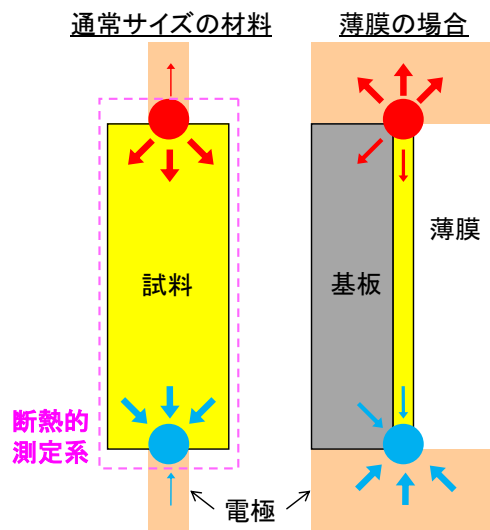


図①-(2B)-2-3-16.1 ハーマン法による熱伝導率測定の概略

(2B)-2-3-14 薄膜へのハーマン法適用の理論的検討

本開発項目では、無次元性能指数 ZT を直接得るハーマン法の薄膜測定への適用可能性ならびに特殊な対象が持つ測定結果に与える影響を物理現象的に検討するため、ハーマン法による薄膜の熱電特性計測に関わるシミュレーションを実施し、ハーマン法の測定原理で仮定されている理想的な測定状態とシミュレーション結果とを比較した。

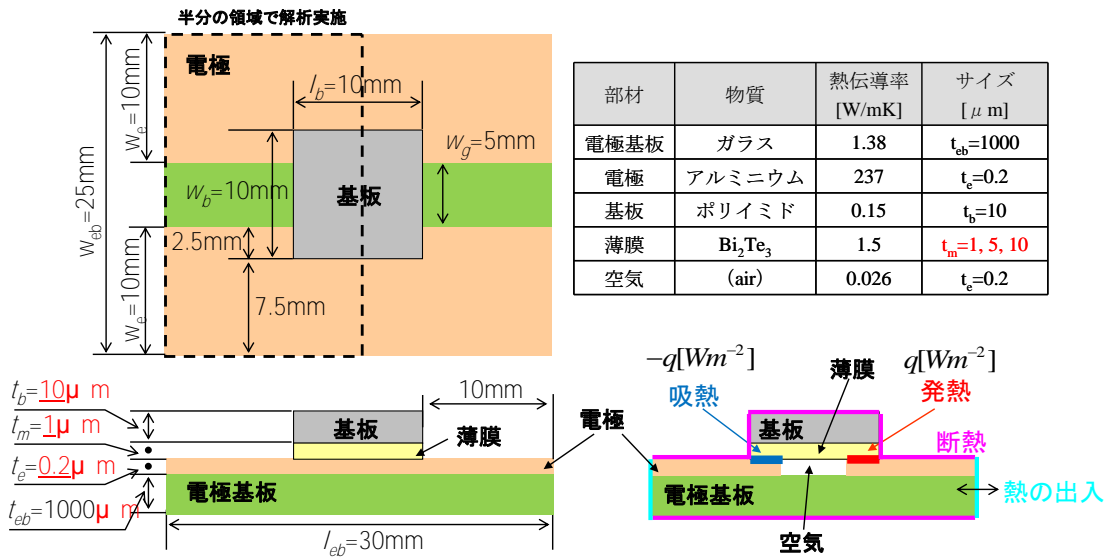
ハーマン法による熱電性能指数の直接測定においては、試料が断熱的な環境に配置されていることが仮定されている。通常サイズの試料に対してハーマン法を実施する場合は、周辺の空気の熱伝導率が小さいこと、電極が試料にくらべて相対的に小さいことにより、断熱環境が実現されている。しかしながら、薄膜に適用した場合には、非常に薄い試料の保持のために基板が必要であることや、また、電極も相対的に大きくなるため理想的な断熱環境が実現されない（図①-(2B)-2-3-17.1）。



図①-(2B)-2-3-17.1 ハーマン法の適用

さらにハーマン法での測定時には、試料に交流および直流電流を流すことになるが、試料の薄膜化により電流密度が大きくなることが想定され、ジュール発熱の影響が相対的に強くなると考えられる。したがって、このような状況下で、熱電変換性能指数を評価した場合に、性能指数に対してどのような影響があるかを予め知り、対策する必要がある。

そこで、薄膜系への適用において特に懸念される現象として、熱伝導の状況を明らかにすることに焦点をあて、シミュレーションを実施した。具体的には、薄膜系においてジュール熱の発生が無視できると仮定した場合の熱流の状況と、ジュール熱が実際に発生する場合の違い、および、薄膜の厚さを変更した場合のジュール熱の発生状況の変化に伴う熱流の変化について、数値シミュレーションした。シミュレーションは、次の体系の定常状態について解析を行った(図①-(2B)-2-3-17.2)。



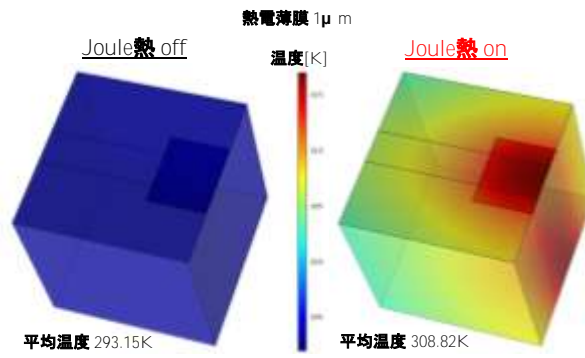
図①-(2B)-2-3-17.2 解析体系

表①-(2B)-2-3-17.1 解析ケース

Case	薄膜厚 μm	電流値 A	電流密度 (接触面) A/m^2	電流密度 (薄膜) A/m^2	ジュール熱 W/m^3	ペルチエ吸熱・発熱 W/m^2
A	1	5.00×10^{-2}	2.00×10^3	8.00×10^{-1}	1.71×10^{-5}	90
B	5	5.00×10^{-2}	2.00×10^3	4.00	4.27×10^{-4}	90
C	10	5.00×10^{-2}	2.00×10^3	8.00	1.71×10^{-3}	90

α. 温度分布

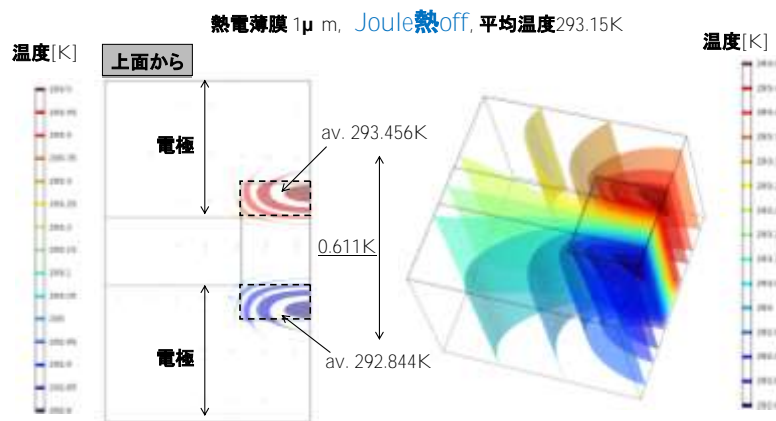
Case A のシミュレーションでのジュール熱 on/off による温度分布を示す(図①-(2B)-2-3-17.3)。ジュール熱が無い場合には、系の平均温度は境界に設定した温度(293.15 K) と等しくなる。ジュール熱を導入すると薄膜近辺の系全体の温度が上昇し、平均温度は 15 K 程度の温度上昇となる。



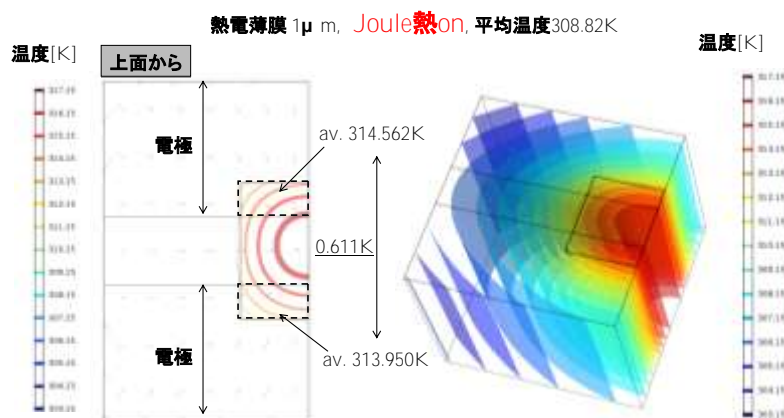
図②-(2B)-2-3-17.3 ジュール熱の影響(Case A)

b. 等温面

ジュール熱を off にした場合(図①-(2B)-2-3-17.4)と on にした場合(図①-(2B)-2-3-17.5)の等温面の状況を以下に示す。



図①-(2B)-2-3-17.4 Case A ジュール熱 off の場合の等温面



図①-(2B)-2-3-17.5 Case A ジュール熱 on の場合の等温面

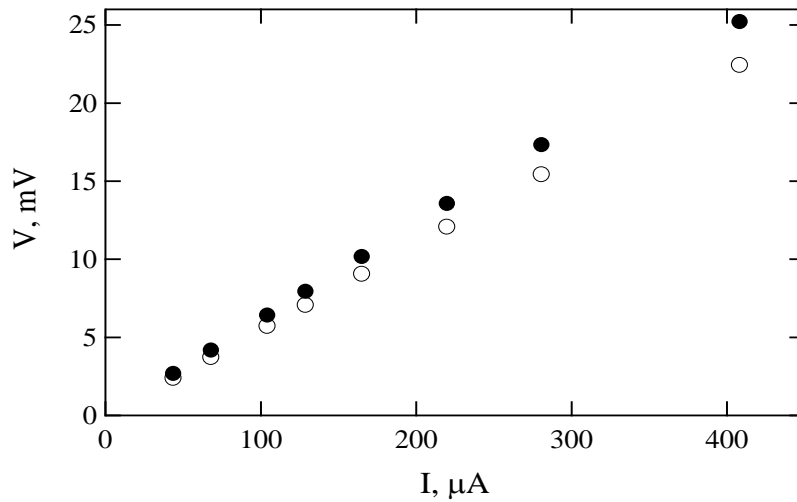
ジュール熱が off の場合には、ペルチェ吸熱・発熱部位間に均一な等温面が形成される。一方、ジュール熱を on にした場合には、ジュール発熱による温度の山が大きく形成され、ペルチェ吸熱/発熱の谷/山が消失することにもない、ペルチェ吸熱・発熱部位間の均一な温度勾配も消失する。ペルチェ吸熱・発熱部位の平均温度は、ジュール熱 on により全体的に温度が上がるものの、ペルチェ吸熱・発熱部位の平均温度の差はほとんど変化していない。

(2B)-2-3-15 ハーマン法シミュレーションまとめ

形状が薄膜でジュール発熱による温度上昇があっても、熱電薄膜の両端に生じる温度差はジュール発熱しないときと変わらず薄膜の熱伝導率を得ることができることを確認した。詳細については述べなかったが、基板と熱電薄膜の積層基板の温度分布についても確認したところ、古典的な並列モデルで説明できることも確かめた。

(2B)-2-3-16 ハーマン法による熱電薄膜の熱伝導率測定

p型 Bi_2Te_3 薄膜のハーマン法測定結果を図①-(2B)-2-3-19.1 に示す。熱電薄膜の成膜には、アークプラズマ放電蒸着法³⁹⁾を用い、幅 10 mm、長さ 50 mm、厚さ 7.5 μm のポリイミドフィルム（熱伝導率 0.16 [W/(m·K)]）に蒸着した。蒸着した薄膜の熱電特性を高めるため、アルゴン・水素混合ガス雰囲気中で 250 °C で 60 分間アニールした。作製した熱電薄膜の膜厚は触針段差計(Dektak150, Veeco)を用いて測定し、4.3 μm の薄膜が生成されていた。電極としてニッケル電極を蒸着し、細線からの熱の漏れを抑えるため、熱伝導率の低いチタン細線($\phi 50 \mu\text{m}$)を銀ペーストで電極に接続した。黒丸は材料両端で測定された電圧差、白丸は薄膜の電気抵抗 R に横軸の電流 I を印加した時に生じる電圧差 IR を示している。電気抵抗 R は四探針法(Loresta-GP, 三菱化学)で測定した伝導率から 55 Ω であった。黒丸と白丸の差が薄膜両端に生じた温度差によって得られる熱起電力であり、定常法で測定したゼーベック係数 140 $\mu\text{V/K}$ から、それぞれの電流印加条件における温度差を得た。



図②-(2B)-2-3-19.1 p 型 Bi_2Te_3 薄膜のハーマン法測定結果

図①-(2B)-2-3-19.1 の結果から得られる熱伝導率は、ポリイミドフィルムと熱電薄膜を併せた 2 層膜の見かけの熱伝導率 κ_{eff} となるため、以下の式を用いて p 型 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率が得られる。

$$\kappa_{eff} = \frac{\delta_{TE}\kappa_{TE} + \delta_{sub}\kappa_{sub}}{\delta_{TE} + \delta_{sub}}$$

δ は膜厚、 κ は熱伝導率、下付き TE は熱電薄膜、sub はポリイミドフィルムを示す。結果、p 型 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率 κ_{TE} は $0.34 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と測定された。

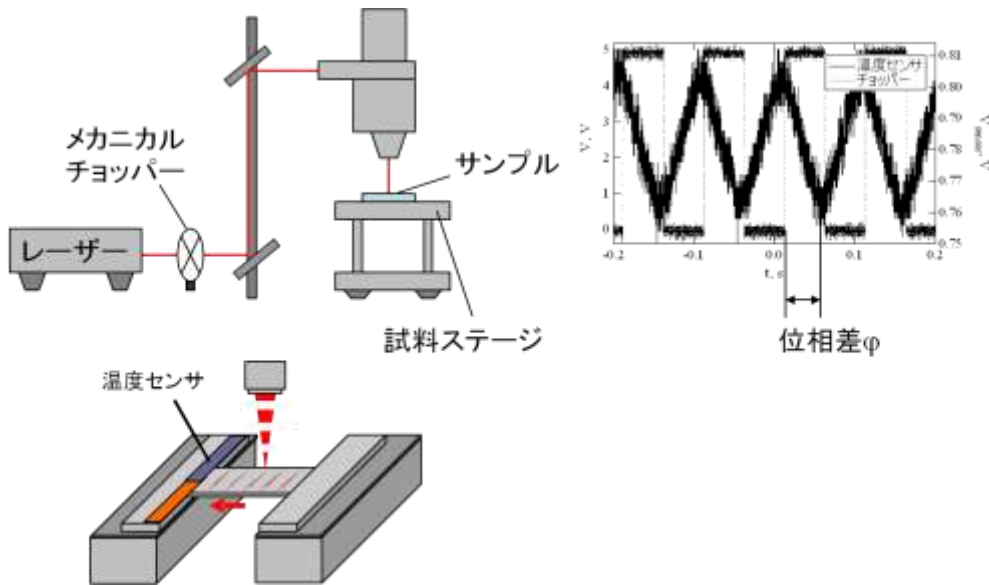
(2B)-2-3-17 レーザー周期加熱法⁴³⁾による熱伝導率測定

レーザー周期加熱法では、熱伝導の遅い応答を利用して、熱伝導率を測定する。測定法の概略を図①-(2B)-2-3-20.1 に示す、薄膜の一端をレーザーで周期的に加熱し、加熱部から離れた距離で温度を測定し、加熱と温度応答の位相差 ϕ から熱伝導率を測定する。非定常熱伝導方程式から温度伝播率 α [m^2/s] は以下の式で得られる。

$$\alpha = \frac{\pi f}{(d\phi/dL)^2}$$

表①-(2B)-2-3-20.1 レーザー周期加熱法による薄膜の横方向熱伝導率測定結果

	熱拡散率 α [$\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$]	熱伝導率 λ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
P 型 Bi_2Te_3 薄膜	0.218	0.373
N 型 Bi_2Te_3 薄膜	0.237	0.405



図②-(2B)-2-3-20.1 レーザー周期加熱法の概略

$f[\text{Hz}]$ は周期加熱の周波数、 $L[\text{m}]$ は加熱部とセンサの距離である。熱伝導率 κ と温度伝播率 α は、 $\kappa = \rho C_p \alpha$ (ρ :密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 、 C_p :比熱 $[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$)の関係にあるから、測定結果から熱伝導率を得ることができる(表①-(2B)-2-3-20.1)。密度、比熱は文献値を用いた。先のハーマン法で得た p 型 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率 κ_{TE} が本手法によると $0.37 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ として得られ、異なる測定法でほぼ同じ結果を得た。

(2B)-2-3-18 まとめ

本実証/基盤研究内において有機熱電材料開発に関しては、P3HT と $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ を用いた p 型有機熱電変換材料を開発しキャリア濃度の最適化を行うことで電気伝導率は最大で $20 \text{ S}/\text{cm}$ 、パワーファクターは $27 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ に達し、積層構造デバイスより高い熱電変換効率が得られた。またこれら材料を用いて In-plane 型及び Out-of plane 型の熱電変換デバイスへの応用を検討した。また無機熱電材料開発に

においてはブロックコポリマーを利用した単層及び 2 層型ポーラスフィルムを作製し、 $ZT > 1$ の $p,n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ 材料を開発した。またこれらの材料とプロセスを用いてフレキシブル基板であるポリイミド基板上でデバイスを作製したところデバイス加熱温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で構造を持つ熱電モジュールが高出力となり最大で 1.5 倍の出力差が生じるなど、ナノ構造の大きな効果が得られた。また、面方向熱伝導率の特性評価方法の検討としてはハーマン法とレーザー周期加熱法の異なる手法により薄膜の横方向熱伝導率を測定した。基板付きの熱電薄膜の熱伝導率の見かけの熱伝導率から熱電薄膜のみの熱伝導率を並列モデルによって求め、その仮定が成り立つこともハーマン法数値シミュレーションによっても確かめた。薄膜に電流を印加することによって生じるジュール発熱がハーマン法の仮定を崩すものでないことも数値シミュレーションから確かめた。その結果、 p 型 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率はハーマン法で $0.34\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、レーザー周期加熱法で $0.37\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と測定され、双方で良い一致をみることができ、測定手法を確立した。

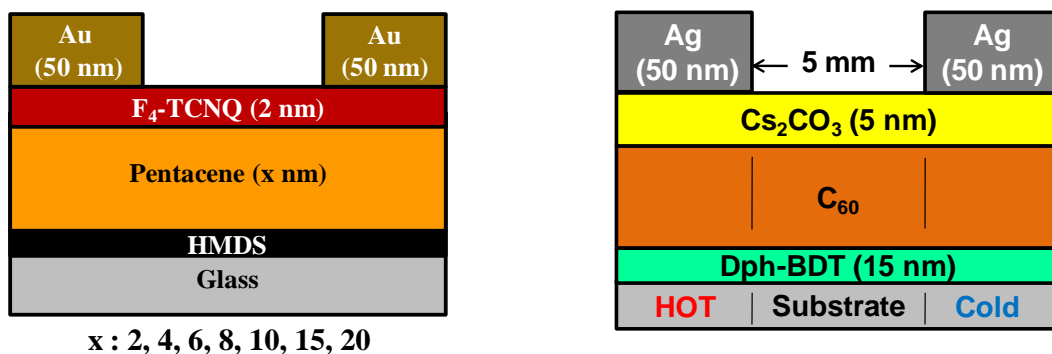
(2B)-2-4 まとめ

(2B)-2-4-1 有機熱電材料開発まとめ

本項目では有機熱電材料、無機熱電材料の熱電特性の向上に対し、ナノ構造-ナノ界面制御による性能向上について検討を行った。

有機熱電材料に関しては p 型、 n 型両材料に対して今まで熱電材料では用いられていなかった積層構造といった新たなアプローチを行った。薄膜界面の機能分離を行い、キャリア移動度を向上させることで熱電特性を改善させることや、キャリアドーピングによりキャリア濃度を制御することによって最適なデバイス構成を見出した。その結果、図①-(2B)-2-4-1.1 に示すデバイス構成で p 型材料に P3HT と $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ を用い、 n 型材料に C_{60} と Cs_2CO_3 を用いることで表①-(2B)-2-4-1.1 のような熱電物性が得られた。従来報告されているポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールといった有機薄膜では、延伸することでその導電率を改善できることが示されてきたが、それらとは異なる手法で有機熱電材料の導電率を向上させた。また、今回開発した材料を用いて図①-(2B)-2-4-1.2 に示すプロトタイプモジュールを作製した。一端を加熱して実験したところ、モジュール全体の熱起電力は $0.52\text{ mV}/\text{K}$ となり、ほぼ設計値どおりの熱起電力が測定された。しかし電気抵抗が極めて高く、材料の導電率から計算される熱電モジュールの抵抗値よりもはるかに高い値となった。この高い電気抵抗は、電極-有機薄膜間の接触抵抗に起因していると考えられ、実用化の際には熱電材料開発だけでなく、モジュールと

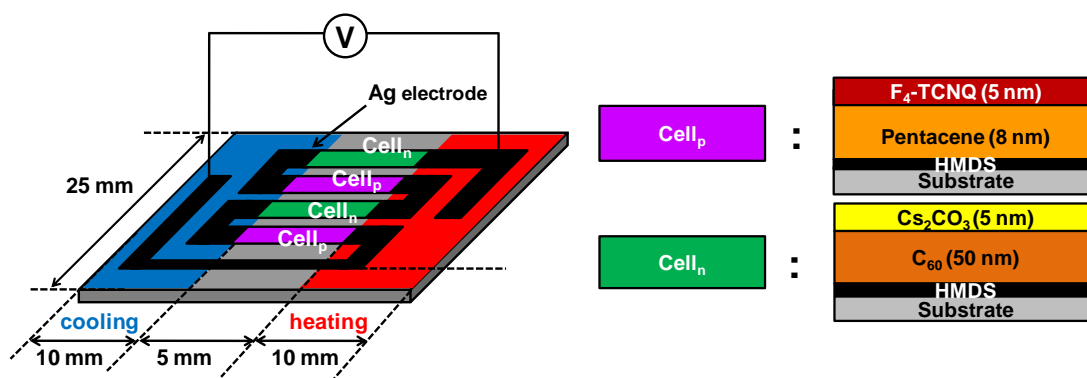
する際の電極材料選択といった新たな課題も浮き彫りとなった。導電性高分子などの p 型有機熱電材料や単結晶の n 型高性能有機熱電素子における報告はいくつかあるが、今回の P3HT/F₄-TCNQ、C₆₀/Cs₂CO₃ 熱電素子は有機薄膜熱電素子においては最高トップレベルのパワーファクターであることから、C₆₀や積層構造を用いた手法は将来の有機熱電デバイスにおける有望な熱電材料の候補であると言える。



図①-(2B)-2-4-1.1 作製した有機熱電材料のデバイス構成

表①-(2B)-2-4-1.1 作製した有機熱電材料の熱電特性

Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	P.F. [$\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$]
P3HT/F ₄ -TCNQ	20	117	27.3
C60/Cs ₂ CO ₃	8.6	-155	20.7



図①-(2B)-2-4-1.2 開発した p-n プロトタイプ熱電素子の素子構造

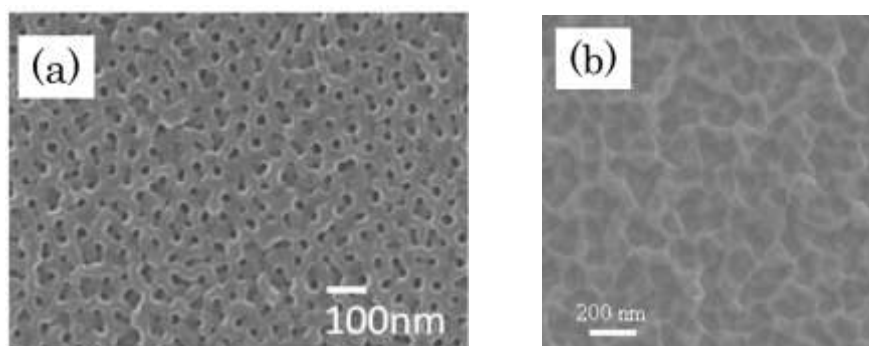
表①-(2B)-2-4-1.2 作製したモジュールの出力特性

Cell	Thermovoltage/ ΔT (mVK ⁻¹)	Resistance (M Ω)
p-type	0.18	1.1 $\times 10^6$
n-type	0.09	2.5 $\times 10^5$
p-n prototype	0.52	3.6 $\times 10^7$

(2B)-2-4-2 無機熱電材料開発まとめ

無機熱電材料に関しては従来から広く知られている古典的な量子力学に基づき、電子の平均自由行程より長く、フォノンの平均自由行程より短い距離で孔が存在するポーラス構造の作製プロセスの検討を行った。汎用高分子や機能性高分子の成膜時に湿度のコントロールを行い構造を作製する方法やアルミナの二段階陽極酸化やブロックコポリマーのマイクロ相分離を利用する手法などを検討した。その結果、陽極酸化や相分離を用いたプロセスにおいて孔径 100 nm 以下で均一な構造体の作製プロセスを確立した。また熱電薄膜の成膜方法に従来熱電材料の成膜に用いられてきたフラッシュ蒸着法とより成膜時に高い出力を加えることができ、高い精度で厚みの制御が出来る真空アーク放電法を用いることで図②-(2B)-2-4-2.1 に示すナノ構造熱電材料を作製し、表①-(2B)-2-4-2.1 に示すような $ZT > 1$ を超える高性能な熱電薄膜の生成に成功した。当初の狙い通り、ナノ構造により 100 nm 以上のフォノンの弾道輸送を遮断することが出来たため大幅に熱伝導率を低減することが出来た。特にポーラスアルミナ上で作製した熱電材料は $ZT = 1.8$ 以上と Bi_2Te_3 系熱電材料の性能指数として世界トップレベルの性能を実現した。ポーラス基板にブロックコポリマーを用いた材料に関しては基板の大面积化に非常に有利であり熱電モジュールのフレキシブル化にもつながるという点で非常に有意義な成果だと言える。今回のナノ構造熱電材料をモジュール化につなげるために、ナノ構造熱電材料の厚膜化が可能なテンプレートフィルムの開発も行った。作製した BCP を極薄膜とし、エッチング用のマスクとして用い基板材料を直接酸素プラズマエッチングすることで、図①-(2B)-2-4-2.2 に示すような単一有機材料では作製困難なアスペクト比が 1 を超えるテンプレートフィルムの作製に成功した。この基板を利用して p,n-20 対からなるプロトタイプモジュールを作製した。図①-(2B)-2-4-2.3 に作製したモジュールの出力特性を図①-(2B)-2-4-2.4 に作製したモジ

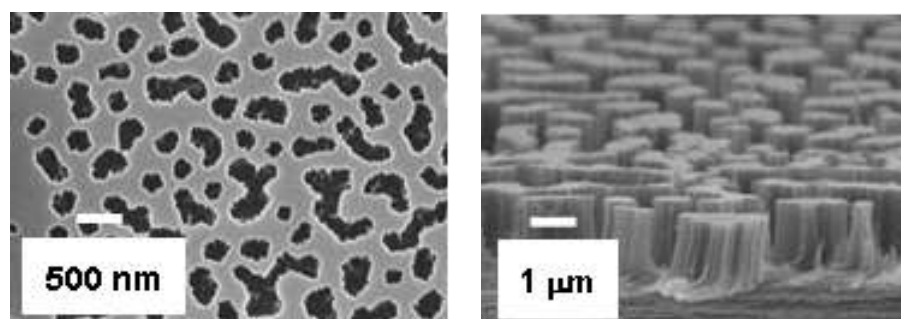
ユーラ写真を示す。ナノ構造を導入することでデバイス両端での温度差が大きくなり出力が最大 1.5 倍となった。作製したデバイスは写真のように曲げた状態でも発電することを確認しており、熱電材料や電極材料にクラックなど欠陥が生じることもなく、3 cm×10 cm 程度の大きさのデバイスで 0.8 V、1 mW とエネルギーハーベスティングなどのセンシング・ネットワークデバイスへ適用可能な出力を取り出すことが可能となった。



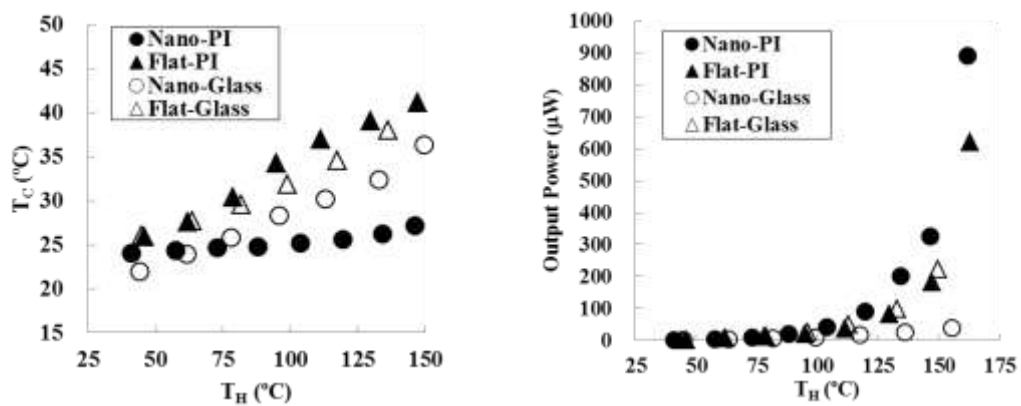
図①-(2B)-2-4-2.1 開発したナノ構造熱電薄膜の SEM 画像

表①-(2B)-2-4-1.2 作製した熱電薄膜の熱電特性

Sample	σ (S/cm)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	κ [W/(m \cdot K)]	ZT (300K)
Bulk $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$	840	212	1.5	0.8
Alumina- $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$	398	198	0.25	1.87
porous- $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$	240	220	0.26	1.34
Bulk $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	925	-177	1.6	0.6
porous- $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	270	-200	0.22	1.47



図①-(2B)-2-4-2.2 開発した高アスペクト比テンプレートの SEM 画像



図①-(2B)-2-4-2.3 作製したフレキシブル熱電モジュールの出力特性



図①-(2B)-2-4-2.3 作製したフレキシブル熱電モジュールの写真

参考文献

- 1) D.M. Rowe: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (CRC Press, 1995).
- 2) M. Kishi et al.: Proc.18th Int. Conf. on Thermoelectrics, 301 (1999).
- 3) 日本熱電学会編, 熱電変換技術の基礎と応用, (シーエムシー出版, 2011).
- 4) 梶川武信, 河本邦仁, 熱電材料と製造プロセス技術, (サイエンス&テクノロジー社, 2012).
- 5) 梶川武信, 熱電変換技術ハンドブック, (NTS, 2008).
- 6) 株式会社富士通研究所 H.P.より引用
- 7) R.Venkatasubramanian et al.: *Nature* **413**, 597 (2001).
- 8) T.C. Harman et al.: *Science*, **297**, 2229 (2002).
- 9) A.I. Hochbaum et al.: *Nature*, **451**,163(2008).
- 10) K. Biswas et al. : *Nature*, **489**, 414(2012).
- 11) B. Poudel et al.: *Science* **320** ,634 (2008).
- 12) J. Tang et al. : *Nano Letter*, **10**, 4279(2010).
- 13) A. Yamamoto, H. Takazawa, and T. Ohta: Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics, 428 (1999).
- 14) M.Kashiwagi et al. : *Applied Physics Letters*, 98, 023114 (2011).
- 15) Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, Vol. **73**, 946 (1980)
- 16) Y. W. Park, Y. S. Lee, C. Park, L. W. Shacklette and R. H. Baughman, *Solid State Commun.*, Vol. **63**, 1063 (1987)
- 17) K. Hiraishi, A. Masuhara, H. Nakanishi, H. Oikawa and Y. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **48**, 071501 (2009)
- 18) K. Harada, M. Sumino, C. Adachi, S. Tanaka, and K. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 253304 (2010)
- 19) B. Francois, *Nature*, **369**, 387(1994)
- 20) M. Hernandez-Guerrero, *European Polymer Journal*, **41**, 2264(2005)
- 21) M. Park, *Langmuir*, **22**, 4594 (2006)
- 22) E. Bormashenko, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 872 (2008)
- 23) O. Gendelman, *Chem. Phys.*, **208**, 702 (2007)
- 24) N. Taketoshi, T. Baba, E. Schaub, and A. Ono, *Rev. Sci. Inst.*, **74**, 5226 (2003)
- 25) N. Taketoshi, T. Baba, and A. Ono, *Rev. Sci. Inst.*, **76**, 094903 (2005)

- 26) W. K. Liebmann and E. A. Miller, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2653 (1963)
- 27) G. Chen, C. L. Tien, X. Wu, and J. S. Smith, *J. Heat Trans.*, **116**, 325 (1994)
- 28) M. Takashiri, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *Thin Solid Films.*, **516**, 6336 (2008)
- 29) I. H. Kim, *Mater. Lett.*, **44**, 75 (2000)
- 30) D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, *Phys. Rev. B*, **46**, 6131 (1992)
- 31) B.-L. Huang and M. Kaviani, *Phys. Rev. B*, **77**, 125209 (2008)
- 32) J. Callaway, *Phys. Rev.*, **113**, 1046 (1959)
- 33) C. Dames and G. Chen, *J. Appl. Phys.*, **95**, 682 (2004)
- 34) 田中三郎, 高尻雅之, 宮崎康次, *熱物性*, **24**, 94 (2010)
- 35) A. Majumdar, *Science* **303**, 777 (2004).
- 36) T. Hirai, et al., *Adv. Mater.* **29**, 1 (2009).
- 37) I. H. Kim, *Mater. Lett.* **44**, 75 (2000).
- 38) M. Takashiri et al., *J. Alloy & Compd.* **490**, L44 (2010).
- 39) 阿川義昭、宋 颯一郎、齋藤敦史、山口広一ほか、 *ULVAC TECHNICAL JOURNAL* 65 (2006).
- 40) J. C. Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 1, 3rd ed. 440 ,(1904).
- 41) Oun-Ho Park et al. *Adv.mater.*, 2008, 20, 738.
- 42) T.C. Harman, *J. Appl. Phys.* **29**,1373,(1958).
- 43) G.Chen, C. L. Tien, X. Wu, and J.S. Smith, *J. Heat Trans.* **116**, 325,(1994).

(2B)-3 赤外共鳴アンテナの実証

(2B)-3-1 はじめに

赤外線センサは、車載用のナイトビジョンなどに使用されているが、現状、基板に InSb 等の半導体化合物を使用しており、非常に高価である（車載用で 10～20 万円）。もし、半導体化合物に代わり、シリコンを基板とすることが出来れば、非常に安価（30 千円）な製品が出来る可能性がある。現状、車載用のナイトビジョンは高級車のように搭載されているためグローバル市場は 140 億円程度であるが、全ての自動車の 30% に搭載されると 50 倍程度（7000 億円）の市場が期待できる。また、安価による普及の増大は、事故率の高い雨天時（晴天時の約 5 倍）の事故大幅軽減にも期待できる。

シリコンを基板とした赤外線センサを実現するためには、2つの課題がある。すなわち、いかに効率よく赤外光を吸収させるか、いかに効率良く赤外光を電流に変換するか、の2つである。シリコンのバンドギャップは赤外光のそれより大きいので、赤外光はシリコンを透過してしまう。そこで、赤外光を吸収させるためのアンテナ機能と、赤外光を電流に変換する光電変換機能を、シリコン基板上で実現することが課題となる。

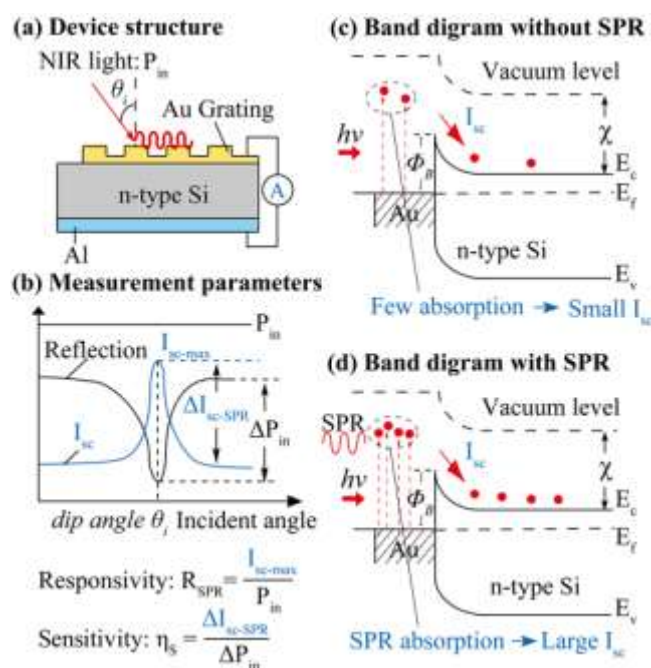
これらの課題を踏まえて有機高次構造形成プロセス技術—ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成の成果である有機半導体ナノピラーを、赤外光を吸収するアンテナ機能を発現する“赤外共鳴アンテナ”構造として、活用する。この有機半導体ナノピラーは、プロジェクト目標である直径φ50nm、間隔100nm、を大幅に上回る世界最小、かつ最高密度の自己組織化ナノピラー構造（直径φ30nm、間隔50nm以下、長さ100nm～1000nm）である。

本報告では、まずトップダウン的な手法として回折格子とプラズモン共鳴を用いたアンテナ機能と、金膜とシリコン接合によるショットキバリアダイオードを用いた光電変換機能を実現したデバイスについて報告する。次に、自己組織化ナノピラー構造とシリコン基板を用い、プラズモン共鳴によるアンテナ機能と、ショットキバリアによる光電変換機能を実現したデバイスについて報告する。さらにデバイスの産業化を念頭に置いた、アレイ化したデバイスの評価結果について報告する。

(2B)-3-2 取り組み内容

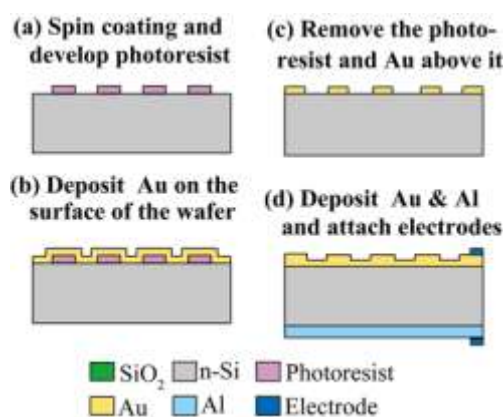
(2B)-3-2-1 基礎光学設計と、トップダウン等の試作評価

シリコンのバンドギャップ E_c-E_v は近赤外の光エネルギー $h\nu$ より大きいため、シリコンフォトダイオードでは通常、近赤外光は検出できない。しかし、ショットキー接合を用いれば、バンドギャップ以下のエネルギーを持つ波長の光を検出可能である。これは、金/シリコン界面には 0.7eV 程度（波長 $1.77\mu\text{m}$ に相当）のショットキーバリアが形成されるためである。そこで金/シリコンのショットキーを利用し、SPR 金属表面構造を用いた近赤外光ディテクタを試作し、機能検証を行った。構造は図①-(2B)-3-2-1.1 (a)示すように、n-type シリコン基板の上に金膜を成膜した構造である。金膜に $3\mu\text{m}$ 程度のピッチの回折格子を作っている。入射光が共鳴条件で金回折格子に入射すると SPR（表面プラズモン共鳴）により入射光がほぼ吸収される。吸収された光は金内部の自由電子を励起する。前述したように、近赤外の光によって電子が得るエネルギーは、ショットキーバリア Φ_B よりも十分高くなるので、ショットキー界面に入射した電子はバリアを越え、光電流が流れる（図①-(2B)-3-2-1.1 (c)、(d)）。図①-(2B)-3-2-1.1 (b)のように、金回折格子面からの反射光が極小、つまり吸収が生じているときに、短絡電流 I_{sc} がピーク値を示すような応答が得られる。



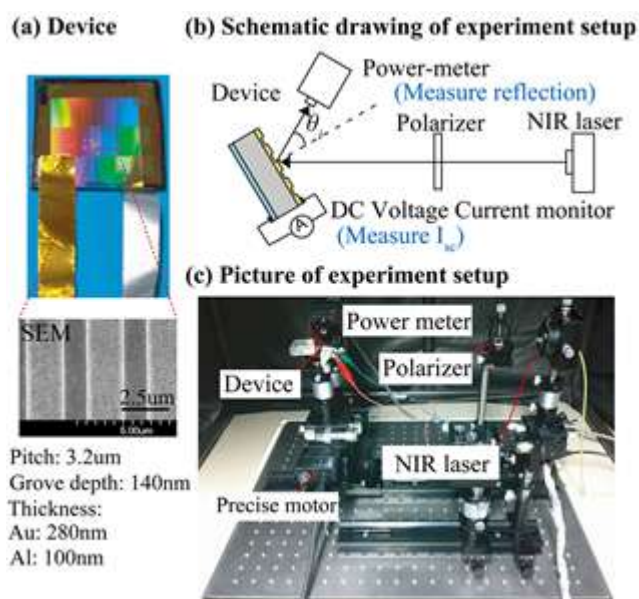
図①-(2B)-3-2-1.1 光検出原理

デバイス製作方法を図①-(2B)-3-2-1.2 に示す。金属回折格子を作るために、まず n-type シリコン基板の上にレジストでラインアンドスペースパターンをつくる。そのパターン上に、直接金を蒸着する。リフトオフ法により、レジスト上に成膜された金を除去する。さらに、この上に金を蒸着することで、n-type シリコン基板の上にラインアンドスペースの金回折格子構造が形成できる。シリコン基板下部にアルミ膜を製膜し、カソード電極とする。金膜上面をアノード電極として以下の実験では短絡電流の計測を行った。



図①-(2B)-3-2.2 製作方法

製作したデバイスの写真を図①-(2B)-3-2-1.3(a)に示す。虹色の光が観察される部分が金回折格子を構成した部分である。SEM 画像で観察したところ、金回折格子が問題なく形成できていることが確認できた。デバイスの格子ピッチは $3.2\mu\text{m}$ であり、金の下地膜の厚さは 140nm 、格子部分の高さは 140nm である。このデバイスを図①-(2B)-3-2-1.3(b)に示す SPR 計測系に組み込み、波長 1500nm 近傍の近赤外光の TM(Transverse magnetic)波を、入射角度を変えながらデバイスに照射し、反射光強度と短絡電流 I_{sc} を同時に計測した (図①-(2B)-3-2-1.3(b), (c))。

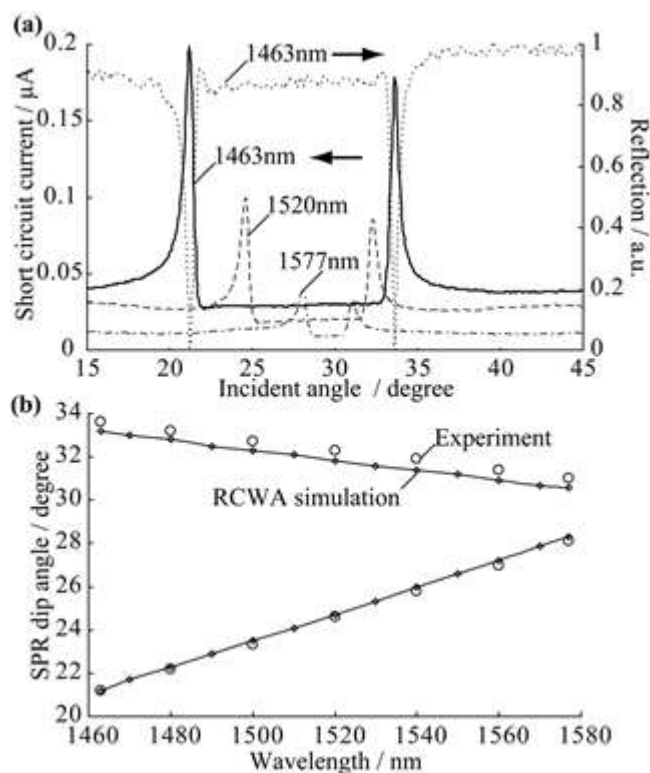


図①-(2B)-3-2-1.3 デバイスの写真と実験セットアップ

図①-(2B)-3-2-1.3.4 (a)にその結果を示す。横軸が入射角度であり、縦軸が短絡電流 I_{sc} と反射率である。たとえば、グラフ中 1463nm と書かれている実線と点線のグラフは、それぞれ波長 1463nm の近赤外光が照射されたときの短絡電流と反射率に対応する。反射光のグラフを見ると、 21° と 34.5° 付近にディップ状に反射率が急激に減少している場所が存在する。この角度において、入射光が SPR により吸収されていることを意味する (SPR 角)。このとき、短絡電流のグラフを見ると、二つの SPR 角の両者において I_{sc} が極大値を示していることが明瞭にわかる。このディップが SPR 起因であることは、シミュレーションによっても確認された。図①-(2B)-3-2-1.4(b)は RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) による計算結果であるが、横軸が入射波長、縦軸を SPR 角としてプロットした。実験値と計算結果には非常に整合的であり、SPR 起因であることが裏付けられた。以上の結果から、SPR による入射光の吸収と、それによって励起された自由電子をショットキーダイオードで検出する、提案した近赤外検出方法が有効に機能していることがわかる。

次に、提案する近赤外ディテクタの性能を決定するポイントと、構造改善による機能向上について述べる。本センサの性能評価指標として、Responsivity を用いる。Responsivity はセンサ面に対して入射した単位時間あたりのエネルギーに対して、どの程度の短絡電流 I_{sc} が発生するかによって定義され、A/W の単位で表示される。Responsivity が光検出に関与する各ステップの効率の積により決定されるならば、

本センサの場合には SPR 効率と Sensitivity の積によって決定される。SPR 効率は入射した光をどの程度 SPR により吸収したかを示すエネルギー吸収率であり、Sensitivity はセンサ面に吸収された光子のうち、どの程度がショットキー界面で電流に変換されたかを示す指標である。SPR 効率は図①-(2B)-3-2-1.1(b)を用いれば、 $(P_{in} - \Delta P) / P_{in}$ で定義される。 P_{in} は入射エネルギーである。一方、Sensitivity η_s は $\eta_s = \Delta I_{sc-SPR} / \Delta P$ で定義される量である。以下では、この二つの量における機能改善について述べる。



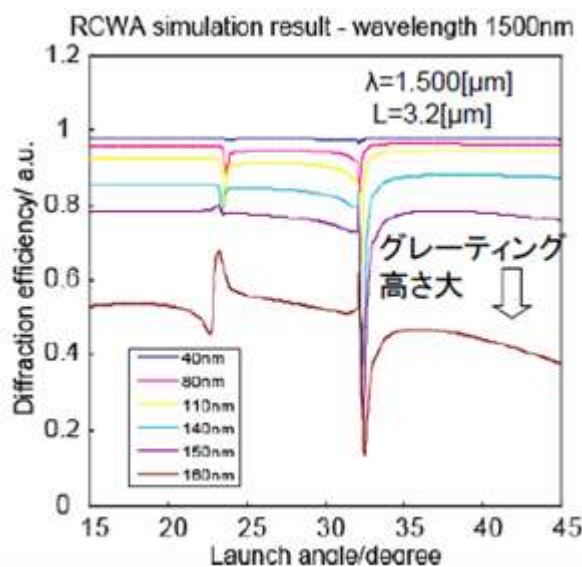
図①-(2B)-3-2-1.4 SPR と Isc の同時計測

① グレーティング形状による SPR 効率向上

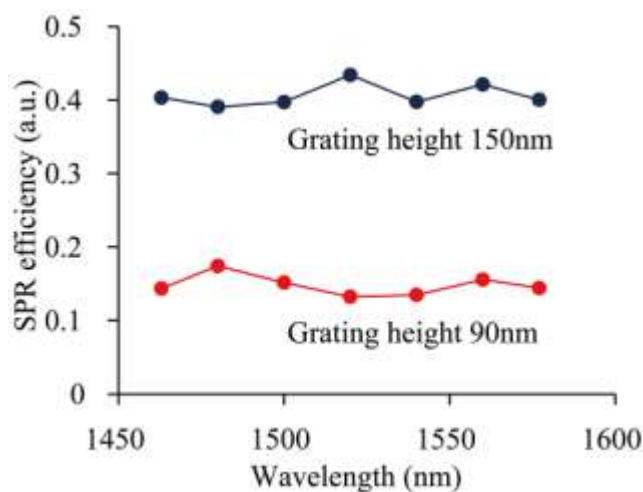
SPR 効率を向上する上で回折格子の高さに注目して解析と実験を行った。格子高さは凸部の突起部の高さで定義する。入射波長を 1500nm に固定し、回折格子のピッチを $3.2\mu\text{m}$ としたときに、格子の高さをパラメータとして振ったときの RCWA シミュレーション結果を図①-(2B)-3-2-1.5 に示す。横軸は入射角度を意味し、縦軸の Diffraction efficiency が反射率を示す。異なる色の線は格子高さに対応している。格子高さによる SPR ディップの深さの変化は顕著であり、40nm の高さの場合にはほとんど SPR ディップは観察されないが、格子が高くなるにつれてデ

トップはより明瞭になり、150nm の格子高さで SPR 効率が最大になることが確認できた。

この知見を実験的に確認するために、90nm と 150nm の高さの回折格子を試作し、SPR 効率の比較を行った。図①-(2B)-3-2-1.6 に横軸が入射光の波長で縦軸が SPR 効率である。二つの格子それぞれにおいて、波長に関係なく SPR 効率がほぼ一定の値を示すことが見て取れる。このとき、格子高さが 90nm のときの SPR 効率は 0.14 だが、格子高さ 150nm の場合の SPR 効率は 0.42 であった。格子高さ 90nm は、本デバイスデザインの試作スタート時に採用していた値であるため、回折格子高さの改善により SPR 効率は約 3 倍向上したことになる。



図①-(2B)-3-2-1.5 格子高さと SPR 効率の関係



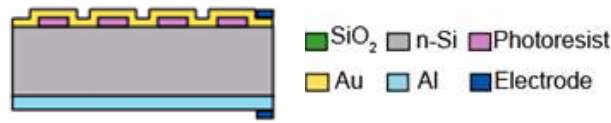
図①-(2B)-3-2-1.6 格子高さによる SPR 効率向上

② レジストテンプレート法からリフトオフ法への製作方法変更、および下地金膜厚の薄膜化による Sensitivity 向上

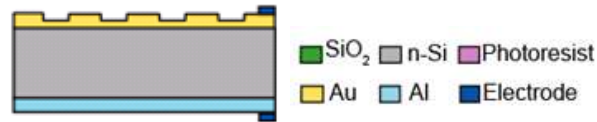
Sensitivity η_s 向上のための方法として、二つの構造改善に取り組んだ。一つ目は、金回折格子の製作手法の改善であり、もう一つは金回折格子の下地金膜厚さの改善である。本節の冒頭で説明した回折格子構造は、すべて金で構成された構造であるが、課題開始当初は図①-(2B)-3-2-1.7(a)に示すように、レジストによるラインアンドスペース上に金を蒸着した構造であった。この構造は、レジスト上に金を一度蒸着することで製作可能であるため採用したものであるが、レジストは絶縁体であり、電子注入時の抵抗となり、短絡電流 I_{sc} が低下することが懸念された。そこで、リフトオフ法を用いて、回折格子部分を全て金にすることで、金/シリコン界面における抵抗の低減を目指した。下地膜厚 150nm、回折格子高さ 90nm の条件のリフトオフ法のデバイスで計測を行ったところ、レジストテンプレート法と比較して η_s は約 14 倍の 0.0539mA/W となり、飛躍的な増大が得られた。

Sensitivity η_s 向上のための方法として、二つの構造改善に取り組んだ。一つ目は、金回折格子の製作手法の改善であり、もう一つは金回折格子の下地金膜厚さの改善である。本節の冒頭で説明した回折格子構造は、すべて金で構成された構造であるが、課題開始当初は図①-(2B)-3-2-1.7 (a)に示すように、レジストによるラインアンドスペース上に金を蒸着した構造であった。この構造は、レジスト上に金を一度蒸着することで製作可能であるため採用したものであるが、レジストは絶縁体であり、電子注入時の抵抗となり、短絡電流 I_{sc} が低下することが懸念された。そこで、リフトオフ法を用いて、回折格子部分を全て金にすることで、金/シリコン界面における抵抗の低減を目指した。下地膜厚 150nm、回折格子高さ 90nm の条件のリフトオフ法のデバイスで計測を行ったところ、レジストテンプレート法と比較して η_s は約 14 倍の 0.0539mA/W となり、飛躍的な増大が得られた。

(a)レジストテンプレート法

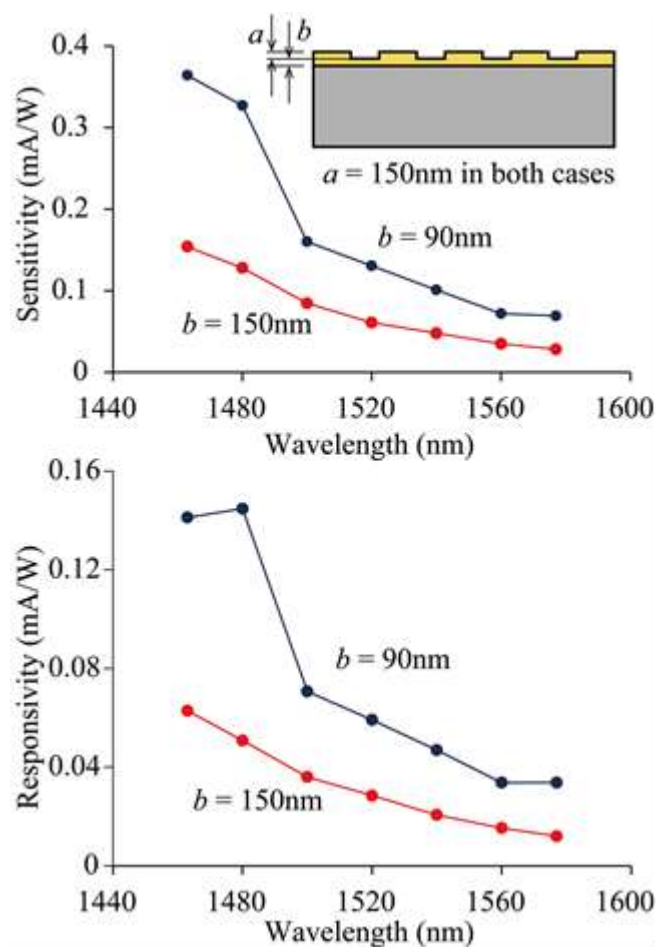


(b)リフトオフ法



図①-(2B)-3-2-1.7 回折格子製作方法の変更

次に、リフトオフ法における Sensitivity η_s 向上をはかった。一般的に、シリサイドなどを用いた光検出デバイスでは、ショットキーを構成する金属膜の膜厚を薄くする方法が採用されている。これは、金属膜を薄膜にすることで、ショットキー界面に飛び込む電子が高い運動量を持ちうるため、ショットキーバリアを飛び越える確率が増大し、結果的に Sensitivity が向上するためである。この効果の提案センサにおける適用可能性を調べるために、格子高さ a は 150nm で一定とし、下地金膜の厚さ b を 150nm と 90nm の 2 パターンを用いて Sensitivity η_s を比較した (図①-(2B)-3-2-1.8 上参照)。図①-(2B)-3-2-1.8 (a)に横軸波長、縦軸 Sensitivity η_s を示す。すべての波長において、 $b=90\text{nm}$ の Sensitivity が上回っていることがわかる。増大幅は、約 3 倍程度であった。なお、グラフが波長に対して右肩下がりとなるのは、光の量子エネルギーが長波長側に行くほど小さくなるため、ショットキーのバリア高さと比較したときに、エネルギーの上回り幅も小さくなり、バリアを越えられる電子の確率が減少するためと考えられる。最後にセンサのトータルの性能指標である Responsivity を比較すると (図①-(2B)-3-2-1.8(b))、ここでもおよそ三倍の向上が見られることが分かった。



図①-(2B)-3-2-1.8 下地厚さ変更による Sensitivity、Responsivity 向上

以上のように、Responsivity を向上する上で重要と考えられる SPR 効率と Sensitivity の向上を構造のレベルで改善をはかった。これらの措置により、プロジェクトスタート時にレジストテンプレート法で製作したセンサでは 0.00320mA/W であった Responsivity が、これらの措置により 0.141mA/W へと約 2 桁向上した(波長 1460nm で比較)。これにより、回折格子型の SPR 式近赤外ディテクタの基本性能評価は完了したと考え、以下の章で述べるデバイス産業化評価と有機半導体ピラーを用いたデバイスの評価へと移る。なお、さらなる機能向上のためには、適切な材料の選択、バイアス電圧の印加や、これらの構造の更なる最適化などにより実現が可能と考えられる。

(2B)-3-2-2 ナノピラー構造の作製検討

a. はじめに

これまで、基板の表面エネルギー制御及びナノマーキング形成技術により、直径 ϕ 50 nm、間隔 100 nm、を大幅に上回る世界最小、かつ最高密度の有機半導体ナノピラー（直径 ϕ 30 nm、間隔 50 nm 以下、長さ 100 nm \sim 1 μ m）の自己組織化ナノ構造形成に成功した。この成果を公表した研究論文は、学会誌から 2011 年第一四半期に最も注目された論文トップ 10 にも選出される世界的にも注目される研究成果となった。そこで本章では、実用デバイスへの応用展開をさらに進めるため、表面プラズモン共鳴現象を利用した高感度赤外線共鳴アンテナ実現を目指し、直径、高さ、間隔を高度に制御した有機半導体ナノピラーの作製技術の開発実験を行った。

b. これまでの作製プロセスを活用した高制御ナノピラーの作製及び制御

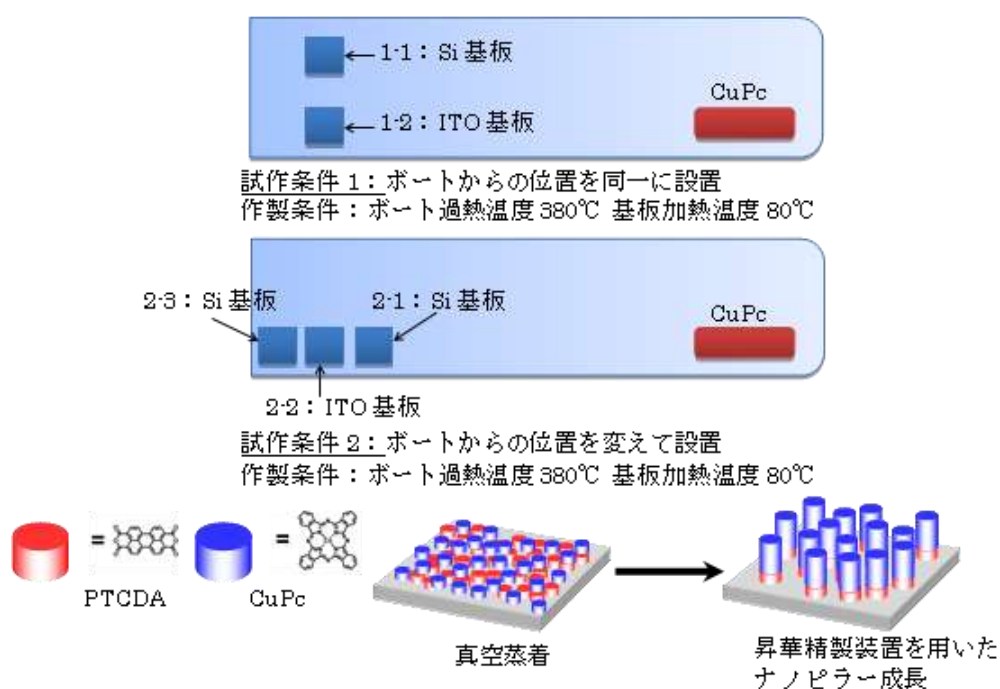
光学シミュレーションの結果、ナノピラーの形状は、直径 ϕ 100 nm 程度、高さ 50 nm \sim 200 nm のピラーが直立した構造で有り、ブロードな波長域に対応するためにランダム配置、電極接触面の確保のために“粗”であるナノピラー構造体が、赤外線共鳴センサーへの適用のため必要な条件である。そこで、これまでの成果を活用し、ナノピラー材料には、perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) を種結晶とし、copper phthalocyanine (CuPc) を PTCDA 上へ成長させるピラー材料として用いた。高制御性ナノピラー作製には、昇華精製装置及び温度可変真空蒸着装置を用いた。

ア. 昇華精製装置を用いた有機半導体ナノピラーの作製及び制御

平滑面を有するシリコン基板および平均自乗粗さが 1.0 nm 程度の indium-thin oxide (ITO) 電極基板をナノピラー成長用基板に用いた。これらの基板をウェット洗浄し、十分に乾燥させた後、UV/O₃ クリーニングを行った。種結晶用材料として PTCDA を 3 nm、ナノピラー作製用材料として CuPc を 3 nm 室温で基板上へ真空蒸着した。一度大気中へ取り出し、昇華精製装置に CuPc と共に石英管へ仕込み、CuPc の加熱温度を 380 $^{\circ}$ C、基板の仕込み位置の温度を 80 $^{\circ}$ C になるように制御し、ナノピラーを成長させた。

昇華精製装置を用いたナノピラー成長装置・成長条件の概略図を図①-(2B)-3-2-2.1 に示した。本実験において、試作条件 1 では、Si 基板と ITO 基板

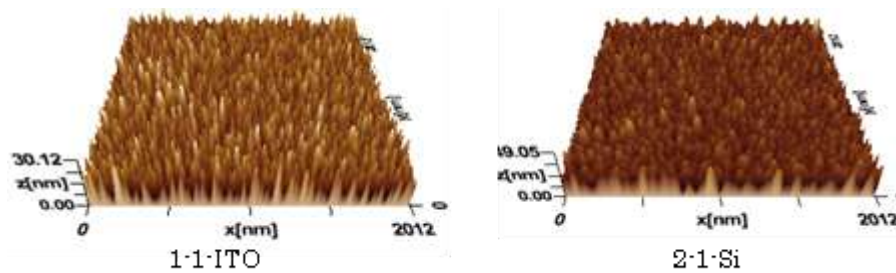
とで最大高低差（ナノピラー高さ）に差異が観察され、ITO 基板の方が 5 nm 程度高く成長することが明らかとなった。さらに、試作条件 2 では、原料である CuPc に近い方が、より成長速度は速くなる傾向があった。どちらの試作条件においても要求を満たすナノピラーを作製できず、ナノピラー間の粗密の制御は不可能であったものの、基板種類や原材料から基板の設置位置を制御することによりナノピラーの成長を制御できることが分かった。本試作条件で作製したナノピラーの形状を表①-(2B)-3-2-2.1 にまとめ、試作条件 1-1 及び 2-1 でのナノピラーの AFM 像を図①-(2B)-3-2-2.2 に示した。



図①-(2B)-3-2-2.1 昇華精製装置を用いたナノピラー成長装置・成長条件の概略図

表①-(2B)-3-2-2.1 昇華精製法を用いたナノピラーの形状

	試作条件	表面粗さ (Ra)	最大高低差 (Rz)
試作 1	1-1-ITO	2.5	34
	1-2-Si	3.4	29
試作 2	2-1-Si	4.3	49
	2-2-ITO	4.2	46
	2-3-Si	4.1	34

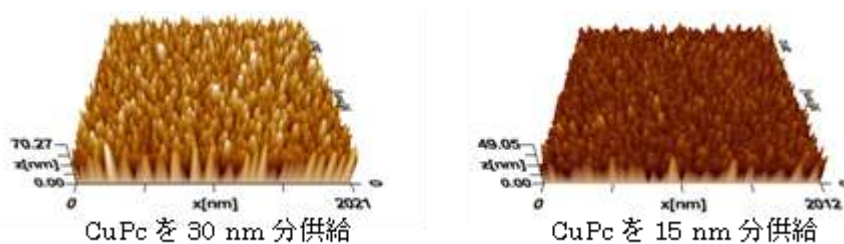


図①-(2B)-3-2-2.2 昇華精製装置を用いたナノピラーAFM像

イ. 温度可変真空蒸着装置を用いたナノピラーの作製及び制御

平滑面を有するシリコン基板をウェット洗浄し、十分に乾燥させた後、UV/O₃ クリーニングを行った。種結晶用材料として PTCDA を 3 nm、ナノピラー作製用材料として CuPc を 3 nm 室温で基板上へ真空蒸着した。さらに同一真空中で基板温度を 80°C に設定し、CuPc をさらに 30 nm または 15 nm 成膜することによって、ナノピラーを成長させた。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、形状を観察した。

前項では、昇華精製法を用いてナノピラーの育成を行ったが、CuPc の仕込み量や基板の位置に対して非常に敏感で有り、高度な制御は困難であった。しかし、真空蒸着法は、オングストローム単位の分解能を示す水晶振動子を用いた膜厚計が装備されており、ナノピラー成長材料の基板への供給量を厳密に制御できる可能性がある。そこで、真空蒸着法を用いて、ナノピラーの作製を行った。図①-(2B)-3-2-2.3 に示した様に、後工程において、CuPc の蒸着量を多くするとナノピラーの高さを制御することが可能であることが分かった。表①-(2B)-3-2-2.2 に真空蒸着法で作製したナノピラーの形状をまとめた。しかし、本プロセスにおいても、ナノピラーは密集して成長することから、ナノピラー密度を粗にする開発研究が必要である事が分かった。



図①-(2B)-3-2-2.3 温度可変真空蒸着装置を用いて作製したナノピラーAFM像

表①-(2B)-3-2-2.2 温度可変真空蒸着法を用いたナノピラーの形状

CuPc膜厚	ピラー径 (nm)	ピラー高さ (nm)	最大高低差 (nm)
15	94	25	37
30	120	38	46

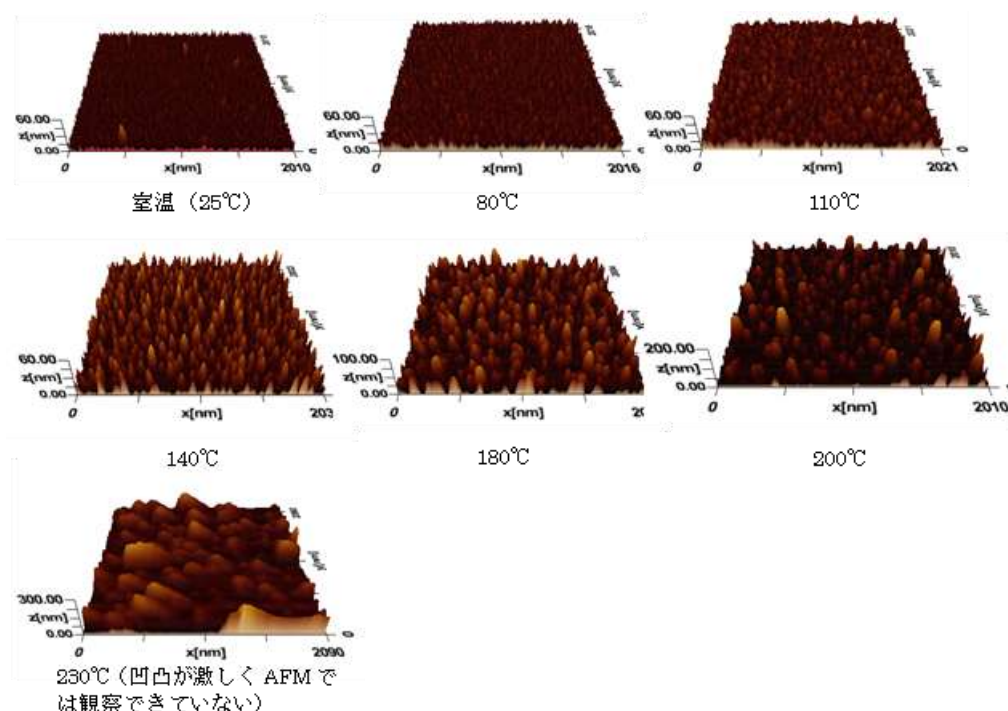
ウ. 有機半導体ナノピラー高制御作製プロセスの開発

これまでの成果は、最小かつ細密なナノピラーの育成方法であったため、本手法を展開し、高度に制御したナノピラーを作製するためには、ナノピラーをさらに高くすること、および、ナノピラー間隔を広くする（粗にする）ことが課題として残っていた。さらに、赤外線共鳴アンテナへナノピラーを応用する場合、これまで取り組んできたように、ナノピラーを形成する有機半導体界面がデバイスとして動作することはなく、ナノ構造テンプレートとして働けば良い。そこで、ナノピラー作製を大気圧の窒素雰囲気中で加熱することによって、ナノピラーの成長を制御できないか検討を行った。

平滑面を有するシリコン基板をウェット洗浄し、十分に乾燥させた後、UV/O₃ クリーニングを行った。種結晶用材料として PTCDA を 3 nm、ナノピラー作製用材料として CuPc を 3 nm または 5 nm 室温で基板上へ真空蒸着した。クローブボックス中で、80°C～230°Cまでホットプレートを加熱し、成膜基板 1 時間加熱した。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて形状を観察した。

窒素雰囲気中での加熱温度を、80°C、110°C、140°C、180°C、200°C、230°C に制御して作製したナノピラーの AFM 像を図①-(2B)-3-2-2.4 に示した。対照サンプルとして、室温のまま放置したサンプルも合わせて示した。その結果、図に示した様に、温度の上昇と共にナノピラー直径、ナノピラー高さが増加することが分かり、230°Cの条件では、AFM で観察できないほどナノピラー凹凸が激しくなった。さらに、ナノピラー間隔も加熱温度の増加と共に大きくなっていくことが分かり、高温であるほど、ナノピラーは粗に制御可能であることが分かった。図①-(2B)-3-2-2.5 及び表①-(2B)-3-2-2.3 に示した様に、ナノピラー直径が 100 nm、ナノピラー高さが 50 nm～200 nm に制御できる範囲として、基板加熱温度は 180°C～200°Cの範囲にあることが分かった。また、参照サンプルとした室温放置した基板でも、ナノピラー高さは 15 nm 程度有り、最大高さとして 30 nm 程度のナノピラーが成長していた。これは、CuPc は結晶性が高いために、膜厚として薄い領域では、海島構造を取りやすいためと考えられる。その基板を加熱することにより、ナノピラーが成長していくことから、大気圧下においても、加熱することによって付着した分子が再

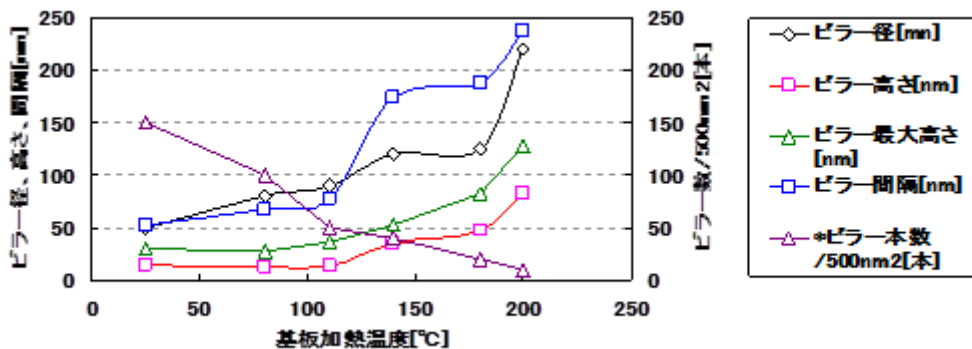
度動くことが可能となり、ピラーの成長が引き起こされたと考えられる。次に、図①-(2B)-3-2-2.6 に示した様に、5 nmCuPc を成膜した基板では、3 nm よりもナノピラー高さが高くなっていることから、CuPc の供給量と基板加熱温度で精密にナノピラー形状を制御できることが示された。本手法では、真空蒸着法を用いて精密に材料供給量を制御可能で有り、大気圧下で加熱温度を設定できることから、高い制御性があり、目的の形状のナノピラーを作製できる手法である。



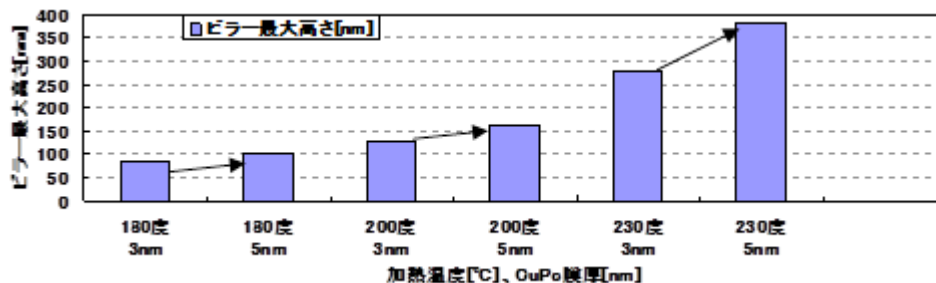
図①-(2B)-3-2-2.4 CuPc を 3 nm 成膜したナノピラーの加熱温度による AFM 像

表①-(2B)-3-2-2.3 ナノピラーの加熱基板温度依存性

		ピラー径[nm]	ピラー高さ[nm]	ピラー最大高さ[nm]	ピラー間隔[nm]	*ピラー本数/500nm ² [本]
基板温度 °C	25	50	15	30	53	150
	80	80	13	28	68	100
	110	90	14	36	77	50
	140	120	35	53	174	40
	180	125	47	83	188	20
	200	220	83	128	237	10
	230			(参考値)280		



図①-(2B)-3-2-2.5 ナノピラー形状の加熱基板温度依存性



図①-(2B)-3-2-2.6 ナノピラー高さの材料供給量、基板加熱温度依存性

エ. まとめ

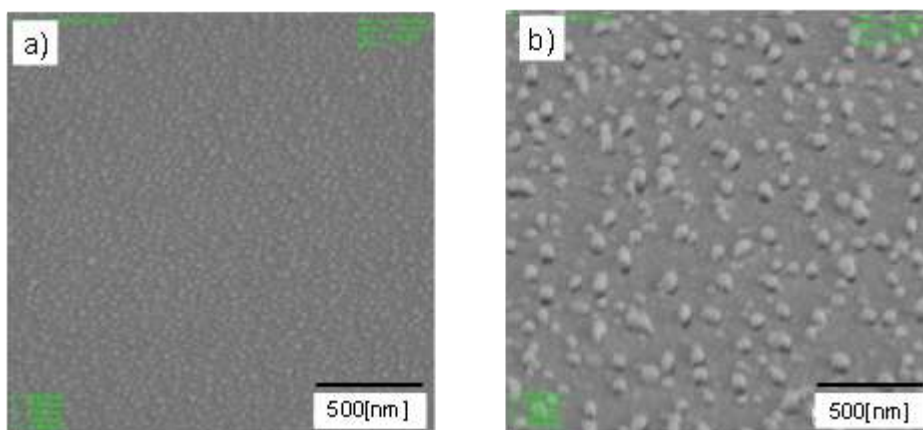
基板の表面エネルギー制御及びナノマーキング形成技術により、赤外線共鳴センサへの応用を目指して、ナノピラー形状の高度な制御を行った。当初、世界最小、かつ最高密度の有機半導体ナノピラーの自己組織化ナノ構造形成に成功した手法を用いて検討を進めたが、センサに必要な“粗”の状態を実現できなかった。しかし、基板状へのナノマーキングと、材料供給のみを真空プロセス中で行い、真空から取り出して窒素雰囲気中で加熱する非常に簡便な手法で、ナノピラー形状を精密に制御可能であることを明らかにした。本手法は、真空中での加熱制御プロセス等が不要で有り、コストおよびスループットの観点からも適した手法である。この取り組みにより、ナノピラー構造形成プロセスの精密制御の手法の明確化ができた。本成果は、プロジェクトが目指す有機・無機材料の融合、トップダウンとボトムアッププロセスの融合において、プロジェクト開始時には想定していなかった革新的な赤外線共鳴アンテナを有するセンサ技術への適用の可能性が検討できることから、プロジェクト成果の幅広い産業分野への今後の展開が望める。

c. ナノピラー構造を用いたセンサーデバイスの評価

作製された n 型シリコン基板上のナノピラー構造を用いて、金属・半導体接合（ショットキー接合）型ダイオードを作製し、評価を行った。評価項目としては、デバイスの表面及び断面観察/電流電圧特性/分光感度特性/デバイス構造を反映したシミュレーションの 4 点である。以下、各々の項目について結果を示す。

ア. デバイスの表面及び断面観察

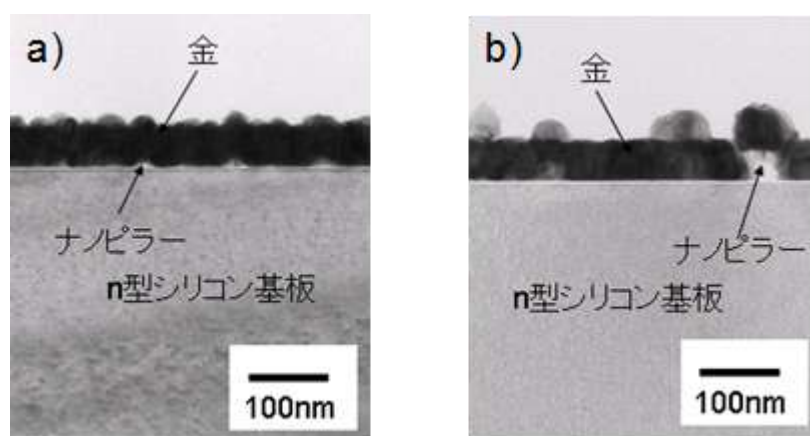
ナノピラー構造上に、真空蒸着装置にて金を 50[nm]蒸着し、その表面及び断面を走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察を行った。観察を行ったサンプルは、真空蒸着法で作製したものであり、a)基板加熱温度が 110[°C] b) 基板加熱温度が 200[°C] であった。これらの SEM 像について、図①-(2B)-3-2-2.7 に示す。



図①-(2B)-3-2-2.7 ナノピラー構造の SEM 像（金蒸着後） a)基板加熱温度が 110[°C]、b)基板加熱温度が 200[°C]

デバイス a)と b)とを比較すると、ピラーが基板温度により成長していることが分かる。これらのピラーについて、基板に対する配向性を確認するために、これらのサンプルの TEM 像を取得した。これを図①-(2B)-3-2-2.8 に示す。デバイス b)にて、ピラーがシリコン基板に対し、上方向に配向していることを確認できた。また、注目すべきは、図①-(2B)-3-2-2.8 にて、いずれのサンプルに於いても、金とシリコン基板との界面に、8～10 ナノメートル程度の層（有機半導体）が確認されることである。

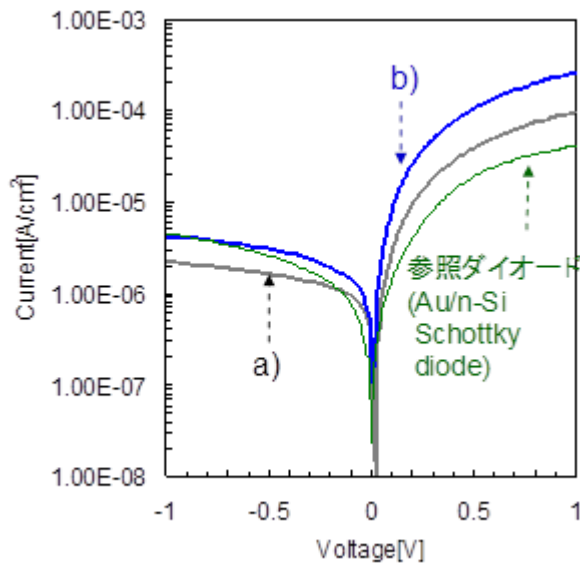
これは、金とシリコン基板との接触を確認できないことを意味している。つまり、作製したダイオードの電流経路は、金膜から直接シリコン基板を経る経路ではなく、シリコン基板よりピラー材料である有機半導体を経由し、シリコン基板へと流れる経路であると考えられる。この経路を経ることで、ダイオード動作が実現できるかどうか知る必要がある。そこで、このデバイスについて、電流・電圧特性を取得し、その特性から、ダイオードの特性を把握した。これについて、次項に示す。



図①-(2B)-3-2-2.8 ナノピラー構造の TEM 像（金蒸着後）、a)基板加熱温度が 110[°C]
b)基板加熱温度が 200[°C]

イ. 電流電圧特性の評価

先項で観察したデバイスについて、金膜を正極、n 型シリコン基板側を負極にとり、電流・電圧特性を取得した。尚、n 型シリコン基板側については、オーミックコンタクトを取るために、アルミニウムを蒸着している。この結果について、図①-(2B)-3-2-2.9 に示す。図①-(2B)-3-2-2.9 では、参照用のデバイスとして、ピラー構造のない金・n 型シリコン接合ダイオード（金膜の厚さは 50nm）の結果についても示す。



図①-(2B)-3-2-2.9 ナノピラー構造を持つダイオードの電流・電圧特性、a)基板加熱温度が 110[°C]、b)基板加熱温度が 200[°C]

この結果から、順方向に流れるキャリアは電子であることが言える¹⁾。また、これらのダイオードの寄生抵抗(R_s)、ショットキー障壁高さ(Φ_b)及び n 値を求めることは、本ダイオードの特長を知る上で重要である。特にショットキー障壁高さについては、赤外光センサの検出帯域を決定するものである。そこで、文献 2) 記載の方法でこれらのパラメータを求めた。これを表①-(2B)-3-2-2.4 に示す。これらのパラメータについてピラーが存在するもの(デバイス a,b)と、ピラーが存在しないもの(参照として作製したダイオード)とを比較すると、①寄生抵抗については、ピラーが存在するデバイスは低い②ショットキー障壁高さについては、殆ど変わらないことが分かる。①については、金と n 型シリコンとの接触面積よりも、金とナノピラーを形成している有機半導体との接触面積が大きくなり、電流経路が増えたためと想定される。一方、②については、このデバイスを赤外線センサとして用いる場合、検出帯域は参照として作成したダイオードデバイスのそれと殆ど変わらないことが考えられる。また n 値については、どれも 1.5 以下である。これは、本ダイオードの駆動電流に於いて、支配的な電流は拡散電流であり、これは欠陥が少ない良好なダイオード動作を実現していることを示すものである。従って、これらの結果から、本ナノピラーを用いたデバイスは、金と n 型シリコン間

に電流経路が無くとも、金・n型シリコンと変わらないショットキー障壁を実現することから、目論見に近いデバイス動作をするものと期待される。そこで、本デバイスを用いて分光感度特性を評価し、赤外光の検出を試みた。これらについて、次項に示す。

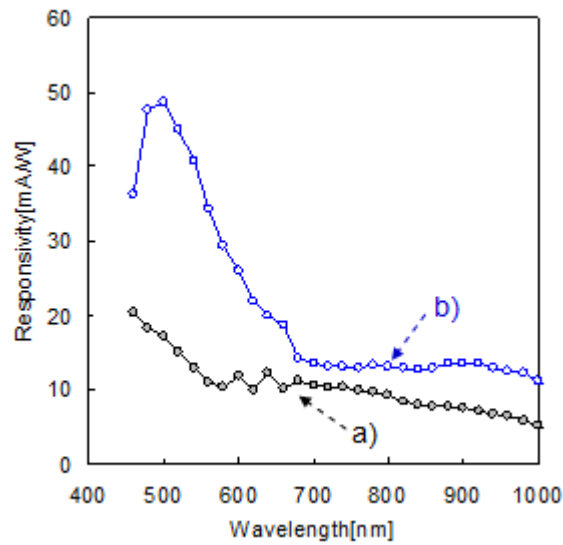
表①-(2B)-3-2-2.4 ナノピラーを用いたダイオードパラメータ

デバイス	R_s [k Ω]	Φ_b [eV]	n [-]
(a)	9.53	0.811	1.16
(b)	3.68	0.788	1.07
参照	24.2	0.814	1.36

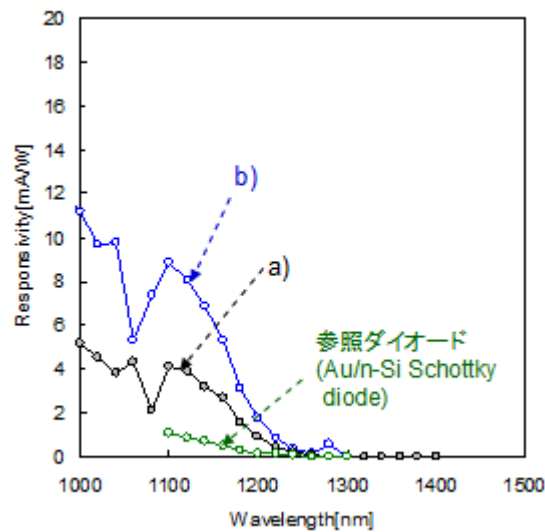
ウ. 分光感度特性の評価

前項にて作製した、ナノピラーを用いたダイオードを用いて、分光感度特性を取得した。その光源には白色レーザを用い、そのレーザを分光することにより、入射するレーザ光の波長を変化させた。波長と感度特性との関係を図①-(2B)-3-2-2.10 に示す。

この結果より、近赤外領域（波長 $\lambda=800\sim 1000$ [nm]）にて、ピラー形状が大きいデバイス（デバイス b）が感度が高いことが分かった。そこで、更に波長の長い領域の評価を行うため、波長領域を $\lambda=1000\sim 1500$ [nm]に絞り感度の評価を行った。この結果を図①-(2B)-3-2-2.11 に示す。



図①-(2B)-3-2-2.10 ナノピラー構造を持つダイオードの分光感度特性 ($\lambda = 400 \sim 1000[\text{nm}]$) a)基板加熱温度が $110[^\circ\text{C}]$ 、b)基板加熱温度が $200[^\circ\text{C}]$



図①-(2B)-3-2-2.11 ナノピラー構造を持つダイオードの分光感度特性 ($\lambda = 1000 \sim 1500[\text{nm}]$)、a)基板加熱温度が $110[^\circ\text{C}]$ 、b)基板加熱温度が $200[^\circ\text{C}]$

この結果では、前項にて参照として作製されたダイオードの分光感度特性についても示している。 $\lambda = 1200[\text{nm}]$ での感度特性について比較すると、デバイス a)が $0.945[\text{mA/W}]$ 、デバイス b)が $1.79[\text{mA/W}]$ 、参照として作製したダイオードは、 $0.141[\text{mA/W}]$ であった。この結果から、ピラー形状を大きくすると、本波長での感度が高くなることがわかった。デバイス(b)の感度を参照のダイオードの感度と比較すると、約 12.7 倍であり、一桁の感度向上を確認するこ

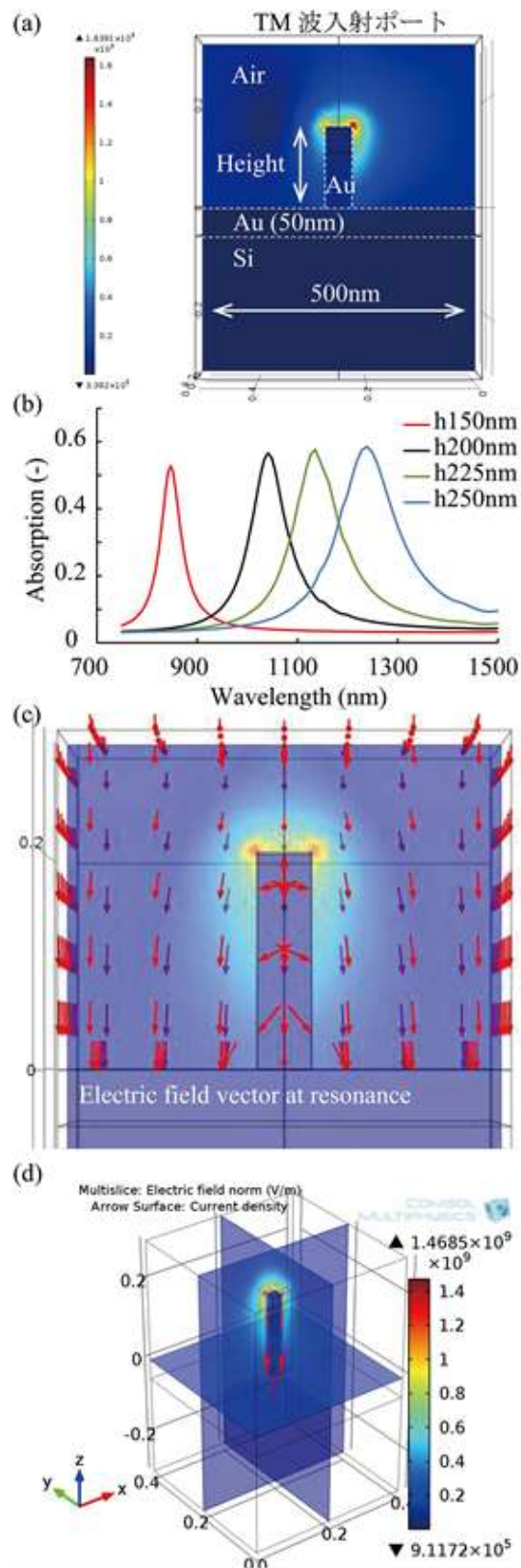
とができた。この波長 ($\lambda=1200[\text{nm}]$) を持つ光子のエネルギー ($h\nu=1.03[\text{eV}]$) はシリコンのバンドギャップ ($E_g=1.12[\text{eV}]$) 以下であるため、この波長での光吸収は金膜にて行われていると考えられる。この波長でのナノピラー構造を持つダイオードの感度は、参照のダイオードとそれと比較して大きくなっていることから、金膜での吸収が大きくなっていることが言える。そこで、金膜での光吸収が大きくなった要因として、プラズモンによる共鳴が寄与しているか否か確認するために、シミュレーション (COMSOL) を行い、この光吸収がプラズモンによる共鳴かどうか検討を行った。これについて次項に示す

エ. デバイス構造を反映したシミュレーション

COMSOL Multiphysics を用いて、ピラー構造の電磁界シミュレーションを試みた。製作した構造と同程度の寸法の金ピラーが林立して生えている基板上に光を照射し、近赤外領域に吸収ピークが存在するか確認した。計算モデルと計算結果の電界強度分布を図①-(2B)-3-2-2.12(a)に示す。計算モデルは、シリコン基板上に 50[nm]厚さの金薄膜が蒸着されており、中央部に幅 50nm、高さ $h[\text{nm}]$ の金ナノピラーが立っている構造である。簡単のため、有機半導体は計算から除外した。境界条件としてピラー側面方向に周期境界条件を適用したので、図①-(2B)-3-2-2.12(a)の場合であれば、基板上に 500[nm]ピッチで平面を埋め尽くすようにナノピラーが林立している構造となる。今回はピラー高さ h とピラーピッチ (図①-(2B)-3-2-2.12(a)では 500[nm]だが(b)は 400[nm]に対応) この構造に対して、上面側から垂直入射の TM (Transverse Magnetic) 波を入射し、反射率 R と透過率 T から $1-T-R$ 計算によって基板表面による吸収率を計算した。異なるピラー高さに対する吸収率スペクトルを図①-(2B)-3-2-2.12 (b)に示した。

$h = 150\sim 250[\text{nm}]$ のナノピラーが赤色可視光領域から 1500nm の領域において、シングルピークの共鳴点で吸収が増大していることが判明した。これにより、今回製作した領域のピラー構造によって、近赤外領域において吸収ピークがあるようなフォトダイオード応答が生じうるといえる。図①-(2B)-3-2-2.12(a) は共鳴が生じているときのピラー周囲の電界強度分布を図示した分布が認められ、ダイポールのなプラズモンモードが励起されていることが示唆される。実際に吸収ピークにおける振動がダイポールのな応答か調べるために、電界分布をベクトル表示して解析した (図①-(2B)-3-2-2.12(c))。この結果、ピラー

先端を起点とする電界が、基板表面に垂直に入射し、終端していることがわかった。ピラーが金属基板表面から直立して生えているため、基板内部の鏡像の位置に負電荷が誘起されることで、このような上半分のダイポール状の電界分布を形成している可能性がある。一方、このときの電流分布を可視化したのが図①-(2B)-3-2-2.12(d)である。これを見ると、電流がピラー先端部に向かって流れていることがわかり、ピラー先端の電荷密度が上昇していることが示唆された。以上の解析により、共鳴時においてはピラー先端に電荷分布が発生し、ダイポール状のプラズモンモードが励起されていることが分かった。したがって、COMSOL の解析により、製作したデバイスの光吸収・検出が表面構造のプラズモン共鳴によって促進されている可能性がある。



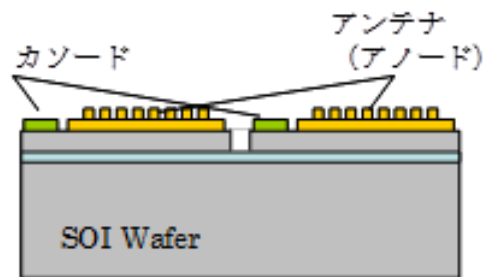
図①-(2B)-3-2-2.12 COMSOL シミュレーション ; a)シミュレーション画像、b)ナノピラー吸収スペクトル、c)共鳴時の電界ベクトル、d)電流分布

【参考文献】

- 1) Sze S M 1981 Physics of Semiconductor Devices 2nd edn (New York: Wiley)
- 2) Guirong Liang, Tianhong Cui , Kody Varahramyan,” Fabrication and electrical characteristics of polymer-based Schottky diode” Solid-State Electronics 47 (2003) 691-694

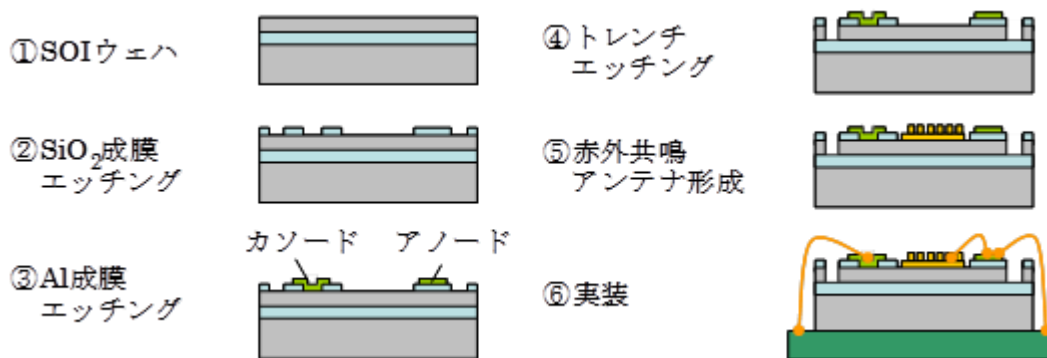
d. デバイスの産業化可能性評価

赤外共鳴アンテナを用いた受光デバイスの産業化を見極めるためには、デバイスのアレイ化の検討が求められる。そこで、図①-(2B)-3-2-2.13 に示す SOI(Silicon on Insulator)基板の活性層を D-RIE(Deep Reactive Ion Etching)によりエッチングすることでアレイ化する方法を検討した。



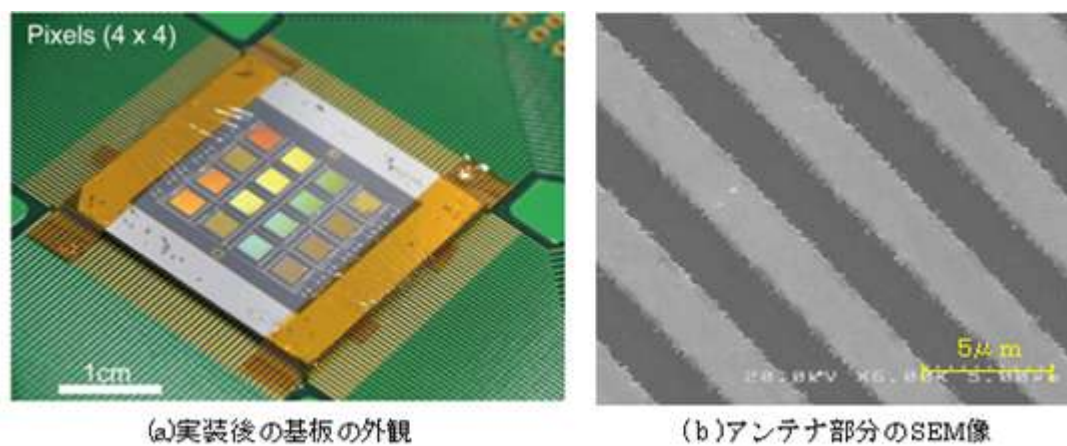
図①-(2B)-3-2-2.13 アレイ化の構造

図①-(2B)-3-2-2.14 にアレイ化構造作製のプロセスフローを示す。まず、電極、配線の下地となる酸化膜形成(0.1 μ m 厚さ)及びパターニングを実施した。その後、電極となる Al をスパッタにより成膜(0.6 μ m 厚さ)し、ウエットエッチングにてパターニングした。電極形成の後に D-RIE によるトレンチエッチングを行い、素子分離を行った。素子分離を実施したウエハにアンテナ部分を形成することでアレイ化を実現した。アンテナの形成は Au の蒸着及び、パターニングにより実施した。アンテナとアノードとの電気接続は実装時のワイヤボンディングで行った。尚、使用した SOI ウエハは活性層厚 15 μ m、抵抗率 0.01~0.02 Ω cm の n 型を用いた。これにより、ドーピングレベルを $2 \times 10^{18} \sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度とし、アンテナ材の金とのショットキーバリアの高さを近赤外光検出に必要な 0.74eV 程度とした。



図①-(2B)-3-2-2.14 アレイ化構造作製のプロセスフロー

実装後のウエハの外観を図①-(2B)-3-2-2.15 に示す。今回は4×4の16素子のアレイを製作した。1素子は約3mm□のアンテナ形成エリアを持つもので、取り出し用の電極を上下に配置したものである((a)参照)。また、作製したアンテナパターンは2500~6000nm程度のピッチを持つ回折格子としている((b)参照)。アノード、カソード間のIV特性から多少の寄生抵抗は確認されたものの、各素子がショットキーダイオードとして振る舞うことを確認している。

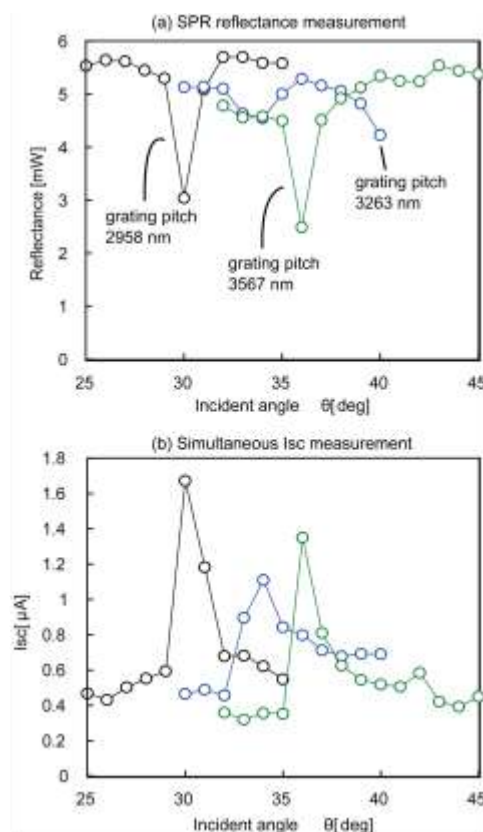


図①-(2B)-3-2-2.15 作製したウエハの外観

近赤外領域における光計測の性能を評価するために、1500nmの波長のレーザを各ピクセルに照射する実験を行った。波長1500nmはSiのバンドギャップよりも小さいエネルギーであるため、AuによるアンテナとSi基板間のショットキーダイオードが機能しなければ光計測はできない。また、検出した光がアンテナによるSPR (Surface Plasmon Resonance) によって増強されたものであることを確認するため、異なるピッチを有する素子を用いて反射光強度及び、

アノード、カソード間の短絡電流 I_{sc} のレーザの入射角度依存性を評価した。図①-(2B)-3-2-2.16 にこれらの結果を示す。尚、今回評価したアンテナの回折格子のピッチは 2958、3263、3567nm であった。

図①-(2B)-3-2-2.15(a)は反射光強度のレーザ入射角依存性である。格子ピッチ 2958nm の場合、入射角 30° の位置に反射のディップが見られる。この反射ディップは、入射光のエネルギーが SPR としてグレーティング表面の金自由電子振動に吸収されていることを示す。他の2つのピクセルにおいてもそれぞれの格子ピッチに対応した角度において SPR ディップを持つことが確認された。このとき同時に計測した I_{sc} の結果を図①-(2B)-3-2-2.16 (b)に示す。グラフの各線の色は (a) のグラフと対応する格子のピッチを意味する。図①-(2B)-3-2-2.16(a)及び、(b)を比較すると、SPR のディップが確認された入射角度において明瞭に I_{sc} のピークが計測されたことが分かる。また、SPR による感度増大の寄与は 2958nm の格子の場合、 0.48mA/W であった。以上の結果から、金回折格子による SPR 効果を利用した近赤外検出が、アレイ化基板上でも機能していることが結論付けられた。



図①-(2B)-3-2-2.16 NIR 計測特性 (波長 1500nm)

(2B)-3-3 まとめ

本課題では、BEANS 成果である有機高次構造形成プロセス技術—ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成の成果を活用して、赤外共鳴アンテナ構造を形成し、シリコン基板上における赤外光の検出機能の実現と機能検証に取り組んだ。

まず、トップダウン的な手法として、回折格子とプラズモン共鳴を用いたアンテナ機能と、金膜とシリコンの接合面に形成されるショットキーバリアダイオードを用いた光電変換機能の検証に取り組み、シリコンのバンドギャップよりも低いエネルギーを持つ波長 1500nm 近傍の光を検出できることを確認した。その際に、回折格子の凹凸高さがアンテナ機能の指標である SPR 効率を決定する上で重要であることがわかった。波長 1500nm の赤外光に対し、3.2 μ m のピッチを有する回格子が 150nm の凹凸高さを持つときに SPR 効率が最大となることを計算と実験により確かめた。また、ショットキーバリアにおける電流検出感度を高めるために、回折格子の下地金膜の薄膜化が必要であることがわかった。下地金膜の厚さを 150nm から 90nm に減少することで、感度が 3 倍程度向上することがわかった。これらの結果、波長 1460nm の赤外光を Responsivity 0.141mA/W で検出できた。以上により、提案する赤外共鳴アンテナの計測原理がシリコン基板による赤外光の検出方法として有効に機能することを確認できた。

次に、シリコン基板上においてナノピラー有機膜の形成方法について検討を行った。目標構造は、赤外光のアンテナとして機能するように、高さ 100nm 以上のピラーが独立して疎に分布する構造である。ナノピラー材料として、種結晶である PTCDA とピラー構造材料である CuPc を用いた。形成方法として、昇華生成方法、温度可変真空蒸着方法と、真空蒸着後のアニーリングによる材料の再配置方法の 3 つの方法を検討した。このうち、昇華生成方法と温度可変真空蒸着方法では、それ単独では疎に分布するナノピラーを形成することは難しいことが判明した。一方、真空蒸着と窒素雰囲気下でのアニーリングを組み合わせた方法では、アニーリング温度の増加にしたがって分子の再配置と集中が進むことがわかった。アニール温度 200 $^{\circ}$ C のときに、ピラー高さ 83nm、ピラー間隔 237nm の疎かつ高いピラーを実現可能となった。

さらに、シリコン基板上に形成したナノピラー有機膜上に金薄膜を形成し、赤外光の検出可能性の評価を行った。ナノピラー有機膜上に真空蒸着により金を約 50nm 積層し、その表面構造と断面構造にそれぞれ SEM と TEM 観察を行った。有機膜形成時の基板温度により異なる形態のナノピラーが形成されることがわかり、

基板加熱を行わずに形成した場合に、ピラー長が最も長くなった。TEM による断面観察により、シリコンと金が直接接合することはなく、両者の間に有機膜が介在していることが分かった。I-V 計測により、この構造においてもショットキーバリアダイオードは形成されており、バリアの高さはシリコンと金で形成されるバリア高さと同程度の $0.7\sim 0.8\text{eV}$ となることがわかった。この構造に対して赤外光を照射したところ、ナノピラーの長さが大きくなるほど、 1200nm 近辺の光検出感度が高くなる傾向が見られた。波長 1200nm の赤外光に対し 1.79mA/W の Responsivity が得られた。また、有限要素シミュレーションにより、この吸収がナノピラーにおけるダイポール様の SPR 共鳴振動によって生じている可能性が示唆された。

最後に、これらの構造の産業化可能性を検討するために、アレイ化したデバイスにおける赤外光検出性能を確認した。SOI 基板上にトレンチを掘ることで素子分離した 4×4 の一区画 3mm 角のシリコン画素上にトップダウン構造の検証時に利用した金回折格子を形成した。画素ごとに異なるピッチの格子を形成し、それぞれ異なる光入射角度で SPR 共鳴が生じる構成とした。この素子に対して 1500nm の赤外光を照射し、短絡電流を計測したところ、SPR の発生が確認された角度において、短絡電流が増大していることが確認され、アレイ化デバイスにおいても提案手法が有効に機能することが確認された。さらなるプロセス条件や材料の見直しにより、寄生抵抗などを減少し、機能向上が可能であるとの分析結果を得た。

以上により、本課題ではトップダウンデバイスとボトムアップデバイスの双方において、赤外共鳴アンテナを構成し、提案する方法がシリコン基板上において赤外光を検出する方法として有望であるとの検証結果を得た。有機ナノピラー形成技術は、当初想定した熱電、光電変換デバイスだけではなく、Si 赤外線画像デバイスにもその応用可能性が見いだされ、複数のアプリケーションに展開するプラットフォームとしての可能性を示した。今後の方向としては、構造や材料のチューニングにより、計測可能な光の波長をさらに長波長域に伸ばすことを検討している。

(2B)-4 有機高次構造形成プロセス技術の研究動向調査

(2B)-4-1 ポートランド、サンフランシスコにおける研究動向調査

BEANS プロジェクトの活動の一環として、ポートランドの Ziba 社、サンフランシスコの SIR International における有機エレクトロニクスへの取り組みに関する研究動向を調査した。

【訪問先】

1. SRI International : SRI は、1946 年にスタンフォード大学によって設立されて以来、科学技術の研究とその産業界への応用に取り組んでいる。1970年に大学から分離独立し、1977年に現在の「SRI インターナショナル」に改称している。いわば、大学の最先端研究成果を橋渡しする機関として先駆的な役割を果たしている。今回、ふくおか IST が設立した橋渡し拠点「有機光エレクトロニクス実用化開発センター」を活用し BEANS プロジェクトの成果の産業化を進めるにあたり SRI International の大学～企業との連携モデル、競争的資金活用の取組みを調査する。また、BEANS プロジェクトにおける有機太陽電池、有機 EL の成果について PR し、連携の可能性についても協議する。
2. Ziba 社 : 有機太陽電池、有機 EL 等有機デバイスの特長はフレキシブルという特長を有するが、現時点では、長期耐久性等に課題がある。そこで、長期耐久性が絶対条件ではないアプリケーションの開発について、デザイン、及びビジネスイノベーションのモデル創生を得意とする Ziba 社を訪問し、情報交換する。

【訪問先・結果】

1. Ziba 社

・ Ziba 社概要

Ziba は、単なる形をデザインするのではなくデザインプロセスを開発し、ビジネスデザインを行うユニークなデザイン会社。（世界では他に IDEO がこのカテゴリーにいる）

通常会社・組織はアイデア・活動の自由度が大きいコンセプト作りに人材を配さず、活動の自由度がなくなる実施 (Execution) 時に多くの人材を配している。これでは、他と差別化し競争優位に立てるコンセプト作りができ

ず、努力しても報われない企業活動に陥る。

コンセプト作りの重要性を理解した経営トップ（例えばフォーチュン 100 社の経営者）がクライアント

i. 有機エレクトロニクスの実用化・事業化

- ・ イノベーションを起こす（イノベーションであるかどうか判断する）条件：
①New (bias から出た発想である)、②Doable (実行可能であること、10年後に可能というのはイノベーションにならない)、③Controversial (不確実性が高く、数値で測れないため必ず反対意見が出る)
- ・ このイノベーションをビジネスとして実現させるには、将来実現可能な function と cost に捕われず、現在の function/cost を前提に1年後に実現できるものに注力する
- ・ 例えば、OLED が将来フレキシブルで、壁一面の大面积ができるといっても、今考えるべきは、ガラス基板で、□10cm のパネル1枚（1枚2万円）で何ができるのか、どのアプリケーションに適用可能か。その前提で考えることが必要。
- ・ その前提に立てば、住宅用照明は対象とはならず、BtoB で発想すること。均一な面発光が求められるアプリ、高価な製品の歩留まりに関わる検査光源、医療用の光源などがこの範疇
- ・ 昔はイノベーションのドライバーはほとんどが技術であったが、Dell は技術以外のドライバー、ビジネスプロセス (Build to Order) とコンシューマプロセス (Internet での購入) の二つでイノベーションを起こした。Apple の場合は、Business, Technology, Consumer の全てのアプローチを網羅してイノベーションを起こしている。

2. SRI International

i. SRI International の概要

- ・ 収入：585MUS\$ (2011年)
- ・ 人員：2,500名 (内研究者：2,000名)
- ・ 拠点：20カ所 (海外も含む)
- ・ 研究収入は15%が政府から、その他は顧客企業の依頼による研究テーマからの収入
- ・ 代表的な研究開発成果

- APRANET:1969年現在のInternetの原型といわれる世界初のパケット通信ネットワークの開発メンバー
- Averatek : Spin-off 企業、フレキシブル基板上への銅配線形成
- Artificial Muscle:Spin-off 企業、電気刺激で伸縮するポリマー (Electro active Polymer (EAP)) を開発、現在 Bayer 社の子会社
- 携帯電話の原型となったワイヤレス通信
- Banking : クレジットカードシステムを Bank of America とともに開発、後の VISA カード

ii. 有機エレクトロニクス研究の概要

- Christine Cuppoletti
 - ポリマーベースの材料開発：用途はコーティング、封止・バリアフィルム
 - P3HT の励起子制御
 - Graphene など ITO 代替の透明導電材料開発
- Yijian Shi
 - 高効率化、寿命、製造コストの観点からの有機 EL の研究を推進、注力するアプローチはデバイス構造開発
 - Cavity OLED
 - 独自のデバイス構造による光取り出し効率 80% を実現
 - ITO ではなくメタル電極を用いることで熱拡散を促し、駆動時の局所的な温度上昇を低減することで、長寿命を達成
 - 0lm/W→100lm/W、TFT プロセスとコンパチブル
 - 導電性向上で光取り出しが 4 倍、発光面積は 1/2 でもトータルで 2 倍の発光効率

(2B)-4-2 18th Symposium on Thermophysical Properties における研究動向調査

Colorado 大学(Boulder)で行われた 18th Symposium on Thermophysical Properties に参加し、BEANS の研究成果として熱電変換デバイスに関するポスター講演を行い、研究動向調査を行った。

(2B)-4-2-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012年6月23日(土)～7月1日(日)

[18th Symposium on Thermophysical Properties]

・会期：2012年6月24日(日)～6月29日(金)

・会場：Boulder, Colorado, USA, University of Colorado

(2B)-4-2-2 出張概要

平成24年6月24日-29日にNIST, ASEM, AIChEの主催で行われたEIGHTEENTH SYMPOSIUM ON THERMOPHYSICAL PROPERTIESに参加した。EIGHTEENTH SYMPOSIUM ON THERMOPHYSICAL PROPERTIESは熱物性に関する研究者が3年毎に集う世界的な会議であり、本プロジェクトの成果であるEffects of Micro-Structures on In-Plane Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of Silicon Thin Filmの内容に関してポスターで成果発表し、その評価を得るとともに広報を行い、あわせて関連情報の収集を行った。

6月29日は、午後より宮崎康次教授と親交の深いコロラド大学ボルダー校のRonggui Yang教授の研究室の見学を行った。ここでは溶液の沸騰現象を用いた自己組織化を用いた微細構造作製と物性評価を行っており、最先端の研究内容を見学することができた。

(2B)-4-2-3 ポスター発表内容

・発表日：2012年6月27日(水)

[概要]

Effects of Micro-Structures on In-Plane Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of Silicon Thin Film

熱電半導体は熱から電気を直接変換することが可能であり、廃熱等の低温で質の低い熱の再利用法として注目を浴びている。熱電半導体の発電効率は熱・電気物性により決まり、微細構造を熱電半導体に持たせることにより発電効率が向上したという先行研究が多く報告されている。近年では微細加工技術の向上により熱電半導体中の熱、電気のキャリアであるフォノンと電子を制御し、自然界には存在しない高い熱電特性を持つナノ構造物質を作製することが可能になった。熱電特性の改善のための微細構造設計には微細構造がフォノンと電子に与える影響を知る必要がある。本研究ではMEMSプロセスを用いて微細周期孔構造を持つ自立膜部を持つ薄膜Siマイクロブリッジを作製した。マイクロブリッジの自立膜部をジュール発熱させ、発熱時の電気抵抗からマイクロブリッジ

の平均温度を測定し熱伝導率を求め、このときの電気抵抗から電気伝導率の同時測定を行った。さらに微細周期構造中の孔の配置、間隔を変化させ、構造が熱・電気輸送特性に与える影響を調べた。構造により熱、電気伝導率は異なる応答を示すことがわかり、熱輸送は構造のサイズよりも構造の配列による影響が大きく、電気輸送は構造のサイズに影響を受けることを明らかにした。本研究は材料の寸法効果のみならず構造の様式により物質の伝導現象がことなることに興味をもってもらった。

発表では以下のような質問が得られた。

- ・ Si を測定サンプルに選んだ理由

本研究は構造による輸送特性への影響を測定することを目的としたが、そのためには MEMS 技術を用いた精密な加工が必要であった。本研究の最終目的として熱電半導体材料の物性制御のための構造設計だが、熱電半導体材料では目的の構造を作製することができない。そのため加工がしやすく半導体としての特性の強い Si を選んで加工を行った。

- ・ 構造による物性制御の応用

熱電半導体は熱物性と電気物性により性能は決まり、微細構造を用いることで物性制御を行っており、微細構造中での熱と電気の流れを把握しておくことは微細構造を用いる場合には重要である。この研究成果により物性制御のためには寸法だけではなく構造の様式によっても物性が変化することがわかり、熱電半導体の性能向上のための微細構造設計の新たな指針を示すことができた。

- ・ 測定精度について

本研究は熱物性と電気物性を測定しているが、装置の測定誤差や熱輻射と熱の漏れによるロスを考慮に入れていない。各サンプルの測定結果を相対的に評価しているため精度の高い測定はできておらず、今後の課題である。

(2B)-4-2-4 特筆すべき講演

Gang Chang らは半導体のサイズ効果について測定を行っていた。MEMS 技術を用いて薄膜のサンプルを作製し、熱伝導率の温度依存性を測定した。フォノンの界面での散乱が強くなる寸法を測定から明らかにし、数値シミュレーションとの整合性を明らかにした。

Jun Liu らは高分子材料の熱伝導に関する講演で、分子量が同じでも分子構造が異なる場合には異なる熱応答を示す。研究ではベンゼン環にポリ置換体を結合させたサンプルを用意した。ポリ置換体を持つものの方が高い熱伝導率を有しており、ベンゼン環に対称にポリ置換体を結合させたものと非対称に結合させたものだと対称に結合させたものの方が熱伝導率が高くなり、ポリマー材料の熱伝導率には分子量だけではなく構造による影響も検討する必要があることを明らかにした。

David Hurley らはレーザーを用いた多層薄膜の膜厚方向熱伝導率測定についての講演を行った。厚方向の熱伝導率測定法だが、使用している装置に関してはプロジェクト研究として行なっている面方向熱伝導率測定に使用している装置であり、すぐにでも再現実験ができる内容であった。研究内容に関しては、多層薄膜にレーザーを照射し、レーザーの出力と熱応答の依存性と、レーザーの周波数と熱応答の依存性を測定する。このときの依存性のピークが多層薄膜の境界面と対応しており、各依存性から得られた信号と境界条件より一度の測定により多層薄膜の個々の熱伝導率を測定することができる。

U. Zammit らの研究ではレーザーを用いた熱拡散率測定と同時に密度を測定した。熱拡散率はレーザーリフレクタンス法により測定し、レーザーを照射した表面の熱膨張をレーザーを用いて測定した。実験ではポリマー材料と金属材料を用いて測定した。実験結果より熱拡散率と密度は対応しており、熱拡散率が高いほど試料は固く粘度が高いことがわかった。

(2B)-4-3 ICEL2012 における研究動向調査

ルイガンズ(福岡市東区)で行われた 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (ICEL2012)に参加し、BEANS の研究成果として有機 EL デバイス、熱電変換デバイスに関するポスター講演を行い、研究動向調査を行った。

(2B)-4-3-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012年9月5日(水)

[ICEL2012]

・会期：2012年9月3日(月)～9月7日(金)

- ・会場：レイガンズ(福岡市東区)

(2B)-4-3-2 ポスター発表内容

- ・発表日：2012年9月5日(水)

[概要]

Horizontal Orientation of Terphenylene Bridged Molecules with Intermolecular Interaction

従来分子は、有機アモルファス薄膜中では異方性を持たずに等方的に存在しているものと思われてきたが、近年、配向性を持って薄膜を形成する分子がいくつか報告され、分子を配向させることに興味を持たれている。しかしながら、どのような分子が水平配向性を示すのか、明確な分子設計指針は明らかにされておらず、平面型ディスク状分子や、直線型分子の高案がなされている。前者の分子では、たとえば CuPC などは、むしろ垂直に配向することが知られており、一般的な分子設計指針とは言えない。後者については、分子が長くなることにより、共役鎖の拡張によるバンドギャップの縮小を伴いという欠点があり、物性に制限がかかる。これに対し、ドナー・アクセプター分子の基板との相互作用を利用し、水平配向性を示すことができれば、短い分子でも配向の効果を発現することができる。

ターフェニルの中央にパーフルオロ部位をもつ分子を新規に合成し、有機薄膜を形成した時のオーダーパラメータ S が -0.34 であり、基板に対して 19 度で水平に配向していることを示した。

(2B)-4-3-3 学会の様子及び所感

有機エレクトロニクス材料全般において、配向性というものの効果が認知されてきたようであり、興味を持って聞きに来る人が多かった。物理化学系を専門とする人が聞きに来ることが多く、合成的手法で分子を並べたと気うこと、有機合成化学者が配向の解析を行っていることに衝撃を受けていた。

(2B)-4-3-4 ポスター発表内容

- ・発表日：2012年9月5日(水)

[概要]

Horizontal Orientation of Linear-Shaped Phosphorescent Platinum(II) Complexes Aimed for High External Electroluminescence Quantum Efficiency of Organic

Light-Emitting Diodes

有機 EL の内部発光は、すべてを外部に取り出すことができるというわけではなく、実際には 20%程度の光しか外部に取り出すことができていなかった。この原因の一つに、デバイスを形成する各層および大気の屈折率の違いに起因した光路によるロスがあるが、これは発光の向きをそろえることで緩和することができる。発光材料の遷移双極子モーメントを水平に配向させることによって、より多くの光を外部に取り出すことができる。水平配向性を示す分子として、直線型に共役鎖を伸ばした配位子を持つ白金錯体を合成し、デバイスを作製したところ、外部量子効率 16%、光取り出し効率 32%を達成することができた。

(2B)-4-3-5 学会の様子及び所感

有機 EL の光取り出し効率向上は、近年興味を強く持たれている分野であることから、聞きに来る人が多かった。今回、分子自身の発光量子収率と配向性について、様々な分子についてのデバイスデータを提示したことで、配向性分子の有用性をわかってもらうことができた。

(2B)-4-3-6 ポスター発表内容

・発表日：2012年9月5日（水）

[概要]

High thermo-electric property of poly(3-hexylthiophene) film doped by dipping technique

熱電変換デバイスの主流は無機酸化物によるものであり、テルルなどの毒性が高く高額なものが主に使用されている。有機薄膜系の熱電変換デバイスの開発は、デバイスの低コスト化、軽量化のみならず、フレキシブル化による使用用途の拡大なども期待できるため、有用である。

有機材料 P3HT に、F4-TCNQ をドーピングした熱電デバイスの特性評価を行った結果、パワーファクター $33 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ と高い効率を得ることができた。XRD 測定によって、効率の向上は F4-TCNQ の結晶性によるものではないことが示された。

(2B)-4-3-7 学会の様子及び所感

初の英語講演であり、意思疎通が困難であったが、積極的に発表を行った。熱電変換デバイスに関連した講演を行っていたのは本講演のみであったが、熱電デバイスが耳慣れないものであっても、やはり次世代エネルギーソースの可能性の

一つとして、興味を持ってもらえることが多かった。

(2B)-4-4 第 33 回熱物性シンポジウムにおける研究動向調査

大阪市立大学杉本キャンパスで行われた第 33 回熱物性シンポジウムに参加し、BEANS の研究成果として熱電変換デバイスに関する口頭講演を行い、研究動向調査を行った。

(2B)-4-4-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012 年 10 月 2 日 (火) ～10 月 5 日 (金)

[ICEL2012]

- ・会期：2012 年 10 月 3 日 (水) ～10 月 5 日 (金)
- ・会場：大阪市立大学杉本キャンパス (大阪市住吉区)

(2B)-4-4-2 口頭講演内容

- ・発表日：2012 年 10 月 4 日 (水)

[概要]

熱電半導体は熱から電気を直接変換することが可能であり、廃熱等の低温で質の低い熱の再利用法として注目を浴びている。熱電半導体の発電効率は熱・電気物性により決まり、微細構造を熱電半導体に持たせることにより発電効率が向上したという先行研究が多く報告されている。近年では微細加工技術の向上により熱電半導体中の熱、電気のキャリアであるフォノンとエレクトロンを制御し、自然界には存在しない高い熱電特性を持つナノ構造物質を作製することが可能になった。熱電特性の改善のための微細構造設計には微細構造がフォノンとエレクトロンに与える影響を知る必要がある。本研究では MEMS プロセスを用いて微細周期孔構造を持つ自立膜部を持つ薄膜 Si マイクロブリッジを作製した。マイクロブリッジの自立膜部をジュール発熱させ、発熱時の電気抵抗からマイクロブリッジの平均温度を測定し熱伝導率を求め、このときの電気抵抗から電気伝導率の同時測定を行った。さらに微細周期構造中の孔の配置、間隔を変化させ、構造が熱・電気輸送特性に与える影響を調べた。ジュール発熱させる通電加熱法に加え、周期加熱法においても同様のサンプルで熱伝導率の測定を行った。構造により熱、電気伝導率は異なる応答を示すことがわかり、熱輸送は構造のサイズよりも構造の配列による影響が大きく、電気輸送は構造のサイズに影響を受けることを明ら

かにした。本研究は材料の寸法効果のみならず構造の様式により物質の伝導現象がことなることに興味をもってもらった。

(2B)-4-4-3 学会の様子及び所感

2012年10月3～5日の3日間開催され、参加者数は270名であった。11のセッションがあり、公演数は129件であった。参加者数は270名であり、そのうち72名が学生であった。企業展示として10社参加しており、機器の説明を行っていた。

初めての学会で緊張したが、落ち着いて発表することができた。研究に関する質問・意見を様々な方からいただくことができ、研究に活かすことができたと思える。前日の講習会にも参加することができ、京都大学 小椋大輔 先生による‘古墳・石窟内の温湿度シミュレーションと壁画の保存について’聞くことができた。現在の温湿度に対する保存方法など興味深いお話を聞くことができ、関心をもつことができた。

(2B)-4-5 IFHF2012における研究動向調査

日本伝熱学会熱物性学会の主催で長崎ブリックホールで行われたIFHF2012に参加し、BEANSの研究成果として熱電変換デバイスに関するポスター発表を行い、研究動向調査を行った。

(2B)-4-5-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012年11月12日(月)～11月15日(木)

[18th Symposium on Thermophysical Properties]

- ・会期：2012年11月13日(火)～11月15日(木)
- ・会場：長崎ブリックホール(長崎県長崎市)

(2B)-4-5-2 ポスター発表内容

- ・発表日：2012年12月12日(木)

[概要]

Measurement of thermal conductivity and electrical conductivity of porous Si thin film

熱電半導体は熱から電気を直接変換することが可能であり、廃熱等の低温で質

の低い熱の再利用法として注目を浴びている。熱電半導体の発電効率は熱・電気物性により決まり、微細構造を熱電半導体に持たせることにより発電効率が向上したという先行研究が多く報告されている。近年では微細加工技術の向上により熱電半導体中の熱、電気のキャリアであるフォノンとエレクトロンを制御し、自然界には存在しない高い熱電特性を持つナノ構造物質を作製することが可能になった。熱電特性の改善のための微細構造設計には微細構造がフォノンとエレクトロンに与える影響を知る必要がある。本研究では MEMS プロセスを用いて微細周期孔構造を持つ自立膜部を持つ薄膜 Si マイクロブリッジを作製した。マイクロブリッジの自立膜部をジュール発熱させ、発熱時の電気抵抗からマイクロブリッジの平均温度を測定し熱伝導率を求め、このときの電気抵抗から電気伝導率の同時測定を行った。さらに微細周期構造中の孔の配置、間隔を変化させ、構造が熱・電気輸送特性に与える影響を調べた。ジュール発熱させる通電加熱法に加え、周期加熱法においても同様のサンプルで熱伝導率の測定を行った。構造により熱、電気伝導率は異なる応答を示すことがわかり、熱輸送は構造のサイズよりも構造の配列による影響が大きく、電気輸送は構造のサイズに影響を受けることを明らかにした。本研究は材料の寸法効果のみならず構造の様式により物質の伝導現象がことなることに興味をもってもらった。

(2B)-4-5-3 学会の様子、所感および特筆すべき講演

2012年11月13～15日の3日間開催された。国際学会であるため、発表は英語で行われたが、しかし、日本人の参加者が多く、会場では日本語を耳にする機会が多かった。国際学会ということで中国・韓国などアジアからの参加者と交流することができた。招待講演では Gang Chen の講演を聞くこともでき、非常に興味深かった。ポスターでの発表は初めてだったため、自分の研究内容を説明するために要点をまとめて話すことを心がけて参加した。

Chin-Hsiang Cheng らは薄膜熱電センサを用いて熱電クーラーの高効率化の研究を行っていた。ソフトウェアの ANSYS での計算も行った。結果として P 型と N 型の最も適切な長さを求め、効率を高めることが必要である。

(2B)-4-6 The 9th SPSJ Internal Polymer Conference における研究動向調査

神戸国際会議場で行われた The 9th SPSJ Internal Polymer Conference (IPC2012) に参加し、BEANS の研究成果として有機 EL デバイスに関するポスター講演を行い、

研究動向調査を行った。

(2B)-4-6-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012年12月11日(水)～12月14日(金)

[IPC2012]

- ・会期：2012年12月11日(水)～12月14日(金)
- ・神戸国際会議場(神戸市)

(2B)-4-6-2 ポスター発表内容

- ・発表日：2012年12月12日(木)

[概要]

Synthesis of Linear-Shaped Phosphorescent Platinum(II) Complexes to Obtain High External Electroluminescence Quantum Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes with Horizontal Orientation

有機 EL の内部発光は、すべてを外部に取り出すことができるというわけではなく、実際には 20%程度の光しか外部に取り出すことができていなかった。この原因の一つに、デバイス形成する各層および大気屈折率の違いに起因した光路によるロスがあるが、これは発光の向きをそろえることで緩和することができる。発光材料の遷移双極子モーメントを水平に配向させることによって、より多くの光を外部に取り出すことができる。近年種田が、直線状に共役系を拡張した配位子を有する白金錯体が水平配向性を示し、光取り出し効率の向上を示すことを発表している。一方で、錯体自身の発光の量子収率を向上させるには、フェニルピリジン配位子へのビスアシルボランの導入が効果手であることが報告されている。フェニルピリジン配位子のピリジン部位の 5 位にフェニレン鎖を伸ばした錯体系と、ビスアシルボランを導入した配位子のフェニル基の 4 位で共役系を拡張し、線形成を向上させたものについて、錯体の合成と有機 EL デバイスの作製を行った。

(2B)-4-6-3 学会の様子及び所感

高分子系の学会であったので、有機書分子系 EL は異端な存在ではあったが、やはり有機 EL の光取り出し効率向上は、興味の対象として強いらしく、聞きに来る人がいた。高分子の合成系であり、単分子とはかなり異なるものの、合成的

手法によって分子を配向させて、光取り出し効率を向上させたという事実に興味を持ってもらえた。

(2B)-4-7 A-COE2012における研究動向調査

山形大学で行われたアジア地域連携有機エレクトロニクス国際会議(A-COE2012)に参加し、BEANSの研究成果として有機ELデバイスに関するポスター講演を行い、研究動向調査を行った。

(2B)-4-7-1 調査内容の概要

[出張期間]

2012年12月19日(水)～12月22日(金)

[A-COE2012]

- ・会期：2012年12月19日(水)～12月21日(金)
- ・会場：山形大学米沢キャンパス(山形県米沢市)

(2B)-4-7-2 ポスター発表内容

- ・発表日：2012年12月20日(水)

[概要]

Electroluminescence and Orientation Characteristics of Linear Shaped Acetylacetonato Pt(II) Complexes

有機ELの内部発光は、すべてを外部に取り出すことができるというわけではなく、実際には20%程度の光しか外部に取り出すことができていなかった。この原因の一つに、デバイスを形成する各層および大気屈折率の違いに起因した光路によるロスがあるが、これは発光の向きをそろえることで緩和することができる。発光材料の遷移双極子モーメントを水平に配向させることによって、より多くの光を外部に取り出すことができる。水平配向性を示す分子として、直線型に共役鎖を伸ばした配位子を持つ白金錯体を提唱しており、効率向上にはフェニルピリジル配位子のピリジル部位の5位にフェニレン鎖を伸ばすことか、ビスアリルボランを導入することが有効であり、これらを踏まえた直線型分子の合成とデバイス作成を行った。

5位にパラブチルビフェニルを導入した配位子系で、外部量子効率16%、光取り出し効率32%を達成することができた。

(2B)-4-7-3 学会の様子及び所感

有機書分子系 EL の光取り出し効率向上は、興味の対象として強いらしく、聞きに来る人が多かった。イリジウム系錯体ではないことにも着目してもらえた。

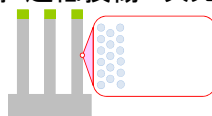
3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

概要

■取り組みの背景

安全・安心・健康な社会を実現するマイクロデバイスの感度向上、省電力化、自立電源化、情報通信・記録の大容量化が求められている。これらのニーズに対して、従来のシリコンを基盤とした MEMS は、その巧みな構造形成技術および各種薄膜との集積により多くの機能を達成してきた。一方で、近年ナノ粒子やナノチューブ、あるいは生体分子等の機能性ナノ物質や、それらが自己組織的に集合して形成する3次元ナノ構造は、シリコンをベースとする従来のマイクロメータスケール構造が成しえない機能を達成するポテンシャルを有している。たとえば、高度な分子認識能力、高感度なセンシング、高密度情報記録などが挙げられる。これらの背景から、次世代の高機能 MEMS の基本的な構成要素として、リソグラフィーとエッチングを主とするトップダウンアプローチによる3次元構造をナノサイズ化、高アスペクト比化した3次元ナノ構造に対して、上述のナノ構造・物質をボトムアップ的に配列した「異種材料融合3次元ナノ構造」が重要になることは容易に演繹できる。さらに、ナノ構造・物質を修飾するテンプレートたる3次元ナノ構造の表面は、これらの物質サイズと同等あるいはそれ以下の平滑性を備えていることが好ましく、また、ナノ構造の特性に悪影響を与えないように結晶欠陥等が極限まで少ない無損傷表面であることが望ましい。

超平滑・超低損傷3次元構造



異種材料・ナノ構造を導入

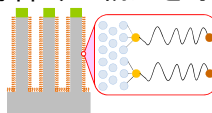


図 -1 超平滑 3次元ナノ表面に対するナノ物質・構造の導入による機能構造の形成

■研究項目の位置づけ

上記の目的を達成するため、本研究テーマにおいては、(1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発、(2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術、という

2つのサブテーマを設定した。(1)は、従来にない低損傷加工面を有する3次元加工や、超高アスペクト比の加工を実現するための研究開発である。(2)は、従来の加工プロセスおよび(1)により得られる3次元形状に対して、機能性物質、とくにナノ物質を導入することにより、従来のシリコン中心の構造のみでは得られない新たな機能をMEMSに付加するための研究開発である。さらに、このようなナノ構造が電氣的・機械的接触にもたらす効用を解析し、新たな3次元ナノ構造を用いたMEMSの開発を目指している。

このような目的を達成するため、本テーマでは以下の要素技術に着目して研究開発を進めた(表1を参照)。(1)の3次元加工については、従来の反応性プラズマエッチングから基板表面に入射するイオンと紫外線の悪影響を除去した新規なエッチングプロセスである「中性粒子ビームエッチング」と、石英・ガラスなどの透明基板に対して高アスペクト比の埋め込み孔を任意形状で形成できるユニークなプロセスである「フェムト秒レーザーアシストエッチング」を取り上げた。(2)のナノ構造修飾に関しては、高アスペクト比の3次元形状表面を高均一に被覆できる新規な製膜プロセスとして「超臨界流体製膜」を、3次元形状に対してナノ粒子やカーボンナノチューブを任意部位に対して規則的に修飾できる手法として、懸濁液からの自己組織化配列および誘電泳動による尖頭への選択導入法を取り上げた。さらに材料選択的なナノ構造導入を可能にするため、特定の材料表面に対して強い化学吸着能を有するペプチドアダプターを両末端に配置した二重特異性ペプチドに注目し、そのナノ構造修飾に対する適用性を検討した。また、3次元ナノ構造の多くは電氣的・機械的接触によりその機能を発現するため、ナノ領域での電気抵抗、摩擦、さらに摩擦を系統的に理解するためのナノトライボロジーを進展させ、これに基づいて長寿命のナノサイズ電気接点を構築することで、次世代の3次元ナノ構造デバイスに関する設計指針の1つを提供することをも目標とした。

5年度にわたるプロジェクトのうち前半は、上述の要素技術を基礎レベルで発展させ、次世代MEMS作製プロセスの礎を構築することを目指した。後半では、これら要素技術のなかから、新規MEMSデバイスの作製に関して必然性が高いものをコア技術として厳選し、各要素プロセスの有用性が端的に現れるターゲットデバイスを選定、試作した。これにより、本プロジェクトにおける研究開発成果が次世代MEMSの開発に資する可能性をより明確に示すとともに、プロセスの基盤技術としての完成度を高めることを目指した。各要素技術に関して、要素研究フェーズにおける取り組み、実証フェーズあるいは基盤技術高度化としての取り

組み、さらにそれらを適用したデバイスあるいはプロセス装置としてのアウトプットを表 -1 に端的にまとめた。これらのうち、超臨界流体製膜に関しては、3次元集積デバイスに対する適用性と装置化の可能性が高いと判断され、後半フェーズではスピナウトして別プロジェクトの枠組みで8インチウエハ対応製膜装置の開発を進めた。

表 -1 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発におけるテーマ設定

要素技術	要素研究	実証/基盤技術研究	装置・デバイス開発
(1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発			
中性粒子ビームエッチング	高速化・高アスペクト比化	MEMS 構造のエッチング	8 インチ対応中性粒子ビームエッチング装置
	超低損傷の MEMS デバイスにおける優位性実証	超低損傷を活かした電気・機械練成デバイスの設計・作製技術	VB-FET を用いた省エネルギー高周波フィルタ
フェムト秒レーザーアシスト・エッチング	フェムト秒レーザー照射による石英等への埋め込みサブミクロン孔形成	各種透明基板への任意形状・高アスペクト比埋め込み流路（サブミクロン径）形成	単一バクテリア捕捉デバイス ナノ液滴形成デバイス
(2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術			
超臨界流体製膜	製膜基礎メカニズム 高アスペクト比構造への高均一製膜（金属・酸化膜・有機膜）	高アスペクト比トレンチキャパシタ作製 大型装置設計技術	8 インチ対応超臨界流体製膜装置（スピニアウト後、別プロにて開発）
3次元構造へのナノ粒子配列	深掘りトレンチへの粒子規則配列（側壁配列および逆オパール構造）	逆オパール構造 SnO ₂ を用いた高感度ガスセンサ	MEMS ホットプレートに集積したナノフラクタル高感度ガスセンサ
3次元構造へのカーボンナノチューブ(CNT)配列	誘電泳動による尖頭構造への CNT 導入 ペプチドを用いた材料選択的ナノ物質表面修飾	尖頭構造への CNT ブリッジ構造形成 ペプチドによる CNT 表面修飾	CNT 修飾 AFM カンチレバー CNT チャネル FET
高耐久性ナノ接点形成	耐摩耗ナノ接点構造	高耐久性マルチプローブリソグラフィ	
	ナノ接点におけるトライボロジ解析	高耐久・低抵抗・低摩擦ナノ接点構造	

■ 成果の概要

(1) 超低損傷・高密度 3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1 中性粒子ビームエッチング

<要素研究の成果>

中性粒子ビームエッチングについては、8インチウェハに対応して新規導入した装置の基礎特性を把握すると同時に、シミュレーションを活用したメカニズム解析を行った。これらの相乗効果により、シリコンの高アスペクト比構造を高速でエッチングするための装置およびプロセス条件設計を効率的に行った(図-2)。エッチングメカニズムに関しては、時間発展の第一原理量子力学(DFT)計算により、塩素の負イオンが正イオンよりも中性化確率が高いことが実証された。その結果を取り込んだアパーチャにおける中性化過程のモンテカルロシミュレーションにより、現行のアスペクト比10のアパーチャでもイオンの中性化率は十分高いが、より高アスペクト比のアパーチャを用いることで、中性粒子ビームが垂直にコリメートされることが確認された。また、エッチング形状に関して、アパーチャのビーム透過特性を取り込んだシミュレーションと実験結果との比較により、より高アスペクト比のアパーチャを用いることで基板上に高アスペクト比の構造をエッチングできること、さらにアパーチャのスパッタリングで生じる炭素がエッチング側壁に付着して高アスペクト比孔の垂直加工を阻害していることが明らかになった。

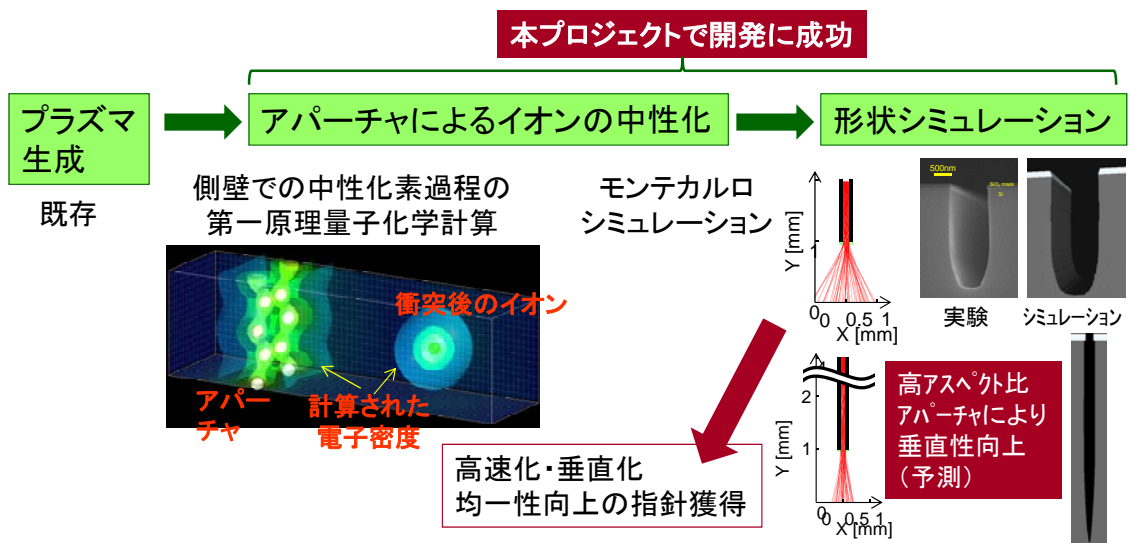


図-2 マルチスケールシミュレーションを活用した中性粒子ビームエッチングプロセスの設計スキーム

以上の取り組みにより、アスペクト比 20 のグラファイトアパーチャ表面に DLC をコーティングした、深掘り中性粒子ビームエッチング用アパーチャの設計が確立された。

一方、中性粒子ビームエッチングによる低損傷加工が MEMS の基本要素である振動子の特性改善をもたらすことを、面外振動型カンチレバーを用いて、共振ピークの Q 値と共振周波数の比をとる手法により実証した。これにより、中性粒子ビームエッチングを用いた MEMS デバイス作製の必然性が明確になった。

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究の結果を受け、DLC コートしたアスペクト比 20 のグラファイトアパーチャを用いて、中性粒子ビームエッチングの高速化および高アスペクト比化を検討した。エッチングガスとしては、速度が遅いものの垂直性に優れた塩素 100%を用いた。垂直性の向上とエッチング速度の両方を達成するためには基板に入射する中性粒子ビームの鉛直方向運動量を増大させることが有効であると考え、中性化アパーチャに印加する RF バイアスの出力を思い切って増大させた（アパーチャの V_{pp} が 1000V）。その結果、図 -3 に示す垂直性に優れたエッチングが可能となった。図 -3 は SOI 基板のデバイス層をエッチングし、選択性のために BOX 層でエッチングが止まっている状態だが、イオンエッチングの場合には必ず見られるオーバーエッチング由来のノッチが、中性粒子ビームエッチングでは全く観察されないというデバイス作製上大変好ましい特性が確認できた。さらにこの条件を用いて、各種 MEMS パターンをエッチングし、ここまで開発した中性粒子ビームエッチングプロセスが MEMS の構造形成に適用可能であることを実証した。

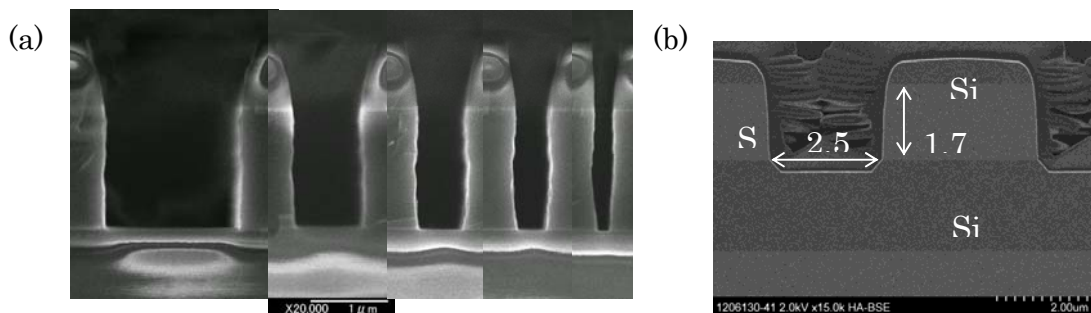


図 -3 中性粒子ビームエッチングによる SOI 基板の断面エッチング形状。(a)は複数の写真をつないでいる。(b)における長さの単位は μm 。

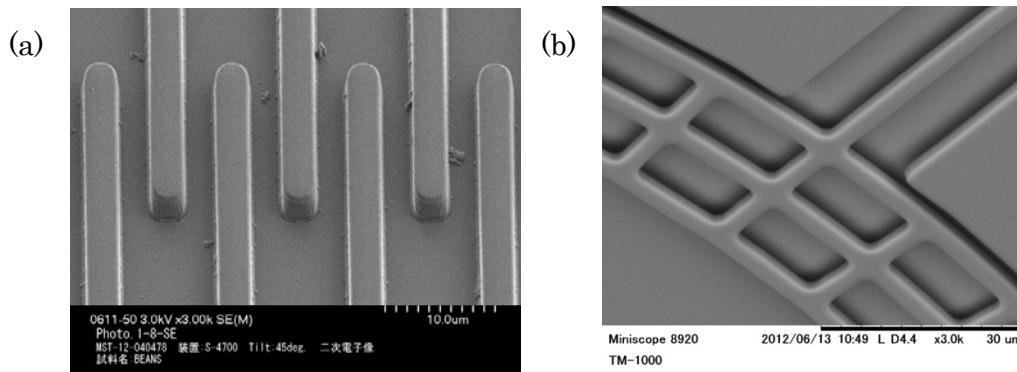


図 -4 中性粒子ビームエッチングによる SOI 基板への MEMS パターンのエッチング。(a)櫛歯パターン、(b)振動子。

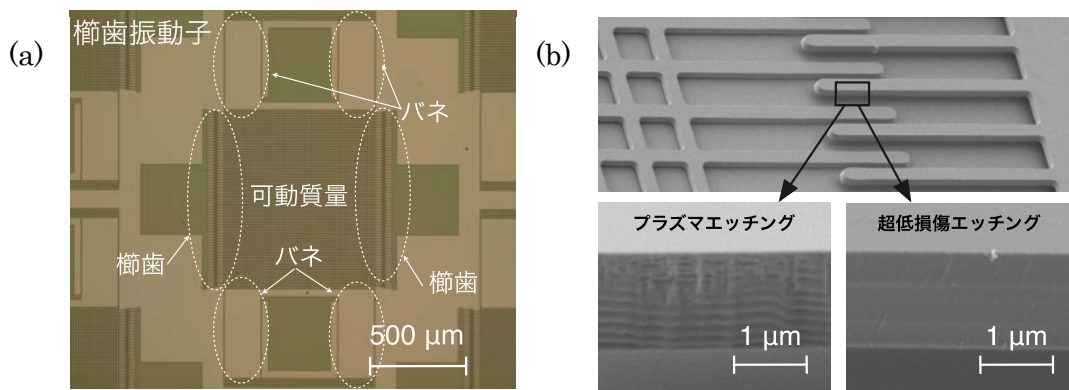


図 -5 作製した櫛歯振動子の全体像および櫛歯付近の拡大図。

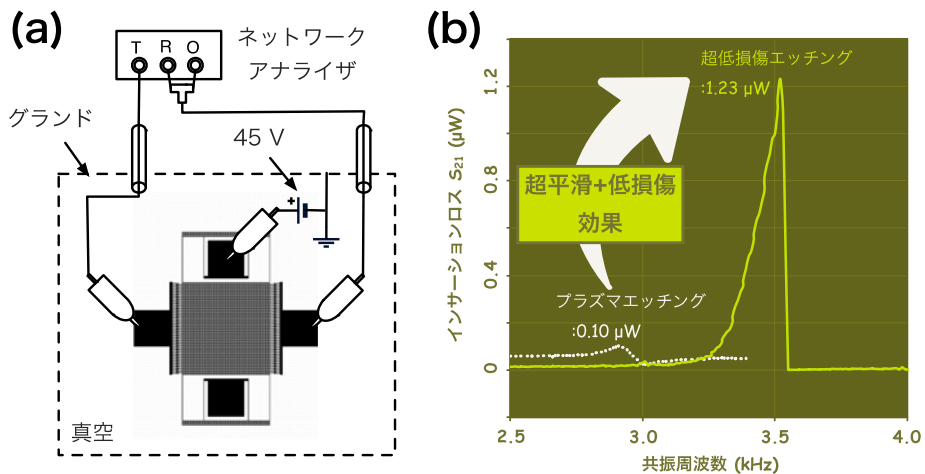


図 -6 櫛歯振動子の特性測定系と測定結果。

アパーチャの V_{pp} が大きく、高運動エネルギーの中性粒子が基板表面に入射する場合、中性粒子自体によるエッチング損傷の導入が懸念された。しかし、図 - 5 に示す典型的な櫛歯振動子をこの条件の中性粒子ビームエッチングと従来のボ

ッシュエッチングで作製し、振動特性を評価したところ、図 -6 に示す通り、中性粒子ビームエッチングで作製した振動子は共振振動数・Q 値ともに大きな値を示した。これにより、中性粒子ビームエッチングはマスク幅に忠実で、加工面への損傷を極小化した加工が可能であることが実証された。

このような中性粒子ビームエッチングの利点を最大限に活用したデバイスとして、Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET) に着目した (図 -7)。本デバイスでは FET のチャンネルが加工側面に存在するため、キャリア輸送を劣化させるトラップを低減するためには超低損傷の側壁加工が必須となる。そこで、側壁加工に中性粒子ビームエッチングを利用して VB-FET を作製した。図 -8 に示すように、デバイスの透過特性 S_{21} はドレイン電圧に依存した。一般的に、ドレイン電圧を増加させた場合、MEMS のみの共振信号であればゲート電圧との電位差の関係から振動子の駆動力が低下し、それにともない信号ピークも低下する。しかしながら、本デバイスはドレイン電圧の増加に応じ、ピークが大きくなっている。これは、側壁部に形成したトランジスタが十分機能していることを示しており、本デバイスが例示する低消費電力の高周波フィルタの作製においては、中性粒子ビームエッチングが必要不可欠なプロセスであることを示すものである。

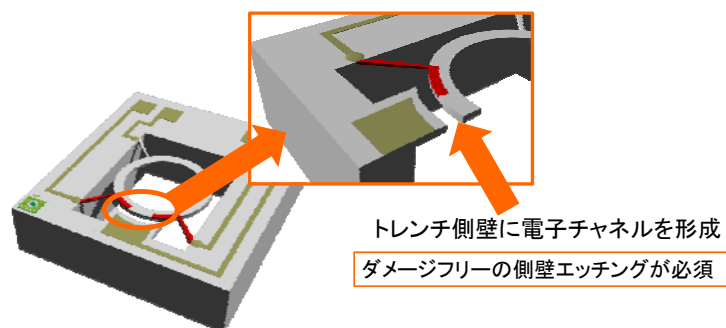


図 -7 VB-FET の概念図

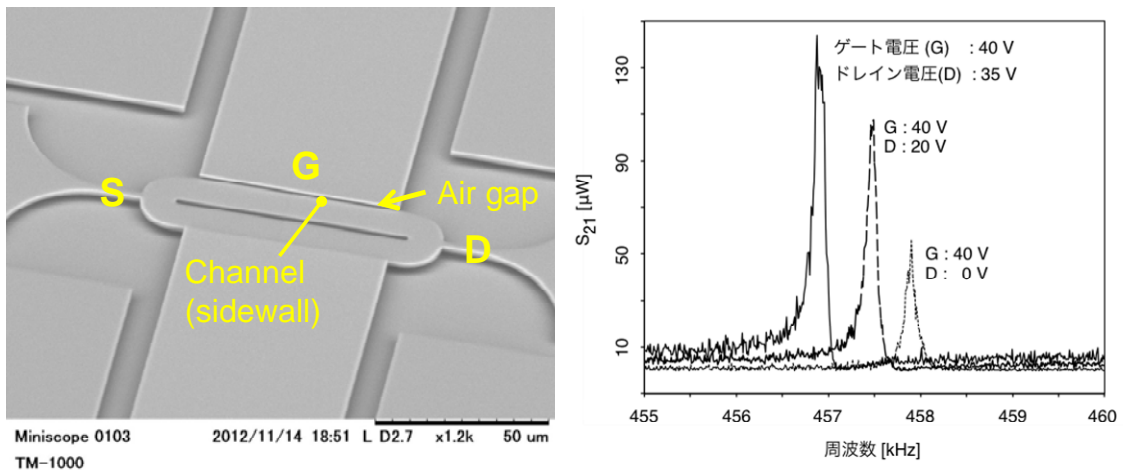


図 -8 作製した VB-FET の外観と、挿入損失 S_{21} の測定結果。

(2)-2 フェムト秒レーザーアシスト・エッチング

<要素研究の成果>

石英等の透明基板に集光したフェムト秒レーザー（波長 800nm）を照射すると、固体内に励起されたキャリアによりプラズマが生成され、照射光との相互作用により波長よりも短い周期の組成変調を石英にもたらし、酸素が欠損した領域は、フッ酸等のエッチャントに対して非照射領域に対するエッチング選択性が極めて大きくなる。レーザー光強度を加工閾値付近に調整して直線状にスキャンしながら照射し、その後適切な条件でウェットエッチングを行うことで、100 nm 程度の断面短径を有する埋め込み孔を、石英基板に形成できることを見出した（図 -9）。要素研究においては、この新規 3 次元構造加工プロセスについて、レーザー照射条件（偏光の向きを含む）、エッチング条件（ドライエッチングとウェットエッチングの差異を含む）が加工形状にもたらす効果を系統的に調査した。その結果、レーザースポットのスキャン方向に対して垂直な電界ベクトルを持つように偏光を制御することで、幅 200 nm、高さ 3 μm の断面を有する直線状の埋め込み流路を石英基板に形成することに成功した。そのためのエッチングとしては、HF 溶液が適していた。

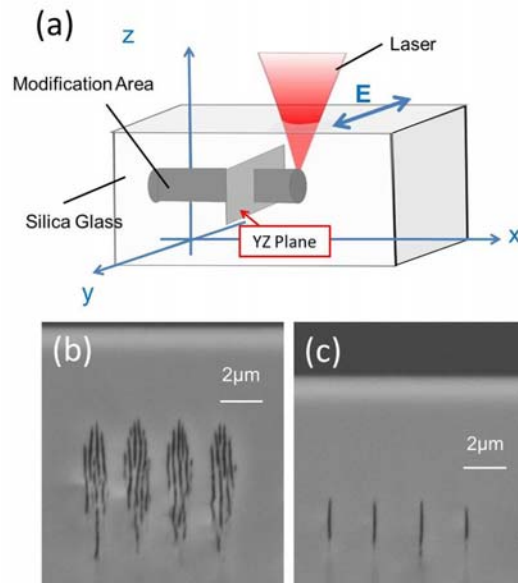


図 9 フェムト秒レーザーアシストエッチングにおけるレーザー照射法(a)と、ウエットエッチングにより形成された埋め込み孔の断面：(b)レーザー強度 125 nJ、(c)レーザー強度 60 nJ。

<実証/基盤技術研究の成果>

実証研究では、まず要素研究で示された加工技術をさらに深化させ、断面は短径 100 nm 以下に微細化し、面内方向のアスペクト比 10000、深さ方向のアスペクト比 100 を目指したプロセスの改善を行った。また、直線だけでなく曲線も含めた任意形状の流路を、基板の深さ方向にスタックする技術も発展させた。このために、エッチャントとして KOH を用い、また曲線部分には円偏光を用いることの有効性を発見した。加工の一例として、表面から深さ 500 μm に加工した格子状の流路と、円偏光を用いた曲線流路を図 10 に示す。

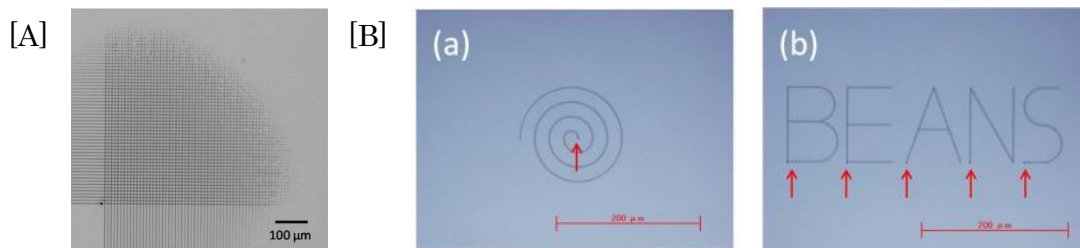


図 10 石英基板の表面から深さ 500 μm に形成した格子状の流路[A]と、曲線上の流路[B]。

このような埋め込みナノ流路形成技術を応用できるデバイスとして、本テーマでは単一バクテリアトラップデバイス、ナノ液滴形成デバイスを取り上げ、試作した。とくに、液滴形成デバイスは幅 200nm, 高さ約 3 μm の液滴射出部がマイクロ流路の側壁に形成されており (図 -11)、従来のプロセスでは作製不可能な構造となっている。本デバイスを用いて water-in-oil 液滴を形成した結果、図 -12 に示すように液滴が安定して形成され、直径は平均 1 μm の正規分布に沿っていた。さらに条件を最適化することで、直径 0.6 μm 程度の液滴まで形成可能なことが実証された。

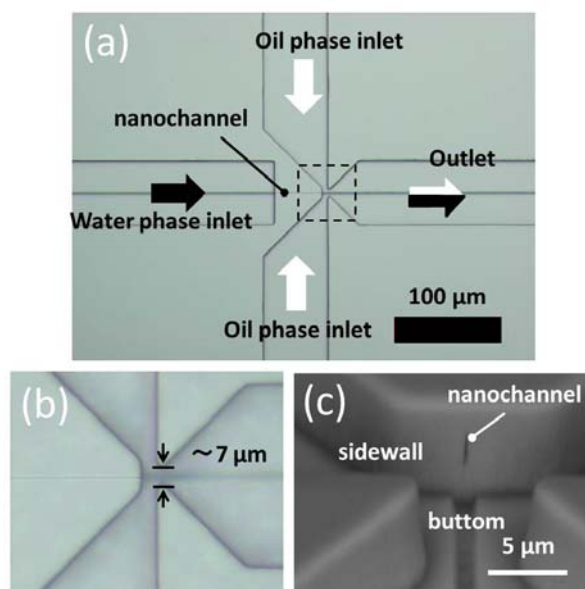


図 -11 フローフォーカス型ナノ液滴形成デバイスの外観

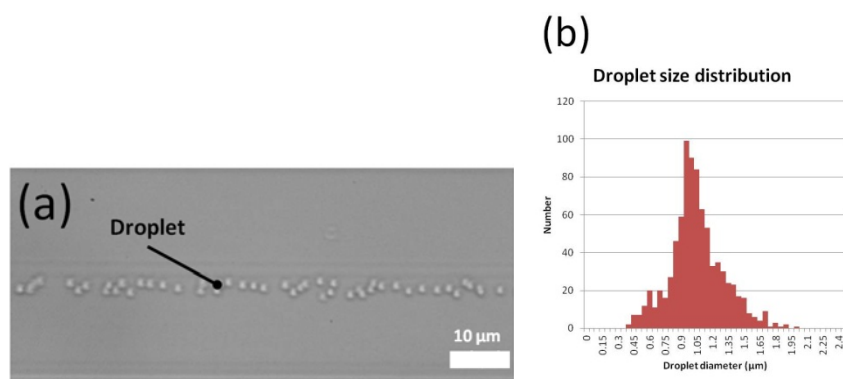


図 -12 形成された液滴の顕微鏡像と、そのサイズ分布。

(2)異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

(2)-1 超臨界流体製膜

<要素研究の成果>

超臨界 CO_2 を媒体に用いた各種薄膜の形成法は、媒体の高密度に由来する高い原料濃度と、液体よりも約 100 倍大きな原料の拡散能によって、超高アスペクト比の微細構造に対して均一に製膜できる特徴を有する。本テーマでは、この製膜技術を MEMS に適用すべく、金属・酸化膜・有機膜の作製プロセスについて基礎的な検討を行った。とくに、高アスペクト比構造の深部に均一製膜された金属膜は、電極等への需要が大きい。これまでの技術では導電性の下地上にしか金属を製膜できないという制約があった。これに対して、我々は金属と酸化膜の性質を併せ持つ CuMnO_x に注目し、この薄膜を絶縁性下地上に形成したのちに Cu を製膜する技術を発展させた。その結果、図 -13 に示すように、シリコンに形成した高アスペクト比の導電性シリコントレンチに対して、まず絶縁膜として SiO_2 を、ついで上部電極として Cu/CuMnO_x を超臨界流体製膜を用いて形成し、3次元キャパシタを作製することに成功した。形成した SiO_2 膜はプラズマ CVD 膜と同等の誘電率を持ち、リークも問題ないレベルであった。また、Cu 膜はスパッタ等で形成した膜と同等の抵抗率を持つ、十分実用的なものであった。結果、キャパシタは問題なく動作し、立体構造による幾何学的な表面積増大効果をほぼ反映した静電容量の増大が示された。これにより、超臨界流体製膜が次世代の MEMS 作製に十分適用可能なプロセスであることが証明された。

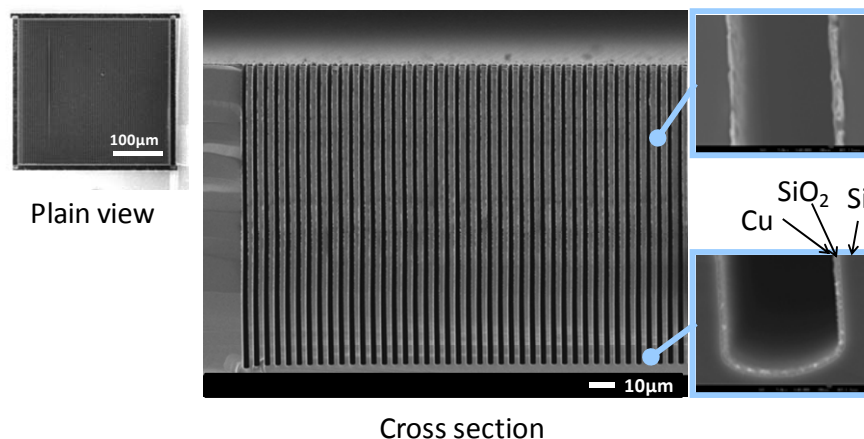


図 -13 深掘り 3次元トレンチ上に超臨界製膜により Cu/SiO_2 2層構造を形成した高容量トレンチキャパシタ

<実証/基盤技術研究の成果>

本要素技術を MEMS の標準的な作製プロセスに深化するためには、製膜装置開発が不可欠である。超臨界 CO₂ は乾燥プロセス用に MEMS に用いられてきたが、製膜に必要な 200~300℃を基板に印可すると、超臨界流体の自然対流が起こり反応場を乱す可能性がある。また、超臨界流体は CVD に用いられる低圧気体に比べて高密度なため、原料流入口の線流速を稼ぎにくく、強制対流による流れ場の制御が難しい。したがって、膜厚の均一性を確保するための流れ場制御、そのための反応器形状の設計がきわめて重要である。

本テーマに関する実証研究は、スピニアウトして別プロジェクトの枠組みで進められ、8 インチウェハ対応製膜装置の開発・実証を行っている。これまでの小型装置における実験および流動シミュレーションで得られた知見をもとに、ウェハ設置面と対向面の間隔をミリメートル単位まで狭窄化することで自然対流を抑制しつつ、体積減少により強制対流の支配力を強めることで流れの均質化を実現する狭チャンネル型リアクタを開発し、現在その製膜特性を検証しているところである。

(2)-2 3次元構造へのナノ粒子配列

<要素研究の成果>

平滑面状に微粒子懸濁液を散布・乾燥させることで、粒子と溶媒間間に形成されるメニスカスとその表面張力を利用して、微粒子を自己組織化的に規則配列できることは広く知られている。しかし、我々の目指す3次元構造へのナノ構造修飾に対して、この原理の適用可能性を実証した例は存在しなかった。そこで、我々は MEMS における典型的な3次元構造であるシリコン深掘りトレンチに対して、微粒子を規則配列することに挑戦した。プロセス条件の調整は必要であるが、トレンチの片端から毛細管力によりシリカ微粒子（直径 0.1~1 μm）の懸濁液を導入し、トレンチ内部で乾燥させることで、トレンチ側壁にナノ粒子が規則的に配列する現象を見出した。興味深いことに、ボッシュエッチングにより側壁に形成されるスキヤロップが、粒子の配列様式を規定しており、粒子径とスキヤロップピッチの関係により配列様式が異なることが初めて見いだされた。

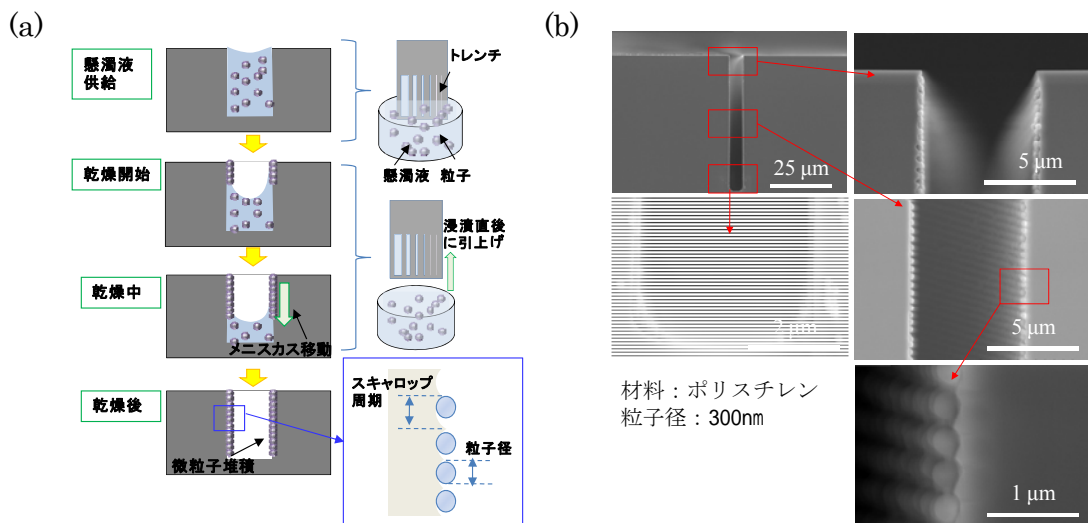


図 -14 トレンチ内部への粒子配列メカニズム(a)と微粒子で側壁修飾されたトレンチの断面 SEM 像(b)

一方、平面上に粒子を高密度に立体配置したい場合、キャストを形成してその中で懸濁液を乾燥させ、粒子の細密充填構造を作製する手法が知られている。そこで、トレンチをキャストとして用い、トレンチ内で微粒子懸濁液を乾燥させ、粒子の細密充填構造を得た (図 -15)。この場合、トレンチ内部に十分な数の粒子を供給するためには、トレンチの体積以上の懸濁液が必要である。蒸発した溶媒の体積を補うようにトレンチの端から懸濁液を毛細管現象により連続供給することで、この問題を解決した。

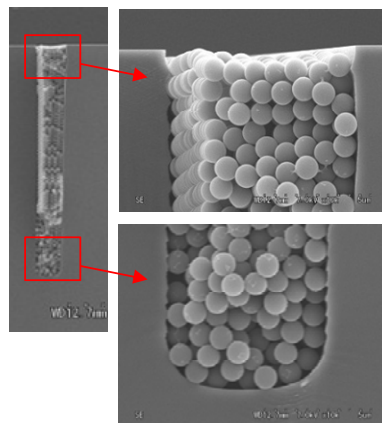


図 -15 シリカ微粒子を充填したシリコントレンチの断面 SEM 像

さらに、ナノメートルサイズの SnO_2 粒子とマイクロメートルサイズのポリスチレン粒子の混合懸濁液をトレンチ内に充填・乾燥し、のちに高温の酸素雰囲気下でポリスチレン粒子を燃焼除去すると同時に SnO_2 粒子を焼結し、 SnO_2 のハニカム

構造を形成できることが見い出された。

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究により得られたトレンチへの微粒子配列技術を応用した MEMS デバイスには多くの可能性が考えられるが、微粒配列がもたらす比表面積の大きな構造を端的に利用したデバイスとして、ガスセンサを取り上げた。とくに、上述の SnO_2 ハニカム構造は、現在商用ガスセンサに用いられている SnO_2 ナノ粒子のバルク焼結体に比べて大きな表面積を有するため、ガスセンサの高感度化に貢献する可能性が大きい。この戦略をさらに進めると、大小異なる径のポリスチレン粒子と SnO_2 ナノ粒子を混合した懸濁液をトレンチ内で乾燥・焼結させることで、サイズの異なる細孔がネットワーク構造をつくる「ナノフラクタル SnO_2 」が得られる。これにより、トレンチ内部へのガス拡散を高速化し、応答の速いセンサをつくることができた。一方、金属酸化物ガスセンサの感度を高めるためには触媒粒子を表面に導入することが有効だと知られている。そこで、上記の粒子懸濁液に PtCl_6 を溶解させ、乾燥・焼結により SnO_2 ナノフラクタル表面に Pt 微粒子を修飾することに成功した。さらに、この構造を MEMS マイクロホットプレート上に集積するための簡易な作製プロセスを開発し、図 -16 に示すようにホットプレートであるメンブレン上に Pt 添加 SnO_2 ナノフラクタル構造の形成に成功した。これにより、バルク SnO_2 に対して 3 倍以上のガス検出感度を達成できた。また、メタノールだけでなくトルエンの検出にも成功した。これらの取り組みにより、微粒子粒子の自己組織化配列がガスセンサの高感度化に大きく寄与することが実証された。

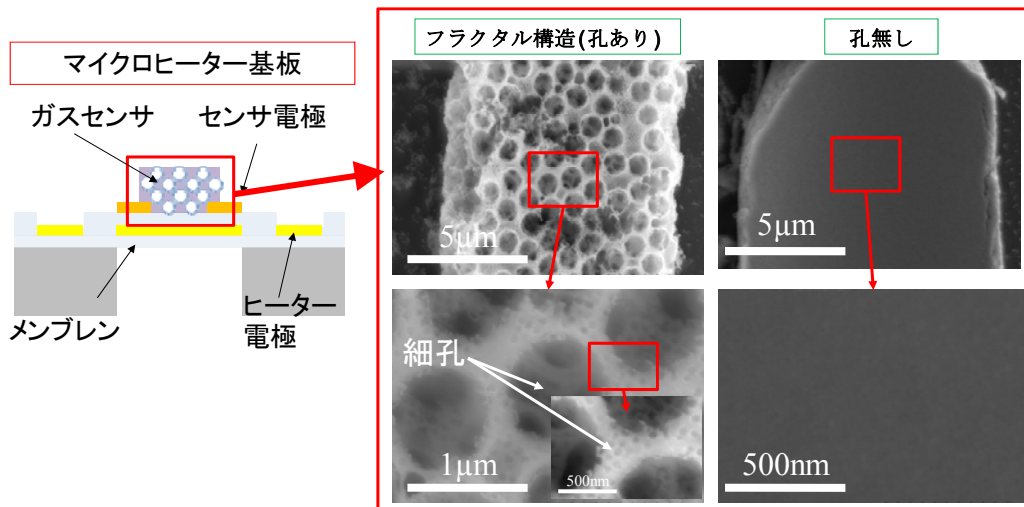


図 -16 MEMS ホットプレート上への SnO_2 ナノフラクタルガスセンサの形成

(2)-3 3次元構造へのカーボンナノチューブ(CNT)配列

<要素研究の成果>

3次元構造にカーボンナノチューブ(CNT)を導入する試みは多数行われているが、その多くは作製した3次元構造を高温の原料ガスに暴露して気相成長法によりCNTを導入するものである。この手法では、単層/複層やキラリティー等の制御は精緻な成長条件の制御に依存しており、必ずしも制御性が高くないことが課題となっている。そこで、本テーマでは液相で予め十分に選択・精製されたCNTを3次元構造の選択部位、とくにカンチレバーの尖頭などに導入することを目標にした。液相で尖頭の近傍にCNTを誘導する手法として誘電泳動を試み、さらに尖頭構造表面にCNTを強固かつ材料選択的に導入するためにペプチドを用いた表面修飾法の開発を目指した。

要素研究においては、MEMSプロセスで作製したシリコンのブリッジ（尖頭は電極のAl）を、金属性あるいは半導体性のCNT分散液に浸し、5MHz、15V_{pp}の交流を印加することで図-17に示すようなCNTバンドルの架橋構造を得た。電極の形状を変化させると、その周囲の電界強度分布に依存した形でCNT架橋の形状が変化した。このことから、誘電泳動によりCNTが尖頭付近に誘導され、分散液から引き上げる際に乾固したことが確認された。これらの架橋構造の電気伝導は、金属性CNTを用いた際にはオーム性、半導体性CNTを用いた際にはショットキー性のもとなり、CNTと電極はオーム性接触していることが確認された。

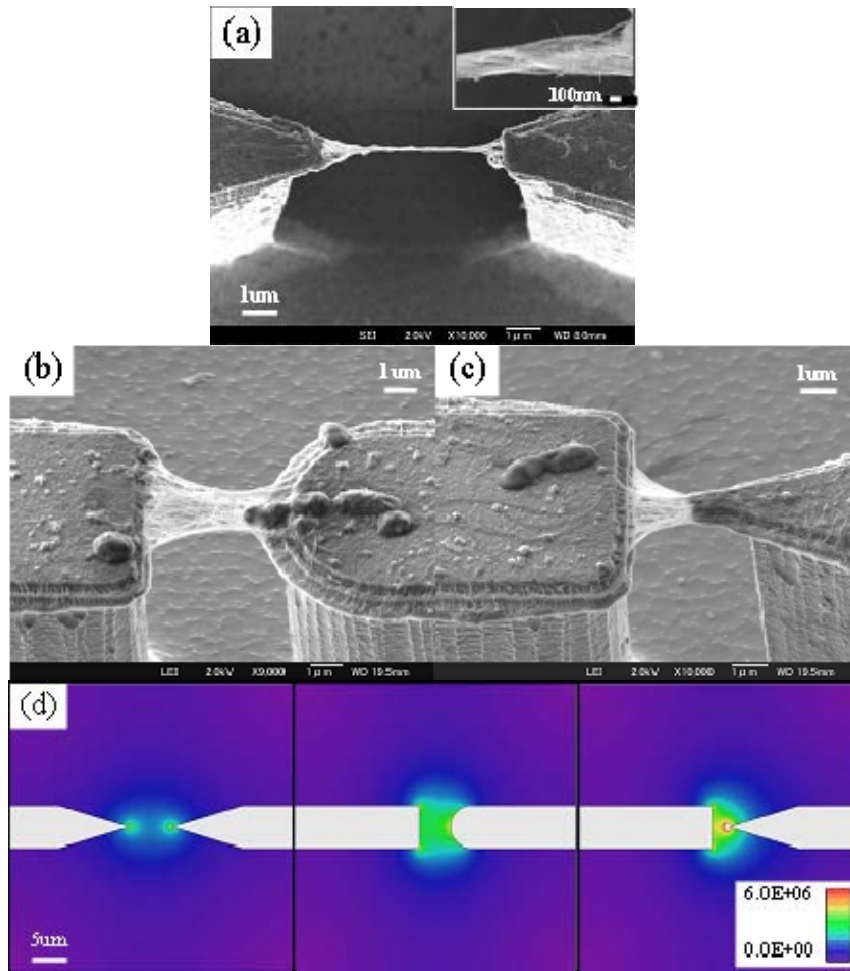


図 -17 3次元形状電極に架橋した半導体 SW-CNT バンドルの SEM 観察像、(a)三角-三角形状電極、(b)四角-円形状電極、(c)四角-三角形状電極、(d)各電極間の電界強度の計算結果

一方、ペプチドを用いた CNT と他種物質との結合に関しては、ペプチドファー
ジ提示法により CNT に特異的に吸着するペプチドアプタマーの構造を取得するこ
とができた (図 -18)。

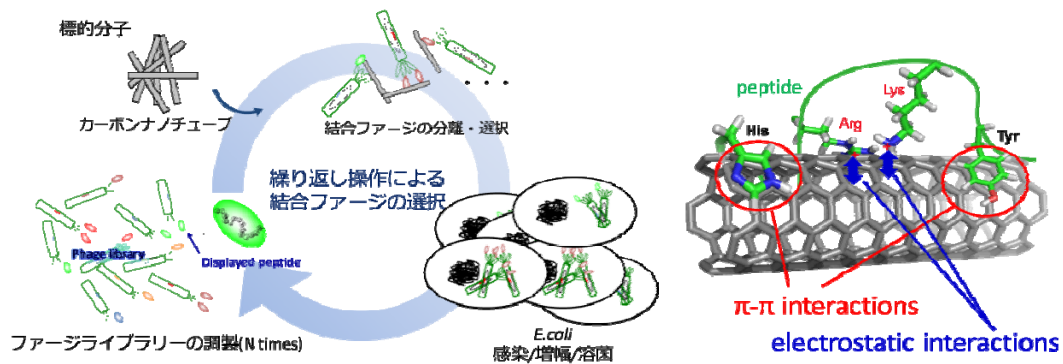


図 -18 ペプチドファージ提示法による CNT 結合配列の取得法と、取得したペプチドアダプターへの SWCNT への吸着モデル

このペプチドアダプターを片末端に持ち、他方に蛍光性の CdSe ナノ粒子を結合させたペプチドを合成し、これを用いて CNT 架橋構造に対して選択的に CdSe 粒子を導入することに成功した (図 -19)。この段階では、ペプチドは CNT と Al 電極の結合にではなく、CNT 表面に機能性ナノ物質を導入することに用いられているが、それでもペプチドを用いて CNT と他物質の表面を強固に結合できる可能性が十分に実証された。

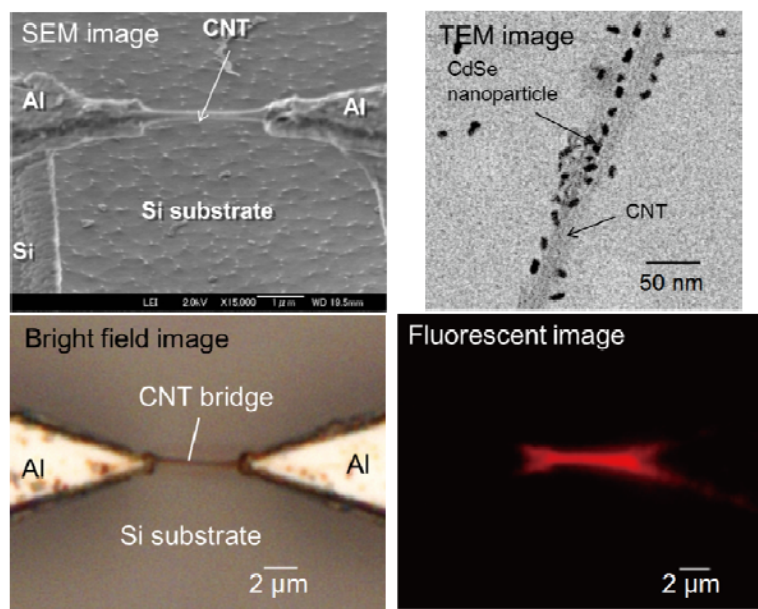


図 -19 誘電泳動法により構造化した CNT 基板への機能性ナノ粒子修飾

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究の成果を踏まえ、当初想定していた AFM カンチレバーの尖頭に CNT

バンドルを修飾すること、ペプチドを用いた CNT の尖頭あるいは表面への特異的な結合を用いたセンサを作製することを実証／基盤技術研究のターゲットとした。

AFM カンチレバー尖頭への CNT バンドルの修飾に関しては、片端に AFM のカンチレバーを有する、誘電泳動用ブリッジ構造の作製に多くの労力を費やした。種々の構造を検討した結果、AFM カンチレバーと電気測定用のプローブを顕微鏡下で位置制御して対向させ、誘電泳動により CNT を架橋させる手法に到達した。これにより、図 -20 に示すように、カンチレバーの尖頭に CNT バンドルを再現性よく導入することに成功した。実はこのプロセスにはペプチドを用いていないのだが、CNT バンドルとカンチレバーの結合は十分強固であり、図に示すように多孔質アルミナ表面の構造を市販の CNT 修飾カンチレバーと同等以上の性能でスキャンすることができた。

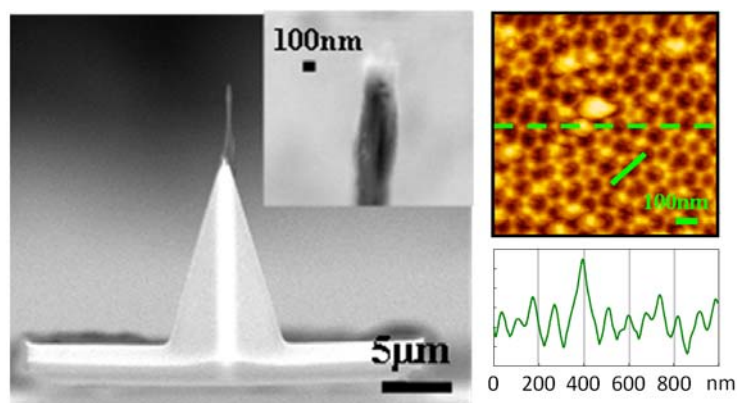


図 -20 誘電泳動により作製した CNT 修飾カンチレバーと、それによりスキャンした多孔質アルミナ表面の凹凸像

一方、センサ応用への取り組みとして、FET のゲート絶縁膜 (SiO_2) 上に CNT を選択修飾することを試みた。ここでは、 SiO_2 と CNT を直接結合する二重特異性ペプチドではなく、 SiO_2 表面に導入したシランカップリング剤の末端アミノ基と、CNT 結合性ペプチドの末端カルボニル基の間でアミド結合を形成することで、 SiO_2 表面への CNT 修飾を行った。図 -21 に示すように、作製した FET は p チャンネルの動作特性を示し、本手法により導入した CNT がキャリア伝導チャネルとして十分機能することが示された。

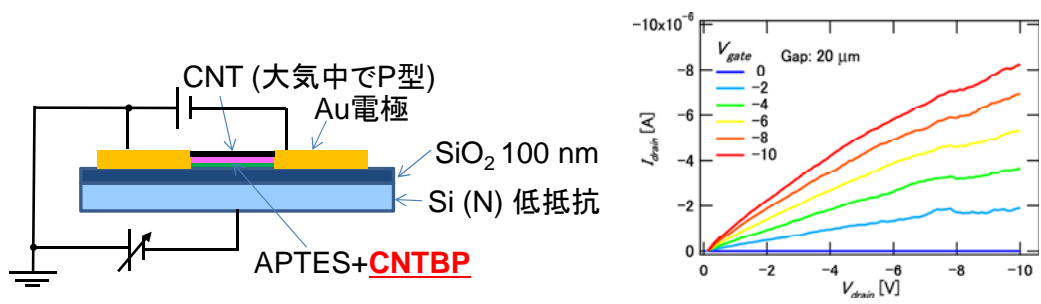


図 -21 ペプチドにより修飾した CNT をチャンネルとする FET の構造と、伝達特性。

(2)-4 高耐久性ナノ接点の形成

<要素研究の成果>

ナノ接点の特性を端的に評価できる構造として、リソグラフィーや記録メディアに応用可能なプローブ先端の電気接触に着目し、長距離の摺動によっても接触部位をナノサイズにキープでき、低抵抗を保てる構造を検討した。市販の STM プローブは摺動により尖頭構造が容易に破壊されて、接触面積が増大する。そこで、図 -22 に示す側壁型プローブを考案した。媒体には側壁の金属とシリコンが同時に接触して摩耗を防ぐとともに、両者が同時に摩耗しても接触部の形状が保存されるため電気接触部位の面積は変化しない。先端の底は、接触部の背面から金属を蒸着して側壁電極を作製する際に、機械接触部への金属の付着を防ぐためのものである。

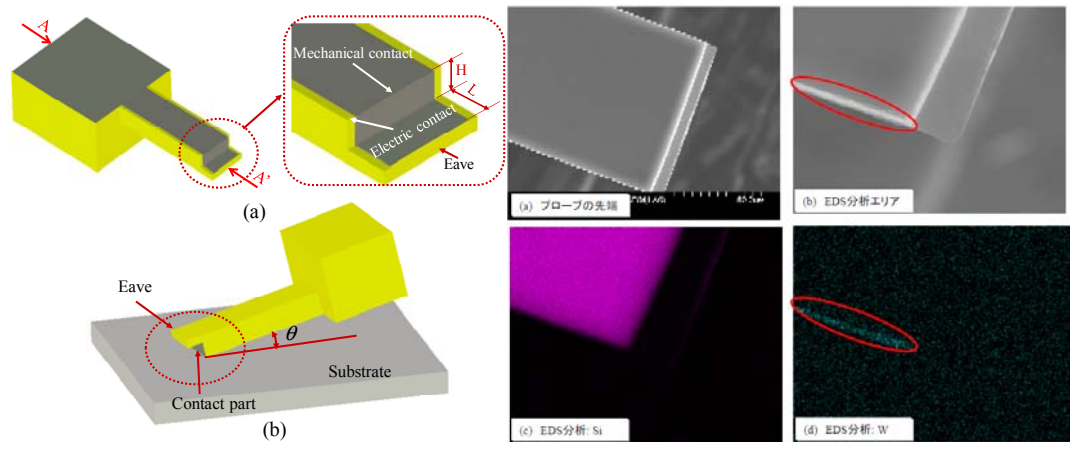


図 -22 側壁型プローブの構造と、作製したプローブ先端の元素分析像

一方、このようにして作製したナノ接点における電気抵抗の要因について解析を行った結果、媒体表面の酸化層が抵抗の主要因であり、接触面積を増加させて

も抵抗低下には必ずしも寄与しないことが判明した。

<実証/基盤技術研究の成果>

要素研究の結果を受け、側壁型プローブの長距離摺動特性を実証し、マルチプローブデバイスとしての可能性を検証することを目指した。長距離摺動における電気接触を端的に評価するため、シリコン基板の陽極酸化を用いたプローブリソグラフィをターゲットに設定した。側壁型プローブを8本並列に並べ、独立な電流制御ができるマルチプローブデバイスを作製し、大きさ100 nm～数10 μmのマルチスケールパターンの描画に成功した(図-23)。一回の描画におけるプローブの累積摺動距離は50 mmであり、描画時間は約27分であった。比較のため、ほぼ同じ描画電極サイズ(30 nm)を有するPtプローブを用いて、同様な描画条件で描画したところ、0.8 mmの描画を行ったところでプローブの先端が激しく摩耗し、描画線幅が太くなった。この結果により、今回開発した側壁型プローブは長距離摺動してもナノサイズの電気接点を維持できる優れた構造であるうえに、マルチプローブ化が比較的容易であり、プローブリソグラフィや記録メディアへの応用可能性がきわめて高いことが明らかになった。

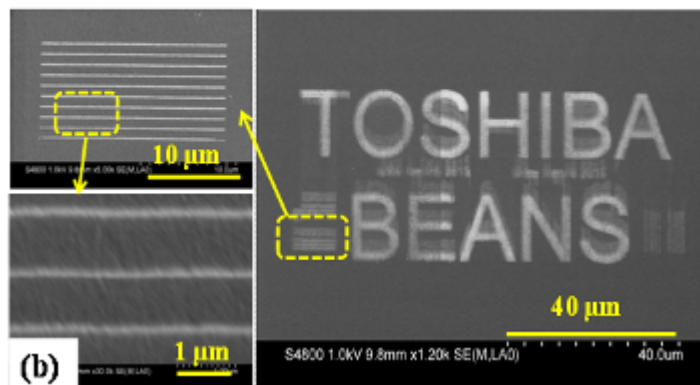
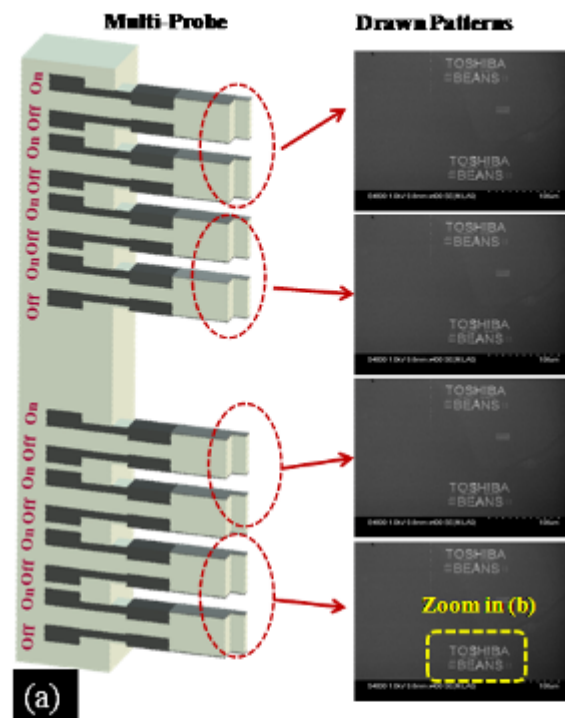


図 23 耐摩耗プローブで並列描画したマルチスケールパターン

一方、記録媒体の構造として、接触抵抗低減、摩擦力安定化、耐摩耗性向上という要求を両立させる可能性を検討し、極薄の導電性酸化膜で被覆された貴金属摺動媒体がこの目的を満たすことを見出した。Ru 膜上 RuO_x 膜媒体を用いてプローブの長距離摺動試験を実施し、選択された膜が 0.3 m の摺動距離にわたって平均 1 MΩ 以下の良好な接触抵抗を維持できることを実証した。上記の耐摩耗マルチプローブと組み合わせることで、次世代の記録メディアが構築できる可能性が明らかになった。

■今後の展開・期待

本研究開発による成果のうち、中性粒子ビームエッチングと超臨界流体製膜は、今後の MEMS 作製プロセスとして汎用的に利用される可能性が大きい。

中性粒子ビームエッチングに関しては、すでに装置は 8 インチウェハ対応のものが完成しており、今後の開発要素としてはウェハ面内のエッチング特性均一化と中性化アパーチャの改良である。中性化アパーチャの孔のアスペクト比増大が深掘りエッチング特性を大きく改善することが示されているが、現在用いている機械加工によるアパーチャ孔のアスペクト比は 20 が限界である。また、高アスペクト比のアパーチャは中性粒子の透過率を下げるため、高速なエッチングを行うためには極めて高密度のプラズマを用いる必要がある。その際、アパーチャがスパッタリングにより摩耗しないことが、装置耐久性のためにも、付着物によりエッチング特性を劣化させないためにも必須となる。したがって、中性化アパーチャの新規加工技術と材料開発が、中性粒子ビームエッチングプロセスを MEMS の標準作製プロセスに発展させるために超えるべき障壁である。今後装置メーカーを中心にした研究開発を継続し、近い将来に中性粒子ビームエッチング装置が多くの MEMS 作製ラインに設置されることを願っている。

超臨界流体製膜は、その要素プロセスとしての魅了は本プロジェクトで十分に実証されたので、装置開発が MEMS の標準作製プロセスとして用いられるための鍵をにぎる。これに関しては、現在別プロジェクトで研究開発が進められており、その進展に期待する。

フェムト秒レーザを用いた超高アスペクト比埋め込み流路の形成法、誘電泳動による CNT の配列、ペプチドを用いた CNT の表面修飾などは、既存の装置環境で行える新規なプロセスである。マイクロ流路デバイスや各種センサなど、特定の用途に対しては従来にない有効性を持ったプロセスであり、今後デバイス開発と一体化した取り組みを続けることにより MEMS の高度化に大きく貢献する可能性を持っている。本プロジェクトの参画企業を中心に、このような取り組みを行うとともに、本プロジェクトの成果を広く広報することで、これらのプロセスを有効に活用した新規デバイスが開発されることを願っている。

ナノ粒子配列を用いた MEMS ガスセンサ、高耐久ナノ接点を用いたマルチプローブデバイスについては、本研究開発によってデバイスのプロトタイプが完成したと認識している。いずれも市場性の高いデバイスであり、参画企業が商業化に向けた取り組みを継続して進めていくことであろう。

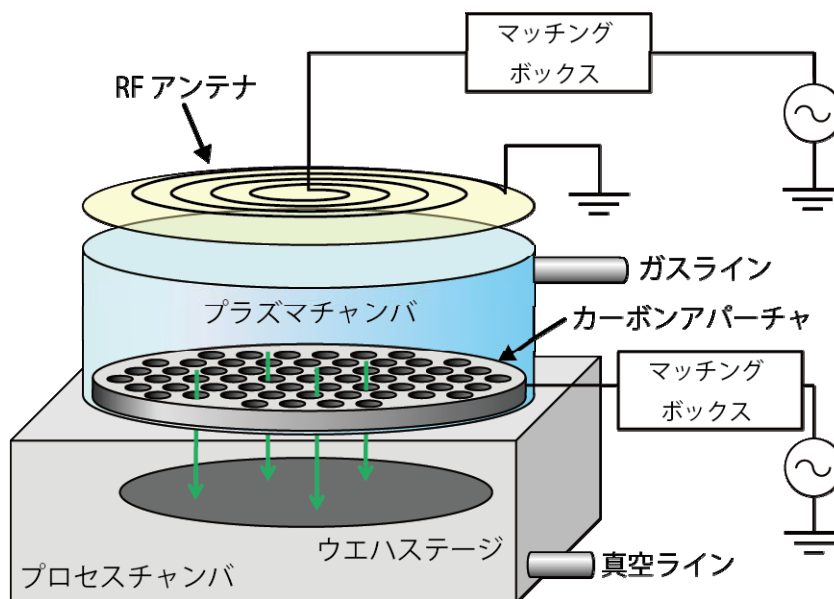
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1 超低損傷エッチングによる高密度3次元ナノ構造形成技術の開発

(1)-1-1 超低損傷エッチング技術の開発

(1)-1-1-1 はじめに

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスは、電氣的または機械的な機能を微細・集積化することでさまざまな機能を発現できるマイクロ素子である。また、半導体分野との親和性も高く量産性に優れているため、健康・環境・安全等さまざまな分野において期待されている。一般的に、MEMS デバイスの作製工程は、成膜により積むことおよびエッチングにより掘ることを組み合わせることで所望の形状を実現する。成膜とエッチングにはさまざまな手法が存在するが、プラズマを用いたプロセスがいくつか存在し、特にエッチングにおいては、反応性プラズマエッチング (RIE) が性能とコストの面から広く普及した技術となっている。しかしながら、プラズマが発生する荷電粒子および真空紫外光は、エッチングに際し、対象物に表面欠陥等を発生させ、デバイスの特性を低下させることが問題となっている^{1,2)}。これらの課題を解決する技術として、東北大学寒川らは超低損傷エッチング技術を開発した^{3,4)}。超低損傷エッチング技術は、これまでのエッチング技術とは異なり、アパーチャと呼ばれるカーボン製の電極をプラズマチャンバ内に設置することで、電氣的に中性化された中性粒子を生成し、それによってエッチングを行う技術である (図②-(1)-1-1.1 参照)。またアパーチャにより真空紫外光も大幅にカットできる。そのため、超低損傷エッチングは、試料にダメージを与えない超低損傷加工と原子レベルの平滑加工が実現できる加工技術である。これまでに、寒川らは数百 nm の小型 Fin-FET を作製しその低損傷効果を確認している。また、フェリチンマスクによりナノピラーを作製することで原子レベルの平滑性を証明した。



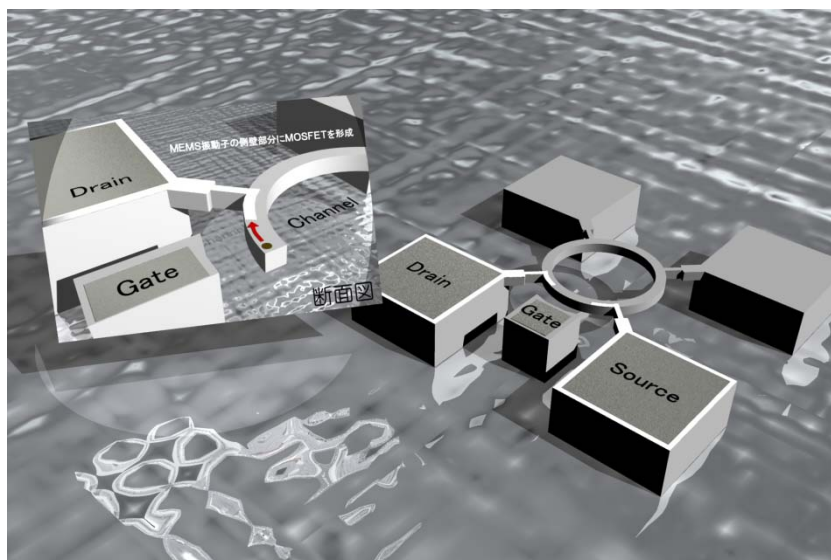
図②-(1)-1-1.1 超低損傷エッチング装置概要図

本研究では、これらの成果を踏まえて超低損傷エッチング技術の MEMS デバイスへの適応および実用化を目的とした。マイクロサイズのエッチングを実現するため、我々はエッチングレート向上および高アスペクト比加工実現のための研究を実施した。

要素研究では、実験により得られたエッチングの基礎データとシミュレーション技術を駆使することで目標達成を目指した。特にシミュレーションでは、モンテカルロ法および時間発展量子電子動力学法を用いることで高精度な予測を実施にした。それらのデータに基づき、アスペクト比 21.8 のエッチングを達成した。そして、さらなる高アスペクト比エッチングのため、シミュレーションによる検討からアパーチャ表面への DLC(ダイヤモンドライクカーボン)コーティングの必要性が示された。さらに、超低損傷エッチングが MEMS に対してどのような効果があるのかを検証した。ここでは、カンチレバーの振動特性(Q 値)と共振周波数を用いた表面欠陥の評価指標を提案し、それを用いることで超低損傷エッチングが表面欠陥の少ない加工法であることを証明した。

実証/基盤技術研究ではこれら要素研究の結果を受けて、より実用化に向けた取り組みを行った。超低損傷エッチングの有効性を最大に活用できるデバイスとして、トランジスタと MEMS の集積化デバイスである Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET)に着目し、研究を実施した (図②-(1)-1-1.2)。本デバイスは、

MEMS とトランジスタとの真の集積化デバイスとして海外でも注目されており、様々な応用素子が検討されている^{5,6)}。我々は本デバイスを実現するため、必要とされるアスペクト比 10 のトレンチ構造に着目し、超低損傷エッチング側壁の垂直性向上に取り組んだ。エッチングプロセスについては、DLC コートおよびシース電圧増加によるエッチング形状の改善を実施した。またデバイス開発では、MEMS 等価回路設計手法を用いた専用設計ツールの開発と 8 インチファンドリによる試作・評価を行った。これにより実用化に向けた課題抽出およびデバイス性能評価を実施した。本報告では、これらの具体的な実験内容および実験結果の詳細を報告する。



図②-(1)-1-1.2 VB-FET の概要図

(1)-1-1-2 要素研究の概要

a. 超低損傷エッチング技術開発

超低損傷エッチングの有効性は、これまでにナノピラー、FinFET、アンテナ MOS キャパシタなどを作製・評価することで既の実証されている。これらの効果は、MEMS に対しても十分に期待できるが、その加工サイズがナノオーダーからマイクロオーダーに変わることにより、アスペクト比やエッチングレートにおいて、実用上の課題が存在した。そこで、本研究では、中間目標を“中性粒子ビームの特性測定に基づいたプロセス最適化により、アスペクト比が 30 以上の超低損傷シリコンナノ構造を実現するとともに、側壁の傾斜角や等方性・異方性の制御を実現する。”と設定した。その上で、アパーチャの構造やガスケミストリについて着目し、実験とシミュレーションを有効に活用することで効率的なプロセス開発を行った。

ア. 実験によるエッチング技術の基礎検討

● アパーチャ構造の検討

中性粒子ビームの角度分布はアパーチャの形状に依存し、プラズマ条件に依存しない。図②-(1)-1-1.3 に示すような測定系および回転可能なファラデーカップを用いてアルゴン中性粒子ビームの角度分布を測定した結果を図②-(1)-1-1.4 に示す。アスペクト比 10 のアパーチャ（穴径 1mm、厚さ 10mm）を用いた場合、ガス流量（チャンバー圧力）、ソースパワーに依存せず中性粒子ビームの角度分布は半値半幅 6 度のガウス分布に近い分布となった。ファラデーカップのオリフィスのサイズから、実際の中性粒子ビームの角度分布は半値半幅 5~6 度程度だと考えられる。一方、アスペクト比 30 のアパーチャ（穴径 1mm、厚さ 30mm）を用いた場合、角度分布の測定結果は図②-(1)-1-1.4(b)に示すように台形の分布となった。これは、実際の角度分布が非常に狭いため、オリフィスによって決まるファラデーカップ感度の角度依存性を反映したものと考えられ、真の中性粒子ビーム角度分布は半値半幅 1 度以下程度と考えられる。このことから、アパーチャ形状を変えることでビームの角度分布を制御し、その結果エッチングプロファイルを制御できると考えられる。我々は、この仮説をエッチング形状シミュレーションで検討した（図②-(1)-1-1.5）。その結果、(b)(d)に示すように、アパーチャのアスペクト比を 10 としたシミュレーションにおいては、(a)(c)のエッチング形状をシミ

ュレートすることに成功している。この状態で、アパーチャのアスペクト比のみを変化させたシミュレーションの結果が(e)である。このように、アパーチャのアスペクト比を大きくすることでビームの角度分布をより狭めることができ、高アスペクト比のエッチング形状を作製できるようになると期待される。

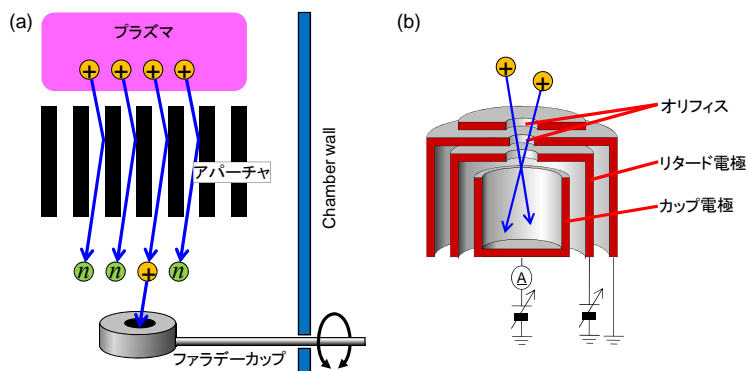
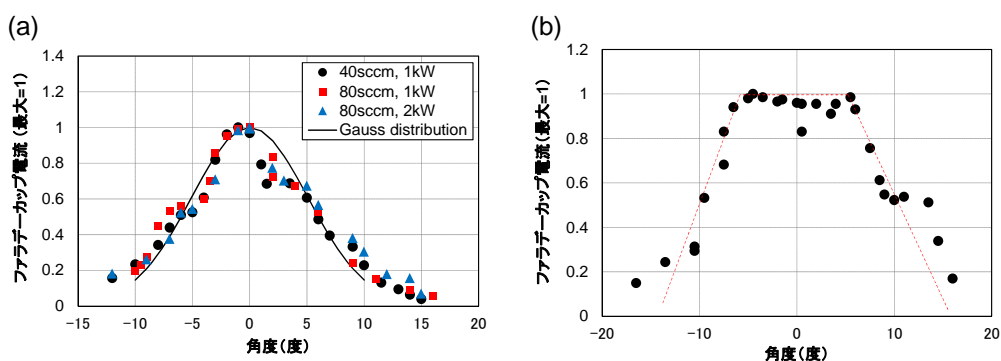
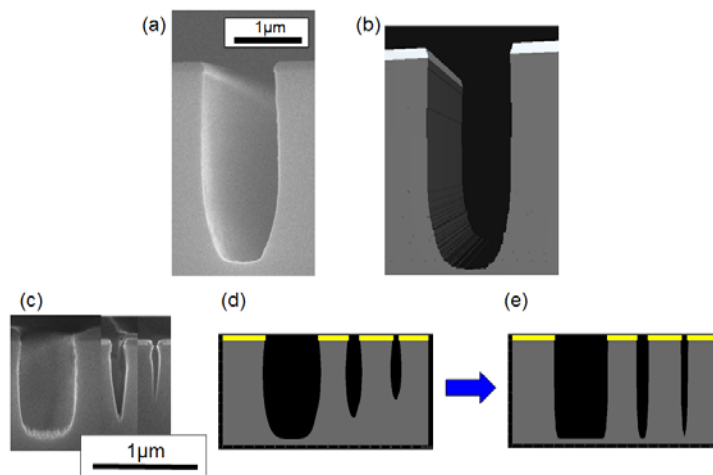


図 - (1)-1-1.3 ファラデーカップによる中性粒子ビーム角度分布の測定。測定方法、(b)ファラデーカップの構造



図②-(1)-1-1.4 ファラデーカップを用いた中性粒子ビームの角度分布の測定結果。(a)アスペクト比 10 のアパーチャを用いた場合。アスペクト比 30 のアパーチャを用いた場合。



図②-(1)-1-1.5 中性粒子ビームエッチングの実験およびシミュレーションの結果。(a) 実験結果（図②-(1)-1-1(b)の再掲）、(b)それを模擬するシミュレーション結果、(c)実験結果（図②-(1)-1-12.2(b)からの抜粋）、(d)それを模擬するシミュレーション結果、(e)アパーチャアスペクト比を高くした条件でのシミュレーション結果。

- ガスケミストリの検討

我々は、エッチングレートおよび垂直性を改善するため、フッ素、塩素および酸素ガスの混合ガスの検討を実施した。ガス流量は、塩素とフッ素ガスの合計が 80sccm となるようにし、その範囲内において各ガスの割合を変化させた。また、酸素ガスについては 0sccm と 32sccm の 2 条件を設定した。このような前提条件のもと、我々は各ガスの 9 つの混合条件を設定した。その他のエッチング条件は、アパーチャ上/下圧力 3~4Pa/0.32~0.35Pa、ICP パワー 3000W（パルス 50μs/50μs）、バイアス 12~34W (Vpp=198~266V)、時間 10 分とした。このようにして得られたエッチング形状を図②-(1)-1-1.6 に示す。フッ素 100%の場合、異方性 a （エッチング深さ y に対するサイドエッチ量 x の割合 $a=x/y$ と定義する）が 0.14 と、フッ素系ガスによるエッチングには垂直性の良い結果となった。酸素添加によっても垂直性は 0.10 まで改善したが、完全にゼロにはできなかった。一方、塩素 85%~100%の範囲では、酸素添加なしでサイドエッチが全くないエッチングが実現できた。

3kW, -25°C 10min		Cl ₂ / (F ₂ + Cl ₂) (%) [Cl ₂ + F ₂ = 80sccm]						
		0	10	20	80	85	90	100
酸素添加なし	Si rate (nm/min)	47.1	144.7		50.2	33.1	25.4	13.4
	形状 (y/x)	0.144	0.334		0.135	0	0	0
	SEM像							
酸素添加32sccm	Si rate (nm/min)	41.4	99.5	165.6				
	形状 (y/x)	0.101	0.155	0.302				1μm
	SEM像							

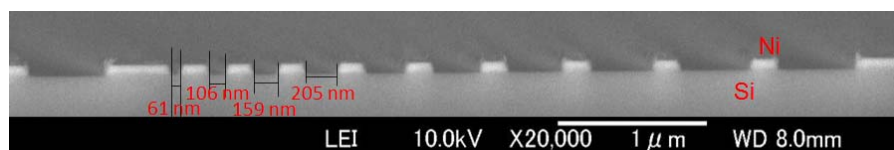
図②-(1)-1-1.6 塩素・フッ素混合ガスによる中性粒子ビームエッチング結果のまとめ

● マイクロサイズパターンエッチングの検討

・ マイクロサイズパターン

我々は、アパーチャおよびガスケミストリの検討で得られた知見を応用し、マイクロサイズのパターン加工を実施し、その効果を検討した。我々は、その検討のために評価用パターンを準備した。エッチングによって高アスペクト比構造を作製するには、エッチングマスクについても考慮が必要である。MEMS デバイス作製のためには、微細パターンが作製できなければならない。また、シリコンとの選択性が非常に高いか、または、マスクそのものが非常に高アスペクト比構造として用意できなければならない。SiO₂ はエッチングマスクの候補として考えられるが、検討の結果、シリコン/SiO₂ のエッチング選択比は 5 程度であった。仮に、SiO₂ マスクを用いて、幅 100nm、深さ 3000nm、アスペクト比 30 のシリコントレンチ構造の作製を目指すとした場合、そのエッチング中に SiO₂ は 600nm エッチングされると計算される。これだけのエッチングが進行する場合、SiO₂ マスクの後退によりトレンチの開口幅が変化してしまうことが考えられる。そこで、我々はメタルマスクを検討した。クロムはシリコンとの密着性に優れているが、酸素+ハロゲンの混合ガスでの中性粒子ビームエッチングにおいて、選択性が非常に悪いという結果が得られた。これは、酸素によるクロムの酸化およびハロゲンによる酸化クロム

のエッチングが進行するためと考えられる。一方、ニッケルについて試したところ、非常に良好な結果が得られた。長時間のエッチングによっても、ニッケルのエッチングは認められず、エッチングレートやエッチング選択比を定量的に求めることはできなかった。そこで、図②-(1)-1-1.7 に示すように、最も細い部分で 100nm 程度の開口幅を持つトレンチ構造のニッケルパターンを用意した。



図②-(1)-1-1.7 ニッケルマスクを持つエッチング検討用微細構造サンプルの一例

・エッチング結果

我々は、先の検討結果から穴径0.5mm、厚さ10mm、開口率50%、穴と穴の間隔約0.17mmの構造を有するアスペクト比20のアパーチャを作製し、本実験で使用した。また、ガスケミストリの検討結果より垂直性を高めるために、塩素100%でのエッチングを行った。その結果を図②-(1)-1-1.8に示す。(a)、(b)、(c)はそれぞれエッチング時間が30分、60分、240分の結果である。(b)、(c)では、チャンバの過熱を防ぐため、30分のエッチングごとに40分程度休止するという手順でエッチングを行った。その結果を図②-(1)-1-1.8に示す。エッチング深さは(a)、(b)、(c)でそれぞれ89nm、233nm、837nmであり、エッチングレートは3.0nm/min、3.9nm/min、3.5nm/minと求められた。サイドエッチは抑制され、それに伴い垂直性は改善した。240分のエッチングでは、エッチング深さに弱い開口幅依存性が見られているが、アスペクト比7.2程度までのエッチングができています。

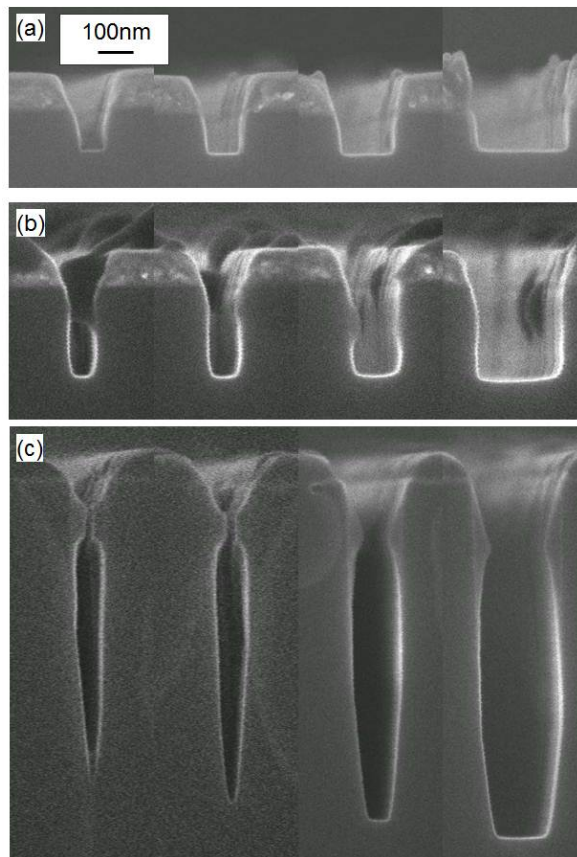


図 -(1)-1-1.8 0.5mm アパーチャを用いたエッチングの結果。ガス流量は塩素 45sccm。エッチング時間は(a), (b), (c)でそれぞれ 30 分、60 分、240 分。

さらに、720 分のエッチング結果を図②-(1)-1-1.9 に示す。最も広い開口幅のパターンでは 3508nm のエッチング深さ、レート 4.9nm/min と求められた。開口部付近で幅が極端に広がっていて、エッチングマスクが長時間のエッチングに耐えられなかった様子が分かる。(c)で示されるトレンチでは、開口部付近の幅が広い部分を除いたエッチング深さが 1371nm (1.9nm/min 相当)、トレンチ幅が 63nm、アスペクト比 21.8 となった。エッチングマスクとしてはニッケルを使用しているが、その厚さが十分であれば、もっと高いアスペクト比のエッチングが可能であったと考えられる。

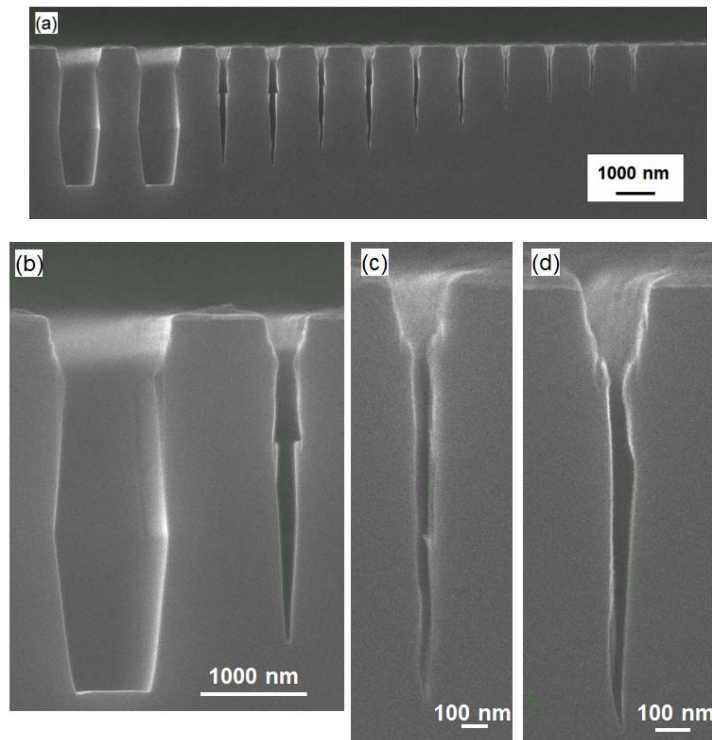


図 ②-(1)-1-1.9 0.5mm アパーチャを用いたエッチングの結果。ガス流量は塩素 45sccm。エッチング時間は 720 分。

図②-(1)-1-1.8 および図②-(1)-1-1.9 で示される長時間のエッチング結果を見ると、トレンチ内部に堆積物のようなものが見られる。この条件では、側壁への堆積物のためエッチング形状が順テーパとなり、エッチング深さに限界が生じている可能性がある。

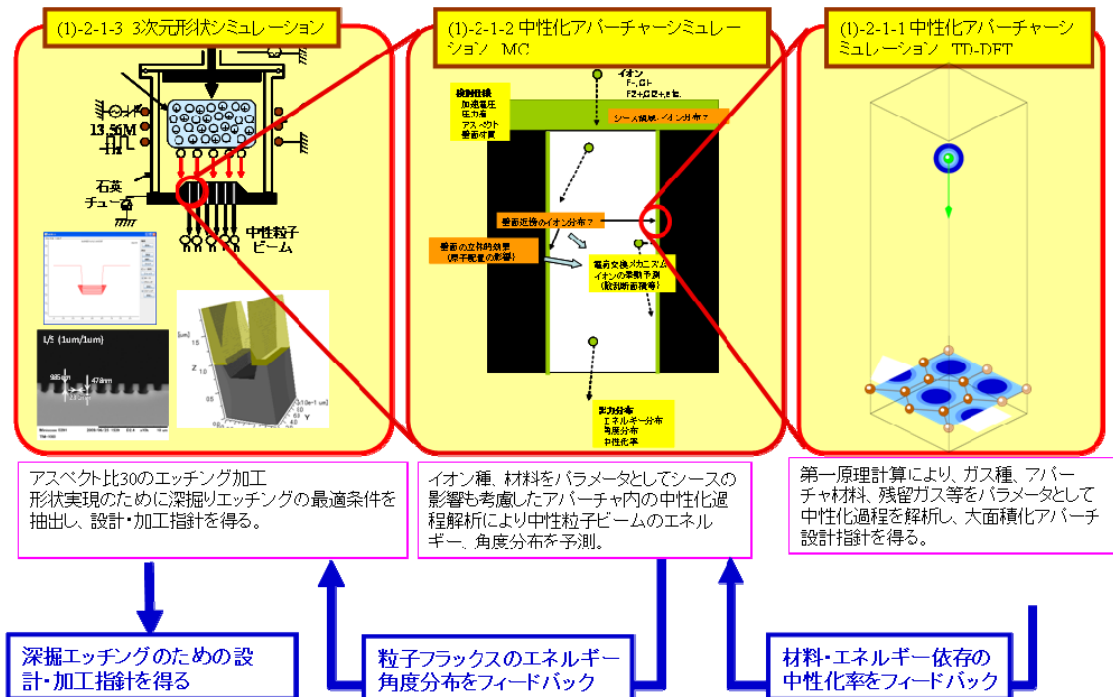
イ. シミュレーション技術

超低損傷エッチングによる深掘りエッチングプロセス開発において、中性粒子ビームを生成する大面積アパーチャの設計・開発、さらに高アスペクト比のエッチング加工形状実現を支援する設計・加工指針を得るために、各種シミュレーションを実施した。

具体的には、超低損傷エッチングを生成する中性化アパーチャとイオンの相互作用を解明するため、TD-DFT 法と Monte Carlo 法の 2 つの手法によるシミュレーションと、超低損傷エッチングによる加工形状を予測するため、3次元形状シミュレーションとして、表面反応処理モジュールによる表面反応モデルの検討と 3次元形状変化処理モジュールによる 3次元形状予測解析を実施

した。

超低損傷エッチングシミュレーションの全体像と 3 つのシミュレーションの位置付けを図②-(1)-1-1.10 に示す。



図②-(1)-1-1.10 超低損傷エッチングシミュレーションの全体像

以降に各シミュレーションの詳細を述べる。

- 時間発展量子電子動力学(TD-DFT)法によるアパーチャ設計シミュレーション

時間依存 Kohn-Sham 方程式に基づいた第一原理量子電子動力学シミュレータの開発・改良によって、イオンがアパーチャ側壁のグラファイトと衝突し、電子を交換する微視的な動的過程を数値シミュレーションで解析する技術を確立した。

塩素イオンとフッ素イオンについていくつかの計算を行い、負イオンが衝突の衝撃で電子を落として中性化される結果と、正イオンがクーロン力で電子を拾う結果を得た。これらの結果が実験での実測値と傾向が一致することを確認した。

- ・ 中性化率の評価

イオンの衝突後の価電子数は量子力学的な期待値の意味であり、イオン状態と中性原子状態がそれぞれある確率をもって含まれた状態を意味する。すなわち衝突後の価電子の数からその中性原子状態の割合がわかり、中性化確率が表②-(1)-1-1.1 のとおり導かれる。負イオンに対する高い中性化率と、正イオンに対する低い中性化率が得られた。これは実験で観測されている事実と定性的にその傾向は一致する。

表②-(1)-1-1.1 中性化確率

フッ素ガス系		塩素ガス系	
F-	81%	Cl-	83%
F2+	55%	Cl2+	29%

・電子軌道の軌道エネルギーの評価

さらに価電子密度分布の評価に加えて、多数の軌道波動関数の評価を行い、遷移の起こり方に正イオンと負イオンでの特徴的な違いを確認した。負イオンのHOMOとアパーチャ基板のLUMOのエネルギーレベルが近いために共鳴遷移により高い確率で中性化すると考えられる。一方、正イオンの場合はアパーチャ基板とのHOMO-LUMOレベルが離れているためオージェ的遷移により低い確率で中性化する。このように、負イオンと正イオンで遷移のメカニズムが大きく異なり、中性化確率が異なる原因となっていることを確認した(図②-(1)-1-1.11)。

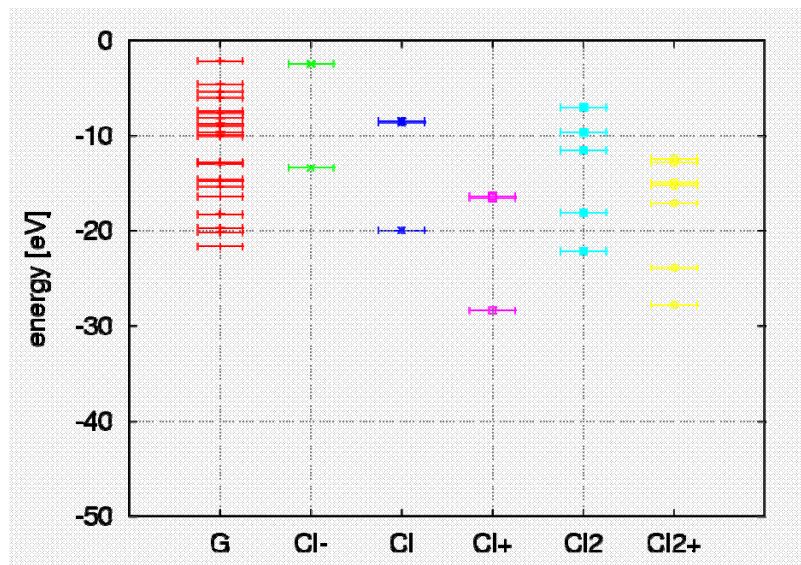
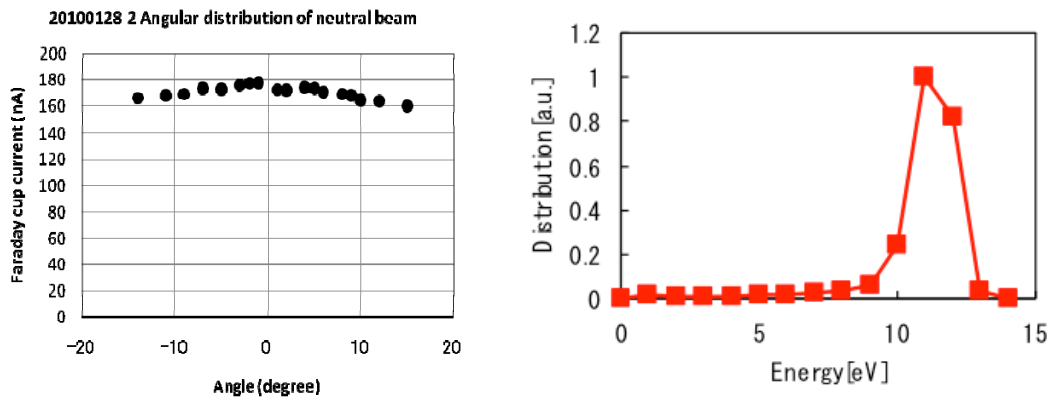


図 -(1)-1-1.11 グラファイト(G)と各塩素イオンの全価電子（占有）軌道のエネルギー分布（グラフで 0eV は原子核から無限遠離れたときのポテンシャルであり、原子軌道からの束縛を逃れた状態に対応する）。自由電子 Cl⁻イオンの 8 個の価電子軌道エネルギーの分布はグラファイトと同レベルであり、Cl₂⁺イオンの 13 個の価電子軌道エネルギーの分布はその多くがグラファイトのレベルの範囲外である。

- モンテカルロ（MC）法によるアパーチャ設計シミュレーション

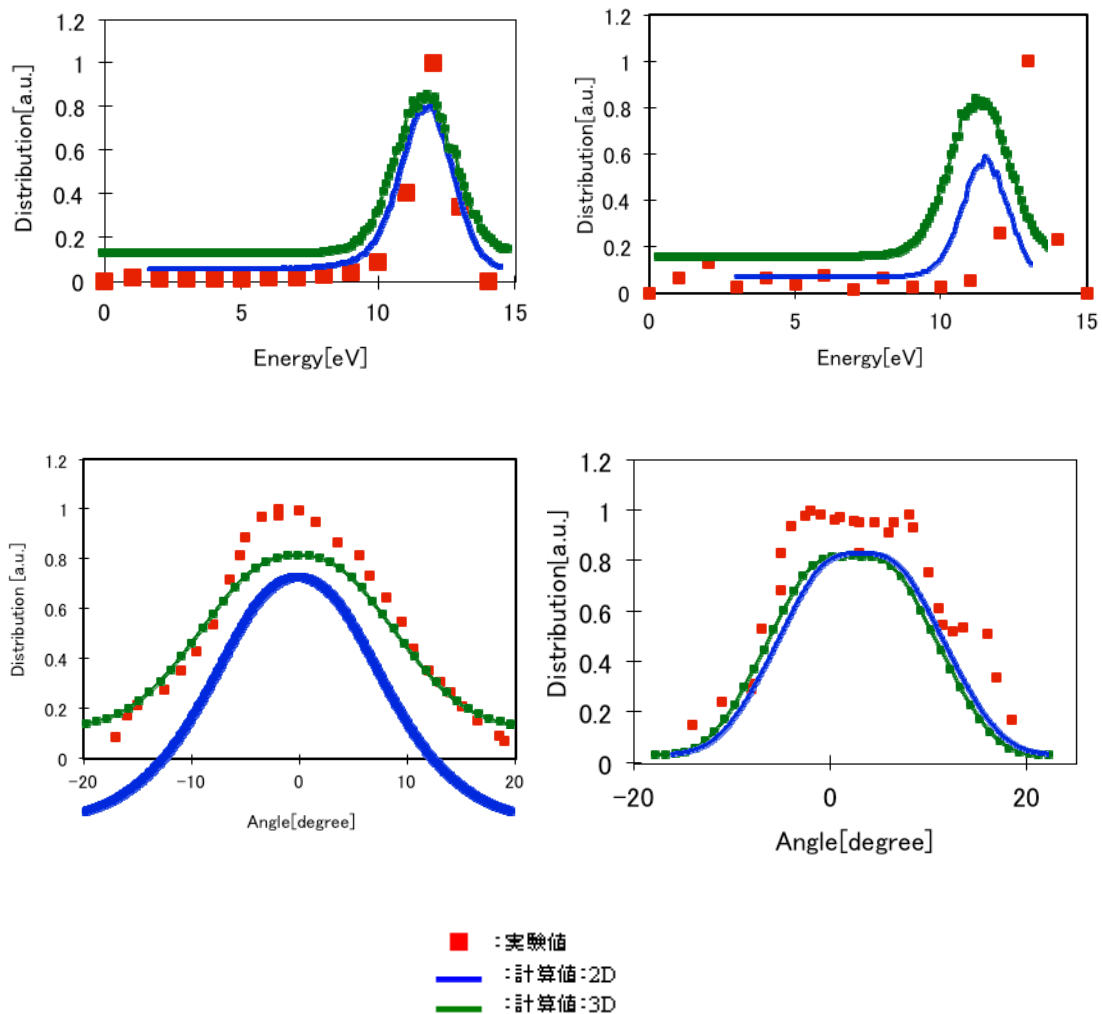
古典的 MC 法プログラムにより、アパーチャ内のイオン種の軌道、出射エネルギー・角度、中性化率の予測解析を行った(図 -(1)-1-1.12)。アパーチャ入口におけるフラックスのエネルギー・角度分布に関しては、以下の実測値を基にモデル化を行う。この実測値は、アパーチャの上端付近での粒子のエネルギー・角度分布を測定したものである。



図②-(1)-1-1.12 アパーチャ入口の入射粒子エネルギー（右図）・角度（左図）分布

・アパーチャ出口での残留イオンの出射フラックス分布図（エネルギー・角度分布）

アパーチャアスペクト比を 10、30 とした場合のアパーチャ出口における残留イオンのエネルギー・角度分布について解析を行い、実測値が得られている残留イオンのアパーチャ出口でのエネルギー・角度分布と比較して定量的な一致が得られた(図②-(1)-1-1.13)。またウェハ上での照射される粒子の粗密分布を解析することで、大面積化アパーチャの設計時に、一様な中性粒子ビーム源のための指針を検討できる機能が確立された。



図②-(1)-1-1.13 アパーチャ出口における残留イオンのエネルギー(上)・角度分布(下)
 (左図：アスペクト比 10, 右図：アスペクト比 30)

● 3次元形状シミュレーション

実プロセス開発において検討されている塩素・フッ素混合ガス（混合比：0%～100%）による超低損傷を対象として、各種条件下で3次元エッチング形状シミュレーションを実施し、実加工データと定量的に良い精度で再現する結果を出すことができた。

・アスペクト比 30 の加工形状予測

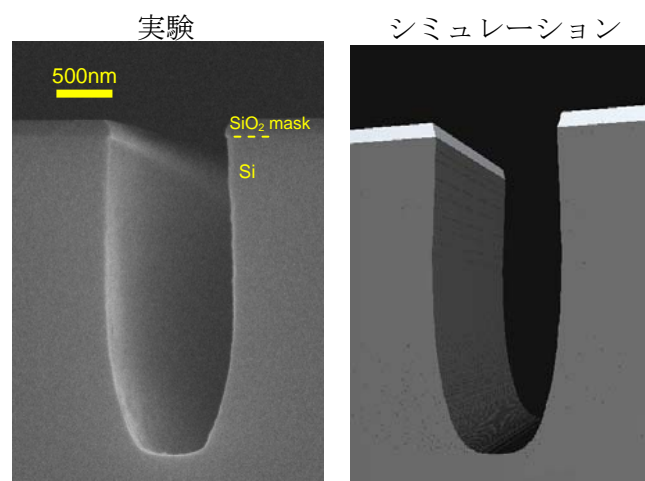
超低損傷エッチングプロセス開発における中間目標であるアスペクト比 30 の加工形状を予測し、アスペクト比 30 の加工実現のためには、高アスペクト

比のアパーチャが必要であるという設計指針を示した。

異方性が高く、高アスペクト比の加工を実現できる可能性のある塩素主体条件下（フッ素ガスの流量 12sccm, 塩素ガスの流量 68sccm）において、超低損傷加工形状シミュレーションを実施した。

図②-(1)-1-1.14 に示すようにアスペクト比 3 のエッチング形状を再現した。本計算では、中性粒子ビームのフラックス分布として半値半幅 5.7 度のガウス分布を用い、SiO₂ マスクのエッチングも考慮した。

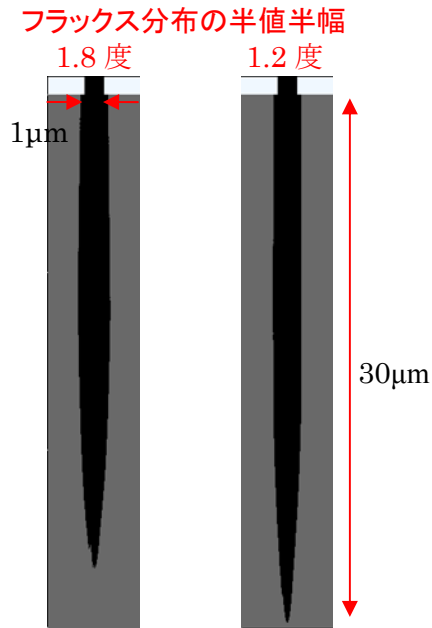
続いて、超低損傷エッチングプロセス開発での中間目標であるアスペクト比 30 の加工形状の実現可能性を検討した。



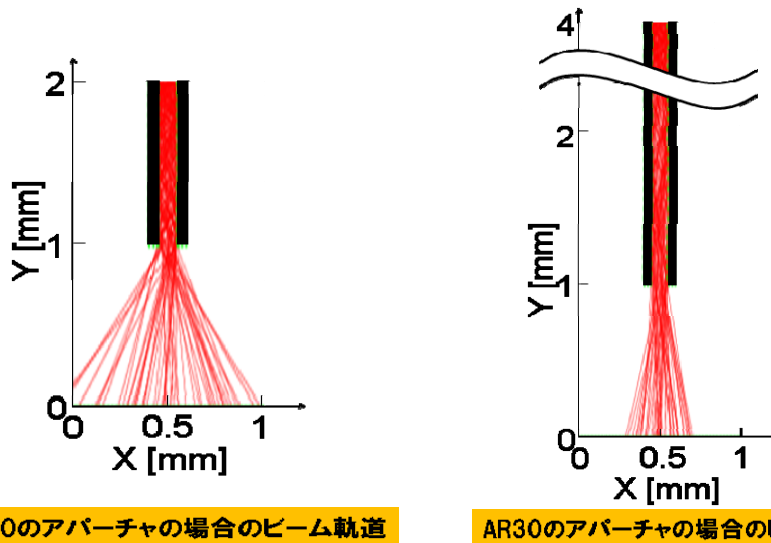
図②-(1)-1-1.14 アスペクト比 3 のエッチング加工形状

前記条件を用いて、長時間エッチングシミュレーションを実施した結果、1200 分のエッチングであってもアスペクト比 10 程度が加工限界であることが分かった。これまでのシミュレーションによる検討結果から、塩素主体のガス条件では、中性粒子ビームフラックスの角度分布が形状を決定する主要因であることが分かっていた。そこで、中性粒子ビームのフラックス角度分布の半値半幅を 5.7 度から小さくなるように振ってシミュレーションを実施し、アスペクト比 30 が実現可能なフラックス角度分布を求めた。

エッチング時間 1400 分ではあるものの、半値半幅を 1.8 度～1.2 度まで中性粒子ビームを絞ることができればアスペクト比 30 の加工を実現できることが示唆された。その結果を図②-(1)-1-1.15 に示す。更に、この角度分布は、アスペクト比 10 であるアパーチャを、アスペクト比 30 のアパーチャに改良することで実現できることが MC 計算においても確認された(図②-(1)-1-1.16)。



図②-(1)-1-1.15 アスペクト比 30 の加工形状予測



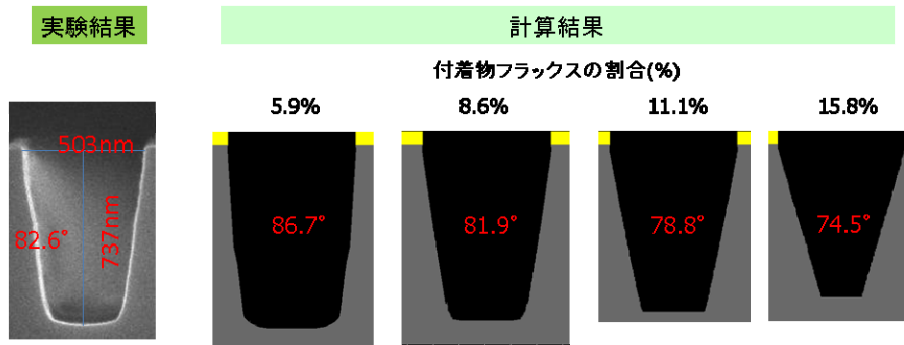
図②-(1)-1-1.16 アスペクト比 10 とアスペクト比 30 のアパーチャによる中性粒子ビーム軌道

- ・塩素単独ガス条件の加工形状のマスク開口幅依存性

中性粒子ビームのフラックス分布を半値半幅 5.7 度のガウス分布として、エッチング時間 60 分における開口幅最大 (500nm) のエッチング形状への合わせ込みにより、計算モデルのパラメータを抽出した。このパラメータを用いて、種々の開口幅に対して超低損傷エッチングのシミュレーションを実施し

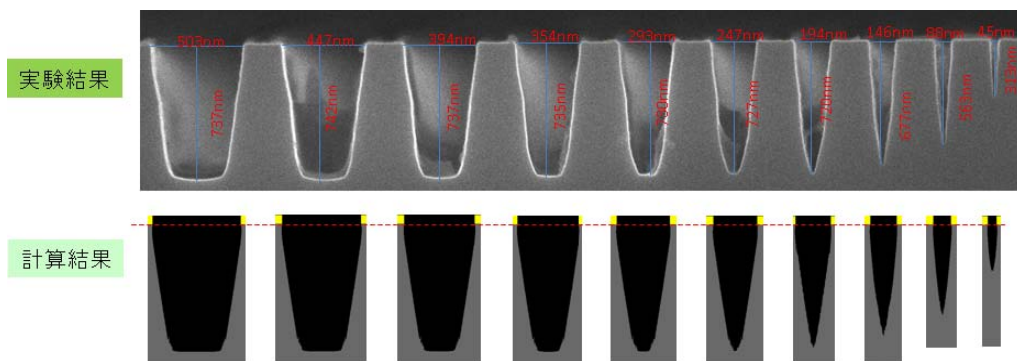
た。

図②-(1)-1-1.17 に示すように、側面のテーパ角はアパーチャ方向から飛来する付着物のフラックス量に依存しており、本条件では全フラックス量の約 7% であると推定された。エッチング時間が 60 分のときのシミュレーション結果を実形状と比較したものを図②-(1)-1-1.18 に示す。

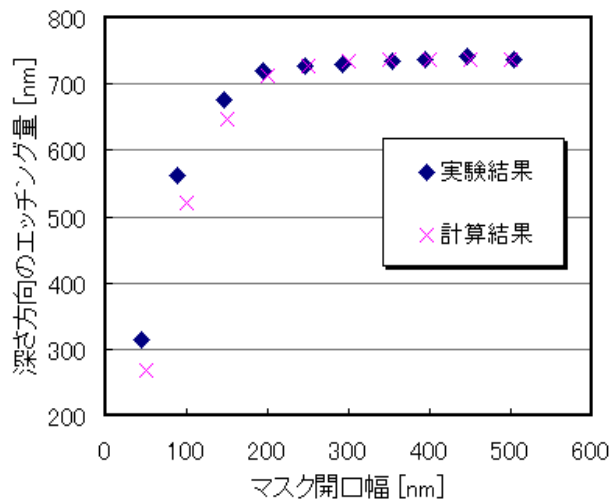


図②-(1)-1-1.17 テーパ角と付着物フラックスの割合の関係

デポジションを考慮することにより、側面のテーパ形状をよく再現できており、図②-(1)-1-1.19 に示すエッチング深さのマスク開口幅依存性においても、マイクロ・ローディング効果により、開口幅 200nm 未満でエッチング深さが大きく減少する挙動は実験と一致している。



図②-(1)-1-1.18 エッチング形状のマスク開口幅依存性 (エッチング時間 60 分)



図②-(1)-1-1.19 エッチング深さとマスク開口幅依存性（エッチング時間 60 分）

ウ. まとめ

要素研究では、MEMS への超低損傷エッチング技術の応用を目指し、アパーチャ構造とガスケミストリの検討を行った。アパーチャの検討では、実験とシミュレーションの結果を相互利用することで、アスペクト比 20 のアパーチャ構造の指針を得ることが出来た。一方、ガスケミストリの検討では、エッチングレートおよび形状の垂直性との相関関係を明確にすることができ、高アスペクト実現のための方向性を得るに至った。我々は、このようにして得られた知見をもとに、実際にマイクロパターンの形成を実施した。その結果、幅 63nm、深さ 1371nm、アスペクト比 21.8 の構造を得ることができ、中性粒子ビームエッチングプロセスを用いてマイクロメートルスケールの深さを持つ MEMS 構造加工を加工する可能性を示した。

さらに我々は、深掘りエッチング形状最適化の指針を得るために、マスク開口幅依存の実加工データに対するシミュレーションを行った。その結果、加工条件によっては、アパーチャ材料であるグラファイトがエッチングされ、エッチング基板表面に相当量のカーボン系材料が保護膜として堆積している可能性を指摘し、高エッチングレートを実現できるアパーチャ改良へと繋げる設計指針を提示できた。

b. 超低損傷エッチングの効果検証

東北大学の寒川らは超低損傷エッチング技術を用いて、トランジスタの電気的特性を向上させるなど様々な実験を通して電気的効果を検証してきた。

一方、MEMS は電気と機械が相互作用することで機能を発現するものであり、電気的特性のみならず機械的特性も重要な評価項目となる。超低損傷エッチングがもたらす効果については、前述の通り電気的特性については検討がなされてきたが、機械的特性についてはまだ十分な検討がなされておらず、MEMS に適用した場合の具体的効果は未知である。しかしながら、超低損傷加工と原子レベルの平滑性の2つの特徴は、機械的特性においてエネルギーロスの低減、信頼性向上、流体抵抗の低減などの効果が期待できる。そこで、本研究では、中間目標を“超低損傷エッチングのMEMSにおける効果検証のため、超低損傷エッチングで作製したMEMS構造の従来法に比べた優位性を検証する”と設定した。その上で、エネルギーロスの低減について着目し、カンチレバーの振動特性評価による実験を通じ、機械的特性への具体的な効果の検証を行った。

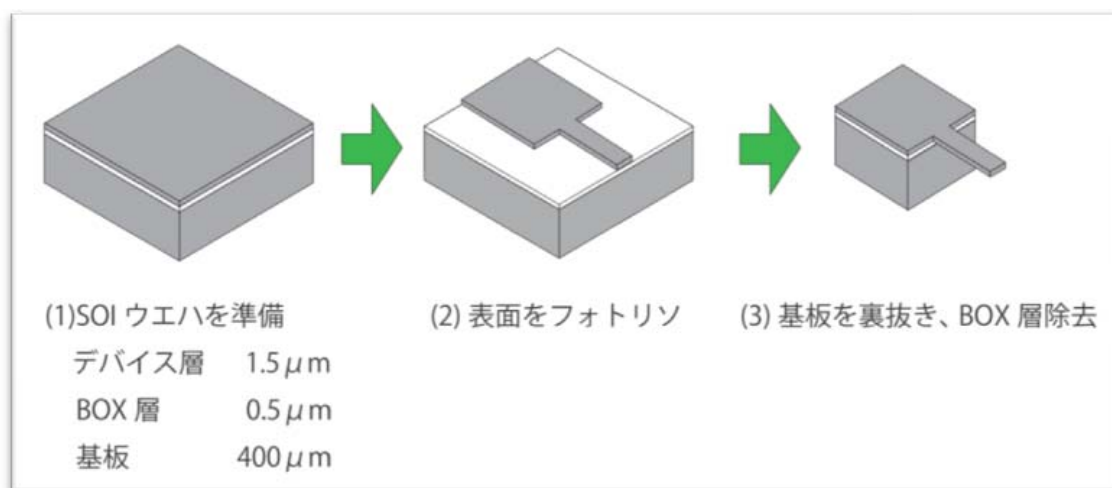
ア. カンチレバー振動特性評価実験

我々は、超低損傷エッチング技術の有効性検証のために、2つのカンチレバー振動特性実験を行った。実験1では、MEMS用途を目的とした高レートエッチング条件でのダメージレス効果の検証を目的とした。ここでは、超低損傷エッチングと通常エッチングのそれぞれでカンチレバー表面をエッチングし比較をすることで機械的效果を確認する。更に実験2では、表面欠陥の除去による機械特性向上のトリートメント効果の検証を目的とした。ここでは、通常エッチング処理により多量の表面欠陥を発生させ振動特性が悪化したカンチレバーを追加で超低損傷エッチングすることで、表面欠陥が除去され、特性が向上するかを検証する。また、評価指標については、カンチレバーの振動特性を表すQ値を用いた。Q値は、振動系の減衰を表す数値であり、減衰が小さければQ値が大きくなり共振ピークが高くなる。逆に減衰が大きければQ値が小さくなり共振ピークは低くなる。しかしながら、エッチングによるカンチレバーの厚み変化によってもQ値は変化するため、我々は、Q値と共振周波数を用いた新たな評価指標を考案した。そして、その変化を観察することで超低損傷エッチングの機械的特性の効果を検証した。

● 振動特性測定用カンチレバー作製

ここでは、振動特性測定用カンチレバーの作製方法について述べる。我々は、カンチレバーを作製する方法としては、最もシンプルであるSOI基板を

用いた作製工程を採用した（図②-(1)-1-1.20）。SOI 基板は、デバイス層 $1.5\ \mu\text{m}$ 、BOX 層 $0.5\ \mu\text{m}$ 、基板 $400\ \mu\text{m}$ のものを使用した。そして、SOI ウェハ表面にフォトリソによりカンチレバー形状を形成する。その後裏面よりカンチレバー土台部分のみを残すように深堀エッチング処理を行い、最後に BOX 層をフッ酸により除去した。我々は、効果検証のためにこのように作製したカンチレバーを超低損傷エッチングと通常エッチングにより加工処理を行った。各エッチング処理は、カンチレバー上部全面に対し行い、アーム部分を構成するデバイス層 $1.5\ \mu\text{m}$ 部分のシリコンをエッチングする。このようにして、カンチレバーのアーム上面部分の表面欠陥をコントロールする。そして、処理前後の違い・処理方法の違いによって表面欠陥状態が異なるカンチレバーを作製し、その振動特性を評価することで、超低損傷エッチングの機械的特性への効果を検証した。



図②-(1)-1-1.20 カンチレバー作製工程図

● エッチング処理条件

実験 1 でのエッチング条件を表②-(1)-1-1.2 に示す。超低損傷エッチングは、MEMS 用途に開発された F_2 ガスと Cl_2 ガスの混合ガスを用いた高レート ($250\text{nm}/\text{min}$) 条件を使用した。一方、通常エッチングは、デポ膜が形成されないようにするため SF_6 ガスのみを使用した。エッチング処理時間は、各エッチング処理でのエッチング量が同じになるように 3 条件を設定した。

表②-(1)-1-1.2 実験1におけるエッチング条件

		超低損傷エッチング	通常エッチング
ガス1	ガス種	F ₂	SF ₆
	流量	40 sccm	140sccm
ガス2	ガス種	Cl ₂	-
	流量	40 sccm	-
RF Power		3000 W	1000 W
Bias Power		30W	60W
エッチング時間		77/112/152sec	10/20/40sec
サンプル数		3/3/3	1/1/1

次に実験2でのエッチング条件を表②-(1)-1-1.3 に示す。超低損傷エッチングは、実験1と同様の条件を設定した。一方、本実験において通常エッチングは、表面欠陥を多く形成することを目的としているため、SF₆ ガスで実際に掘るのではなく、Ar ガスを使用しカンチレバーアーム部分の厚みを変化させることなく表面に欠陥を形成した。超低損傷エッチングの処理時間は、一般的な表面欠陥の深さとされる 100nm 以上を除去できる時間を設定した。一方通常エッチングは、表面欠陥が形成するために十分長い処理時間を設定した。

表 -(1)-1-1.3 実験2におけるエッチング条件

		超低損傷エッチング	通常エッチング
ガス1	ガス種	F ₂	Ar
	流量	40 sccm	50sccm
ガス2	ガス種	Cl ₂	-
	流量	40 sccm	-
RF Power		3000 W	2000 W
Bias Power		30W	0W
エッチング時間		77sec	1200sec
サンプル数		3	3

- カンチレバー振動特性の評価方法

本研究では、真空中でレーザー励振法によってカンチレバーを振動させ、レーザードップラー測定機によって Q 値を計測した。評価系は、真空状態にするためのチャンバ・ロータリーポンプ (RP) ・ターボ分子ポンプ (TMP) 、カンチレバーを振動させるための励振レーザー・オシロスコープ、Q 値測定のためのレーザードップラー測定機・ネットワークアナライザ、サンプル確認用のカメラ、モニターで構成されている。カンチレバーは、チャンバ内のステージに設置され、RP と TMP によって流体抵抗を十分に無視できる程度の真空状態にされる。そして、カンチレバーのアームの根元部分に励振レーザーを照射することでレーザーの熱エネルギーによってアームを微小振動させる。共振は、指定の範囲で励振レーザーの周波数をスイープさせることで発生させる。また、アームの先端部分に測定レーザーを照射し、その戻り信号を計測することで、レーザードップラーの原理により振動によるアームの速度変位を観測する。これらの信号をネットワークアナライザでデータ収集・解析する。このようにして、カンチレバーの共振周波数と Q 値を測定した。

- 評価指標

本研究では、上述の通りカンチレバーの振動の減衰を表す Q 値を測定する。しかし本実験では、カンチレバー上面をエッチング処理するために、カンチレバーアーム部の厚みが処理前後で変化する。Q 値は、アーム部の厚み変化による影響も受ける。そのため、Q 値の単純比較では、表面欠陥影響と厚み変化の影響の両方の変化を観測したことになり、超低損傷エッチングだけの効果を検証することはできない。そこで我々は、Q 値と共振周波数 f によって、Q/f の比をとることで厚み変化の影響を除去した。Q 値と共振周波数 f はともに、カンチレバーの厚さ h に比例することが分かっている。そのため、式 (1) に表される通り、Q/f の値を計算すると厚み h の影響を除去することができる。

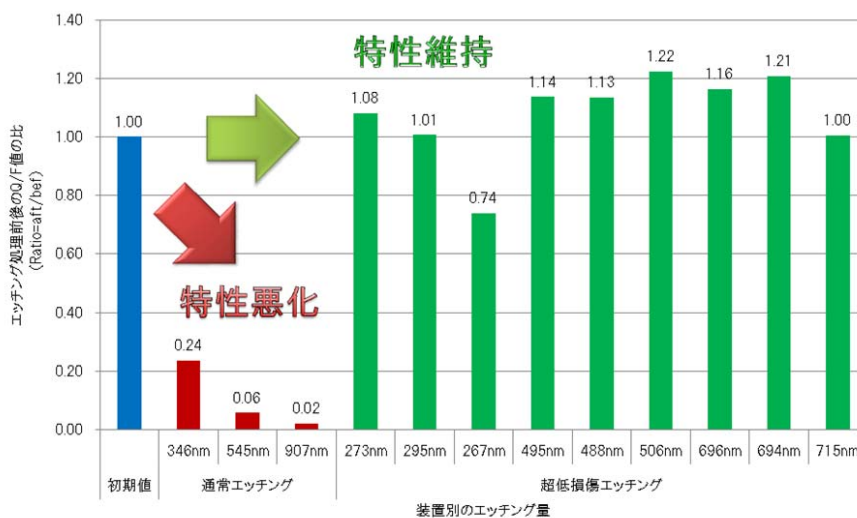
$$\frac{Q}{f} = \frac{2\pi m}{r_f} \propto \frac{h}{r_f} = \frac{h}{ah} \quad (1)$$

よって、我々は本実験において、Q 値と共振周波数 f のそれぞれの値を計測

し、 Q/f の値を比較することで超低損傷エッチングの効果を検証する。

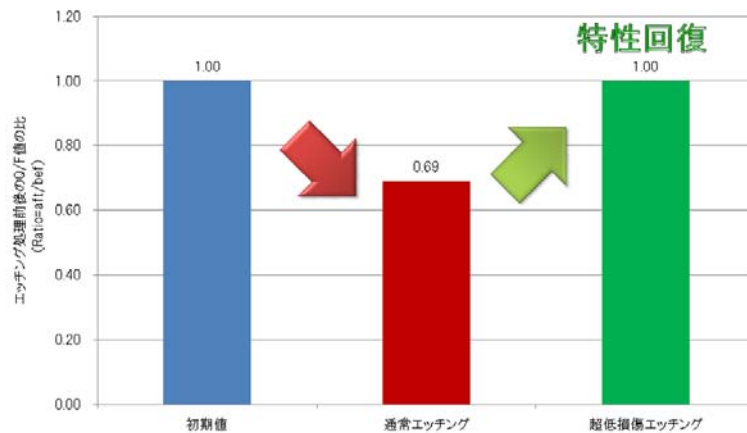
イ. 実験結果

実験 1 により得られた規格化された Q/f の処理前後の変化を図 2 に示す。横軸はエッチング処理別のエッチング量を表し、縦軸は規格化した Q/f の値のエッチング処理前後の比を表す。よって、エッチング処理による表面欠陥によって振動特性が悪化しなければ、 Q/f は維持され処理前後の変化（縦軸の値）は 1 となり、その影響が表れれば低下する。図②-(1)-1-1.21 の結果より、超低損傷エッチングの Q/f の比は、エッチング量によらずほぼ 1 を維持し機械的特性を維持している。一方、通常エッチングの Q/f の比は、エッチング量の増加とともに大きく低下し、その機械的特性が悪化していることがわかる。これらの結果から、超低損傷エッチングが通常エッチングと比較して、機械的特性においても有効であることが確認できた。また、機械的特性を悪化させることなく加工できることも確認できた。



図②-(1)-1-1.21 実験 1 における Q/f の処理前後の変化

実験 2 により得られた規格化された Q/f の処理前後の変化を図②-(1)-1-1.22 に示す。横軸はエッチング処理の工程を表し、縦軸は図②-(1)-1-1.21 の場合と同様に Q/f の比を表す。図②-(1)-1-1.22 の結果より、通常エッチングで一度低下した特性が、超低損傷エッチングにより再び回復していることが確認できた。この結果から、超低損傷エッチングを用いて、表面欠陥を除去できることが確認できた。



図②-(1)-1-1.22 実験2におけるQ/fの処理前後の変化

ウ. まとめ

本研究では、超低損傷エッチングの機械的特性への具体的な効果を検証するために、カンチレバーの振動特性であるQ値と共振周波数を用いて評価を行った。そして、効果検証のため2つの実験を行った。その結果、実験1ではMEMSへの適用を目指した高レートな超低損傷エッチング条件において、カンチレバーの機械的特性が低下しないことを確認し、超低損傷エッチングの具体的な効果を立証した。また、実験2においては、欠陥を有する表面を超低損傷エッチング処理することにより、表面欠陥を除去することができ、その効果として悪化していた機械的特性が回復することが確認できた。この結果は、MEMSでの裏抜きなど極端に深いエッチング処理が必要な場合、通常エッチングで大きく加工した後に、超低損傷エッチングで表面処理すれば、その効果を得られることを示唆しており、MEMSへの適用が期待できる。

(1)-1-1-3 実証/基盤技術研究(H23-H24 の内容)

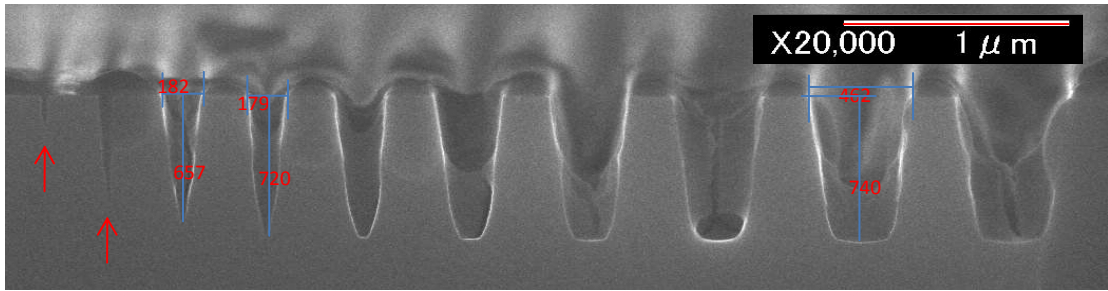
a. エッチング技術開発

ア. 実験によるエッチング条件の最適化

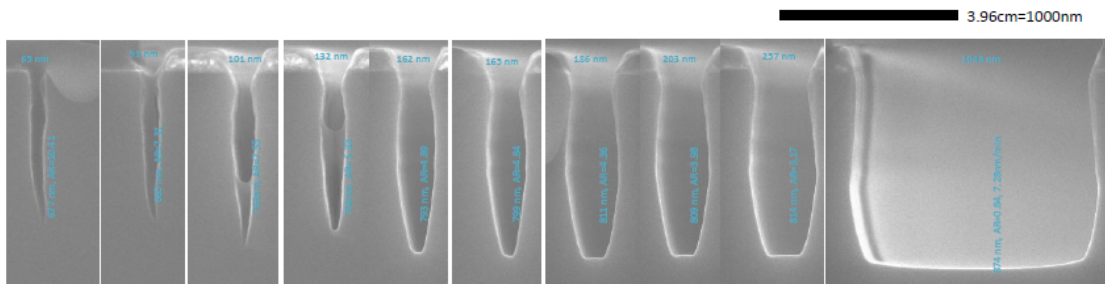
● DLC コートアパーチャの効果

従来はグラファイト母材から形成されたアパーチャを用いてエッチングプロセスを行っていたが、この場合、図②-(1)-1-1.23 に示すようにシリコントレンチのエッチングが阻害され、テーパ形状のエッチングとなっていた(サンプル: Ni マスク L&S パターンシリコン)。これは、アパーチャ表面がプラズマに晒されることでカーボンがスパッタされ、そのカーボンがエッチングサンプル上へ堆積することが原因と考えられた。

そこで、アパーチャ表面をプラズマ耐性のある DLC(ダイヤモンドライクカーボン)によってコーティングし、そのアパーチャを用いてエッチングした結果の例を図②-(1)-1-1.24 に示す(サンプル: Ni マスク L&S パターンシリコン、エッチング条件: $\text{Cl}_2=80\text{sccm}$, 0.3Pa , ステージ温度 30°C , ICP パワー 3kW , 10kHz Pulse , アパーチャーバイアス $V_{pp}=500\text{V}$ (40W), エッチング時間 1 時間)。このように DLC コーティングされたアパーチャを用いることで高アスペクト比のトレンチパターンであってもエッチングが進行することがわかった。しかし、その形状は弓型のいわゆるボーイング形状であった。



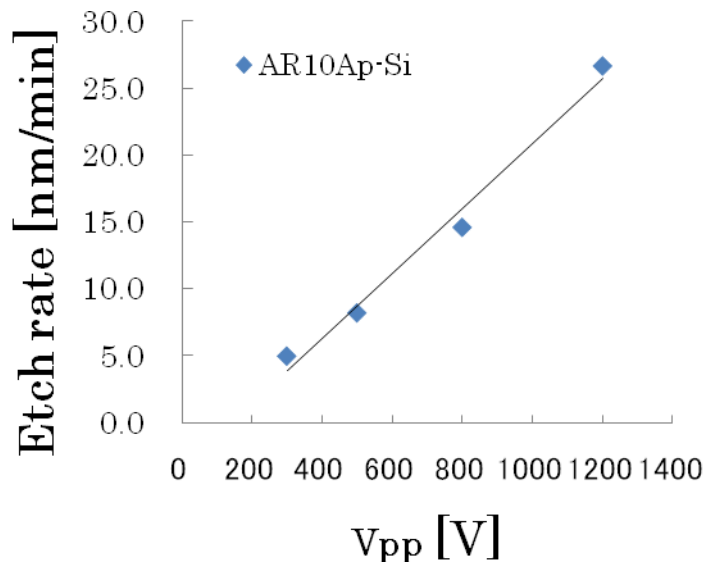
図②-(1)-1-1.23 DLC コートなしアパーチャを用いた場合のエッチング後の断面形状



図②-(1)-1-1.24 DLC コートアパーチャを用いた場合のエッチング後の断面形状

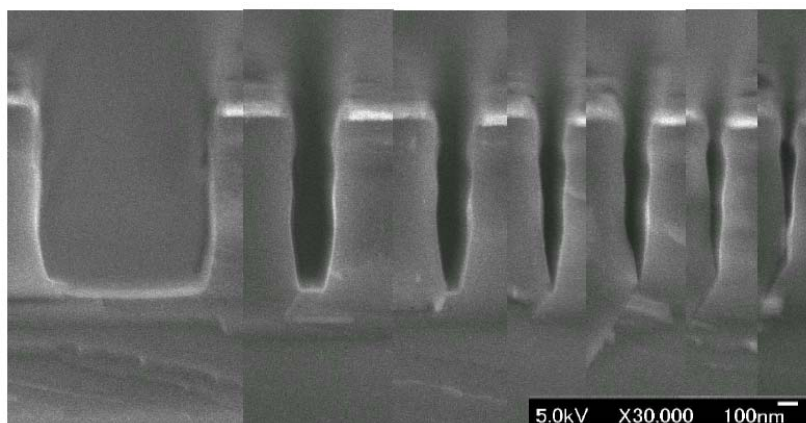
- アパーチャバイアス増加の効果

前記のボーイング形状を改善するためには中性粒子ビームの直進性を増加させることが有効であると考えられ、アパーチャに印加されるバイアス RF (450kHz)のパワーを増加することでビームの加速エネルギーを増加した。この場合、投入パワー変化に伴うバイアス RF の Vpp (peak to peak)の値を指標としてパワーを制御した。図②-(1)-1-1.25 に、バイアス RF の Vpp を 500 から 800, 1200 V (パワーは 40, 70, 140W 設定)へ増加させた場合のエッチングレートを示した。アパーチャバイアス RF の Vpp 増加に伴いエッチングレートが増加することがわかった。

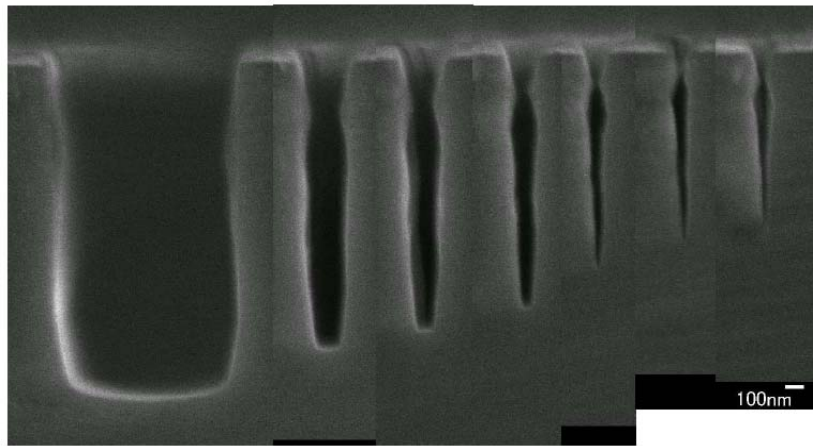


図②-(1)-1-1.25 エッチングレートのバイアス依存性

図②-(1)-1-1.26 と図②-(1)-1-1.27 はそれぞれアパーチャバイアス RF の V_{pp} を 800, 1200 V とした場合の Ni マスクトレッチパターンの断面形状である。バイアス RF の V_{pp} 以外は前記図②-(1)-1-1.24 のエッチング条件と同一である。バイアス RF の V_{pp} の増加に伴い、より深くエッチングされ、形状もやや改善することがわかった。V_{pp}=1200V の場合には、開口幅約 200nm のトレッチにおいて深さは約 1700nm、アスペクト比 7、エッチングレート約 28nm/min となった。

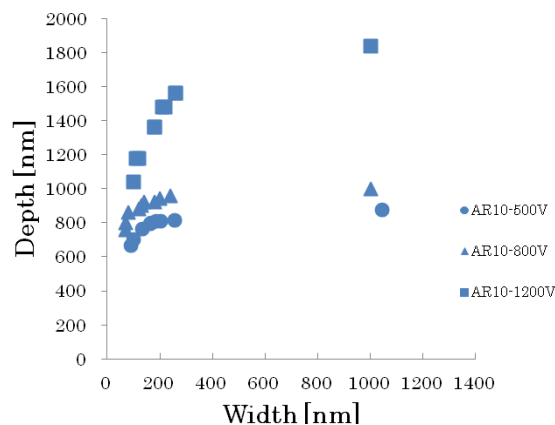


図②-(1)-1-1.26 V_{pp} 800V の場合における断面形状

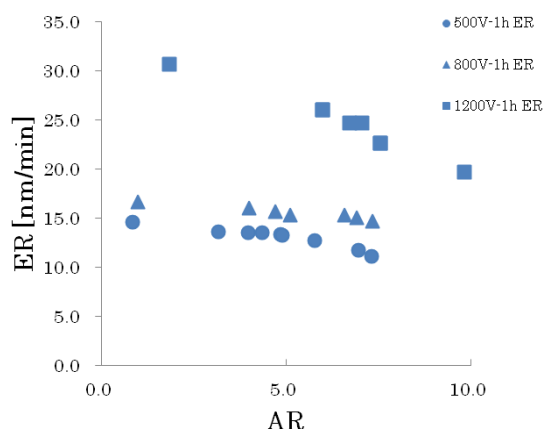


図②-(1)-1-1.27 Vpp 1200V の場合における断面形状

アパーチャバイアスを増加させてNiマスクのL&Sパターンをエッチングした場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.28に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.29に示す。図②-(1)-1-1.28から開口幅が狭くなるとエッチング深さが浅くなり、マイクロローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.29からエッチングアスペクト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。特にアパーチャバイアス $V_{pp}=1200V$ の場合、エッチングアスペクト比の増加に伴うエッチングレートの低下が顕著である。この結果から、アパーチャバイアスを増加させた場合であってもビームの直進性は向上しておらず、アスペクト比の増加に伴いビームフラックスが減少したと考えられる。



図②-(1)-1-1.28 エッチング深さの開口幅依存性



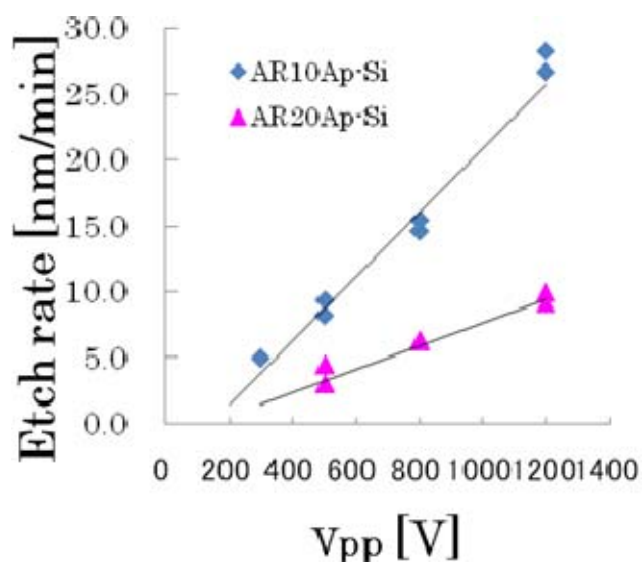
図②-(1)-1-1.29 エッチングレートのアスペクト比依存性

● アパーチャアスペクト比依存性

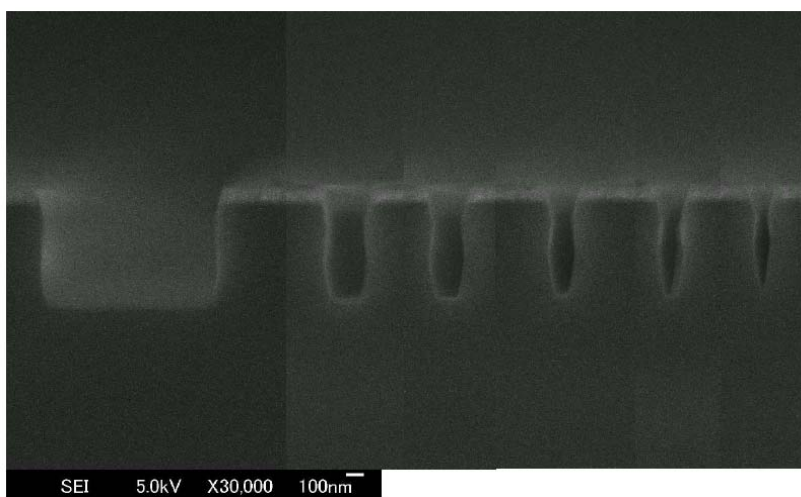
従来は細孔アスペクト比 10 (1mm, 厚さ 10mm, 開口率 50%, 開口範囲 120mm) のアパーチャを用いていたが、そのアスペクト比を 20 へ増加させることで、中性粒子ビームの直進性が向上すると考えられる。そこで、アスペクト比を 20 としたアパーチャ (0.5mm, 厚さ 10mm, 開口率 50%, 開口範囲 120mm) を用いてエッチングを行った。

図②-(1)-1-1.30 にアパーチャアスペクト比 20 の場合のエッチングレートを示す(エッチングサンプル: SOI、設定条件: アスペクト比 10 アパーチャを用いた場合と同一。比較のためアスペクト比 10 の場合のエッチングレートデータもグラフ中に示した)。アパーチャアスペクト比 20 の場合、エッチングレートはアパーチャアスペクト比 10 の場合の約 1/3 となることがわかった。

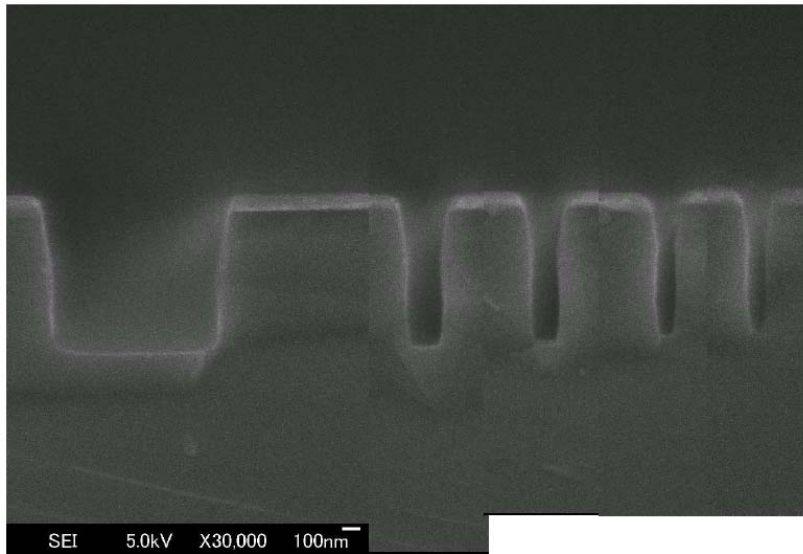
以下に設定条件はアスペクト比 10 アパーチャを用いた場合と同一とした上でアスペクト比 20 アパーチャを用いてエッチングした結果について説明する。図②-(1)-1-1.31 は $V_{pp}=500V$ の場合の結果である。また、アパーチャバイアス V_{pp} を 800V, 1200V と増加させた場合の断面形状をそれぞれ、図②-(1)-1-1.32、図②-(1)-1-1.33 に示す。これらの結果から、アスペクト比 20 のアパーチャを用いた上で、さらにアパーチャバイアスを増加させるとエッチング形状が改善することがわかった。



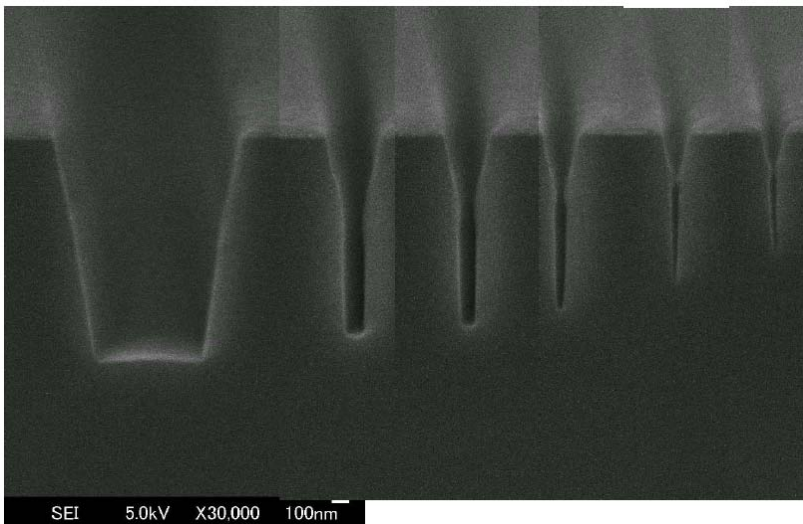
図②-(1)-1-1.30 エッチングレートのバイアス依存性



図②-(1)-1-1.31 アパーチャアスペクト比 20, バイアス V_{pp} 500V における断面形状



図②-(1)-1-1.32 アパーチャアスペクト比 20, バイアス V_{pp} 800V における断面形状

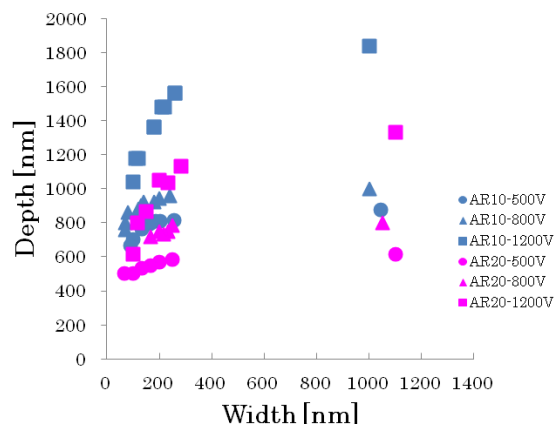


図②-(1)-1-1.33 アパーチャアスペクト比 20, バイアス V_{pp} 1200V における断面形状

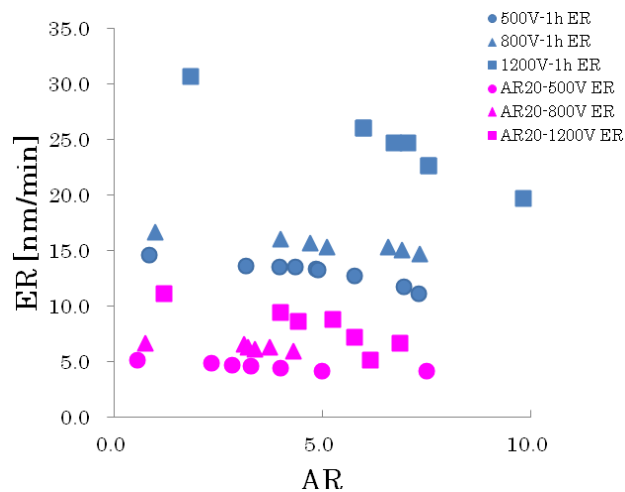
アスペクト比 20 のアパーチャを用いた上でアパーチャバイアスを増加させて Ni マスクの L&S パターンをエッチングした場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.34 に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.35 に示す (比較のため図中にはアパーチャアスペクト比 10 の結果も示した)。

図②-(1)-1-1.34 からアパーチャアスペクト比 10 の場合と同様に、開口幅が狭くなってくると、エッチング深さが浅くなり、マイクロ・ローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.35 からエッチングアスペク

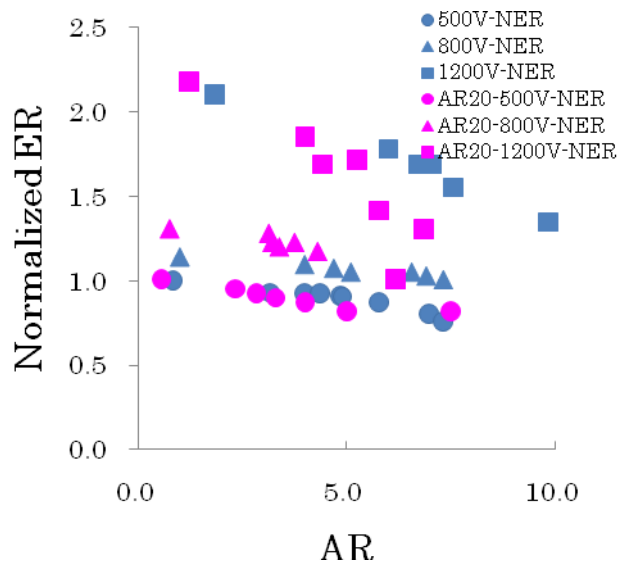
ト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。図②-(1)-1-1.36 にバイアス $V_{pp}=500V$ のときのエッチングレートで規格化したレートとエッチングアスペクト比との関係を示した。アスペクト比 20 のアパーチャを用いた場合には、バイアス $V_{pp}=800, 1200V$ のときに、トレンチのアスペクト比に依存したレート低下の割合がアパーチャアスペクト比 10 の場合よりも緩和されることがわかった。この理由は、アパーチャアスペクト比 20 によりビームがコリメートされ、狭小部へより到達しやすくなったためと考えられる。



図②-(1)-1-1.34 エッチング深さの開口幅依存性



図②-(1)-1-1.35 エッチングレートのアスペクト比依存性



図②-(1)-1-1.36 規格化エッチレートのアスペクト比依存性

● マスク材料依存性（酸化膜マスクの場合）

以下にマスク材料が酸化膜である L&S パターンをエッチングした結果について記述する。アパーチャ（アスペクト比 10, 20）及びエッチング条件は Ni マスクの L&S パターンをエッチングした場合と同様であり、下記のようにアパーチャアスペクト比とアパーチャバイアス V_{pp} とを変化させた条件を用いてエッチングした。アパーチャアスペクト比とアパーチャバイアス V_{pp} 以外のエッチング条件は、前記図②-(1)-1-1.31 のエッチング条件と同一であり、エッチング時間はアパーチャアスペクト比 10 の場合 1 時間、アスペクト比 20 の場合は 2 時間とした。

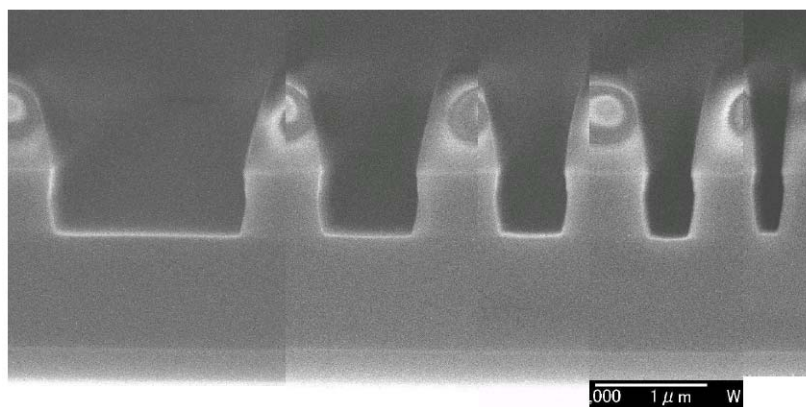
・アパーチャアスペクト比 10 の場合

アパーチャアスペクト比 10、アパーチャバイアス V_{pp} をそれぞれ 500, 800, 1200V とした条件でエッチングした Si トレンチの断面形状を図②-(1)-1-1.37, 図②-(1)-1-1.38, 図②-(1)-1-1.39 に示す。バイアス V_{pp} の増加に伴い形状が改善されることがわかった。

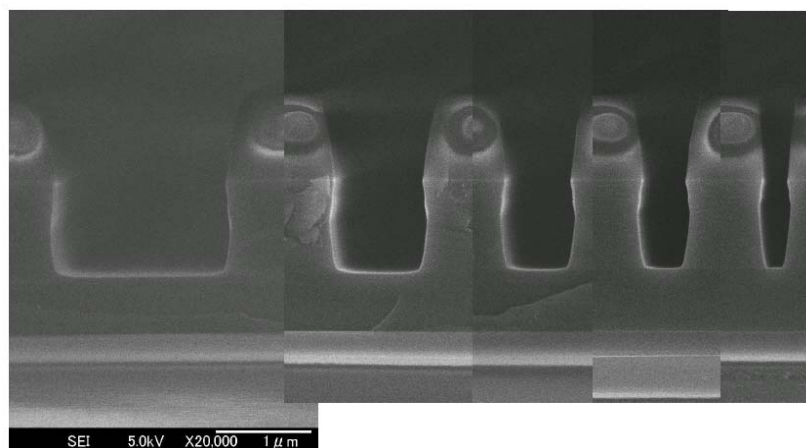
Ni マスクの L&S パターンの場合と同様に、アパーチャアスペクト比 10 でアパーチャバイアスを増加させて酸化膜マスクの L&S パターンをエッチングした場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.40 に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.41 に示す。

図②-(1)-1-1.40 から開口幅が狭くなってくるとエッチング深さが浅くなり、

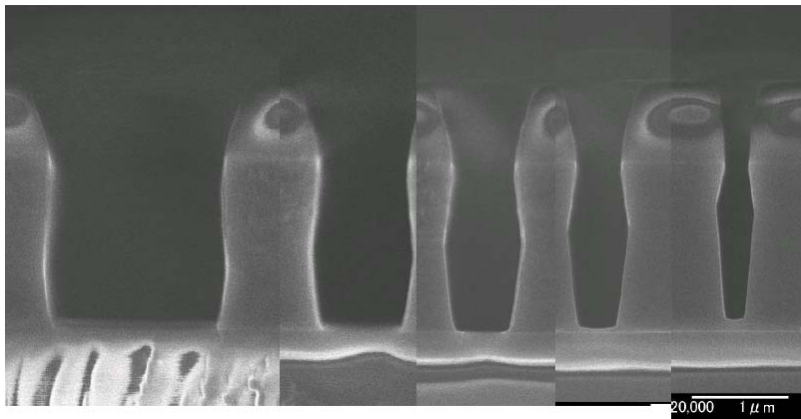
マイクロ・ローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.39からエッチングアスペクト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。特にアパーチャバイアス $V_{pp}=1200V$ の場合、エッチングアスペクト比の増加に伴うエッチングレートの低下が顕著である。



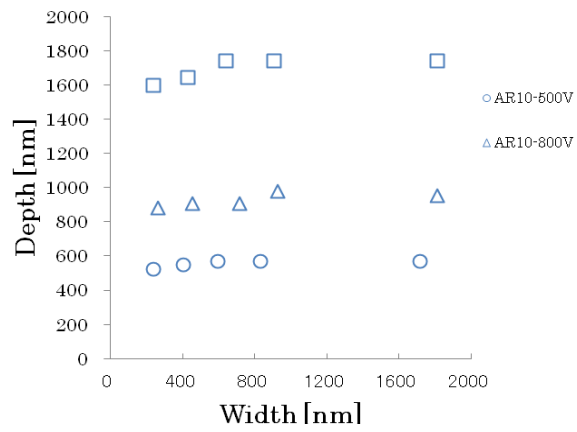
図②-(1)-1-1.37 $V_{pp}=500V$ における断面形状



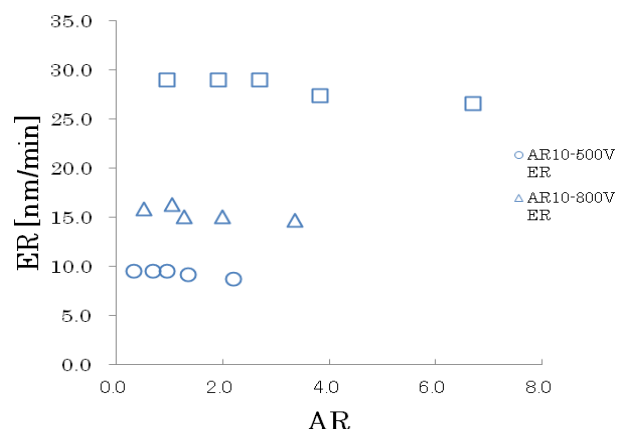
図②-(1)-1-1.38 $V_{pp}=800V$ における断面形状



図②-(1)-1-1.39 $V_{pp}=1200V$ における断面形状

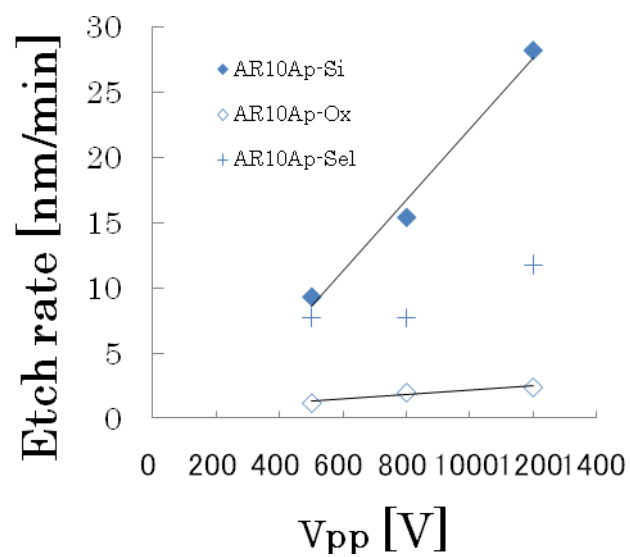


図②-(1)-1-1.40 エッチング深さの開口幅依存性



図②-(1)-1-1.41 エッチングレートのアスペクト比依存性

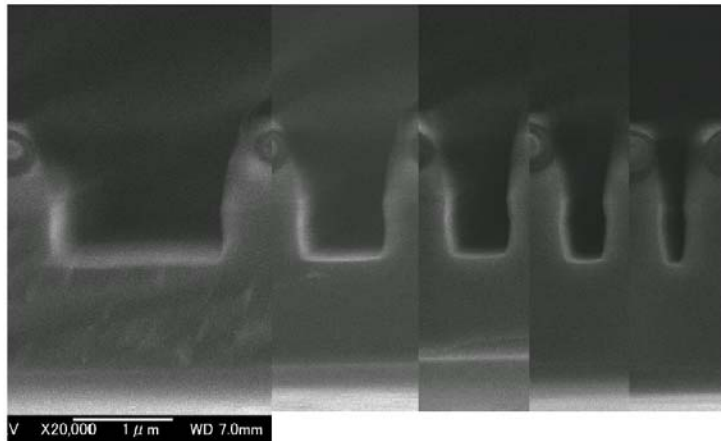
図②-(1)-1-1.42 にアパーチャバイアス V_{pp} を 500, 800, 1200V と増加させた場合の各開口幅についてのシリコンと酸化膜のエッチングレートのそれぞれの平均値と選択比を示す。



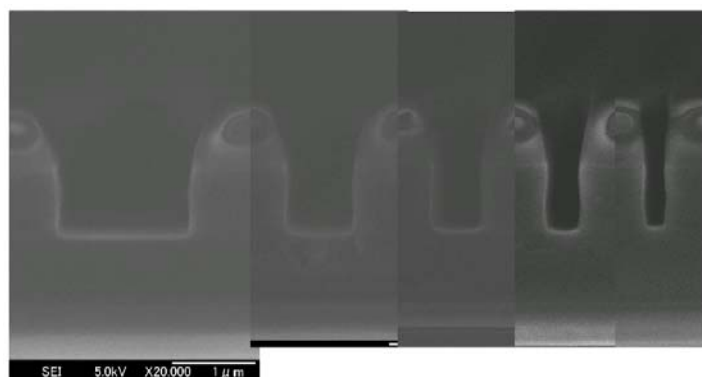
図②-(1)-1-1.42 シリコン、酸化膜のエッチングレートと選択比

・アパーチャアスペクト比 20 の場合

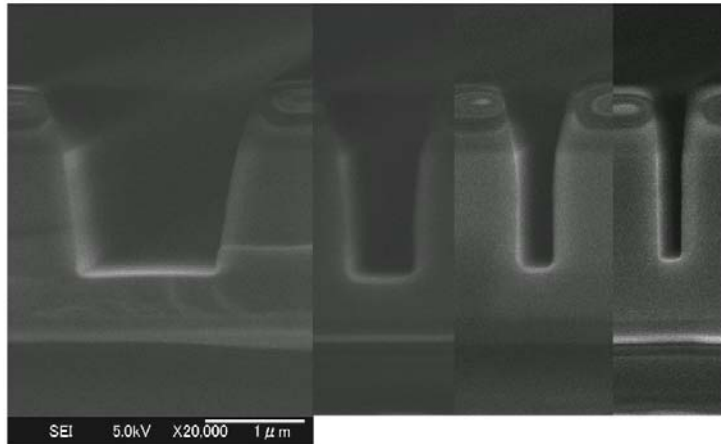
アパーチャアスペクト比 20、アパーチャバイアス V_{pp} をそれぞれ 500, 800, 1200V とした条件でエッチングした Si トレンチの断面形状を図②-(1)-1-1.43, 図②-(1)-1-1.44, 図②-(1)-1-1.45 に示す。アパーチャバイアス V_{pp} の増加に伴い形状が改善され、さらにアパーチャアスペクト比 10 の場合と比較してより形状が垂直に近づいた。 $V_{pp}=1200V$ の場合、線幅約 200nm のトレンチにおいてその深さは約 1140nm、アスペクト比は約 6、エッチングレートは約 10nm/min となった。



図②-(1)-1-1.43 $V_{pp}=500V$ における断面形状



図②-(1)-1-1.44 $V_{pp}=800V$ における断面形状

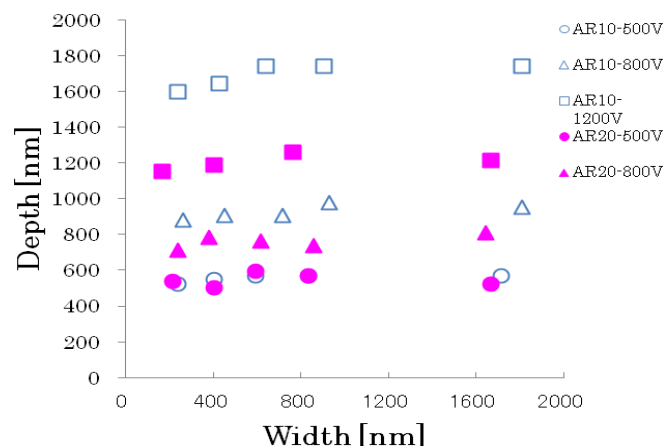


図②-(1)-1-1.45 Vpp=1200Vにおける断面形状

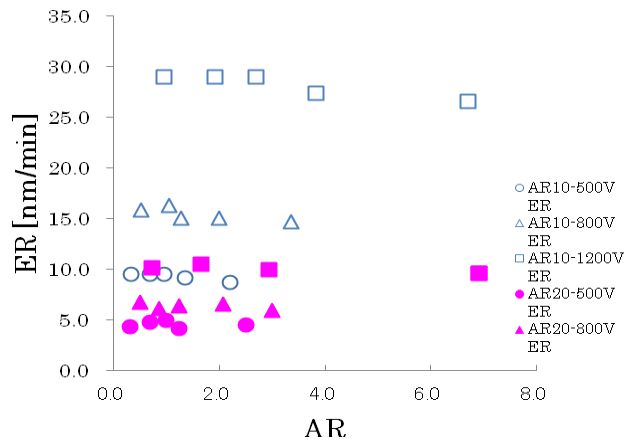
この場合の開口幅とエッチング深さを図②-(1)-1-1.46に示し、その場合のエッチングアスペクト比とエッチングレートを図②-(1)-1-1.47に示す。

図②-(1)-1-1.46からNiマスクのL&Sパターンの場合と同様に、開口幅が狭くなってくると、エッチング深さが浅くなり、マイクロ・ローディング効果が表れていることがわかる。また、図②-(1)-1-1.47からエッチングアスペクト比の増加に伴い、エッチングレートが低下することがわかる。特にアパーチャバイアス Vpp=1200Vの場合、エッチングアスペクト比の増加に伴うエッチングレートの低下が顕著である。

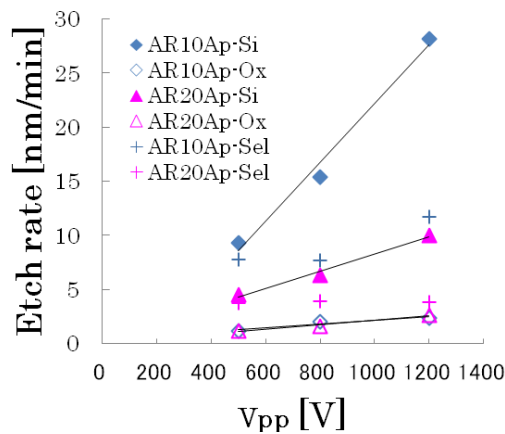
また、アパーチャバイアス Vppを500, 800, 1200Vと増加させた場合の各開口幅についてのシリコンと酸化膜マスクのそれぞれの平均のエッチングレートと選択比を図②-(1)-1-1.48に示す。



図②-(1)-1-1.46 エッチング深さの開口幅依存性

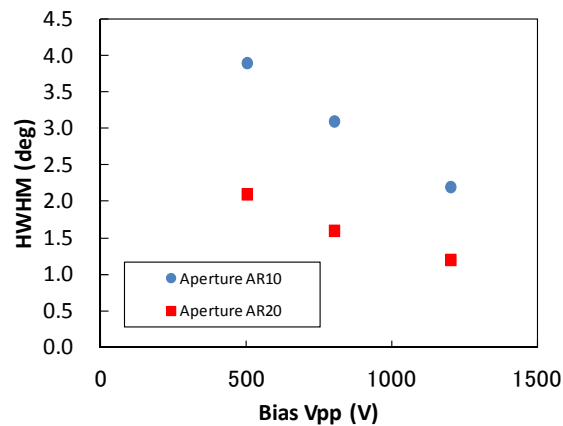


図②-(1)-1-1.47 エッチングレートのアスペクト比依存性



図②-(1)-1-1.48 シリコン、酸化膜のエッチングレートと選択比

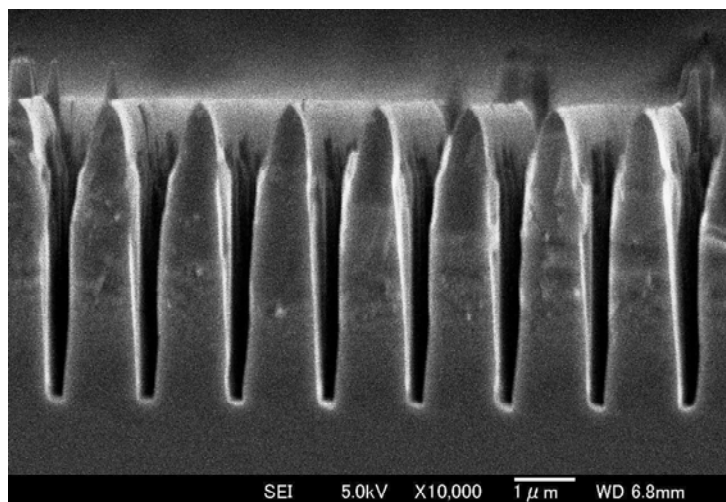
図②-(1)-1-1.49はアパーチャバイアス V_{pp} を増加させたときにアパーチャアスペクト比が 10 と 20 のそれぞれの場合について、アパーチャから射出される中性粒子ビームの角度分布の半値半幅をモンテカルロシミュレーションから求めた結果である。アパーチャアスペクト比が 10 から 20 へ増加すると角度分布がおよそ 1/2 になり、アパーチャバイアスの増加と共に、さらに角度分布が減少することが予想される。このようにアパーチャアスペクト比とアパーチャバイアスの増加によって中性粒子ビームの角度分布が減少することで、より直進性の高い垂直な断面形状のエッチングが進行したと考えられる。



図②-(1)-1-1.49 中性粒子ビームの角度分布のシミュレーション結果

・シリコンの深掘りエッチング(酸化膜マスクの場合)

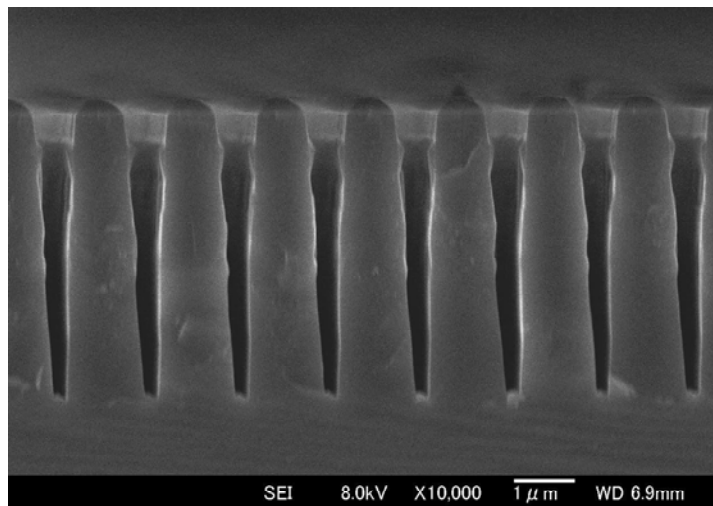
これまで、シリコンのエッチング深さは1 μm 程度であったが、エッチング時間を長くすることでシリコンの深掘りエッチングを行った。図②-(1)-1-1.50に深掘りエッチング後のシリコントレンチ断面を示す。アパーチャアスペクト比：20、アパーチャ印加バイアス(Vpp)は1200Vであり、トータル8時間のエッチングを行った。図②-(1)-1-1.50に示されたように、約5 μm の深さのトレンチを形成できた。しかしながら、酸化膜マスクがエッチングされて消失し、トレンチ上部がエッチングされて拡がっていることがわかる。



図②-(1)-1-1.50 シリコン（酸化膜マスク）の深掘りエッチングの様子

・エッチング選択比の向上(酸化膜マスクの場合)

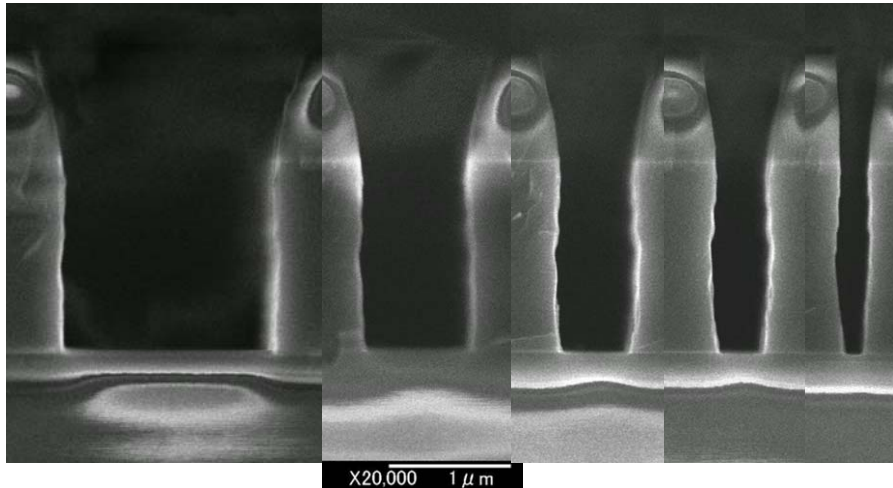
これまで、アパーチャアスペクト比：20、アパーチャ印加バイアス(Vpp)が1200Vの場合、Siエッチングの対酸化膜マスク選択比は約3-5程度であった。このような選択比をさらに向上させる目的から、アパーチャ印加バイアスを1000Vに設定してシリコントレンチのエッチングを行った。ガスやソースパワー条件等は1200Vの場合と同一である。図②-(1)-1-1.51にエッチング後のシリコントレンチ断面を示す。図に示されたように、線幅約0.28 μm 、深さ約4.7 μm のトレンチを形成できた。そのアスペクト比は17である。また、シリコンエッチングの対酸化膜マスク選択比は約6となり、比較的長時間のエッチングを行っても酸化膜マスクが消失することを防止できた。



図②-(1)-1-1.51 選択比を向上させたシリコンの深堀りエッチングの様子

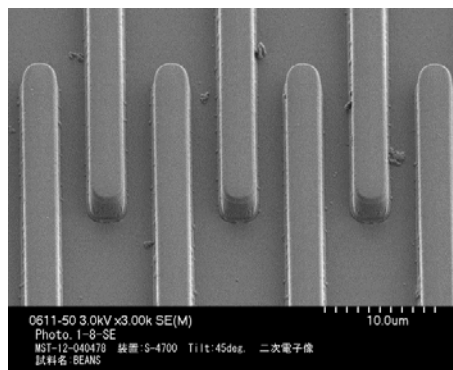
● MEMS パターン（酸化膜マスク）のエッチング

これまで、L&SパターンをエッチングすることでSiトレンチを形成し、そのエッチング条件を最適化してきた。また、図②-(1)-1-1.52に示したように、SOIウェハの線幅の異なるトレンチを同時にエッチングした場合であっても、トレンチ下部のSiと酸化膜の界面にノッチのようなものは観察されず、従来のプラズマエッチングのように、プラズマ中の荷電粒子の帯電による悪影響は超低損傷では見られないことが確認できている。

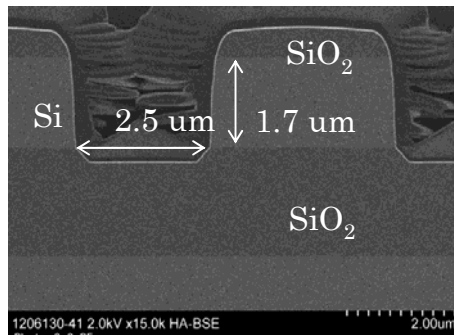


図②-(1)-1-1.52 SOI ウェハのエッチングの様子

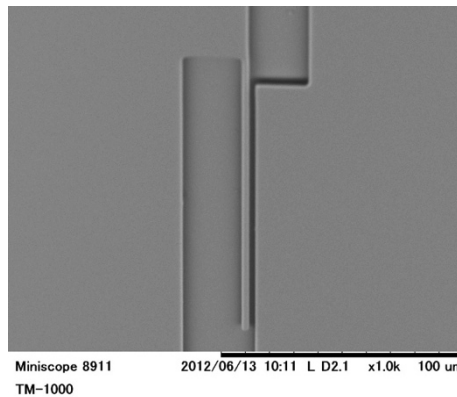
次の段階として、このような超低損傷エッチングによる最適エッチング条件を用いてカンチレバー等の（酸化膜マスク）MEMS パターンをエッチングした。図②-(1)-1-1.53, 図②-(1)-1-1.54, 図②-(1)-1-1.55, 図②-(1)-1-1.56 にそれらのエッチング後の SEM 写真を示す。いずれのパターンにおいても、ノッチや形状異常等は観察されず、良好なエッチングが達成された。



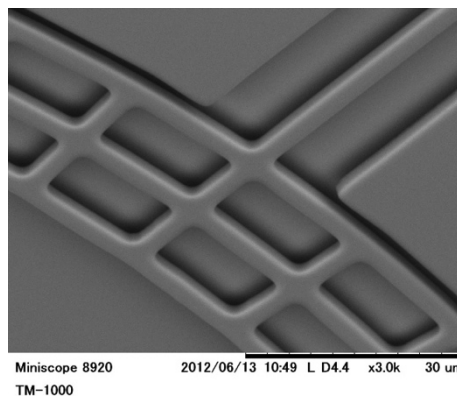
図②-(1)-1-1.53 MEMS パターン（櫛歯）のエッチングの様子



図②-(1)-1-1.54 MEMS パターン（櫛歯）のエッチング（断面）形状



図②-(1)-1-1.55 MEMS パターン（カンチレバー）のエッチングの SEM 像

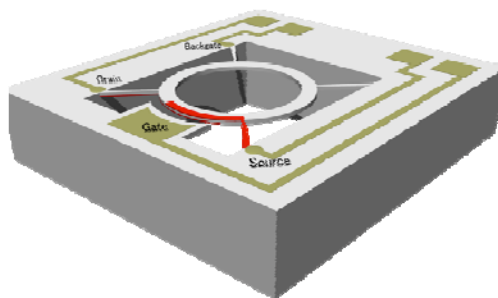


図②-(1)-1-1.56 MEMS パターン（振動子）のエッチングの SEM 像

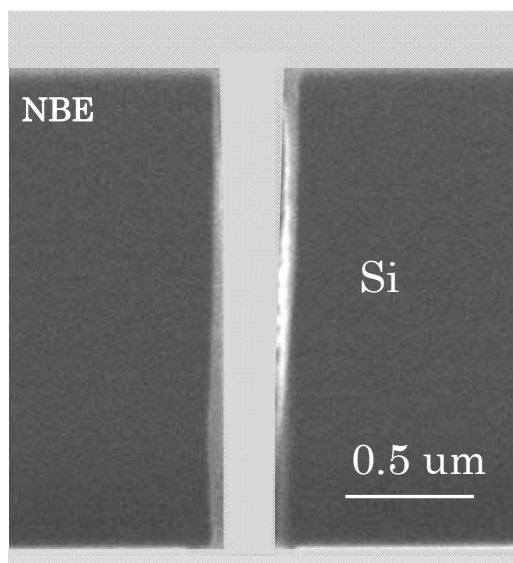
● VB-FET パターンのエッチング

すでに述べたように、本プロジェクトでは、超低損傷エッチングの有効性を最大に活用できるデバイスとして、トランジスタと MEMS の集積化デバイ

スである Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET)の作製を超低損傷エッチングによって実現することを目標の一つとして研究開発を進めてきた。VB-FET ではゲート電極と振動子側面にあるトランジスタのチャンネル部分がエアギャップとなった構造を持ち、そのエアギャップの間隔は約 $0.2\ \mu\text{m}$ 、高さは約 $2\ \mu\text{m}$ である。図②-(1)-1-1.58 に、前述したシリコントレンチのエッチング条件を用いてエッチングした MEMS-Tr.のエアギャップ部分の断面 TEM 写真を示す。図示されたように、上部から下部まで平滑な側面が保たれており、ほぼ垂直にエッチングされていることがわかる。また、他の章に記述されているように、超低損傷エッチングにより形成した VB-FET のトランジスタ特性は、従来技術である DRIE 等でエッチングした場合よりも優れていることが示された。



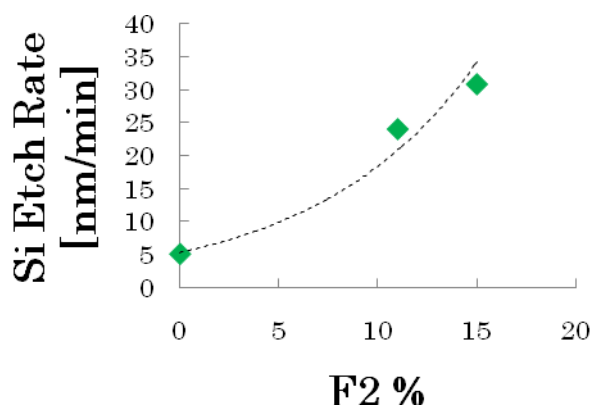
図②-(1)-1-1.57 VB-FET のイメージ図



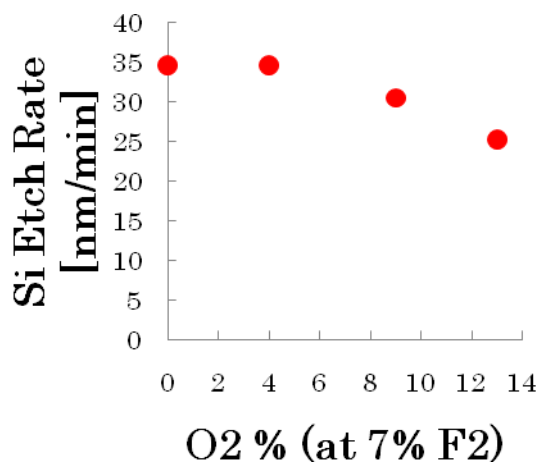
図②-(1)-1-1.58 VB-FET のエアギャップ部分の断面

- エッチングレートの高速化

図②-(1)-1-1.59 に示したように、 Cl_2 ガスに F_2 ガスを加えた混合ガスの ICP プラズマから発生させた中性粒子ビームを用いることで、Si のエッチングレートが増加することが知られているが、 F_2 ガスを加えることで等方的なエッチングが進行し、エッチング形状が横方向へ広がったものとなりやすい。そこで、 Cl_2/F_2 混合ガスにさらに O_2 ガスを加えることで側壁保護膜を生じさせて異方性のエッチングを行うことを試みた。図②-(1)-1-1.60 は F_2 ガスの添加流量比率を 7% に固定し、さらに O_2 を添加した場合の Si のエッチングレートの変化を示す。



図②-(1)-1-1.59 Cl_2/F_2 混合プラズマの中性粒子ビームの Si エッチングレート

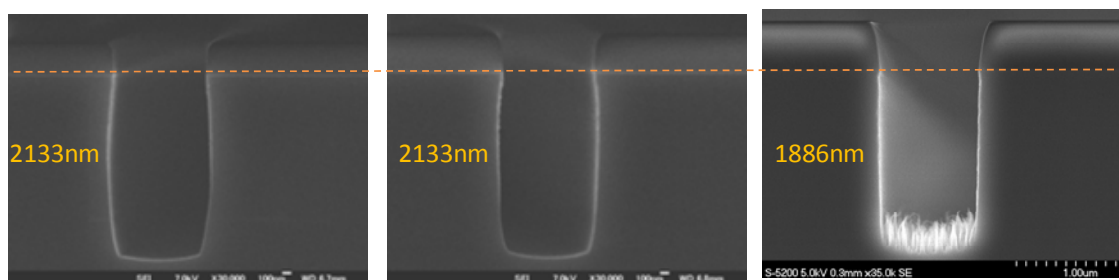


図②-(1)-1-1.60 $\text{Cl}_2/\text{F}_2/\text{O}_2$ 混合時の中性粒子ビームの Si エッチングレート

図②-(1)-1-1.61 に F₂ を 7%添加 (左) に固定し、O₂ の添加量を 4% (中) , 9% (右) と増加した場合の断面 SEM 写真を示す。尚、エッチング条件は下記である。

- ・ アパーチャアスペクト比: 20
- ・ ICP パワー : 2kW, パルス ON/OFF: 50us/50us, Bias power: 110W(Vpp=1000V)
- ・ 全ガス流量: 45 sccm, 圧力: 0.2 Pa
- ・ エッチング時間:60 min

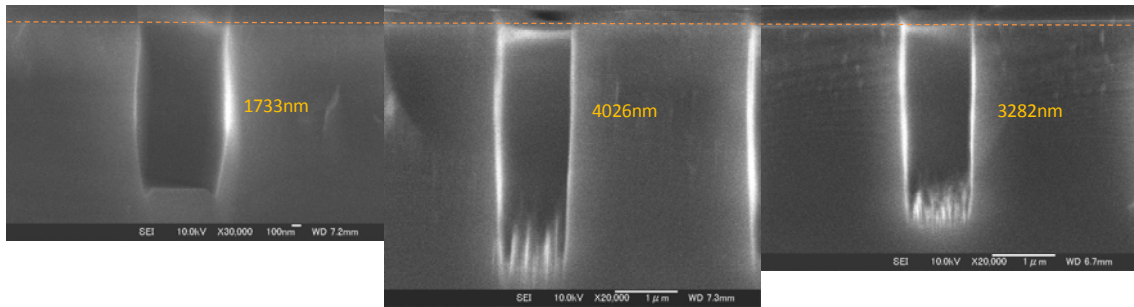
O₂ の添加量が 9% の場合にほぼ垂直なエッチング形状が得られたが、エッチングレートが低下すると共に、トレンチ底部に Si グラスが発生した。



図②-(1)-1-1.61 F₂ 7%添加 (左) 固定、O₂ 添加量 4% (中) , 9% (右) の場合の断面 SEM 写真

次に F₂ を 7%添加 (左) に固定し、O₂ の添加量を 9% (中) , 13% (右) と増加し、さらに ICP パワーを 3kW に増加した場合の断面 SEM 写真を図②-(1)-1-1.62 に示す。尚、エッチング条件は下記である。

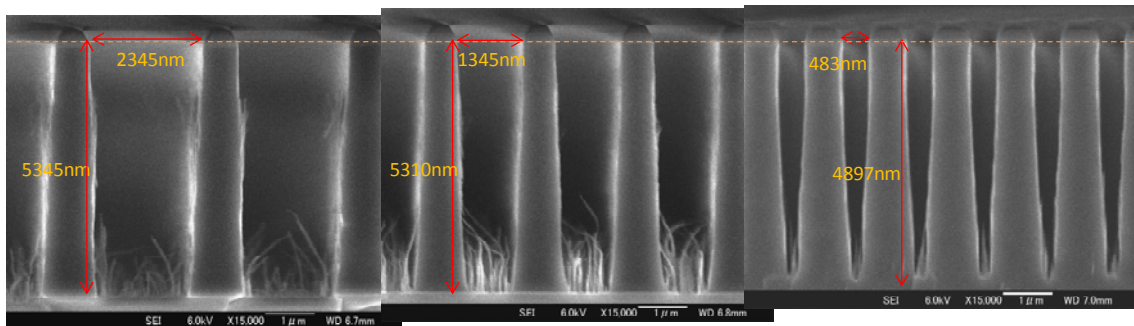
- ・ アパーチャアスペクト比: 20
- ・ ICP パワー : 3kW, パルス ON/OFF: 50us/50us, Bias power: 125W(Vpp=1000V)
- ・ 全ガス流量: 45 sccm, 圧力: 0.2 Pa
- ・ エッチング時間:60 min



図②-(1)-1-1.62 F₂ 7%添加（左）固定、O₂ 添加量 9%（中）、13%（右）の場合の断面 SEM 写真

ICP パワーを 3kW に増加することで、O₂ の添加量 9%（中）の場合にエッチングレートが約 66 nm/min となった。

F₂/O₂= 7/9%添加の条件で SOI ウェハ上の線幅の異なる L&S パターンをエッチングした結果の断面 SEM 写真を図②-(1)-1-1.63 に示す。線幅に依存してエッチングレートが異なっており、線幅 2345-1345nm では約 53nm/min であり、対酸化膜選択比は約 6.5 であった。線幅 483nm では約 49nm/min であり、対酸化膜選択比は約 4.5 であった。

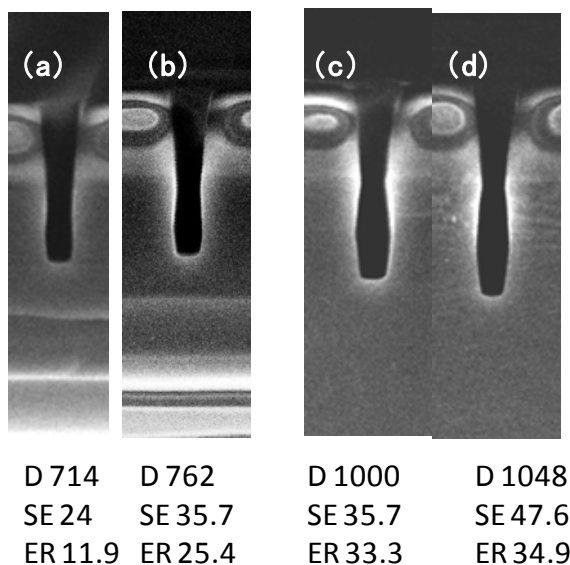


図②-(1)-1-1.63 SOI ウェハ上の線幅の異なるトレンチエッチング

次に、基板設定温度を従来の 30 から 60°C へ上げることでエッチング中のトレンチ底部からの反応生成物の脱離率を増加させ、エッチングレートを増加させることを試みた。

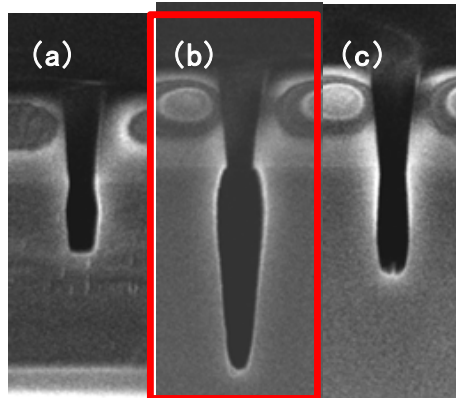
図②-(1)-1-1.64 (a), (b), (c), (d) はそれぞれ 30 分間のエッチングで、Cl₂(45sccm)100% 30 , F₂/ O₂=7/ 4% 30 , F₂/ O₂=7/ 4% 60 , F₂/ O₂=7/ 10% 60 , とした場合の結果である (D:深さ、SE: 選択比、ER:エッチレート)。(b)と(c)の比較から、基板設定温度を従来の 30 から 60°C へ上げることでエッチレート

が約 25 から 33nm/min へわずかに増加したことが分かる。



図②-(1)-1-1.64 30 分間のエッチング、条件はそれぞれ(a)Cl₂(45sccm)100% 30 , (b)F₂/ O₂=7/ 4% 30 , (c)F₂/ O₂=7/ 4% 60 , (d)F₂/ O₂=7/ 10% 60 ,とした場合の断面 SEM 画像

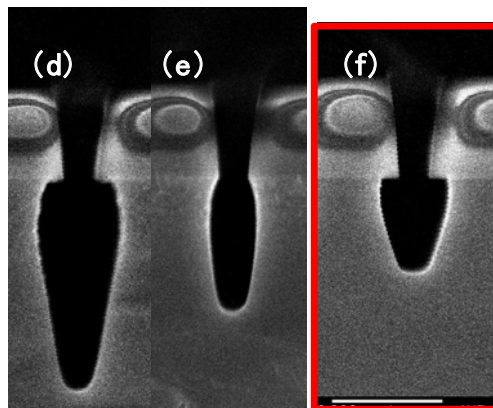
図②-(1)-1-1.65 (a), (b), (c)はそれぞれ、Cl₂(80sccm)100% 60 , F₂/ O₂=10/ 10% 60 , F₂/ O₂=10/ 12% 60℃とした場合の結果である。ここでは全流量を増加させた場合の効果も合わせて実験した。(b)に示したように、F₂/ O₂=10/ 10% 60℃の条件において、エッチレートは約 62 nm/min となった。



D 690	D 1857	D 952
SE 35.7	SE 95.2	SE 35.7
ER 11.5	ER 61.9	ER 31.7

図②-(1)-1-1.65 エッチング条件をそれぞれ、(a)Cl₂(80sccm)100% 60 , (b)F₂/ O₂=10/ 10% 60 , (c)F₂/ O₂=10/ 12% 60°Cとした条件の断面 SEM 画像

図②-(1)-1-1.66 (d), (e), (f)はそれぞれ、Cl₂(80sccm)100% 60 , F₂/ O₂=15/ 15% 30 , F₂/ O₂=15/ 20% 60 , F₂/ O₂=20/ 25% 60°C (エッチング時間 10 分) とした場合の結果である。(f)に示したように、F₂/ O₂=20/ 25% 60°Cの条件において、エッチングレートが約 100nm/min となった。しかしながら、横方向のエッチングが起きており、等方的なエッチングとなった。これらの結果から、全流量 80sccm, 圧力 0.3 Pa において F₂/ O₂の添加%を調整することで、エッチングレート最大 100nm/min を達成できたが、ある程度の垂直エッチング形状を保つため、実用的なエッチングレートは、約 50-60nm/min となった。



D 1952	D 1238	D 1000
SE 238	SE 76	SE 190
ER 65.0	ER 41.3	ER 100

図②-(1)-1-1.66 エッチング条件をそれぞれ、(d)Cl₂(80sccm)100% 60℃, (e) F₂/ O₂=15/15% 30℃, (f) F₂/ O₂=15/ 20% 60℃, F₂/ O₂=20/ 25% 60℃ (エッチング時間 10 分) とした場合の断面 SEM 画像

イ. シミュレーション技術

- 時間発展量子電子動力学(TD-DFT)法によるアパーチャ設計シミュレーション
- ・ 大型モデル系での再計算

これまでにイオンがアパーチャ側壁に衝突する際の電子交換による中性化過程を時間依存 Kohn-Sham 方程式に基づいた第一原理量子電子動力学シミュレーションにより解析した。従来のモデル系は空間サイズが狭いため粒子が側壁モデルに衝突した際に電子が周辺に散乱し、衝突後の粒子のイオン状態を定量的な評価の精度に問題があった。このため計算モデル系を図②-(1)-1-1.67 のように大型化することで再計算を行った。

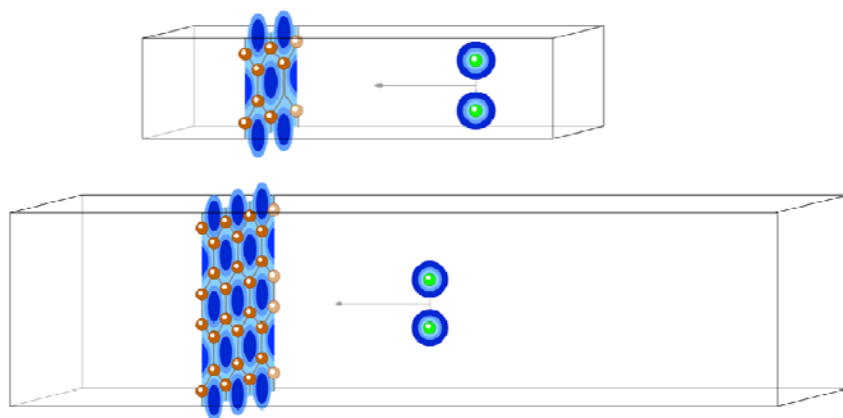


図 ②-(1)-1-1.67 従来の計算モデル(上)と大型の計算モデル(下)。電子数 3 倍、空間格子 6 倍、経過時間 1.5 倍に拡大。

100eV での加速に相当する運動エネルギーで塩素の 4 種類の粒子をグラファイト面に垂直に衝突させるシミュレーションを行った。衝突後の粒子周辺の電子数として得られた期待値を表②-(1)-1-1.4 に示す。

表②-(1)-1-1.4 100eV 垂直照射での塩素粒子の価電子数の変化

粒子 形態	価電子数の期待値	
	衝突前	衝突後
Cl ⁻	8.0	6.8
Cl	7.0	6.6
Cl ₂	14.0	13.6
Cl ₂ ⁺	13.0	13.3

これらの衝突後の価電子数の結果から各粒子の以下の性質が推測される。

- ・塩素の負イオン原子は衝突で価電子を1個以上失い中性化する。
- ・塩素の中性原子は衝突で価電子を捨てることはなく負イオンに戻ることは無い。
- ・塩素の中性分子は衝突で価電子を失い一部が正イオンに戻る。
- ・塩素の正イオン分子は衝突で価電子を拾い一部が中性化する。

これらの結果をまとめて以下の性質が推測される。

- ・負イオンはアパーチャ側壁での衝突でいったん中性化されると通過時の多重衝突を経ても中性状態を保つため、通過後の粒子の中性化が高確率となる。
- ・正イオンは衝突での中性化確率が低いうえに、再度の衝突で再イオン化されるため、多重衝突を経ても、通過後の粒子の中性化が低確率にとどまる。

・正負イオンの中性化メカニズムの違い

負イオンの高い中性化率と正イオンの低い中性化率の違いの原因を電子の波動関数の解析により解析した。衝突前にイオン軌道にあった電子が他のイオン軌道や基板軌道に遷移する様子、その逆に衝突前に基板軌道にあった電子が他の基板軌道やイオン軌道に遷移する様子を解析した。その波動関数の空間的な広がりの変化を図②-(1)-1-1.68に示す。

Cl-とグラファイトとの衝突		Cl ₂ ⁺ とグラファイトとの衝突	
Cl-軌道のひとつ	基板軌道のひとつ	Cl-軌道のひとつ	基板軌道のひとつ

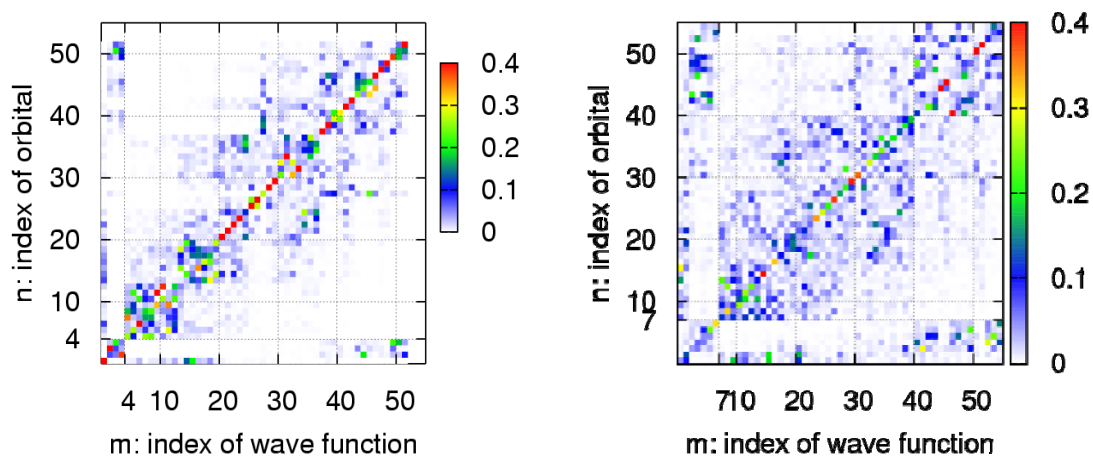
図②-(1)-1-1.68 衝突過程での一部の波動関数の時間発展の様子

これらの衝突後の波動関数の結果から衝突による遷移の以下の性質が推測される。

- ・ 負イオンの衝突ではイオン軌道の電子の一部が基板軌道に遷移するが、基板軌道の電子の一部もイオン軌道に遷移する。
- ・ 正イオンの衝突では基板軌道の電子の一部がイオン軌道に遷移するが、イオン軌道の電子の一部も基板軌道に遷移する。

つまり、衝突での電子の移動は一方向的ではなく、イオンと基板を双方向に電子が移動し、その正味の移動量で中性化が決まる。

次に、衝突後に各電子の波動関数の各軌道に占める占有率から下図の遷移行列を得た。この遷移行列の図②-(1)-1-1.69 において対角要素は衝突で遷移せず元の軌道にとどまる割合を示し、その他の非対角要素は別の軌道へ遷移した割合を示す。



図②-(1)-1-1.69 Cl⁻の衝突後の遷移行列(左)。 Cl₂⁺の衝突後の遷移行列(右)。横軸の若い番号はイオン電子、大きい番号は基板電子を示す。縦軸の若い番号はイオン軌道、大きい番号は基板軌道を示す。

この遷移行列の結果から以下の性質が推測される。

- ・ 負イオンでは非対角要素の広がり狭い。これは遷移がエネルギー的に近い軌道間のみで電子が遷移することを示す。
- ・ 負イオンではイオン電子の高エネルギー基板軌道の割合と基板電子のイオン軌道の割合が高い。これは両軌道間での遷移が存在することを示す。
- ・ 正イオンでは非対角要素の広がり広い。これは遷移がエネルギー的に遠い軌道間にまでも電子が段階的に遷移することを示す。
- ・ 正イオンではイオン電子の広範囲での基板軌道の割合と広範囲の基板電子のイオン軌道の割合が高い。これは両軌道間での広範囲の遷移が存在することを示す。

これらの結果から以下の性質が推測される。

負イオンはエネルギー的に近い軌道間での共鳴遷移により高確率に電子が遷移することで高確率の中性化となる。正イオンではエネルギー的に遠い軌道間での多段階的なオージェ遷移により低確率に電子が遷移することで低確率の中性化となる。

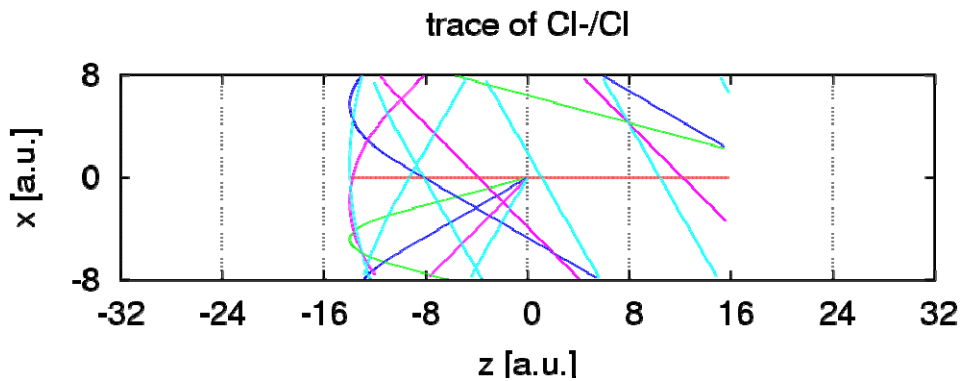
・衝突パラメータを変えての総合化

これまでの 100eV、垂直照射の衝突パラメータでシミュレーションを行ったが、現実に近いデータを得るため衝突パラメータを変えての計算を総合的に行った。変化させた衝突パラメータの値の範囲は表②-(1)-1-1.5 のとおり。

表②-(1)-1-1.5 計算に用いた衝突パラメータのリスト

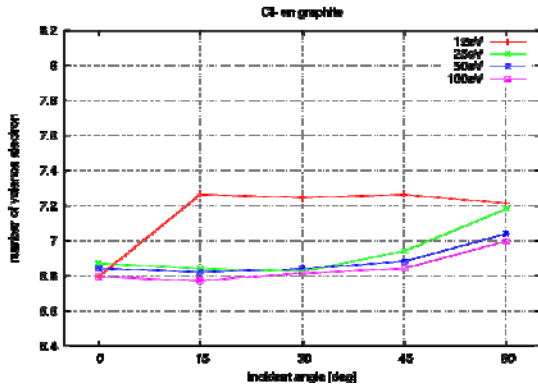
衝突速度	12eV	25eV	50eV	100eV	
衝突角度	0度(垂直)	15度	30度	45度	60度

斜めからの衝突角度での粒子の衝突軌道は図②-(1)-1-1.70 のとおりとした。計算モデルの系が図の上下方向に周期的であるため粒子の衝突軌道が上下に不連続的に飛ぶように見えるが、実際には連続的な軌道である。

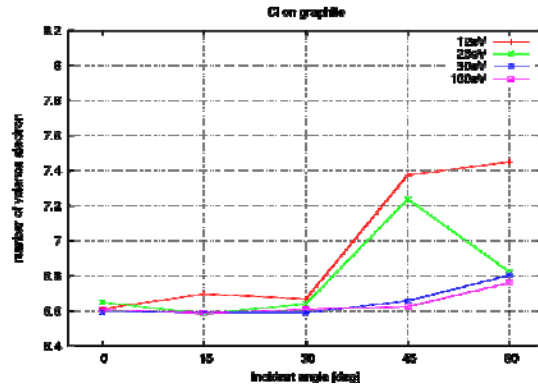


図②-(1)-1-1.70 粒子の各衝突角度での衝突軌道

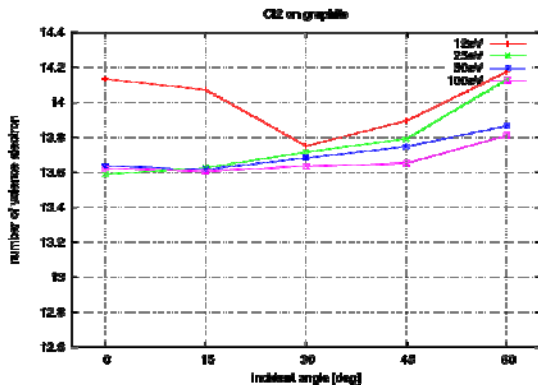
各塩素粒子の各照射エネルギー・照射角度での衝突後の価電子数の結果を図②-(1)-1-1.71 に示す。



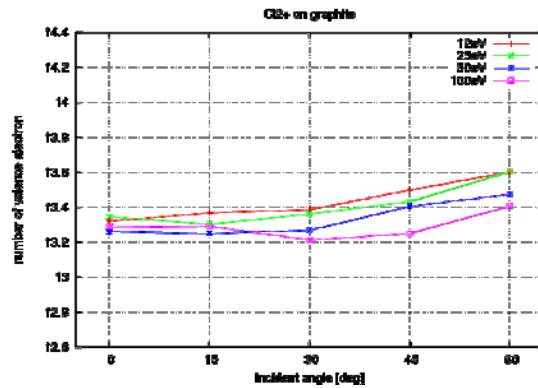
Cl-の衝突後の価電子数



Cl の衝突後の価電子数



Cl2 の衝突後の価電子数

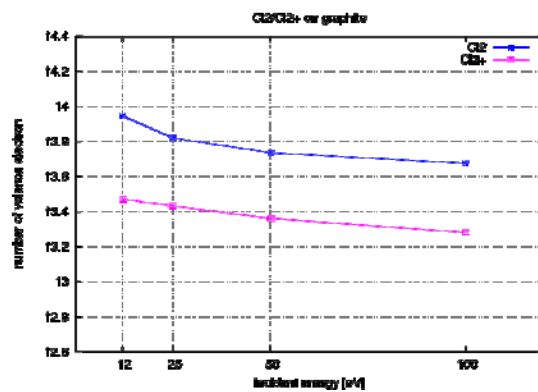
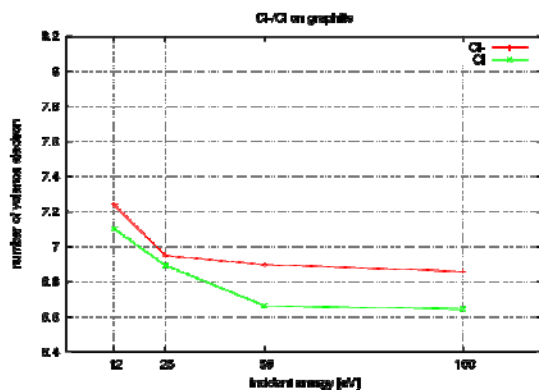


Cl2+の衝突後の価電子数

図②-(1)-1-1.71 衝突パラメータを変えての各粒子の価電子数

100eV、垂直照射の結果と同様の結果が得られた。パラメータ依存性の傾向として高エネルギー垂直照射ほど電子をより多く失う結果となった。運動エネルギーによる勢いで電子が粒子から落とされていると推測される。

実際の衝突では同じ衝突速度でもさまざまな衝突角度で衝突するため、上記の結果から衝突角度で球面平均を計算した。その結果を図②-(1)-1-1.72 に示す。

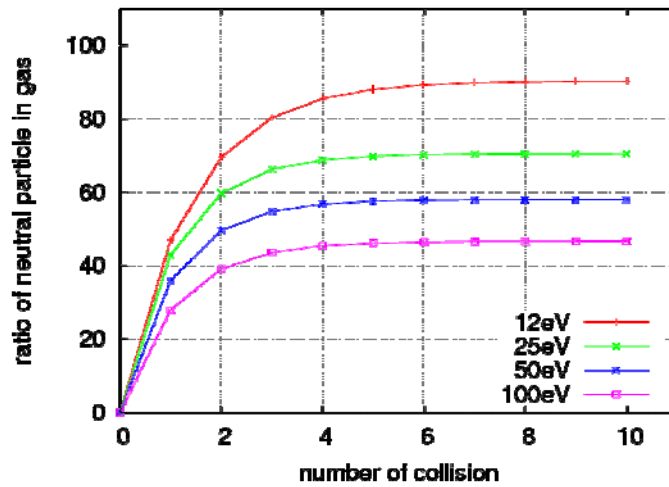


Cl⁻とClの衝突後の価電子数の平均値 Cl₂とCl₂⁺の衝突後の価電子数の平均値
 図②-(1)-1-1.72 衝突角度を球面平均して衝突速度を変えての各粒子の価電子数の平均値

この結果から以下の性質が推測される。

- ・ 負イオン原子はほぼ中性化する。
- ・ 負イオン原子は低エネルギーで中性化率が低くなる傾向がある。
- ・ 正イオン分子は 30%～40%中性化する。高エネルギーで低い中性化率となる。
- ・ 中性分子は 10%～30%正イオン化する。高エネルギーで高い正イオン化率となる。

負イオンは1回の衝突でほぼ中性化され、中性原子の再イオン化もないため多重衝突の考慮は不要だが、正イオンは多重衝突の考慮が必要である。上記の確率で中性化と再イオン化を繰り返す場合の多重衝突回数による中性化率の変化を図②-(1)-1-1.73に示す。この結果から正イオンは低エネルギーほど中性化率が高まる。



図②-(1)-1-1.73 正イオンの多重衝突を経ての中性化率

- モンテカルロ (MC) 法によるアパーチャ設計シミュレーション
- ・ アパーチャ入り口におけるイオンのエネルギー・角度分布計算

これまでアパーチャシミュレーション MC において、アパーチャ入り口における入射イオンのエネルギー・角度分布は、実験で計測された値を用いてきた。この実験値は、実加工プロセスで用いる印加バイアス (数百 V) に比べて小さなバイアス (十数 V) を印加した場合に計測された値である。これは計測装置の測定限界に起因している。

入射するイオンのエネルギー・角度分布は、印加するバイアスの大きさにより大きく変化する。これはプラズマと固体間に生じる数百 μm 程度の厚さを持ったシース領域の特徴が大きく変化することに起因する。シース領域内では、バルクプラズマ内とは異なり電荷中性が保たれておらず電位勾配が存在する。この電位勾配によりイオンが固体側へ加速される。電位勾配の空間的な分布は、プラズマの状態、印加バイアスの大きさ、固体の形状に依存する。

アパーチャ内の粒子軌道は、アパーチャの形状、アパーチャ側壁による反射、そしてイオンの初期状態に依存する。より精緻なシミュレーションを行うためには、アパーチャに入るイオンのエネルギー・角度分布を算出する必要がある。ここでは、Liebermann の定式化に従って算出する。シース領域における電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ [$1/\text{cm}^3$] の空間分布は以下のように記述される。

$$n_e(\mathbf{x}) = n_s \exp\left[\frac{V(\mathbf{x})}{T_e}\right]$$

ここで $n_e(\mathbf{x})$ は電子密度[1/cm³]、 n_s はバルクプラズマの密度[1/cm³]、 $V(\mathbf{x})$ は電位[V]、 T_e は電子温度[V]を表している。イオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ [1/cm³]は以下のように表される。

$$n_i(\mathbf{x}) = n_s \left(1 - \frac{2eV(\mathbf{x})}{Mu_s^2}\right)^{-1/2}$$

ここで M はイオンの質量[kg]、 u_s はボーア速度[m/s]を表している。上述の式の導出にはエネルギー保存の関係式

$$\frac{1}{2}Mu^2(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}Mu_s^2 - eV(\mathbf{x})$$

流量保存の関係式

$$n_i(\mathbf{x})u(\mathbf{x}) = n_s u_s$$

を用いた。ここで、 $u(\mathbf{x})$ はイオンの速度[m/s]を表している。上記で求めた、電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ とイオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ を用いることで、電位に関するシース領域内におけるポアソン方程式は以下のように表される。

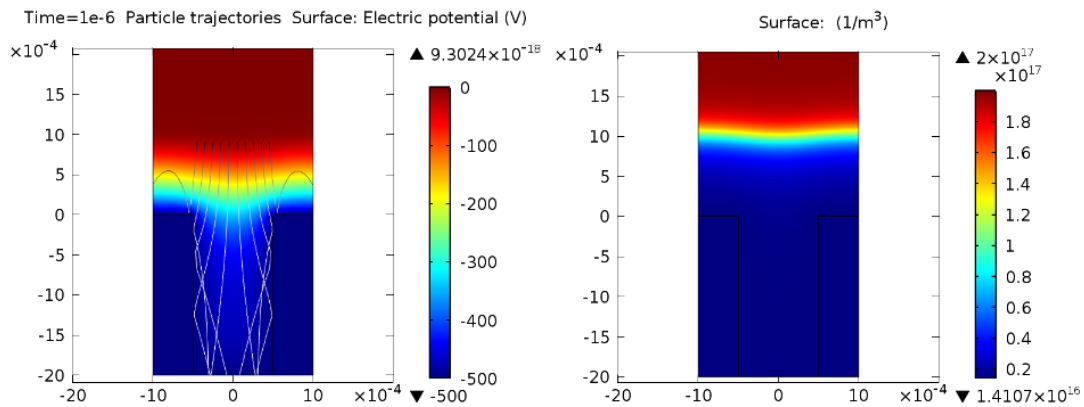
$$\nabla^2 V = -\frac{e}{\epsilon_0}(n_i - n_e)$$

ここで電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ とイオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ はともに、電位 $V(\mathbf{x})$ に依存している。したがって、上記のポアソン方程式は、電子密度 $n_e(\mathbf{x})$ やイオン密度 $n_i(\mathbf{x})$ と電位との関係を満たす条件下で自己無撞着に解くことが必要である。

上記の定式化において1次元系を仮定し、 $V(\mathbf{x}) \gg T_e$ の極限を仮定するとチャイルド公式として知られるシース領域の長さ s を表す関係式が得られる。

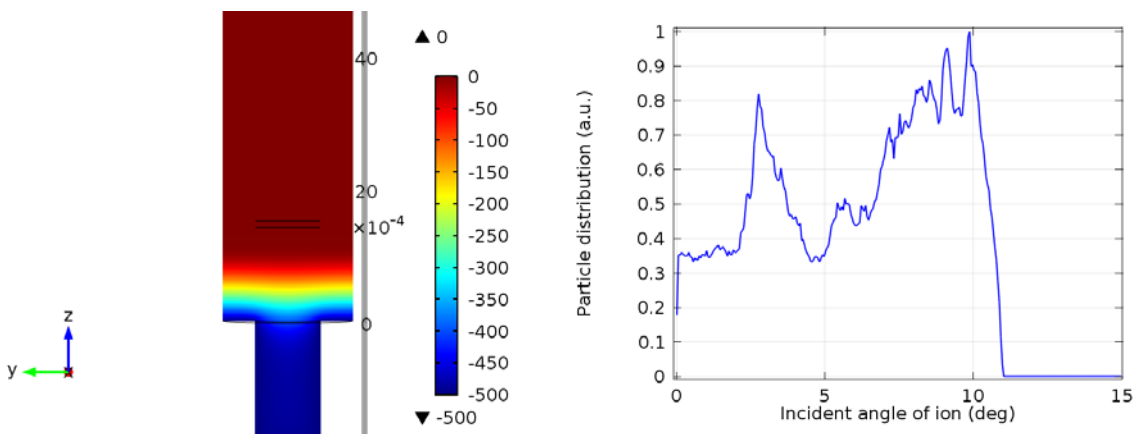
$$s = \frac{2V_0^{3/4}}{3} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{J_0}} \left(\frac{2e}{M}\right)^{1/4} \quad \text{あるいは} \quad s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2V_0}{T_e}\right)^{3/4}, \quad \lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{en_s}\right)^{1/2}$$

以下に上記の計算方法を用いて求めた結果を示す。アパーチャの形状が円筒形であるため、実際には軸対称な条件下で解いた結果を用いるが、ここでは、イオン軌道と対比させて図示することを考慮して、2次元構造に対して解いた結果を図②-(1)-1-1.74, 図②-(1)-1-1.74 に示す。



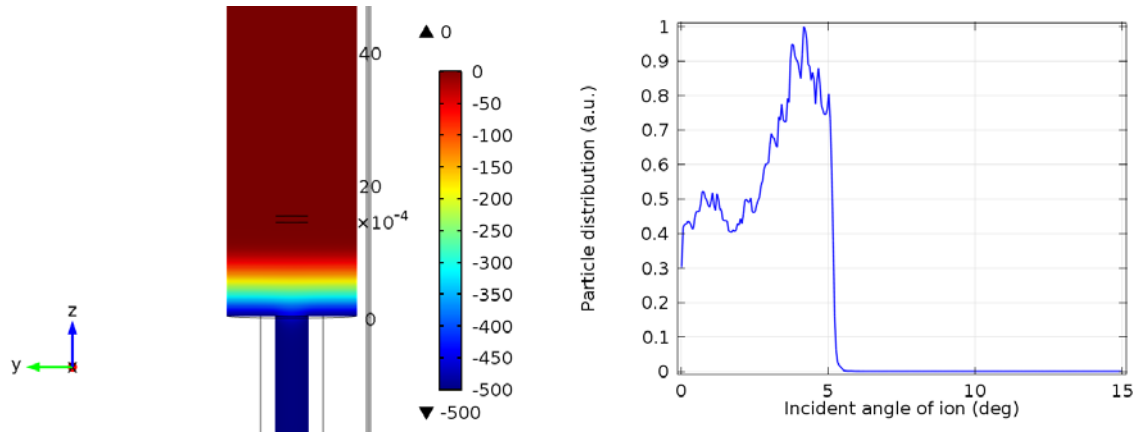
図②-(1)-1-1.74 電位分布とイオン軌道（左図）、電子密度分布（右図）

ここでは、印加バイアス $V_0 = -500$ [V]、電子温度 $T_e = 5$ [V]、イオン濃度 $n_s = 2 \times 10^{11}$ [1/cm³]を計算条件とした。これらの値は大よそ実際の実験における典型的な値と考えられる。



図②-(1)-1-1.75 アパーチャ径 1[mm]の場合の電位分布及びイオンの角度分布

以下にアパーチャの径を変化させた場合、アパーチャ入口における電位と角度分布を図②-(1)-1-1.76 する。

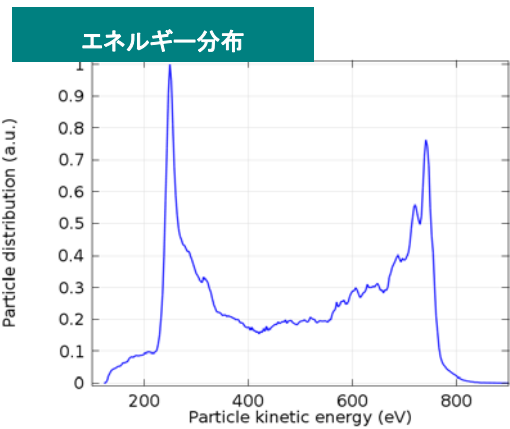
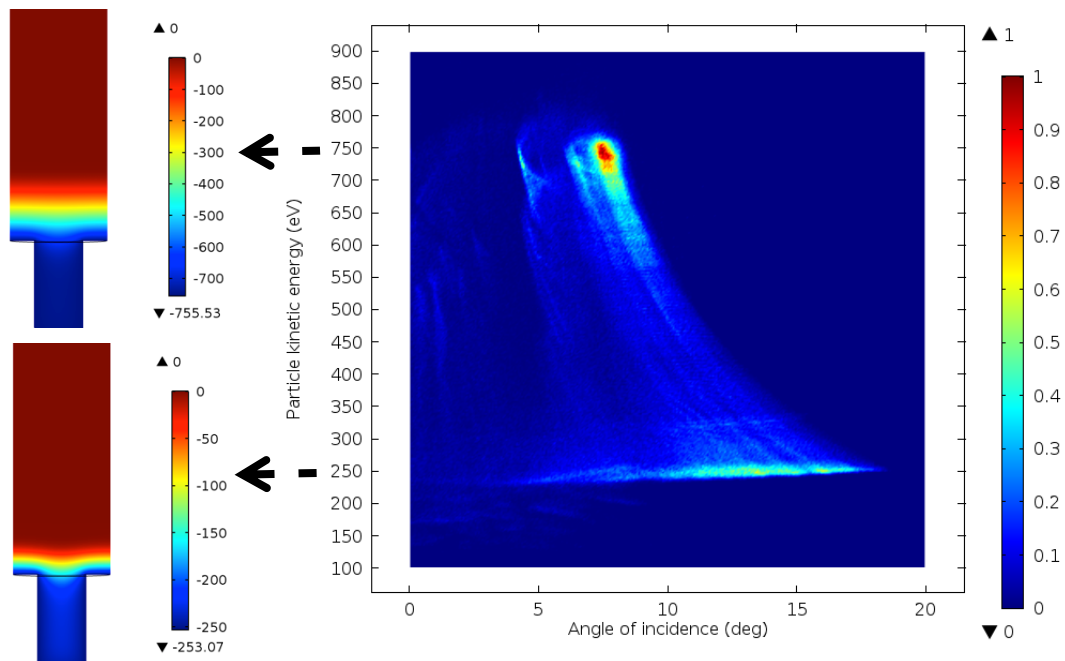


図②-(1)-1-1.76 アパーチャ径 0.5[mm]の場合の電位分布及びイオンの角度分布

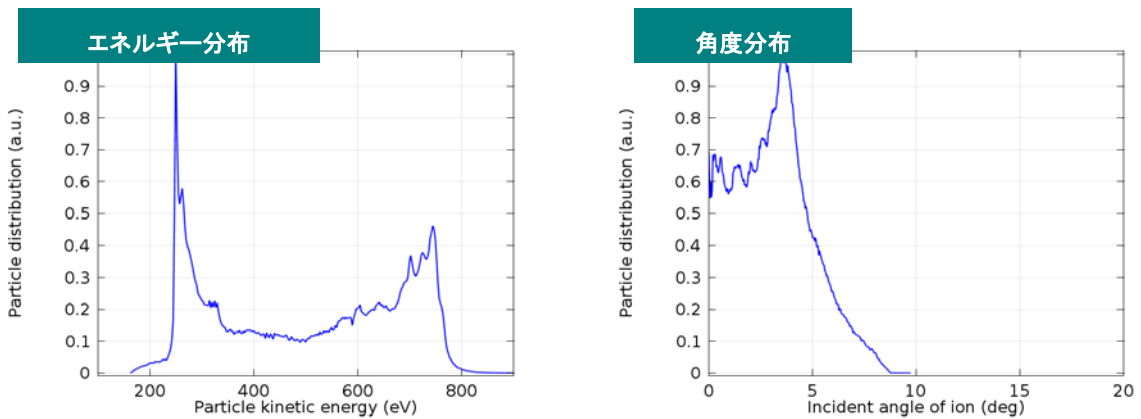
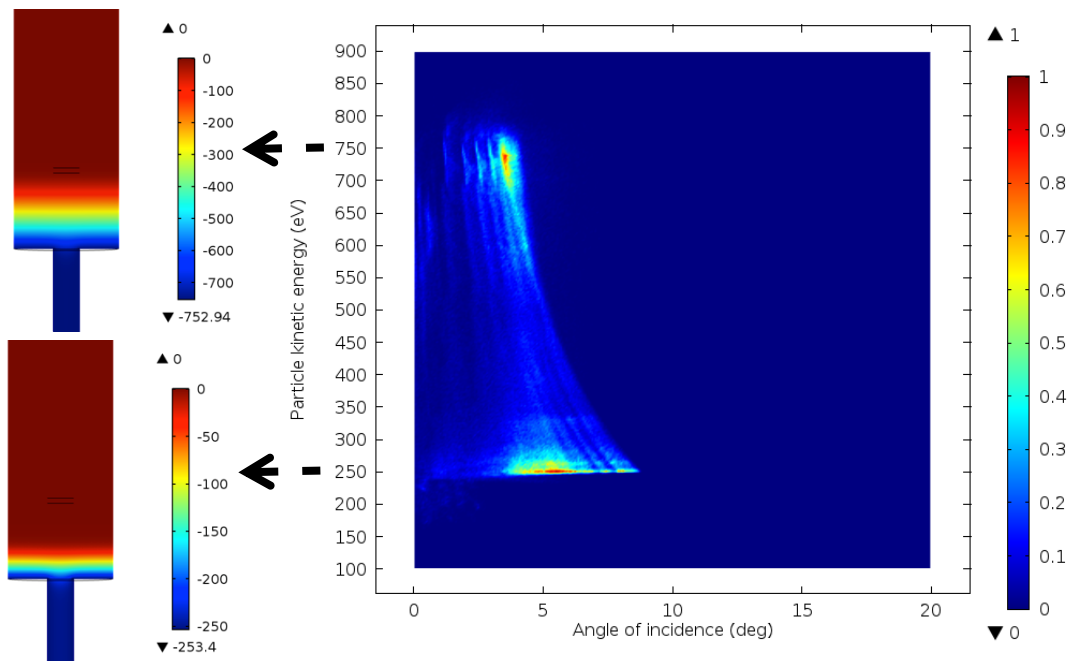
アパーチャ径が小さい場合、アパーチャ内に入り込むシース領域部分が少なくなり、その結果イオンの粒子軌道の角度分布は HWHM において小さくなる。

・ RF 電場を印加した場合のアパーチャ入り口におけるイオンのエネルギー・角度分布計算

前節においては DC バイアスを印加した際のアパーチャ入口におけるイオンのエネルギー・角度分布を調べた。実際の実験においては、多くの場合 RF バイアスが用いられている。本節では RF バイアスを印加した際のシミュレーション結果について記述する。以下にアパーチャの径が 1[mm]、0.5[mm]の場合の結果を図②-(1)-1-1.77, 図②-(1)-1-1.78 に示す。



図②-(1)-1-1.77 アパーチャ径 1[mm]の場合のエネルギー・角度分布



図②-(1)-1-1.78 アパーチャ径 0.5[mm]の場合のエネルギー・角度分布

ここで印加したバイアスは、以下の式で表される。

$$V(t) = V_{dc} + \frac{V_{pp}}{2} \sin(\omega t), \quad V_{dc} = V_{pp} = 500[\text{V}]$$

図②-(1)-1-1.77, 図②-(1)-1-1.78 から角度分布については、DC バイアスを印加した場合とほぼ同じ半値半幅を持つ。一方でエネルギー分布については、DC バイアス印加時には荷電粒子が定常的な印加バイアスによって加速されるエネルギーと同じであるのに対して、RF バイアス印加時には、このバイアス

が時間変動するために、上記のように有限の幅を持ったエネルギー領域に分布する。この分布形状は、RF-Sheath 理論においてよく知られた分布である。

イオンがシース領域を通過する際に経過する時間を τ_{ion} は次のように表される。

$$\tau_{ion} = 3\bar{s} \left(\frac{M}{2e\bar{V}_s} \right)^{1/2}$$

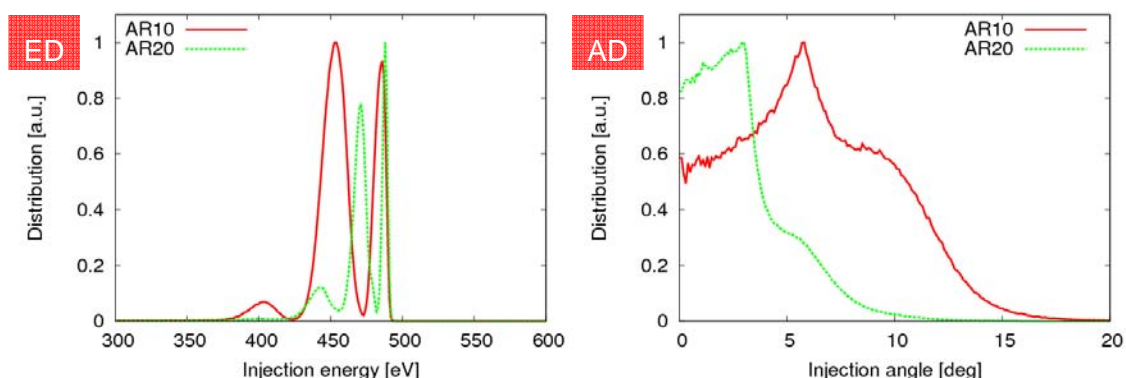
RF-Sheath 理論によればエネルギー分布については、RF バイアスの周期と上記の時間 τ_{ion} の大小によって決定される。本研究で対象としている系に関しては、 τ_{ion} が RF バイアスの 1 周期に比べ十分に小さい (Low-Frequency regime)。上記で示したエネルギー分布は Low-frequency-regime における特徴的なエネルギー分布と一致している。

・側壁衝突モデルの高精度化に関する検討

これまで衝突モデルに関しては、現象論的な Hard-Cube モデルを用いてきた。このモデルは、側壁の有効質量を持つ剛体と考え、イオンと側壁の衝突を二体問題として扱うといったものである。この有効質量は実験値と比較し合わせ込まれた値を用いる。このモデルの適用範囲は数 eV 程度のエネルギーであることが知られており、側壁衝突を高精度に扱うためには数百[eV]程度のイオンと固体間の衝突を取り扱う手法を用いる必要がある。

ここでは、二体散乱近似モデルとして知られている EDDY をイオンとアパーチャ側壁衝突の記述に用いる。二体散乱近似モデルの適用範囲は、イオンの入射エネルギーがおおよそ 100[eV]以上の場合であることが知られている。エッチング加工の際に印加するバイアスの大きさはおおよそ数百[eV]であるので、二体散乱近似モデルの適用範囲以内である。

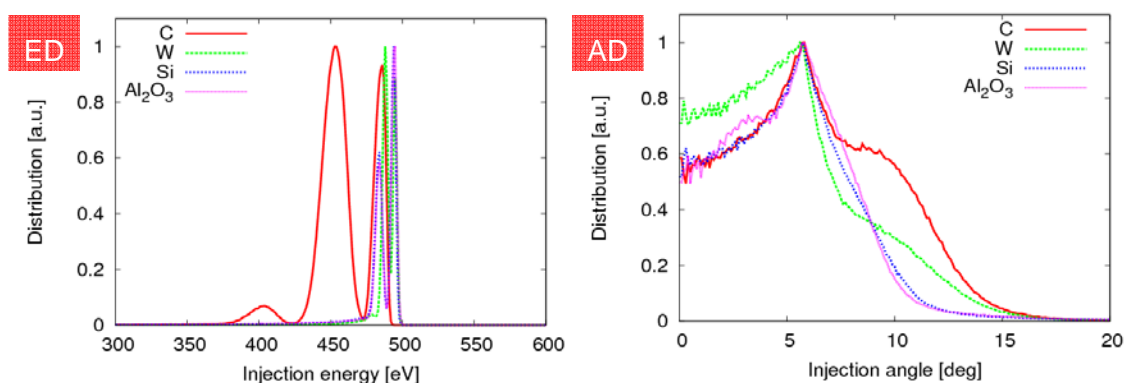
これまで、Hard-Cube モデルを用いて記述してきたイオン側壁衝突部分に対して、EDDY を適用することでシミュレーションの高精度化を図る。以下に、アパーチャ出口におけるエネルギー・角度分布についての結果を図 ②-(1)-1-1.79 に示す。



図②-(1)-1-1.79 アパーチャ出口におけるエネルギー分布 (ED(=Energy Distribution)、及び角度分布(AD(=Angular Distribution))) (材質はカーボンを仮定)

ここで、アパーチャの径は 1[mm]と 0.5[mm]の場合を示した。アパーチャの径が大きい方がアパーチャ通貨後のエネルギー損失が大きく、角度分布における HMHM も小さく、コリメートされている。

二体散乱近似モデルを用いることで、アパーチャの材質を変えた場合の検討を行うことも可能になる。以下に、アパーチャ材質を変更した場合のアパーチャ出口におけるエネルギー・角度分布について図②-(1)-1-1.80 に示す。エネルギー分布 (ED)、角度分布 (AD) 双方において、カーボンの分布が他の材料 (タングステン、シリコン、アルミナ) と異なっている。これは、アパーチャを構成する原子質量が大きく影響していると考えられる。、一般に、炭素原子のように衝突の相手となる固体側 (アパーチャ) の原子質量が非常に小さい場合には、粒子のエネルギーは固体側に吸収されやすくなる。、そのため、エネルギー分布では、他の材料と比較して低エネルギーでの粒子エネルギー分布が大きくなっていると考えられる。また、角度分布について固体側の原子質量が小さい場合、反射粒子の散乱角は広角になる傾向がある。これは固体側の原子が弾かれることでカスケードが引き起こされるが、反射したイオンに関してはこのカスケードの (ランダムな) 影響を受けて、反射される方向が広角になるためである。そのため、角度分布では、広角側にテールをひいた分布になっていると思われる。



図②-(1)-1-1.80 アパーチャ出口におけるエネルギー分布 (ED(=EnergyDistribution)、及び角度分布(AD(=Angular Distribution)) ((アパーチャの径は 1[mm])

今回の検討により、材料によるエネルギー・角度分布の違いを検討することが可能になった。高アスペクト比エッチングを実現する上で、どのようなアパーチャ材質を用いるべきかといった検討を、シミュレーションを用いて行うことが可能になった。

● 3次元形状シミュレーション

超低損傷エッチングプロセスの開発において、実験によるエッチング条件の最適化検討が行われた塩素ガス単体、および塩素・フッ素・酸素混合ガスによる超低損傷エッチングを対象として、形状シミュレーションを実施し、高アスペクト比(アスペクト比)・高速度エッチングのための指針を検討した。まず、種々の実験条件下で得られた実加工形状をターゲットとした形状シミュレーションを実施し、塩素単体、塩素・フッ素・酸素混合ガスによる超低損傷エッチングの表面反応モデルを確立した。次に、目標としたアスペクト比 100, エッチング速度 0.3 μm/min 以上のエッチング加工を実現するための指針を得るため、この表面反応モデルを用いて形状予測計算を実施し、現エッチング条件下における限界と課題を見出した。以下で、成果の詳細を報告する。

・実加工形状をターゲットとした合わせ込み

表②-(1)-1-1.6 に示す実験条件に対して、実加工形状をターゲットとしたキャリブレーションを実施し、表面反応モデルの高精度化および各実験条件に対するモデルパラメータ値の抽出を行った。表面反応モデルは表②-(1)-1-1.7 に

示すものを用いた。なお、アパーチャ上面に DLC (Diamond-Like Carbon) コーティング処理をした場合、処理をしない場合と比較して、アパーチャ材料のグラファイトのスパッタリングが相当量抑制されているため、クロロカーボンの生成・脱離反応は無視した。

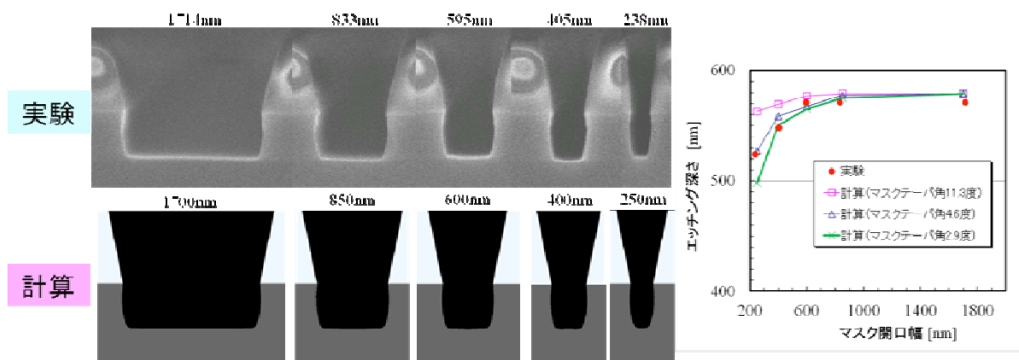
SiO₂ TEG パターンを対象としたキャリブレーションの結果の一部を図②-(1)-1-1.81 ～図②-(1)-1-1.83 に示す。図②-(1)-1-1.81 と図②-(1)-1-1.82 を比較すると、アパーチャアスペクト比の向上によりエッチング形状の垂直性が向上する点が再現できている。これは、MC 法による粒子軌道計算の結果を用いることにより、アスペクト比の向上によって中性粒子ビームの角度分布が狭まる点を考慮できているためである。一方、図②-(1)-1.82 と図②-(1)-1-1.83 を比較すると、アパーチャ印加 RF バイアスの上昇により、エッチング深さが大きくなる点が再現できている。これは、RF バイアスの上昇により、エッチングを担う中性粒子アシスト反応の脱離率が上昇するとともに、中性粒子ビームの角度分布が狭まるためである。キャリブレーションの結果、中性粒子アシスト反応の脱離率および中性粒子ビームの半値半幅は RF バイアス(V_{pp})の平方根に関する 1 次関数で表現できることが分かった。前者については、塩素プラズマエッチングのイールド(脱離率に比例)のイオンエネルギー依存性と同じ関数形である。また、エッチング深さのマスク開口幅依存性についても実験をよく再現できている。ただし、アパーチャアスペクト比 20、RF バイアス 1200V の条件では、開口幅 250nm 以下で実験との乖離がある。これは、反応モデルに反応生成物の付着効果を上手く取り込めていないためだと考えており、今後の改善を要する。それぞれの実験条件下の実加工形状に対するキャリブレーションによって得られたパラメータ値は、高アスペクト比形状のシミュレーションで用いた。

表②-(1)-1-1.6 検討した実験条件の一覧

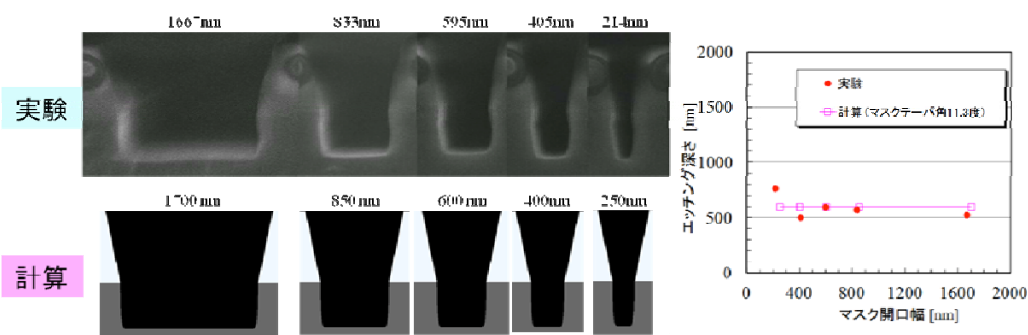
No	時間[h]	DLC	アパーチャAR	バイアス	マスク	パターン	マスク開口幅[nm]
1	1	無	10	500	Ni	L&S	503.447.394.354.293.247.194.146.88.45
2	4	無	10	500	Ni	L&S	515.311.192.159.126.93
3	2	有	10	500	Ni	L&S	1043.257.203.186.165.162.132.101.91.65
4	1	有	10	800	Ni	L&S	1000.240.180.140.120.80.70
5	2	有	10	800	Ni	L&S	1000.280.240.200.140.100.70
6	1	有	10	1200	Ni	L&S	1000.260.220.180.120.100.80
7	2	有	10	1200	Ni	L&S	1152.455.360.320.280.260.180
8	2	有	20	500	Ni	L&S	617.250.200.150.133.100
9	2	有	20	800	Ni	L&S	1050.250.233.200.167
10	2	有	20	1200	Ni	L&S	1100.283.233.200.150.117
11	1	有	10	500	SiO ₂	TEG	1714.833.595.405.238
12	1	有	10	800	SiO ₂	TEG	1810.929.714.452.262
13	1	有	10	1200	SiO ₂	TEG	1810.905.643.429.238
14	2	有	20	500	SiO ₂	TEG	1667.833.595.405.214
15	2	有	20	800	SiO ₂	TEG	1643.857.619.381.238
16	2	有	20	1200	SiO ₂	TEG	1667.762.405.167
17	4	有	20	500	Ni	L&S	1000.233.200.117.83.67
18	6	有	20	500	Ni	L&S	1050.267.217.167.100.67
19	4	有	20	500	SiO ₂	TEG	1760.929.667.405.286
20	6	有	20	500	SiO ₂	TEG	1710.833.619.405.238

表②-(1)-1-1.7 塩素超低損傷エッチングの表面反応モデル

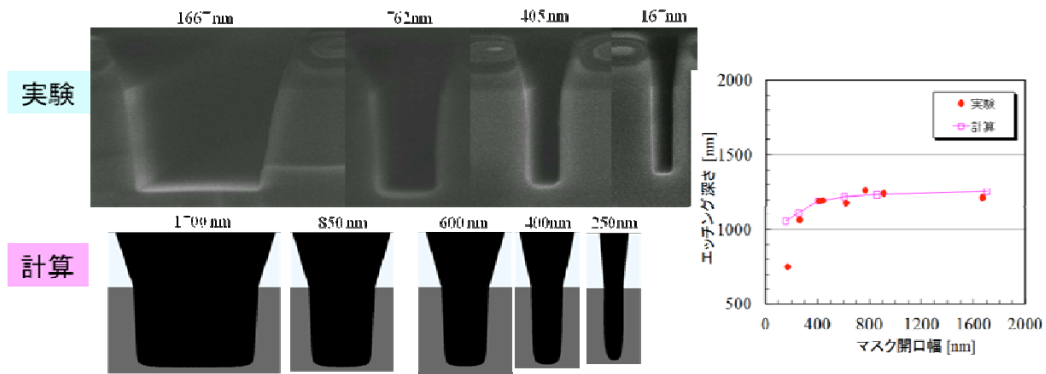
反応	反応式	パラメータ名
中性粒子によるエッチング		
(1) 塩素ラジカルの吸着	$Si_{100} + xCl^{\bullet} \rightarrow SiCl_{x100}$	吸着率 α_{Cl}
(2) 触媒転位反応	$SiCl_{x100} \rightarrow SiCl_{x-100}$	脱離率 β_T 反応係数 k_T
(3) 中性粒子アシスト反応	$SiCl_{x100} + Cl^{\bullet} \rightarrow SiCl_{x+100}$	脱離率 β_{acc}
(4) 物理スパッタリング	$Si_{100} \xrightarrow{Cl} Si_{100}$	
カーボン系材料の堆積・脱離		
(5) カーボンの吸着	$Si_{100} + nC_{60} \rightarrow Si_{100} + nC_{60}$	吸着率 α_C
(6) クロロカーボンポリマーの生成	$Si_{100} + mC_{60} + nCl_{100} \rightarrow Si_{100} + P_{100}$	反応率 Δ_C
(7) 塩素ラジカルの吸着	$Si_{100} + P_{100} + yCl^{\bullet} \rightarrow Si_{100} + P_{100} + yCl_{100}$	吸着率 α_{ClP}
(8) 中性粒子アシスト反応	$Si_{100} + P_{100} + Cl_{100} \xrightarrow{Cl} Si_{100} + P_{100}$	脱離率 β_{accP}
反応生成物の再付着		
(9) $SiCl_x$ の吸着	$SiCl_{x100} \rightarrow SiCl_{x100}$	吸着率 α_{SiCl_x}



図②-(1)-1-1.81 アパーチャアスペクト比 10, RF バイアス 500V の加工形状(条件 11)



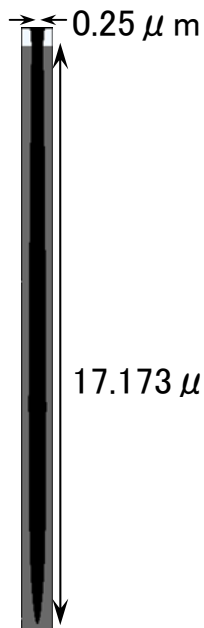
図②-(1)-1-1.82 アパーチャアスペクト比 20, RF バイアス 500V の加工形状(条件 14)



図②-(1)-1-1.83 アパーチャアスペクト比 20, RF バイアス 1200V の加工形状 (条件 16)

・高アスペクト比エッチング加工に向けた検討

実加工形状をターゲットとしたキャリブレーションの結果から、塩素超低損傷エッチングを用いて高アスペクト比形状を実現するためには、中性粒子アシスト反応の脱離率を上げ、中性粒子の角度分布が狭めるとともに、エッチングを阻害する堆積物の生成や付着を抑えることが必要であることが分かった。そこで、非常に高い RF バイアスの下で、スパッタ率の非常に小さな材料のアパーチャを用いたエッチングを模擬したパラメータを用いて、エッチングがほぼ停止するまで(エッチング時間 3000 分)、形状シミュレーションを実施した。その結果を図②-(1)-1-1.84 に示す。ここで、RF バイアスは 2500V、カーボンフラックスおよび反応生成物の付着率はゼロ、SiO₂ マスクの選択比は無限大に設定した。この結果から、塩素超低損傷エッチングによって、アスペクト比 70 の加工形状が得られる可能性があることが示された。また、アスペクト比が上昇すると、エッチング底面に輸送される塩素ラジカルの量が減少することによって、エッチング速度が非常に小さくなり、底部が先細った形状のまま、エッチングが進みにくくなることも明らかになった。このことから、さらに加工形状のアスペクト比を向上させるためには、エッチング底面への反応活性種の輸送を促進させる工夫や、レートが比較的速い熱励起型反応も活用したガスケミストリの検討などが必要であると考えられる。



図②-(1)-1-1.84 高アスペクト比の形状シミュレーション結果(アスペクト比 68.7)

・高速度エッチング

これまで中性粒子ビームを用いた実験では、ガス種として塩素ガスを用いてきた。加工形状において、従来技術のプラズマエッチングと比較すると優位性がある一方で、エッチングレートが低いといった短所を持っている。

混合ガスを用いた超低損傷エッチングは、エッチングレートを大幅に向上させ、実用化に向けた大きな前進と言える。図②-(1)-1-1.85 に混合ガス（塩素＋フッ素7%、酸素9%）を用いた場合の実加工形状を示す。実験結果においては50nm/minのエッチングレートを達成している。

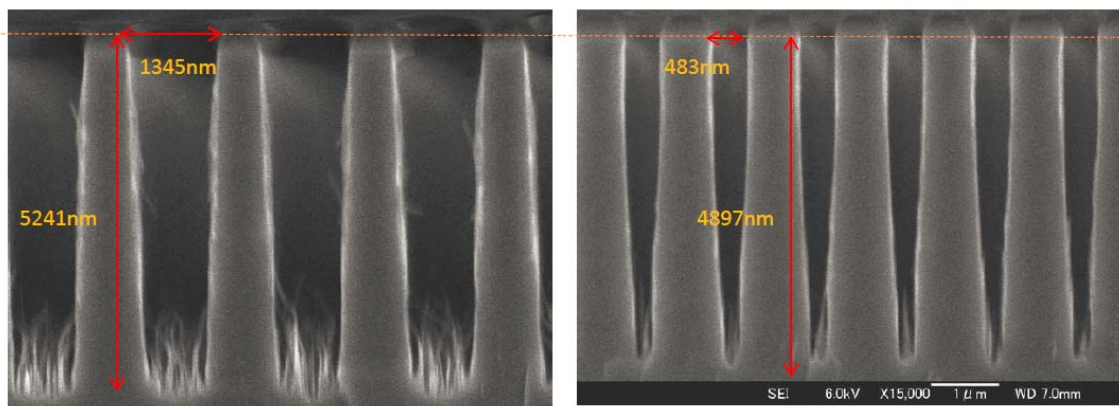
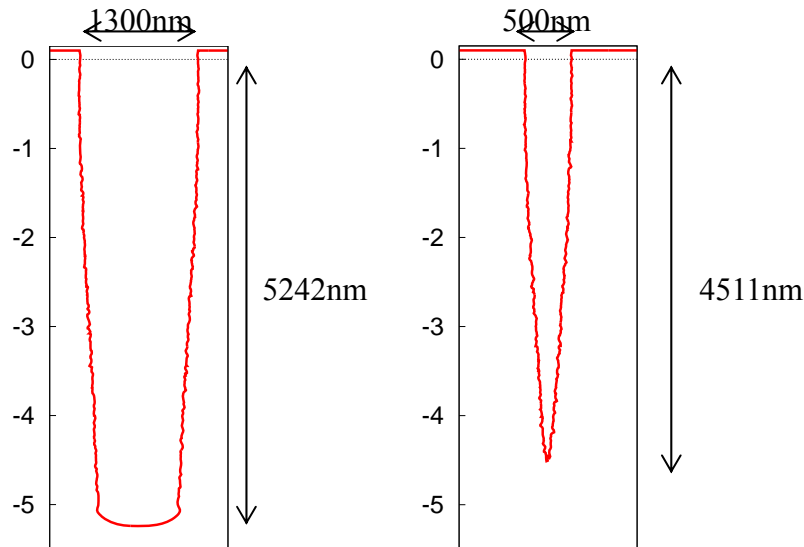


図 -(1)-1-1.85 混合ガス（塩素＋フッ素7%、酸素9%）を用いたエッチングの断面SEM画像

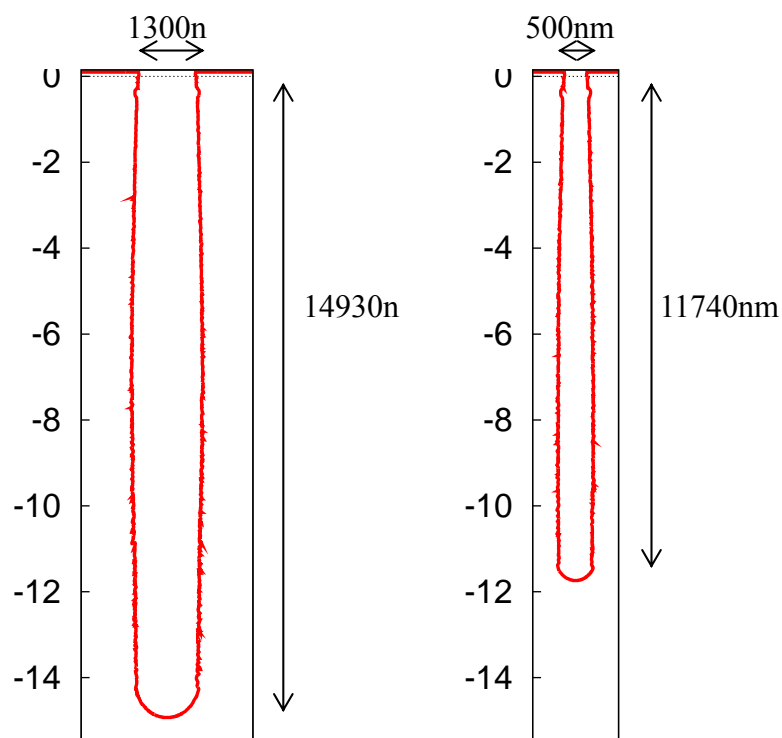
ガス種が異なることで、これまで検討してきた塩素単体の表面反応モデルの修正が必要になる。酸素ガスには皮膜効果があり、フッ素ガスを用いたエッチングが熱励起型であることを考慮し、上記の加工形状に対してパラメータフィッティングを行ったシミュレーション結果を図②-(1)-1-1.86に示す。



図②-(1)-1-1.86 混合ガスを用いた加工形状に対する形状シミュレーション結果

実用化にはさらなるエッチングレートの向上が要求される。一般にエッチングレートを向上させる要因として、活性種のフラックス量増加と脱離率の増加が挙げられる。前者はプラズマ密度の増加に対応し、後者は印加バイアスの大きさに対応する。

目標のエッチングレート 300nm/min を想定し、上記の二つの要因を上げることの効果、形状シミュレーションを用いて検証した。ここで、脱離率が印加バイアスの平方根に比例することをを用いた。



図②-(1)-1-1.87 プラズマ密度を4.3倍にした場合の加工形状。エッチングレートは約250nm/min。

図②-(1)-1-1.87 に、プラズマ密度を4.3倍にした場合の結果を示す。実験におけるプラズマ密度は約 $2E11[1/cm^3]$ であり、実質的なプラズマ密度の限界が $1E12[1/cm^3]$ 程度であることを考慮すると、限界値と考えられるがエッチングレート約250nm/minの可能性を示した。一方、300nm/minを可能にする脱離率を用いた場合も、印加バイアスは16kV相当となり現実的なバイアス条件とはならなかった。

現状では、上記の値までフラックス量や脱離率を上げることは技術的に困難であるが、表面反応現象の解明や理解、さらには、エッチング条件の最適化に対する検討手段として形状シミュレーションが有効な手段であることが確認された。

b. 超低損傷エッチングの効果検証

超低損傷エッチング技術のMEMSの機械特性に対する効果は、要素研究においてカンチレバーのQ値と共振周波数を用いた評価手法により確認されている。実証/基盤技術研究では新たな損傷指標を導入し、定量的な検討手法を確立した。この手法を用いて超低損傷エッチングのシース電圧とシリコン

表面損傷の関係、真空紫外光と表面損傷の関係、表面損傷の浸入深さ等の検討を行った。また、エアギャップトランジスタにおける超低損傷エッチングの効果検証を行った。さらに、プラズマエッチングと超低損傷エッチングのそれぞれで作製した櫛歯振動子において、インサーションロス特性の比較を行った。

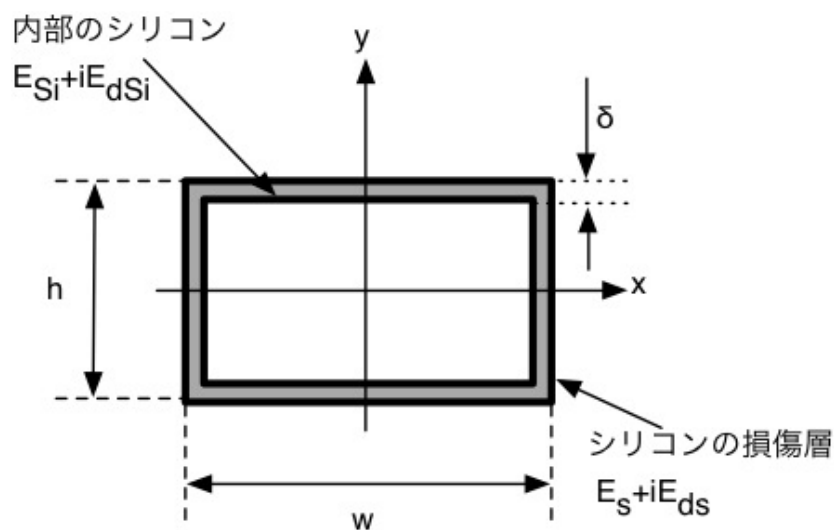
ア. カンチレバーによる効果検証

カンチレバーを使った超低損傷エッチング効果検証に対する取り組みは要素研究の段階において、 Q 値と共振周波数 f の比 Q/f において損傷の大きさを検討してきた。実証/基盤技術研究では議論を進めて、より定量的な値で評価する。まず表面の損傷状態を表す $Q_{Surface}$ の理論式は次式である。

$$Q_{surface} = \frac{E_{Si}}{\delta E_{ds}} \frac{wh}{2(h+3w)} \quad \dots \quad (1)$$

ここで E_{Si} 、 E_{ds} はそれぞれ、シリコンのヤング率と表面に形成された損傷層の複素ヤング率である。 δ は損傷層の厚み、 w 、 h はそれぞれ、カンチレバーの幅と厚みである。図②-(1)-1-1.88 にこれらパラメータとカンチレバー断面図との関係を示した。

示した式(1)から、損傷の指標となるべき係数は、材料定数設計寸法と関係



図②-(1)-1-1.88 カンチレバーの断面図

のない E_{ds} である事がわかる。この値を損傷指標とし、比較する事で定量的な検討が行える。算出方法の実際はまず、計測される Q_{Total} から次式で $Q_{Surface}$ を求める。

$$\frac{1}{Q_{Total}} - \frac{1}{Q_{Air}} - \frac{1}{Q_{Support}} - \frac{1}{Q_{TED}} = \frac{1}{Q_{Surface}} \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $Q_{Surface}$ の式に含まれるカンチレバー厚み h は SOI ウェハ作製誤差の影響で公称値からおおよそ $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 変動し、共振特性に大きなばらつきを生み出す。従って、厚みは共振周波数 f との関係から、次のように算出する。

$$h = 2\pi f \frac{k_i^2}{l^2} \sqrt{\frac{12\rho_{Si}}{E_{Si}}} \quad \dots \quad (3)$$

ここで、 k_i は共振定数であり 1 次振動の場合 1.875 となる。 l はカンチレバーの長さ、 ρ_{Si} はシリコンの密度である。結局、カンチレバーの共振周波数と Q 値を式(1) ~ (3)までの関係式に代入する事で、 E_{ds} の値が算出可能である。この損傷指標 E_{ds} の値を用いて超低損傷エッチング加工面の検討を行った事例を以下に示す。

● プロセスと損傷の関係検討

我々はカンチレバーの Q 値と共振周波数から E_{ds} を算出する手法を用いて、シリコンの各種表面状態を有するカンチレバーを評価し、超低損傷エッチング加工面の状態を定量的に評価する事を目指した。

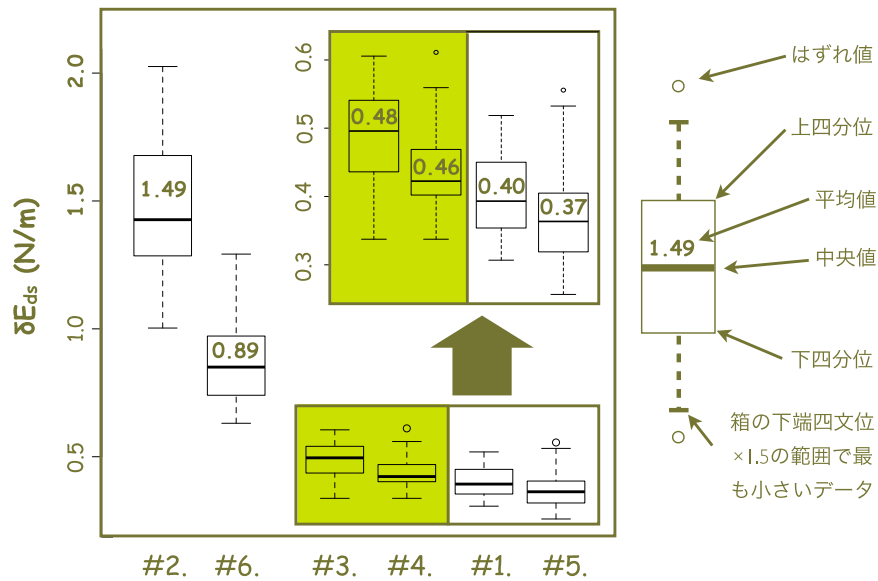
評価方法については前述した通りであり、どのような表面を評価するかであるが、MEMS プロセスで使用される一般的なシリコン表面状態について検討する事が望ましい。ここで SOI(シリコンオンインシュレータ)ウェハから MEMS デバイス作製までの行程について考えてみる。SOI ウェハのデバイスとなる層は購入当初、研磨プロセスによって鏡面加工が施されている。この鏡面に数回のフォトリソとエッチング、デポジション、洗浄行程を経て MEMS デバイスは完成することになる。ここで洗浄やフォトリソ行程では大きな損傷や表面改質は生じず、エッチング及びデポジション行程で表面状態の変化が起こると仮定し、表②-(1)-1-1.8 に示すようなサンプルを作製した。

#1 のサンプルは購入当初の研磨仕上げの損傷について検討する目的でプロセスを決定した。#2 のサンプルは P-CVD (プラズマケミカルベーパーデポジション)によって形成される損傷について検討する目的でプロセスを決定した。#3 のサンプルは Wet 酸化による酸化膜堆積プロセスによって形成される損傷を検討する目的で作製した。#4 のサンプルは超低損傷エッチング加工面を検証する目的で作製した。この条件では超低損傷エッチングの中性粒子衝突エネルギーを比較的低位設定 (Bias パラメータ) したためエッチングレートが低くなり(約 1 nm/min)加工が困難であった。そこでフッ素ガス(F-Gas)と塩素ガス(Cl-Gas)を混合したガスを使用し、エッチングレートを向上させている。このときのエッチングレートは約 200 nm/min 程度であった。#5 のサンプルは#4 と同じく超低損傷エッチング加工面を検証する目的で作製した。#5 のエッチング条件では超低損傷エッチングの中性粒子衝突エネルギーが比較的高くなるように設定した。このときのエッチングレートは約 10 nm/min 程度であった。#6 のサンプルはプラズマエッチングの加工面を検討する目的で作製した。なお、#1~#6 までのカンチレバーの形成エッチングでは RIE(反応性イオンエッチング)によるプラズマエッチングを行っているが、この時カンチレバー上面はマスク材料で覆われているため、プラズマ損傷の影響があるとすればカンチレバーの側壁であるが、カンチレバーの厚み h は 1.5 μm と薄く、損傷が挿入された場合でもその影響は小さいと考えている。

表②-(1)-1-1.8 カンチレバー作製プロセス

#	パターンニング時のマスク形成手法	パターンエッチング	カンチレバー上面の表面改質
1.	レジスト製膜	RIE	RCA 洗浄
2.	P-CVD	RIE	フッ酸による酸化膜除去
3.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去
4.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去後、 超低損傷エッチング {Bias:200 Vpp, Cl-Gas:40 sccm, F-Gas:40 sccm, Depth:100 nm }
5.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去後、 超低損傷エッチング {Bias:1200 Vpp, Cl-Gas:80 sccm, F-Gas:0, Depth:100 nm }
6.	Wet 酸化	RIE	フッ酸による酸化膜除去後、 プラズマエッチング

これらのカンチレバーの評価結果を図②-(1)-1-1.89 に示した。縦軸は δE_{ds} であり、横軸にサンプルナンバーを示した。値の分布状態がわかるよう箱ひげ図を用いて結果を示した。プラズマプロセスを使用した#2、#6 の結果から、プラズマを使用した場合は大きな損傷が表面に挿入される事がわかる。プラズマデポジションのプロセスを考えれば、プロセス開始時から極短時間のうちに酸化膜が表面のシリコンを覆うだろうから、シリコンが直接プラズマにさらされる時間は短い。また、プラズマエッチングプロセスでも損傷層の形成とエッチングが同時に起こるため、シリコンがプラズマにさらされる時間は実質的にはそれほど長い時間でない可能性が高い。従って、プラズマ損傷は極めて短い時間で発生していることが予測される。プラズマ損傷と諸条件との関係は大変興味深いのが、詳細な検討には更なる追加実験を必要とし、超低損傷エッチングの効果を検討する今回の研究では、「プラズマプロセスによって大きな損傷が発生する事は明らかだ」という結論に止めた。



図②-(1)-1-1.89 サンプル評価結果

次に超低損傷エッチングによる加工面#3、#4 の検討であるが、ほぼ同程度の値であり二つのサンプルで損傷量の違いは見られなかった。中性粒子の衝突エネルギーと損傷との関係は薄いと考えられる。従って大きなビームエネルギーを印可し、エッチングレートをかせぐ手法は有効であることを示している。

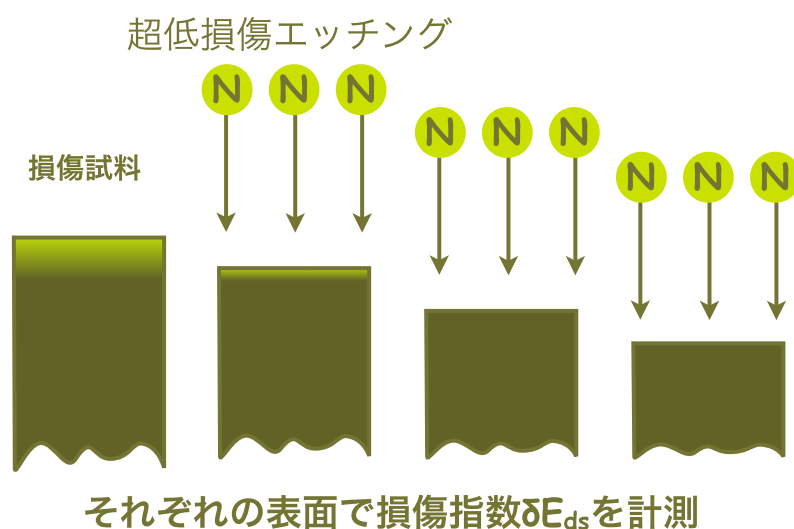
最後に#1、と#5 についてであるが、#1 の結果はウェハ購入当初の研磨加工面に対する損傷量である。#5 のサンプルは wet 酸化膜形成によって損傷層が一部取り除かれ、研磨仕上げ面より良好な表面を有している事を示している。従って、MEMS プロセスで使用される最も清浄な面と考えてよい。#3、#4 と#1、#5 の値に大きな違いが見られないことから、超低損傷エッチング加工面は購入当初のシリコン面に近い非常に清浄な表面であると言える。

● プラズマ損傷の浸入深さ検討

前項の検討から、#2 のプラズマデポジションプロセスによって大きな損傷が形成される事がわかった。このサンプルに追加工として超低損傷エッチングを少量ずつ行った。そしてエッチングの都度、損傷指数 E_{ds} を測定し推移を記録した。

図②-(1)-1-1.90 には検討実験の流れを示す。初期のカンチレバーではプラズマ損傷により E_{ds} の値は大きい事が予測される。しかし損傷を少しずつ取り除けば徐々に損傷は低減し、ついには初期の損傷が除去されるため E_{ds} の値

は一定の値を示す事が予測される。



図②-(1)-1-1.90 プラズマ損傷浸入深さ検討実験の流れ

実験結果を図②-(1)-1-1.91 にて示した。100 nm 程度の深さまでの超低損傷エッチングでは E_{ds} の低減が観察されたが、これ以上のエッチングでは E_{ds} の低減は観察されない結果となった。従って、P-CVD によるプラズマダメージは表面から深さ約 100 nm 程度までダメージ層が浸入している事が明らかとなった。このようなダメージ層の深さを検討する取り組みは、 CF_4 プラズマ損傷とダイオードのリーク電流の関係について調べた Oehrlein らの研究によって、30 nm と見積もられている。我々の実験とガスの種類は異なるが表面から ~100 nm の所に損傷は集中している可能性が高い。従って超低損傷エッチングを「仕上げエッチング」として 100 nm 程度の加工を行うことは、清浄な加工面を得るための有効な手段であると言える。

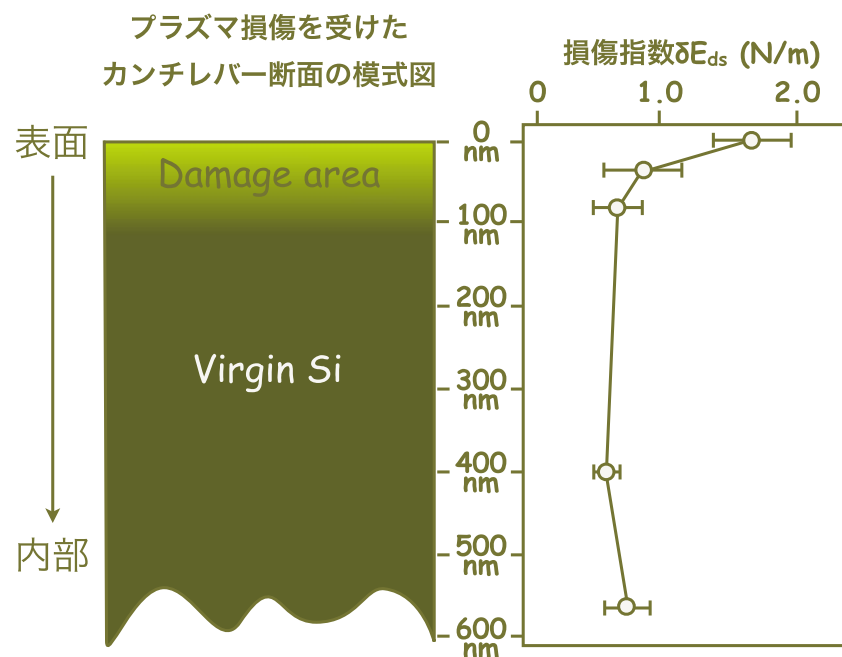


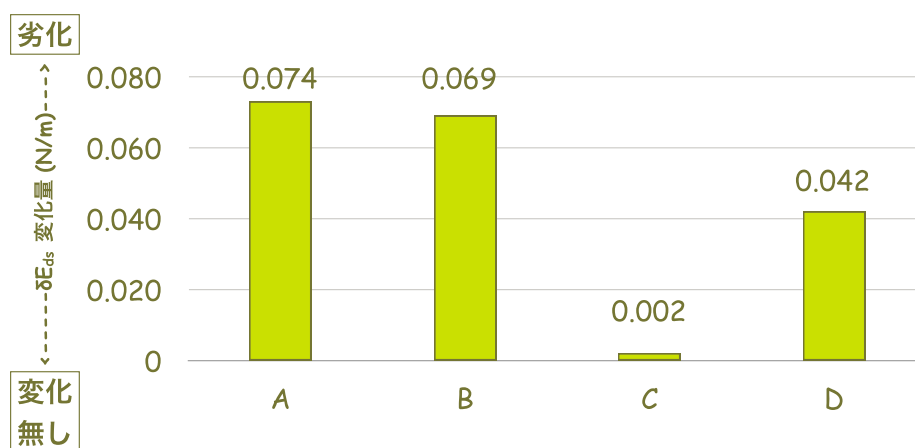
図 -(1)-1-1.91 プラズマ損傷浸入深さ検討実験結果

● プラズマ中の真空紫外光の影響検討

プラズマエッチングによる損傷の主たる原因は、エネルギー粒子の衝突エネルギーとプラズマ中で発生する波長が短くエネルギーの高い真空紫外光であるとされており、超低損傷エッチングはこれらの中から真空紫外光と、荷電粒子の衝突を妨げ遮蔽し、低損傷エッチングを実現している。

これまで、真空紫外光のみを照射し損傷を測定するという切り分け実験は行われてこなかった。我々はこれを立命館大学の放射光装置を用いて実現した。立命館大学の放射光装置は 300 nm~25 nm の範囲で任意の波長、任意の照射量(photon/cm²)でサンプルに光を照射する事が可能であり真空紫外光と損傷の関係を詳細に検討する事ができる。実験方法は表②-(1)-1-1.8 : #1 のサンプルの初期 Eds 値を計測し、その後真空紫外光照射を行ったサンプルの特性を再度測定し変化量を観察した。図②-(1)-1-1.92 に測定結果を示す。ここで、A は白色光(25~300 nm の波長が入り交じった)を 2 時間、 2.0×10^{17} photon/cm² の照射を行ったサンプル。B は白色光を 8 時間、 8.0×10^{17} photon/cm² の照射を行ったサンプル。C は 130 nm の波長を 2 時間、 5.0×10^{16} photon/cm² 照射したサンプルである。この時、照射量は A の白色光に含まれる 130 nm の波長成分の

照射量と同等である。Dは105 nmの波長を2時間、 3.0×10^{16} photon/cm²照射したサンプルである。この時、照射量はAの白色光に含まれる105 nmの波長成分の照射量と同等である。 2.0×10^{17} photon/cm²という照射量に関して、プラズマ中の真空紫外光の照射量は $10^{11} \sim 10^{12}$ photon/cm²・s程度であるため、十分な量の真空紫外光が照射できていると考えている。また、波長130 nmの波長は塩素プラズマ、105 nmの波長はアルゴンプラズマを想定している。



図②-(1)-1-1.92 プラズマ損傷浸入深さ検討実験結果

測定結果の考察に入る。まずAとBの結果が同程度であることから、照射時間による変化は飽和しており、影響を見るために十分な照射量である事が示唆されている。次にCサンプルの結果から130 nmの波長に対する変化量は非常に小さく変化はほとんど見られないこの波長での影響は少ないようである。一方Dサンプルの波長105 nmを照射したサンプルでは大きな損傷が発生している。ここで、表②-(1)-1-1.9にプラズマに使用される反応性ガスと生じる真空紫外光の関係を示した。100 nm~135 nmの範囲に通常のエッチング、パッシベーション、アッシングとしてMEMSプロセスに使用される反応性ガスの波長が集中している事がわかる。当然波長が短くエネルギーの高い真空紫外光はシリコンのダングリングボンドに大きな損傷を与えるだろうから、アッシングなどに使用されるO₂プラズマでは真空紫外光に起因する損傷は少ないが、Arプラズマでは真空紫外光に対する影響が大きいことが予測される。波長130 nm~105 nmの間のどこかには損傷が発生するしきい値があるかもしれない。これらのサンプルから得られたE_{ds}の変化量は、プラズマで発生する

損傷と比べ小さい値であるが、これら真空紫外光の損傷がトリガーとなり損傷が発生している可能性がある。これらの実験結果は、プラズマエッチングにおける複雑な損傷発生メカニズムの解明に寄与する可能性がある。

表②-(1)-1-1.9 ガス種と真空紫外光の波長・照射量の関係

ガス	波長 nm	エネルギー eV	照射量 photon/cm ² ・s
He	58.4	21.2	6.5×10^{11}
Ar	104.8	11.8	1.0×10^{12}
	106.7	11.6	
CHF ₃	114.9	10.8	2.7×10^{11}
CF ₄	115.0	10.8	8.0×10^{10}
SF ₆	121.6	10.2	5.5×10^{11}
O ₂	130.5	9.5	1.9×10^{11}
Cl ₂	135.2	9.2	7.0×10^{13}

イ. 電気特性からの効果検証

超低損傷エッチングによる加工面は、プラズマエッチングのそれと比較し電気的特性を向上させること従来研究により示されている。Endo らは、それぞれのエッチング手法で Fin-FETs を作製し、その静特性を評価することで超低損傷エッチングの有効性を示している。しかしながら Endo らが開発した、Fin-FETs のチャンネル幅は 60 nm~100 nm 程度と小さい。一方、我々がこれまで BEANS で開発してきた超低損傷エッチング技術は、MEMS などのマイクロデバイスを主な対象とした技術である。マイクロデバイスのエッチングを考えた場合、原子レベルの平滑性のみならずマクロサイズの加工形状の影響についても考慮する必要がある。そこで、我々はマイクロエアギャップトランジスタを超低損傷エッチング、ボッシュプロセス、ナノボッシュプロセスのそれぞれで作製し、それらの電気特性から超低損傷エッチングの効果を検証した。

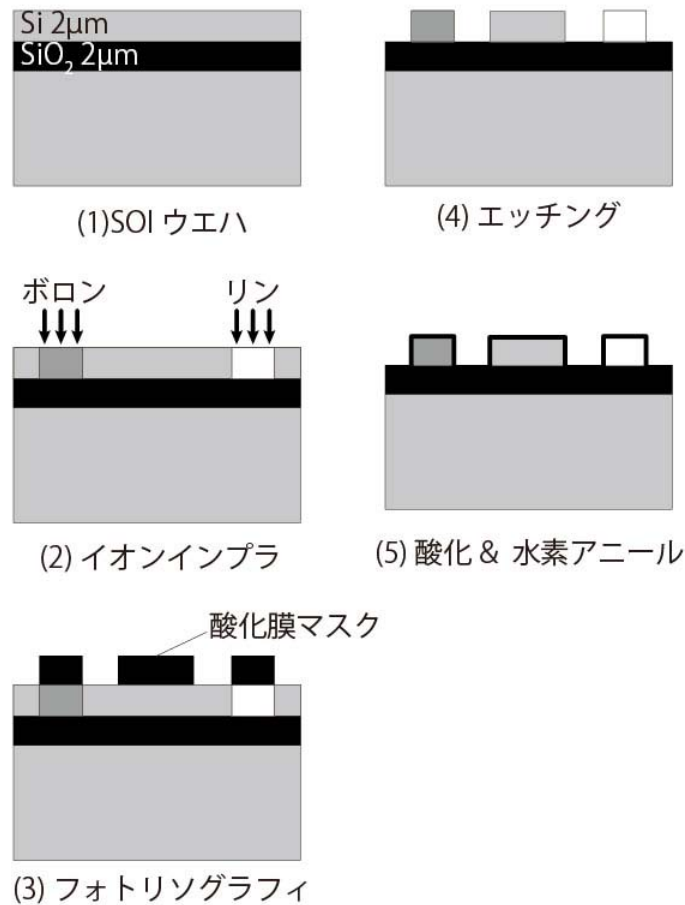
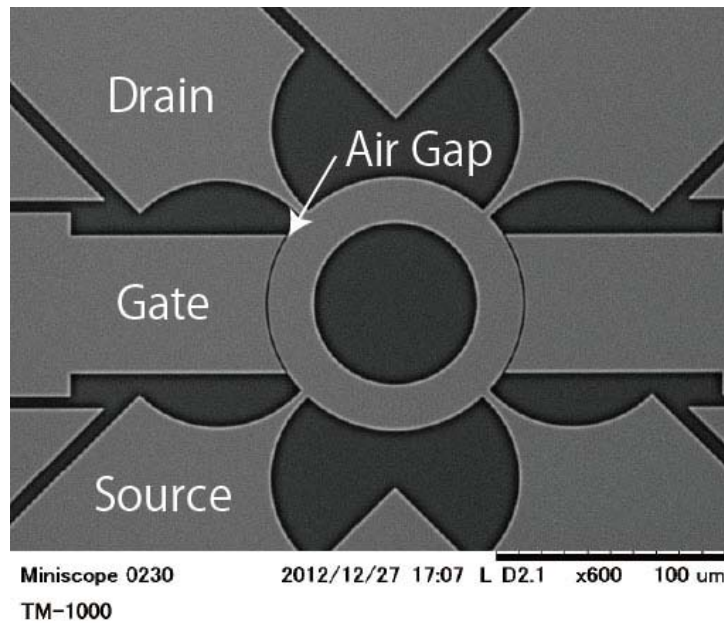


図 (1)-1-1.93 エアギャップトランジスタ作製プロセス

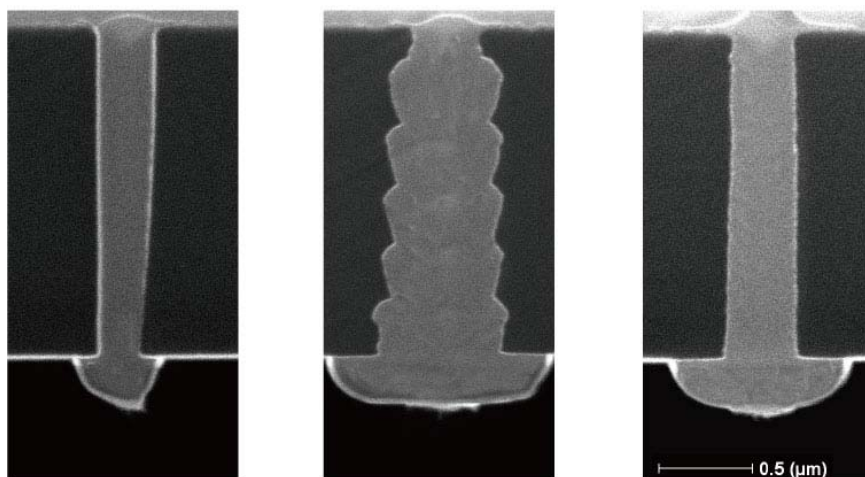
我々は、SOI 基板を用いて、図②-(1)-1-1.93 に示すプロセスフローでエアギャップトランジスタを作製した。(1)SOI 基板は、デバイス層 $2.0\ \mu\text{m}$ 、BOX 層 $2.0\ \mu\text{m}$ 、基板 $400\ \mu\text{m}$ のものを使用する。(2)ゲート、ソース、ドレインにそれぞれボロンまたはリンをイオンインプラする。(3)酸化膜マスクにエアギャップトランジスタの形状をフォトリソグラフィによりパターンニングする。エアギャップは $0.3\ \mu\text{m}$ とした。(4)異なる 3つのエッチングプロセス(超低損傷エッチング、ボッシュプロセス、ナノボッシュプロセス)で形状を作製する。(5)酸化と水素アニールによりゲートおよびチャネル表面を良化する。このようにして作製したエアギャップトランジスタを図②-(1)-1-1.94 に示す。MEMS リング振動子の側壁部分にエアギャップトランジスタを作製し、ゲート、ソース、ドレイン、エアギャップを図の通り配置し、リング振動子部分はフッ酸でリリースせずに基板に固定した状態である。



図②-(1)-1-1.94 エアギャップトランジスタ作製工程図

エアギャップ部分のFIB断面観察の結果を図②-(1)-1-1.95に示す。超低損傷エッチングは、マスク形状をほぼ忠実に転写し開口部が $0.278\mu\text{m}$ で形成されているが、やや先細りのテーパ形状となり底部は $0.215\mu\text{m}$ となっている。

ボッシュプロセスは、大きなボッシュスキヤロップを5つ有し、マスク幅よりも大きく $0.334\mu\text{m}$ の幅で開口している。また、スキヤロップの深さは、 $0.065\mu\text{m}$ となっている。

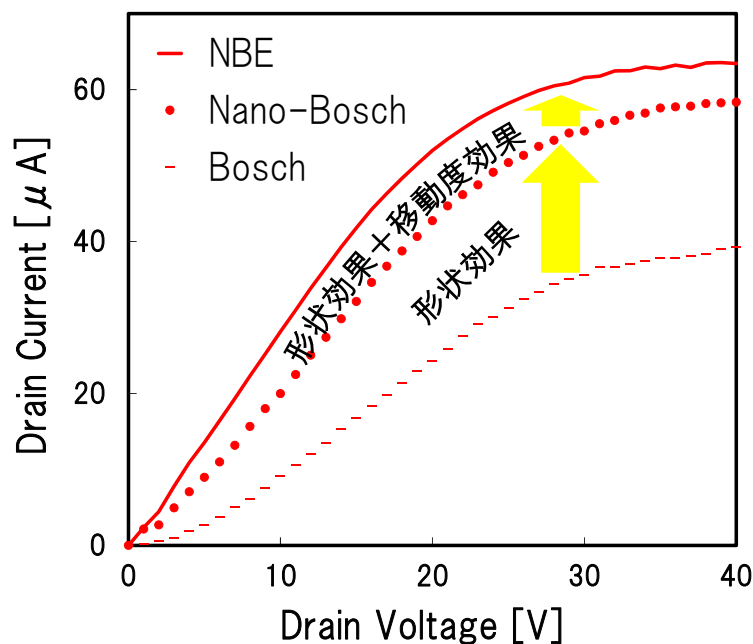


(1) 超低損傷エッチング (2) ボッシュプロセス (3) ナノボッシュプロセス

図②-(1)-1-1.95 エアギャップ部分の FIB 観察図

ナノボッシュプロセスは、通常のボッシュスキヤロップと比較し、非常に小さくなり、かつ、ほぼ垂直に形状が形成されている。しかし、マスク幅に対し、開口がやや拡大しており上部が $0.382\ \mu\text{m}$ で底部が $0.309\ \mu\text{m}$ で形成されている。我々は、このように異なるエッチングプロセスで作製したエアギャップトランジスタの静特性 (I-V カーブ) を測定し、それらを比較することで超低損傷エッチングの優位性を検証した。

それぞれのエッチング手法で作製されたエアギャップトランジスタの測定結果を図②-(1)-1-1.96 に示す。



図②-(1)-1-1.93 作製したエアギャップトランジスタの I-V カーブ

測定にはアジレント社製の半導体パラメータアナライザを用いた。ゲート電圧が 50V であるときのドレイン電流-ドレイン電圧の関係を示してある。

結果の考察を行う。ボッシュプロセスにおいては、開口幅の増加やスキヤロップといったマクロな加工形状の影響により大幅に特性が悪化していることが確認できた。

ナノボッシュプロセスにおいては、形状は垂直であるものの開口幅が増加した影響と Endo らが示した電子移動度悪化の影響での相互作用により、特性が若干低下している。超低損傷エッチングでは、表面欠陥の抑制による良好な移動度とマスクの開口を忠実に再現したエッチング形状により最も良い特性が得られた。

これらの結果から、超低損傷エッチングはマスク形状に対して最も忠実な加工が実現でき、マイクロ・ナノスケールの形状効果から、最も優れたエアギャップトランジスタの I-V 特性を得た。今後はこの特徴を活かしエアギャップトランジスタと MEMS 振動子の集積デバイスである VB-FET に適用し、特性向上や作製プロセスの簡素化を目指す。

ウ. 櫛歯振動子による効果検証

歯振動子の構造を形成する時、超低損傷エッチングとプラズマエッチング(それぞれのエッチング条件を表②-(1)-1-1.10 に示す)によって作製した櫛歯振動子において、インサージョンロス(S21)特性の違いを検討した。櫛歯振動子におけるインサージョンロスは、振動信号の「検出しやすさ」を表すパラメータである。振動子の共振現象を使用したアプリケーションを作製する場合、共振時の信号とそれ以外の周波数時の信号の S/N 比が大きければ、より感度の高いセンサが実現される。

櫛歯振動子による比較ではデバイスの形状が複雑であるため、カンチレバーのような定量的な比較は難しい。設計パラメータを表②-(1)-1-1.11 に記す。しかし、櫛歯振動子の構造はジャイロセンサや加速度センサなど MEMS の振動構造として広く用いられているため、超低損傷エッチング加工による効果がより実感できるはずである。

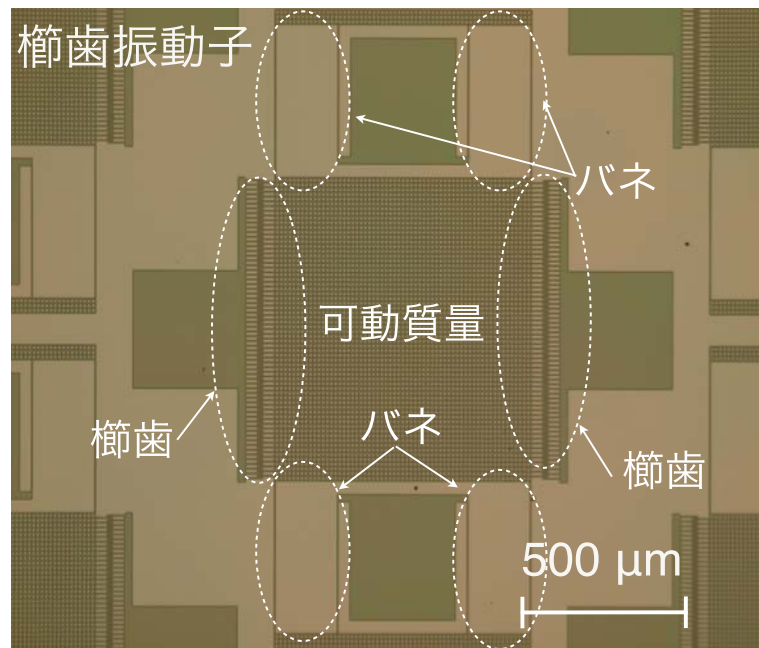
表②-(1)-1-1.10 櫛歯振動子のエッチング条件

	プラズマエッチング	超低損傷エッチング
RF パワー	600 W	1300 W
Bias パワー	13 W (100~200 V)	1200 V
エッチングガス	SF ₆	Cl ₂
: 流量	130 sccm	80 sccm
パッシバートガス	C ₄ F ₈	Null
: 流量	85 sccm	Null
加工時間	98 sec	4800 sec

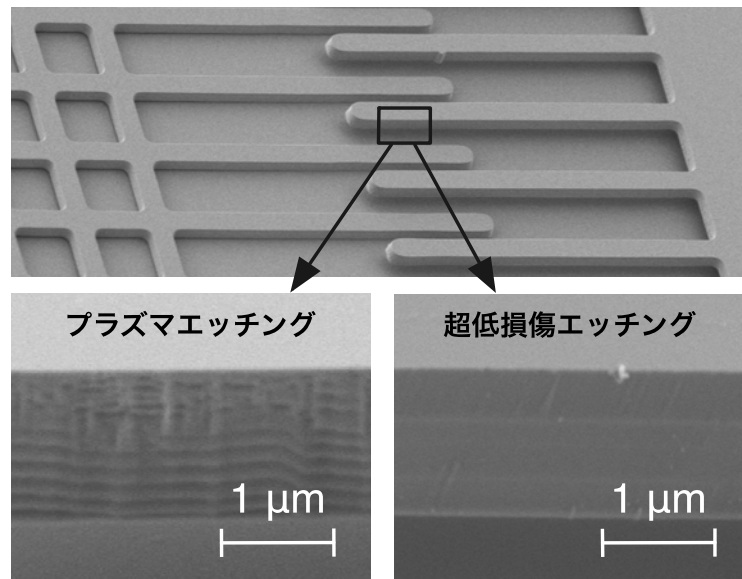
表②-(1)-1-1.11 櫛歯振動子設計パラメータ

可動質量	9.51 × 10 ⁻¹⁰ kg
バネ定数	68.6 × 10 ⁻³ kg
櫛歯の数(片側)	66
櫛歯ギャップ	3.0 μm
共振周波数	8.49 kHz

実験に用いた櫛歯振動子の写真を図②-(1)-1-1.97 に示した。3 端子の櫛歯振動子である。プロセスはサーフェスマイクロマシニングを用いて作製した。図②-(1)-1-1.97 に示した倍率ではプラズマエッチングとの差異を観察する事はできない。図②-(1)-1-1.98 では櫛歯部分の SEM(走査型電子顕微鏡)像を示した。



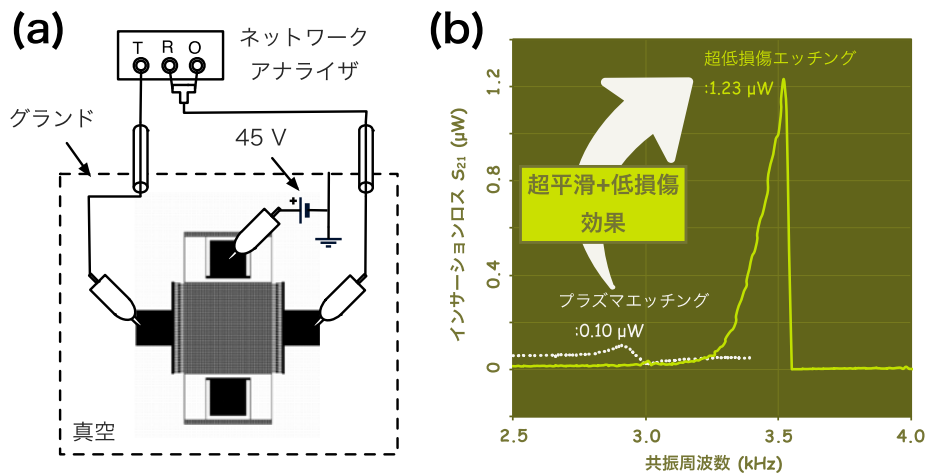
図②-(1)-1-1.97 櫛歯振動子の光学写真



図②-(1)-1-1.98 櫛歯部分の SEM 観察像

プラズマエッチングを用いて櫛歯振動子を作製したサンプルでは側壁に Bosch プロセスによるスキヤロップ、レジストマスクがパターンエッジ部で薄くなりエッチング中にはがれ落ちる事から発生する縦筋などが観察される。

一方で超低損傷エッチングにおいて作製された櫛歯振動子では滑らかな側壁が実現されている。超低損傷エッチングの側壁には 2 本の横筋が観察されるが、これは装置の連続可動時間が 30 分である事に起因している。装置冷却系からの制限事項であるため今後の装置開発において改善は容易であると思われる。



図②-(1)-1-1.99 (a):櫛歯振動子の計測方法を示した図。(b):櫛歯振動子の測定結果

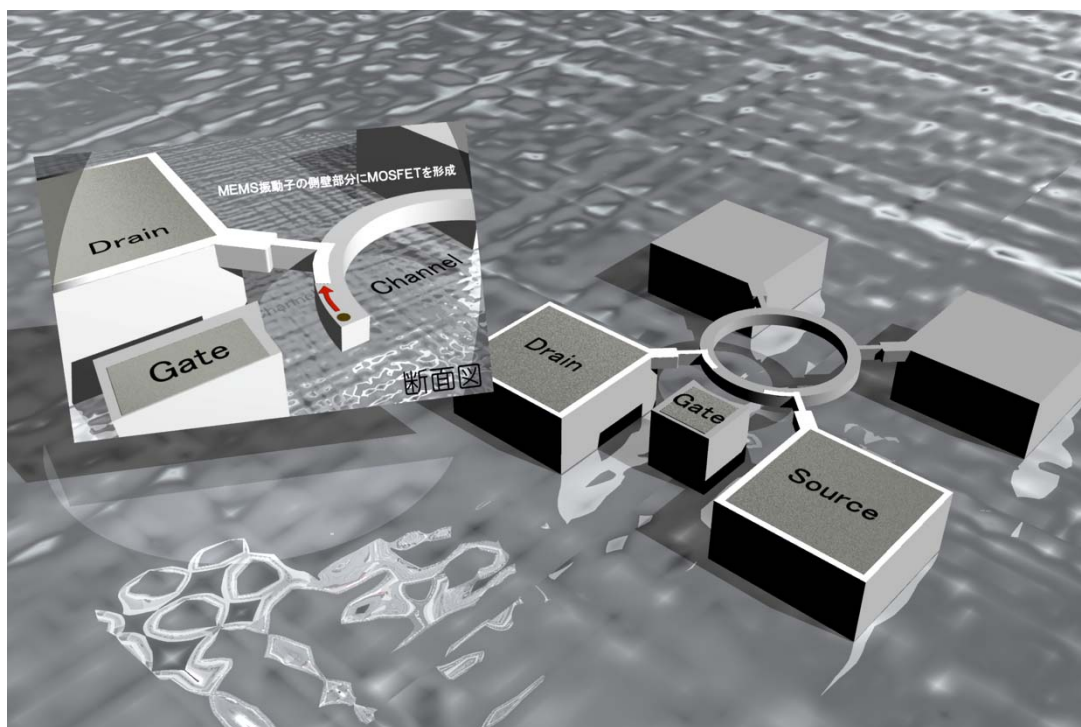
図②-(1)-1-1.99 (a)には櫛歯振動子の測方法模式図を示した。測定は真空チャンバ内で行われ、チャンバの外壁は共通のグランドとして接続する。真空度は 3.0×10^{-3} Pa 以下であり、空気の粘性抵抗の影響が出ない領域である。中央部の可動質量には 45 V の直流電圧を印可し、左右の固定電極から信号の入出力を行う。信号はネットワークアナライザーによって処理されインサージョンロス(S_{21})を得る。そして、図②-(1)-1-1.99 (b)にはプラズマエッチングと超低損傷エッチングによって作製した櫛歯振動子の特性をそれぞれ示してある。超低損傷エッチングで加工する事によって、共振時インサージョンロス特性の大幅な改善が実現された。

計測された共振周波数は設計値に対して低い値であるが、マスク加工精度、フォトリソグラフィ精度、アンダーエッチングによって可動質量が軽くそして、バネ定数は低くなった事が原因である。従って、比較的共振周波数の高い超低損傷エッチングサンプルはアンダーエッチングが少なくより高精度なエッチングである事を示す。

c. 超低損傷エッチングを用いた新規デバイス検討

超低損傷エッチング技術は、試料にダメージを与えない超低損傷エッチングと原子レベルの平滑加工が特徴の加工技術である。超低損傷エッチング技術の MEMS の機械特性に対する効果は、平成 21 年度・22 年度の要素研究においてカンチレバーの Q 値と共振周波数を用いた評価手法により確認され

ている。これらの結果を踏まえて、我々は、機械特性だけでなく電気特性に対してもより良い効果が確認されている超低損傷エッチング技術を効果的に活用できるデバイスとしてトランジスタと MEMS の集積化デバイスである Vibrating-Body Field Effect Transistor (VB-FET) に着目した (図②-(1)-1-1.100)。本デバイスは、真の集積化デバイスとして海外でも注目されており、さまざまな高周波デバイスが検討されている。そこで、本研究では、VB-FET を MEMS 等価回路設計手法によって設計し、電気と機械の相互作用を考慮した専用設計ツールを構築した。そして、具体的なアプリケーションとしてチューナブルバンドパスフィルタを設計、評価することで従来技術に比べて有効なデバイスであることを実証した。また、デバイスの試作では、平行平板型やディスク型の VB-FET を 8 インチファンドリによって作製し、特性評価することにより実用化に向けた作製技術の実証も行った。

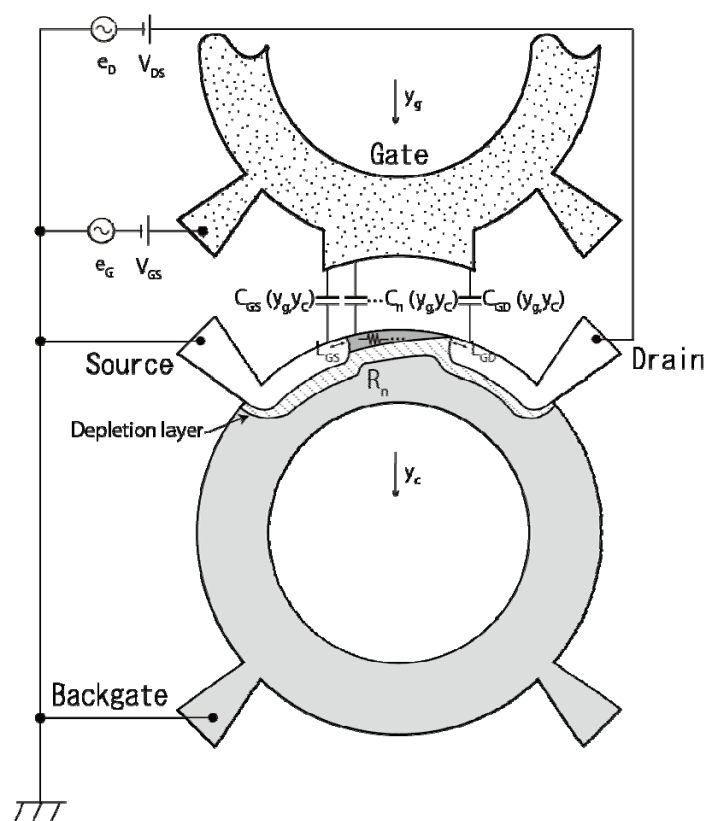


図②-(1)-1-1.100 VB-FET の概要図

ア. 高周波デバイスの概要

VB-FET は、2007 年に D.Grogg らによって提案されたデバイスである[5, 6]。その構造は、MEMS の側壁部分に形成されたチャネルと固定されたゲートから成る構造であり、MEMS とトランジスタの集積デバイスである。VB-FET

は、ゲートと駆動するチャネルの相互作用によりトランジスタ機能を発現し、入力信号を低インピーダンスに変換することができ、MEMS の共振周波数で信号を増幅することができる。本研究で、我々は新たに駆動するゲート構造を有する Coupled VB-FET を提案し、異なる2つの共振周波数で信号を増幅することを可能とした(図②-(1)-1-1.101)。これら2つの共振ピークを利用することによって、周波数窓を形成しフィルタ機能を発現することが可能となる。これにより SAW や FBAR などの高周波フィルタにかわるチューナブルバンドパスフィルタの実現や集積化構造による部品点数削減・低消費電力化などが可能となる。



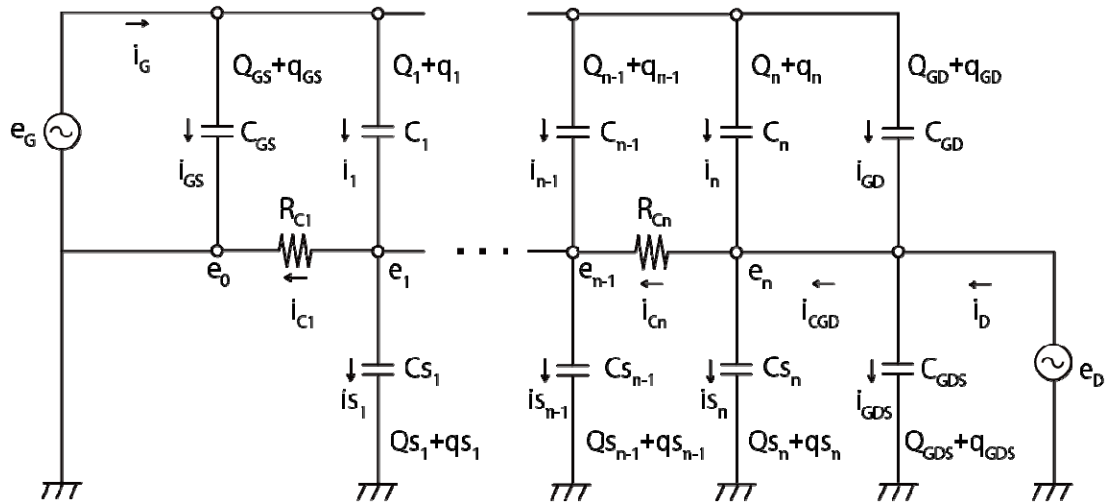
図②-(1)-1-1.101 VB-FET の回路図

イ. MEMS 等価回路設計手法による特性評価

● 連成モデルのフィルタ設計

我々は、MEMS 等価回路設計手法を用いて図②-(1)-1-1.101 に示した Coupled VB-FET 構造を有するフィルタを設計した。MEMS 等価回路設計手法では、ラグランジュ運動方程式を用いることで電気系と機械系のエネルギー

の伝達を表すことができる。そのため、電気系デバイスである MOS-FET と機械デバイス系デバイスである MEMS の集積デバイスの Coupled VB-FET をモデル化するためには、本手法を用いることは非常に有効である。我々は、はじめに図②-(1)-1-1.101 に示した Coupled VB-FET の等価回路を図②-(1)-1-1.102 の通り表した。



図②-(1)-1-1.102 Coupled VB-FET の等価回路図

本モデルでは、ゲート・チャネル間のキャパシタンス C は、駆動するゲートとチャネルそれぞれの変位 y_g と y_c の関数となる。また、ソース・チャネル間の表面電位には勾配があるため、キャパシタンス C を n 分割し、微小区間のキャパシタンス C_k で表した。この手法は、従来の MOS-FET をモデル化する時に用いられる一般的な手法であり、我々はそれを適用した。ここで、ゲート・チャネル間容量 Q_k 、ゲート・ソース間容量 Q_{GS} 、ゲート・ドレイン間容量 Q_{GD} 、ゲート・チャネル間空乏層キャパシタンス C_{sk} 、ゲート・チャネル間空乏層容量 Q_{sk} 、ゲート・ドレイン間空乏層容量 Q_{GDS} 、チャネル抵抗 R_k 、チャネル内交流電位 e_k 、チャネル内直流電位 V_k 、ゲート電流 i_g 、ドレイン電流 i_D 、ゲート・ソース間容量 C_{GS} 、ゲート・ドレイン容量 C_{GD} とすると各パラメータは次式で表される。

$$V_c(k) = \frac{V(k-1) + V(k)}{2} \quad (1)$$

$$Q(k) = C_{OX}(V_P - V_c(k)) \quad (2)$$

$$Q_s(k) = \sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\phi_f + V_c(k))} \quad (3)$$

$$R_c(k) = \frac{\Delta x}{W\mu(Q(k) - Q_s(k))} \quad (4)$$

$$C_k = \frac{\varepsilon_0 \Delta x W}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (5)$$

$$C_{sk} = \frac{\varepsilon_s \Delta x W q N_A}{\sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\phi_f + V_c(k))}} \quad (6)$$

$$Q_{GS} = C_{OX} V_{GS} \quad (7)$$

$$Q_{GD} = C_{OX} (V_{GS} - V_{GD}) \quad (8)$$

$$C_{GS} = \frac{\varepsilon_0 L_{GS} W}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (9)$$

$$C_{GD} = \frac{\varepsilon_0 L_{GD} W}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (10)$$

$$C_{GDS} = \frac{\varepsilon_s L_{GD} W q N_A}{\sqrt{2\varepsilon_s q N_A (2\phi_f + V_{DS})}} \quad (11)$$

$$C_k = \frac{\varepsilon_0}{d_0 - d_g - d_c - y_g - y_c} \quad (12)$$

ここで、ゲートとソース・ドレインがオーバーラップしている幅をそれぞれ L_{GS} ・ L_{GD} 、真空の誘電率 ε_0 、チャンネル幅 W 、チャンネル長 L 、ギャップ d_0 、直流バイアスによるゲート側変位 d_g 、チャンネル側変位 d_c 、電気移動度 μ 、閾値電圧 V_T とする。

次にこれらの式を用いて、ラグランジアン L と散逸関数 F を導出した。ラグランジアン L は、ゲート・チャンネルが駆動する運動エネルギー、ゲート・チャンネル間の静電力によるエネルギー、チャンネル・ゲートのバネによるエネルギーから式 (13) の通り表され、散逸関数 F は、機械抵抗と電気抵抗のそれぞれの項から表され、式 (14) の通りとなる。ここで、ゲートの質量 m_g 、ゲートのバネ定数 k_{sg} 、チャンネルの質量 m_c 、チャンネルのバネ定数 k_{sc} とする。

$$L = \frac{1}{2}m_g v_g^2 + \frac{1}{2}m_c v_c^2 - \frac{1}{2C_k} \sum_{k=1}^n (\Delta x W Q(k) + q_k)^2 - \frac{1}{2C_{sk}} \sum_{k=1}^n (\Delta x W Q_s(k) + q_{sk})^2$$

$$- \frac{(L_{GS} W Q_{GS} + q_{GS})^2}{2C_{GS}} - \frac{(L_{GD} W Q_{GD} + q_{GD})^2}{2C_{GD}} - \frac{(L_{GD} W Q_{GDS} + q_{GDS})^2}{2C_{GDS}} \quad (13)$$

$$- \frac{1}{2}k_{sg}(d_g + y_g)^2 - \frac{1}{2}k_{sc}(d_c + y_c)^2$$

$$F = \frac{1}{2}r_g v_g^2 + \frac{1}{2}r_c v_c^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n R_c(k) i_c(k) \quad (14)$$

これらの式をラグランジュ運動方程式で線形化し、速度 v と電流 i の連立方程式を構築すると次の式で表される。

$$f_g = \left(r_g + j\omega m_g + \frac{k_g}{j\omega} \right) v_g - \frac{1}{j\omega \mathcal{E}} \left(Q_{GS0} i_{GS} + Q_{GD0} i_{GD} + \sum_{h=1}^n Q(h) i_h \right) \quad (15)$$

$$f_c = \left(r_c + j\omega m_c + \frac{k_c}{j\omega} \right) v_c - \frac{1}{j\omega \mathcal{E}} \left(Q_{GS0} i_{GS} + Q_{GD0} i_{GD} + \sum_{h=1}^n Q(h) i_h \right) \quad (16)$$

$$e_G(k) = \sum_{h=1}^k \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h) I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) + \frac{1}{j\omega C_k} i_k$$

$$+ \sum_{h=k+1}^n \left(\sum_{m=1}^k R_c(m) \right) (i_h - i_{sh}) + \sum_{m=1}^n R_c(m) (i_{GD} + i_D - i_{GDS}) - \frac{Q(k)}{j\omega \mathcal{E}} (v_g + v_c)$$

(17)

$$e_{GS}(k) = - \sum_{h=1}^k \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h) I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) + \frac{1}{j\omega C_{sk}} i_{sk}$$

$$- \sum_{h=k+1}^n \left(\sum_{m=1}^k R_c(m) \right) (i_h - i_{sh}) - \sum_{m=1}^n R_c(m) (i_{GD} + i_D - i_{GDS})$$

(18)

$$e_G = \frac{1}{j\omega \mathcal{E}} \left(\frac{i_{GS}}{C_{GS0}} - Q_{GS0} v_g - Q_{GS0} v_c \right) \quad (19)$$

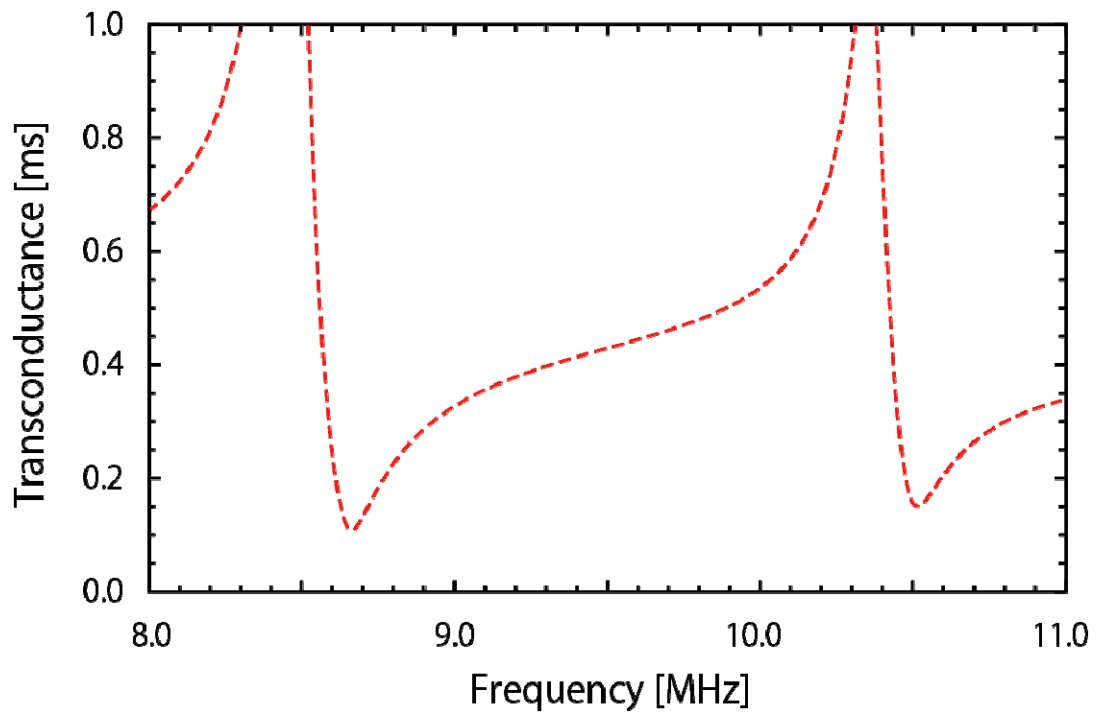
$$e_G = \sum_{h=1}^n \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h) I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh})$$

$$+ \left(\sum_{m=1}^n R_c(m) + \frac{1}{j\omega C_{GD0}} \right) i_{GD} + \sum_{m=1}^n R_c(m) (i_D - i_{GDS}) - \frac{Q_{GD0}}{j\omega \mathcal{E}} (v_g + v_c) \quad (20)$$

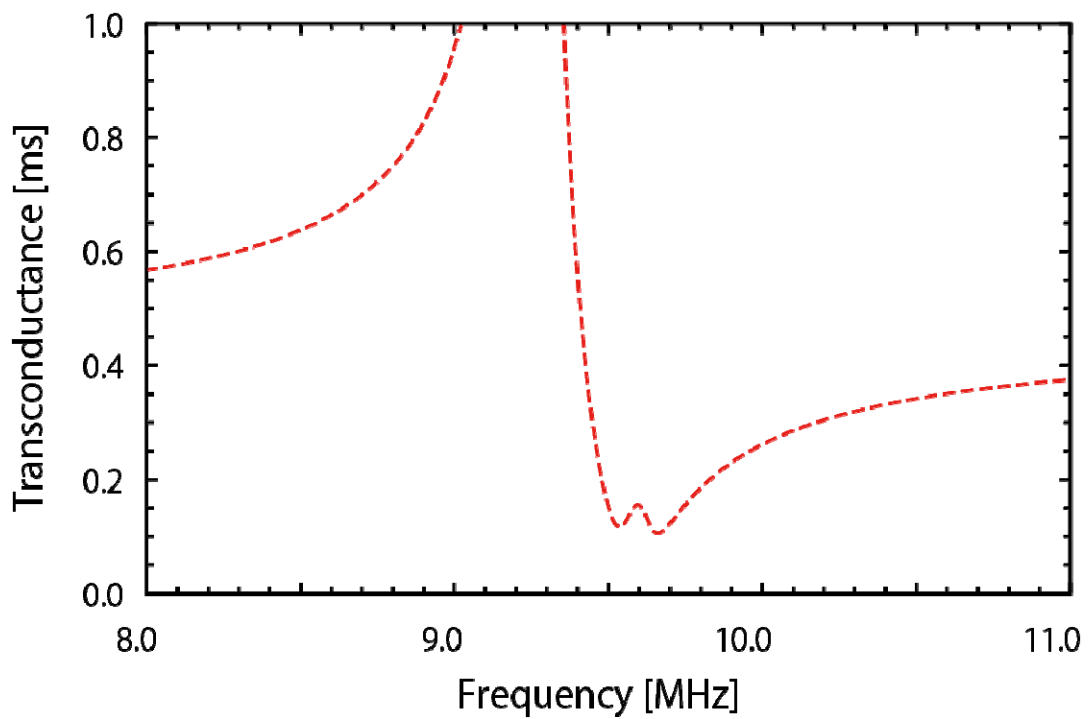
$$e_D = -\sum_{h=1}^n \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h)I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) + \left(\sum_{m=1}^n R_c(m) + \frac{1}{j\omega C_{GDS}} \right) i_{GDS} - \sum_{m=1}^n R_c(m)(i_D + i_{GD}) \quad (21)$$

$$e_D = \sum_{h=1}^n \left(\sum_{m=1}^h R_c(m) - \frac{R_c(h)I_D}{j\omega(Q(h) - Q_s(h))} \right) (i_h - i_{sh}) - \sum_{m=1}^n R_c(m)(i_{GD} + i_D - i_{GDS}) \quad (22)$$

ここで、図②-(1)-1-1.102 に示した Coupled VB-FET フィルタに微小交流信号を入れたモデルを検討する。この場合、連立方程式 (15) - (22) に $f_g = 0$ 、 $f_c = 0$ 、 $e_G = 1$ 、 $e_D = 0$ の条件を適応し、ゲート長 $L = 2 \mu\text{m}$ 、ゲート幅 $W = 100 \mu\text{m}$ として相互コンダクタンス ($g_m = \partial i_D / \partial e_G$) を計算した。図②-(1)-1-1.103 に相互コンダクタンスの計算結果を示す。この結果より、ゲートとチャネルそれぞれの共振周波数で相互コンダクタンスがピークを有することが確認できた。一方で、同時に反共振ピークが発生することが分かった。フィルタを設計する場合、ゲートとチャネルの共振周波数を適切に設計することで、共振周波数間に周波数窓を形成する。ここで、周波数窓を形成する為にゲート・チャネルの共振ピークを近づけて設計した計算結果を図②-(1)-1-1.104 に示す。その結果、反共振ピークが存在すると片側の共振ピークが反共振ピークの影響で小さくなり、周波数窓を形成できない問題が確認できた。その為、周波数窓形成には反共振ピークが発生しないようなデバイス設計が必要であることが分かった。



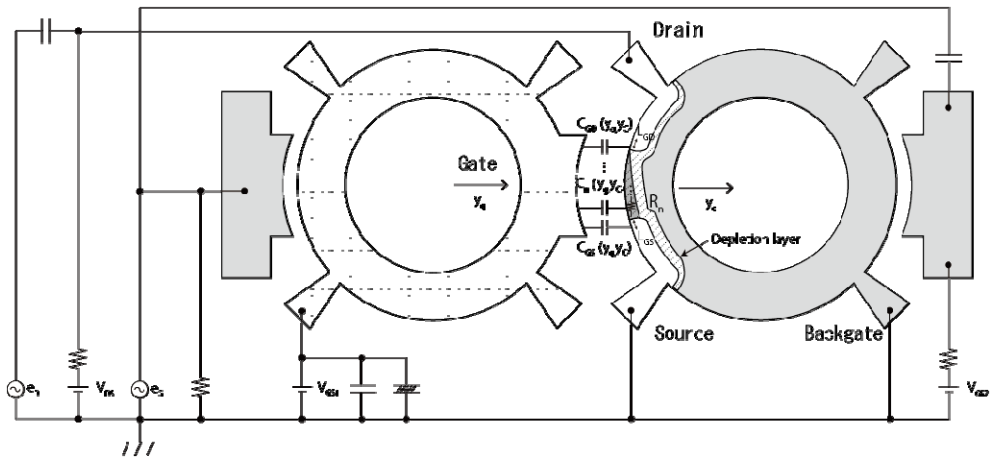
図②-(1)-1-1.103 相互コンダクタンスの計算結果（共振位置が離れている場合）



図②-(1)-1-1.104 相互コンダクタンスの計算結果（共振位置が近い場合）

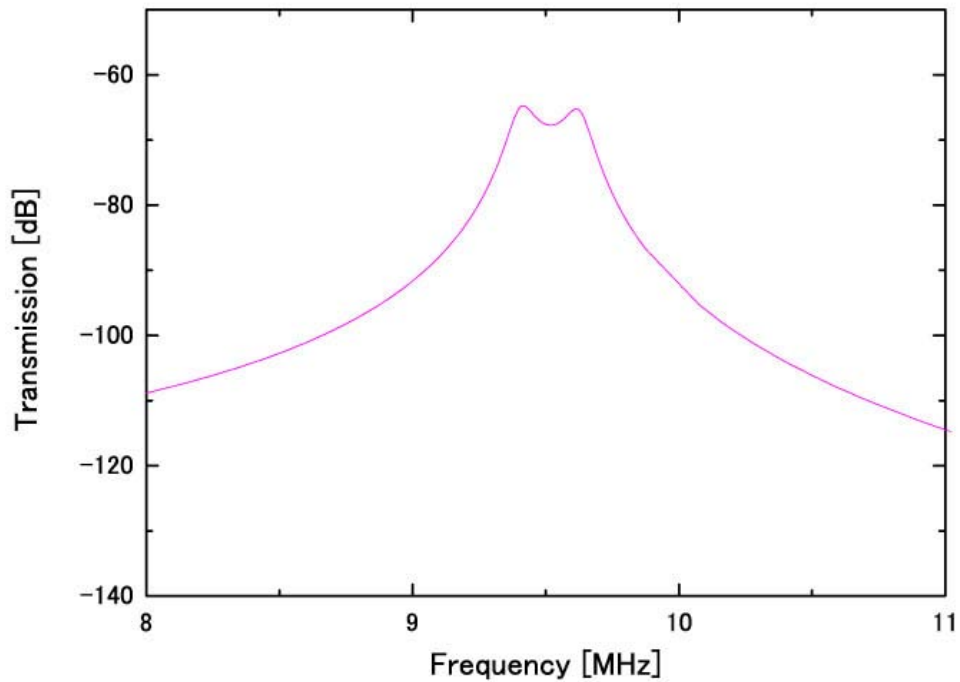
● 外力モデルのフィルタ設計

我々は上述の反共振ピークの課題を解決するために図②-(1)-1-1.105 を考案した。固定された駆動電極2つとリング振動子2つから形成され、VB-FETを外力で駆動させる構成となっている。



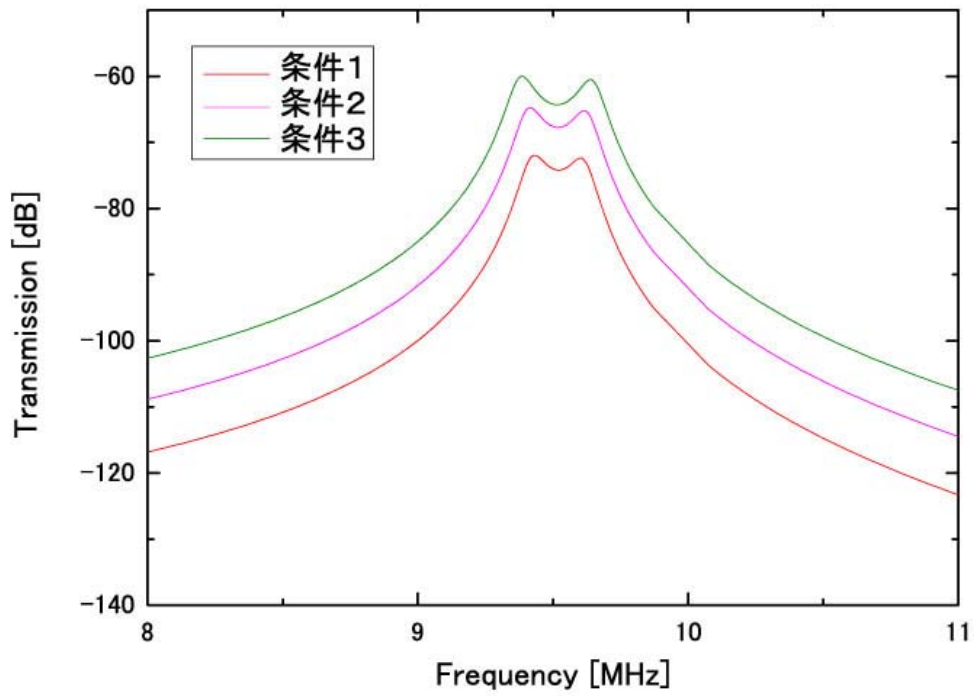
図②-(1)-1-1.105 外力モデル Coupled VB-FET の 概要図

我々は図②-(1)-1-1.105 のモデルを評価する為に、先に求めた連立方程式 (15) ~ (22) に $f_g = f_{g0}$, $f_c = f_{c0}$, $e_G = 0$, $e_D = 0$ の条件を適用し、相互コンダクタンス ($g_m = \partial i_D / \partial e_G$) を計算した。ここで外力 f_{g0} , f_{c0} は固定された駆動電極とリング振動子部分の解析により得られた式を用いる。図②-(1)-1-1.106 にトランスミッション (S21) の計算結果を示す。この結果から、ゲートとチャネルの共振ピーク間で周波数窓が形成され、フィルタとして機能することが確認できた。

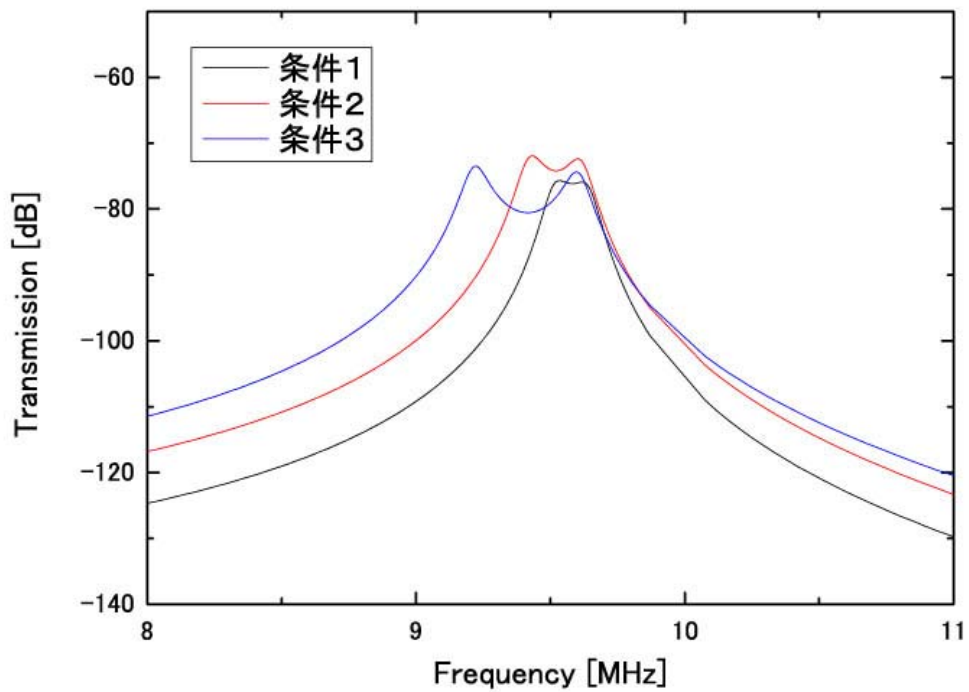


図②-(1)-1-1.106 外力モデルのトランスミッション計算結果

更に我々は、ゲート電圧、ドレイン電圧などのパラメータを調整することで、チューナブルバンドパスフィルタとして機能することを図②-(1)-1-1.107、図②-(1)-1-1.108 に示す通り確認した。図②-(1)-1-1.107 では、パラメータを調整することで周波数窓の中心周波数を固定したままに、幅を変化できる特性を有することを確認した。また、図②-(1)-1-1.108 では、周波数窓の一端を固定し、もう一方を変化させることで、幅を自由に变化できることを確認した。このように、我々は本デバイスのチューナブルバンドパスフィルタとしての可能性について、シミュレーションを通じて十分に機能することを実証した。



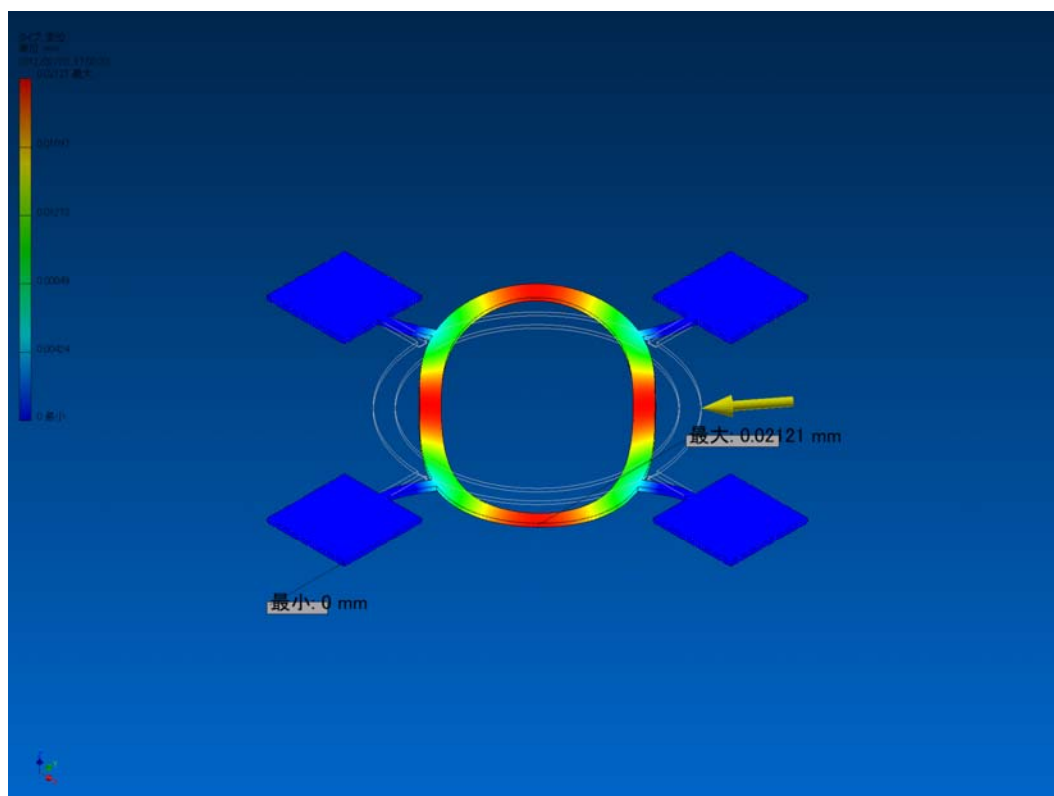
図②-(1)-1-1.107 チューナブル特性評価結果①



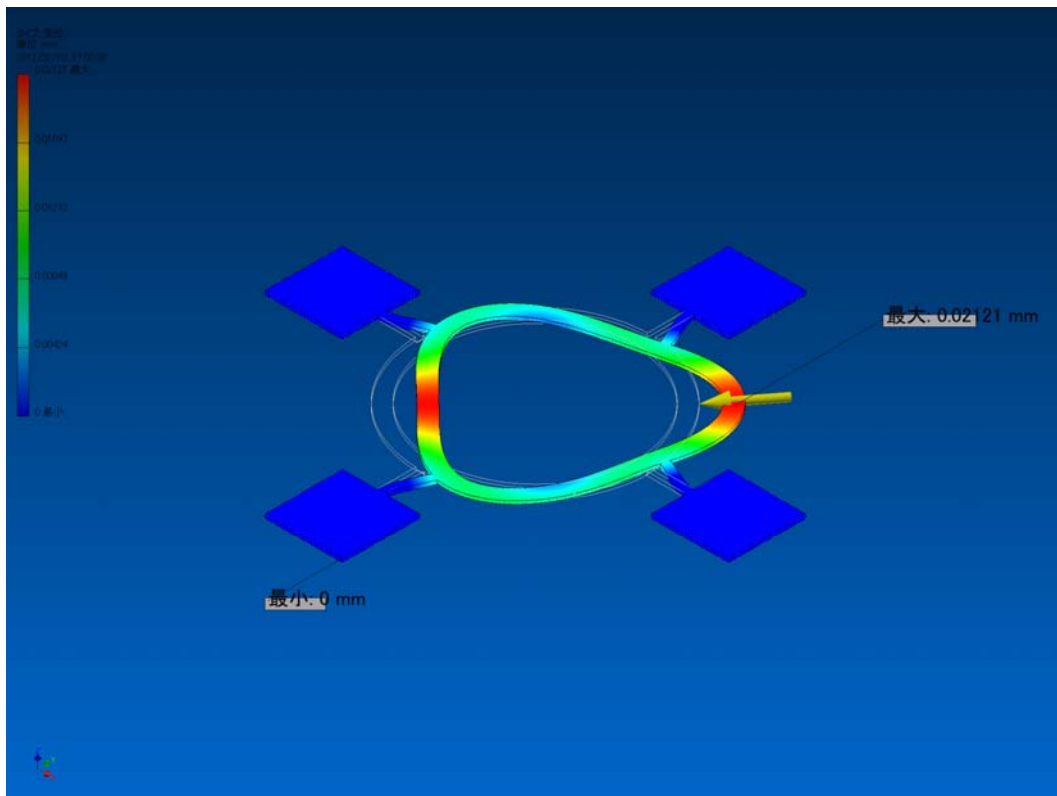
図②-(1)-1-1.108 チューナブル特性評価結果②

- 振動モードの検討

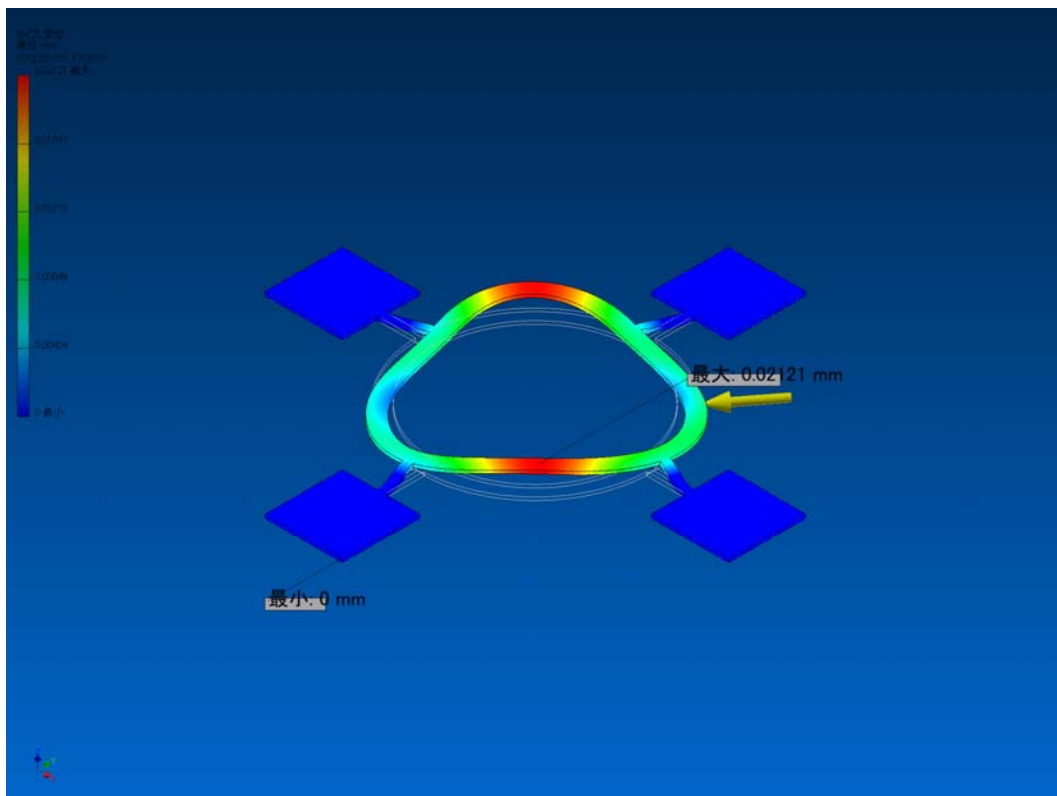
我々は、構造解析ソフト（Autodesk Inventor）を用いてリング振動子型 VB-FET の振動モード解析を行った。リング振動子は振動モードによって、変形形状と周波数が異なるため、デバイス設計に有利となる振動モード利用する必要がある。本研究では、外形 $150\ \mu\text{m}$ 、内径 $130\ \mu\text{m}$ のリング形状が4点の支持部で固定されている構造を想定した。本構造は、上述での設計でシミュレーションを行った構造と同じリング構造である。また、構造解析は外力 $1 \times 10^{-6}\ \text{N}$ を付加した状態で20次モードまで解析を行った。主に面内方向に振動する8次、11次、12次モードの結果を図②-(1)-1-1.109、図②-(1)-1-1.110、図②-(1)-1-1.111 にそれぞれ示す。



図②-(1)-1-1.109 構造解析結果（8次モード振動）



図②-(1)-1-1.110 構造解析結果 (1 1次モード振動)



図②-(1)-1-1.111 構造解析結果 (1 2次モード振動)

この解析の結果、共振周波数はそれぞれ8次モードが3096657Hz、11次モードが4941196Hz、12次モードが4942643Hzとなった。8次モードは一般的にワイングラスモードと呼ばれるモードであり、円形から楕円形へと変形し対称的に振動する。一方、11次・12次モードでは、円形から三角形へと変形し振動する。これらの結果から、8次モードを活用した場合、支持部の間各4か所すべてにゲートを設置できる利点がある。また、上下方向と左右方向の位相が反転して得られるなど拡張性に優れていることが分かった。一方で、11次・12次モードは、対称性が無い為にゲート設置位置に工夫が必要となるものの、一方で共振周波数が8次モードと比較して1.9MHz高くなる利点がある。以上のことからフィルタ設計において、8次モードを使用することを前提に設計する方が容易であると考えられるが、今後より高周波化を進めるためには、11次・12次のモードを使用し、構造的な工夫を検討する必要があると考えられる。

ウ. 高周波デバイスの作製

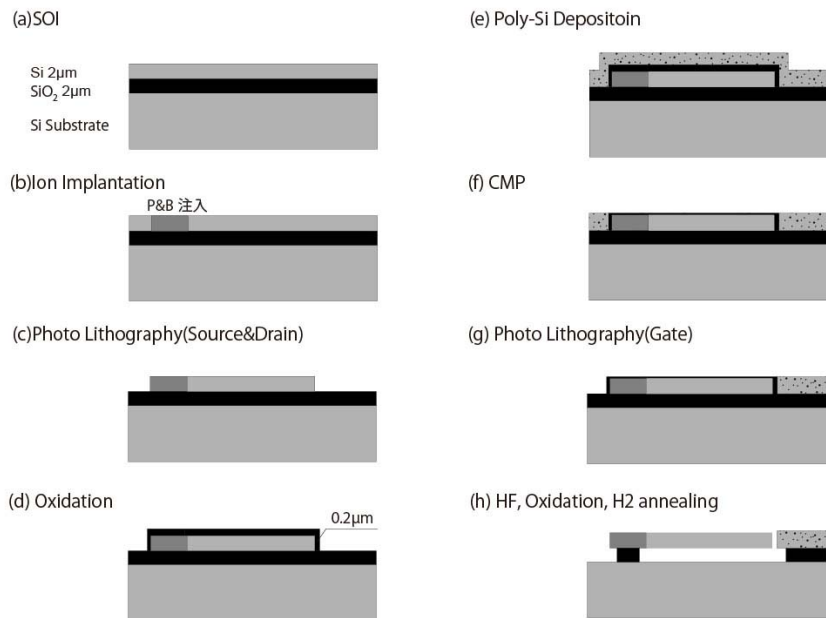
● 作製デバイスの概要

プロセス評価を実施する為に、①共振周波数500kHzの平行平板型VB-FET、②外形30 μm 、共振周波数300MHzのディスク型VB-FETの2種類のVB-FETを、8インチファンドリを用いて作製した。

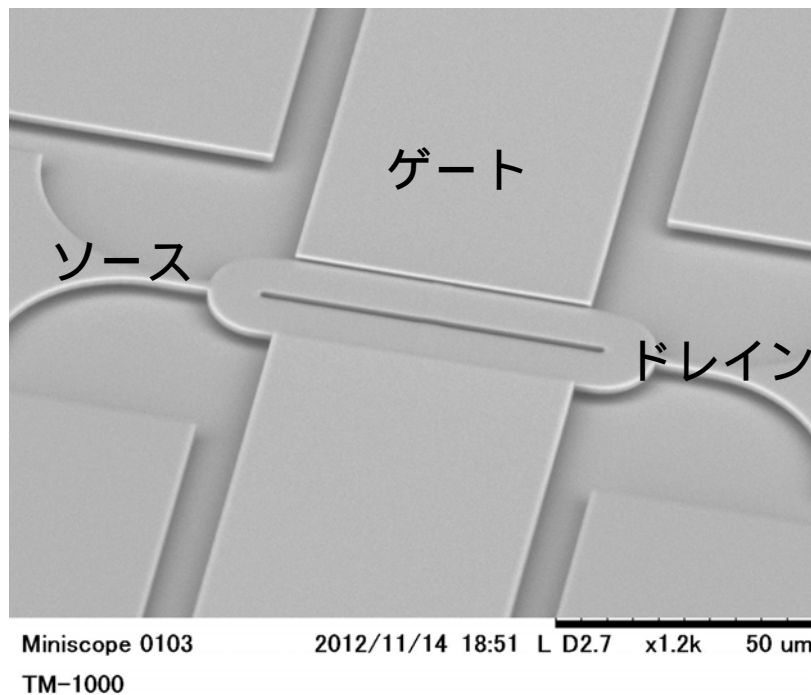
● デバイス作製プロセス

SOI基板を用いて図②-(1)-1-1.112に示す手順により作製した。まず、(a)デバイス層2 μm 、BOX層2 μm のSOI基板を準備。(b)ソースとドレインにはリン(P)とヒ素(As)を、バックゲートにはボロン(B)とBF₂をイオンインプラすることでそれぞれN型とP⁺型にした。(c)次にソースとドレインをフォトリソグラフィにて形成する。(d)その後、基板全体を0.2 μm 酸化することで、ゲート・チャネル間のギャップを形成する。(e)次にゲートを作製するためのPoly-Siを全体に積層する。(f)CMPにより段差部分を除去し、表面を平坦にする。(g)ゲートをフォトリソグラフィにて形成する。(h)最後にフッ酸によりBOX層を除去し、リリースする。最後に全体を酸化する。このようにして作製した平行平板型およびディスク型のVB-FETのSEM写真をそれぞれ図②-(1)-1-1.113、図②-(1)-1-1.114に示す。ゲート、ソース、ドレインは、それぞ

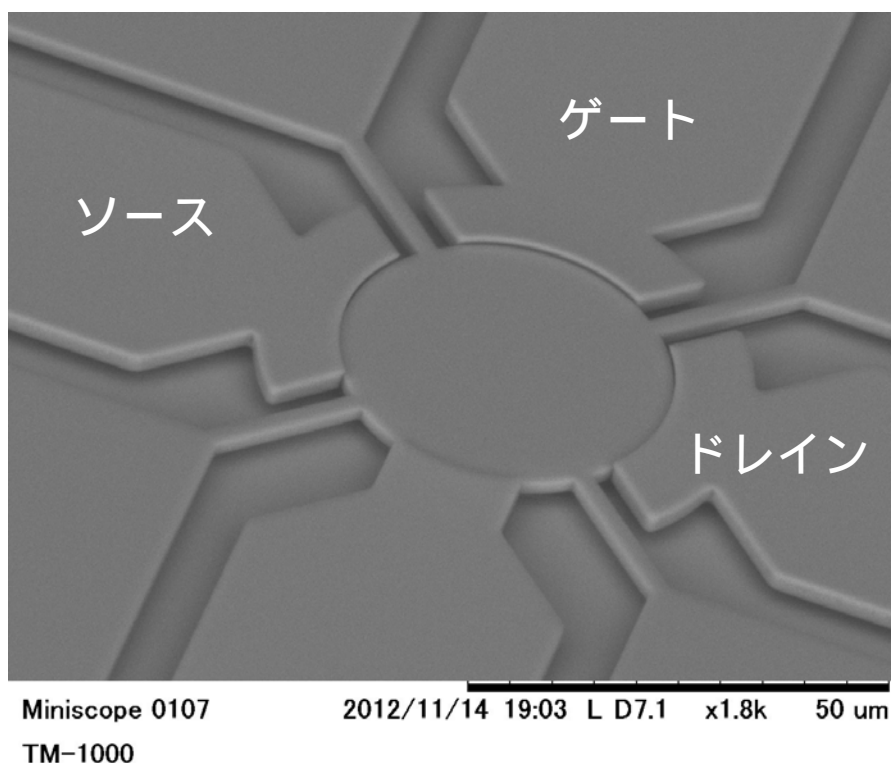
れ図示の通り配置した。今回の試作ではこのように作製したが、超低損傷ドライエッチングを用いれば、(d),(e),(f)工程が削減でき、大幅な簡素化が期待できる。



図②-(1)-1-1.112 VB-FETのプロセスフロー図



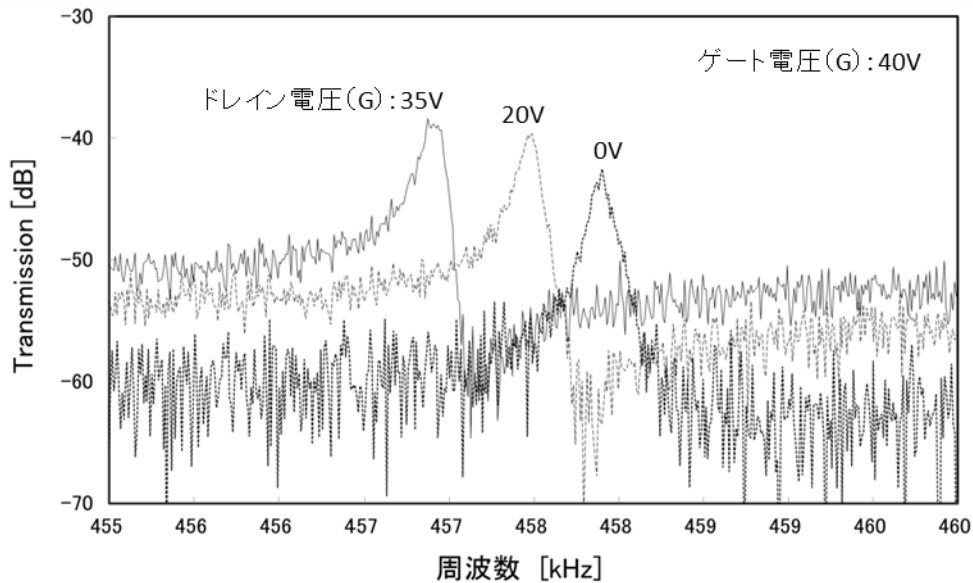
図②-(1)-1-1.113 作製した平行平板型 VB-FET の SEM 写真



図②-(1)-1-1.114 作製したディスク型 VB-FET の SEM 写真

● デバイス特性評価

500kHz 平行平板型 VB-FET の特性評価結果を図②-(1)-1-1.115 に示す。特性評価では、ネットワークアナライザと真空プローバを用いて測定を行った。真空条件は、 10^{-3} Pa 以下とした。その結果、平行平板の共振周波数付近において、トランスミッション (S_{21}) のピークを観察した。一般的に、ドレイン電圧を増加させた場合、MEMS のみの共振信号であればゲート電圧との電位差の関係から振動子の駆動力が低下し、それにともない信号ピークも低下する。しかしながら、本デバイスはドレイン電圧の増加に応じ、ピークが大きくなっている。これは、側壁部に形成したトランジスタが機能しているためであり、本デバイスが、VB-FET として機能していることを示している。一方、300MHz ディスク振動子についても同様の手法で測定を行った。しかしながら、電気信号を検出することが出来なかった。VB-FET 素子そのものの遮断周波数は 300MHz を大きく超える設計であり問題がなかったが、電極パッドの寄生容量および測定プローブの接触抵抗が原因で想定よりも遮断周波数が大幅に小さくなったことが原因と考えられる。



図②-(1)-1-1.115 平行平板型 VB-FET の S_{21} 測定結果

d. 無線放射線量率センサネットワークへの応用

超低損傷エッチングを用いた高密度3次元ナノ構造形成技術を無線センサネットワークへの適用が期待される放射線量率センサの構造に応用するための試作開発を実施した。ここでは、PIN フォトダイオードのセンサ部、920MHz帯の無線通信回路等の通信部とノイズ低減の為に3次元微細シールド実装構造部からなる端末の設計・試作を行った結果について述べる。

ア. 無線センサ端末の設計、試作

920MHz帯の無線通信回路に関しては、以下の性能を有する無線端末を試作することとした。

- ・測定項目：線量率（0.1 μ Sv/h 以下から 10mSv/h 以上）
- ・測定敷地範囲：10,000m² (100m × 100m)以上
- ・連続使用期間：1年以上

線量率測定に関しては、政府は国際放射線防護委員会（ICRP）が定める緊急時被ばく状況の国際的な目安の中から、最も安全寄りの数値＝年間 20 ミリシーベルトを基準に選び、政府はそれによって避難等の対策を決定している1)。この値を線量率に変換すると約 2.3 μ Sv/h であり、線量率測定範囲下限はこの値を測定できる値とした。上限については福島第一原子力発電所の事故

当時の線量率が 10mSv/h 程度であった 2)ため、その値を上限とした。測定敷地範囲に関しては、学校の平均敷地面積は、例えばさいたま市では中学校の平均の敷地面積が 7877m²、最大敷地面積が 10944m² であり 3)、概ね測定敷地面積範囲内となる。連続使用期間に関しては、本開発では 1 年としているが、特に端末の大きさを制限する必要のないものであるため、必要であれば電池搭載数を多くするなどして連続試用期間を延長させることは可能である。

上記仕様を満たすため、各部の仕様を下記のように定めた。

1. 測定部

(独)産業技術総合研究所が開発している全数校正システムを有する放射線量測定モジュールを用いる。センサ部は PIN フォトダイオードであり、放射線量率測定範囲は 0.1□Sv/h(長時間測定では 0.01□Sv/h)から 10mSv/h 程度である。本目的では、線量率測定のみ出来ればよいが、放射線量の分析では降雨、風などの環境情報も必要なパラメータとなる可能性もあり、温湿度センサ (Sensirion 社製 SHT21)、AD 変換ポート×1 を用意した。また、放射線センサでは衝撃がノイズとなる可能性があるため、加速度センサ (STMicroelectronics 社製 LIS3DH) も搭載した。

2. RF 部

本目的のような用途の場合、無線周波数としては、2.4GHz や 920MHz、315MHz などが用いられる。一般的に周波数が高い場合には通信レートを高速に、アンテナサイズを低減できるメリットがあり、低い場合には同じ電力で送信した場合には通信距離を増加できるメリットがある。本目的では通信データ量が少なく、比較的遠距離通信が必要であり、運用上アンテナサイズは小さいほうが良いという理由から 920MHz を採用した。表(1)-1-3-1 はその無線部の仕様である。

表②-(1)-1-1.12 無線部の仕様

周波数	920.6MHz～928MHz	8チャンネル
送信出力	20mW	+20% -80%
変調方式	2GFSK	
通信レート	50kBPS	
周波数変移	25kHz	変調指数 M=1
占有帯域幅	100kHz以下	
規格	ARIB-STD-T108に準拠	

システムに必要な通信距離が端末1つの通信距離を超える場合には、マルチホップ・ネットワークを構築する必要があるが、その場合には端末は受信動作を必要とするため消費電力が大きくなる。本システムでは、マルチホップ・ネットワークを構築せず、スター型、単方向通信とした。950MHz、100kbps、10mWの送信では見通しがよい環境で1500m程度の通信距離となることが報告されており4)、目的を達するには、十分な無線通信性能といえる。

3. 電源、消費電力

電源は単4電池2本とした。この電池の電力容量は880mAhと報告されているが5)、この値は0.9Vを終止電圧としたときの値である。本端末は2V程度以上必要であるため、電力容量を500mAhと仮定する。この時、1年の連続使用時間を実現するためには平均消費電流を57mA以下とする必要がある。表(1)-1-3-2に端末に搭載する主要な素子の電流消費量を示す。待機時消費電流の合計値は45.3mA、測定、送信時(99ms)の平均消費電流は6.42mA程度となる。従って、3分に1回環境測定、送信した場合の平均消費電流はほとんど変わらず、48.5mAとなり上記仕様を満たす。

表②-(1)-1-1.13 主要素子の消費電流

	線量率測定時 消費電流(μA)	環境測定、送信時	
		時間(ms)	消費電流(μA)
MCU (Silicon labs 製 C8051F930) ^[12]	(Timer 稼働) 0.6	99 (下記測定、送信時間)	4100
RF-IC(Silicon labs 製 Si4461) ^[13]	0.05	キャリアセンス: 5	10700
		30byte,13dBm 送信: 5	29000 (868MHz)
放射線モジュール	44	99	44
温湿度センサ (SHT21) ^[14]	0.15	88	300
加速度センサ (LIS3DH) ^[15]	0.5	1	2

4. 試作結果

図- (1)-1-1.116 に試作した端末を示す。受信用端末は USB シリアル変換基板を有し、USB を介してパソコンと接続できる。RF 部にはアンテナ切替スイッチ IC(SKYWORKS 製 SKY13355-374LF)を設けており、チップアンテナとのダイバシティ動作も可能にしている。

図- (1)-1-1.117 は端末の SMA 端子での出力評価の結果である。端末とスペクトラムアナライザを SMA ケーブルで接続し、RF-IC からの出力を 924.4MHz、20mW、無変調信号として設定し、評価を行った SMA ケーブルのロスが 0.7dB であるため出力は

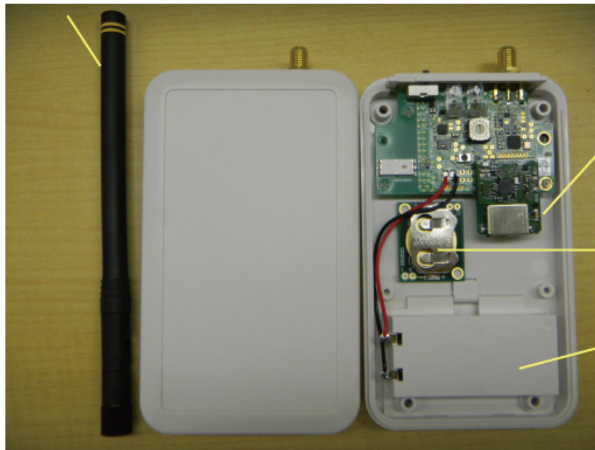
$$11.82\text{dBm} + 0.7\text{dB} = 12.52\text{dBm} = 17.86\text{mW}$$

となり、IC からの出力を低いロスでアンテナと接続するマッチング回路が形成できていることを確認した。端末と受信機の無線通信ができることも確認し、パソコン上で環境計測値を表示することができた。

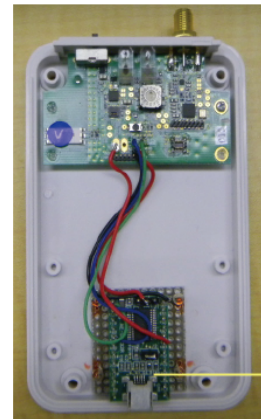
線量率測定時の消費電流はおよそ 45.5μA であった。図- (1)-1-1.118 に環境測定、送信時の測定結果を示す。この測定では 5Ωの抵抗を電源と直列に接続し、その両端電圧を測定している。(図では測定の都合上、正負が逆になっている) 概ね表(1)-1-3-1 記載の値通りになっているが、環境測定時間が増加し

ている。表(1)-1-3-1 は代表値であるためその最大値程度の値が出ていると考えられるが、この測定値であっても平均消費電流はおよそ 48.7 μ A であり仕様を満たす消費電流値にはなっている。

920MHz 帯用アンテナ 送信用端末



受信用端末内部



線量計
モジュール

CR2032
(補助用)

電池ボックス
単4電池 x 2

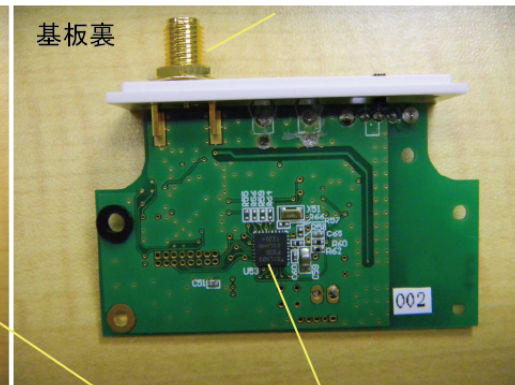
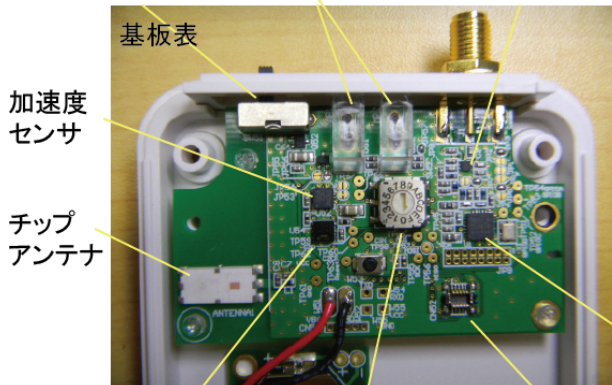
USB
端子

電源 SW

Light pipe

送受信、
アンテナ切替 IC

SMA コネクタ



加速度
センサ

チップ
アンテナ

温湿度センサ

CH 選択用 SW

線量計接続コネクタ

RF-IC

MCU

図- (1)-1-1.116 送信用、受信用端末写真。端末サイズ：115 × 69 × 20mm³ 重さ：86g(電池なし)

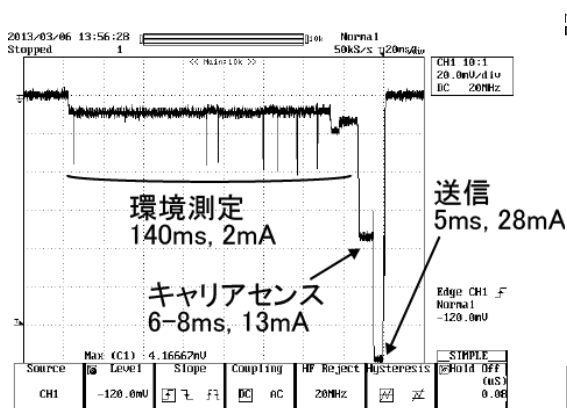


図- (1)-1-1.117 RF 出力測定結果

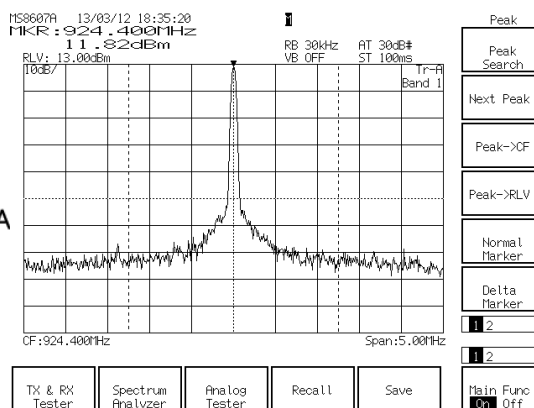


図- (1)-1-1.118 消費電流測定結果

イ. 3次元シールド実装構造の試作

放射線量率センサに混入するノイズを遮断するための3次元微細構造を実装する端末の設計・試作を行った。超低損傷エッチングを用いた高密度3次元微細構造を試作し、センサへのシールド構造実装の可能性を検証した。中性粒子ビームによるエッチングにおけるビームの直進性を利用してSi実装基板に形成された平滑な高アスペクト比トレンチ構造をノイズ遮断用シールドとして用いるための3次元微細構造を試作した。

1. 試作したシールド構造の原理

放射線量率センサをセンサ端末とする無線センサネットワークを構成する際、無線通信キャリアのための電磁波がセンサ検出のノイズとして混入しないようにシールドする必要がある。図- (1)-1-1.119 に試作したシールド構造の原理を示す。従来からあるシールドは金属板で全面を覆う構造が一般的であるが、今回の試作では部分的に覆うパターンシールド構造を採用する。本シールド構造の狙いを以下説明する。無線通信キャリアの電磁波発生源では、コイルに高周波数の電流を流すと磁界が誘起され、その結果電界が発生してノイズになる。そこで、電界を外部に発生させないようにシールドが必要になるが、全面シールドではそのシールド導体中に渦電流が誘起され、それがノイズ源となる。パターンシールドの狙いはその導体に渦電流が流れにくいように電流の経路を分断することにある。

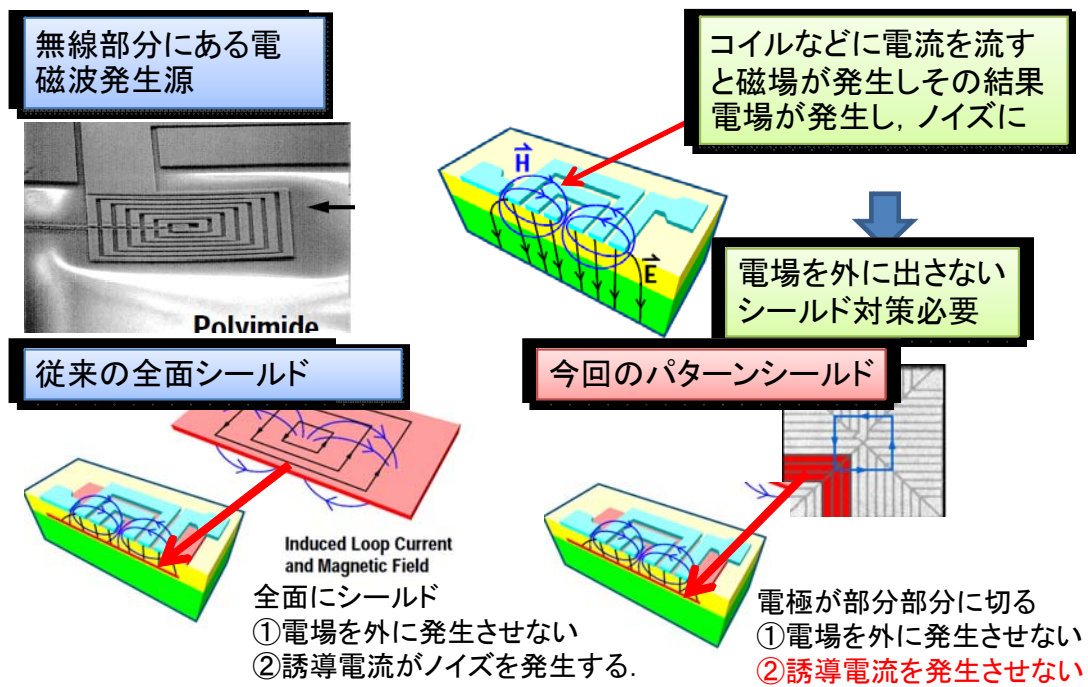


図- (1)-1-1.119 試作したパターンシールド構造の原理

2. 3次元シールド実装センサの試作プロセス

放射線量率センサを端末とする無線センサネットワークを構築するためには、センサ端末の低コスト化が必須の要件である。そこで、シールド構造として効果的なパターンシールドをSIP(システムインパッケージ)的な発想で、センサチップを大口径ウェハの上に実装するC to W接合実装の手法を適用した。これにより、手作業組立によらないシールド一体型センサチップとして低コスト化が可能になる。

図- (1)-1-1.120 にシールド一体型センサチップの構想図を示す。パターンシールドはSi基板上に形成された3次元微細構造の電磁波シールドと薄膜構造の光シールドからなり、放射線量率センサチップの感応部を覆うように配置してC to W接合により実装する。

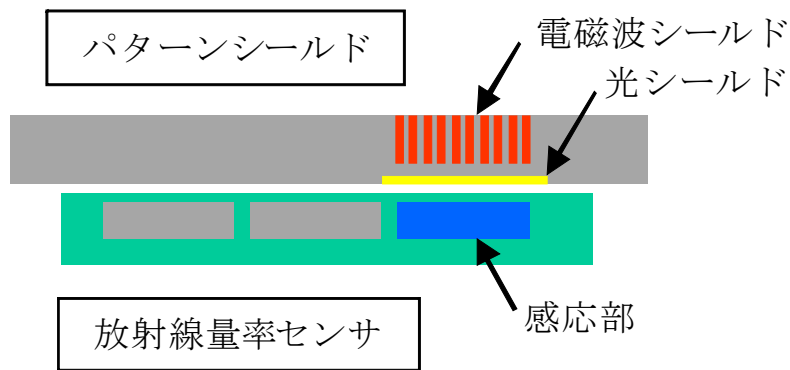


図- (1)-1-1.120 シールド一体型センサチップ構想図

次に、パターンシールド製作プロセスとセンサチップとの接合実装プロセスについて、図- (1)-1-1.121 を用いて説明する。

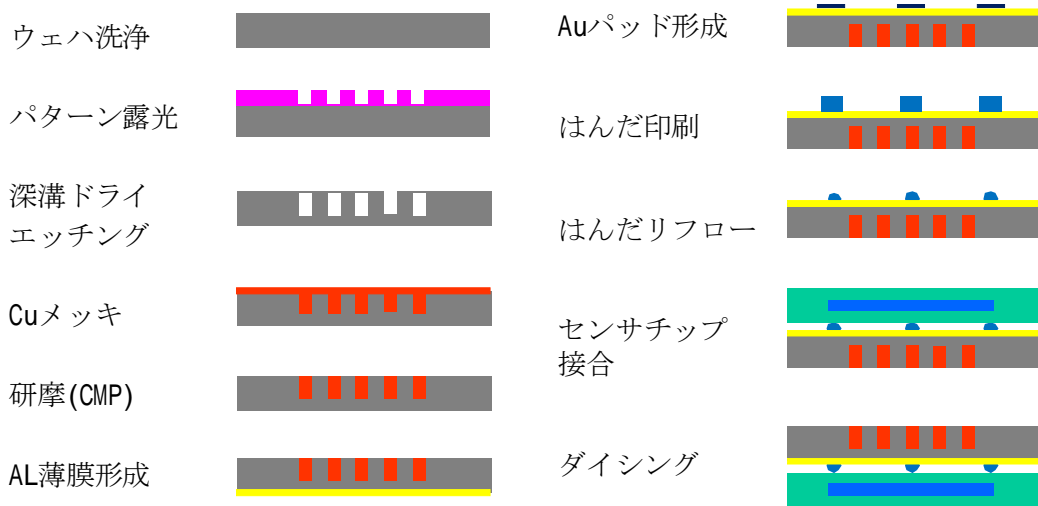


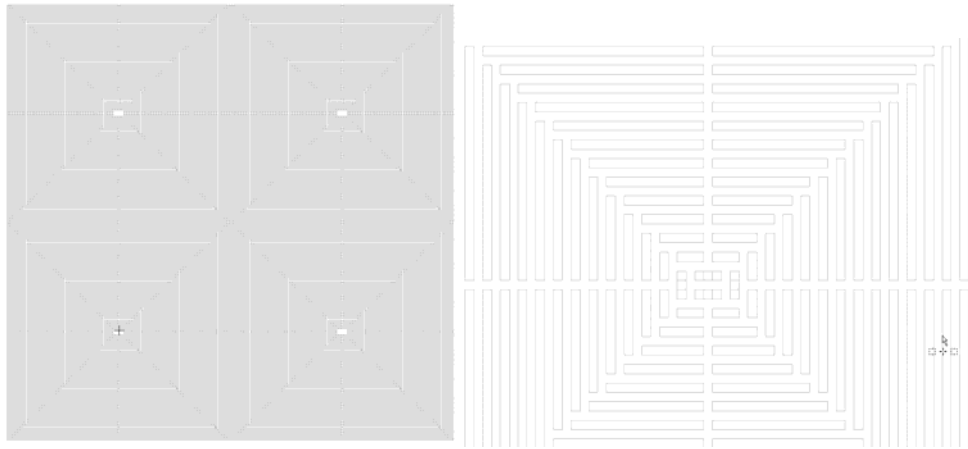
図- (1)-1-1.121 パターンシールド製作・実装プロセスフロー

パターンシールド部については、コスト低減への適性を考慮して直径300mmの大口径Siウェハを用いて、実装実験TEGとして製作した。シールドパターンをマスクレス露光装置を用いて描画し、深溝ドライエッチング装置でSiトレンチ構造を加工し、Cuメッキで埋め込んだあと、CMP研磨で電磁波シールドを形成し、AL薄膜をスパッタ成膜して光シールドを形成した。センサチップの実装は、はんだバンプを用いたC to W接合プロセスにより実施し、ダイシングによりMEMSシールド構造としてセンサチップに分割・形成した。

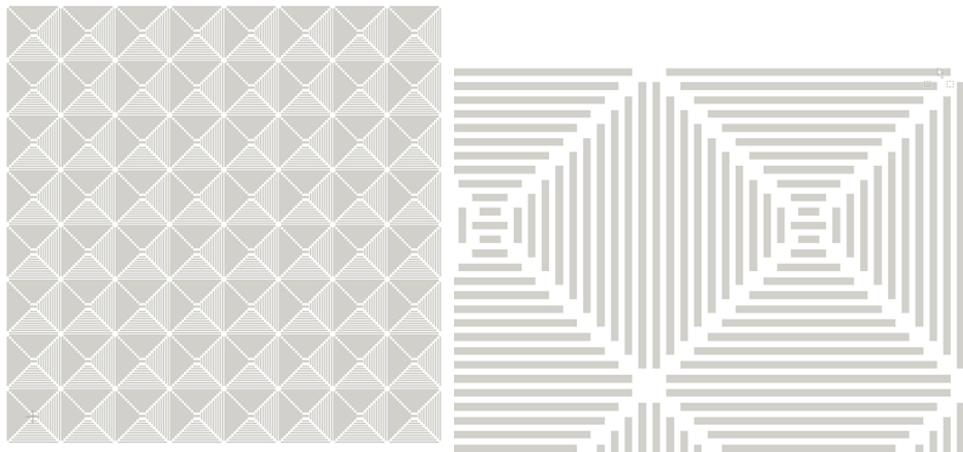
パターンシールド部については、コスト低減への適性を考慮して直径

300mm の大口徑 Si ウェハを用いて、実装実験 TEG として製作した。シールドパターンをマスクレス露光装置を用いて描画し、深溝ドライエッチング装置で Si トレンチ構造を加工し、Cu メッキで埋め込んだあと、CMP 研摩で電磁波シールドを形成し、AL 薄膜をスパッタ成膜して光シールドを形成した。センサチップの実装は、はんだバンプを用いた C to W 接合プロセスにより実施し、ダイシングにより MEMS シールド構造としてセンサチップに分割・形成した。

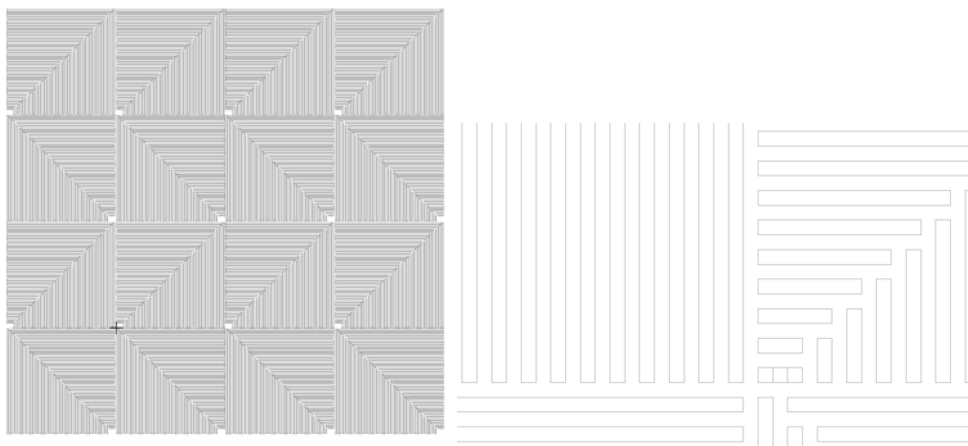
また、シールド効果を検討するために、パターンを 3 種類作成した。図-(1)-1-1.122 に作成したシールドパターンを示す。



(a) パターン 1



(b) パターン 2



(c) パターン 3

図- (1)-1-1.122 シールドパターン

今回、3次元シールド構造実装試作のため、少量多品種対応実装設備(スクリーン印刷機と真空リフロー装置)を導入した。図- (1)-1-1.123 に、その外観写真を示す。スクリーン印刷機は、最大 12 インチウェハ対応装置で、メタル(ステンシル)マスクによるはんだ印刷と、スクリーンマスク(メッシュ)を用いたフラックス印刷の両プロセスが可能な装置を選定した。真空リフロー装置は、8-12 インチウェハ対応装置で、はんだペーストの真空脱泡リフローと、はんだボールの酸化防止 N2 リフローの両プロセスが可能な装置を選定した。



(a) スクリーン印刷機



(b) 真空リフロー装置

図- (1)-1-1.123 導入した少量多品種対応実装設備

3. 3次元シールド実装構造の試作結果

シールド構造の試作結果について説明する。図- (1)-1-1.124 に深溝トレンチ構造に Cu メッキを埋め込んだシールド構造の表面の写真を示す。本図ではメッキ処理前と Cu メッキ埋め込み後の表面について倍率を変えて示している。深溝の幅は 25-30 μm で、Cu スパッタ膜と無電解 Ni 積層膜をシード層として Cu を電解メッキにより埋め込んだ。図- (1)-1-1.125 に Cu メッキ後の断面観察像を示す。トレンチ溝の途中までではあるが、溝の埋め込みがほぼ終了し、シールド構造として問題ない形状が得られている。このあと、CMP(研磨)でシールド構造を有する実装実験用 TEG として完成した。

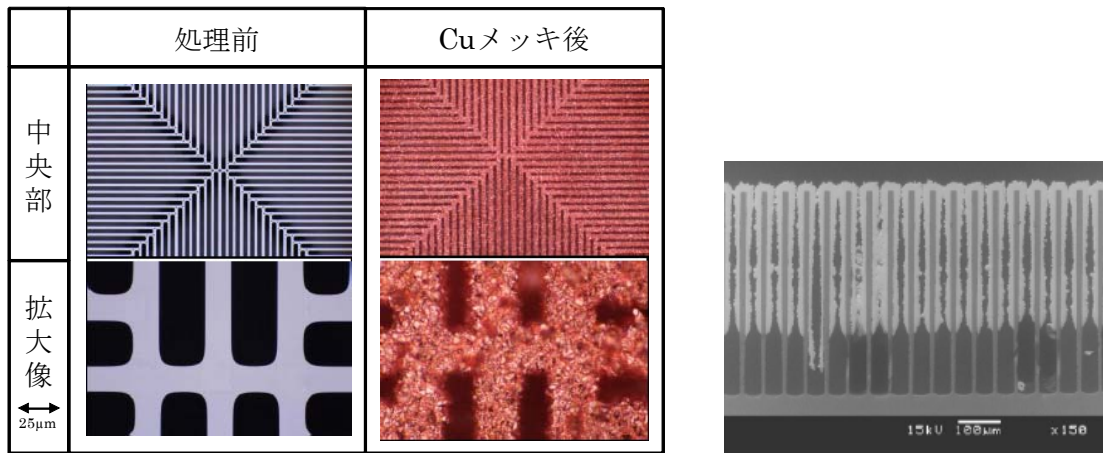
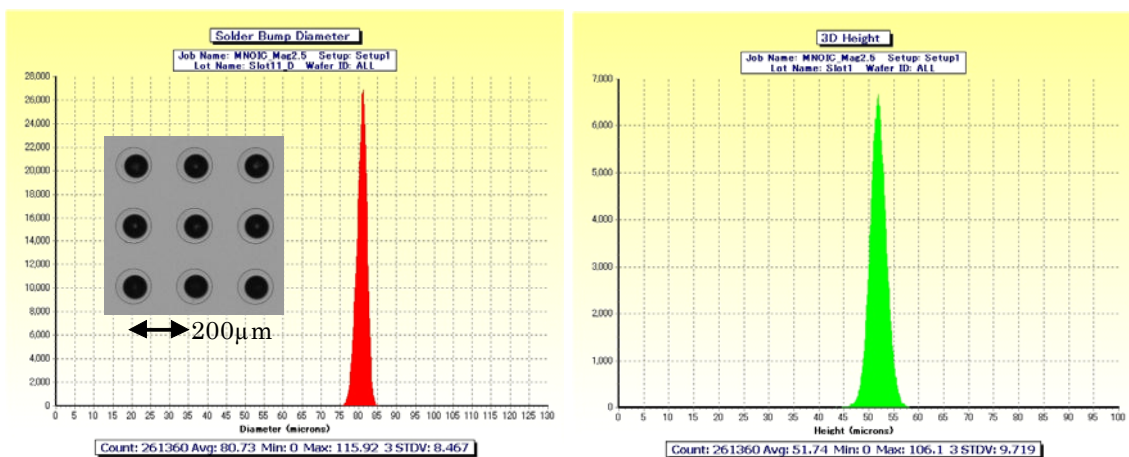


図- (1)-1-1.124 Cuメッキ埋込みシールド構造 図- (1)-1-1.125 Cuメッキ断面

次にこのシールド構造ウェハに実装接合用はんだバンプを形成した実験結果について説明する。はんだ材料としては、鉛フリー材として一般的なSn-Ag-Cu合金(融点220)と低融点(融点138)のSn-Biバンプを用いた。はんだバンプを形成する面には、はんだとの親和性の良いAuパッド(直径120 μ m)を配列ピッチ200 μ mでパターンニングして、その上にはんだ印刷・リフローによりはんだバンプを形成した。はんだバンプ形状の設計目標値は直径120 μ m、高さ40 μ mのドーム型とした。



(a) 試作はんだバンプ直径分布

(b) 試作はんだバンプ高さ分布

図- (1)-1-1.126 試作したはんだバンプ形状の分布評価結果

図- (1)-1-1.126 に、試作したはんだバンプ形状(直径及び高さ)の分布を12インチウェハ全面にわたって測定評価した結果を示す。はんだバンプ直径は

平均約 80 μm 、高さは約 52 μm であり、設計よりも背の高いバンプとなった。(a)直径データの挿図に示した観察像からは、Au パッド直径よりも小さいバンプが形成されていることが分かる。この結果から、バンプの直径が小さくなった分、背の高い 型の形状になったことが分かる。この原因としては、Au パッドに対する溶融はんだの濡れ性が不十分であったためと推測できる。

今回のはんだバンプ形成実験結果を総括すると、はんだバンプの形成においては、はんだペーストの成分、メタルマスクのステンスル開口形状と厚さ、はんだリフロー条件を総合的に最適化する必要があることが確認された。ただし、バンプ高さのばらつきは、3 で約 10 μm となり、まずまずの結果が得られたと考えている。

4. はんだバンプ利用 C to W 接合実験結果

12 インチ Si ウェハからなる 3 次元シールド構造とセンサチップの実装を想定して、Sn-Ag-Cu はんだバンプを介した C to 12 " W 接合実験を実施した。接合に使用した装置は、(独)産業技術総合研究所所有のボンドテック社の C to W 接合装置とパナソニック社から借用したフリップチップボンダ FCB-3 である。

ボンドテック社の接合装置においては、はんだバンプ表面をプラズマ処理したのち接合を試みたが、その接合強度は不十分で、ウェハハンドリング時の振動や衝撃で接合部が剥離する結果となった。一方、パナソニック社の借用装置では、事前の前処理として、Ar イオンシャワー装置を借用して物理的スパッタ処理を施して接合した結果十分な接合強度が得られることが分かった。

5. パターンシールド構造のノイズ低減効果について

試作した 3 種類のパターン構造のノイズ低減効果をシミュレーションによって検討した。図(1)-1-3-12 にノイズ低減効果のシミュレーション検証結果を示す。

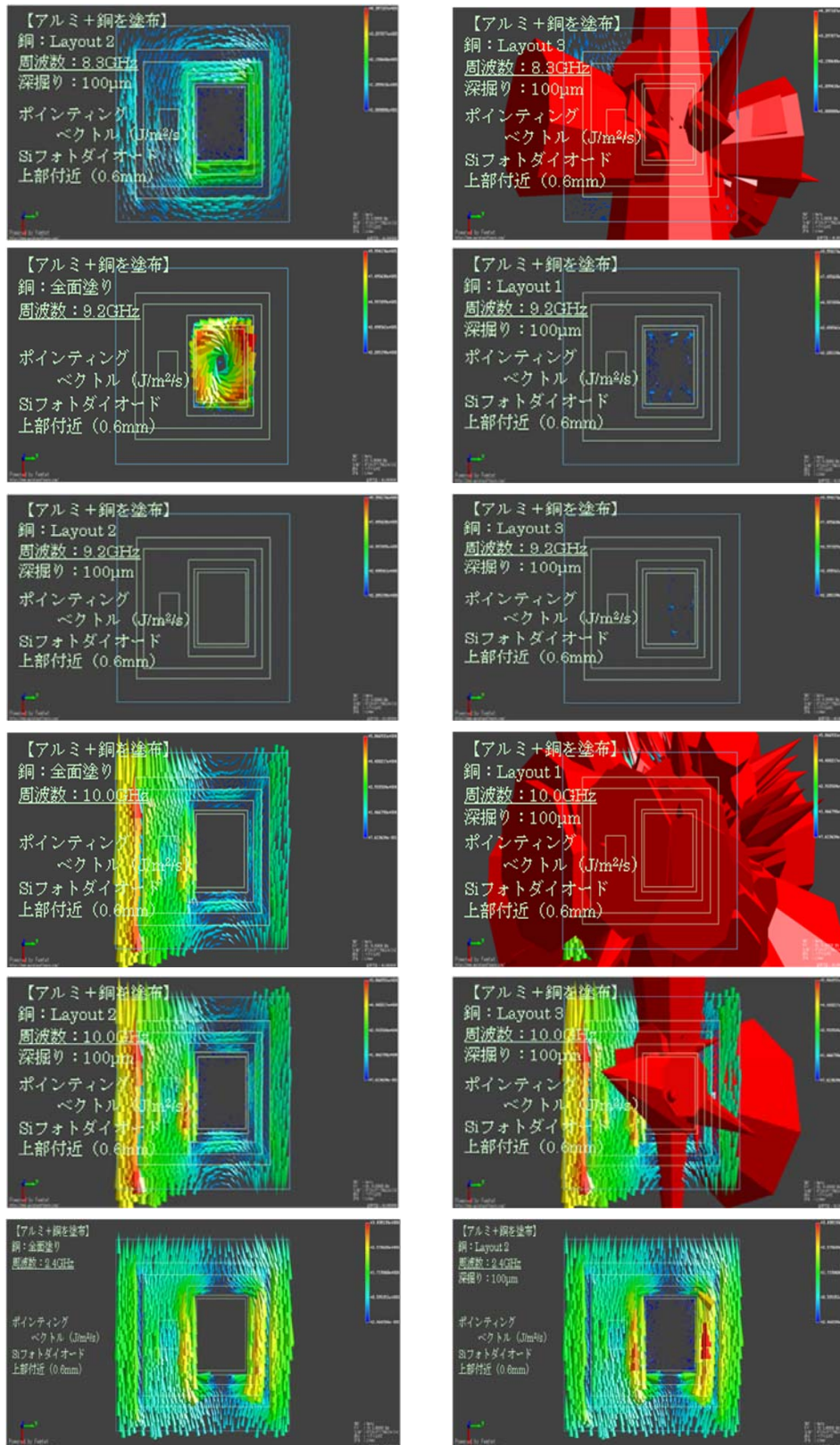


図- (1)-1-1.126 ノイズ低減効果のシミュレーション検証結果

図(1)-1-3-12 から、パターン 2 は、Si フォトダイオード付近において、全面ベタ塗りに比べて、10GHz では差異はほとんどないが、8.3GHz と 9.2GHz では、明らかに電磁的エネルギーが小さくなっている。また、パターン 1 と 3 においては、Si フォトダイオード付近に電磁的エネルギーが大きく発生していることが分かった。また 2.4GHz においては、パターン 2 では電磁的エネルギーが大きくなり、良好なシールド効果を表している。このことから、パターン 2 によるシールド構造が良いとの結果を得た。

以上の検討から、3 次元ナノ構造形成技術を用いてノイズ低減効果のあるパターンシールド構造を試作し、センサノイズ低減のためのセンサチップとシールドウェハの接合実装を作成した。

ウ. 無線放射線量率センサネットワークへの応用検討結果

本開発では、超低損傷エッチングを用いた高密度 3 次元ナノ構造形成技術を、学校、公共施設及び除染プラント等のシステムに適用可能な無線放射線量率センサネットワークに応用するための要素開発を行った。その端末を試作した結果、単 4 電池 2 本で 1 年程度の連続測定と、100m 程度の通信ができる見込みを得た。また、超低損傷エッチング技術により 3 次元シールド構造を試作し、センサノイズ低減の為にシールド実装が可能であることを明らかにした。

参考文献

- [1] R. Abdolvand and F. Ayazi, *Sensors and Actuators A*, 144, 109-116 (2008).
- [2] K. Endo and E. Suzuki et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, 53, 1826 (2006).
- [3] S. Samukawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L779 (2001).
- [4] T. Kubota and S. Samukawa et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 28, 1169 (2010).
- [5] D. Grogg and A. M. Ionescu, *Transducers and Eurosensors*, 1709 (2007)
- [6] D. Grogg and A. M. Ionescu, *ESSDERC*, 14 (2009)
- [7] 首相官邸ホームページ、放射線から人を守る国際基準～国際放射線防護委員会 (ICRP) の防護体系～, http://www.kantei.go.jp/saigai/senmonka_g5.html
- [8] 東京電力ホームページ、福島第一原子力発電所の現況,
http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/outline/pdf/f12np-gaiyou_4.pdf
- [9] 用途別の実態把握と評価分析,
<http://www.city.saitama.jp/www/contents/1306481263403/files/siryos2-1.pdf>
- [10] 野崎正典、et.al., “スマートネットワーク向け無線マルチホップ通信技術”,
OKI テクニカルレビュー, Vol. 78, No. 1, pp. 78-81
- [11] トランジスタ技術編集部、電池応用ハンドブック, CQ 出版, p.316
- [12] C8051F930 Datasheet,
<http://www.silabs.com/Support%20Documents/TechnicalDocs/C8051F93x-92x.pdf>
- [13] Si4461 Datasheet,
<http://www.silabs.com/Support%20Documents/TechnicalDocs/Si4464-63-61-60.pdf>
- [14] SHT21 Datasheet,
http://www.sensirion.co.jp/pdf/doc_center/01_humidity/01_SHT/jp/Datasheet_SHT21_V2.0_J.pdf
- [15] LIS3DH Datasheet,
<http://www.st.com/st-web-ui/static/active/jp/resource/technical/document/datasheet/CD00274221.pdf>

(1)-1-2 fs レーザ改質を用いた 3 次元加工

(1)-1-2-1 はじめに

石英ガラスなどの透明基板内部にフェムト秒レーザーを集光照射すると、集光部で改質が起こり、屈折率が変化する。さらに、このようにして形成した改質部は、非改質部に比べてエッチング耐性が弱くなり改質部が選択的にエッチングできることが知られている。(本稿では上記加工技術をフェムト秒レーザーアシスト・エッチングと呼ぶ)。近年、このような短パルスレーザーを用いた技術加工を応用して、ガラスやシリコンなどの基板に 3 次元的なマイクロチャンネルを形成¹⁾し、貫通配線²⁾やマイクロ化学チップへ応用する提案がなされている。ただし、これらはいずれもミクロンから数十ミクロンオーダーでありレーザーをもちいたナノオーダーの加工については、十分な研究がなされていない。それらをマイクロからナノオーダーへ加工技術を高めることにより、数ミクロン～ナノオーダーの生態を取り扱うバイオ分野への新たなアプリケーションの開拓、従来の技術では達成できなかった合成反応の研究、さらには、電子部品の高性能化への貢献が期待できると考えられる。そこで、本プロジェクトではフェムト秒レーザーアシスト・エッチングの技術を発展させ、ナノオーダーの 3 次元構造を形成すること、さらには、それらナノ構造技術を用いた先進的デバイスについて基礎的な検証を行うことを目標とした。

フェムト秒レーザーを用いた加工技術の基礎を以下で説明する。パルスの時間幅がフェムト秒領域にあるフェムト秒レーザーは短パルス幅、高強度という特徴を有しており、このことが特殊な加工を可能にする。特に、絶縁体や半導体に高強度のフェムト秒レーザーを照射すると、強度に対して非線形に光子吸収確率が増加し緩和時間に対してしてはるかに早く光子を吸収する、いわゆる多光子吸収が起こり、電子が価電子帯へ励起される。このような高エネルギー状態から十分長い時間を経た時、石英ガラスにみられるシリコンを中心とした正四面体構造から準安定な構造へと形態変化 (= 改質) が起こる。このようにして形成した改質部はその詳細が分析されており、その構造にはいくつかの種類があることが知られている³⁾。フェムト秒レーザー改質で特に注目される現象として、石英ガラス基板内部にある条件で集光、照射したときに周期的な濃淡模様が形成されることが挙げられる。例えば合成石英の場合、プラズマ密度の高い領域で酸素原子が欠乏した層を形成する。この酸素の欠乏した層はフッ酸等のエッチャントに対して非照射領域よりもエッチング速度が速くなり、エッチング選択性が極めて大きくなることが

知られている。上記、周期構造の形成原理には諸説あり現在定説と呼べるものはないが、いずれの場合も電子プラズマ密度が周期的に変調することで形成されるという点は共通している^{4),5)}。また、形成される周期構造の向きは入射光電場に対して水平な方向となる。

本プロジェクトは3年間の要素研究と2年間の実証/基盤技術研究からなる。

要素研究では、実証/基盤技術研究に向けて、本技術のポテンシャルを評価することを主目的とし、基礎的な現象の把握および汎用性を意識した加工プロセスの確立を目指すこととした。従って、基板には加工原理が解明されている石英ガラスを用い、ナノオーダーの加工を実現するためにレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値近傍あるいは、改質閾値近傍として評価を行った。これは従来フェムト秒レーザーアシスト・エッチングで評価が行われてきたのが主に改質閾値より十分大きなエネルギーにおいてであり、アブレーション閾値近傍あるいは、改質閾値近傍でのエッチング選択性評価は今まで詳しく調査されていないためこの領域での研究をおこなうことでナノオーダーの新たな特性を見出したいためである。また、エッチング方法に関してはドライエッチング・ウェットエッチング両方について検討を行い、レーザ改質部における周期構造のエッチング選択性を評価しその特徴をまとめその優劣を判断した。このなかで最も大きな成果は、単層改質とウェットエッチングによりナノオーダーの高アスペクト比な流路加工が実現できたことといえる。

そこで、実証/基盤技術研究では、この成果を活かして真の3次元加工を実現することとし、今まで十分検討してこなかったこと、たとえば、要素技術では30 μmに限定していたものをより深部へ、直線に限定されていた加工を、曲率を持ったものに発展させるべく検討を行った。さらに、流路の形状に関しても、長軸1 μm以下、短軸100 nm以下、水平方向、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ10000、100と具体的な数字目標を設定しそのプロセス技術の確立を最終目標とした。加えて、安価なガラスへのナノ流路形成技術として、ホウケイ酸ガラスについても検討を実施した。

さらに、ナノ流路を用いた応用デバイスについて調査を行った。その中から、特に基板内部にナノ流路を形成することで大きな特性向上が見込まれるデバイスをピックアップし、実際にデバイスの作製、評価を行うことで、優位性やその効果の検証を行った。本プロジェクト内で評価したデバイスはバクテリア単体で捕捉・培養デバイスと、ドロップレット作製デバイスの2種類である。バクテリア単体捕捉・培養デバイスは、バクテリアを単独で捕捉し、様々な生体反応を単独

で観察するデバイスである。従来バクテリアは群で取り扱われてきたため、単独でバクテリアを観察する試みは今までなされていない。そのため新たなバクテリアの生体反応や、仕組みなどを知るうえで有効なデバイスとなり得る。また、ドロップレット作製デバイスはナノ流路を用いて、安定的に微小なドロップレットを作製するためのデバイスである。特に、バイオ・ケミカルの分野では、たとえば、ドロップレット内での化学反応や生体分子合成、ドラッグデリバリーなど、ドロップレット作製技術は、その応用範囲も広くプロジェクト終了後も広く検討、展開していけると考えている。

以下でそれぞれの検討結果についてその詳細を述べていく。

(1)-1-2-2 要素研究の概要(H20-H22)

a. 中間目標

本研究の目標は本プロジェクトではフェムト秒レーザーアシスト・エッチングの技術を発展させ、ナノオーダーの3次元構造を形成すること、さらには、それらナノ構造技術を用いた先進的デバイスについて基礎的な検証を行うことである。特に中間目標では、実証/基盤技術研究に向けて、本技術のポテンシャルを評価することを主な目的とし、具体的には、基礎的な現象の把握および汎用性を意識した加工プロセスの確立を目指すこととした。そのような目標を実現すべく、以下の検討を行った。最初は、基礎的な現象を把握するという意味で、レーザー照射部と非照射部とのエッチング選択性の高く、加工原理が解明されている合成石英を加工対象とした。また、レーザー照射領域を基板の表面直下から深さ 30 μm の領域とした。これは従来研究がなされてきた加工領域は基板表面と基板表面からおおよそ 30 μm 以下の深い領域であり、表面直下からおおよそ深さ 30 μm の領域は未だ詳しく調査されていないためである。この領域において研究が詳しくなされてこなかったのは、光の散乱による影響がナノ加工に対してどのように影響するかについてわかっていないためであると考えられる。

さらにナノオーダーの加工を実現するためにレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値以下あるいは、改質閾値近傍として評価を行った。これは従来フェムト秒レーザーアシスト・エッチングで評価が行われてきたのが主に改質閾値より十分大きなエネルギーにおいてであり、アブレーション閾値以下あるいは、改質閾値近傍でのエッチング選択性評価は今まで詳しく調査されていないためこの領域での研究をおこなうことでナノオーダーの新たな特

性を見つけだしたいと考えたためである。また、エッチング方法に関してはドライエッチング・ウエットエッチング両方について加工を試み、レーザー改質部における周期構造のエッチング選択性を評価することを実施した。

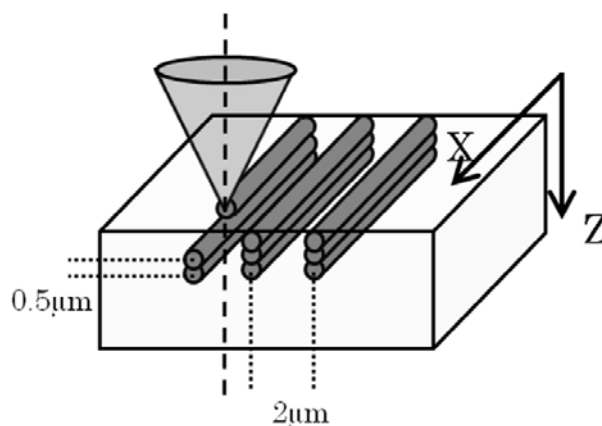
b. 表面改質部へのドライエッチング効果

ア. 実験方法

本研究で評価に用いたフェムト秒レーザーはチタン・サファイアレーザーである。レーザーパルスは波長 800nm、パルス時間幅 260-300fs、繰返周波数 200kHz を使用し、開口数 0.5 の対物レンズによって集光照射した。レーザーの走査速度は 1mm/s である。また本研究ではレーザーパルスエネルギーをアブレーション閾値以下である 40-90nJ の範囲で検討を行った。

ドライエッチングでは CCP-RIE によるエッチングを実施した。CCP-RIE における加工条件は RF パワー1000W エッチング時間 5 分、ガス組成が CF_4 と O_2 で流量はそれぞれ 45.5sccm であり、その他のパラメータを適宜変更した。

図②-(1)-1-2.1 にレーザー照射方法を示す。合成石英基板内部の X 軸方向に沿って、レーザー照射を行い、 $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所レーザー改質部を形成する。その後、集光部を Z 軸方向に $0.5\mu\text{m}$ だけ高さを変え、同様に $2\mu\text{m}$ ピッチで 6 箇所のレーザー改質部を形成する動作を繰り返してトレンチ状に改質部を形成した。この際、レーザーは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成した。



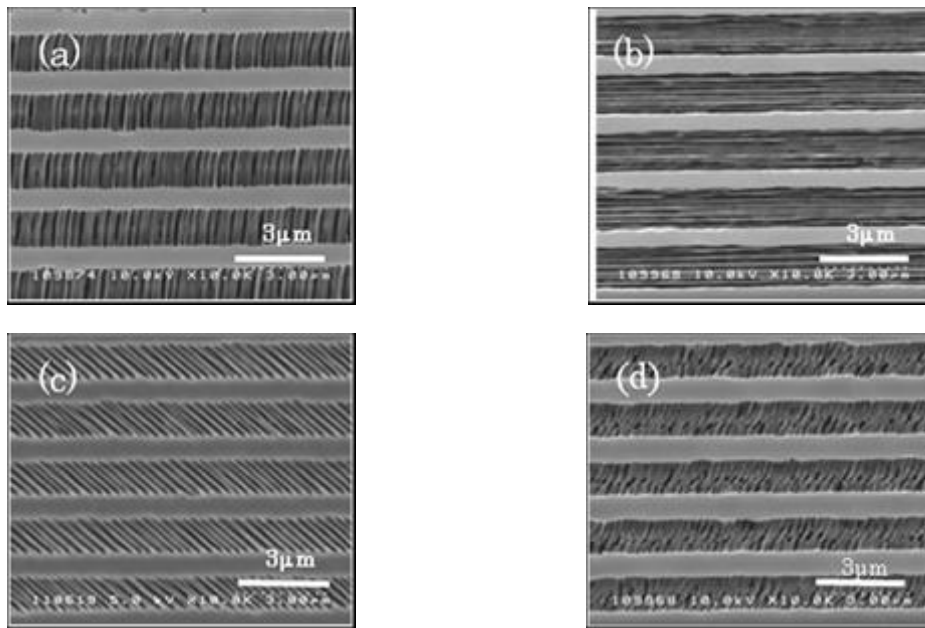
図②-(1)-1-2.1 トレンチ構造のレーザー照射方法を示す模式図

イ. 実験結果 ～ 偏波依存性の調査 ～

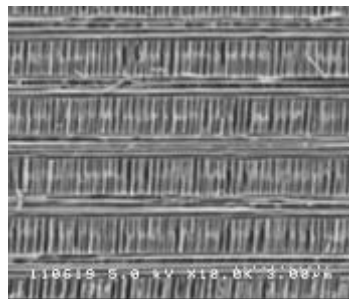
まずレーザーの偏波を変えることでどの様に周期構造が変化するかを調査した。偏波はレーザーの走査方向に対して、水平、垂直、 45° の直線偏波と円偏光の4条件で、レーザー照射時のパルスエネルギーは 50nJ/pulse 、エッチングには CCP-RIE を用い、プロセス圧力を 80Pa とし評価をおこなった。SEM による観察結果を図②-(1)-1-2.2 に示す。図②-(1)-1-2.2(a)はレーザー走査方向に対して偏波を水平、(b)はレーザー走査方向に対して偏波を垂直、(c)はレーザー走査に対して偏波を 45° 、(d)は円偏波でレーザー照射した後、ドライエッチングによって加工をおこなった観察結果を示す。

(a)～(c)ではそれぞれ偏波に対して垂直な方向に周期構造の溝が形成されることが確認された。またこのときの周期構造のピッチは 200nm 程度であった。一方、(d)では特異な形状が形成されることが確認された。レーザー照射後は円筒状の凸部が形成されているが、エッチング後には斜めに傾いた周期構造が形成された。これは円偏波で短パルスでレーザー照射した際には偏波の回転方向に渦を巻いた形状となることが知られており、連続的に照射されるとこのような特異な形状になるものと考えられる。

さらに、レーザーを2段階にレーザー照射する方法を試みた。まずレーザー走査に対して偏波を垂直に照射した後、その後偏波を 90° 回転させレーザー走査に対して偏波を水平としレーザー照射をおこなった。レーザーパルスエネルギーは 50nJ 、エッチング条件は本節で示した同一条件で加工を行った。結果を図②-(1)-1-2.3 に示す。偏波を変えた際にレーザー照射位置がわずかにずれているが、後からレーザー走査方向に垂直に形成された周期構造の幅の方が広い。すなわち先にレーザー照射をおこなった構造改質の履歴が消え、後からレーザー照射を行った構造改質の履歴が反映される結果となった。



図②-(1)-1-2.2 周期構造の偏波方向依存を観察した SEM 像。(a)レーザー走査方向と偏波が水平、(b)レーザー走査方向と偏波が垂直、(c)レーザー走査方向と偏波が 45°、(d)円偏波でレーザー照射を行い、CCP-RIE にてエッチングを実施。



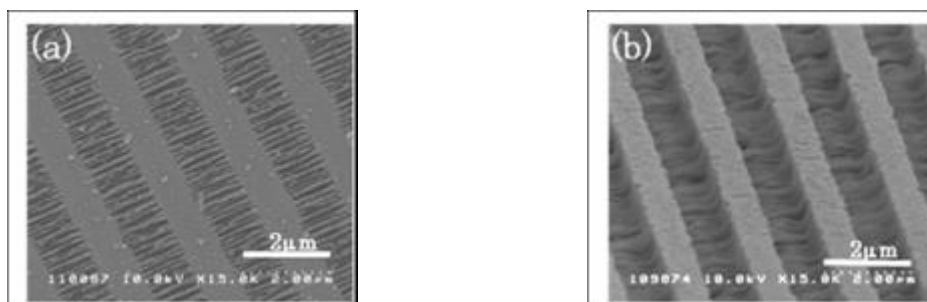
図②-(1)-1-2.3 偏波履歴が消えることを確認した SEM 像

ウ. 実験結果 ～ドライエッチング条件による形状制御性～

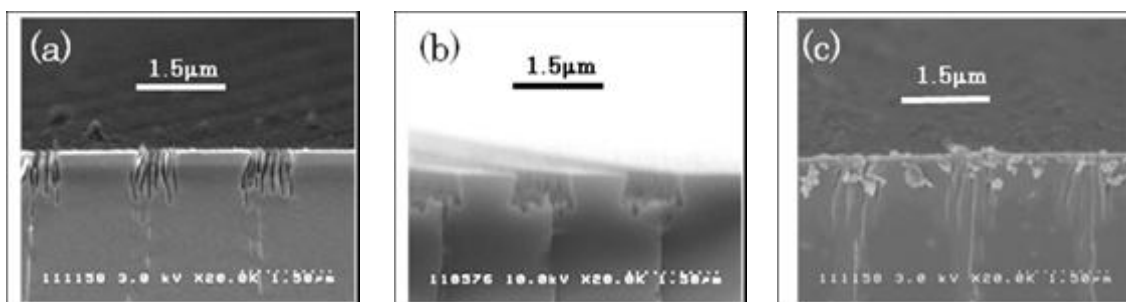
次にドライエッチング条件を変えることで周期構造の形状がどの様に変化するか観察をおこなった。レーザーパルスエネルギーは 50nJ であり、エッチングは CCP-RIE を使い、プロセス圧力を 20–80Pa で変化させてエッチング後の形状観察を行った。結果を図②-(1)-1-2.4 に示す。図②-(1)-1-2.4(a)(b)はエッチング圧力がそれぞれ 20、80Pa としたときの鳥瞰図であり、レーザー偏波をレーザー走査に対して水平とし、周期構造の溝とレーザー走査方向とが互いに垂直となるように加工を実施した。この際レーザー非照射部は 1200 Å 程エ

ッチングされている。プロセス圧力が低圧のときには周期構造のみが選択的にエッチングされ、高圧となるときにはレーザー照射部が全体的に窪み、底部に周期構造が形成されるようになる。さらに詳細を観察するため、周期構造の溝をレーザー走査方向に対して水平となるようにし、断面を観察した結果が図②-(1)-1-2.5(a),(b)であり、エッチング前の断面を図②-(1)-1-2.5(c)に示す。(a),(b)はドライエッチング時のプロセス圧力はそれぞれ 20、80Pa である。プロセス圧力が高い 80Pa では、レーザー照射部全体がエッチングされ、底部に周期凹凸が形成される。一方で圧力が 20Pa と低圧であるときには周期構造のみが選択的にエッチングされ、周期構造の凸部はレーザー非照射部の高さとはほぼ一致することが確認された。

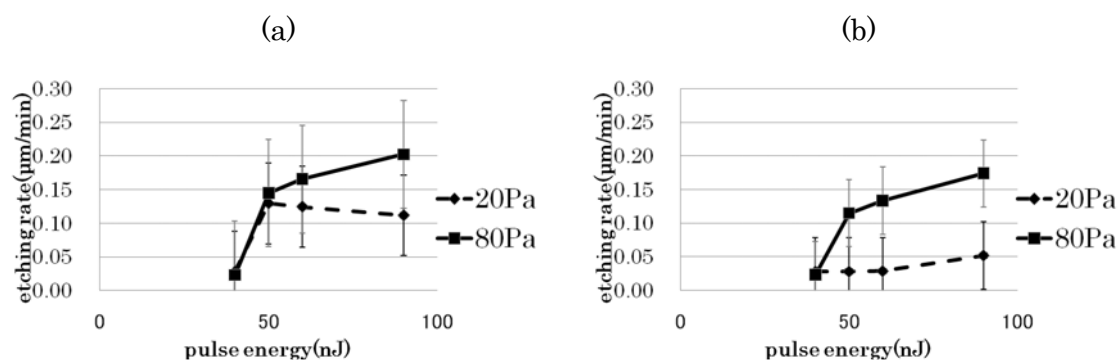
この観察結果を踏まえ、圧力 20Pa、80Pa における凹部及び凸部のエッチングレートを図②-(1)-1-2.6 に示す。(a)は凹部の(b)は凸部のエッチングレートをそれぞれ示しており、パルスエネルギーを 40nJ-90nJ で変化させ調査を行った。パルスエネルギーが 40nJ のときには周期構造がエッチング後に形成されず、エッチングレートはレーザー非照射部にほぼ一致した。その他のパルスエネルギーでは凹部のエッチングレートは、非照射部に対して選択的なエッチングが進行するが、プロセス圧力に対してそれほど大きな差がない。一方で凸部のエッチングレートは、プロセス圧力が 20Pa のときにはレーザー照射部は非照射部のエッチングレートとほぼ一致するが、80Pa のときには非照射部のエッチングレートよりも大きくなり、凸部においてのみプロセス圧力が周期構造の形状制御に大きく関わることを確認された。



図②-(1)-1-2.4 ドライエッチングのプロセス圧力による形状の違い①。(a)CCP-RIE のプロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa でエッチングを行った結果。



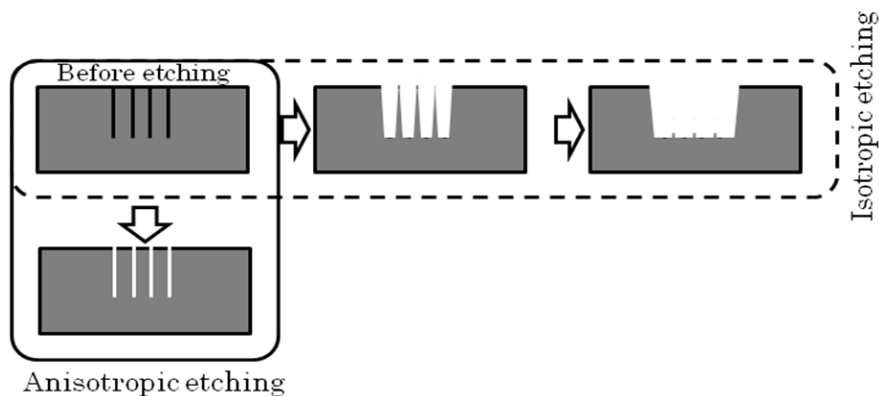
図②-(1)-1-2.5 ドライエッチングのプロセス圧力による形状の違い②。(a)プロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa でエッチングを実施した結果。(c)はレーザー照射後の断面を観察した結果。



図②-(1)-1-2.6 プロセス圧力の違いによる凹凸部のエッチングレート。(a)凹部、(b)凸部のエッチングレート。

工. 考察

周期構造の形状がプロセス圧力によって制御される要因として、イオンの加速の違いが考えられる。プロセス圧力が 20Pa、80Pa のとき V_{DC} はそれぞれ 230V、0V であった。すなわち、プロセス圧力が大きいときにはイオンの平均自由行程が短く、イオンの加速がほぼゼロでラジカルによる等方性エッチングが進行する。一方で、プロセス圧力が小さいときには平均自由行程が大きくなり、イオンが加速されイオンによる異方性エッチングとなる。等方性エッチングの場合、サイドエッチングが進行するため凸部の幅が細くなり、最終的には凸部が無くなるため、結果としてレーザー照射部全体がエッチングされ底部に周期構造が形成される形状となった(図②-(1)-1-2.7)。一方で異方性エッチングの場合にはサイドエッチングが進行せず、周期構造のみを選択的にエッチング出来るため、ハイアスペクトな周期構造が形成されたと考えられる。



図②-(1)-1-4.7 等方性・異方性エッチングにおける加工メカニズム

c. 内部垂直方向改質部へのエッチング効果

ア. 実験方法

さらに内部に形成された改質部のエッチング選択性の効果を確認するため、図②-(1)-1-2.1 に示した方法でレーザー照射をおこなった。合成石英基板内部の X 軸方向に沿ってレーザー照射を行い、 $2\mu\text{m}$ ピッチで6箇所のレーザー改質部を形成する。その後、集光部を Z 軸方向に $0.5\mu\text{m}$ だけ高さを変え、同様に $2\mu\text{m}$ ピッチで6箇所のレーザー改質部を形成する動作を繰り返した。この際、レーザーは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成した。またエッチングはウェットエッチングとドライエッチングの両加工方法によって評価を実施した。

イ. 実験結果～ウェットエッチングによるエッチング選択性評価～

まずレーザー照射されたサンプルをウェットエッチングによって加工することを試みた。レーザー偏波をレーザー走査方向に対して垂直とし、周期構造の溝がレーザー走査方向に対して平行に形成されるようにした。ウェットエッチングには0.5%フッ酸を常温で使用し、エッチング時間を32分とした。この際レーザー非照射部は 1000\AA エッチングされる。

結果を図②-(1)-1-2.8 に示す。(a)(b)はそれぞれレーザーパルスエネルギーを50、60nJ で照射したものである。パルスエネルギーが50nJ のとき、内部にハイアスペクトなナノオーダのトレンチが形成されることが確認された。加工幅は200nm、深さ $\sim 5\mu\text{m}$ であり、基板表面近傍には周期構造が形成された(a)。一方でパルスエネルギーが60nJ であるときには加工幅が50nJ の時よりも広く、側面が荒れたトレンチが形成された(b)。トレンチの深さは今回のレーザー照

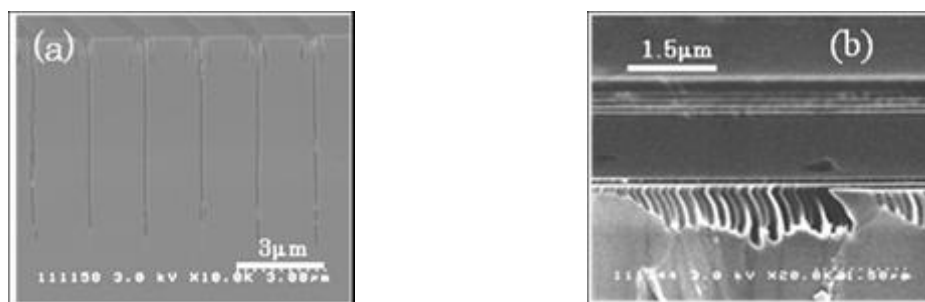
射領域とほぼ一致しており、更に深い領域までレーザー照射を行うことで、更に深い領域まで加工することが可能であり、本検討で用いたレーザー加工条件では最大 10 μm 程度の深さまでトレンチが形成されることを確認している。



図②-(1)-1-2.8 トレンチの断面を観察した SEM 像①。(a)レーザーパルスエネルギー 50nJ、(b)60nJ にてレーザー照射を行い、その後フッ酸によってエッチングを実施。

次にエッチング時間を変更し加工幅がどの様に変化するかを調査した。図②-(1)-1-2.9(a)はエッチング時間 8 分で加工をおこなったものであり、このときの非照射部のエッチング量は 250 \AA である。レーザーの深さ方向のピッチはスループットをあげるため 1 μm として評価をおこなった。エッチング時間 8 分のとき、加工幅はおよそ 66nm で、エッチング深さは 5 μm 程度であった。本結果より、エッチング初期の段階で、エッチャントが深い領域まで進行し、加工幅を広げていることが推察される。そのためエッチング時間が更に短い条件を用いると加工幅がより小さく、深さが同程度のトレンチが形成されるものと考えられる。

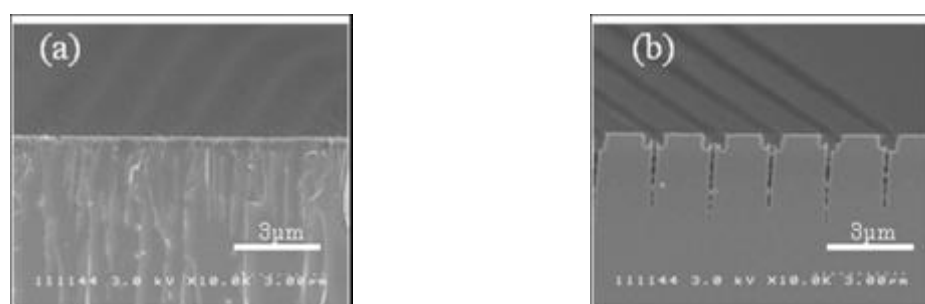
更にレーザーの偏波を 90° 回転し、周期構造がレーザー走査方向に対して垂直に形成されるように加工を行い同様な検討を実施した。レーザー走査方向に対して斜めに基板を分割し断面観察を行った結果を図②-(1)-1-2.9(b)に示す。先ほどの結果とは異なり内部にトレンチは形成されず、表面の周期構造のみが形成されることが確認された。すなわちナノオーダのハイアスペクトなトレンチを形成させるにはレーザー偏波とレーザー走査の方向との関係が重要であり、互いに垂直となる状態でレーザー照射を行う必要があるといえる。



図②-(1)-1-2.9 トレンチの断面を観察した SEM 像②。(a)0.5%フッ酸で 8 分エッチングを行った後のトレンチの断面、(b)偏波をレーザー走査に対して水平としてレーザー照射し、フッ酸によるエッチングを行った結果。(b)はレーザー走査方向に対して斜め方向の断面観察を実施。

ウ. ドライエッチングによるエッチング選択性評価

同様な検討をドライエッチングにて実施した。ドライエッチングでは表面の周期構造がガスの侵入を阻害する恐れがあるため、表面の周期構造部分を研磨した後ドライエッチングをおこなった。結果を図②-(1)-1-2.10 に示す。(a)がプロセス圧力 20Pa、(b)がプロセス圧力 80Pa の結果であり、レーザー照射時のパルスエネルギーはいずれも 50nJ である。圧力が 20Pa の時には内部の周期構造のエッチングが進行せず、圧力が 80Pa の時には周期構造の選択的なエッチングが観察された。すなわち圧力が高く等方的なエッチングの方が内部のエッチングが進行しやすいものと考えられる。



図②-(1)-1-2.10 ドライエッチングによる内部改質部のエッチング。(a)プロセス圧力 20Pa、(b)プロセス圧力 80Pa で CCP-RIE にてエッチングを実施。

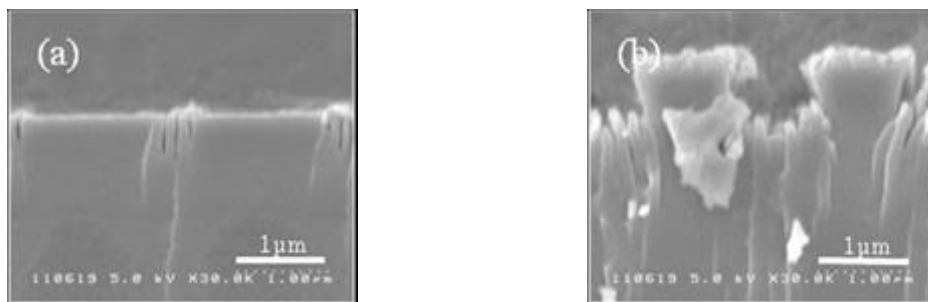
エ. 考察

ハイアスペクトなトレンチ形状が形成されるには、(1)加工閾値近傍のより小さなパルスエネルギー、(2)レーザー走査方向が偏波に対して垂直の 2 つの

条件が必要となる。

(1)のパルスエネルギーがより小さい程、加工幅が小さくなる理由として内部に形成される周期構造の数が大きく起因しているものと考えられる。通常、レーザー照射を行うと複数本の周期構造が偏波に対して垂直に形成される。さらにレーパルスエネルギーを小さくすると周期構造の本数が減り、最終的には周期構造の本数が1本になる。パルスエネルギーを変えたときの周期構造を断面観察した結果を図②-(1)-1-2.11に示す。(a)はパルスエネルギー50nJ、(b)は90nJでのレーザー照射後の断面を観察した結果である。パルスエネルギー50nJの時には内部に1本の周期構造が、90nJの時には複数本の周期構造が内部に形成されることが確認された。パルスエネルギー40nJでは周期構造が形成されなかったため、50nJは周期構造形成の加工閾値近傍とあってよい。すなわち加工閾値近傍のパルスエネルギーで加工を実施した際には周期構造1本が形成され、その領域のみが選択的にエッチングされるため、ハイアスペクトな孔が形成される。そのため、文献によっては周期構造の幅が20nm程度との報告がなされているので、理論上はトレンチの加工幅を20nm程度にまですることが可能であると予想される。

(2)レーザー走査方向が偏波に対して垂直となる条件が必要となる理由であるが、こちらの加工原理は詳しくはわかっていない。しかしながら先に述べた偏波の履歴が消えるため現象によって履歴が完全に消えてしまうこと、あるいは周期構造の周期がレーザー走査に垂直となる場合には複数のパルス照射によって、同じ箇所に周期構造が絶えず形成されるように加工が進行するが、周期構造の周期がレーザー走査に対して水平となるときには自己形成的に周期構造が形成されるものの、必ずしも干渉の強まる箇所が一定の場所とはならないため、エッチング選択性が得られる程の周期構造が形成されないことが要因ではないかと考えている。

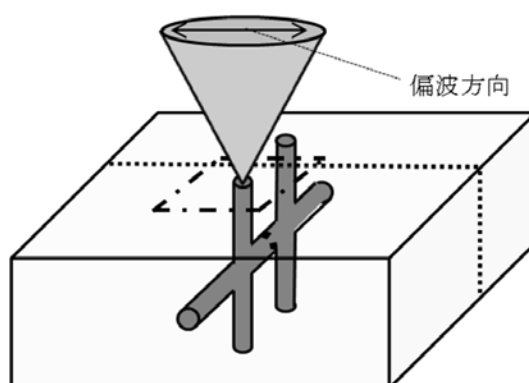


図②-(1)-1-2.11 レーザー照射後の断面観察像。(a)レーザーパルスエネルギー50nJ、(b)90nJでレーザー照射

d. 内部水平方向改質部へのエッチング効果

ア. 実験方法

前節の結果を踏まえ合成石英基板内に3次元構造の形成を試みた。図②-(1)-1-2.12にレーザー加工方法を示す。まず基板内部に水平にレーザー照射を行い、次に垂直にレーザー照射を行った。エッチングにはウェットエッチングを用いた。エッチャントは基板表面から垂直にレーザー照射を行った領域から侵入し、水平孔をエッチングするようになっている。レーザーの偏波はレーザー照射に対して垂直となっており、レーザー走査方向に対して水平に周期構造の溝が形成されるようにした。ウェットエッチングには0.5%フッ酸を常温で使用し、エッチング時間を32分とした。この際レーザー非照射部は1000Å程度エッチングされる。



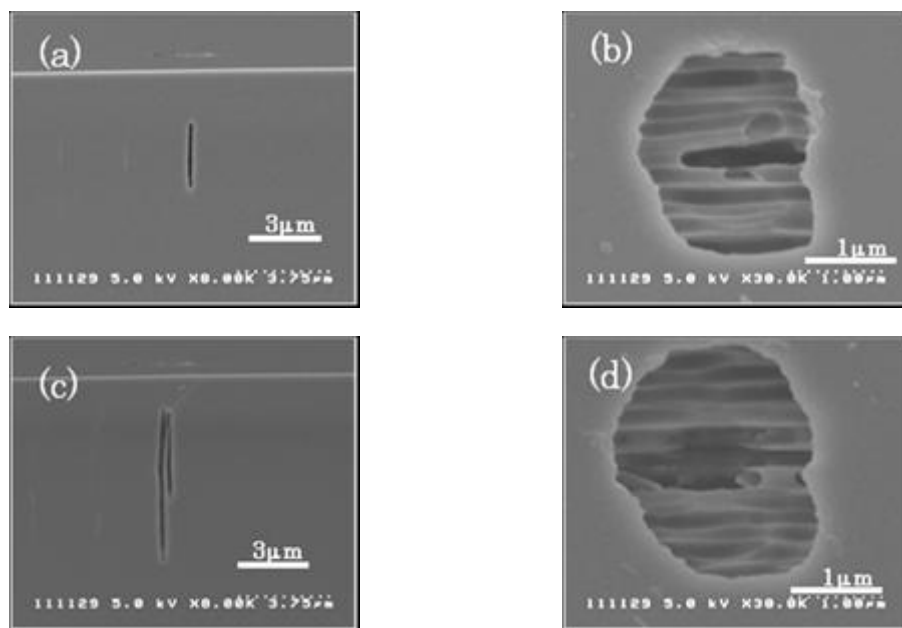
図②-(1)-1-2.12 3次元構造のレーザー照射方法を示す模式図

イ. 実験結果

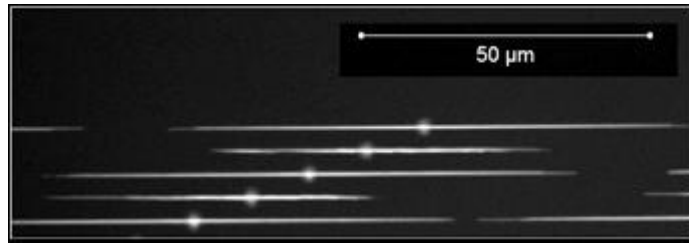
実験結果を図②-(1)-1-2.13に示す。(a),(b)はパルスエネルギー60nJ、(c),(d)は

90nJ の結果であり、(a),(c)が基板の断面を、(b),(d)は基板表面から観察をおこなったものである（それぞれ図②-(1)-1-2.7 の点線、点実線に対応した箇所を観察）。(a)では垂直孔から 7 μm 離れた領域の断面であり、(c)についても同様な箇所を観察している。パルスエネルギー60nJ では幅 200nm、高さ $\sim 3\mu\text{m}$ の水平孔を基板表面からの深さ数ミクロンの領域に形成することに成功した(a)。また垂直方向からの観察では幅 200nm \times $\sim 1.3\mu\text{m}$ の垂直孔が形成されている(b)。さらにパルスエネルギー90nJ では 2 本の孔が同時に形成されることが確認された(c),(d)。

次に水平方向のエッチングがどの程度進行しているかを調査した。図②-(1)-1-2.14 は孔内部に蛍光色素（FITC-dextran）を充填し、紫外光を照射させながら顕微鏡によって観察をおこなったものである。垂直孔は丸くデフォーカスになっている場所にあり、蛍光色素を垂直孔から差圧によって充填した。水平方向のエッチング量は最大で45 μm 程度であり、垂直方向のエッチング量10 μm 程度に対して、水平方向のエッチングの方が進行しやすいという結果が得られた。

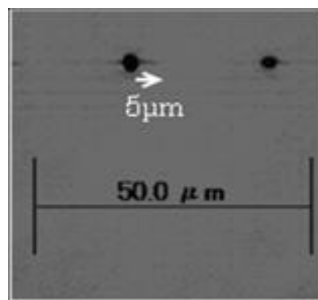


図②-(1)-1-2.13 3次元構造のSEM観察像。(a)(b)レーザーパルスエネルギー60nJ、(c)(d)90nJ、(a)(c)水平孔の断面、(b)(d)垂直孔の上面を観察。



図②-(1)-1-2.14 3次元構造の蛍光観察写真

更にドライエッチングによっても水平方向にエッチングが出来るかを調査した。レーザー照射はパルスエネルギー90nJで図②-(1)-1-2.12に示した方法を用い評価を実施した。またエッチングには CCP-RIE を用い、このときの加工条件はプロセス圧力 80Pa、エッチング時間 10 分である。結果を図②-(1)-1-2.15 に示す。本結果については蛍光色素を充填せず明視野で顕微鏡観察を行った。ドライエッチングを用いることで横方向に 5μm 程度のエッチングがされることが確認された。図②-(1)-1-2.13 の結果を踏まえるとエッチング形状は図②-(1)-1-2.13(c),(d)のように孔が 2 本並んで形成されていると考えられる。ウェットエッチングではパルスエネルギー60nJ 以上で水平孔を形成することができたが、ドライエッチングを用いた場合にはパルスエネルギー60nJ ではレーザー照射部のエッチング選択性が確認されなかった。また、パルスエネルギー90nJ ではドライエッチングを用いるとウェットエッチングよりもエッチング選択性が小さく、エッチング選択性を大きくするためにはさらなる条件の最適化が必要になる。



図②-(1)-1-2.15 ドライエッチングによって形成された3次元構造の顕微鏡観察写真。

e. 要素研究まとめ

アブレーション閾値以下、もしくは改質閾値近傍でフェムト秒レーザーパ

ルスを表面近傍から深さ 30 μm 以内の領域に照射することで、表面には周期構造を、内部にはナノオーダースケールの改質層が得られた。

また、改質部のエッチングにドライエッチングを用いることで表面の周期構造の形状を容易に制御することが出来ることが分かった。プロセス圧力が低いときには異方性のエッチングとなりハイアスペクトな周期構造が、プロセス圧力が高いときには等方性のエッチングとなり、レーザー照射領域全体が窪み底部に周期構造を配する形状が実現できる。等方性エッチングでは内部の 3 次元的な改質層を選択的にエッチング出来ることを確認した。

さらには、エッチングとしてウェットエッチングを用いることでトレンチ構造では最小幅 66 nm、深さ 5 μm で、3 次元構造では幅 200 nm、高さ 3 μm の横孔を形成できることを示した。以上の結果から、3 次元的なナノ空間を形成するには、ドライエッチングよりもウェットエッチングが適しているといえる。

(1)-1-2-3 実証/基盤技術研究(H23-H24)

a. 最終目標

要素研究では加工技術において基礎的な検討を行ってきた。その中で、ウェットエッチングによりナノオーダーの高アスペクト比なナノ流路加工が実現可能であることが最も大きな成果である。そこで、真の 3 次元加工を実現するために、今まで検討されてこなかったこと、たとえば、ナノ流路のさらなる高アスペクト比化、要素技術では 30 μm に限定していたものをさらに深部へ、直線に限定されていた加工を、曲率を持ったものへ発展させる。加えて、流路の形状に関しても、長軸 1 μm 以下、短軸 100 nm 以下、水平方向、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ 10000、100 と具体的な数字目標を設定しそのプロセス技術の確立を目標とした。また、安価なガラスへのナノ流路形成として、ホウケイ酸ガラスへの展開や、本技術を用いた応用製品の模索を行い、その中で実際にいくつかピックアップを行い、デバイスを作製し評価を行うことで、その効果を検証することを目標とした。

b. 加工技術について

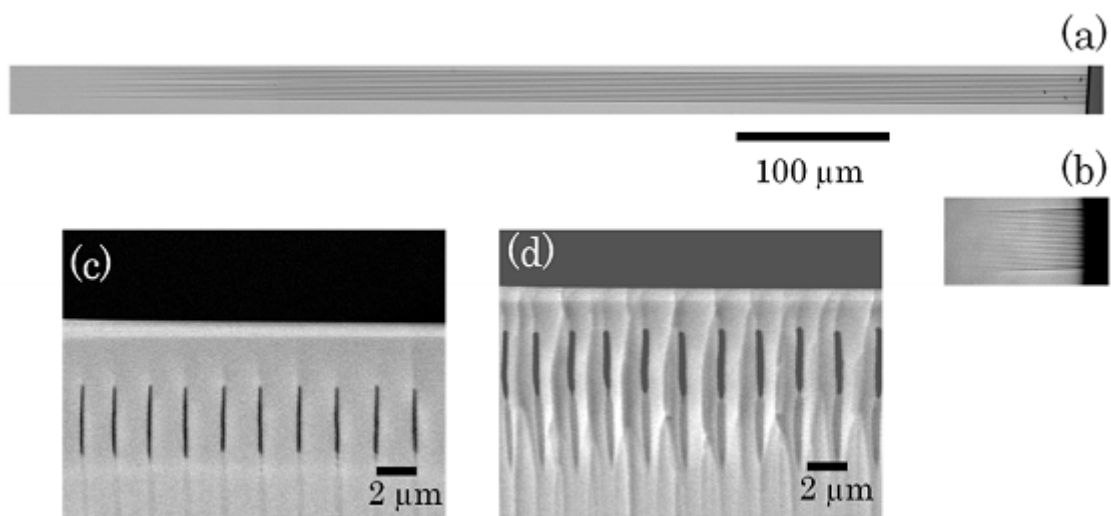
ア. ウェットエッチングによる高アスペクト比化

構造改質部と非構造改質部とのエッチング選択性を高めるエッチャントとして、近年、水酸化カリウム水溶液が注目を浴びている⁶⁾。なぜフッ酸より

も高アスペクトな加工が可能であるのか、メカニズムは十分に解明されていないが、レーザー改質部と非改質部とのエッチング選択性を高めるエッチャントとして水酸化カリウム水溶液は極めて有効であり、単一周期構造からなるレーザー改質部におけるエッチング選択性の評価をおこなった。

まず、フッ酸水溶液と水酸化カリウム水溶液によるエッチングとのエッチング長の比較をおこなった。フッ酸は 0.5 w%濃度、常温の水溶液に 32 分、水酸化カリウムでは 8 mol/l 濃度、40 °C の水溶液に 110 分間サンプルを浸漬した。前記エッチング条件はいずれの場合もナノホールの短径が $\sim 0.2 \mu\text{m}$ となる加工条件である。図②-(1)-1-2.16(a)は水酸化カリウム水溶液、(b)はフッ酸水溶液によってエッチング加工されたナノホールを上面から光学顕微鏡で観察したものであり、(c)は水酸化カリウム (d)はフッ酸水溶液によってエッチング加工されたナノホールを断面側面方向から観察した SEM 像である。フッ酸によるエッチングでは、エッチング長が 70 μm 程度のナノホールが形成されているのに対し、水酸化カリウムによるエッチングではエッチング長が 650 μm 程度のナノホールが得られ、10 倍弱の高アスペクト化が達成された。

このように、水酸化カリウム水溶液によるエッチングは高アスペクト化に非常に有効な手段であることが確認された。そこで、エッチング条件の最適化を行い、更なるエッチングの高速化・高アスペクト化の検討をおこなった。エッチャントの温度が高い程、エッチング長がより伸びる傾向がみられる。しかしながら、温度が高いほど開口幅も広がるため、エッチング長と短径との比であるアスペクト比は温度が高いほど小さくなる。但し、エッチャントの温度が 70°C のとき、加工幅 $\sim 280 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 800 程度のナノホールが 5 分間のエッチングで加工され、高速加工としては適した加工であった。また、エッチャントの濃度が低いほど開口幅は小さくなるため、高アスペクト化には濃度を下げることが有効であった。濃度 2 mol/l、温度 40°C、エッチング時間 8 時間のときにはエッチング長 1.96 mm、開口幅 $\sim 0.26 \text{ nm}$ 、アスペクト比 7000 以上のナノホール形成に成功した。



図②-(1)-1-2.16 水酸化カリウム水溶液とフッ酸水溶液によってエッチングされたナノ流路の形状比較。

イ. 高アスペクト比化再考

前節では高アスペクト比なナノ流路を実現するためには水酸化カリウムをエッチング液として採用し、濃度と温度をパラメータにした検討により、短径260nm、深さ1.96mm、アスペクト比6000の微細孔がガラス内部に形成することが可能となることを示したが、さらなる高アスペクト比化を目的に、反応速度の観点から整理を行った。化学エッチングは輸送能力と反応能力のバランスで決定されるものであるが、今、エッチングレートが反応速度に比例すると仮定すると、エッチングレートは温度依存項と反応種の濃度、今の場合、 SiO_2 と KOH の濃度に関係する。反応速度と温度の関係はアレニウスの式に従うことになるが、実際にエッチングレートの実測値と温度の関係をプロットしたグラフを図②(1)-1-2.17 に示す。近似曲線がアレニウスの式に対して R^2 が 0.996 とかなりの制度で一致している。これにより、さまざまな温度でエッチングレートの推測が可能となる。同様に、改質部のエッチングレートについても、反応速度の観点から整理を試みたが、改質部は微小空間のエッチングになるので同様の方法でエッチングレートを直接測定することが困難であるので、近似曲線の傾きから見積もる方法を用いている。そのようにして算出したエッチングレートと温度依存についてプロットしたものを図②(1)-1-2.17 に示すが、こちらも、非改質部と同様にアレニウスの関係に従っていることが確認できた。この時の活性化エネルギーは 21 kJ/mol と見積もるこ

とができ、この現象を単純なエッチングとみなすと、こればバルクのシリコンの活性化エネルギーよりも小さい結果であり、これは改質部のエッチング耐性の弱さを際立たせる結果である。

図②(1)-1-2.17 から、高アスペクト比なナノ流路を作製するには低温でエッチングすることが重要になることがわかる。実際に改質後に2mol/l のKOH溶液を用いて8°Cで87時間エッチングを行った結果を図②(1)-1-2.18に示す。

図②(1)-1-2.18(a) は基板面から観察した光学顕微鏡写真であり、図②(1)-1-2.18(b)はその断面写真である図②(1)-1-2.18(b) から短径は約90 nm程度と確認でき、また、その時のエッチング深さは最大で2.3 mmであり、アスペクト比になおすと25000になる。さらに、温度のみを常温を変化させ同様のエッチング条件で実験を行うと、エッチング深さは約2.5 mmと、8°Cのときとほとんど同等レベルであった。このことから、このエッチング液を用いたときのエッチング深さは2mm以上では拡散律速になり、エッチング時間を延ばしてもエッチングをこれ以上深くすることは非常に困難であると推測される。

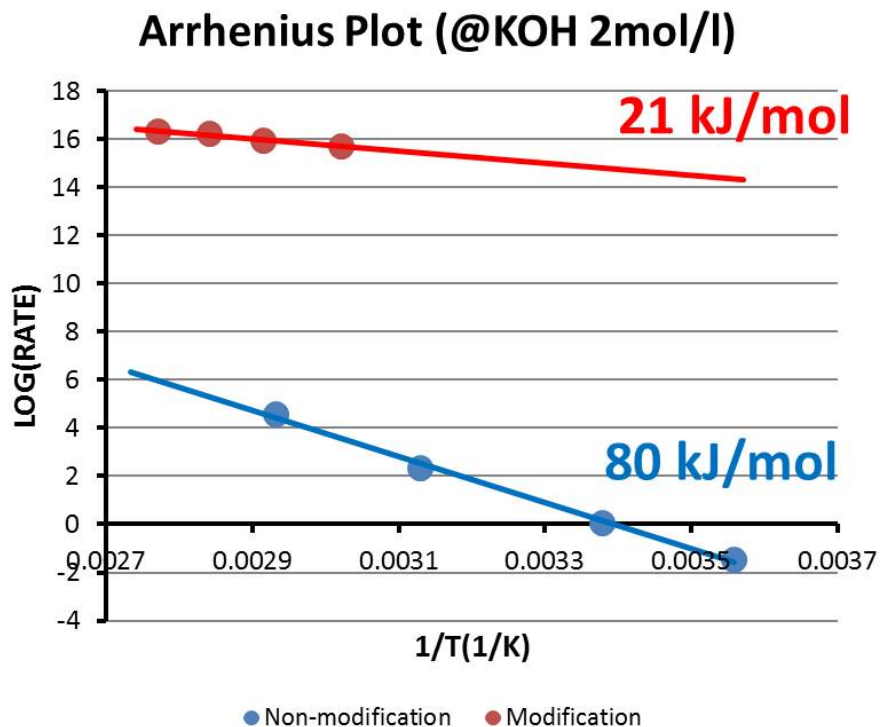
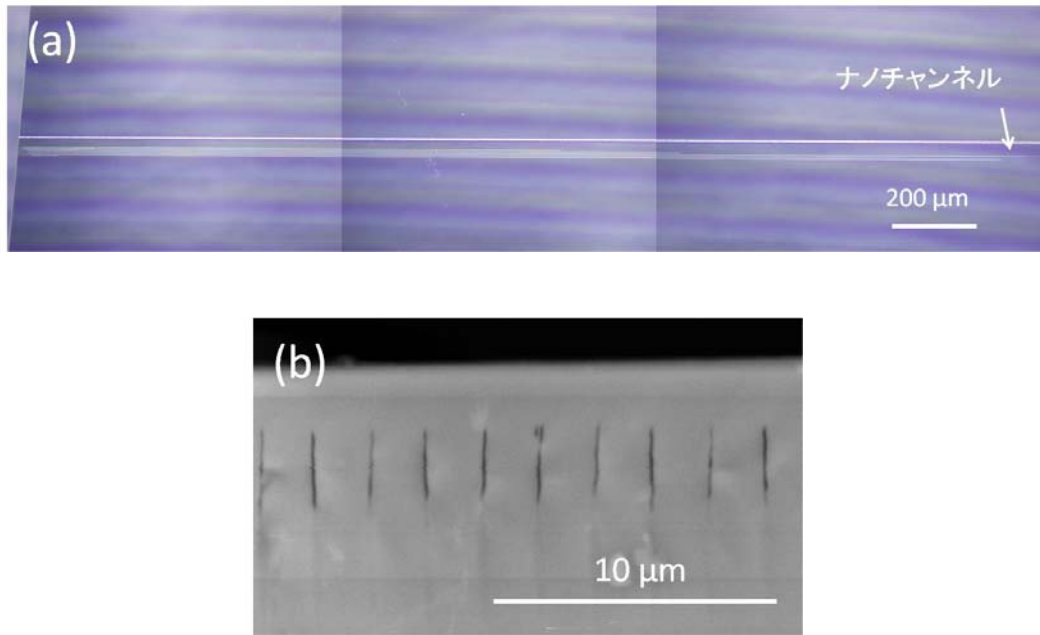


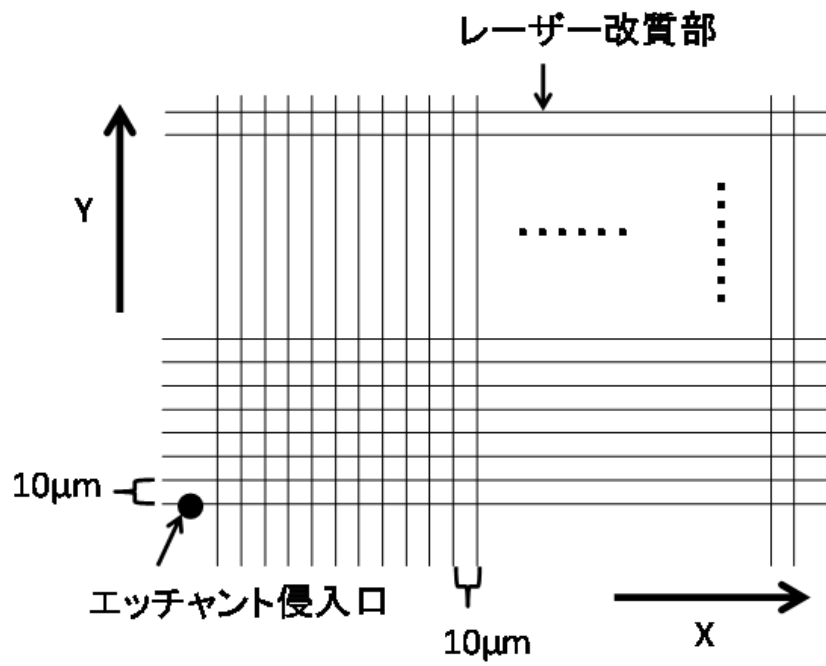
図- (1)-1-2.17 エッチングレートと温度の関係



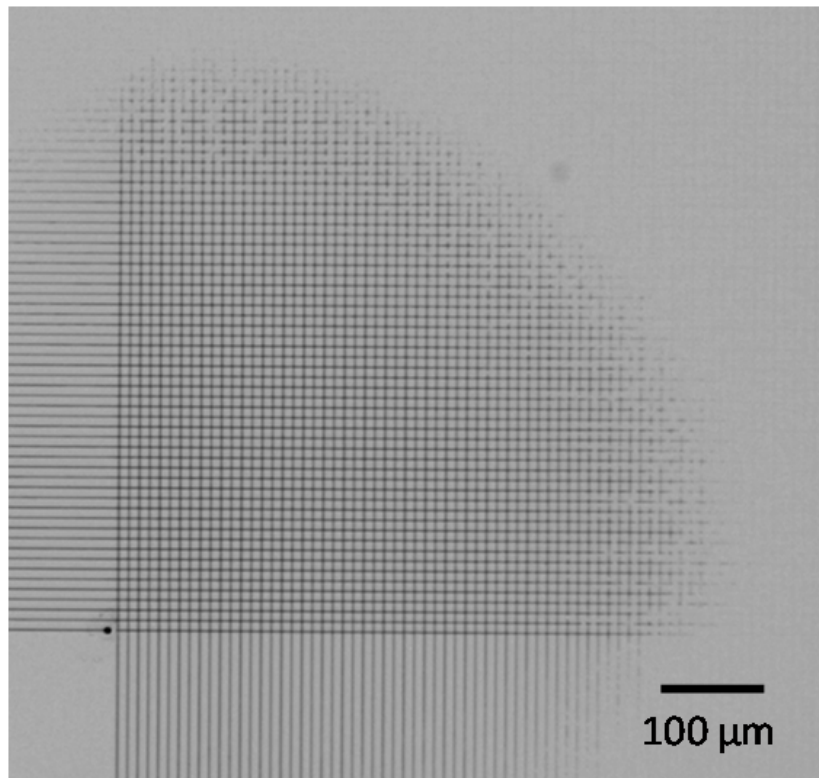
図②-(1)-1-2.18 (a) 基板面からみた光学顕微鏡写真。(b) 断面SEM写真

ウ. 格子状のナノ流路

水酸化カリウム水溶液によるナノホールの高アスペクト化により、水平方向に複数分岐したナノ流路の形成が容易に可能となった。そのデモンストレーションとして2次元的な加工としてグリット状ナノ流路の形成を行った。図②-(1)-1-2.19に構造の模式図を示す。単一周期構造からなるレーザー改質部をX、Y方向に10 μmピッチで複数形成した。このとき、レーザー改質部のX方向とY方向はそれぞれレーザー走査方向とレーザー偏波とが垂直となるようにレーザーの偏波を90°回転させ、照射を行った。また、レーザー改質部上にレーザーアブレーションによって垂直孔を設け、エッチャントをレーザー改質部へと供給する侵入口とした。グリット状ナノ流路の加工結果を図②-(1)-1-2.20に示す。長さ>500μmで侵入口からほぼ放射状にナノ流路が形成されることが確認され、グリット状のナノ流路の形成に成功した。



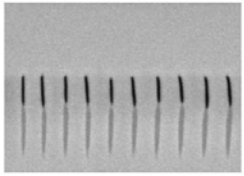
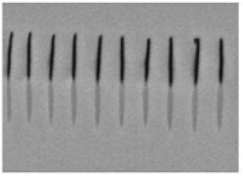
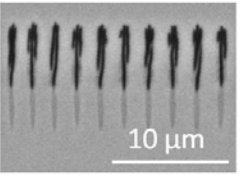
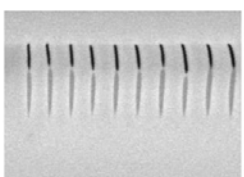
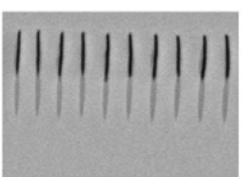
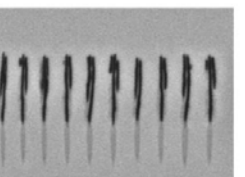

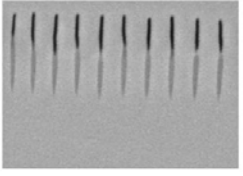
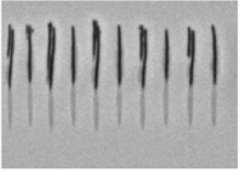
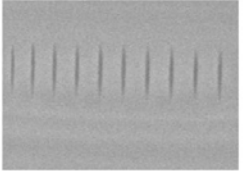
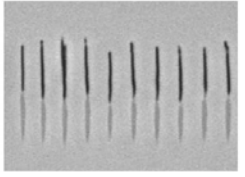
図②-(1)-1-2.19 グリット状ナノ流路の模式図。



図②-(1)-1-2.20 作製されたグリット状ナノ流路。

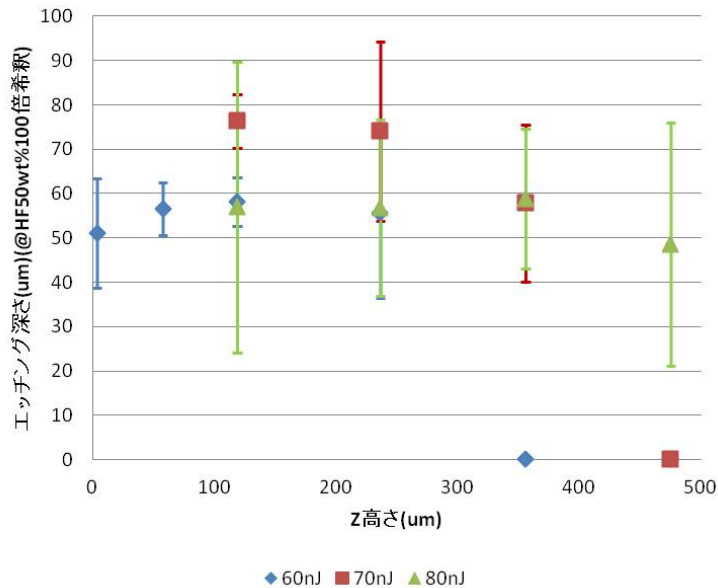
エ. 深さ方向へのアプローチ

前節にて2次元的な加工が実現できることを示したが、これを3次元にするためには表面近傍に限った検討ではなく、基板深部へのナノ加工の実現が必須となる。そこで、従来の直線偏光を用いたナノ加工技術を深部へ展開すべく検討を行った。深部では、散乱やデフォーカスの影響で改質閾値近傍のパルスエネルギーを照射しても、集光部ではそのフルーエンスが変化するため表面近傍とは異なった照射条件が必要になると考えられる。そこで、表面からの深さと改質に必要な入射パルスエネルギーの関係を見積もるための以下の実験を行った。パルスエネルギーには表面近傍でナノオーダの加工ができる60 nJ/pulseのほか、70, 80 nJ/pulseを加え、それぞれのパルスエネルギーで表面から120, 240, 360, 480 μm 内部へ照射をおこない改質部の形成を試みた。その他の照射条件は、中心波長 800 nm、パルス幅 160 fs、繰返周波数 200 kHz、走査速度 1 mm/sec であり、改質後に HF 50wt%を100倍希釈した水溶液を用いてエッチングを行い、その後顕微鏡にて観察を行った。その断面写真を図②-(1)-1-2.21 に示す。表面から120 μm 内部に照射した場合、60nJでも表面近傍と同様の加工が可能であったのに対し、表面から360 μm 内部ではエッチングが可能な改質部は形成されず、エッチングが進まないことが分かった。70 nJ/pulseの場合、表面から120 μm の内部に加工した場合、単層の改質を形成することが可能であったが、光軸方向の径が長い。しかしながら、70 nJ/pulseでは、60 nJ/pulseで加工できなかった表面から360 μm 内部へも微細孔の形成が可能である。ただし、480 μm 内部ではナノ加工はできない。さらに80 nJ/pulseにパルスエネルギーを上げると、表面近傍では単層改質ではなく周期構造の本数が増えるため、表面から120 μm 内部では短径自体が大きくなってしまふ。しかしながら表面から480 μm 内部であったとしても微細孔の形成が可能となる。このとき、80 nJ/pulseでは表面から120 μm 内部では周期構造の本数が3本となり短径が太くなっていたものが、表面から480 μm 内部では、単層で改質が実現できることが確認できる。これは、散乱やデフォーカスの影響でフルーエンスが低下することにより焦点では改質閾値近傍のエネルギーになっているからと推測される。また図②-(1)-1-2.22はその時の測長結果をまとめたものであるが、エッチングの深さは、パルスエネルギーを一定とした時、高さを変えても変化はなく、エッチング可能な改質部が形成されていれば、同じエッチングレートになることがわかった。

		パルスエネルギー(nJ/pulse)		
		60	70	80
基板表面からの高さ(μm)	120			
	240			
	360			
	480	写真無し		

図②-(1)-1-2.21 表面からの高さとパルスエネルギーの関係

Z高さ vs エッチング深さ

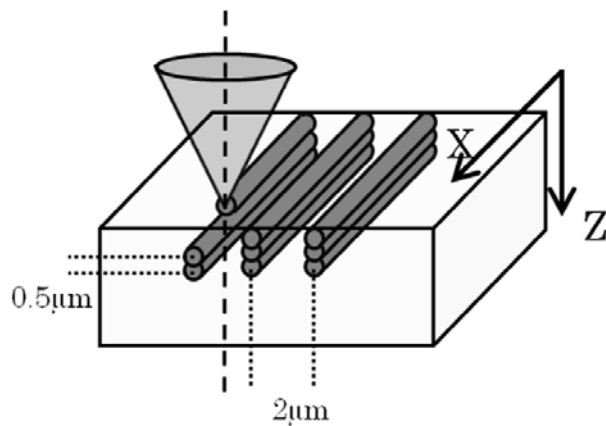


図②-(1)-1-2.22 Z高さのエッチング深さ依存

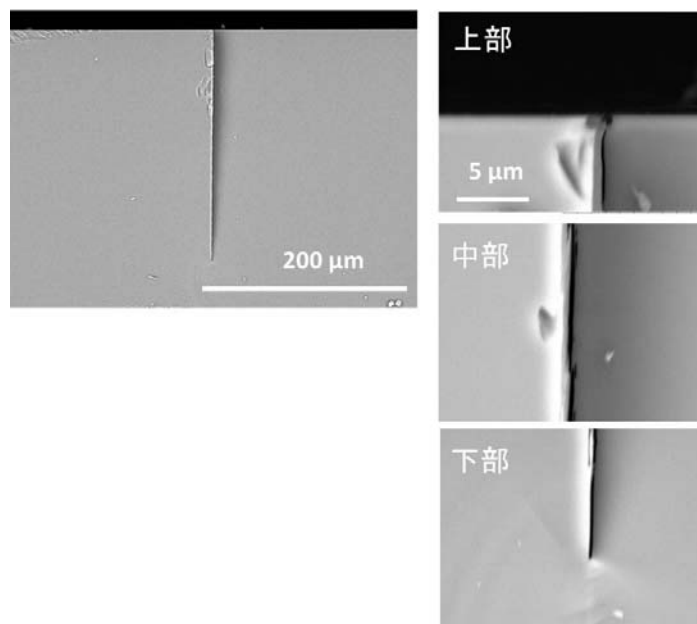
オ. トレンチナノ構造の作製

表面2次元的な加工に加え、ガラス深部へのナノ加工もパルスエネルギーを最適化することでナノ流路を自在に作製にできることが確認できたので、上記技術を組み合わせてナノ幅を持ったトレンチ構造の作製をこころみた。図②-(1)-1-2.23 にレーザー照射方法を示す。トレンチ構造を作製するために、合成石英基板内部の X 軸方向に沿って、レーザー照射を行い、その後、集光部を Z 軸方向に 2 μm 高さを変え、レーザー改質部を形成する動作を繰り返しトレンチ状に改質部を形成した。この際、レーザーは基板表面から遠い領域から照射を行い、基板表面まで改質部を形成している。以前にも同様の実験を行っているが、今回は 200 μm の深さまで改質部を形成している点が異なる。パルスエネルギーは、単層改質に加え、光軸方向に長く形成される 70nJ/pulse を用い、その他レーザー照射条件は、中心波長 800 nm 、パルス幅 160 fs 、繰返周波数 200 kHz、走査速度 1 mm/sec である。次いで、改質後に KOH にて開口幅が約 200nm 程度になる条件でエッチングを行い、その後、破断により断面を露出させ断面 SEM 観察を実施した。その結果を図②-(1)-1-2.24 に示すが、上部と下部いずれも太さに差はなく幅 200 nm 程度の超高アスペクト比トレンチが形成できていることが確認できる。このことからエッチング液はエッチング開始と同時にほぼ底部に到達していると考えられる。なお、このと

きの深さは約 $200\ \mu\text{m}$ であり、アスペクト比になおすと 1000 になる。



図②-(1)-1-2.23 トレンチ構造のレーザー照射方法を示す模式図



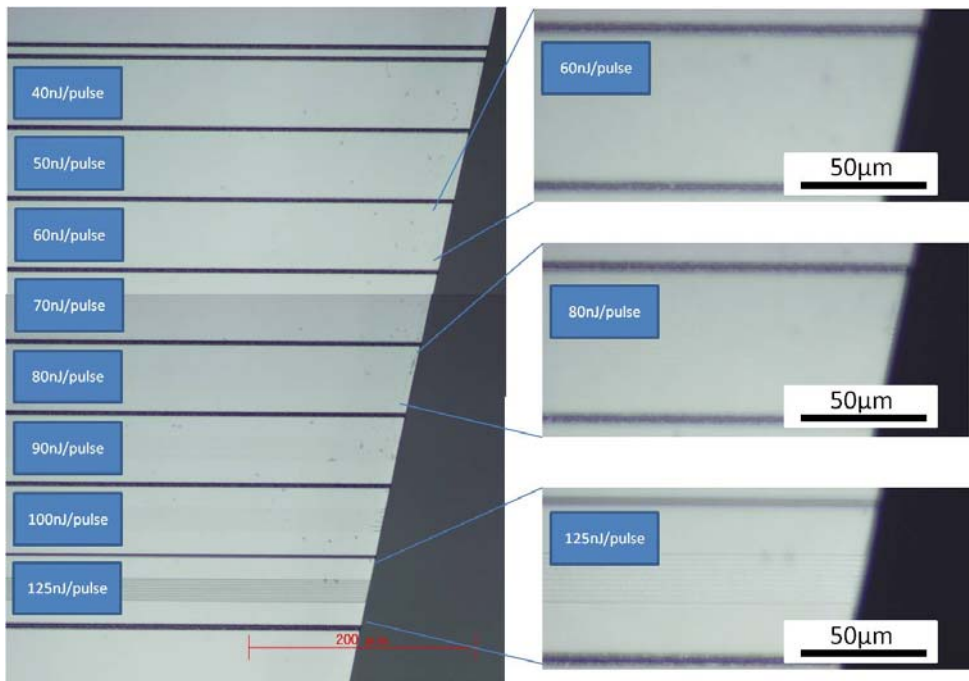
図②-(1)-1-2.24 トレンチ構造

c. 曲率を持った加工の検討

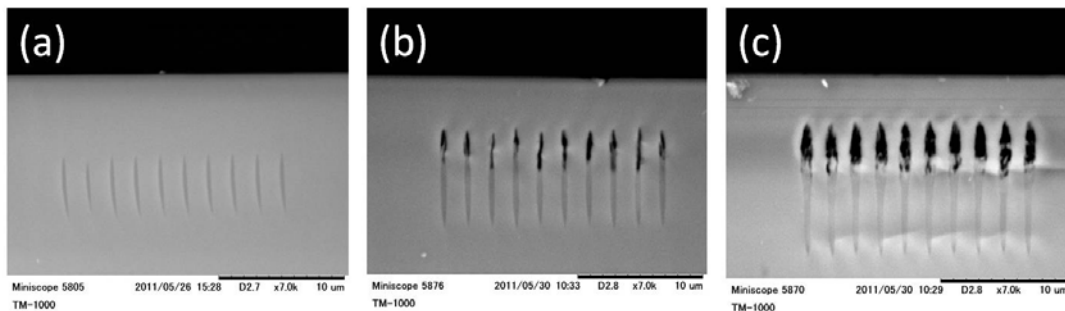
前節まででえられたナノオーダの加工技術は、ガラス内部に集光させたフェムト秒レーザーの焦点を偏光の向きに対して垂直走査しなければならないことから、すべて直線に限った加工である。そこで、真の3次元化を目指して、基板表面近傍に曲率を持ったナノ流路を実現すべく検討を行った。直線偏光のように一定の方向を持った電場をガラスに照射すると、偏光に対して垂直な周期的配列をもった改質構造が形成される⁷⁾ことから、ランダムな方向

を持った電場をガラス内部に照射すると、規則的でないランダムな改質構造が形成できると期待される。これにより、様々な向きにエッチングレートの早い改質部が形成できるため、それら改質部が準連続的につながり曲率を持った微細孔の形成が可能となると期待できる。そこで、我々は電場の向きが高速に変化する円偏光を用いて改質を実施し、ナノ空間作製を試みた。ナノオーダの加工を実現するためには円偏光での改質閾値を探す必要があるため、まずパルスエネルギーをパラメータにして加工を行った。1/4 波長板にて直線偏光から円偏光に変換したレーザー光を、中心波長 800 nm, パルス幅 190 fs, 繰返周波数 200 kHz、走査速度 1 mm/sec と固定し、パルスエネルギーを 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125 nJ/pulse と振って改質形成を行った。その後 KOH 2mol/l 40°Cの条件で 5 時間 42 分エッチングを行った後、顕微鏡にて観察を実施した。エッチング後の外観写真を図②-(1)-1-2.25 に示す。図②-(1)-1-2.25(a)は基板面から観察した鳥瞰図である。まず、直線偏光では 60nJ/pulse で数 100 μm 以上の微細孔の形成が可能であったにもかかわらず、円偏光では、60nJ/pulse ではエッチングが深く進むような改質部は形成できないことがわかる。偏光の向きが一定でないため、改質部が十分成長していないことが考えられる図②-(1)-1-2.26 にそのときの断面写真を示すが、80nJ 条件で加工したサンプルの断面観察では微細孔の形成が確認できるが、基板面から観察すると深さ方向にはエッチングはほとんど進んでいない。これは、エッチングが進む改質部は形成できているが、改質部が連続的につながっていないためエッチングが進んでいかないと考えられる。さらにパルスエネルギーを上げて、改質をおこなったところ、125nJ を超えたあたりでエッチング量が急激に大きくなることが確認できる。従って、円偏光を用いて直線偏光の時と同様な高アスペクト比な構造を実現するには直線偏光とは異なり、改質閾値近傍ではなく、ランダムライクな改質部を連続的につなげるために、直線偏光の閾値より 1.5~2 倍程度のパルスエネルギーが必要であることが新たに分かった。この時の流路幅は 900 nm 程度であり、ナノ流路の狭さと加工自由度はトレードオフの関係にあるといえる。

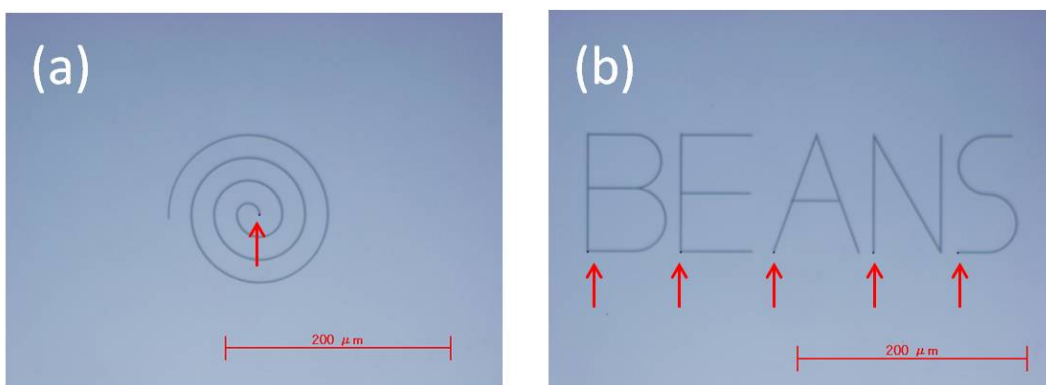
この技術を用いて作製した曲率を持った微細孔のデモンストレーションを図②-(1)-1-2.27 に示す。図②-(1)-1-2.27 の矢印はエッチング液を侵入させるための縦穴である。以上の結果により、円偏光で改質することで文字や曲線をナノオーダで高速に加工できることが確認でき、本検討によりナノオーダの 2 次元的な加工が可能であることが実証された。



図②-(1)-1-2.25 円偏光によって改質したサンプルのエッチング後外観



図②-(1)-1-2.26 円偏光によって改質したサンプルのエッチング後の断面観察。パルスエネルギーはそれぞれ(a) 60nJ/pulse, (b) 80nJ/pulse (c) 125nJ/pulse。

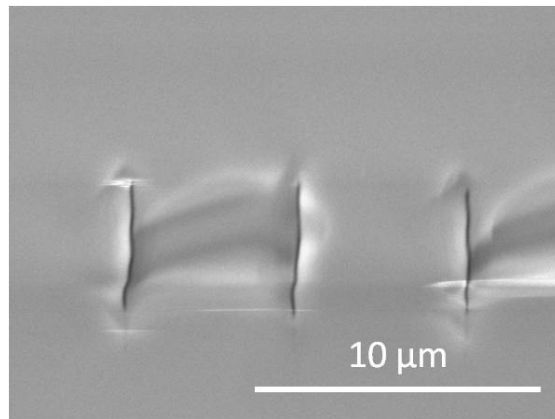


図②-(1)-1-2.27 円偏光加工によるデモンストレーション

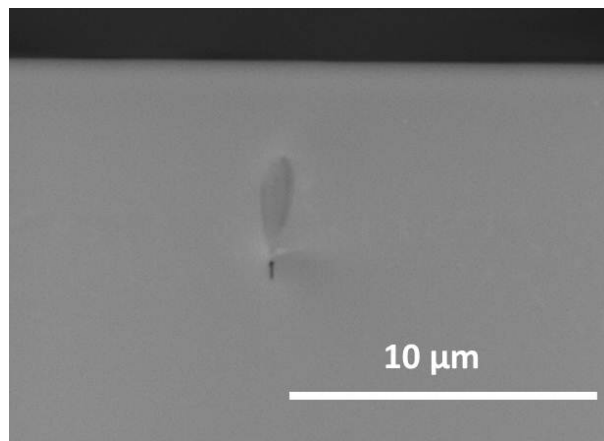
d. 石英以外のガラスの検討

以上説明してきたとおり、石英ガラスに関しては、自在にナノ流路加工ができることが確認できた。しかし、石英ガラスは、加工が容易である点や、不純物を含まないことから現象整理や考察が容易である等のメリットがある半面、非常に高価な材料であるため産業に広く展開するには足かせになる懸念がある。また、一般的にガラスには異物がたくさん含まれているので、フェムト秒レーザーを照射することでプラズマ化した時、様々な大きさの電荷が存在することから、プラズマ電子の分布が石英のように整然としないことで石英ガラスとは異なった現象を引き起こすことが推測され、学術的にも興味深い。そこで、石英ガラス以外で代表的なガラスであるホウケイ酸ガラスについてナノ流路形成を試みた。

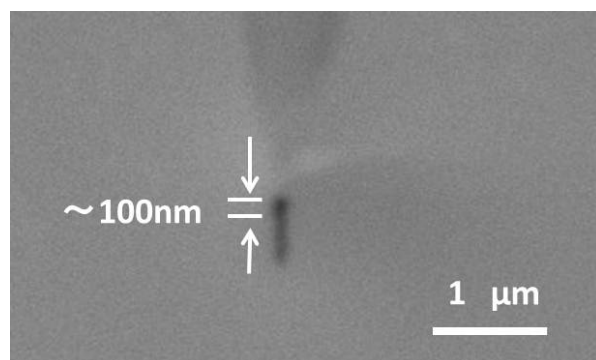
まず電子部品の分野で代表的なホウケイ酸ガラスであるパイレックスガラスについて検討を行った結果について述べる。石英ガラスと同様に、改質閾値を模索すべく、パルスエネルギーをパラメータにした検討を実施した。照射条件として、中心波長 800 nm、パルス幅 190 fs、繰り返し周波数 200kHz、N.A.0.8、走査速度 1 mm/sec、偏光⊥走査方向と固定し、パルスエネルギーを 10 - 400 nJ/pulse と振った。その後、KOH 2mol/l 40°Cで3時間エッチングを行い、顕微鏡によって断面観察を行った。結果、パイレックスガラスは図②(1)-1-2.28に示すように 100 nJ/pulse でナノオーダーの加工ができていることが確認された。エッチング深さは走査方向に起因したばらつきはあるが、Max で 1.1mm 程度のエッチング深さが得られている。しかし、200 - 400 nJ/pulse の条件ではエッチングは進行せず、改質条件にスポット的な条件が存在していることがあわせて明らかになった。また、同じホウケイ酸ガラスであっても D-263 を用いると全く異なる結果が得られている。とくに N.A. を大きくして加工したときには図②-(1)-1-2.29、図②-(1)-1-2.30 に示すように改質先端にのみナノ流路が形成可能であることを見出した。なお、このときの流路の深さは最大で 10 μm 程度である。このことは、ガラス組成の影響でプラズマ電子の分布が大きく異なることを示唆する結果であり、今後その詳細を検討していきたい。



図②-(1)-1-2.28 パイレックスガラスのナノ加工



図②-(1)-1-2.29 D263 のナノ加工



図②-(1)-1-2.30 図②-(1)-1-2.29 の拡大改質部写真

e. 応用デバイス

ナノ流路を用いた応用デバイスとして、マイクロチップやバイオ分野を中心に検討を行った。その中で、ナノ流路を基板内部に形成することで特徴が出せるデバイスであるであるバクテリア単体捕捉デバイス (Single Bacterium Culture Device (以下 SBCD と記載)) と、ドロップレット作製デバイスの2種類のバイオチップについて実際に作製し評価を行った。以下でその詳細についてまとめる。

ア. バクテリア単体捕捉・培養デバイス

フェムト秒レーザーアシスト・エッチングによって形成されるナノ流路の応用デバイスとして、SBCD を提案する。SBCD はバクテリアを単独で捕捉し、様々な生体反応を単独で観察するデバイスである。従来バクテリアは群で取り扱われてきたため、単独でバクテリアを観察する試みは今までなされていない。そのため SBCD を用いたバクテリアの単体観察は新たなバクテリアの生体反応や、仕組みなどを知るうえで有効なデバイスとなり得る。SBCD の構造は、ピペットを水平に配するが、ピペットの少なくとも一辺をバクテリアサイズ (通常サブミクロンオーダー) よりも小さくことで、バクテリアを単独で捕捉し、捕捉したバクテリアを高倍率の光学顕微鏡で裏面から観察することが可能となる。

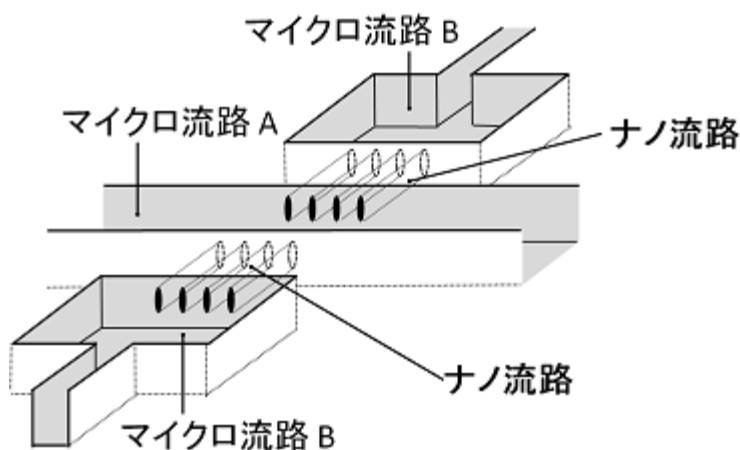
フェムト秒レーザーアシスト・エッチングを用いれば、上記デバイスの水平ピペットを容易かつ歩留まり良く形成することが可能となる。そこで水平ピペットがフェムト秒レーザーアシスト・エッチングによって加工された上記デバイスを作製し、SBCD としての動作確認をおこなった。以下ではその結果について報告を行う。

● SBCD の設計及び作製

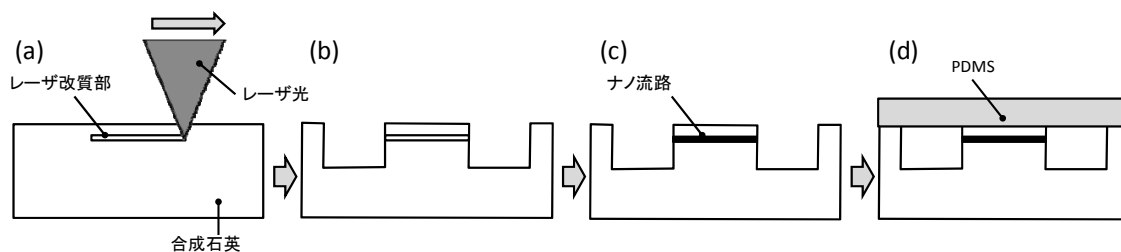
図②-(1)-1-2.31 に SBCD の構造の模式図を示す。SBCD は対向するマイクロ流路の間に連通するようにナノ流路を設けた構造であり、前記ナノ流路はフェムト秒レーザーアシスト・エッチングによって形成される。マイクロ流路の一方 (マイクロ流路 A) はバクテリア搬送用のマイクロ流路であり、他方のマイクロ流路 B はバクテリア捕捉時に減圧するためのものである。減圧用のマイクロ流路 B を減圧することで、ナノ流路入口付近に存在するバクテリアを捕捉する。また、捕捉されたバクテリアは流路裏面より光学顕微鏡等によ

って観察することが可能である。SBCD のプロセスフローを図②-(1)-1-2.32 に示す。SBCD 形成工程は主に 4 行程からなる。まず、フェムト秒レーザー照射によって合成石英基板内部にレーザー改質部を形成し（第一工程(a)）、フォトリソグラフィ及びドライエッチングによって、マイクロ流路を形成する（第二工程(b)）。その後、ウェットエッチングによって、レーザー改質部の領域にナノ流路を形成し（第三工程(c)）、PDMS スラブを接合する（第四工程(d)）。

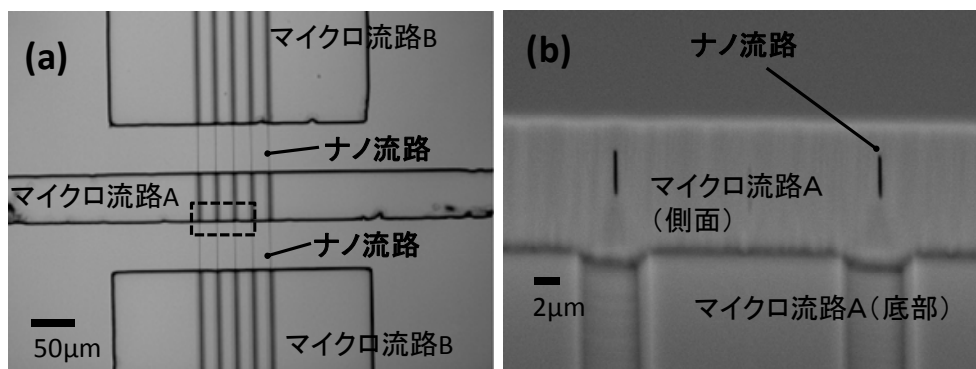
上記製造行程によって作製された SBCD の加工結果を図②-(1)-1-2.33 に示す。図②-(1)-1-2.33 では観察を容易にするため、第三工程を実施した後に観察を行っている。(a)は SBCD を上面から観察した光学顕微鏡写真で、(b)はナノ流路を斜め 45 度の角度から観察した SEM 像である。上記製造プロセスによって対向するマイクロ流路 A および B の側面を連通するナノ流路（高さ $\sim 4\ \mu\text{m}$ 、幅 $\sim 200\ \text{nm}$ 、長さ $\sim 55\ \mu\text{m}$ ）を設計通りに作製することに成功した。



図②-(1)-1-2.31 SBCD 型デバイスの構造を示す模式図



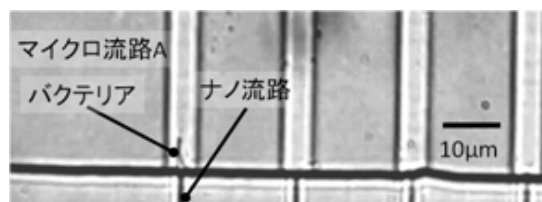
図②-(1)-1-2.32 SBCD 型デバイスのプロセスフロー



図②-(1)-1-2.33 加工された SBCD 型デバイスの観察像。(a)上面から観察した光学顕微鏡写真、(b)斜め 45 度上面から観察した SEM 像。

● 機能実証と課題抽出

作製した SBCD 型デバイスを用い、バクテリアの捕捉を試みた。今回、捕捉を行ったバクテリアは *B. Subtilis* である。バクテリアの短径は 500 nm 程度でナノ流路の短径よりもバクテリアサイズの方が大きいため、ナノ流路はバクテリアを捕捉することが可能である。バクテリアを SBCD によって捕捉した観察写真を図②-(1)-1-2.34 に示す。幾つかのナノ流路入口ではバクテリアの単独捕捉に成功した。しかしながら、バクテリアの保持時間は 1 時間程度であること、加えてサンプルによる捕捉時間のばらつきが大きく、培養デバイスとして用いるには、より安定的に捕捉できる構造を模索する必要がある。加えて、ナノ流路の形状が、スリット或いは略楕円形状となっているため、複数のバクテリアが一つのナノ流路に捕捉される確率が高く、バクテリアの単独捕捉の確率を高めることが今後の課題となる。

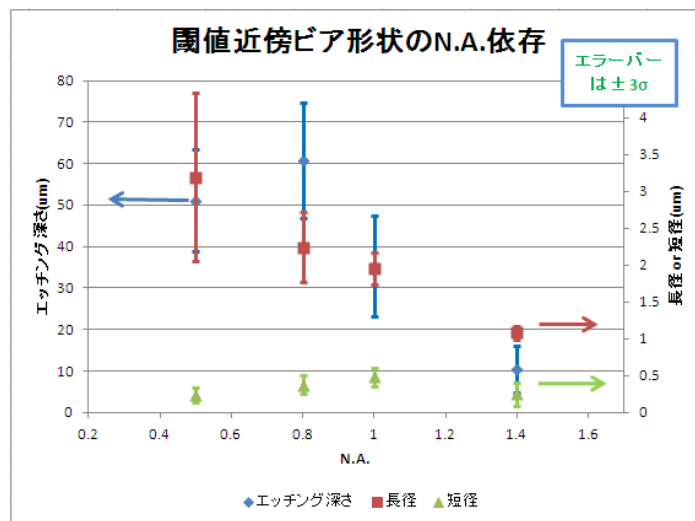


図②-(1)-1-2.34 捕捉されたバクテリアを観察した光学顕微鏡写真。

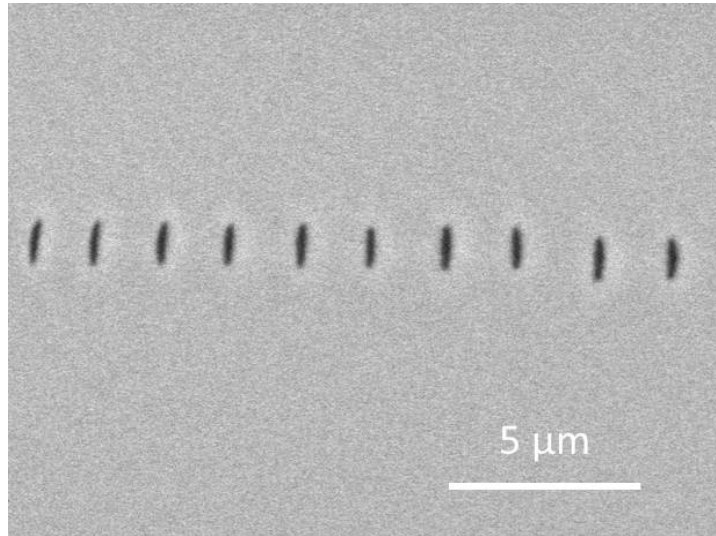
● 対策①～長径制御～

バクテリアの単独捕捉の確率を高めるには、ナノ流路の長径をより短くすることが有効である。改質部の形状に関しては、集光部での光強度分布が重

要となる。本研究で用いているフェムト秒レーザーは TEM00 モードのガウシアンビームであり、強度分布を円形に近づけるためには、レイリー長を小さくする、すなわち波長を短くするか、N.A.を大きくすることが有効であると推測できる。そこで、本研究では開口数をパラメータにした検討を実施した。上記に示した長径 3 μm のナノ流路はも N.A. 0.5 で加工したものであり、今回、0.8、1.0(W)、1.4(O)の対物レンズを用いて実験を行った。その他のレーザー条件は、中心波長 800nm、繰返周波数 200 kHz 走査速度 1 mm/sec であり、かつ、それぞれのレンズでパルスエネルギーを改質閾値近傍に調整したのち改質を行った。次いで 50wt% HF を 100 倍希釈した水溶液を用いて 30 min エッチングを行った。その結果を図②-(1)-1-2.35 に示す。横軸に開口数を、縦軸にエッチング量を記載しているが、結果、想定通り N.A.が大きくなるにしたがって、長径は低減できていることが確認できる。N.A.(O)1.4 のレンズを用いたときの断面を図②-(1)-1-2.36 に示す。このときの長径は約 1 μm 程度と、N.A.0.5 の時に比べて 1/3 から 1/4 に低減できている。また、N.A.を大きくするにしたがい、エッチング深さが小さくなる傾向になるが、こちらについてはその原因は明確になっておらず検討を継続している。



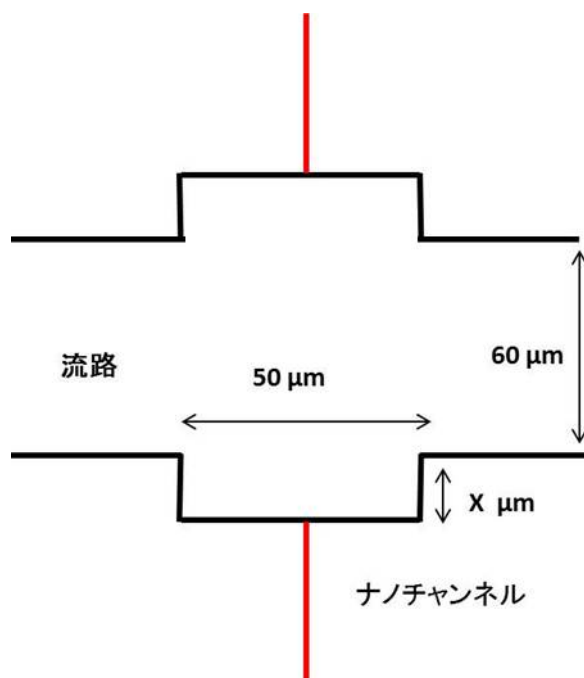
図②-(1)-1-2.35 開口数とエッチング量の関係



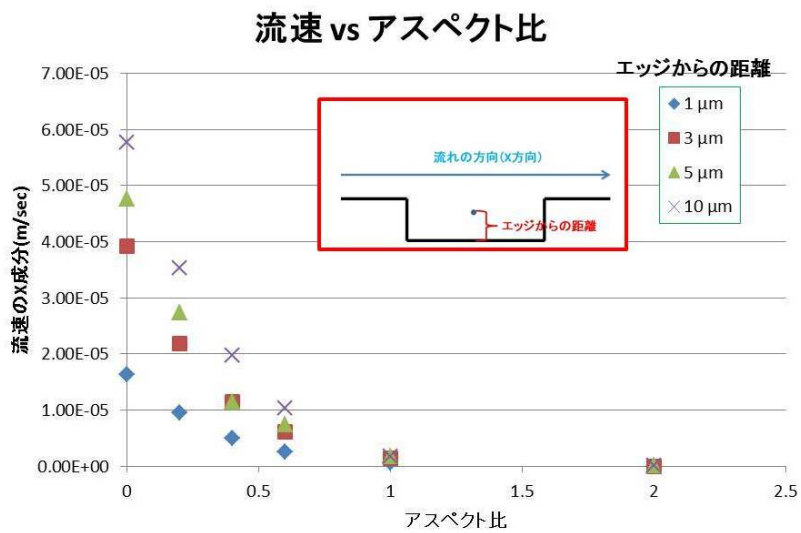
図②-(1)-1-2.36 N.A.1.4 を用いたときのナノ流路の断面 SEM 写真

● 対策②～くぼみ構造の検討～

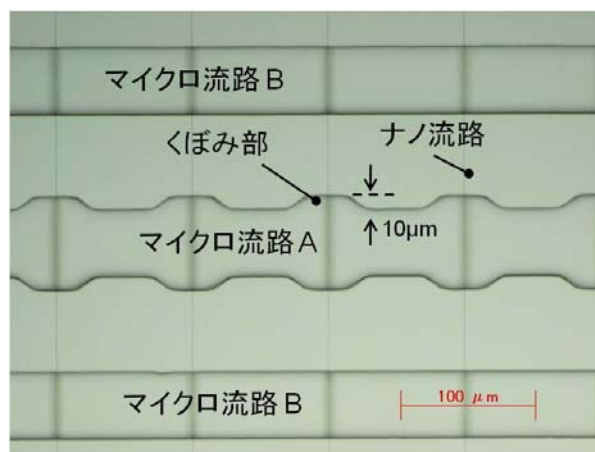
捕捉時間と安定性を向上させるためにマイクロ流路の補足部に図②-(1)-1-2.37 のようなくぼみをつけた構造を考案した。このような構造にすると、マイクロ流路が太くなる場所で流速が低減するため捕捉安定性が向上すると考えた。そこで、くぼみをつけることでどの程度の改善が見込めるかを見積もるために数値流体解析によりくぼみ部の流速の変化について計算を行った。計算に用いたマイクロ流路の構造を図②-(1)-1-2.37 そのものであり、マイクロ流路の深さは $10\mu\text{m}$ とした。また、計算上、流体の物性値として水を用い、流速は $40\mu\text{m}/\text{sec}$ を想定した。なお、この条件ではレイノルズ数は非常に小さくなるので、層流モデルで計算を実施している。パラメータはくぼみの深さ（図②-(1)-1-2.37 に X と記載）とし、壁からの距離 $1, 3, 5, 10\mu\text{m}$ で流速を計算した。流路高さの中間で X 軸方向の捕捉部の流速を計算した結果を図②-(1)-1-2.38 に示す。このグラフは横軸にくぼみのアスペクト比を、縦軸に流速の X 成分をとったものである。また、四角枠で囲ってある凡例は壁からの距離を表している。この結果から、 $10\mu\text{m}$ くぼみをつけると、くぼみなしと比べて流速を半分程度まで減速できることが分かる。そこで、図②-(1)-1-2.39 に示すように、マイクロ流路に $10\mu\text{m}$ くぼみをつけた構造を作製し、評価を行った。結果、捕捉時間は数倍に向上し約 5 時間の連続補足に成功した。



図②-(1)-1-2.37 マイクロ流路にくぼみを付けた構造



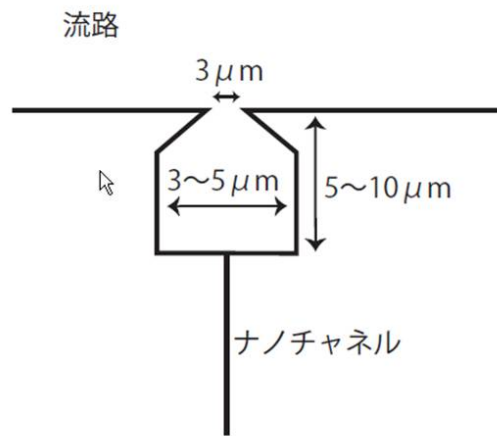
図②-(1)-1-2.38 流速と流路のアスペクト比の関係



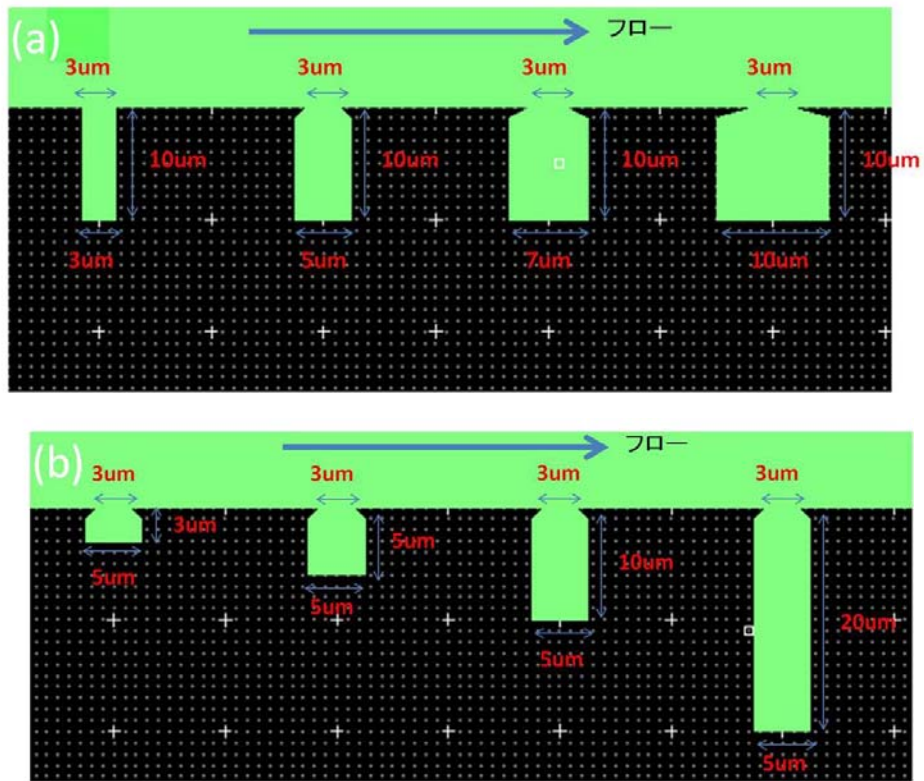
図②-(1)-1-2.39 補足部にくぼみをつけたマイクロ流路の構造

● 対策③～マイクロチャンバ構造の検討～

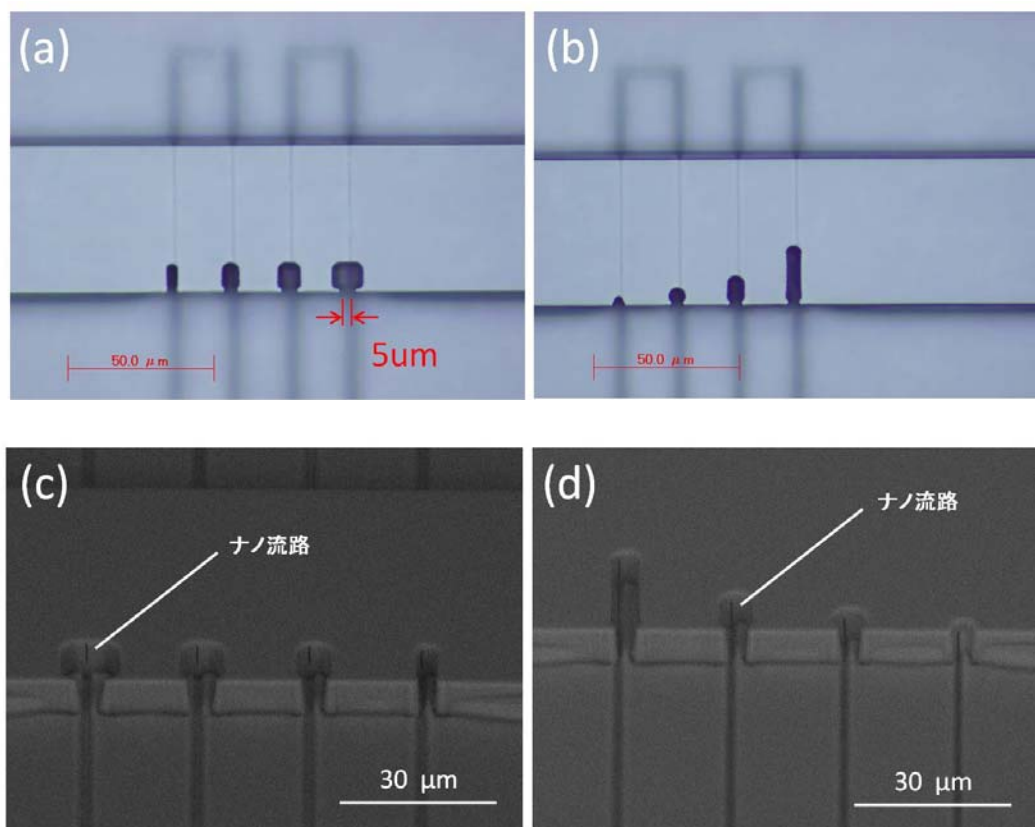
さらなる捕捉時間の向上と、捕捉時間のばらつき低減を目的に図②-(1)-1-2.40のような構造を考案した。これは、従来の構造からアスペクト比を高く、し庇を設けてマイクロチャンバ構造にしたものである。これにより、チャンバ内へのフローの影響を抑えることができるので流れによる影響をさらに小さくできる。加えて、庇の構造をテーパにし、かつ浅くすることで、チャンバ内部と外部の循環性を向上することができ常にフレッシュな液を供給できると考えられる。さらには、もし捕捉がはずれたとしても、少しの間であればチャンバ内にとどまることができると考えられるため、再捕捉できる可能性もある。そこで図②-(1)-1-2.41に示すようにチャンバの幅とチャンバの深さをパラメータにした設計でマイクロ流路の作製を行った。図②-(1)-1-2.41(a)の構造はマイクロチャンバの開口部の径を $3\ \mu\text{m}$ 、深さを $10\ \mu\text{m}$ と固定し、マイクロチャンバの幅を $3\sim 10\ \mu\text{m}$ と振ることで、庇の長さを変えており、庇の効果、影響を確認することを目的にしている。また図②-(1)-1-2.41(b)の構造はマイクロチャンバの開口部の径を $3\ \mu\text{m}$ 、チャンバの幅を $5\ \mu\text{m}$ と固定し、チャンバの深さを $3\sim 20\ \mu\text{m}$ と振ることで、フローの影響について差異をつけ最適化を図るものである。作製したデバイスを図②(1)-1-2.42(a)-(d)に示す。図②-(1)-1-2.42(a)、(b)は作製したデバイスの光学顕微鏡写真であり、図②-(1)-1-2.42(c)、(d)その断面SEM写真である。



図②-(1)-1-2.40 マイクロ流路の新規構造



図②-(1)-1-2.41 バクテリアム捕捉デバイス新規構造



図②-(1)-1-2.42 作製したデバイス構造。(a)チャンバの幅をパラメータにした構造の光学顕微鏡写真。(b) チャンバの深さをパラメータにした構造の光学顕微鏡写真。(c) チャンバの幅をパラメータにした構造のSEM画像。(d) チャンバの深さをパラメータにした構造のSEM画像。

本デバイスを用いて評価を行った結果、72 時間以上にわたりマイクロチャンバ内に細菌がとどまっていることが確認された。これは細菌の生体評価の時間スケールとしては十分使用できるものであり、本構造は細菌を捕捉、培養できるデバイスとして非常に完成度の高いものと考えている。今後は本デバイスを用いて捕捉、培養を行い、細菌の生体評価実験へ適用していきたいと考えている。

イ. ドロップレット作製デバイス

基板上に微小な構造体を設けたマイクロ流体チップの登場以来、ドロップレットの作製やそれを用いた応用技術はマイクロ/ナノ流体工学の最も大きな研究分野の一つとして発展している^{8), 9), 10)}。中でも、バイオ・ケミカル分野では、たとえば、ドロップレット内での化学反応や生体分子合成、ドラッ

グデリバリなど、その応用範囲も広く、現在も世界中で活発な研究がおこなわれている。

現在のところ、マイクロ流路を用いて作製したドロップレットは数十 μm ～数百 μm の粒径分布のものが主流である。粒径がミクロンオーダーもしくはそれ以下の小さいドロップレットに関しては、その要望自体は潜在的に存在するが、実際にこれらをマイクロ流路チップで作製するとなると、その作製自体が困難であるのが実情で、さらにそれを用いた研究になるとほぼ手つかずの状態に近い。このような要望に対し、微小なドロップレット作製に関する論文がいくつか散見されるが^{11), 12)}、応用するために必要な、高速、安定、かつ容易に、となるといずれも十分なものとは言い難い。

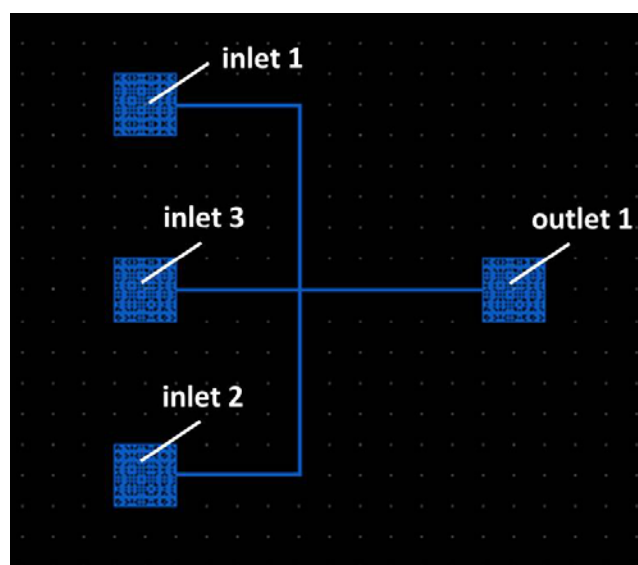
そこで、微小なドロップレットを高速、安定、かつ容易に作製するために、本加工成果により可能となったナノオーダーの流路形成技術を用いたドロップレット作製デバイスの提案を行った。本技術は、ナノオーダーの加工が容易であることに加え、流路を形成する場所が自在であることから、マイクロ流路の側壁に流路を設けることが可能である。このことは吐出部において基板と液体との接触面積を低減できることに等しく、より小さなドロップレットの作製が期待できる。

● デバイス設計について

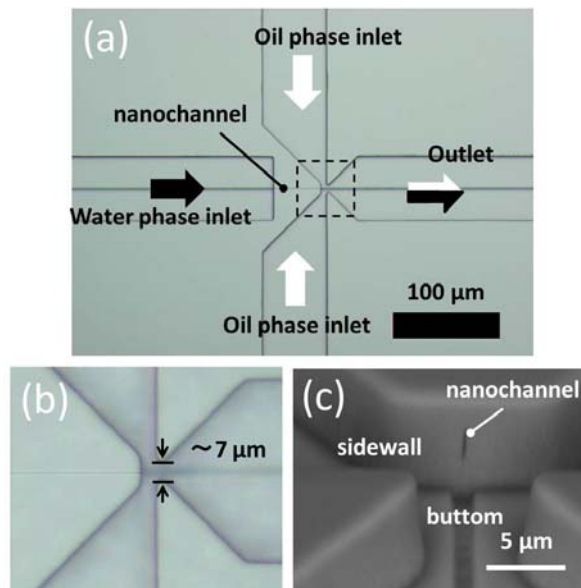
一般的にマイクロチップ上でドロップレットを作製するための流路構造は、Tジャンクション型¹³⁾とフローフォーカス型¹⁴⁾の2種類に大別される。Tジャンクション型は、T字状に形成された流路に液体を流すことで、流れの力によってせん断し、ドロップレットを作製する技術である。それに対し、フローフォーカス型は圧力、流速、界面張力の関係をバランスよく利用してせん断する技術である。今回は、微小なドロップレットの作製で実績のあるフローフォーカス型で主に評価を行った。加えて、我々の加工技術はナノ流路を容易に作製できることから、ナノ流路をクロスさせた流路構造を考案し、こちらについてもドロップレット作製を試みた。本構造ではナノ流路内部でせん断される場合と、水相と油相が平行に流れて、マイクロ流路に吐出されたときにせん断される場合と、2つのケースが考えられるが、いずれにせよ、小さなドロップレットの作製が期待できるものである。図②-(1)-1-2.43はデバイスの全体鳥瞰図であり、こちらは、inlet 1 と inlet 2 から油相を流し、inlet 3 から水相を流し、outlet に流れている図②-(1)-1-2.44にフローフォーカス

型の吐出部の外観写真を示す。、マイクロ流路を用いた一般的なフローフォーカスデバイスでは、中央部に形成されたくぼみ部による圧縮と、その先にある流路の広がりによる流れの減速が重要となる。なお、図②-(1)-1-2.44(b)は図②-(1)-1-2.44(a)の点線で囲まれたエリアの拡大写真であり、マイクロ流路で狭くなる個所の幅は約 $7\ \mu\text{m}$ である。図②-(1)-1-2.44(c)にナノ流路の SEM 写真を示すが、マイクロ流路凹部の側壁にナノ流路が形成されていることが確認できる。ナノ流路は幅 200nm 、高さ約 $3\ \mu\text{m}$ で $45\ \mu\text{m}$ の長さがある。

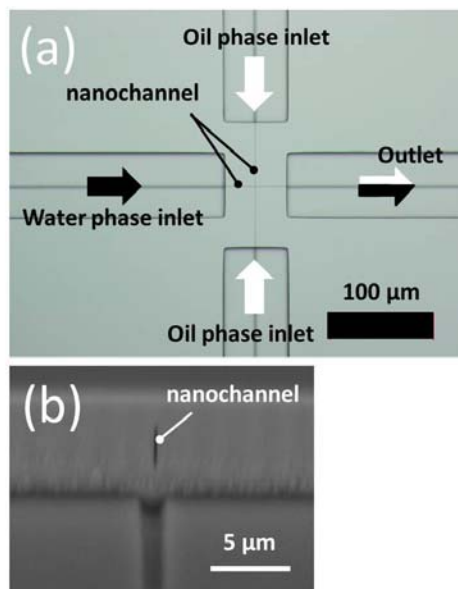
図②-(1)-1-2.45 に作製したナノ流路十字構造のデバイスを示す。図②-(1)-1-2.45(a)はデバイスの鳥瞰写真であり、上部および下部から油相が、左から水相が流れ、ナノ流路内部で混合しない2液が出会い右に流れていく。ナノ流路は、フローフォーカスの時と同様に幅は 200nm 、高さは約 $3\ \mu\text{m}$ であるが、流路長は $120\ \mu\text{m}$ および $60\ \mu\text{m}$ と長くなっている。



図②-(1)-1-2.43 デバイス鳥瞰図



図②-(1)-1-2.44 フローフォーカス型デバイスの外観



図②-(1)-1-2.45 ナノ十字構造外観

● ドロップレット作製実験

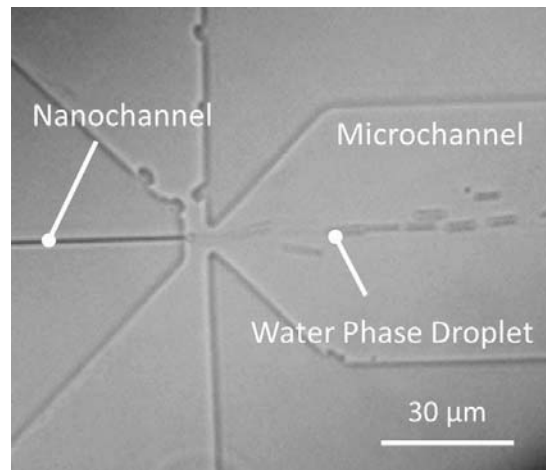
本研究では油相の中に水相のドロップレットの作製を試みている。油相にはミネラルオイルとシスロール DPHS の混合液を、水相には HEPES KOH pH 7.5、KCl、FDG(fluorescein di-β-D-galactopyranoside)、β-galactosidase を含んだ水溶液を用いている。これはのちにドロップレット内で酵素反応の評価を行うために、酵素とその基質を含み、また最適 pH に調整されたものになっている。

それぞれが溶解し合わない水相と油相をシリンジに用いて PDMS の穴を通じてマイクロ流路内に注入する。生成したドロップレットはハイスピードカメラで撮影し、その画像から粒径を測定して評価を行った。

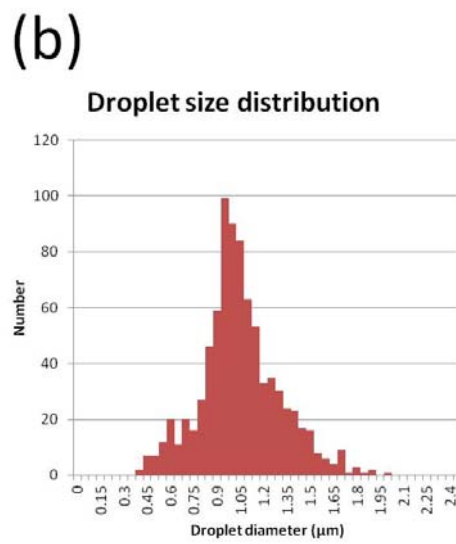
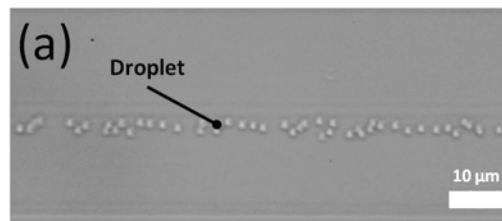
フローフォーカス型にてドロップレットを作製している様子を図②-(1)-1-2.46 に示す。ドロップレットの作製が確認できるが、詳細に観察を行うと、従来の技術で知られているような、マイクロ流路のくぼみ部でせん断されるものとは異なり、吐出部がナノ流路である場合には界面張力の影響が支配的になりマイクロ流路に出た瞬間にドロップレットが形成されていることが確認された。このことは、吐出部の流路がナノ流路とマイクロ流路の場合では、最適なデバイス構造自体も違うものになることを意味し、引き続き詳細な調査を行っていきたいと考えている。

作製したドロップレットの外観と粒径の分布を図②-(1)-1-2.47 に示す。粒径は正規分布であり、このことから本デバイスがドロップレット作製デバイスとして良好な性能を有していることが分かる。ちなみに、このとき作製したドロップレットの粒径平均は $1.1\ \mu\text{m}$ であり、標準偏差は $250\ \text{nm}$ であった。同じデバイスを用いて流速を変化させることにより、さらに小さなドロップレットの作製も可能である。現在得られている最少径のドロップレットの外観写真を図②-(1)-1-2.48 に示すが、このときの平均粒径は $680\ \text{nm}$ で、標準偏差は $190\ \text{nm}$ であった。

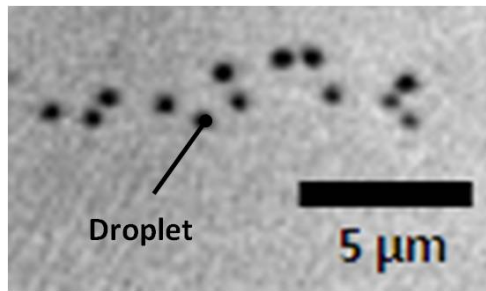
ナノ流路十字構造に関しても、フローフォーカスと同様に微小なドロップレットが作製可能であることが確認されている。現在のところ、前記記載のいずれの原理によりドロップレットが作製されているかまでは確認できておらず、今後詳細な調査が必要となる。ナノ流路十字構造のデバイスを用いて作製したドロップレットの外観写真を図②-(1)-1-2.49(a) に示すが、平均粒径は $650\ \text{nm}$ で標準偏差 $110\ \text{nm}$ であった。



図②-(1)-1-2.46 ドロップレット作製の様子



図②-(1)-1-2.47 ドロップレット外観と粒径分布

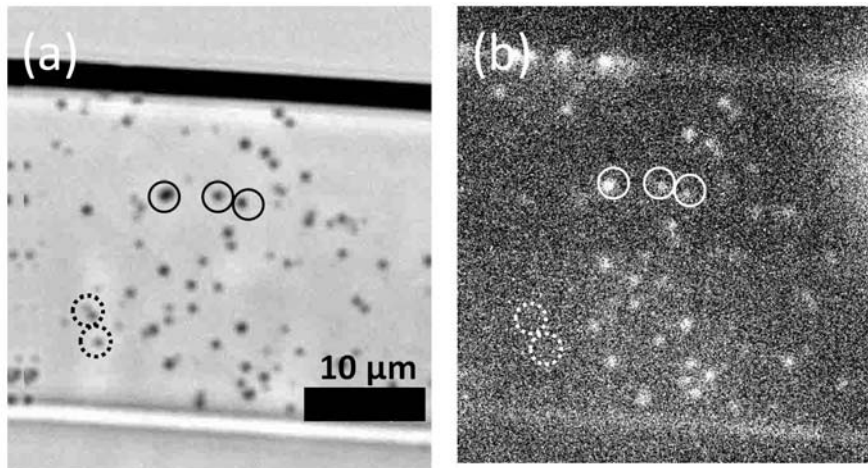


図②-(1)-1-2.48 小さなドロップレット

● ドロップレット内部での酵素反応

本ドロップレットがマイクロキャビティとしての機能を有していることを確認するために、ドロップレット内部での酵素反応について評価を行った。水相には酵素である β -galactosidase とその基質である FDG が混入されており、特に β -galactosidase は $1\ \mu\text{m}$ のドロップレット内に平均 0.5 個程度存在するようにあらかじめ濃度調整してある。本基質は、 β -galactosidase の存在によって分解され、無蛍光の FDG から蛍光色素であるフルオロセインに変化するため、蛍光強度をモニタすることで、ドロップレット内部での酵素反応が評価できる。

図②-(1)-1-2.49(a)と同じ場所を、ある一定の時間たった後に、蛍光を用いて観察した結果を図②-(1)-1-2.49(b)に示す。狙い通り、ドロップレットの形状を保った丸いものが光っていることが確認でき、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の微小空間であっても酵素反応場として十分機能し、そしてイメージングできることが分かった。詳細にみると、ラインの丸で囲ってある場所のように、明視野観察と蛍光観察の両方でドロップレットが観察できる個所と、ドットの丸で囲っている場所のように、明視野だとドロップレットが確認できるが蛍光では観察できない箇所、2種類存在していることがわかる。明視野のみで確認できるドロップレットは内部に酵素が存在していないとみなすことが可能であり、このことは、微小なドロップレットを用いて1分子レベルの反応でさえ観察可能であることを示唆する結果である。今後、時間依存性と輝度の関係など、さらなる詳細な評価を実施する予定である。



図②-(1)-1-2.49 ドロップレット内部での酵素反応

f. 実証/基盤技術研究(H23-H24)まとめ

要素研究の成果を踏まえて、ウェットエッチングを中心としたナノ加工プロセス技術の向上、および新規応用デバイスの提案について検討を行ってきた。加工技術に関しては、エッチング液を HF から KOH に変更することで、アスペクト比の大幅な向上に成功した。ここでは温度と濃度をパラメータにした検討を実施し、濃度 2 mol/l、温度 40℃、エッチング時間 8 時間のときエッチング長 1.96 mm、開口幅～0.26 nm、アスペクト比 7000 以上のナノホール形成に成功している。さらに、反応速度の観点からその詳細についてまとめを行い、温度が低い場合に高アスペクト比が得られることを理論的に示した。実際に 8℃でエッチングを行った時には、アスペクト比 25000 のナノ流路の形成が可能であった。

また、円偏光を用いて改質を行うことにより、曲率を持ったナノ流路が形成可能であることを示した。ここでは、直線偏光では 60nJ/pulse で数 100 μm 以上の微細孔の形成が可能であったにもかかわらず、円偏光では、60nJ/pulse ではエッチングが深く進むような改質部は形成できないこと、また改質部が形成できたとしても閾値近傍では深いナノ流路は形成できないことを示した。今回の実験では円偏光を用いて直線偏光の時と同様な高アスペクト比な構造を実現するには、直線偏光とは異なり、改質閾値近傍ではなく、直線偏光の閾値より 1.5～2 倍程度のパルスエネルギーが必要であった。なお、この時の流路幅は 900 nm 程度であり、ナノ流路の狭さと加工自由度はトレードオフの関係にあるといえる。

さらに、基板表面から 500 μm 程度の深部へのナノ流路形成についても成功

している。ここでは、表面からの高さごとにナノ加工をおこなうための照射条件が異なっており、それぞれに応じた条件が存在することを示した。さらにデモンストレーションとして、アスペクト比 1000 のナノトレンチ構造を作製し、その効果を実証した。

加えて石英以外のガラスを用いてナノ流路作製の検討も行ってきた。本稿ではホウケイ酸ガラスでの加工結果について述べているが、石英ガラスとは異なり、周期構造はできないこと、ガラスと条件によっては改質部の先端でのみナノ孔が形成できることを示した。

さて、以上が加工技術について本プロジェクトで得た成果であるが、その応用として、細菌単体捕捉・培養デバイス、および、ドロップレット作製デバイスを考案し検討を行った。ナノ流路構造に関しては N.A. を大きくすることで長径を低減させる検討を行い 1 μm 程度まで低減することができた。また、マイクロ流路構造に関しては、最終的に、捕捉部にくぼみと底を持った構造を提案し、72 時間以上の連続安定捕捉に成功した。今後は、細菌の生体を評価する検討を本格的に実施していきたいと考えている。

ドロップレット作製デバイスは、吐出するための流路をナノ流路とし、かつ、ナノ流路の開口部を側壁に形成することを特徴としたデバイスである。フローフォーカス型のマイクロ流路を用いて実験を行った結果、1 μm 程度のドロップレットが容易に作製できることが分かった。しかも作製したドロップレットの粒径は正規分布であり、今後の応用展開に向けて非常に期待のもてる結果であった。また、流速を変化させることで、より小さな平均 680 nm 程度のドロップレットが作製可能であることも分かった。さらに、ナノ十字構造でドロップレット作製を試みたところ、フローフォーカス型デバイスと同等レベルの 650 nm のドロップレットが作製可能であった。最後に、ナノ十字型デバイスで作製したドロップレット内部での酵素反応について評価を行い、アトリットルレベルの微小空間内において酵素反応の計測に初めて成功した。今後、これらを微小なチャンバに見立てた 1 分子計測の分野への応用も検討していきたいと考えている。

(1)-1-2-4 まとめ

本テーマの総括を行う。

最初の 3 年間は要素研究として、フェムト秒レーザー改質および改質部の選択エッチングを用いたナノ加工技術について、そのポテンシャル評価を行った。ここ

では、アブレーション閾値以下でフェムト秒レーザーパルスで表面近傍から深さ $30\mu\text{m}$ 以内の領域に照射することで、表面には周期構造を、内部にはナノオーダースケールの任意の 3 次元構造を自己形成的に形成可能な改質層が得られること、ドライエッチングを用いることで表面の周期構造の形状を容易に制御することが出来たこと、ウェットエッチングを用いるとナノオーダーの開口幅を有する 3 次元構造を形成することが出来ること、などが主な成果としてあげられる。とくに HF を用いたウェットエッチングで改質部のエッチングを行った場合には、ドライエッチングで加工を行ったときよりも、より選択的な加工が可能で、最小幅 66nm 、深さ $5\mu\text{m}$ のトレンチ構造が、また、幅 200nm 、高さ $3\mu\text{m}$ の横孔を形成できることがわかった。

実証研究では、加工技術に関しては、さらにウェットエッチングを用いて詳細な調査を行い、エッチング液を KOH に変更してエッチングを行った時にはさらなる高アスペクト比をもつナノ流路が形成可能であることを示した。とくに濃度 2mol/l 、温度 40°C 、エッチング時間 8 時間の条件ではエッチング長 1.96mm 、開口幅 $\sim 0.26\text{nm}$ 、アスペクト比 7000 以上のナノホールが形成できることを確認した。さらなる発展として、温度をパラメータにした反応速度について詳細なエッチング特性の調査も行い、そのエッチング特性を明らかにした。KOH 2mol/L を用いたときに改質部の活性化エネルギーはシリコンよりも小さくなることが確認され、改質部は非常に反応性が高い状態となっていることが分かった。また、円偏光を用いて改質を行うことにより、曲率を持ったナノ流路が形成可能であることを示した。ここでは、直線偏光では 60nJ/pulse で数百 μm の微細孔の形成が可能であったにもかかわらず、円偏光では、 60nJ/pulse ではエッチングが深く進むような改質部は形成できないこと、また改質部が形成できたとしても閾値近傍では深いナノ流路は形成できないことを示した。今回の実験では、円偏光を用いて直線偏光の時と同様な高アスペクト比な構造を実現するには、直線偏光とは異なり、改質閾値近傍ではなく、直線偏光の閾値より 1.5~2 倍程度のパルスエネルギーが必要であった。なお、この時の流路幅は 900nm 程度であり、ナノ流路の狭さと加工自由度はトレードオフの関係にあるといえる。さらに、基板表面から $500\mu\text{m}$ 程度の深部へのナノ流路形成についても成功した。ここでは、表面からの高さごとにナノ加工をおこなうための照射条件が異なっており、それぞれに応じた条件が存在することを示した。そのデモンストレーションとして、アスペクト比 1000 のナノトレンチ構造を作製し、その効果を実証した。石英以外のガラスに関しては、ホウケイ酸ガラスを用いて加工を行ない、ナノ加工が可能であることを示した。た

だし、こちらは、改質部に周期構造ができず、改質部は石英ガラスとは本質的に異なっている。

以上がナノ加工技術の成果である。形成する流路が、直線か曲線か、表面近傍か深部か、などによってレーザ照射条件の調整し、必要なアスペクト比、構造などによってエッチング液を選定すれば、図②-(1)-1-2.50 に示すようなガラス内部に自由自在なナノ流路を形成できる。

本技術の応用として、石英ガラスに加工したナノ流路を用いてバクテリア単体を捕捉・培養できるデバイス（SBCD）と、ドロップレット作製デバイスについて検討を行った。

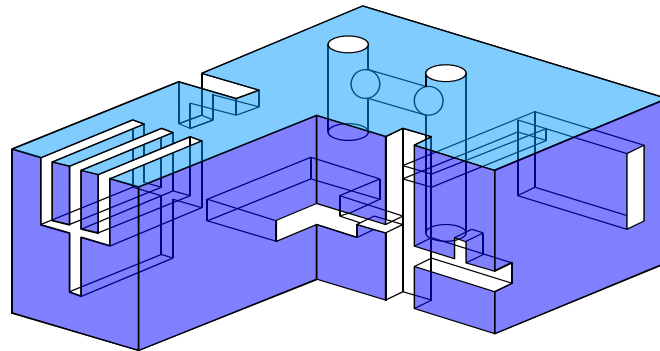
SBCD はバクテリアを単独で捕捉し、様々な生体反応を単独で観察するデバイスである。これは、群れの中の生体ではなく、単独でバクテリアを観察できるため、相互作用の影響により見えなかった新たなバクテリアの生体反応や、その仕組みなどを調査できるところがおもしろい。SBCD の構造はピペットを水平に配するが、ピペットの少なくとも一辺をバクテリアサイズ（通常サブミクロンオーダー）よりも小さく設計する必要がある、このような構造がバクテリアを単独で捕捉し、捕捉したバクテリアを高倍率の光学顕微鏡で裏面から観察することを可能にした。作製した SBCD デバイスの評価を行ったところ、*B. Subtilis* の単体捕捉に成功した。しかしながら、バクテリアの保持時間は 1 時間程度であること、加えてサンプルによる捕捉時間のばらつきが大きく、培養デバイスとして用いるには、より安定的に捕捉できる構造を模索する必要がある。加えて、ナノ流路の形状が、スリット或いは略楕円形状となっているため、複数のバクテリアが一つのナノ流路に複数引きトラップされるなどの課題も明確になり、長径の低減とマイクロ流路構造の変更について検討を行った。特に流路構造に関しては、捕捉部にくぼみと庇を持った構造を提案し、72 時間以上の連続安定捕捉に成功した。今後は、バクテリアの生体を評価する検討を本格的に実施していきたいと考えている。

ドロップレット作製デバイスは、吐出するための流路をナノ流路とし、かつ、ナノ流路の開口部を側壁に形成することを特徴としたデバイスである。フローフォーカス型のマイクロ流路を用いて実験を行った結果、1 μm 程度のドロップレットが容易に作製できることが分かった。しかも作製したドロップレットの粒径は正規分布であり、今後の応用展開に向けて非常に期待のもてる結果であった。また、流速を変化させることで、より小さな平均 680 nm 程度のドロップレットが作製可能であることも分かった。さらに、ナノ十字構造でドロップレット作製を試みたところ、フローフォーカス型デバイスと同等レベルの 650 nm のドロップレ

トが作製可能であった。最後に、ナノ十字型デバイスで作製したドロップレット内部での酵素反応について評価を行い、アトリットルレベルの微小空間内において酵素反応の計測に初めて成功した。今後、これらを微小なチャンバに見立てた1分子計測の分野への応用も検討していきたいと考えている。さらに、デバイス評価に関しては、粒径と流速の定量的関係や、ナノ流路などをパラメータにしたより具体的な評価を行う予定にしている。また、本稿では、安定性に関しては良好な結果が得られたことを示したが、その他、高速化、容易性については評価が不十分であり、改善の余地があると考えている。高速化に関しては、流路にかかる圧力の最適化が必要であるが、その他にも、吐出にナノ流路を用いた場合、マイクロ流路に出た瞬間に界面張力の影響でドロップレットが形成できることが今回の実験で確認されたことから T ジャンクション型で平行にナノ流路を並べるなどの方法でも 1 μm 程度のドロップレットが作製できると期待できる。しかしながら、高速化を目的にした加圧増には限界があり、容易性の観点からみると、やはりナノ流路での圧力損失の低減が求められる。条件・構造の最適化に向けて引き続き検討していく予定である。

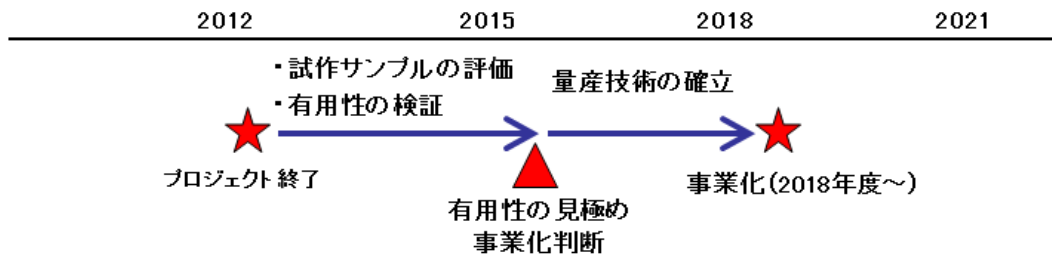
以上が、本プロジェクトで行った検討の全容である。フェムト秒レーザーアシスト・エッチングによりガラス基板内部にナノ流路を形成することにより、バクテリアの単体捕捉や、ナノドロップレットが作製可能なデバイスの提案を行った。これはいずれも凹状に形成したマイクロ流路の側壁にナノ流路を形成していることを特徴としている点で従来の技術とは異なる。

プロジェクト終了後のスケジュールを図②-(1)-1-2.51 に示す。終了後最初の3年間で、試作サンプルの評価による本技術の有用性を見極めを行う。その後、継続と判断できる材料があれば量産化技術を確立し、事業として展開していきたい。



図②-(1)-1-2.50 本プロジェクトで実現できるナノ構造の例

実用化に向けたスケジュール(構想)



図②-(1)-1-2.51 今後の予定

参考文献

- 1) A. Marcinkevicičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, H. Misawa, J. Nishii, "Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica", *Opt. Lett.* 26, p277-279 (2001)
- 2) H. Wakioka, O. Nukaga, S. Yamamoto, T. Suemasu, and H. Hashimoto, "True 3D Through-Hole Interconnections", *International Conference on Electronics Packaging (ICEP 2009)*
- 3) Rod Taylor, Cyril Hnatovsky, and Eli Simova, "Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanoclacks inside fused silica glass", *Laser & Photon Rev.* 2, No1-2, 26-46 (2008)
- 4) Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qui, and K. Hirao, "Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses", *Phys. Rev. Lett.* 91, pp.247405-1-4 (2003)
- 5) V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, "Optically Produced Arrays of Planar Nanostructures inside Fused Silica", *Phys. Rev. Lett.* 91, pp. 057404-1-4 (2006)
- 6) Haruki Sumi, Satoshi Kiyama, Takuro Tomita, Shuichi Hashimoto, "Femtosecond laser-assisted etching of Pyrex glass with aqueous solution of KOH", *Applied Surface Science* 255, 9758–9760 (2009)
- 7) R. S. Taylor, E. Simova, and C. Hnatovsky, "Creation of chiral structures inside fused silica glass", *Opt. Lett.*, Vol. 33, No. 12, 1312-1314 (2008)
- 8) G.M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics", *Nature*, 2006, 442, 368-373
- 9) P. Abgrall, N. T. Nguyen, "Nanofluidic Devices and Their Applications", *Anal. Chem.*, 80, 2326-2341 (2008)
- 10) Shia-Yen Teh, Robert Lin, Lung-Hsin Hung and Abraham P. Lee, "Droplet microfluidics", *Lab on Chip*, 8, 198-220 (2008)
- 11) Yung-Chieh Tan, Vittorio Cristini, Abraham P. Lee, "Monodispersed microfluidic droplet generation by shear focusing microfluidic device", *Sensors and actuators B* (2005)
- 12) Lingling Shui, Albert van den Berg, Jan C. T. Eijkel "Scalable attoliter monodisperse droplet formation using multiphase nano-microfluidics", *Microfluid Nanofluid* 11, 87-92(2011)

13) T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, and S. R. Quake, "Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device", Phys. Rev. Lett., 86, 4163-4166 (2001)

14) S.L. Anna, N. Bontoux, and H.A. Stone, "Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels", Appl. Phys. Lett. 82 (3) (2003)

(1)-2 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査

(1)-2-1 AV S2011

AVS 58th International Symposium & Exhibition(AVS2011)は、アメリカの真空科学学会が開催するカンファレンスであり、エネルギー(太陽電池等)、Low-K、High-K マテリアル、バイオフィアブ리케이션、ナノマニュファクチュアリング、光透過性の導電体、トライボロジ等の研究分野について表面科学、界面状態、プラズマ科学、真空技術等の観点から議論がおこなわれていた。具体的な数字を示せば、140以上のオーラル、ポスターセッションの中で1300以上の発表と250以上の招待講演が4日間でなされた。トピックスは非常に多岐に渡り、日本の応用物理学会のような印象を受けるが、各セッションの初めにはその分野を引率する研究者が招待講演をおこない、強みや課題の包括的な内容が説明される事によって参加者の専門から少し離れているような内容でもその後の一般発表をスムーズに拝聴するための工夫がなされていた。BEANS プロジェクトでは以下の4件が採択され、研究成果を発表した。

1. Theoretical Analysis of Electron Transfer during the Process of Neutral Beam Generation
2. Energy and Angular Distribution Analysis for Neutral Beam and Application for Etching Simulation
3. High-Aspect-Ratio Silicon Etching using Large-Diameter Neutral Beam Source
4. Qualitative Research on Low-Damage Neutral Beam Etching Effect of Mechanical Properties

プラズマのセッションでは、多層配線において下層と上層配線をつなぐビア(Via)の形成を目的としたDeep-Etching 技術やグラフェンやSIOCなどの成膜技術プラズマによる有機薄膜のエッチング技術等の発表がおこなわれていた。これらの内容ではダメージフリーなエッチングやスキヤロップフリーといった問題が顕著になっている事を改めて実感でき、中性粒子ビームエッチング技術の目指している方向性が重要である事を確認できた。特にこれからの22nm, 13nm ルールの半導体プロセスにおいてプラズマダメージは半導体特性に深刻な影響を与えることが盛んに訴えられていた。このような問題点を克服するためには主に

300~450℃の熱を加えることによるトリートメントが行われ、特性の回復を図られることが多いようだ。このような分野でも中性粒子ビーム技術の応用が期待できると感じた。Neutral Beam and Low Damage Processing というセッションも開催され、東北大学の寒川らの研究グループから中性粒子ビームエッチング装置の効果を示す結果（主に酸化膜製膜について）や、シミュレーション技術の進捗技術によって報告がなされた。一般的にこのようなプラズマによるエッチングシミュレーションは現象が複雑で結果を予測する事は難しいが、紫外線によるダングリングボンドの欠損がない状況ではシミュレーションと実験結果により一致が見られこれらの結果とプラズマエッチングを行ったときのディスマッチを比較する事でプラズマによるエッチング現象の解明に近づけるかもしれないということが主張された。私のポスターセッションではこの寒川らの発表内容を聞いた方からの質問が多く、中性粒子ビーム技術の関心度が高い事が感じられた。

(1)-2-2 MEMS 2012

MEMS2012 国際会議は MEMS 技術に関する研究者が毎年集う世界的な会議である。2012 年 1 月 29 日(日)~2 月 2 日(木)の 5 日間の期間に、フランス・パリにあるマリオットホテルで開催され、口頭発表 48 件、ポスター発表 298 件から構成されていた。口頭発表は 1 会場で行われるため、全ての発表を MEMS2012 に参加した方全員が聴講することができ、異分野からの幅広い意見が聞ける場となっていた。本会議では「RECOVERY OF PLASMA-INDUCED MECHANICAL DAMAGE IN RESONATORS USING NEUTRAL BEAM ETCHING: WAFER-SCALE VALIDATION BY ARRAYED CANTILEVERS」について発表し、その評価を得るとともに MEMS 関連情報の収集をおこなった。

ポスター発表において、中性粒子ビームエッチング装置構造については、通常プラズマエッチングと中性粒子ビームエッチングを切り替える事ができるか？等の質問を受けた。もちろん、現在の装置構造では実現できないが、これは金属加工等に例えると、荒削りと仕上げ削りを同一の装置でおこなうようなイメージであり、この構造について特許性があるか検討する事となった。また、RF-MEMS 関連の研究発表では素子のノイズに着目した研究が多くなる傾向にあり、中性粒子ビームエッチングの効果が発揮できる可能性を感じた。

・ CMOS INTEGRATED SILICOON/GLASS-BONDED 3D FORCE/TORQUE SENSOR

Freiburg 大学より発表された研究は、基盤上に接着された Pyrex の圧力、剪力を周りにちりばめられた CMOS センサでひずみ検知する事により読み取るセンサであり、構造的に安定で衝撃に強い構造であった。このような CMOS センサと機械的な構造を組み合わせたデバイスにおいては、プラズマによる半導体素子の特性低下問題がどうしても発生するようである。

・ A 27MHz Temperature Compensated MEMS Oscillator With Sub-PPM Instability

本研究発表はデバイスの形状が BAW 振動子と呼ばれており、振動子の下部にはキャビティが設けられている構造であるが、電極のパターンは SAW 振動子の特徴も兼ね備えているデバイスである。シリコン酸化膜とシリコンの温度変化によるヤング率の変動をうまく利用し、圧電体下部にシリコンと酸化膜のメッシュ構造

を設け、温度変化による周波数変動を大変低く抑えてある。

・ Stochastic Gravity Sensor With Robust Output Using White-Noise Applied Bi-Stable State for Low S/N Environments

このデバイスはホワイトノイズのばらつきが正規分布に従うという特性をうまく利用した重力センサである。可動部にはプルインに十分な直流バイアスをパルス状に加え、固定部には増幅されたホワイトノイズを入力する。そしてプル印する確率から重力を判定する。この方式は従来の周波数変動等によるセンサとは異なる方式であり、プルイン時の信号は大きく、環境ノイズ（環境ノイズも正規分布に従う必要があると思われる。）に強い計測方法となっている。構造から当然の事ではあるが、入力するノイズの増幅率を変動することで、測定重力幅を調整する事が可能である。

(1)-2-3 AVS2012

American Vacuum Society International Symposium(AVS, アメリカ真空協会)は毎年米国で開催され、真空関連技術や半導体、表面科学、マイクロ・ナノテクノロジー等に関する幅広い研究者が世界中から集まる世界レベルの伝統的な国際学会である。本学会では26の部門からトータルで約1300件の講演があり、米国を中心として、ヨーロッパ、日本の他、アジア等の世界各国の研究者が参加していた。セッションは Applied Surface Science, Biomaterial, Electronic Material and Processing, Magnetic Interfaces, Graphene and Related Materials, MEMS and NEMS、Nanometer-Scale Science, Plasma Science, Thin Film, Vacuum Technology, 等に分かれており、各セッションでは各分野の著名な研究者らによる招待講演が多数おこなわれる共に一般の研究者・技術者らから最新成果を含む多数の発表が相次いだ。

MEMS and NEMS Poster Session において、「LOW DAMAGE ETCHING PROCESS FOR FABRICATING MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS (MEMS) DEVICES USING NEUTRAL BEAM」と題して、中性粒子ビームによる Si エッチングの研究成果のポスター発表をおこなった。この発表に対して中性粒子ビーム発生原理や低ダメージである理由や、どの程度のアスペクト比までエッチング可能であるのか、エッチングレートはどの程度であるのかといった質問があった他、本発表に対して多数の研究者らが大いに興味を示し、ナノデバイスの作製には低ダメージエッチングが重要であることや中性粒子ビームエッチングの優位性を議論した。これらの質疑応答から、中性粒子ビームを利用した MEMS デバイスを提案した研究成果に対する人々の関心の高いことが伺われると共に、中性粒子ビームという革新的技術を今後さらに世界中の研究者・技術者へ広く知らしめることが必要であると感じた。

以下に本学会において関連する研究発表について報告する。

・ Fabrication of Nanomechanical Switch Based on Ultrananocrystalline Diamond Nanowire (A. V. SUMANT et.al, Argonne National Laboratory)

マイクロ波プラズマ CVD 法で成膜したグレインサイズが 3-5nm のナノクリスタルダイヤモンド膜を、HSQ 膜をマスクとした EB リソグラフィーでパターンニングした後、RIE と ICP によってエッチングすることで線幅 50-100nm のナノワイヤー及びナノメカニカルスイッチを形成した。ナノクリスタルダイヤモンドを

用いることで 100ns のスイッチング速度を得ることが可能となった。最近、その耐高電圧性等からダイヤモンドパワーデバイス等の開発が発表されており、ダイヤモンドのナノスケール加工は今後重要な技術になると考えられる。本発表によりダイヤモンドのナノスケール加工が従来技術の応用によって可能であることがわかった。

・ Carbon Nanotube Templated MEMS: Three Dimensional Microstructures in Semiconductors, Ceramics, and Metals (R. C. DAVIS et.al, Brigham Young University)

はじめに基板上に Fe の触媒層からなるパターンを形成し、そのパターン上の垂直方向に長さ 600 μm 程度のカーボンナノチューブを成長させることで、カンチレバー等の 3次元 MEMS や半導体、セラミクスデバイスを形成するというユニークな発想に基づいた研究であった。エッチング等のトップダウン手法によって高アスペクト比の 3次元構造を形成することは困難な場合が多いが、本研究のようなボトムアップ手法を用いることでデバイス製造プロセスが容易になることが予想される。しかしながら、本研究の方法を用いることができる材料はカーボンナノチューブ等の垂直成長可能な材料に限られるという制約がある。そのため本研究の方法により、材料は限定されるが 3次元構造を比較的容易に形成できる可能性が非常に高いと考えられる。

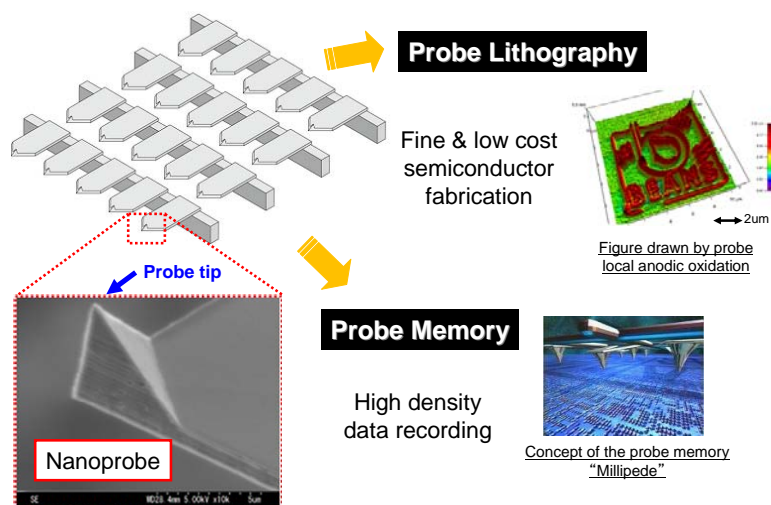
(2) 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

(2)-1 3次元構造への選択的機能性ナノ構造修飾技術の開発

(2)-1-1 耐摩耗新構造マルチプローブとナノトライボロジー制御

(2)-1-1-1 はじめに

近年、コンピュータやインターネット技術の発展により、ユーザが取り扱うデジタルデータ、コンテンツの情報量が飛躍的に拡大している。しかし、こうした情報量増大のニーズとはうらはらに、情報の記録を担う半導体メモリの配線微細化やハードディスクドライブの記録密度向上に関して、技術的限界が叫ばれるようになってきている。この限界を打破するため、ナノスケールの微小先端を有するプローブをアレイ化したマルチプローブアレイデバイスを用い、微細な配線描画（プローブリソグラフィ）¹⁻³⁾ や高密度な情報記録再生（プローブメモリまたはプローブストレージ）⁴⁻⁶⁾ を行う技術の実用化が切望されている（図②-(2)-1-1.1）。



図②-(2)-1-1.1 マルチプローブアレイデバイスとその応用⁴⁾

こうした背景から、本プロジェクトではマルチプローブアレイデバイスの実用化を念頭に置き、以下の2つのテーマについて取り組みを実施してきた。

- 主としてプローブリソグラフィへの適用を念頭に置いた、耐摩耗新構造プローブの開発と、その実用化適用可能性の実証
- マルチプローブアレイデバイス全般の実用化を想定した、プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御技術の確立

以下に、それぞれのテーマについての取り組みの概略について述べる。

a. 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用

プローブリソグラフィ¹⁻³⁾が工業的に大規模に使用される微細加工技術となるには、スループットの向上やプローブ先端摩耗の抑制など、克服すべき大きな課題が残っている。プローブリソグラフィのスループットの向上には、プローブのスキャン速度を高速化することのみならず、複数のプローブを設け、それらが同時に描画動作を行うことが有効だと考えられている。しかし、スキャン速度を高速化すると、プローブ先端の摩耗が激しくなり、プローブ先端の電氣的接触が不安定化になり、プローブの有効寿命を縮めることがある。よって、プローブリソグラフィの描画特性を安定に維持し、プローブの摩耗による描画線幅の変化を防ぐため、プローブ耐久性を向上しなければならない。プローブリソグラフィを工業的に実用化するには、安く、安定的に供給できる耐摩耗特性に優れたマルチプローブの開発が不可欠である。多くの研究グループがマルチプローブアレイを用いた並列描画により、プローブリソグラフィのスループットを向上させることを試みてきた¹⁾。しかし、そのようなプローブアレイの微細化につれて高度なリソグラフィ技術を必要とするため、製造コストが高くなる。プローブリソグラフィの描画安定性は、プローブ先端の摩耗状態に強く依存している。従来では、プローブ先端に DLC (Diamond-like Carbon) などの硬い材料をプローブの先端にコーティングすることにより、プローブの耐久性を向上する試みがあるが、描画基板にダメージを与えてしまい、また微小領域での導電性確保と両立ができないなどの課題がある。また、非接触走査モードでプローブ先端の摩耗を減らすことができるが、スキャン速度の高速化が難しいため、プローブリソグラフィのスループットが低下してしまう。仮にこれらの問題がすべて克服されていても、プローブが任意パターンの描画能力を持っていなければ意味がない。

上記の議論をまとめると、プローブリソグラフィの実用化に際しては、以下の5つの課題が存在することになる。

- 1) プローブ先端の耐久性とナノ加工能力の両立
- 2) 低コスト量産適用可能プローブの作製方法の確立
- 3) 描画安定性向上

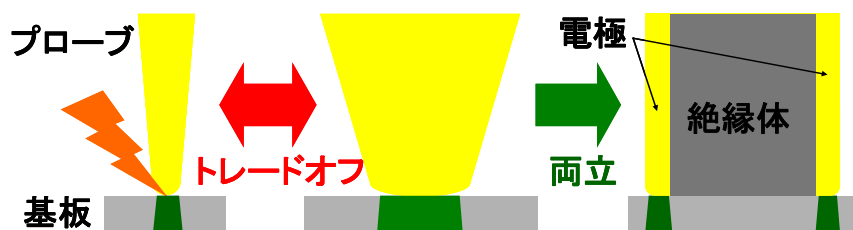
- 4) マルチプローブ化によるスループットの向上
- 5) 任意パターン描画能力

ア. 要素研究(H20-H22)

要素研究期間である H20-H22 の 3 年間においては、上記プローブリソグラフィの課題 1)、2)の解決に向けた取り組みを行った。具体的には、以下の項目を実施した。

- ・ 耐久性に優れたプローブの構造を考案する。
- ・ 先端電極部を数 100 nm まで微細化可能なプローブ構造を考案し、マルチ化をふまえた大面積加工に適用可能な製造プロセスを確立する。

前述したプローブ構造に対する機能要求を満たすため、本プロジェクトオリジナルの提案（特許取得済み）として、プローブ先端に耐摩耗ナノ構造を組み込んだ新しいプローブを考案した。同プローブは、マイクロスケールの機械的な接触部（絶縁性）とナノスケールの電氣的な接触部（電極）を分離した構造になっている。これらの二つの部位が摺動対象に対して同時に接触するため、電極単一の場合と比較して相対的に接触面積が増大し、接触面圧が低減する分、摩耗量を抑えることができる。一方、プローブ先端が摩耗したとしても、先端に露出する電極の幅は常に一定であるため、通常の鋭利先端プローブのように描画されるパターンの幅が摩耗の進行とともに増大することではなく、常に安定した描画を実現できる（図②-(2)-1-1.2）。



図②-(2)-1-1.2 耐摩耗新構造プローブのコンセプト

プロジェクト開始当初には、鉛筆型耐摩耗プローブとトレンチ型耐摩耗プローブを提案した。ただ、これらのプローブ構造では、プローブの先端の電極部において、ナノスケールまでの微細化に課題があった。プローブ先端電

極幅の数 100 nm までの微細化を可能にするため、次に薄膜型のトレンチタイプの耐摩耗プローブを提案した。しかし、薄膜型のプローブの作製に FIB (Focused Ion Beam System) 加工が必要なため、プローブの作製プロセスを大面積加工に適用できなかった。これらの課題を受け、更なるプローブの構造改良を実施した。薄膜型の摩耗プローブの先端に庇構造を設置することにより、耐摩耗プローブの作製を大面積加工に適用できるようにした。この結果、中間目標を大きく上回り、先端電極幅を 30 nm まで微細化した耐摩耗プローブの試作に成功した。

イ. 実証/基盤技術研究(H23-H24)

H20-H22 の要素研究の結果を受けて、H23-H24 の実証/基盤技術研究期間においては、課題 3)、4)の解決に向けた取り組みを行う。更に課題 5)の解決についても、最終目標範囲を超えた取り組みとして、併せて実施する。具体的には、以下の項目を実施する。

- ・先端電極部を 30 nm 以下まで微細化した耐摩耗プローブを作製し、メートル級の耐久性と描画安定性を実証する。
- ・大面積加工に適用可能なマルチプローブの構造および製造方法を確立し、複数本のプローブの並列描画によるスループット向上の可能性を示す。
- ・任意パターンの描画能力を有することを実証する。(最終目標範囲外取り組み)

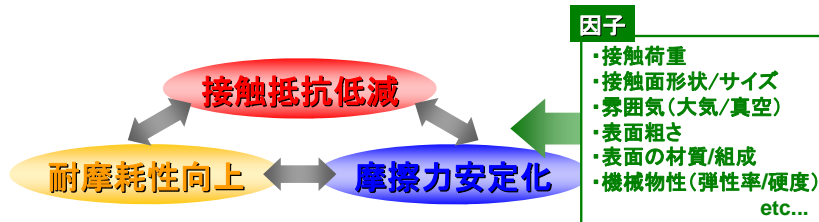
b. プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御

前節でも少し言及したが、プローブデバイスの実用化を考えた場合、描画パターンや記録ビットの均一性を保証するために、個々のプローブ先端における電氣的接触抵抗を低減させるとともに、デバイスの長寿命化のためにプローブ先端の耐摩耗性向上が必要になる。また、プローブ先端の精密位置決めのためには摩擦力の安定化も望まれる。しかしこれらの機能要求は、プローブ先端の摺動系を構成する諸々の因子の影響を介して、互いにトレードオフの関係にある(図②-(2)-1-1.3)。直径わずか数 nm~数 10 nm 程度という微小なプローブ先端サイズを維持しつつ、これら 3 つのトライボロジー的機能要求を同時に満たす系を実現した研究例は過去に存在していなかった。

トライボロジー的機能要求

- ・接触電気抵抗の低減（プロセス安定化）
- ・耐摩耗性の向上（高信頼性&長寿命化）
- ・摩擦力の安定化（精密位置決め）

→ 上記を、極力小さい電氣的接触面積(φ数nm～数10nm)で実現



図②-(2)-1-1.3 実用化に向けたトライボロジー的機能要求

前述した耐摩耗プローブ開発は、電氣的接触面積を小さく抑えつつ、耐摩耗性向上を狙った取り組みである。しかし、これに加えて接触抵抗低減、摩擦力安定化という、互いに二律背反するこれらの要求を両立し得る最適設計の実現のためには、電流が通過するプローブ先端のナノスケール接触面における接触抵抗、摩耗、摩擦力等の各種トライボロジー現象を的確に測定・評価・解明し、これを制御することが必須となる。しかし、デバイス動作を実証するデモンストレーション的な研究が先行する中で、こうしたある種『地道』な研究は立ち遅れており、このことがマルチプローブアレイデバイスの大規模な実用化を遅らせる原因の一つとなっていた。

ア. 要素研究(H20-H22)

上記を受け、要素研究期間である H20-H22 の 3 年間においては、プローブ先端ナノトライボロジー現象の中で最も解明が立ち遅れている『接触抵抗値』の評価および把握に焦点を絞り、まずは代表的ないくつかの系における接触抵抗挙動の評価系を立ち上げ、それぞれの系の基本的な特性の把握および理論的解析に取り組んだ。具体的には、以下の 3 項目を実施した。

- ・非摺動接触時における鋭利先端シングルプローブの接触抵抗挙動に関する評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。
- ・鋭利先端プローブをマルチアレイ化した際の摺動接触抵抗挙動ばらつきに関する評価系を立ち上げ、シングルプローブにおける挙動との比較を行

う。

・前述した耐摩耗新構造プローブを摺動接触させた際の、接触抵抗値と耐摩耗性の相関関係についての評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。

はじめに、プローブ先端の非摺動接触時における接触抵抗値と接触荷重との相関を評価し、古典理論との比較を行った結果、Archard の接触理論に基づく古典的Holmの式では接触抵抗が荷重の $2/3 \sim 1$ 乗に反比例するのに対し、実際のナノコンタクト領域では、接触面の清浄化および接触速度の低下を図ってもなお $2 \sim 3$ 乗に反比例し、古典理論との乖離が残存することを明らかにした。

次に、マルチプローブ評価装置を用いてマルチプローブ先端の接触抵抗値を計測し、シングルプローブにおける摺動接触時の挙動との比較を行った。結果として、個々のプローブ間の製造プロセスばらつきに起因する個体差の影響が顕著なもの、接触抵抗値の挙動はシングルプローブにおける挙動と概略等しい傾向になることが示された。

最後に、耐摩耗新構造プローブの摺動特性評価を実施した。プローブを構成する二物質が媒体に対して同時に接触しつつ、良好な電氣的が得られ続けるためには、電極材料、カンチレバー母材である Si、摺動対象媒体のヤング率および硬度をほぼ同程度とする必要があることを理論的に示した。上記の条件が満たされた系において、50 mm の摺動後にも、継続してプローブ先端の良好な導通が得られることを実証した。

イ. 実証/基盤技術研究(H23-H24)

H23-H24 の実証/基盤技術研究期間においては、評価対象となるプローブ先端ナノトライボロジー現象を『摩擦力』および『プローブ摩耗』にまで拡大し、『接触抵抗』と合わせた3現象に関してそれぞれ評価結果をもとに現象のモデル構築を目指す。更に、これらのモデルを念頭に置いた上で、従来の鋭利先端プローブを使用しつつも、実用化の指針となるいくつかの目標値の達成に向けたナノトライボロジー現象制御の可能性に取り組む。具体的には、以下の項目を実施する。

・摺動接触時における『接触抵抗』『摩擦力』『プローブ摩耗』の各種プロー

ブ先端ナノトライボロジー現象を記述するモデルを構築する。

・上記モデルを踏まえ、鋭利先端プローブを用いた系における材料選択と設計の最適化により、メートル級摺動においてプローブの接触抵抗値を 1 MΩ 以下に抑えられることを実証する。

(2)-1-1-2 要素研究の概要 (H20-H22)

本開発項目が H22 年度までの達成目標（中間目標）として実施計画書に掲げていた内容は、以下の通りである。

トライボロジ評価プローブの先端電極部を数百 nm まで微細化する。さらに、表面にナノ構造を導入したマルチプローブの作製プロセスを提案し、試作を行う。マルチプローブのトライボロジ特性評価を行い、理論的解析を行う。また、ナノ構造の導入によるトライボロジ特性の変化を検証する。

これを、耐摩耗新構造プローブ開発とナノトライボロジー評価技術開発の2つのテーマにブレイクダウンした結果、前節にも記したとおり、具体的な実施項目として以下に示した取り組みを行うこととなった。試作した耐摩耗ナノ構造プローブの評価はシングルプローブの評価系にて実施し、マルチプローブのトライボロジ特性評価は、G デバイスプロジェクトで立ち上げた最先端 8 インチ MEMS ラインにて試作した鋭利先端マルチプローブを用いて実施した。

a) 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用：

- ・ 耐久性に優れたプローブの構造を考案する。
- ・ 先端電極部を数 100 nm まで微細化可能なプローブ構造を考案し、マルチ化をふまえた大面積加工に適用可能な製造プロセスを確立する。

b) プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御：

- ・ 非摺動接触時における鋭利先端シングルプローブの接触抵抗挙動に関する評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。
- ・ 鋭利先端プローブをマルチアレイ化した際の摺動接触抵抗挙動ばらつきに関する評価系を立ち上げ、シングルプローブにおける挙動との比較を行う。
- ・ 前述した耐摩耗新構造プローブを摺動接触させた際の、接触抵抗値と耐

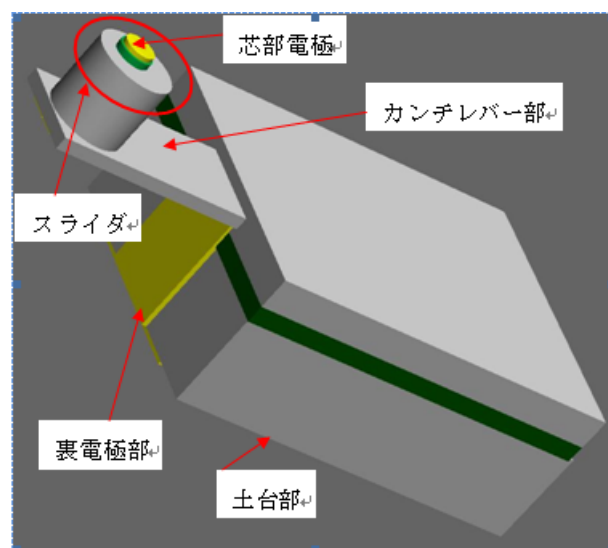
摩耗性の相関関係についての評価系を立ち上げ、基本特性の把握、および理論的解析を行う。

以下に、中間評価までの具体的な成果について述べる。なお、本節で述べる耐摩耗プローブの一連の試作と評価および理論的解析、マルチプローブにおける接触抵抗挙動の一括評価は、いずれも世界で初めての取り組みである。

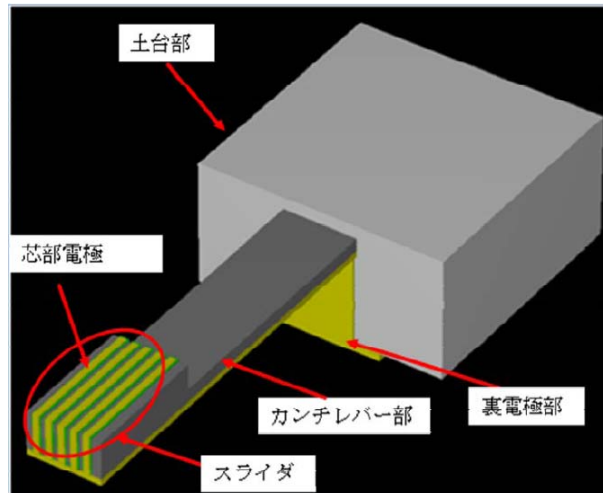
a. 中間成果 1：耐摩耗プローブの構造提案および製造プロセスの確立

ア. 耐摩耗新構造プローブの考案と試作

マイクロプローブ先端の接触面積拡大による耐摩耗性の向上と、極小スポットでの電氣的接触による描画線幅の微細化を両立させるというコンセプトのもとで、はじめに鉛筆型（図②-(2)-1-1.4）とトレンチ型（図②-(2)-1-1.5）の耐摩耗新構造プローブを提案した。鉛筆型マイクロプローブとトレンチ型マイクロプローブは、先端部の Si 製のスライダ内に直径もしくは幅が一定である先端電極部を設けた構造を有する。描画基板に接触するプローブ先端の面積が大きく、より広い面積で荷重を受けることができるため、先端電極部の摩耗を抑えられ、プローブの耐摩耗性に優れる。また、スライダ部と先端電極部が摩耗したとしても、先端に露出する電極の面積は常に一定であるため、安定な描画特性を維持することができる。『鉛筆の芯』に相当するプローブの先端部電極を細くすることで、微細なパターンの描画とプローブ耐摩耗寿命の向上の両立の実現が期待できる。

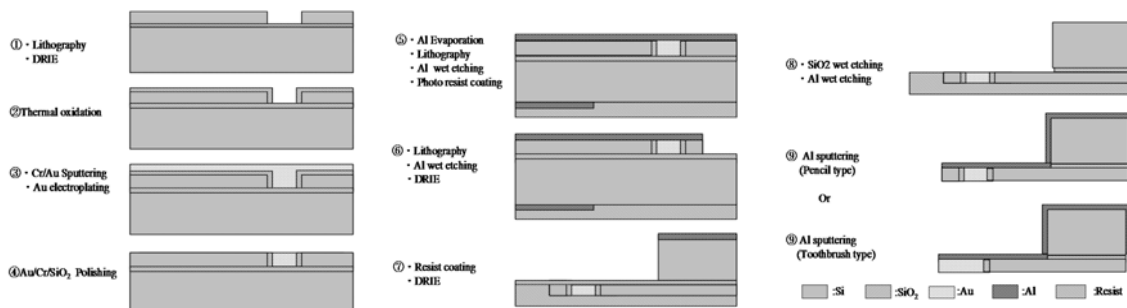


図②-(2)-1-1.4 鉛筆型耐摩耗プローブの概念図



図②-(2)-1-1.5 トレンチ型耐摩耗プローブの概念図

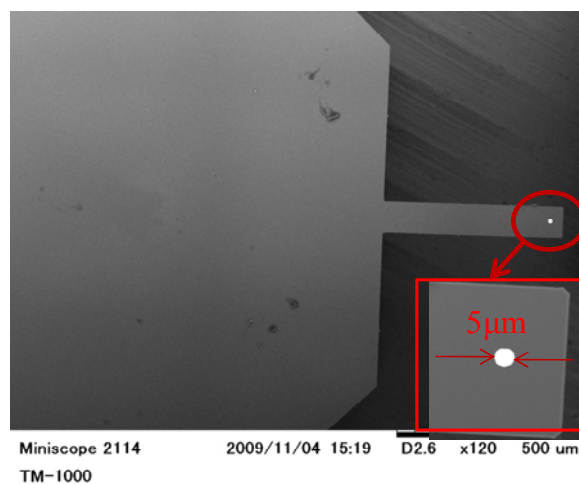
提案した鉛筆型マイクロプローブとトレンチ型マイクロプローブの製造性を検証するため、図②-(2)-1-1.6 に示すようなプロセスフローを用いて、プロトタイプの実製を実施した。



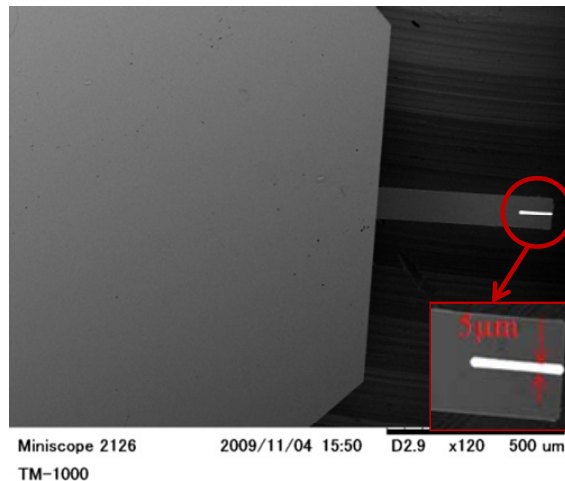
図②-(2)-1-1.6 鉛筆型とトレンチ型耐摩耗プローブのプロセスフロー

試作にはデバイスレイヤー、ボックスレイヤー、ハンドリングレイヤーの厚さがそれぞれ 10 μm 、0.5 μm 、380 μm である SOI (Silicon on Insulator) 基板を用いた。初めに、リソグラフィ工程によりレジストをパターンニングし、ICP-RIE (Inductive Coupled Plasma Reactive Ion Etching) 装置を用いて、デバイス層をエッチングすることで、プローブ先端の穴/トレンチを形成する。次に、熱酸化工程により、作製した穴/トレンチの幅を細くすると共に、プローブ先端の穴/トレンチ電極と Si スライダ保護円柱間の絶縁性を確保する。その後、スパッタを用いて、基板表面にシード層である Cr/Au 薄膜 (Cr/Au=40 nm/40

nm) を形成し、電気めっき工程により、プローブ先端の穴/トレンチを Au で充填する。その後、まずは機械研磨を用いてウェハ表面の Au の厚膜が薄くなるまで粗く削ってから、最終的には CMP (Chemical Mechanical Polishing) で、残りの Au 膜および SOI 基板のデバイス層の酸化膜を精密に研磨する。その後、再びリソグラフィ&DRIE (Deep RIE) 工程を行うことで、SOI 基板のデバイス層にプローブの形状を形成する。次に、SOI 基板の表面をレジストで保護し、SOI 基板を裏返す。同様に、SOI 基板のハンドリング層にリソグラフィ&DRIE 工程により、プローブの土台部を形成する。その次に、BHF (Buffered HF) でBOX層をエッチングし、プローブをリリースする。最後に、Al のスパッタリング工程により、プローブのバックサイドの電極を形成し、プローブの作製が完了する。作製した鉛筆型とトレンチ型耐摩耗プローブの SEM (Scanning Electron Microscope) 画像をそれぞれ図②-(2)-1-1.7、図②-(2)-1-1.8 に示す。



図②-(2)-1-1.7 作製した鉛筆型耐摩耗プローブの SEM 写真

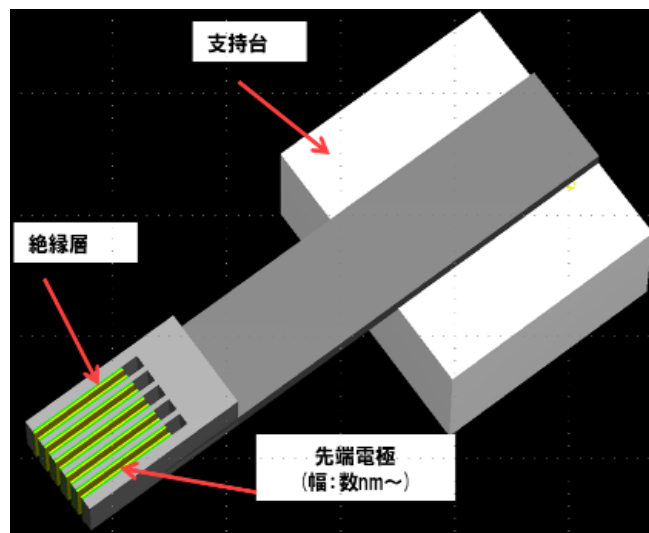


図②-(2)-1-1.8 作製したトレンチ型耐摩耗プローブの SEM 写真

イ. 電極幅微細化・大面積加工適用プロセスの考案と試作

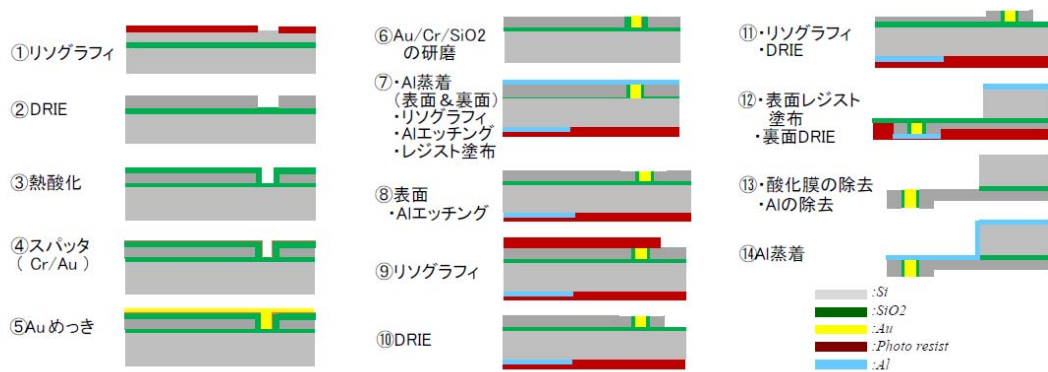
このように耐摩耗新構造プローブの試作に成功したものの、鉛筆型およびトレンチ型耐摩耗プローブの構造では、メッキ工程により先端電極部形成の必要があるため、電極サイズをナノスケールまでの微細化するのは困難であった。この課題を踏まえて、耐摩耗プローブの構造改良およびプローブ先端電極材料の最適化に取り組み、低コストで量産適用可能な耐摩耗プローブの作製方法の確立を目指した。

まず、狭ギャップトレンチへの電極材料の埋め込みという難度の高いプロセスを経ることなく、数 10～数 100nm オーダーの電極幅を実現するために、図②-(2)-1-1.9 に示すような側壁型耐摩耗プローブを提案した。このようなプローブ構造だと、先端トレンチの側壁のみに金属薄膜を形成するだけで先端電極が形成できるため、成膜時間の短縮により電極膜を薄くすることで、容易に電極幅を微細化することができる。なお、後述するトライボロジー評価を反映し、電極材料には硬度の大きい W（タングステン）を採用することにした。

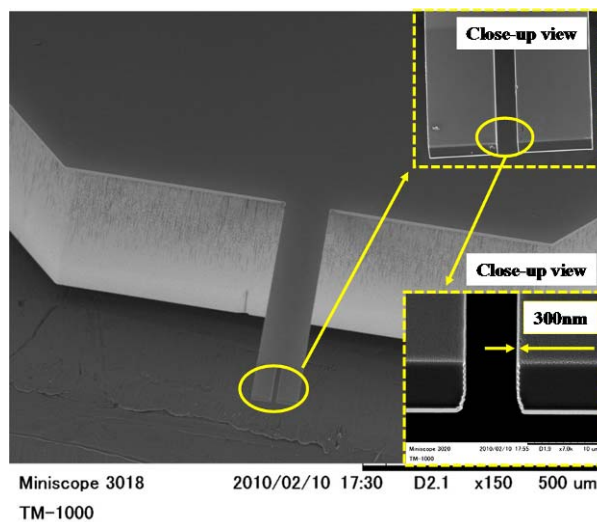


図②-(2)-1-1.9 側壁型耐摩耗プローブの概念図

側壁型耐摩耗プローブの試作プロセスフローを図②-(2)-1-1.10に示す。はじめに、リソグラフィ工程およびDRIE工程により、SOI基板のデバイス層にプローブの形状を形成し、次に熱酸化工程により、約400 nmの酸化膜を形成するところまでは、鉛筆型やトレンチ型と共通のプロセスである。その後、リソグラフィ工程およびDRIE工程により、SOI基板の裏面側にプローブ土台部分を形成する。その次、BHFより、SOI基板のBOX層の酸化膜を除去すると、プローブが基板からリリースされる。次に、SOI裏側から金属膜(W、Ruなど)をスパッタリングする。最後に、プローブ先端部のSiと金属薄膜両方をFIBで削ることで、トレンチの側壁の電極を独立させ、プローブの作製が完了する。作製した側壁型マイクロプローブ(電極幅約300 nm)のSEM画像を図②-(2)-1-1.11に示す。

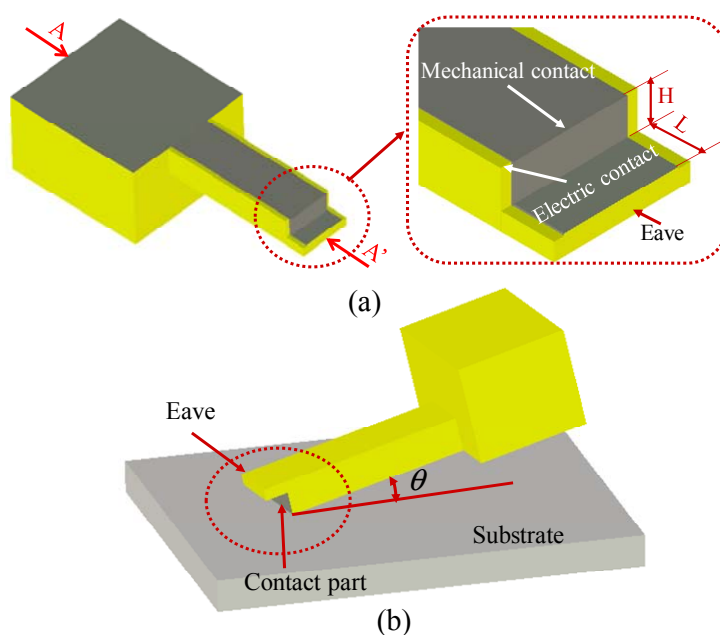


図②-(2)-1-1.10 薄膜トレンチタイプ耐摩耗プローブの試作プロセス



図②-(2)-1-1.11 作製した側壁型耐摩耗プローブの SEM 写真

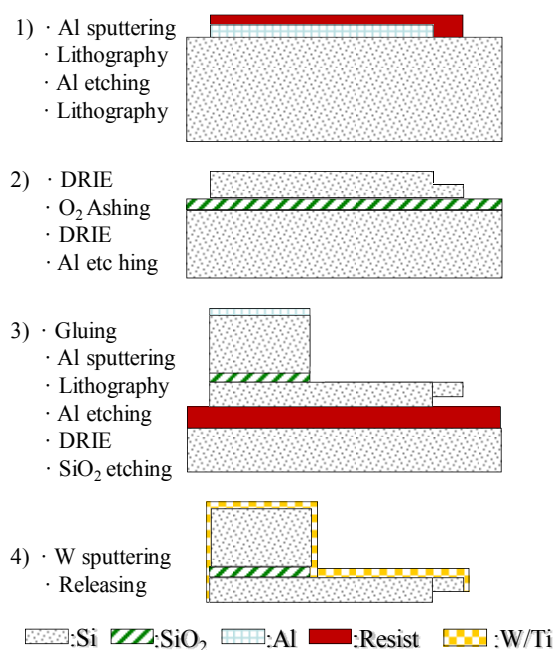
このようにして試作した側壁型耐摩耗プローブは電極幅の微細化が容易ではあるものの、作製プロセスの最終工程で FIB 加工が必要なため、マルチプローブ化の前提となる大面積加工への適用が困難である。この課題を受け、更なるプローブの構造改良として、摩耗プローブの先端に底構造（図②-(2)-1-1.12）を設置することにより、側壁型耐摩耗プローブの作製を大面積加工に適用できるようにした。



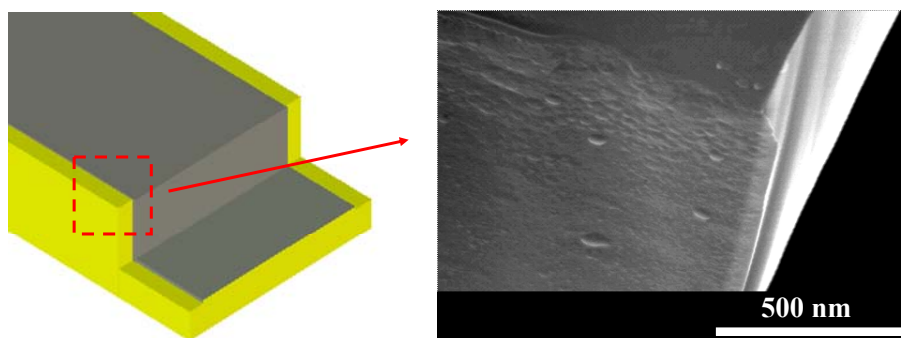
図②-(2)-1-1.12 (a) 底付き側壁型耐摩耗プローブの構造、
(b) 耐摩耗プローブと描画基板と接触時の様子

底構造付きの側壁型耐摩耗プローブの試作プロセスを図②-(2)-1-1.13 に示す。まず、スパッタリング、リソグラフィおよび RIE により、プローブ先端の底形状作製用のダミーアルミマスクを SOI 基板（Si : SiO₂ : Si = 5 μ m : 1 μ m : 500 μ m）のデバイス層に形成する。ここで、アルミマスクの幅は実際プローブの幅より大きく設けることがポイントである。その後、再度リソグラフィ工程を実施し、プローブ作製用のレジストマスクを形成する。ウェットエッチング工程を用いて、作製したレジストマスクから露出しているアルミをエッチングすることにより、プローブ形状作製用レジストマスク底部の形成用アルミマスクのアライメントを行う(ステップ 1)。DRIE 等の工程により、SOI 基板の BOX 層にまで、エッチングし、プローブの形状を作製する。その後、O₂

Ashing 工程により、レジストマスクを徐去し、アルミマスクを露出させる。この状態で再度 DRIE 工程を実施することで、底部を形成される(ステップ 2)。次に、SOI 基板のデバイス層に支持基板に張り合わせ、アルミ成膜、リソグラフィ等の工程により、ハンドリング層にプローブ土台部を形成するためのアルミマスクを形成する。また、DRIE 工程および SiO₂ ウェットエッチング程により、プローブの土台部を作製する(ステップ 3)。最後に、SOI 基板を支持基板からリリースし、ハンドリング層からタングステンをスパッタリングすることにより、側壁電極を形成し、プローブの作製が完成する(ステップ 4)。作製したプローブの一例を図②-(2)-1-1.14 に示す。

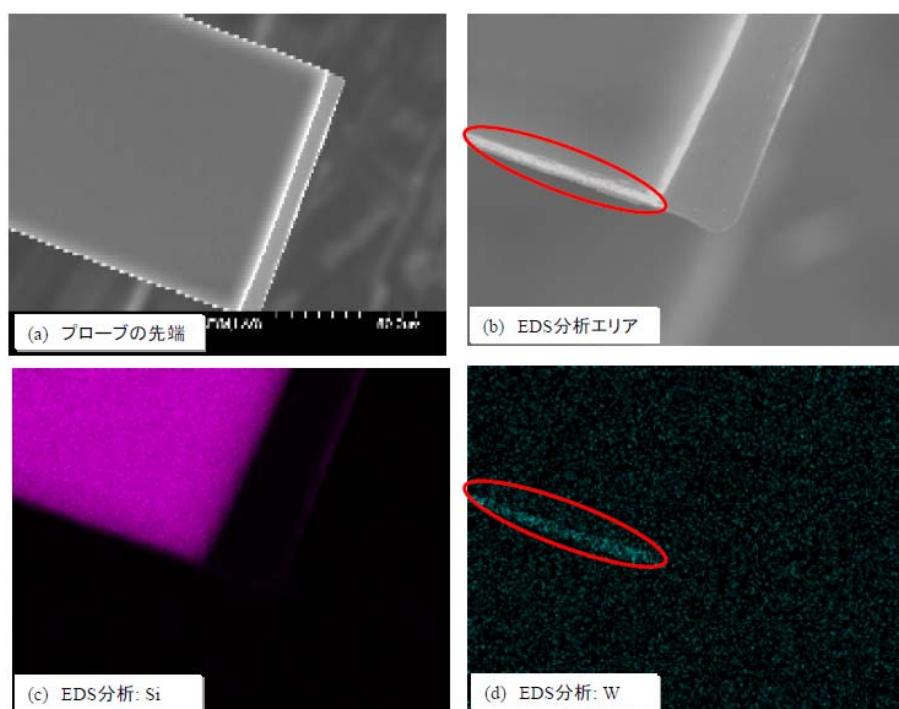


図②-(2)-1-1.13 底付き側壁型耐摩耗プローブの試作プロセス



図②-(2)-1-1.14 作製した底付き側壁型耐摩耗プローブ先端の SEM 画像

耐摩耗プローブ先端の電極部の成膜状態はプローブ描画特性に大きな影響を与えることがある。作製した耐摩耗プローブ先端電極部の成膜状態を調べるために、エネルギー分散型分析装置（EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer）を組み込んでいる電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、プローブ先端部の形状および元素構成分析を行った。EDS は電子線を試料表面に照射し、そこから発生する特性 X 線を検出して試料の元素分析を行う装置である。EDS を用いて、作製した耐摩耗プローブ先端の元素構成を調べた。その結果を図②-(2)-1-1.15 に示す。作製した耐摩耗プローブの先端の側壁のみに W 電極が形成されたことが確認できた。なお、形成された W 電極の幅は約 30 nm であった。これは、中間目標におけるターゲット値（数 100 nm）を大幅に上回る成果である。



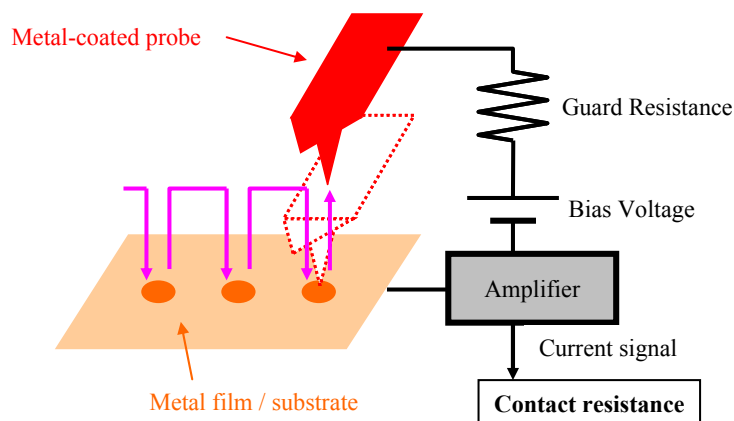
図②-(2)-1-1.15 作製した耐摩耗プローブ先端の元素分析

b. 中間成果 2 : ナノトライボロジー特性の評価

ア. 非摺動接触時のナノトライボロジー特性評価

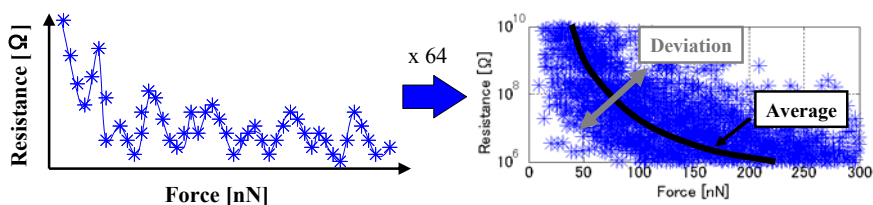
実験装置の概略構成を図②-(2)-1-1.16 に示す。実験には、試料台へバイアス電圧を印加可能な環境制御型プローブ顕微鏡ユニット『SPA-300HV』（SII ナノテクノロジー社）の測定モードの一つである『FIS (Force Imaging Spectroscopy)』

モード』を使用した。これは具体的には、測定開始点や測定点の間隔、プローブ押付け&引離し速度、最大押し込み変位などを指定することで、図に示すように、測定場所を少しずつ変えながらプローブの押付け→引離しを繰り返して実施できるモードである。試料台に一定の電圧を印加した状態でこのモードによる観測を行い、プローブの押付け時、引離し時のそれぞれにおけるプローブ接触荷重と、プローブ先端を流れる微小電流値を同時計測する。そしてオームの法則から、接触抵抗値を算出する。



図②-(2)-1-1.16 非摺動接点における接触抵抗評価の実験系

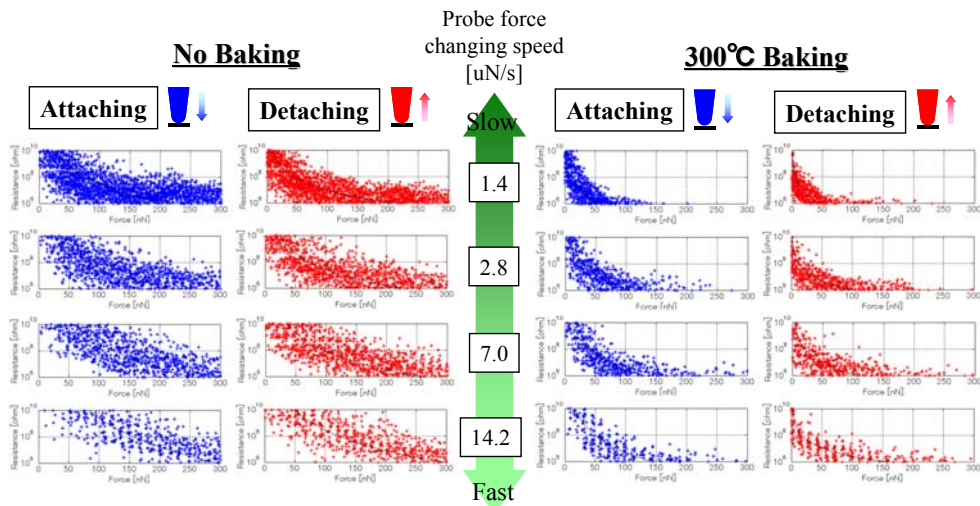
この際、得られたデータは1回1回の測定ごとに大きくばらつくため、一つの試験条件について64回の繰り返し測定を実施し、それを一つのグラフ上に重ね書きした上でカーブフィッティングを行うことにより、平均的な抵抗値特性とそのばらつきの両方を定量的に測定することを目指した（図②-(2)-1-1.17）。評価の際、プローブの押付けと引離し時の荷重変化速度を $1.4 \mu\text{N/s} \sim 14.2 \mu\text{N/s}$ の範囲で振ることで、結果に対する速度の依存性を調査した。



図②-(2)-1-1.17 測定結果の平均的特性とばらつき

試験には、Rh コーティング導電性プローブ “SI-DF3-R シリーズ” を使用した。この際、プローブ先端の半径が約 50 nm と約 100 nm の 2 水準のものを用いることで、プローブ先端半径の依存性を調査した。一方、プローブの接触対象となる試料媒体としては、Ru スパッタ膜と Pt 単結晶の 2 種類の貴金属媒体を用意した。媒体の表面に付着する異物 (コンタミ、自然酸化膜、水分子など) については、デバイスの実用化を想定した際に工学的に許容されるレベルで、極力これらを除く方針とし、有機溶媒による超音波洗浄を実施した。また、大気中の水分子等の付着を抑えるために、装置の真空チャンバを活用し、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Pa の真空環境下で測定を行った。これに加えて更に、計測前に媒体に対して 300 /1 h 以上の真空ベークを実施し、媒体表面に付着した水分子 (もしくは高温で飛散する有機系のコンタミなど) を除去するという処置を行った場合と行わない場合とで、測定結果のばらつき量がどの程度変化するかという点についても調査を行った。なお、測定温度は室温とし、300 /1 h のベークを行った媒体に対しても、室温にまで自然冷却されるのを待ってから測定を行った。

図②-(2)-1-1.18 は、先端半径 50 nm のプローブと Pt 単結晶媒体を用いた場合の測定結果である。各グラフの X 軸は接触荷重を、Y 軸は接触抵抗を表し、各グラフには 64 回の繰り返し測定結果が全て重ね書きでプロットされている。媒体に 300 /1 h 以上のベークを施すことにより、同一荷重における接触抵抗値が大幅に低下し、測定ばらつきも減少していることが分かる。全ての測定条件において、プローブ引離し時の抵抗値は、押付け時の抵抗値より小さくなっている。また、特に未ベークの状態において、プローブ荷重変化速度が $1.4 \mu\text{N/s}$ と遅い方が、 $14.2 \mu\text{N/s}$ での測定結果と比較して、抵抗値は小さくなる傾向にある。最もこの傾向が顕著である未ベーク、押付け時においては、プローブ荷重変化速度が遅くなるにつれて徐々に同一荷重での接触抵抗値が低下し、これに伴って接触抵抗値のばらつきが低減されていることが視覚的に読み取れる。



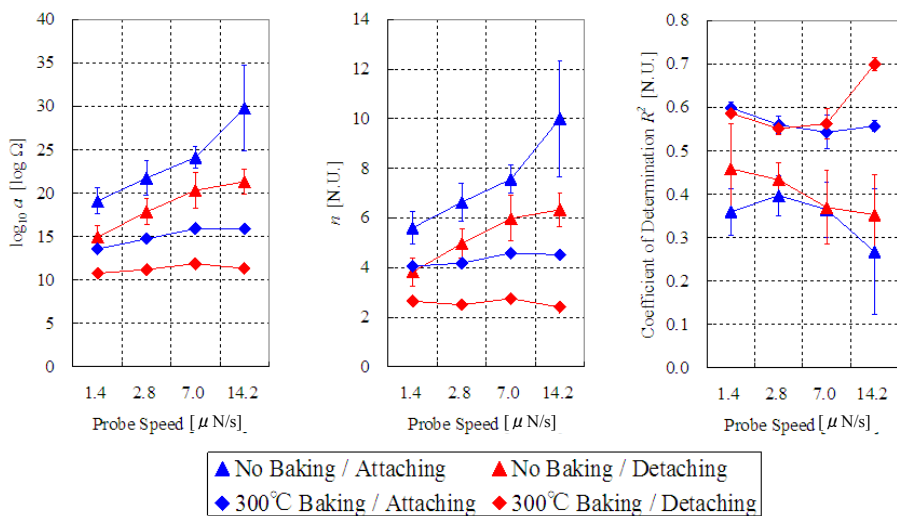
図②-(2)-1-1.18 プローブ押付け/引離し速度とベーキングの影響

これらの計測データに対してカーブフィッティングを実施する際に用いる数式としては、Archard⁷⁾および Holm⁸⁾らにより提唱される古典理論を出発点とする。すなわち、以下の形で表される式(1)を採用する。 R は接触抵抗、 W は接触荷重である

$$R = a \cdot W^{-n} \dots\dots\dots (1)$$

上記の式を用いてカーブフィッティングを行った場合、 a は抵抗値全体の大小を決めるフィッティングパラメータ、 n は抵抗値変化の傾斜の大小を決めるフィッティングパラメータとなる。前述の通り、仮に n が $2/3 \sim 1$ の範囲に収まっていれば、プローブ先端と金属媒体との接触抵抗挙動は、弾性変形域内における古典理論のみで説明がつくことになる。また、最小二乗法カーブフィッティングを行う際、同時に近似線の R^2 値 (決定係数) を算出し、これを測定ばらつきの大小の指標とした。

プローブの荷重変化速度を X 軸として、図②-(2)-1-1.19(a) はパラメータ a の底を 10 とした対数、図②-(2)-1-1.19(b) はパラメータ n 、図②-(2)-1-1.19(c) は決定係数 R^2 値をそれぞれ Y 軸にプロットしたものである。三角でプロットされた点はベーキングなしの、四角でプロットされた点はベーキングありの場合の結果である。図中の青いプロットが押付け時、赤いプロットが引離し時の結果を示している。



図②-(2)-1-1.19 プローブ押付け/引離し速度とベーキングの影響

(a) パラメータ $\log a$ 、(b) パラメータ n 、(c) 決定係数 R^2

まず決定係数に着目すると、媒体を 300 /1 h でベーキングした場合の R^2 値は 0.5~0.7 程度と、ベーキングなしの場合の値 (0.2~0.5) から向上しており、64 回の繰り返し測定における挙動ばらつきが減っていることを示している。また、ベーキングの実施に伴って、抵抗値の大小を表すパラメータ a 、および抵抗値の荷重依存性の大小を表す n が共に減少しており、図②-(2)-1-1.18 に示した傾向を定量的に表現できていることが分かる。これは、300 /1 h のベーキング処理によって媒体表面に付着した物理吸着水を減少させたことで、古典理論で説明可能な理想状態に近付いていることを表していると考えられる。ただ、媒体ベーキングによって n の値は低下するものの、その値は押付け時で 4~5 程度、引離し時で 2~3 程度であり、Archard の理論によって説明できる数値 ($n = 2/3 \sim 1$) となお乖離がある。ここで、プローブ荷重変化速度の影響に着目する。パラメータ a 、 n は、ベーキングを実施していない状態においては荷重変化速度が速いほどに増加する傾向にある。これに対しベーキングを実施した状態では、プローブ速度依存性は劇的に低減している。以上の検討により、実際のナノコンタクト領域では、接触面の清浄化および接触速度の低下を図ってもなお Archard の接触理論に基づく古典的 Holm の式との乖離が残存することが明らかになった。

更に異なる媒体での計測結果、先端半径の異なるプローブでの計測結果の比較や、ナノインデントの計測結果を基にした理論的検討により、媒体表面の付着異物を除去して良好な導電性を得るために重要なのは、プローブの

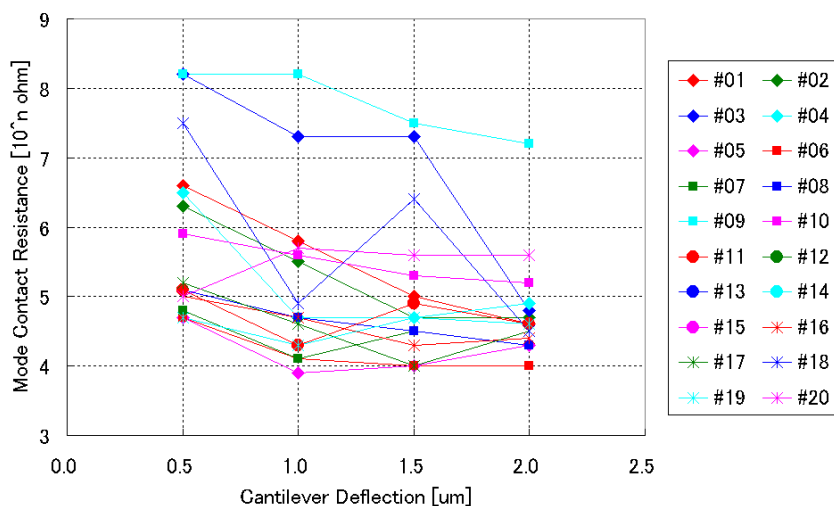
接触荷重増大による接触面積の増加ではなく、接触面近傍における圧力（応力）の増大であることが判明した。しかし、この際に必要となる圧力は接触面での降伏現象を伴うほどの大きなものであるため、デバイスを実用化する上での信頼性とトレードオフ関係にあることが示唆されるに至った。

イ. マルチプローブのナノトライボロジー特性評価

プローブをマルチ化した場合における複数プローブ先端の接触抵抗値計測は、H22 年度に G デバイスプロジェクトの加速予算にて導入された、マルチプローブ搭載 SPNL (Scanning Probe Nano Lithography) システム (住友精密工業) を用いて実施した (図②-(2)-1-1.41)。詳細については次節にて後述するが、高スループットのプローブリソグラフィを主目的として開発された同装置は、マルチプローブ先端のナノトライボロジー現象の評価装置としても適用可能である。具体的には、最大 20 本のプローブに対して電圧一定、電流一定の各条件下でバイアスを印加し、個々のプローブ先端に流れる電流値を個別に計測することができる。

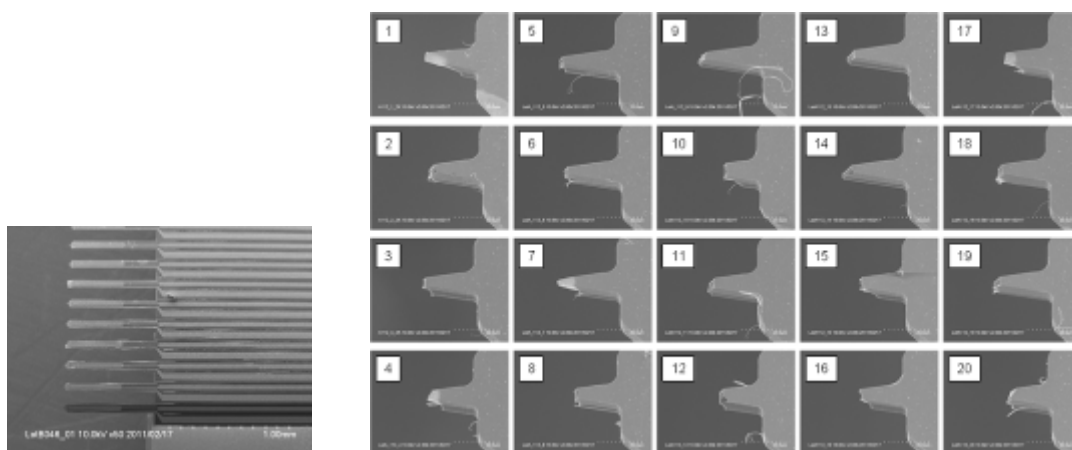
G デバイスプロジェクトにおいて立ち上げた最先端 MEMS 用 8"ラインにて試作を行った、20 本のプローブを有するマルチプローブアレイデバイスを用いて、20 本のプローブ先端の摺動接触時における接触抵抗値の同時計測を実施した。プローブ表面の電極材料は Au、摺動媒体は超音波洗浄した Ru スパッタ膜を用い、計測環境は大気中とした。摺動速度は $1 \mu\text{m/s}$ 、総摺動距離は $20 \mu\text{m}$ とし、摺動が行われる 20 秒間の個々のプローブ先端電流値を $10 \mu\text{sec}$ 間隔で計測して得られた $20 \text{ sec} / 10 \mu\text{sec} = 2000$ 点の計測結果から接触抵抗値の度数分布を求めた。更に、アレイの両端に位置するプローブの撓み量を $0.5 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ 、 $1.5 \mu\text{m}$ 、 $2.0 \mu\text{m}$ の 4 水準に調整することで、接触荷重の依存性を評価した。

摺動中の接触抵抗値は大きくばらつくが、その分布のピーク値（最頻値）に着目し、横軸をプローブ撓み量、縦軸を接触抵抗ピーク値としてまとめてプロットしたものを図②-(2)-1-1.20 に示す。全体として、撓み量（接触荷重に比例）の増加に伴って接触抵抗値が減少していくという、非摺動接触時のシングルプローブ評価と同様の傾向 (図②-(2)-1-1.18) が見られる。しかしその一方で、抵抗値の大小の絶対値、および荷重増による抵抗減少の傾きは個々のプローブにおける大きく異なっており、個体ばらつきが顕著である。



図②-(2)-1-1.20 マルチプローブ接触抵抗値の荷重依存性

こうした個体ばらつきが生じる原因の一つとして、製造プロセスに起因する個々のプローブの形状差が挙げられる。図②-(2)-1-1.21 に、各プローブ先端部を SEM 観察した結果を示す。本来であれば全てのプローブの先端は#1 番、#7 番のように鋭利な先端を有しているはずだが、これ以外のプローブは先端に欠けが生じている。これは、Au 電極をリフトオフする過程で超音波洗浄を使用したことに起因して発生した形状ばらつきである。これにより、実際に媒体に接触している部分の実質的なプローブ先端曲率半径に差異が生じ、接触抵抗値にばらつきを生じさせたと考えられる。

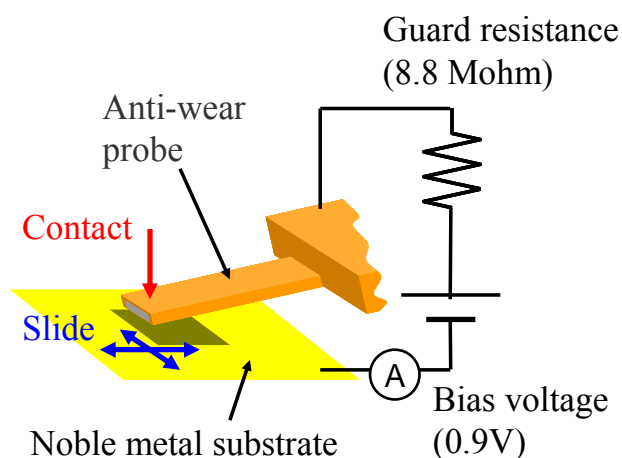


図②-(2)-1-1.21 試験に用いたマルチプローブ先端の SEM 画像

プロセス起因のばらつきには他に、電極材料製膜時の応力分布によるプローブ反り量のばらつき、リソグラフィ時の合わせずれによるプローブバネ剛性のばらつき、プローブ先端部のレジスト残渣の有無などが挙げられるが、これに摺動媒体側のばらつき（局所的な表面粗さ、コンタミ付着の有無など）の影響が加わることで、最終的な接触抵抗値の挙動が決定されるものと考えられる。

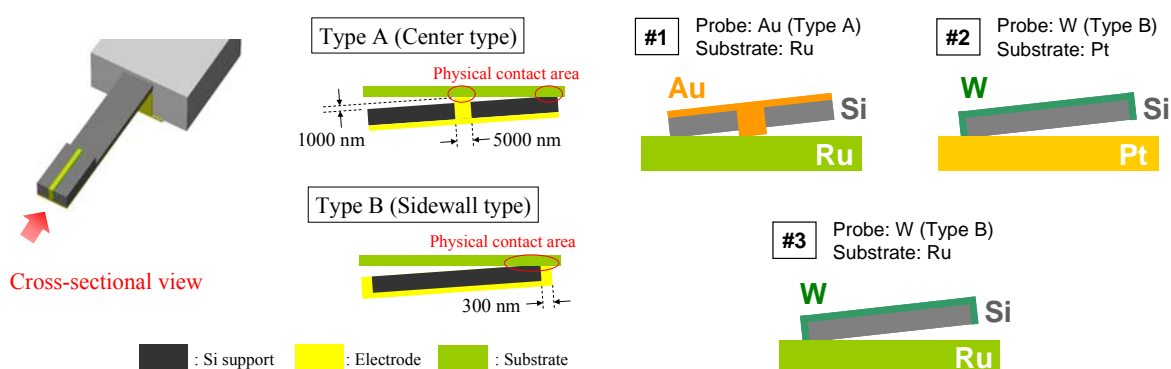
ウ. 耐摩耗ナノ構造導入時のナノトライボロジー特性評価

耐摩耗プローブの摺動評価実験は、図②-(2)-1-1.22 に示す系を用いて実施した。導電性貴金属媒体（機械研磨した単結晶 Pt、Ru）に対し、プローブ先端を接触荷重約 $1\ \mu\text{N}$ で接触させた状態で、所定の観察エリア ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) におけるコンタクト AFM (Atomic Force Microscopy) 像を繰り返し計測することでプローブ先端を摺動（摺動速度： $20\ \mu\text{m/s}$ ）させるとともに、同時に電流像を計測して、摺動中の接触抵抗状態を評価した。1回の観察におけるスキャンライン数は128ラインであるため、ラインとラインの間のピッチは約 $78\ \text{nm}$ 、1回の観察における摺動距離は約 $2.6\ \text{mm}$ である。摺動実験は、個々のプローブの累積摺動距離が $50\ \text{mm}$ を超えるまで繰り返し実施された。非摺動接触時の評価手順に倣い、摺動対象媒体は有機溶剤および超音波洗浄を行った後、真空環境下 ($10^{-4}\sim 10^{-3}\ \text{Pa}$) で $300\ ^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ のベーキングを行い、媒体表面の付着物や水分を除去した。測定はそのまま真空環境下で、媒体が室温に戻った後に実施した。



図②-(2)-1-1.22 耐摩耗プローブ摺動評価系の概要

実験に用いたプローブの構造と材質、および摺動対象媒体の組み合わせを図②-(2)-1-1.23 に示す。試験#1 に用いたのはトレンチ型耐摩耗プローブ (Type A) である。また、試験#2 および#3 に用いた側壁型耐摩耗プローブ (Type B) は、底構造ではなくプローブ先端を FIB でカットしたタイプのものである。電極部分の寸法については図②-(2)-1-1.23 に示したとおりである。実用化を想定した場合、電極幅は数 10 nm まで縮小していくことが望ましいが、今回の実験では、現象理解を容易にするためマクロモデルを用いた。



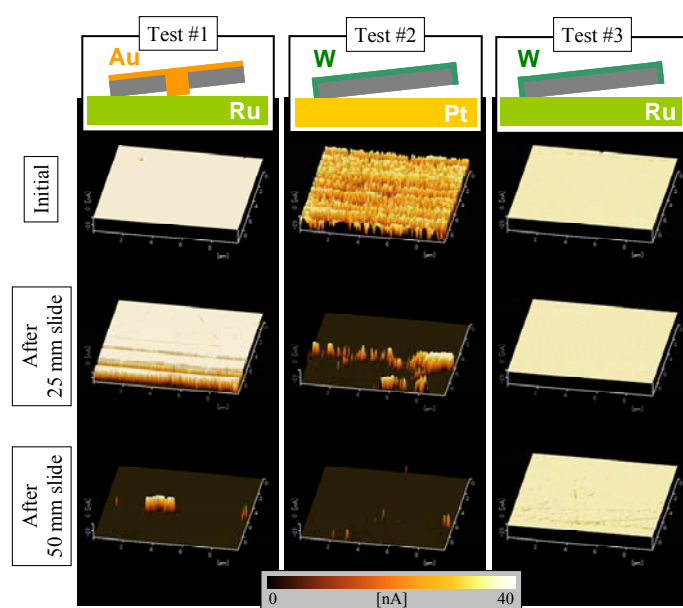
図②-(2)-1-1.23 プローブおよび摺動媒体の組み合わせ

3つの試験条件において、摺動開始直後、累積摺動距離約 25 mm、累積摺動距離約 50 mm (試験終了直前) に計測された電流像の一覧を図②-(2)-1-1.24 に示す。電流像が明るいエリアは、計測された電流値が 40 nA 以上の領域であり、プローブがこの領域を摺動している最中には接触抵抗値がほぼ 10^6 Ω 以下の良好な導電性が得られていることを意味する。一方、電流像が暗くなっているエリアではプローブ先端の電氣的接触がほぼ喪失している。

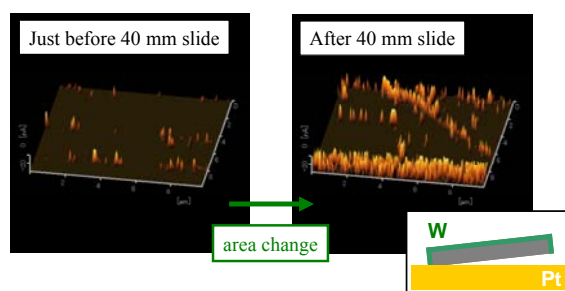
Au 電極部が突出している Type A のプローブを用いた試験#1 では、初期段階では電流像のほぼ全体が白くなっており、良好な電氣的コンタクトが得られているものの、摺動を重ね、累積摺動距離が 25 mm を超える頃には徐々に通電が悪化し始め、最終的に累積摺動距離が 50 mm を越える頃には通電が全く失われる。なお、この後観察エリアを変更して再度摺動試験を実施したが、良好な通電が回復することはなかった。一方、Type B のプローブを使用した試験#2 については、摺動直後こそ若干の電氣的導通が得られているものの、摺動を経ることで最終的に電流像が得られにくくなる点は試験#1 の傾向と同じである。ただし、試験#2 に特徴的な傾向として、プローブを摺動させる観

察エリアを変更した直後のみ、一時的に通電が回復した（図②-(2)-1-1.25）。試験#3では、試験#2と同じW電極のType Bプローブを使用しているにもかかわらず、試験終了時まで良好な電氣的コンタクトを維持した。なお、全ての試験条件において、プローブを変更して2回ずつの試験を実施したが、いずれの条件においても傾向が再現する結果となった。

なお、試験に用いたプローブの先端摺動痕をFE-SEMで観察したところ、いずれの試験においても、摺動対象媒体に対して電極部がSi支持部と同時に摺動接触しているという、想定通りの摺動モードが実現できていることが検証された。

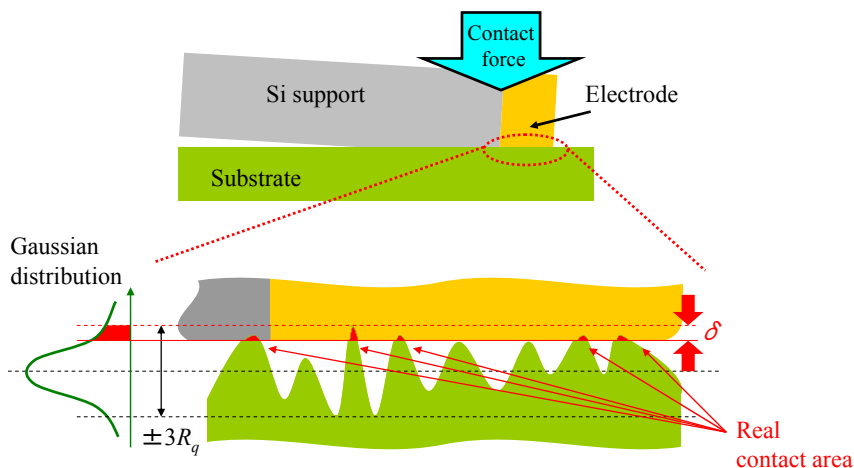


図②-(2)-1-1.24 代表的な電流像の計測結果



図②-(2)-1-1.25 摺動エリア変更に伴う通電の回復（試験#2）

これらの結果を元に、摺動距離延伸に伴って通電状態が徐々に変化していく理由を、物理的モデルに基づき考察した。具体的には、図②-(2)-1-1.26に示すモデルを想定し、媒体表面粗さに起因する見かけ上の接触面積と真実接触面積の違いの影響を考慮した物理的検討を行った。



図②-(2)-1-1.26 耐摩耗プローブの接触モデル

結果としてプローブ電極部および摺動対象媒体は、良好な通電のために摺動中にある程度以上の接触面圧力を維持しつつも、極端に速く摩耗することがないように、十分な硬度を有していなければならない、更に摺動中に接触面の圧力バランスが変化してしまうのを避けるという観点から、絶縁性の支持部についても同等に硬いことが望ましいという結論が得られた。また、本検討によりこの他に、『媒体やプローブの表面は極力フラットであることが望ましい』『プローブの接触荷重は、電極部の接触面圧力を一定水準以上に維持しつつも材料の降伏応力を超えることのないような、丁度良い値に設定されていなければならない』といったいくつかの設計上の指針を獲得することができた。

結論として、上記の材料選択指針、設計指針がある程度満たされた系において、50 mm の連続摺動接触における良好な通電の維持を実証し、これにより耐摩耗ナノ構造の導入が、耐摩耗性向上と接触抵抗低減のトレードオフ関係改善に対して有効であることを示した。

(2)-1-1-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

本開発項目が最終目標として実施計画書に掲げていた内容は、以下の通りである。

プローブ先端におけるナノトライボロジーモデルを構築するとともに、先端電極部を 30 nm 以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作し、プローブリソグラフィの性能特性評価により、メートル級の摺動距離を経たプローブの接触抵抗値を 1 M Ω 以下に抑えられることを実証する。

これを、中間目標のときと同様に2つのテーマにブレイクダウンした結果、前節にも記したとおり、具体的な実施項目として以下に示した取り組みを行うこととした。メートル級の摺動耐久性については、『耐摩耗プローブを用いたプローブリソグラフィによる描画特性評価』および『系の材料・設計最適化による接触抵抗評価（目標 1 M Ω 以下）』の両面から検証を実施した。なお、試作した耐摩耗プローブによる任意パターンの描画能力検証は、最終目標を超える、実用を目指した追加的な取り組みである。

a) 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用：

- ・ 先端電極部を 30 nm 以下まで微細化した耐摩耗プローブを作製し、メートル級の耐久性と描画安定性を実証する。
- ・ 大面積加工に適用可能なマルチプローブの構造および製造方法を確立し、複数本のプローブの並列描画によるスループット向上の可能性を示す。
- ・ 任意パターンの描画能力を有することを実証する。

b) プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御：

- ・ 摺動接触時における『接触抵抗』『摩擦力』『プローブ摩耗』の各種プローブ先端ナノトライボロジー現象を記述するモデルを構築する。
- ・ 上記モデルを踏まえ、鋭利先端プローブを用いた系における材料選択と設計の最適化により、メートル級摺動においてプローブの接触抵抗値を 1 M Ω 以下に抑えられることを実証する。

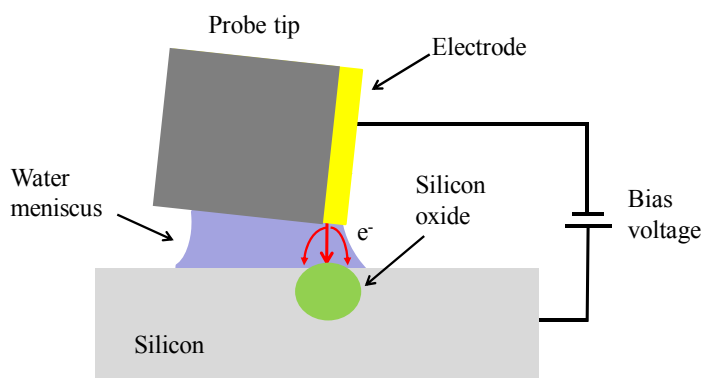
a. 実施内容 1：耐摩耗マルチプローブの試作とプローブリソグラフィへの適用実証

ア. 耐摩耗プローブの描画安定性検証

● プローブ陽極酸化

試作した耐摩耗プローブの描画安定性検証に際しては、プローブによる局所陽極酸化法による描画実験を行うこととした。以下に、プローブ陽極酸化の原理を簡単に説明する。

図②-(2)-1-1.27 に示すように、大気中の環境で、導電性を有するプローブの先端を試料基板に接触させ、プローブと基板の間に電圧を印加することで、基板に電流を注入すると、プローブと基板の接触部位には、陽極酸化反応により構造体が形成される。大気中環境では、プローブと基板が接触している表面には吸着水が存在するため、電圧印加時に水の電気分解による陽極酸化反応が進行する。この陽極酸化反応を利用することで、試料基板表面に微細構造体を構築することができる。例えば、大気中で導電性の AFM 探針を Si 基板に接触させ、探針に電圧をかけながら特定パターンのみ走査すると、上述したメカニズムにより Si 酸化物のパターンを作ることができる。近年、このようなナノリソグラフィの手法は、超微細デバイスの作製法として注目されている³⁾。



図②-(2)-1-1.27 プローブ陽極酸化の概念図

● プローブ耐久性および描画安定性評価

アサイラム社製 AFM (MFP-3D) を用いて、作製した耐摩耗プローブの耐久性と描画安定性を調べた。具体的には、プローブを媒体に対して 2 m 摺動させる前後で、プローブ先端の形状および描画線幅を比較することにより、耐

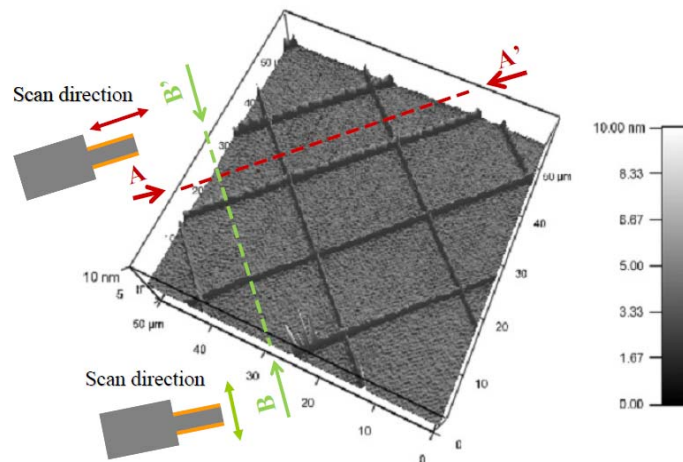
摩耗プローブの耐久性および描画安定性を評価した。

まず、図②-(2)-1-1.14 に示した庇付きの側壁型耐摩耗プローブ（先端電極幅：30 nm）を用いて、プローブ陽極酸化による描画実験を行った。耐摩耗プローブ先端の保護部（母材）の幅が約 80 μm であるため、既存の鋭利先端プローブの先端サイズと比べ遥かに大きい。そのため、耐摩耗プローブ自身により描画したパターンを正確に AFM イメージングするのは難しい。従ってここでは、まず基板表面のマーカーにより描画エリアを特定し、耐摩耗プローブ陽極酸化により描画を行う。その後、鋭利先端プローブにより描画エリアを特性し、描画したパターンをイメージングする。上記の手順で、まずは未摺動の耐摩耗プローブを用いて、表②-(2)-1-1.1 の①に示した条件で、プローブ陽極酸化を実施した。なお、本節の一連の実験において、実験環境の温度は 25～27 °C、湿度は 60～70 %の範囲内に保った。

表②-(2)-1-1.1 プローブ用陽極酸化実験および摺動実験の条件詳細

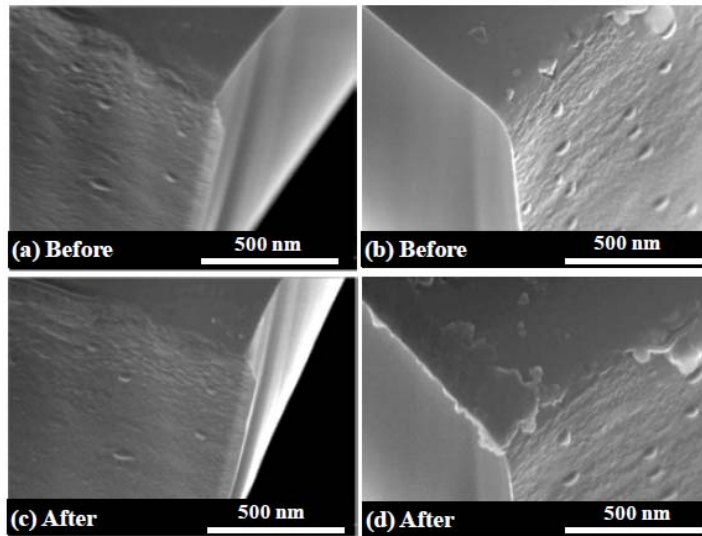
	接触荷重 [nN]	走査レート [μm/s]	印加電圧 [V]	バネ係数 [N/m]	摺動距離
①耐摩耗プローブ 陽極酸化実験	400	1	-10	10.4	1 mm
②耐摩耗プローブ 摺動実験		500	0		2 m
③耐摩耗プローブ 陽極酸化実験		1	-10		1 mm
④鋭利先端プローブ 陽極酸化実験		1	-10	2.0	1 mm
⑤鋭利先端プローブ 摺動実験		1	0		20 mm
⑥鋭利先端プローブ 陽極酸化実験		1	-10		1 mm

描画結果を図②-(2)-1-1.28 に示す。プローブの走査方向に依存せず、高さが約 3 nm、幅が約 200 nm の SiO₂ パターンが描画できることが分った。



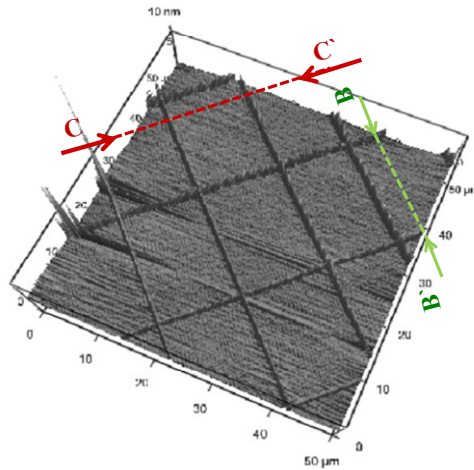
図②-(2)-1-1.28 耐摩耗プローブ陽極酸化で描画した線パターンの3D AFMイメージ

次に、耐摩耗プローブの耐久性を評価するため、上記の耐摩耗プローブ陽極酸化実験を実施した後、表②-(2)-1-1.1の②に示した条件で、Si基板の表面で耐摩耗プローブを2 m 摺動させた。摺動実験の前後におけるプローブ先端のSEM画像を比較したものを図②-(2)-1-1.29に示す。2 m 摺動の前後で、耐摩耗プローブの先端に目立つ変化は観測されなかった。即ち、作製した耐摩耗プローブが2 mの耐久性を示したことが分った。これは同じ先端電極サイズを有する鋭利先端プローブの耐久性の1000倍程度に相当する。ただ、2 m 摺動後の耐摩耗プローブ先端に摩耗粉の付着が観測され、EDS分析の結果、摩耗粉の主成分はSiであることが分った。これは2 m 摺動実験の間、Si基板およびプローブの保護部(Si)が摩耗し、その摩耗粉の一部がプローブの先端に付着したものであると思われる。実用化にあたっては、摺動中の摩耗粉発生量の低減、もしくは発生した摩耗粉の除去などの対策を検討する必要がある。



図②-(2)-1-1.29 2 m 摺動前後の耐摩耗プローブ先端 SEM 画像
(a)(b)摺動前、(c)(d)摺動後

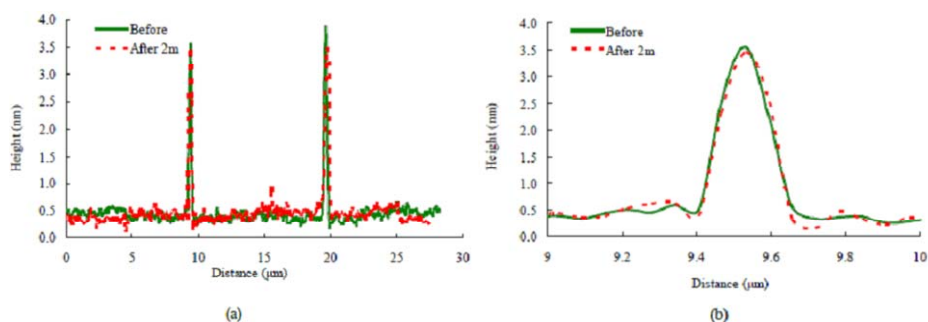
プローブの描画安定性を検証するため、上記 2 m 摺動実験を実施した後、同様の条件で再度描画実験を行った（表②-(2)-1-1.1 の条件③）。結果を図②-(2)-1-1.30 に示す。2 m 摺動後の耐摩耗プローブを用いても、描画されたパターンに顕著な劣化は見られない。



図②-(2)-1-1.30 2 m 摺動後の描画パターンの 3D AFM イメージ

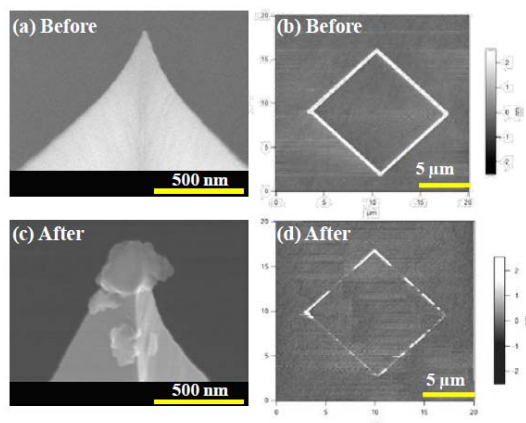
描画安定性をより精確に比較するために、描画パターンの断面プロファイルによる比較を行う。具体的には、耐摩耗プローブを長手方向に摺動させた際の描画パターンに着目し、プローブ摺動前（図②-(2)-1-1.28 の B-B'断面）と

摺動後（図②-(2)-1-1.30 の B-B'断面）を重ね合わせて比較する。結果を図②-(2)-1-1.31 に示す。2 m 摺動の前後における描画パターンの幅はそれぞれ 190 nm、194 nm である。すなわち、2 m 摺動前後での描画線幅の変化は約 2.1% であり、実用化時に想定される描画線幅のばらつき許容範囲 (< 10%) 以内である。これらの結果から、2 m 摺動した後も、耐摩耗プローブが安定な描画特性を維持していることが実証された。



図②-(2)-1-1.31 描画パターンの断面プロファイル比較

なお、比較として既存の鋭利先端 Pt プローブ (先端直径 : 30 nm) を用いて、同様にプローブの耐久性および描画安定性を評価した。具体的にはまず、新品の鋭利先端 Pt プローブを用いて描画実験を実施する (表②-(2)-1-1.1 の条件④)。その後、プローブを 20 mm 摺動させ (同 : 条件⑤)、再度描画実験を行い (同 : 条件⑥)、摺動前後のプローブ先端形状変化および描画線幅の変化について調べた。20 mm 摺動前後の Pt プローブ先端 SEM 画像および描画結果を図②-(2)-1-1.32 に示す。わずか 20 mm の摺動によってプローブ先端が激しく摩耗し、描画が不安定になったことが分かる。



図②-(2)-1-1.32 20mm 摺動前後の Pt プローブ先端 SEM 画像および描画結果

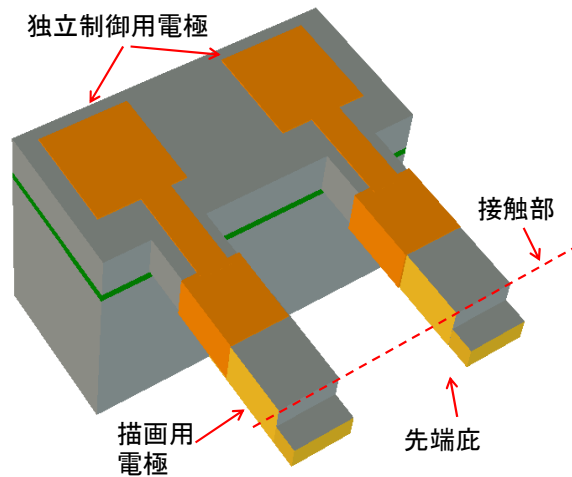
以上の評価結果から、試作した先端電極部（電極材料：W）の幅が 30 nm である耐摩耗プローブが、同等の先端電極径を有する鋭利先端 Pt プローブと比較して 2 桁以上の耐久性および描画安定性を有していることが実証された。これにより、提案した耐摩耗プローブの構造有効性を確認することができ、プローブリソグラフィの実用化に向けた大きな前進となった。

イ. マルチプローブ化によるスループットの向上

● マルチ耐摩耗プローブの構造

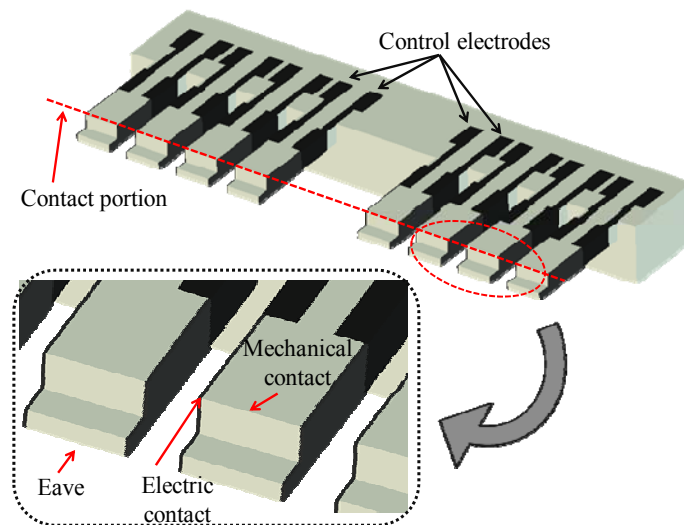
以上の取り組みにより、底付き耐摩耗プローブが構造有効性（耐久性と描画安定性が優れていること）、大面積加工適用性を有することを確認できた。これを受けて、プローブリソグラフィのスループットを向上させるため、マルチ耐摩耗プローブの開発に取り込んだ。

シングルタイプ耐摩耗プローブの構造をマルチ化し、また個々のプローブの独立描画能力を持たせるため、図②-(2)-1-1.33 に示すようなマルチ耐摩耗プローブの構造を考案した。マルチ耐摩耗プローブにおける個々のプローブは、先端部分に設置されている描画用電極（黄色）と土台部分に設けられている独立制御用電極（オレンジ）をそれぞれ有する。描画用電極と独立制御用電極はプローブの根元側壁付近で一部がオーバーラップしているため、両者は電気的に接続されている。描画を行う際には、独立制御用電極に対してバイアス電圧を入力する。このとき、提案したマルチ耐摩耗プローブの構造であれば、おのおのの独立制御用電極は電気的に絶縁されているため、個々のプローブ先端に印加するバイアス電圧をそれぞれ個別に制御し、独立した描画を実施することができる。



図②-(2)-1-1.33 マルチ耐摩耗プローブの構造（側壁電極非分離タイプ）

図②-(2)-1-1.34 は、先のマルチ耐摩耗プローブの構造を更に改善したものである。マルチプローブの場合、全てのプローブを確実に基板に接触させるためには、個々のプローブをかなりの接触荷重で押し付けなければならない。すると、個々のプローブ先端の両サイドにある側壁電極が、どちらも基板に接触してしまう。図②-(2)-1-1.33 の構造のマルチ耐摩耗プローブでは両サイドの側壁電極が電気的に接続されているため、バイアス電圧印加によってどちらの電極でも同時に描画が行われてしまい、誤描写の原因となる。しかし、図②-(2)-1-1.34 の構造であれば、プローブ先端両サイドの側壁電極は互いに絶縁されており、独立制御用電極もそれぞれの側壁電極に対して個別に設けられているため、両側壁電極で独立した描画を実施することができる。



図②-(2)-1-1.34 マルチ耐摩耗プローブの構造（側壁電極分離タイプ）

底構造耐摩耗プローブにおける設計上の注意点として、底部の設計が挙げられる。具体的には、マルチプローブにおける各プローブの先端の接触部のみを確実に基板と接触させつつも、底部が基板に接触しないように、底の高さ H 、底の長さ L および SPM 装置のプローブホルダーの搭載角 θ は式(2)の関係を満足していなければならない。

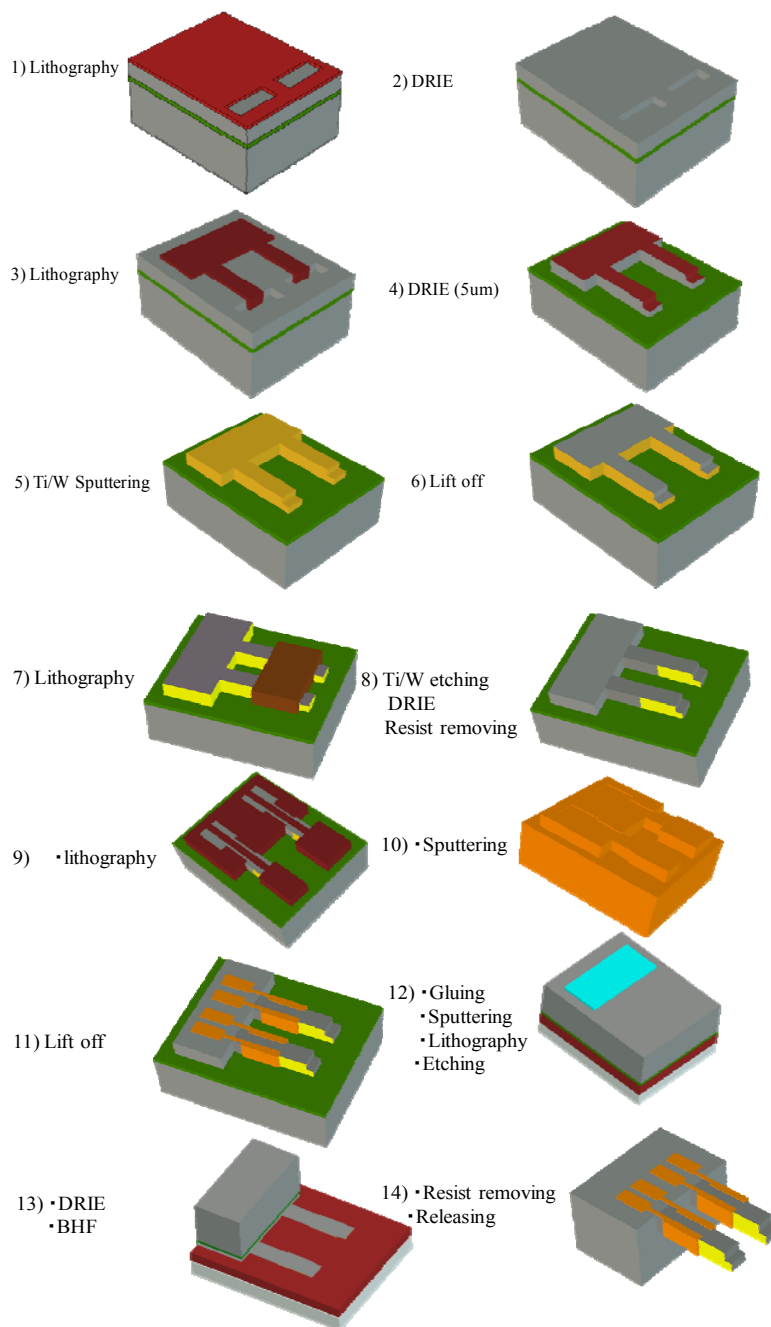
$$H > L \cdot \tan \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

例えば、プローブホルダーが通常約 13° 傾いているような SPM 装置に搭載する場合、 $L = 10 \mu\text{m}$ であったとすると、 $H > 2.31 \mu\text{m}$ であれば、底部の基板側への接触を避けることができる。今回試作したデバイスでは、余裕をもたせるため、 $L = 8 \mu\text{m}$ 、 $H = 3 \mu\text{m}$ の値を採用している。他に、設計したマルチ耐摩耗プローブの各プローブの主要寸法および機械特性は下記の通りである。

- ・長さ：700 μm
- ・幅：80 μm
- ・厚さ：5 μm
- ・バネ係数：1.07 N/m
- ・共振周波数：6.07 kHz

- マルチ耐摩耗プローブの試作プロセスフロー

先に提案した2つのマルチ耐摩耗プローブはほぼ共通のプロセスフローで作製することができるため、ここでは後者（側壁電極分離タイプ）のマルチ耐摩耗プローブの作製方法を中心に述べる。同プローブの試作プロセスフローを図②-(2)-1-1.35に示す。試作にはSOI基板（Si : SiO₂ : Si = 5 μm : 1 μm : 500 μm）を用いる。

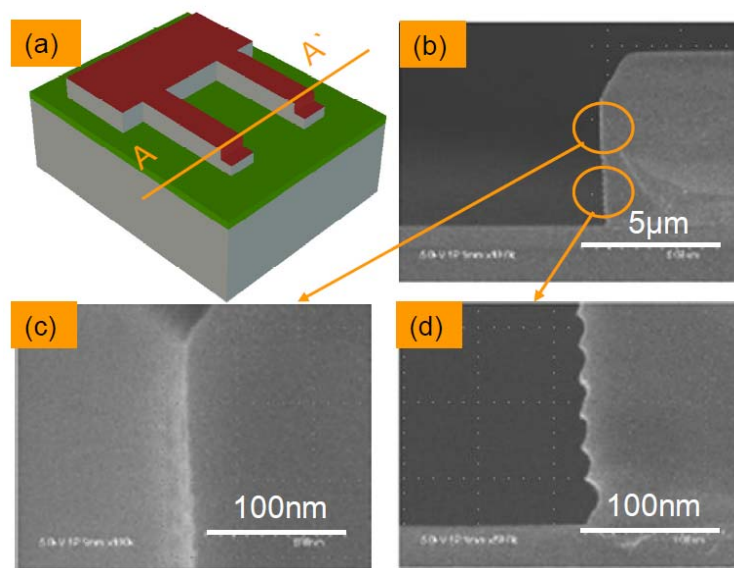


図②-(2)-1-1.35 マルチ耐摩耗プローブの試作プロセスフロー（側壁電極分離タイプ）

まず、リソグラフィ工程により、プローブ先端の底部を加工するレジストマスクを形成する（ステップ1）。その後、DRIE工程により、プローブ先端底部（深さ：3 μm ）の段差を形成する（ステップ2）。再度リソグラフィ工程により、プローブの形状を形成するレジストマスクを作製し（ステップ3）、DRIE工程によりSOI基板のデバイス層にプローブの形状を形成する（ステッ

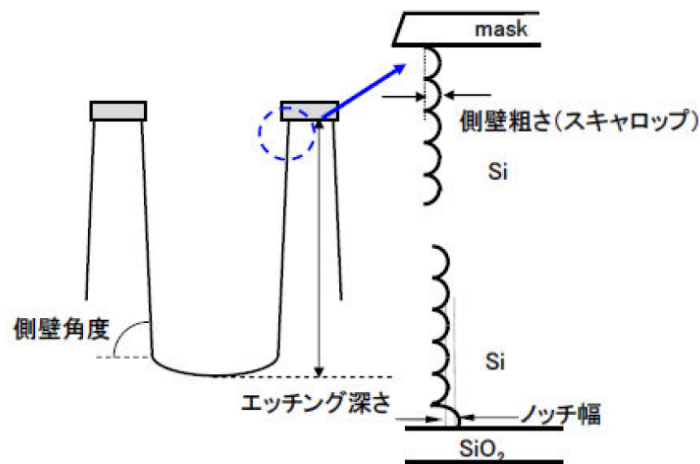
プ 4)。

プローブの側壁の平坦性が描画安定性に大きな影響を与えることがある。特に側壁上部は描画の際に基板に直接接触する部分になるため、この部分には数 10 nm 級に表面粗さを抑えることが望ましいが、一方で側壁下部は描画に寄与しないため、ある程度の粗さを許容できる。ここでは最先端量産用シリコン深掘り装置 ASE-Pegasus（住友精密工業）を活用し、Scallop サイズを 20 nm 程度まで低減した平坦なプローブ先端側壁の加工を実施した。加工面の SEM 観察画像を図②-(2)-1-1.36 に示す。



図②-(2)-1-1.36 プローブ側壁 DRIE 後のプローブ形状（ステップ 4）

Scallop の平坦性を評価するため、図②-(2)-1-1.37 に示す定義に沿って DRIE 加工後の側壁粗さを計測したところ、側壁の最上部から約 2 μm までの領域については Scallop サイズが 24 nm と小さく仕上げられていた。これは側壁電極の目標厚さである 30 nm より小さいため、本プローブの作製にあたり十分許容可能な粗さであると判断した。



図②-(2)-1-1.37 プローブ側壁粗さの定義

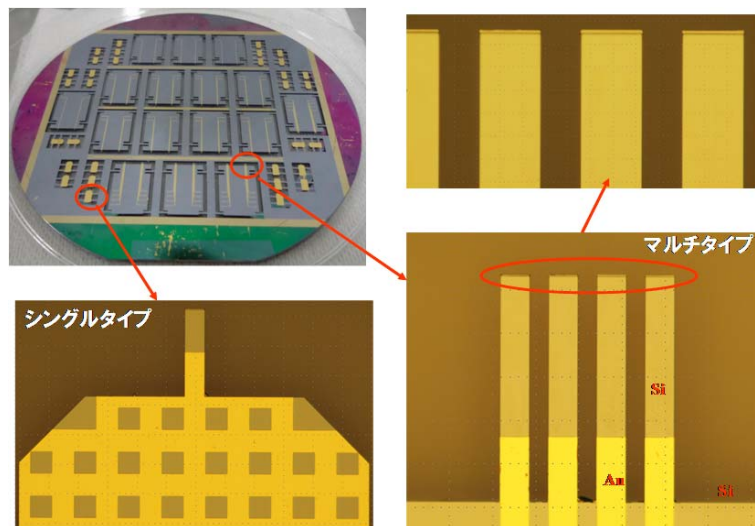
次に、Ti 膜 (10 nm) を下地層として W 膜 (50 nm) をスパッタリングすることで、描画用電極薄膜を成膜する (ステップ 5)。その後、リフトオフ工程により、プローブ表面の金属薄膜が除去され、側壁のみ電極を残す形となる (ステップ 6)。ここでのポイントは、プローブの先端に庇構造が設けられているため、電極膜をスパッタリングする際、接触部側壁以外の箇所は全て DRIE 工程時のレジストで保護されたままになっている点である。従って、リフトオフ後にはプローブ接触部の側壁にのみ電極膜が残り、接触部におけるプローブ長手方向と直交する面には電極が形成されないため、側壁電極幅のみで電気的な接触幅が決まることになる。この工程を経ることにより、FIB 加工無しで、マルチ耐摩耗プローブの製作をウェハレベルで実現することが可能となる。

その後、再度リソグラフィを実施し、各プローブ先端部付近をレジストで保護する (ステップ 7)。更に、W/Ti のウェットエッチング工程により、各プローブの根元部および土台部の側壁電極をエッチングする (ステップ 8)。これにより、マルチプローブの各描画用電極 (側壁電極) 間が電氣的に独立となる。次に、再度リソグラフィを実施し、独立描画制御用電極のマスクパターンを作製する (ステップ 9)。この時、独立電極と描画電極を電氣的に接続するため、各プローブの描画電極の一部をマスクパターンから露出させておくことが重要である。

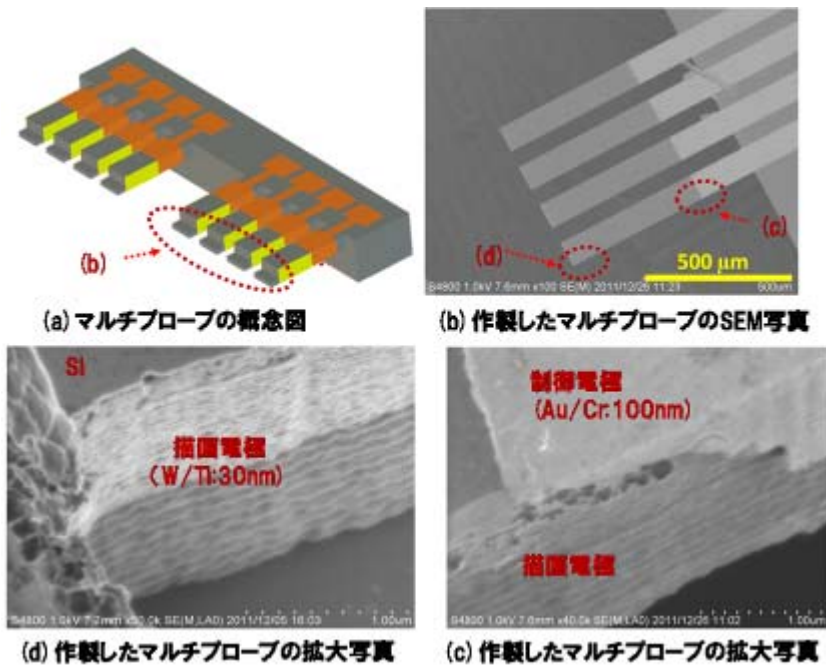
その次に、再度スパッタリングを実施し、独立制御用電極 Au 薄膜 (90 nm) を、Cr 下地層 (10 nm) の上に形成する (ステップ 10)。ここで再度リフトオフ工程を実施することで、独立制御用電極を作製する (ステップ 11)。その

後、SOI 基板のデバイス層をレジストで保護し、支持基板に張り合わせる。Al スパッタリングおよびリソグラフィなどの工程により、SOI 基板のハンドリング層に土台部を形成するための Al マスクを作製する（ステップ 12）。DRIE および SiO_2 のウェットエッチング工程により、プローブの土台部を形成する（ステップ 13）。最後に、保護レジストを除去することで、プローブを支持基板からリリースし、プローブの作製が完了する（ステップ 14）。

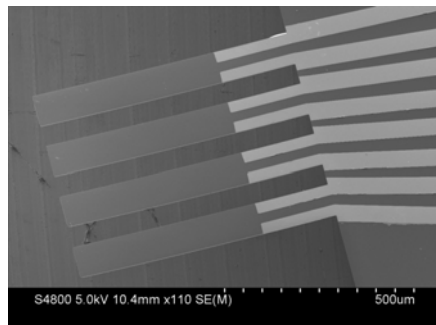
作製したマルチ耐摩耗プローブの光学顕微鏡画像を図②-(2)-1-1.38、SEM 画像を図②-(2)-1-1.39 および図②-(2)-1-1.40 にそれぞれ示す。作製したマルチプローブは 8 本独立したプローブを有し、各プローブの先端は幅 $80\ \mu\text{m}$ の機械的な接触部と厚さ $30\ \text{nm}$ の描画電極を有する。



図②-(2)-1-1.38 作製したマルチ耐摩耗プローブの光学顕微鏡画像



図②-(2)-1-1.39 作製したマルチ耐摩耗プローブ（側壁非分離タイプ）



図②-(2)-1-1.40 作製したマルチ耐摩耗プローブ（側壁分離タイプ）

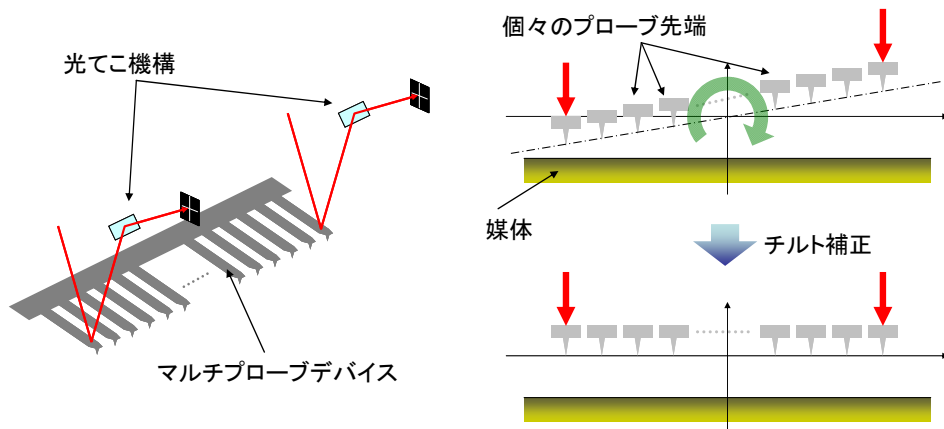
● マルチプローブ評価システムの概要

作製したマルチ耐摩耗プローブの描画特性評価は、前節のトライボロジー評価にも用いたマルチプローブ搭載 SPNL システムを使用した。SPNL システムの外観写真を図②-(2)-1-1.41 に示す。



図②-(2)-1-1.41 SPNL システムの外観写真

同装置では、最大 20 本のマルチプローブに対して、電圧一定もしくは電流一定の条件でプローブ先端への印加バイアスを個別に制御できるため、各プローブでそれぞれ別々のパターンを描画することが可能である。また、同装置は 2 系列の光テコ検出機構を有するため、マルチプローブアレイ両端の二つのプローブの撓み量を同時に測定することが可能である。この撓み量が同一になるように同装置に備わったチルト補正機構を調整すれば、マルチプローブの両端のプローブを基板に対して同一荷重で接触させることができる(図②-(2)-1-1.42)。一般的には、アレイ状に一行に配置されているマルチプローブの両端のプローブが基板に同一荷重で接触した場合、それらに挟まれている他のプローブもほぼ同一荷重で基板に接触していると見なすことができる(実際には製造ばらつきに起因する若干の誤差を含むが、これについては後述する)。即ち、マルチプローブアレイの両端に位置するプローブの接触状態を制御することで、すべてのプローブの接触状態が管理可能となる。

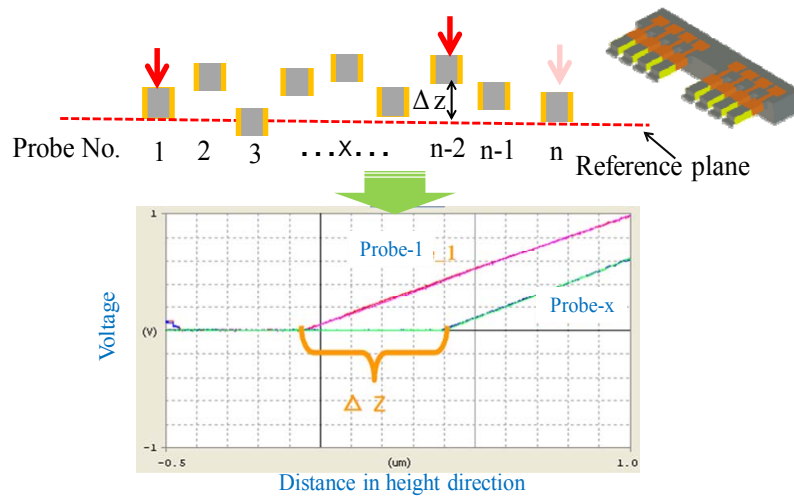


図②-(2)-1-1.42 2式光テコによるチルト補正機構

● マルチ耐摩耗プローブの先端ばらつき評価

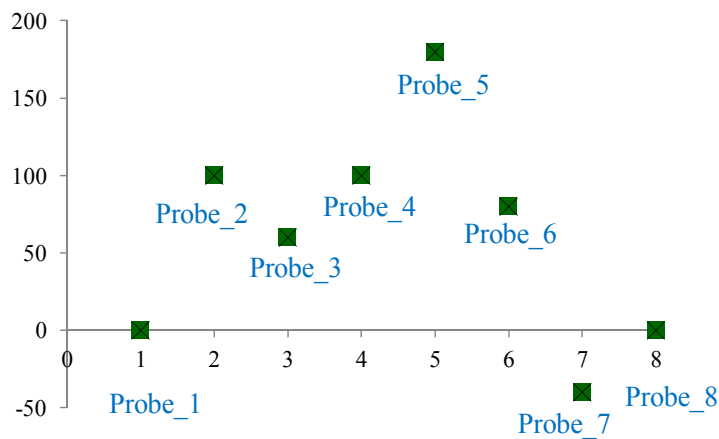
マルチプローブアレイを構成する各プローブと基板との接触状態は描画安定性に大きな影響を与える。そのため、描画実験を実施するにあたっては、個々のプローブの接触状態不均一化の原因となるプローブ先端高さばらつきを把握しておく必要がある。これを受け、プローブアレイ両端のプローブが同時に基板に接触する時の平面を基準平面としたときの、それ以外のプローブの先端高さばらつきの評価を実施した。

具体的には、図②-(2)-1-1.42 に述べた2つの光テコによるチルト補正機構を利用し、両端のプローブが同時に基板側に接触するようにチルトを調整する。次に、片側の光テコレーザーをそのままに固定し、もう片側のレーザーをアレイ両端以外のプローブに移し、再度基板に接近させる。この際、図②-(2)-1-1.43 に示すように、光テコレーザーが照射されている2つのプローブの Force Curve を測定する。もし2つのプローブの先端高さが同じであれば、計測された2本の Force Curve の横軸切片は同じになるはずである。しかし、図に示すように横軸切片が異なる場合、そのオフセット Z の分だけ、両方のプローブ先端に高さの差が生じていることになる。こうして、両端のプローブを結ぶ平面に対する、それ以外のプローブの高さ方向のズレを計測することができる。



図②-(2)-1-1.43 マルチ耐摩耗プローブの先端高さばらつき評価手法

上記の方法で、マルチ耐摩耗プローブ先端の高さばらつきの評価を実施した結果を図②-(2)-1-1.44 に示す。両端のプローブ（Probe_1 と Probe_8）が同時に基板に接触する際の平面を基準面（高さ 0 nm）としたとき、作製したマルチ耐摩耗プローブの先端高さばらつきは約-40 nm～180 nmであった。作製したマルチ耐摩耗プローブのバネ係数は約 1 N/m であるため、すべてのプローブを基板側に同時に接触させるため必要な最小接触荷重は約 180 nN であることが分かる。



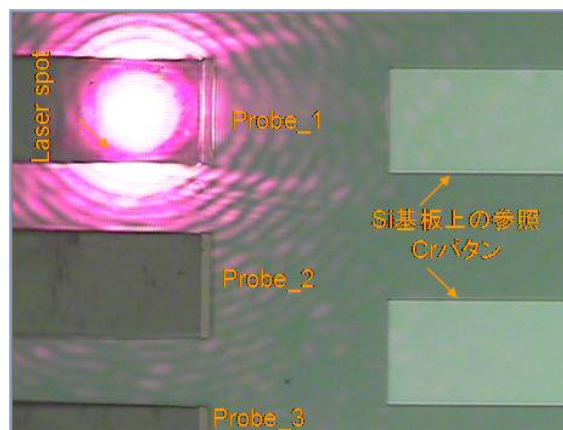
図②-(2)-1-1.44 作製したマルチ耐摩耗プローブの先端高さばらつき

● プローブ陽極酸化による並列描画

試作したマルチ耐摩耗プローブを用いて、陽極酸化による並列描画実験を行

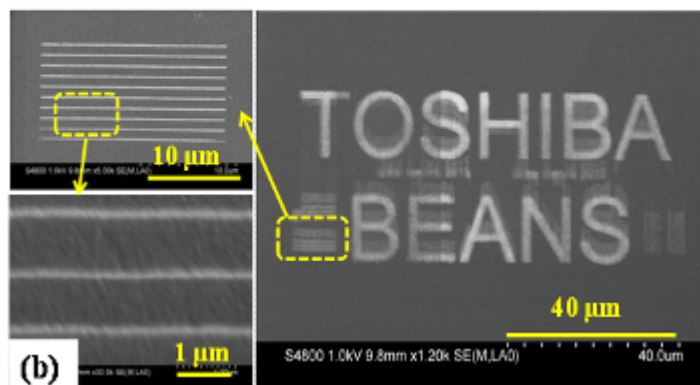
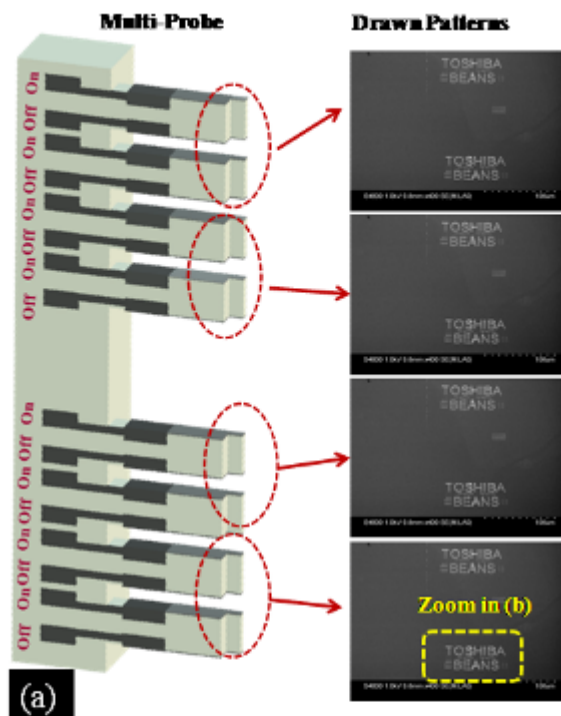
った。試験実施に当たっては、描画されたパターンを SEM 観察する際の観察場所を特定するため、事前に位置特定用のパターンニングを行った Si 基板を使用した（図②-(2)-1-1.45）。描画はラスタスキャンモードで、マルチプローブの先端にバイアス電圧を一括制御する条件で行った。描画に際しては、アレイ両端のプローブが同時に基板にアプローチするようにチルト補正を行っているが、先に実施したプローブ先端の高さばらつき計測結果から、全てのプローブ先端が同時に基板と接触するために必要となる最小接触荷重は約 180 nN であることが分かっているため、マージンを見て接触荷重設定値を 200 nN とした。その他の描画条件は以下のとおり。

- ・印加バイアス電圧：-10 V（基板側が正）
- ・ Write time：15 ms
- ・ Pixel size：100 nm
- ・ 接触荷重：200 nN
- ・ 環境湿度：55～60 %
- ・ 環境温度：25～26



図②-(2)-1-1.45 Si 基板上の描画位置特定用パターン

これらの条件のもとで、大きさ数 10 μm ～100 nm のマルチスケールパターンの描画を実施した。描画パターンは 1000×500 のピクセルを有し、これは 100 μm × 50 μm の描画エリアに相当する。一回の描画におけるプローブの累積摺動距離は 50 mm であり、描画時間は約 27 分であった。描画結果を図に示す。作製した 8 本のマルチ耐摩耗プローブにより、数 10 μm ～100nm のマルチスケールパターンが並列描画できていることが分かる。



図②-(2)-1-1.46 耐摩耗プローブで並列描画したマルチスケールパターン

なお、比較のため、今回試作したマルチ耐摩耗プローブとほぼ同じ描画電極サイズ（30 nm）を有する鋭利先端 Pt プローブを用いて、同様な描画条件で描画試験を行った。結果を図 ②-(2)-1-1.47 に示す。約 800 μm の描画を行ったところでプローブの先端が激しく摩耗し、描画線幅が太くなり、描画特性が不安定になっていることが分かる。

これらの描画結果により、既存の鋭利先端プローブと比べ、提案したマルチ耐摩耗プローブは優れた耐久性と描画安定性を有し、またプローブリソグラフィのスループット向上に有効であることが示された。

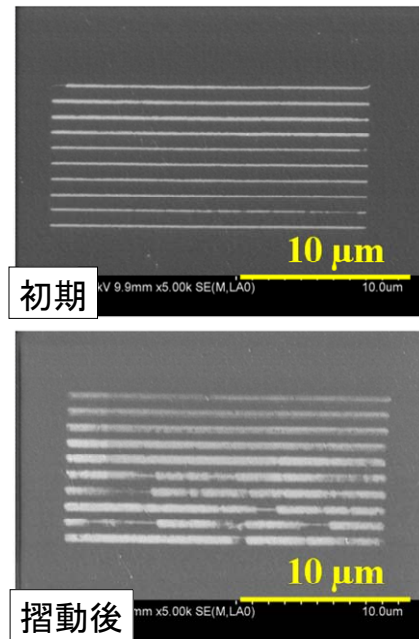


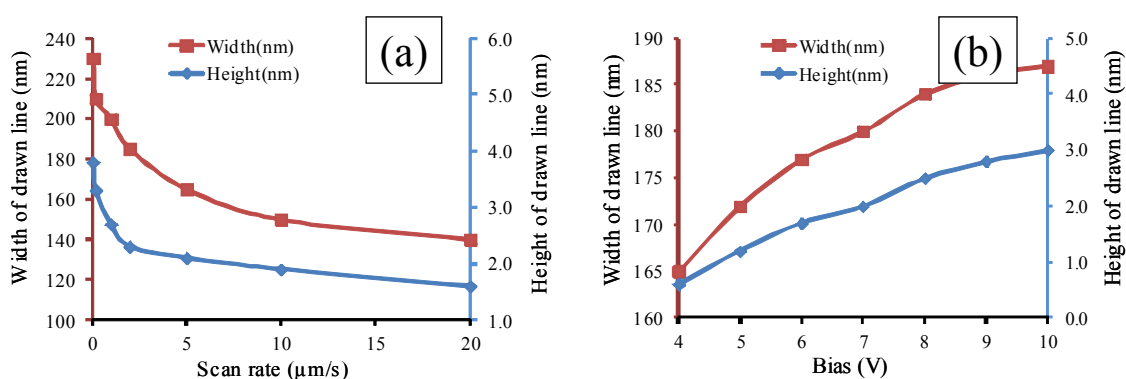
図 (2)-1-1.47 先端直径 30 nm の鋭利先端 Pt プローブによる描画パターン

ウ. 耐摩耗プローブの任意パターン描画能力検証

これまでに述べた取り組みにより、プロジェクトの最終目標である『メートル級の摺動耐久性と描画安定性の両立』『プローブのマルチアレイ化によるスループット向上』は共に達成された。しかし、はじめに述べたように、プローブリソグラフィを実用化するには、個々のプローブが任意パターンを描画できることが前提となる。試作した耐摩耗プローブがこのような任意パターンの描画能力を有しているかどうかを検証するため、最終目標達成範囲を超えた追加の取り組みとして、耐摩耗プローブにおける各種描画条件の描画パターンへの依存性調査、および実際の任意パターン描画試験を実施した。

陽極酸化法により描画を行う際、描画パターンの寸法は主にプローブの先端に印加したバイアス電圧、プローブの走査レート、環境湿度および温度等に左右される。プローブの先端状態と周囲雰囲気とを一定の状態に保持したとき、プローブにより描画した酸化物パターンの幅と高さは主にスキャン速度と印加バイアス電圧により決定されることが報告されている⁹⁾。試作した耐摩耗プローブにおいても同様の傾向が成立するかどうかを確認するため、描画環境（湿度と温度）を一定の範囲内に保った状態で、描画パターンの走査レートおよび印加電圧依存性について調査を行った。実験環境の温度は 25～27 °C、湿度は 60～70 % の範囲内に保ち、プローブ先端の接触荷重は 400 nN に固定した。

印加電圧を-10 Vに固定したまま走査レートを50 nm/sから20 $\mu\text{m/s}$ まで少しずつ増加させていった場合、および走査レートを1 $\mu\text{m/s}$ に固定したまま印加電圧は-4V~-10Vに変化させた場合の描画パターン幅および高さを、それぞれ図②-(2)-1-1.48の(a)と(b)に示す。まず、走査レートの増加につれて、描画パターンの高さおよび幅が減少していく傾向を示すことが分った。ただし、走査レートの増加につれて、パターンサイズの微細化が飽和していく傾向にある。一方、印加電圧の増加につれて、描画パターンの高さおよび幅は増加していく傾向にあることが示された。これらの結果から、印加電圧を極力小さく、走査レートを極力大きくすることで、描画パターンサイズの更なる微細化が可能であることが示唆された。



図②-(2)-1-1.48 描画パターンサイズの描画条件依存性

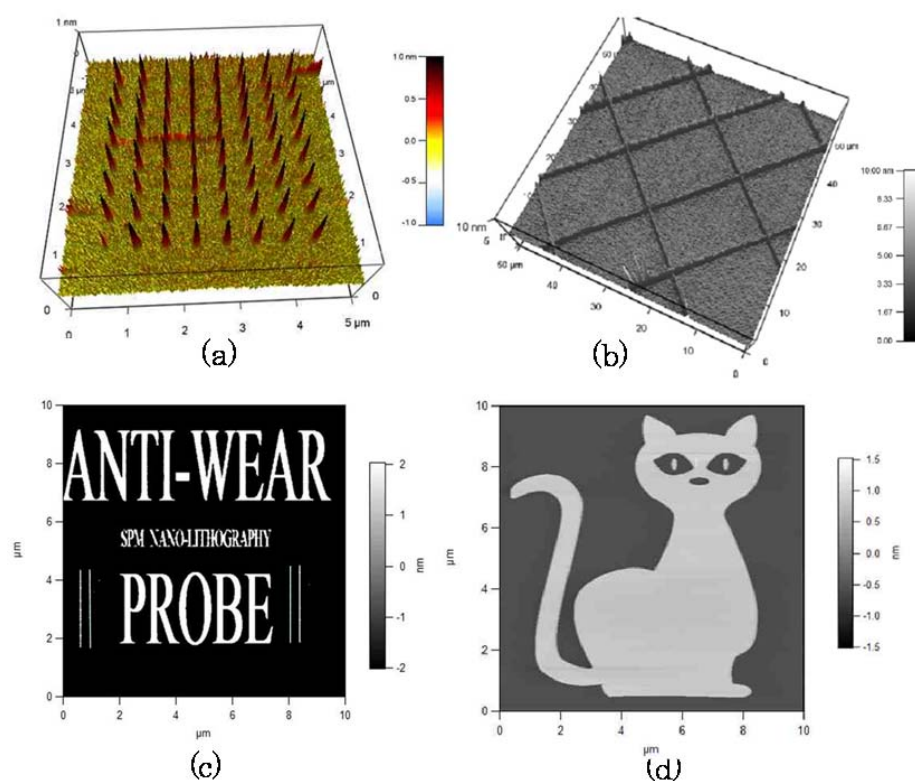
(a) 走査レート、(b) 印加電圧

次に、プローブの任意パターン描画能力を検証するため、一定の描画条件で代表的なパターンの描画を実施した。描画結果を図②-(2)-1-1.49に示す。図の(a)はコンタクトモードで、プローブの先端に-8 Vのバイアス電圧を印加し、ドットごとにプローブを描画箇所を1秒ずつ滞留させるという条件で描画したドットパターンを示している。この条件で、直径が約100 nm、高さが0.8 nmのドットパターンが均一に描画されたことが分かった。

図②-(2)-1-1.49の(b)は、プローブをカンチレバーの長手方向と垂直な方向に沿って走査しながら描画した線パターンの三次元AFM像を示したもので、図②-(2)-1-1.28および図②-(2)-1-1.30に示したものと同一描画方法である。描画は印加電圧-10 V、スキャン速度1 $\mu\text{m/s}$ の条件下で、コンタクトベクタースキャンモードで行われた。この描画条件において、描画した酸化物パターンの高さおよび幅はそれぞれ約2.7 nmおよび190 nmであり、カンチレバーの長手方

向と垂直な方向に沿って均一にパターンを描画出来ることを示した。

図②-(2)-1-1.49 の(c)および(d)は、プローブの先端に-10 Vのバイアス電圧を印加した状態で、ラスタコンタクトモードで描画したパターンの 2D AFM 像である。プローブの走査レートは約 12.5 $\mu\text{m/s}$ であり、512 ラインで 10 μm \times 10 μm の描画エリアを走査した。描画所要時間は 6.8 分であり、ピクセルサイズは 19.5 nm に相当する。これらの結果から、耐摩耗プローブを用いても、描画線幅数 10 nm から数 10 μm に至る任意のマルチスケールパターンの描画が可能であることが実証された。



図②-(2)-1-1.49 耐摩耗プローブによる任意パターンの描画例

ラスタキャンモードに比べて、ベクターキャンモードは描画時間と距離が短いため、高スループット描画とプローブ先端の摩耗の低減を狙うのに適している。ただし、マルチプローブアレイを用いてパターンの並列描画を行う際には、ベクターで指定された同一の走査経路を持つ繰り返しパターンのみの並列描画に用途が限定される、という制約がある。一方、ラスタキャンモードの場合は描画エリアを全面走査するため、比較的に描画時間と描画距離が長くなる。そのため、スループットがやや低下する傾向があり、プ

プローブの摩耗も激しくなる。しかし、ラスタキャンモードでは、マルチプローブアレイを用いた際にも任意パターンの並列描画が可能であるため、実用性が高い。よって、描画したいパターンに合わせて、描画条件、描画モードおよび走査モードを選択するのが重要である。

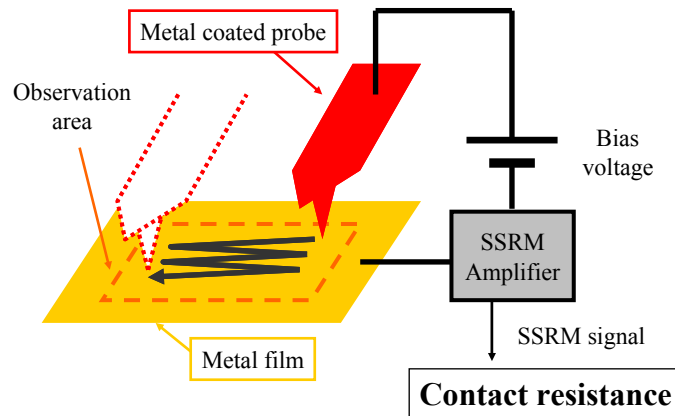
b. 実施内容2：ナノトライボロジーモデルの構築とその制御

ア. ナノトライボロジーモデル構築(1)：摺動接触抵抗値

H20-H22 に取り組んだ非摺動接触時の接触抵抗に関する議論を踏まえた上で、次にプローブと媒体の摺動接触時における接触抵抗値の評価を行った。具体的には、表面粗さや組成の違う複数の摺動対象サンプルに対して、摺動条件を振りながら摺動時の接触抵抗値を計測する。そしてその傾向を非摺動接触の結果と比較する。

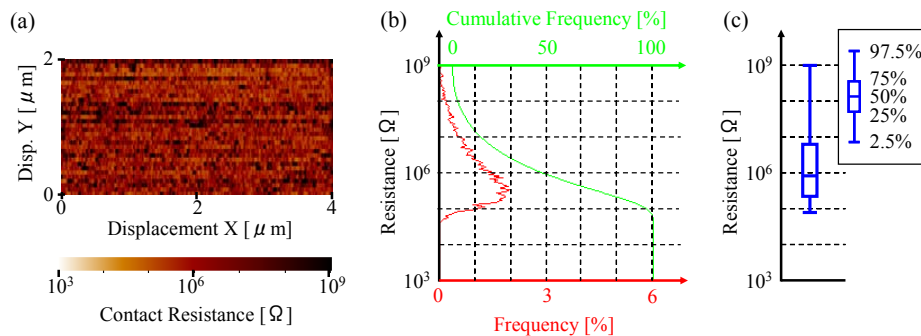
● 摺動接触抵抗の評価実験条件と評価方法

プローブ摺動接触時の接触抵抗値は、摺動中の接触抵抗値を広いレンジで測定可能な SSRM (Scanning Spread Resistance Microscope) を用いる (図②-(2)-1-1.50)。SSRM 機能は、環境制御型プローブ顕微鏡ユニット『E-sweep』(SII ナノテクノロジー社) のオプション機能である。SSRM の利点は、対数アンプによって非常に広いレンジの接触抵抗値 ($10^3 \sim 10^9$) を安定して測定できることである。非摺動接触評価に用いたリニア電流アンプの場合、測定したい接触抵抗値のレンジに合わせてバイアス電圧や保護抵抗の値を変更し、更にオームの法則により電流値を抵抗値に換算しなければならない。しかし SSRM であればこうした必要はなく、任意のバイアス電圧を印加することができ、保護抵抗の挿入も不要である。



図②-(2)-1-1.50 SSRM による摺動時接触抵抗計測

本評価において重要なのは、接触抵抗値の位置的な分布ではなく、抵抗値自体の分布である。また、計測された接触抵抗値の分布は非常に大きくばらつき、場合によりその分布は4~5桁に亘る。従って、その度数分布の広がりを視覚的に分かりやすくするため、ボックスプロットを用いて結果を表現することとした。具体的には、SSRM 計測によって得られた接触抵抗値の2次元マップ（図②-(2)-1-1.51 (a)）を複数の計測データの集合とみなし、これを度数分布、ひいては累積度数分布（同：(b)）に変換し、ボックスプロット（同：(c)）として表記する。



図②-(2)-1-1.51 SSRM 測定結果の処理方法：(a) SSRM 画像、(b)度数分布(赤線)および累積度数分布(緑線)、(c)ボックスプロット

計測時のプローブ摺動条件を表②-(2)-1-1.2 に示す。プローブ接触荷重、および測定環境については複数条件を設定したが、括弧付きで表記されていないものがセンター条件である。前節の結果により、接触抵抗値には摺動速度

依存性があることが示唆されているが、本節では非摺動時と摺動時の比較、および媒体物性値の影響の調査を目的としているため、摺動速度は一定とした。

表②-(2)-1-1.2 プローブ摺動条件（接触抵抗値計測）

Observation area	4 μm \times 2 μm
Scanning line #	32 lines
Total sliding distance	about 260 μm
Sliding speed	0.4 $\mu\text{m}/\text{s}$
Probe contact force	(100 nN) / 500 nN / (1000 nN)
Current sensing	SSRM
Bias voltage	0.10 V
Environment	(Vacuum) / Atmosphere

測定に用いたサンプルおよびその物性値は表②-(2)-1-1.3 の通り。プローブは非摺動接触評価と同じ先端 Rh コートの『SI-DF**-R シリーズ』を用いたが、今回はプローブ摩耗を顕在化させるため、公称先端直径は 30 nm のものを用いた。一方、摺動対象媒体としては、Si 基板の上に密着層として Ti をスパッタし、更にその上に様々な金属薄膜をスパッタ成膜（膜厚狙い：100 nm）したものを用いた。金属箔膜の材料としては、非摺動接触評価からの継続性を考慮して Pt を選択したほか、実用化に即した材料という観点から、一般的な半導体の配線材料として使用される W、WN、TiN を選択した。また W についてはスパッタ成膜したそのままのもの（as depo）と、表面を Chemical Mechanical Polishing (CMP) 処理して平坦化したものの 2 種類を用意することで、表面粗さが計測結果に与える影響を調査できるようにした。なお、測定の際にはアセトンによる超音波洗浄を実施して媒体表面の有機系コンタミネーションを除去した。

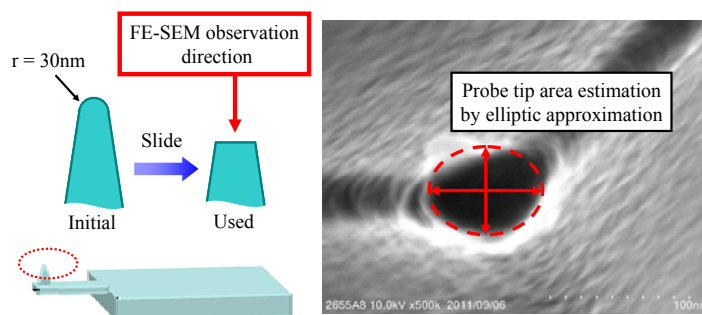
それぞれのサンプルの物性値として、表面粗さ、硬度、媒体表面酸化膜の厚さを計測した。W as depo 膜については硬度および酸化膜厚計測を行っていないが、スパッタ成膜条件は W CMP 膜と同一であることから、これら物性値についても同程度の数値であると予想される。表面粗さはタッピングモード AFM、硬度はナノインデントによりそれぞれ計測した。媒体の表面酸化膜厚は、膜厚が薄い Pt については XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) で計測した。一方で、酸化膜が厚い媒体については断面をカットした薄片を作成し、

これを FE-TEM (Field Emission Transmission Electron Microscopy) で観察することで直接厚さを計測した。

表②-(2)-1-1.3 サンプルおよび物性値一覧

Category	Wiring metals				Noble metal	Probe
	WN	W (asdepo)	W (CMP)	TiN		
Surface roughness (Ra) [nm]	0.28	1.13	0.28	0.96	0.91	-
Thickness of surface oxide layer [nm]	3.7	-	1.8	1.0	0.1	-
Nanoindenter hardness [GPa]	19.5	-	14.1	12.8	7.5	13.0

一本のプローブの繰り返し使用による摩耗累積の影響を除外するため、試験に用いたプローブは1回の試行ごとに交換した。なお、摺動によってプローブ先端は摩耗し、未使用状態のような球面ではなく平面に近い状態になってしまうため、前節のように AFM でプローブ先端曲率半径を測定することは行わず、代わりに試験後のプローブの先端は FE-SEM にて観察し、摩耗後の先端面積を算出した。具体的には、図②-(2)-1-1.52 に記したようにプローブの先端を真上から観察し、画像上の接触面から長径と短径をピックアップすることで、先端面積を楕円近似で算出した。その上で、プローブ摺動摩耗後の先端面積を見かけ上の接触面積と等価とみなし、接触抵抗値の相関を評価した。なお、先端面積の計測に当たっては、突起先端の平面部を接触面と定義し、その周囲に付着物があっても電気的導通に寄与していない可能性が高いことから、先端面積には含めなかった。

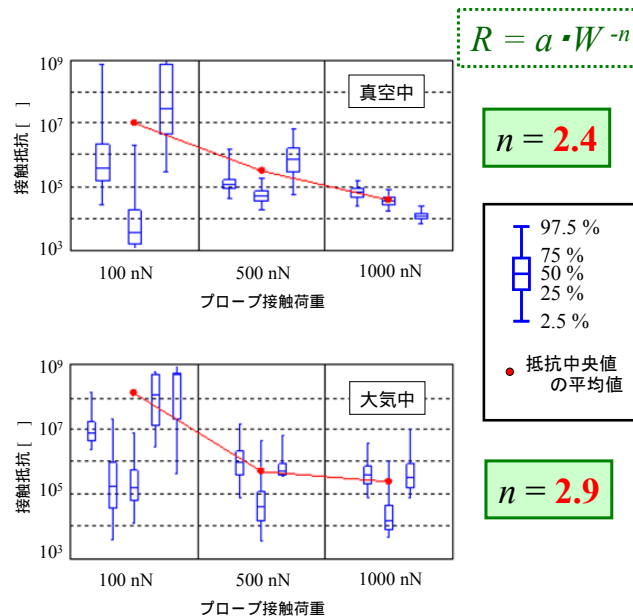


図②-(2)-1-1.52 試験後プローブの先端面積の評価

● 測定環境と接触荷重の影響

まず、測定対象媒体を W CMP 膜に固定し、前節の調査によって接触抵抗への寄与が明らかになっている測定環境（真空中/大気中）と接触荷重の影響の把握を行った。具体的には、両環境下でプローブの接触荷重を 100 nN/500 nN/1000 nN の 3 条件で変化させながら、接触抵抗の分布を調査した。なお、前節の手法を踏襲し、真空中 (10^{-3} Pa 以下) で測定を行う際は、媒体表面の物理吸着水の影響を除去するため事前に 300 /1 h 以上の媒体ベークを行っている。同一条件下で、3~5 回の測定を試行した。

結果を図②-(2)-1-1.53 に示す。縦軸には接触抵抗値を log スケールで表示している。グラフ上の赤点は、各試行における接触抵抗中央値の平均値を表す。まず、各条件において接触荷重を一定にして計測しているにも関わらず、計測値はときに 4~5 桁以上の極めて大きなばらつきを示す。しかし、接触荷重の増大により接触抵抗の平均値は低下し、まだばらつきも減少する。また、真空ベークにより接触抵抗値は低下し、その荷重依存性も低減されて傾斜がなだらかになっている。これらは非摺動接触時と定性的には同じ傾向である。しかし、接触抵抗値の平均値に対して、非摺動接触時と同様にカーブフィッティングを実施すると、パラメータ a および n の値は真空中&ベークありで $(\log a, n) = (12, 2.4)$ 、大気中&ベークなしで $(\log a, n) = (14, 2.9)$ となり、非摺動接触時には極めて影響が大きかったベーク有無の差が顕著ではなくなっている。



図②-(2)-1-1.53 測定環境と接触荷重の影響 (W CMP 膜)

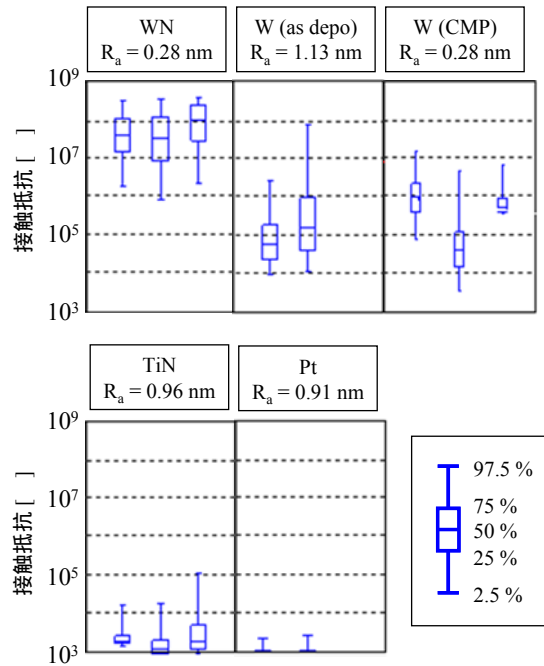
差異の原因となるのはおそらくプローブ先端および媒体の摩耗である。摺動摩耗によってプローブ先端が球面から平面に近くなるため、接触荷重の増減による真実接触面積の変動が球面に比べて小さくなり、結果として荷重依存性が低下する。また、媒体の摩耗によって、媒体表面の物理吸着水やコンタミネーションなどは除去されてしまうため、真空ベークの影響は小さくなる。結果として、摺動接触時における接触抵抗の挙動は Holm が提唱した古典理論にむしろ近づく方向となる。

なお、この実験において、プロジェクトの最終目標である『接触抵抗値 1 MΩ 以下』を達成できる可能性のある荷重条件は 500 nN 前後であるという結果が得られたことから、以後の実験では接触荷重を 500 nN に固定して評価を行うこととした。

● 媒体材料の影響

次に、表②-(2)-1-1.3 に記した 5 種の媒体を用いて、接触抵抗値の計測結果を比較した。前述のように接触荷重は 500 nN に固定し、また、先の実験で真空ベーク実施時と大気中測定の結果に大きな差が見られなかったことから、今回は大気中でのみ計測を行った。他の条件は表②-(2)-1-1.2 のものを採用した。各試料につき、2～3 回の測定を試行した。

結果を図②-(2)-1-1.54 に示す。接触抵抗値には強い材料依存性があり、WN > W > TiN > Pt の傾向にある。これに対し、同一材料で表面粗さの異なる試料 (W As depo/CMP) では結果に有意な差が見られず、表面粗さの影響は小さいことが分かる。

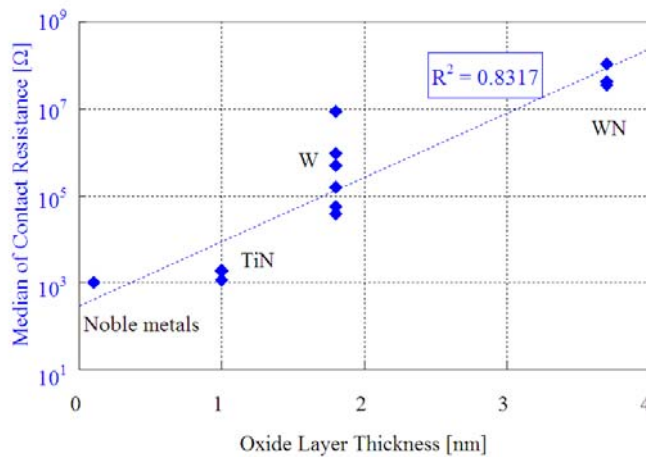


図②-(2)-1-1.54 摺動接触抵抗における媒体材料の影響

上記の測定結果を、X 軸を表面酸化膜厚、Y 軸を摺動接触抵抗分布の中央値としてプロットしたグラフを図②-(2)-1-1.55 に示す。グラフ上において酸化膜厚と接触抵抗中央値の間にはほぼ直線関係が成立しているが、Y 軸は log スケールで表示されているため、酸化膜厚 s と接触抵抗 R_f の間には式(3)の関係が成立していることになる。

$$R_f \propto \exp(s) \quad \dots\dots\dots (3)$$

これは、後述するトンネル電流の式と似た形であることから、接触抵抗値に対するトンネル電流の寄与が疑われる。



図②-(2)-1-1.55 表面酸化膜厚と摺動接触抵抗中央値

● 酸化膜厚と接触抵抗値の関数の詳細評価

以上のように、摺動接触抵抗値には表面酸化膜が支配的な役割を果たすが、厳密な議論のためには古典的な材料抵抗率比例の膜抵抗とトンネル電流の寄与の比較が必要になる。このため、更に媒体をいくつか準備した上で、追加実験を実施した。

追加実験に用いる3つの媒体の仕様を表②-(2)-1-1.4に示す。いずれもSiウェハ上に電極として貴金属であるPtがスパッタ成膜されているが、一つ目の媒体はPt電極膜をスパッタしたそのままの膜であり、その表面には極めて薄い自然酸化膜が形成されている。これは先の実験で用いたPt膜と同一のものである。一方、残り2つの媒体は、一つ目の媒体に対してO₂プラズマによるアッシング処理を行い、Pt膜表面の酸化を促進して酸化膜厚を増大したものである。これら3つの媒体の表面酸化膜はどちらもPtO_xであることから、純粋に酸化膜厚の影響のみを比較することを狙っている。

先の実験と同様に、表面酸化膜の厚さはXPSにより計測した。なお今回の計測の際には、酸化膜の厚さ計測のみではなく、酸化膜中のPtOとPtO₂の原子数比をXPSスペクトルの波形分離により算出した。なお、PtO結晶の格子定数は0.3~0.5 nm程度であり¹⁰⁾、自然酸化膜の計測結果である0.1 nmはこれより薄いことから、実際には自然酸化膜は均一膜の形は取っておらず、粒状のPtOが散在するような形態を取っていることが予想される。XPSで計測した膜厚はあくまで均一厚さの連続膜を想定した場合の算出結果であり、計測面積である200 μm内の平均的な膜厚を求めているにすぎないため、他のサンプルについても、実際の膜厚には場所によりばらつきが存在するものと考え

えられる。

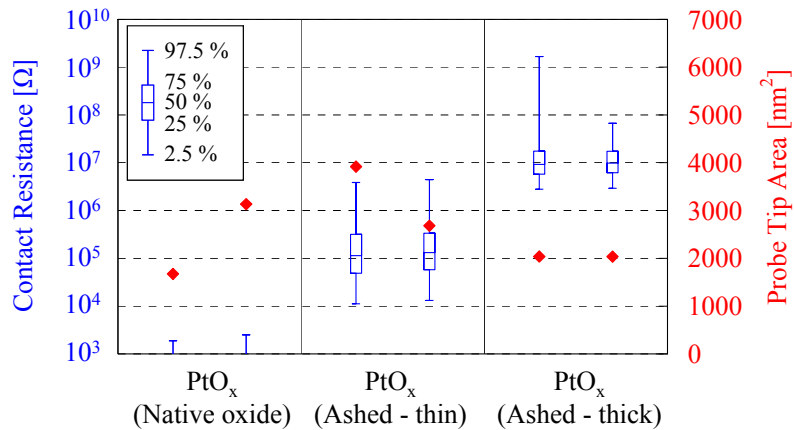
表面粗さは、タッピングモード AFM により計測を行った。なお、表②-(2)-1-1.4 では後の処理のため、一般的に表面粗さの表記に用いられる R_a 値ではなく、二乗平均粗さの R_q 値を記している。Pt 膜の表面が PtO_x 膜で覆われていくにつれて表面粗さが低下していることが分かる。

表②-(2)-1-1.4 Pt 膜上の PtO_x 膜媒体一覧

Name	Native	Ashed - Thin	Ashed - Thick
Electrode film	Pt (thickness: about 100 nm)		
Oxide film	PtO_x (native oxide)	PtO_x (O_2 ashing 1 min)	PtO_x (O_2 ashing 10min)
Oxide thickness	0.1 nm	1.9 nm	2.8nm
PtO:PtO ₂ ratio	1.00 : 0.00	1.00 : 1.09	1.00 : 1.75
Roughness (R_q)	1.23 nm	0.95 nm	0.34 nm

これらの媒体に対して有機溶媒および超純水による超音波洗浄を行い、先ほどと同じ条件(表②-(2)-1-1.2 のセンター条件)で SSRM による摺動試験を、各試料に対して 2 回ずつ実施した。プローブも前節と同じ公称先端直径 30 nm の Rh コートプローブを用いた。

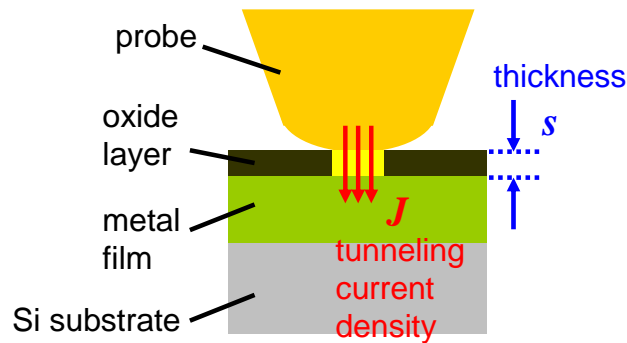
結果を図②-(2)-1-1.56 に示す。グラフ中の青い線は接触抵抗値を(第 1 Y 軸)、赤い点はプローブ先端面積を(第 2 Y 軸)それぞれ表す。前節同様、接触抵抗値の結果はボックスプロットにより表示した。酸化膜厚さが 0.1 nm である自然酸化 Pt 媒体では、接触抵抗値はほぼ測定レンジ下限 ($10^3 \Omega$) 以下の値となっており、良好な導電性を示しているのに対し、酸化膜厚さが 1.9 nm の酸化促進 Pt 媒体の接触抵抗値は中央値で 2 桁以上、ばらつきを含めた最大値では 3 桁以上大きい。更に酸化膜厚さが 2.8 nm になると、接触抵抗中央値は更に 2 桁上昇する。この調査においても、酸化膜厚と接触抵抗中央値の関係は明確な非線形性を示している。



図②-(2)-1-1.56 PtO_x膜の摺動接触抵抗値比較

● トンネル電流の寄与に関する考察

このように、酸化膜厚と摺動接触抵抗中央値の関係が非線形性を示したことから、PtO_x膜を介した電氣的接触においてもトンネル電流の寄与が示唆される。これを検証するために、図②-(2)-1-1.57のようなモデルを考える。



図②-(2)-1-1.58 トンネル電流を想定したモデル

2つの金属電極が膜厚 s の絶縁性酸化膜を挟んで相対するとき、印加されるバイアス電圧 V が、金属電極の平均仕事関数 ϕ よりも十分に小さい場合、両金属電極間を流れるトンネル電流の密度 J は、式(4)から式(6)で表される¹¹⁾。

$$J = J_L V \sqrt{\phi} \exp(-A_L \sqrt{\phi}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、

$$J_L = \frac{\sqrt{2m}}{s} \left(\frac{e}{h} \right)^2 \dots\dots\dots (5)$$

$$A_L = \frac{4\pi s}{h} \sqrt{2m\phi} \dots\dots\dots (6)$$

である。 e は電子電荷、 m は電子質量、 h はプランク定数をそれぞれ示す。これらの式を用いて、PtO_x膜のポテンシャル障壁が完全に理想的な矩形波形状であるような絶縁体だと仮定し、バイアス電圧 0.1 V のときの Rh プローブと Pt 電極の間のトンネル電流を試算した結果を、図②-(2)-1-1.59のグラフに緑色の線で示す。グラフの X 軸は酸化膜の厚さを、Y 軸はトンネル電流密度をそれぞれ表している。なお、試算に用いた仕事関数の値はそれぞれ、Rh は 4.98 eV、Pt は 5.65 eV とした¹²⁾。

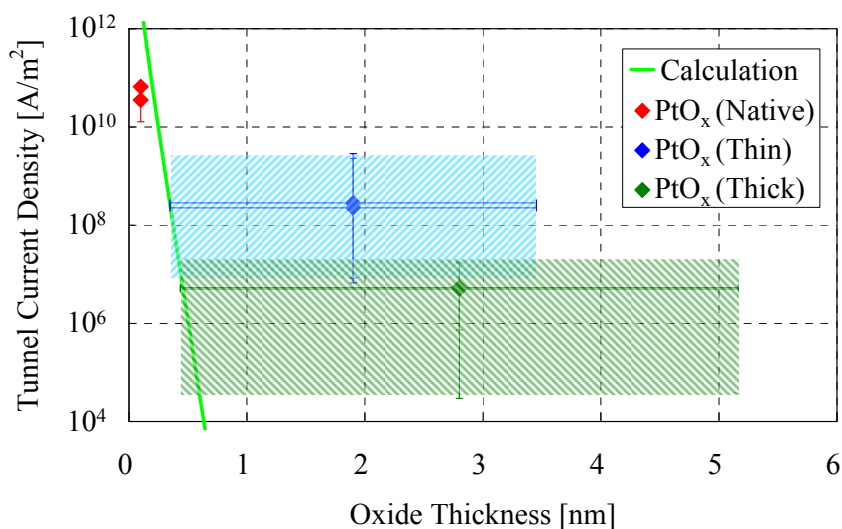
同じ図②-(2)-1-1.59のグラフ上に、実測された各試料におけるプローブ先端の電流密度の実測値をプロットした。電流密度は、接触抵抗値からオームの法則により導かれる電流値を、プローブ先端面積の実測値で割って算出した。グラフ上のプロット点は、X 軸を平均酸化膜厚の値、Y 軸を摺動接触抵抗値の中央値(図②-(2)-1-1.56のボックスプロットの中央)とした際の結果である。なお、接触抵抗値は大きな分布を持つが、この分布を、Y 軸方向のエラーバーとして表記した。

一方、酸化膜厚に関しても、成膜条件や結晶性などに起因する膜厚ばらつきが存在すると考えられる。そこで、平均酸化膜厚がわずか 0.1 nm である自然酸化 Pt 媒体の表面粗さを、Pt 電極膜本来の表面粗さ R_{q_Pt} であると想定し、式(7)を用いて酸化促進 Pt 媒体の表面粗さ R_{q_ox} から Pt 電極の表面粗さの影響を差し引くことで、酸化膜のみの厚さばらつき σ_{t_ox} を求めた。

$$\sigma_{t_ox} = \sqrt{R_{q_ox}^2 - R_{q_Pt}^2} \dots\dots\dots (7)$$

上記より導かれる酸化膜厚の標準偏差を元に、 $\pm 2\sigma$ の範囲を図②-(2)-1-1.59グラフの X 軸方向エラーバーとして表記した。2つの酸化促進 Pt 媒体については、X 軸および Y 軸の両エラーバーで囲まれる範囲をハッチングして表記

した。



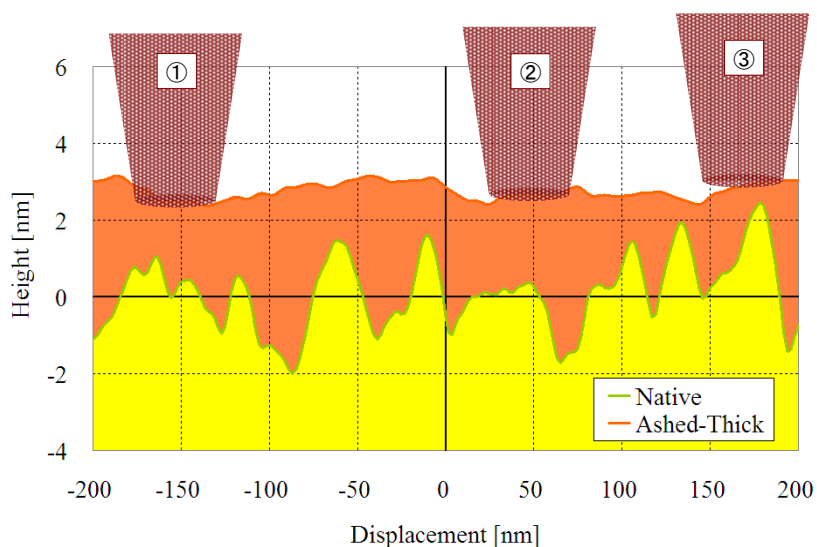
図②-(2)-1-1.59 トンネル電流密度理論値と実測値の比較

このようにしてプロットした実測結果を理論計算値と比較する。自然酸化 Pt 媒体については、実測電流密度が理論値よりも小さくなっている。しかし、自然酸化 Pt 媒体の実測結果は SSRM アンプの測定レンジ下限 ($10^3 \Omega$) によるサチュレーションの影響を受けているため、仮に真の接触抵抗値が $10^0 \sim 10^2 \Omega$ のオーダーであったとすれば、電流密度も $10^{11} \sim 10^{13} \text{ A/m}^2$ のオーダーとなり、理論値上に乗ってくることになる。前述のように自然酸化 Pt 媒体の表面 PtO_x は均一膜ではないと推測されるため、PtO_x が存在していない箇所については更に電流密度が大きくなる可能性もある。

しかし一方で、2つの酸化促進 Pt 媒体では、酸化膜厚が最も薄い状態（膜厚 0.3~0.4 nm 程度）で理論値と実測値が一致するという結果になった。これは、プローブ先端が接触している領域内において、最も酸化膜厚が薄い部分にトンネル電流が集中的に流れており、酸化膜が厚くなっている部分は電流実測結果に寄与しないということを意味している。

上記の理屈が成り立つためには、プローブ先端が接触している領域近傍において、どこか一箇所は常に酸化膜の薄い部分が存在していなければならない。これを確認するために、プローブ先端の接触状態の推定を試みる。図②-(2)-1-1.60 のグラフは、自然酸化 Pt 媒体と、酸化膜厚 2.8nm の厚い酸化促進 Pt 媒体の表面形状 AFM 計測結果から断面プロファイルを切り出し、両者の平

均高さの差がちょうど酸化膜厚である 2.8 nm になるように、両者をオフセットして表記したものである。すなわち、地の Pt 膜の表面上に平均膜厚 2.8 nm の PtO_x が積層されている状態を模している（実際には地の Pt 膜の凹凸と PtO_x 膜表面の凹凸には相関があると推測されるが、ここではその影響を考慮せず、ただ異なる 2 箇所の実測断面プロファイルを重ねているにすぎないことに注意が必要である）。一方、図②-(2)-1-1.56 が示すように、摺動摩擦後のプローブ先端面積は 2000~4000 nm² 程度であり、その直径はおおむね 50~70 nm となる。また、別途調査の結果、一回のプローブ摺動において媒体側酸化膜に生じる摩擦は 0.3~0.5 nm 程度であったことを受け、このプローブが PtO_x 膜を 0.3~0.5 nm 程度摩擦させながら媒体表面にめりこむように接触している状態を想定すると、ちょうど図②-(2)-1-1.60 に示した①~③のような要領でプローブが媒体表面上に存在していることになる。このとき、図の③に示した位置にプローブが存在していれば、プローブ先端と Pt 膜との再接近距離は 0.4 nm 程度であり、トンネル電流のみではほぼ接触抵抗値を説明できることになる。しかし、①、②にプローブが存在している場合、プローブ先端から Pt 膜まで 1~2 nm 程度離れていることになり、トンネル電流のみでの現象説明は難しくなってくる。



図②-(2)-1-1.60 膜の断面プロファイルとプローブ先端の接触状態

以上から、表面が Pt 酸化膜で覆われた Pt 膜に対する摺動接触抵抗の挙動にはトンネル電流の寄与が認められるものの、酸化膜自身の抵抗率に起因する

抵抗との重ね合わせを想定しなければ現象を説明し切れないことが分かる。なお、図②-(2)-1-1.56 の摺動接触抵抗中央値から逆算した酸化促進 Pt 媒体 (酸化膜厚 2.8 nm) の酸化膜抵抗率は約 $10^1 \Omega\text{m}$ となる。Pt 酸化膜の抵抗率については $10^{-2} \Omega\text{m}^{13)} \sim 10^4 \Omega\text{m}^{14)}$ と様々な値が報告されているが、前述した算出値はこれら既報値と比べても決して不自然な値ではないことを補記しておく。より厳密な議論のためには、酸化膜の絶縁破壊、リーク電流などの影響も考慮する必要がある。

● 摺動接触抵抗値に関するまとめ

上記の検討により判明した、摺動接触抵抗値の挙動モデルをまとめると以下のようなになる。

- ・非摺動接点においては、物質表面付着物など阻害要因や、接触面における塑性変形の発生により、接触抵抗と接触荷重の関係は Holm らの唱える古典理論から乖離する。しかし、摺動接触においては、プローブおよび媒体の摩耗によってこうした阻害要因が除去されるためこれらの影響が小さくなり、むしろ接触抵抗挙動は、摩耗後の表面酸化膜厚のみによってシンプルにほぼ決定される傾向に近づく。
- ・真実接触面積の増大は、接触抵抗値の低減に直接的には寄与しない。接触荷重一定の条件下においては、面積増大は接触面圧力の低下につながるため、上述した物質表面付着物や表面酸化膜などの阻害要因を除去する力が失われ、逆に接触抵抗値の増大要因となり得る。
- ・表面を酸化膜で覆われた媒体に対するプローブ摺動接触時の接触抵抗値は、摩耗により薄くなった酸化膜の最薄部を流れるトンネル電流と、古典的な材料抵抗率比例の酸化膜抵抗が重ねあわさった複雑な挙動を示す。

イ. ナノトライボロジーモデル構築(2)：摩擦力とプローブ摩耗

一般に摩擦力は、物体間の真実接触面において発生した凝着力を剪断によって引離すために必要な力の総和として定義されると考えられている。接触荷重の増大とともに物体表面の変形によって真実接触面積が増加し、それに伴って凝着力の総和が増えるために、結果として接触荷重の増大に比例して摩擦力が増えることになる。凝着力には、大きくは以下の4つが存在する。

- 1) 原子の化学的な結合力
- 2) 静電気力
- 3) 凝縮した液体の表面張力
- 4) ファンデルワールス力

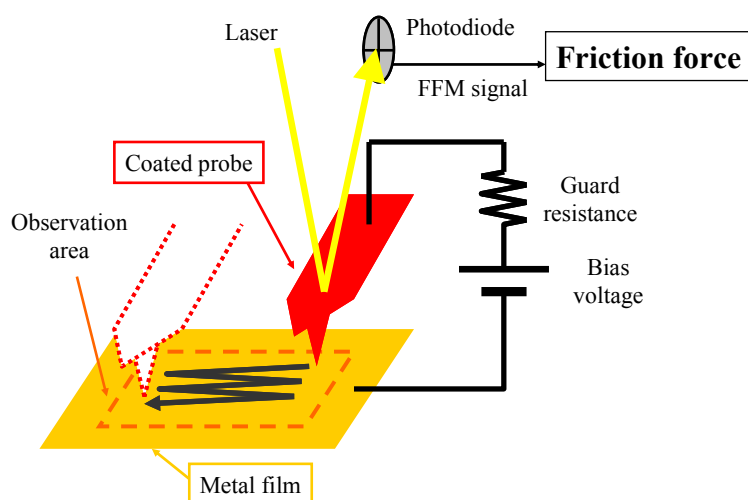
特に 1), 4) は、接触する物体同士の組成に依存するものであり、その大小を理論的に説明するようなシンプルな法則はいまだ確立されていない。また、2) は物体間に印加されるバイアス電圧、3) は摺動を行う系の周囲環境および湿度にそれぞれ影響を受けるものと考えられる。

一方、摩擦力と摩耗のあいだに一定の相関関係が認められていることもよく知られた概念であり、両者は同一の視点で議論することが求められる。先に述べた凝着力によって物体間の真実接触面部分が剪断されることで生じる摩耗を一般に『凝着摩耗』と呼び、あらゆる摩耗現象の中で最も基本的な形態であると言われているが、その生成機構は十分には明らかにされていない。これに対し、特に硬い材料と柔らかい材料の間で摺動が発生する際、摺動面が切削の要領で大きく削れるタイプの摩耗を『アブレッシブ摩耗』と呼ぶ。

これらを念頭に置き、本節では実際のデバイスに近い材料系、摺動条件を念頭に置いた上で現象の評価およびその結果の物理的解釈を行い、摩擦力およびプローブ摩耗を記述する挙動モデルの構築を目指す。

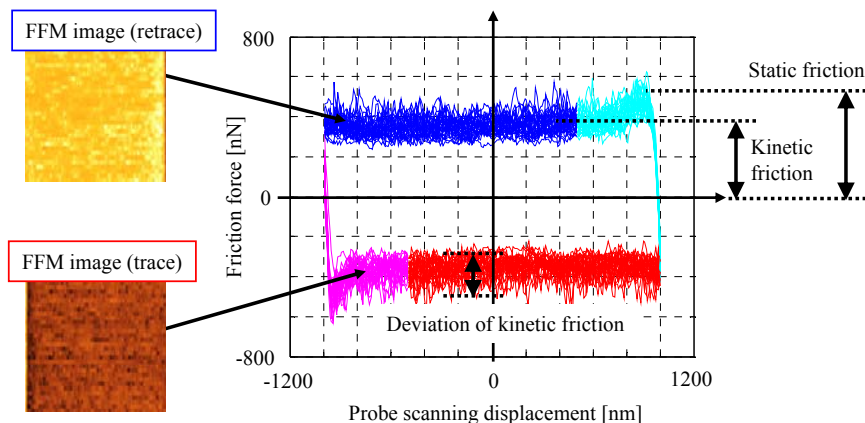
● 摩擦力の計測方法と実験手順

摩擦力の測定には、環境制御型プローブ顕微鏡ユニット『SPA-300HV』（SII ナノテクノロジー社）の一機能である摩擦力顕微鏡(FFM: Friction Force Microscopy)を用いる(図②-(2)-1-1.61)。FFMでは、プローブ先端と媒体が摺動接触する際、プローブのカンチレバー長手方向と直交する方向に媒体を摺動させる。するとプローブ先端に働く摩擦力によってカンチレバーに振れが発生する。通常はカンチレバーの曲げ(接触荷重に比例)を検出するために用いられる光テコの4分割フォトダイオードを用いてこのカンチレバー振れ量を検出し(FFM 信号)、それに然るべき係数をかけることで摩擦力へと変換する。



図②-(2)-1-1.61 FFMによる摩擦力計測

具体的な摩擦力算出の手続きを説明する。まず、所定の観察エリアについて、FFM 信号を2次元マッピングした FFM 像を計測する。この際、AFM 像や SSRM 像のように摺動の往路のみではなく、復路についても像を計測する。そして計測された FFM 像からスキャンラインごとに往路と復路の FFM 信号の平均値を差し引くことによって、FFM 信号のオフセットやドリフトを除去する。その後、スキャンラインごとに得られた FFM 信号を、横軸にスキャン方向変位 (FFM 像の X 軸変位)、縦軸に FFM 信号としてプロットすると、フリクショナルカーブと呼ばれる図②-(2)-1-1.62 に示したグラフがスキャンラインの数だけ得られる。このうち、プローブの摺動方向折り返し直後に、一時的に FFM 信号の値が大きくなる部分 (水色線、ピンク色線で表した領域) が、静止摩擦の挙動を表す。逆にそれ以外の、FFM 信号の値がほぼ一定になっている部分 (青色線、赤色線で表した領域) が動摩擦の挙動を表す。これに基づき、このグラフから、水色、ピンク色の部分をデータ処理から除外し、青色、赤色の部分の平均値および分散を、動摩擦力およびそのばらつき幅としてそれぞれ算出した。



図②-(2)-1-1.62 動摩擦力の算出

計測時のプローブ摺動条件を表②-(2)-1-1.5に示す。□ $2\ \mu\text{m}$ のエリアを32回の走査でマッピングするため、得られるフリクショナルカーブの数も32組となる。また、計測の前に計8往復のプリスキャン動作が行われるため、1回の測定における総摺動距離は約 $160\ \mu\text{m}$ となる。摺動速度や接触荷重は、摺動接触抵抗計測時の摺動条件と一致させた。更に、このときの実験系と電気的な状態を一致させ、凝着力に対する静電力の影響を一定にする目的から、プローブに対し $0.1\ \text{V}$ のバイアス電圧を印加した。一方で、経路への過電流を防止するため、経路に $8.8\ \text{M}\Omega$ の保護抵抗を挿入した(図②-(2)-1-1.61)。測定は大気中で行ったが、別途評価により環境湿度の影響が今回の系における摩擦摩耗測定結果に与える影響はそれほど大きくないことが確認されたため、実験において環境湿度の制御は行わないこととした。摺動対象媒体は測定の事前に有機溶媒および超純水による超音波洗浄を実施した。

表②-(2)-1-1.5 プローブ摺動条件 (摩擦力&摩耗計測)

Observation area	$2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$
Scanning line #	32 lines
Total sliding distance	about $160\ \mu\text{m}$
Sliding speed	$0.4\ \mu\text{m/s}$
Probe contact force	$500\ \text{nN}$
Bias voltage	$0.10\ \text{V}$
Environment	Atmosphere

また、摺動接触抵抗値計測時と同様に、試験に用いた後のプローブの先端

は FE-SEM にて観察した上で、プローブの先端面積を楕円近似にて算出し(図(2)-1-1.52)、これをプローブの摩耗量の評価指標とした。

● 摩擦摩耗評価用サンプル

測定に用いたサンプルは表②-(2)-1-1.6 の通り。プローブは摺動接触抵抗評価に用いた Rh コートプローブ（公称先端直径 30 nm）に加え、摩耗評価実験用に、TiN（表では便宜的に TiN-A と表記）、W、SiN など、半導体材料に一般的に用いられる様々な材料を Si プローブ先端にスパッタ成膜したプローブを用意した。先端の直径はコーティング材により若干のばらつきがあるものの、おおむね Rh と同じ直径 30 nm に揃うように成膜時間を調整した。また、コーティングを行っていない Si のプローブそのままのものも用意した。

一方、摺動対象媒体側の材料としては、接触抵抗計測時に用いた W(as depo, CMP の 2 種)、WN、TiN、Pt に加え、表面酸化膜の薄い貴金属において材質の差が凝着力、ひいては摩擦力に与える影響を調査するため、貴金属媒体として更に Au、Rh、Ru、Pd 膜のサンプルを用意した。いずれも Si 基板の上に、Ti を下地としてスパッタ成膜（膜厚狙い：100 nm）したものである。この際、Ru については下地となる Ti の膜厚を調整することで、Ru の成膜条件を同じにしつつ表面粗さの異なる 2 つのサンプルを作成した。これにより、表面酸化膜の厚い W だけでなく、表面酸化膜の薄い貴金属についても表面粗さの影響を同一材料で評価できるようにした。

表②-(2)-1-1.6 摩擦摩耗評価用サンプルおよび物性値一覧

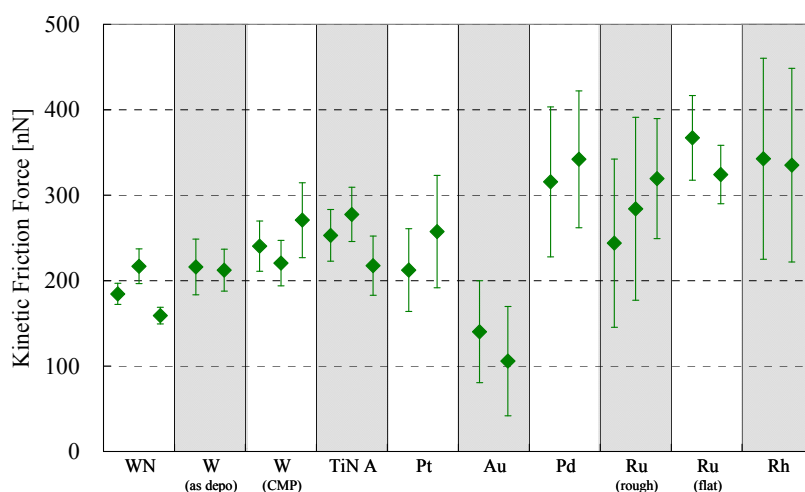
Category	Wiring metals					
Material	WN	W (as depo)	W (CMP)	TiN A		
Surface roughness (Ra) [nm]	0.28	1.13	0.28	0.96		
Thickness of surface oxide layer [nm]	3.7	-	1.8	1.0		
Nanoindenter hardness [GPa]	19.5	-	14.1	12.8		
Category	Noble metals					
Material	Pt	Au	Pd	Ru (rough)	Ru (flat)	Rh
Surface roughness (Ra) [nm]	0.91	0.87	1.33	0.99	0.52	1.07
Thickness of surface oxide layer [nm]	0.1	0.0	0.2	0.1	-	0.3
Nanoindenter hardness [GPa]	7.5	2.3	4.3	13.2	-	13.0
Category	Probes					
Material	Rh	W	TiN	SiN	Si	
Nanoindenter hardness [GPa]	13.0	14.1	12.8	12.3	13.5	

各サンプルについてはタッピングモード AFM により表面粗さを、ナノインデンテーションにより硬度を、断面 TEM および XPS により表面酸化膜厚さを

計測した。これらの結果も併せて表②-(2)-1-1.6 に示す。なお、プローブのコーティングに用いた材料の硬度は、平らな Si 基板上に同一の成膜プロセスで厚さ 100 nm 以上の成膜を行った面に対してナノインデンテーションを実施することで測定した。

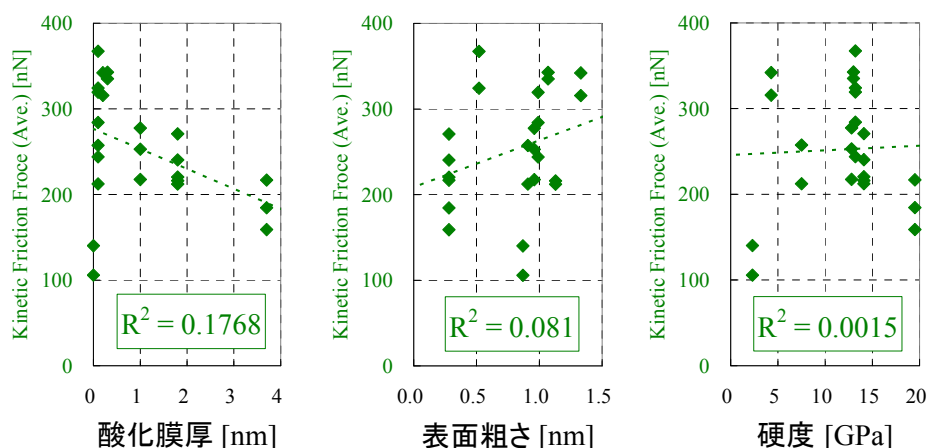
● 材料物性値の影響～摩擦力

前述した全ての媒体に対して、Rh プローブを用いて動摩擦力を計測した。各媒体に対し、2 回～3 回の測定を試行した結果を図②-(2)-1-1.63 に示す。動摩擦力の平均値を◆点、動摩擦力の分散（ばらつき）をエラーバーとして表記している。接触荷重が 500 nN であることを考えると平均動摩擦係数は 0.1～0.4 程度ということになり、マクロな系における一般的な無潤滑摺動時の動摩擦係数と同程度の値が得られている。



図②-(2)-1-1.63 媒体材料と摩擦力

上記の結果から、それぞれの試料媒体における 3 つの材料物性値（表面粗さ、表面酸化膜厚、硬度）の影響の大きさを評価する。具体的には、それぞれの物性値を X 軸に、動摩擦力の平均値を Y 軸にプロットし、両者の線形近似直線を引いた際の、決定係数 R^2 の値の大小に着目した。なお、同一材料で表面粗さの異なる媒体（W、Ru）については、表面酸化膜厚および硬度は同一であるとして処理を行った。結果を図②-(2)-1-1.64 に示す。

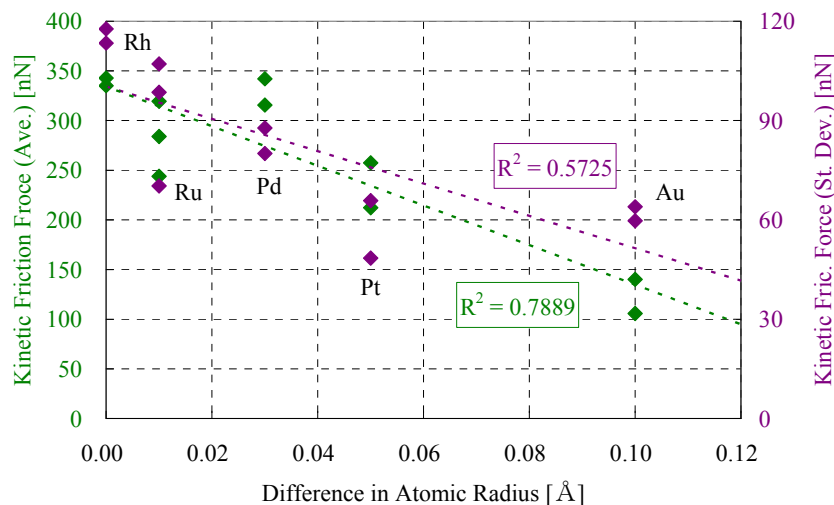


図②-(2)-1-1.64 各種材料物性値と平均動摩擦力の相関

3つのグラフを見比べると、3つの材料物性値のうち、最も摩擦力との相関が強いのは表面酸化膜厚であることが分かる。改めて図②-(2)-1-1.63を見てみると、酸化膜の薄い貴金属系6媒体においては、摩擦力のばらつきが非常に大きく、また材料による摩擦力の大小が顕著である。特にプローブ、媒体ともにRhである条件（とも材）で摩擦力が最大となっている。これに対し、非貴金属系4媒体においては摩擦力の差がほとんど見られず、またばらつきも小さく非常に値が安定している。表面酸化膜によってプローブ先端の原子間相互作用が低下し、それが摩擦力の低減および安定化に寄与した可能性がある。

ただし、3つの物性の中で最も相関が強いとはいえ、酸化膜厚と動摩擦力（平均）との間の決定係数 R^2 は約 0.18 と決して高くはない。これは、酸化膜が薄い貴金属媒体6種においては、必ずしも酸化膜厚と摩擦力との間に相関が認められていないことが原因となっている。貴金属媒体の摩擦力に関しては、何か他の原理が働いていると考えられる。

貴金属同士の摺動接触における原子間相互作用起因の摩擦力を決定する要素として、安藤らが提唱する、摩擦係数と再近接原子間距離（原子半径）の差に相関関係があるという説¹⁵⁾に着目する。そこで、貴金属媒体6種のうち、表面粗さが他と大きく違うRu (flat)膜を除いた5種について、プローブ被覆材であるRhとの最近接原子間距離の差分をX軸、実測された平均動摩擦力を左の第1Y軸（緑線）、動摩擦力の分散を右の第2Y軸（紫色線）としてプロットした結果を図②-(2)-1-1.65に示す。両者の間に強い相関関係が見られ、安藤らの主張した傾向が確認できる。

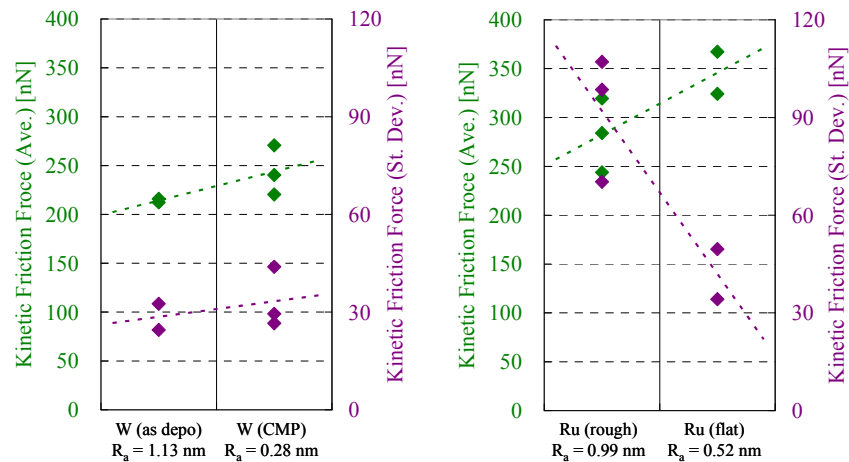


図②-(2)-1-1.65 最近接原子間距離の差分と摩擦力

一方、表面酸化膜に比べると、表面粗さと摩擦力との相関はそれほど強くはないものの、若干の相関が認められる。そこで、同一材料で表面粗さの異なる媒体 (W、Ru) のみの結果に着目し、それぞれにおける動摩擦力の平均と分散をプロットしたものを図②-(2)-1-1.66 に示す。

同一材料同士の結果を比較すると、表面の平坦化によって、平均摩擦力が増大する傾向にあることが分かる。これは図②-(2)-1-1.64 とは逆の傾向であるが、他の物性値の影響が混在した図②-(2)-1-1.64 の結果ではなく、図②-(2)-1-1.66 の方が物理的傾向を正確に表しているものと考えられる。また、摩擦力の分散は W では表面粗さによらずほぼ一定な一方で、Ru では表面粗さの減少によって明確な分散の増大が見られる。

上記の現象は、媒体の表面粗さの増減に伴う、見かけ上の接触面積 (= プローブ先端面積) に対する真実接触面積の割合の変化によって説明することができる。表面粗さが増大すると真実接触面積が減少するため、接触面において働く原子間相互作用も低減し、結果として摩擦力は低下する。これに対し、媒体がフラットになると真実接触面積は見かけ上の接触面積に近づき安定するため、摩擦力のばらつきも減少することになる。この仮説は、表面酸化膜が薄いため原子間相互作用の影響が大きい Ru 膜において、上述した傾向がより顕著に見られていることから裏付けられる。



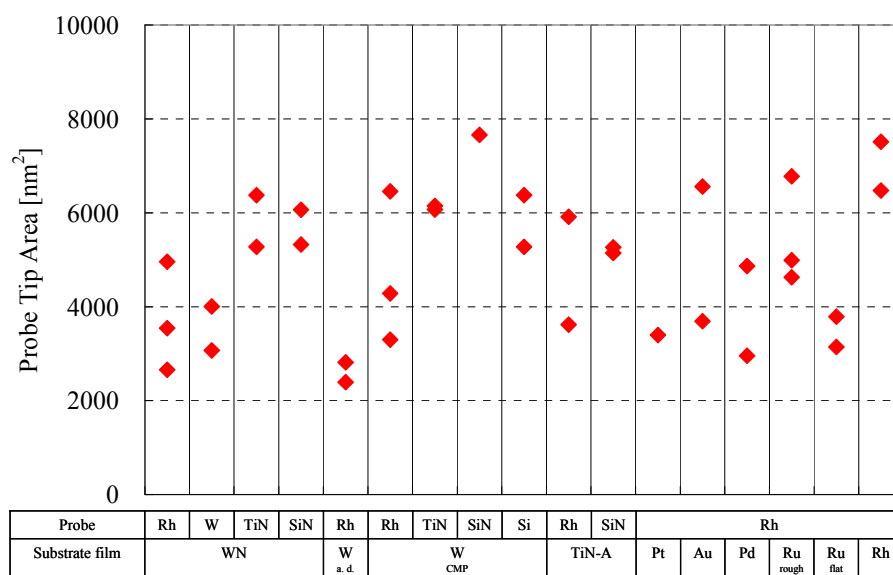
図②-(2)-1-1.66 同一材料で表面粗さの異なる媒体の比較

なお、媒体の硬度と摩擦力との間には相関がほとんど見られなかった。

● 材料物性値の影響～プローブ摩耗

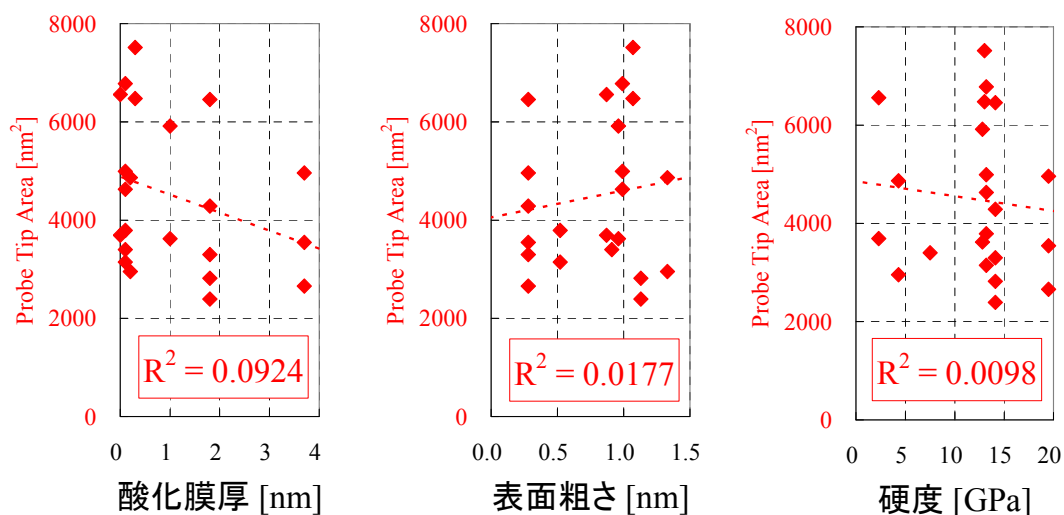
以上のように、摩擦力に対して最も影響の大きい材料物性値は表面酸化膜厚であり、硬度の影響は小さかった。仮に、プローブ先端の摩耗において凝着摩耗が支配的であるとすれば摩擦力と摩耗の挙動に同様の傾向が見られるはずだが、アブレッシブ摩耗が支配的であれば、相対的に硬度の影響が大きくなっていくことが予想される。これらを踏まえ、プローブ摩耗の評価を実施した。

摩耗評価においては、前節で摩擦力計測に用いたプローブ先端の面積を計測したほか、媒体を WN、W (CMP)、TiN の 3 種に限って、表②-(2)-1-1.6 に記した Rh 以外のプローブでも摺動試験を行い、同様に摺動後のプローブ先端面積を計測した。なお、その際の摺動条件は前節と同一 (表②-(2)-1-1.5) にした。計測されたプローブ先端面積を図②-(2)-1-1.67 に示す。非常に個体ばらつきが大きく、同一のプローブ材料および媒体材料を用いた場合においても先端面積に 2 倍程度の開きがあるケースも見受けられる。



図②-(2)-1-1.67 プローブ被覆材料&媒体材料とプローブ摩耗

まずは、それぞれの試料媒体における材料物性値の影響の大小のみを切り分けるため、上記の結果のうち Rh プローブを用いた計測結果のみをピックアップし、摩擦力分析の手法と同様に、それぞれの物性値を X 軸に、摩耗後のプローブ先端面積を Y 軸にプロットして、両者の線形近似直線を引いた際の決定係数 R^2 の値の大小を評価した。結果を図②-(2)-1-1.68 に示す。

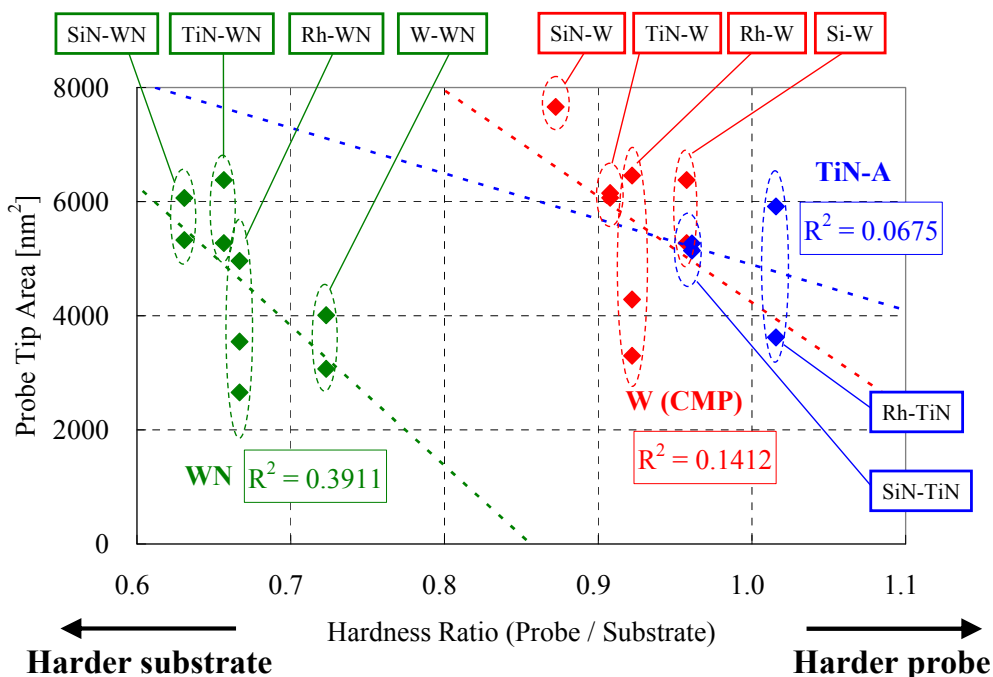


図②-(2)-1-1.68 各種材料物性値とプローブ摩耗の相関

3つの材料物性値とプローブ摩耗との相関は、決定係数 R^2 が 0.1 以下と、いずれもそれほど高くない。特に硬度は $R^2 = 0.01$ 以下と最も小さい。これは、プローブの摩耗において凝着摩耗が支配的になっていることを示唆している。

一方で、前節の摩擦力評価においては、表面酸化膜が厚い媒体では原子間相互作用が低減し、摩擦力が減少するという傾向が見られた。このことから考えると、表面酸化膜が厚い媒体のみに着目すれば、凝着摩耗の影響が相対的に低下し、アブレッシブ摩耗に支配された挙動を取っている可能性がある。

そこで、今度は図②-(2)-1-1.67 の結果の中から、複数のプローブ材料を WN、W(CMP)、TiN の3種に媒体に対して摺動させたときの結果のみをピックアップし、個々の媒体ごとに硬度とプローブ摩耗の関係をまとめた。図②-(2)-1-1.69 のY軸はプローブ先端面積を、X軸はプローブと媒体の硬度比を表している。X軸の値が大きくなるほどプローブが媒体より硬くなることから、摺動後のプローブ先端面積についても小さくなることが予想される。実際にグラフを見てみると、一つの媒体での結果のみに着目すれば、グラフは右肩下がりになっていることが分かる。また、決定係数 R^2 も、図②-(2)-1-1.68 よりは大きな値を示している。このことから、上述した仮説の妥当性が示されている。

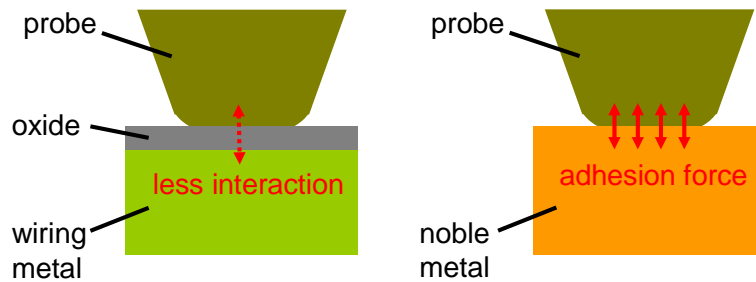


図②-(2)-1-1.69 同一媒体におけるプローブ硬度と摩耗の相関

上記の議論からも、表面酸化膜厚はプローブ先端摩耗に支配的なモード(凝着摩耗/アブレッシブ摩耗)を切り替えるキーファクターとしての役割を果たしていることが示唆される(図②-(2)-1-1.70)。実際、3つの材料物性値とプローブ先端面積との間の決定係数は、表面酸化膜厚が相対的に最も大きい。

表面に何らかの酸化膜が存在する非貴金属系媒体においては、アモルファス的に結晶格子の乱れた酸化膜がある種の固体潤滑剤のような役割を果たすと同時に、プローブ材料と媒体材料との間に原子間相互作用が働くことを阻害するため、結果として凝着摩耗の傾向が薄れ、アブレッシブ摩耗の傾向が強まる。このため、同一媒体におけるプローブの摩耗はプローブ側材質の硬度の影響を強く受けるようになり、原子半径など、凝着摩耗に効くといわれるパラメータは影響してこなくなる。

一方、表面酸化膜が極端に薄い貴金属同士の摺動においては、真実接触面における原子間相互作用の働きが無視できなくなり、凝着摩耗の傾向が強まる。このため、摩擦力のばらつきは大きくなり、また摩擦力が極端な材料依存性を示すようになる。更に、真実接触面積と相関の強いパラメータである表面粗さが、摩擦力に対して強い影響を示してくるようになるものと考えられる。



図②-(2)-1-1.70 酸化膜の有無による摩擦摩耗モードの違い

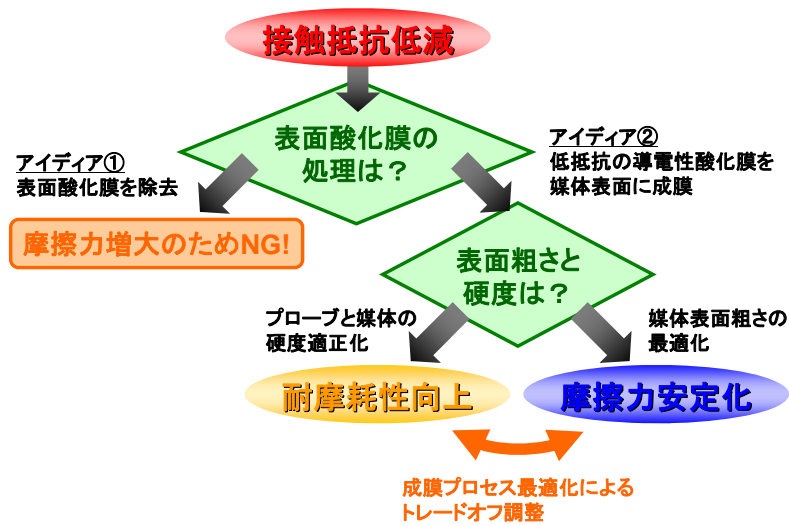
● 摩擦力およびプローブ摩耗に関するまとめ

上記の検討により判明した、摩擦力およびプローブ摩耗の挙動モデルをまとめると以下のようなになる。

- ・表面酸化膜厚の大小により、摩擦摩耗現象のモードが変化する。酸化膜が極端に薄い場合、材料の原子間相互作用による凝着摩耗の影響が顕在化するのに対し、酸化膜が厚い場合は上述した相互作用の働きが抑制されるため、プローブの摩耗低減、および摩擦力の安定化に対しては有利に働く。
- ・表面酸化膜が厚い系においては、凝着摩耗の傾向が弱まり、代わってアブレッシブ摩耗の傾向が強まるため、プローブの硬度の増大がプローブ摩耗抑制に対し有効になる。
- ・表面粗さのプローブ摩耗に対する寄与は不明瞭だが、摩擦力に対してはある程度の影響を有する。また、その影響は表面酸化膜の薄い貴金属媒体のほうが強い。表面粗さによって、原子間相互作用の働く真実接触面積の大小が変化しているためと考えられる。

ウ. モデルに基づくナノトライボロジー現象の制御

ここまでの検討によって得られたナノトライボロジー現象の挙動モデルに関する知見を元に、『接触抵抗値低減』『摩擦力安定化』『プローブ耐摩耗性向上』の3つのトライボロジー的機能要求のトレードオフ関係を両立し得る系とは、具体的にどのような系であるかを考察する（図②-(2)-1-1.71）。

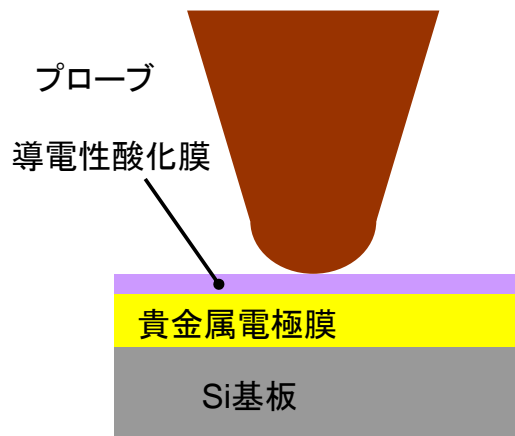


図②-(2)-1-1.71 系の材料選択および設計最適化プロセス

まず、プローブ摺動接触時における接触抵抗値の決定に関するキーファクターは媒体表面の酸化膜であり、表面粗さ、硬度といった他の物性値の影響は小さい。また、摺動条件に関わる因子としては、接触荷重は適切に制御しなければいけないものの、周囲環境（大気/真空、湿度等）については積極的に制御を行う必然性は薄いと言える。これを受け、接触抵抗値を低減させる具体策として以下の2つが考えられる。

- (1) プローブの一度の摺動で表面の酸化膜が完全に除去されてしまうくらい表面酸化膜の薄い媒体を採用する
- (2) 酸化膜の材料抵抗率に比例する抵抗が、トンネル電流により決定される見かけの抵抗と同等程度であるような、抵抗率の低い表面酸化膜を有する媒体を採用する

これに対し、摩擦力および摩耗現象においても、やはりキーファクターは表面酸化膜の有無であることが明らかになった。加えて、原子間相互作用に起因する摩擦力やプローブ凝着摩耗を低減するためには、接触抵抗値の場合とは逆に、ある程度の表面酸化膜が存在しているほうが有利であることが示された。従って、『接触抵抗値低減』『摩擦力安定化』『プローブ耐摩耗性向上』の3者のトレードオフ関係最適化を狙う場合、上述した2つの選択肢のうちの(1)は採用不可ということになり、(2)の選択肢が有望となる。具体的には、図②-(2)-1-1.72 に示したような系になる。



図②-(2)-1-1.72 媒体表面に極薄の導電性酸化膜を成膜した系

摩擦摩耗に関する検討ではこれ以外に、表面酸化膜を有する媒体においては、プローブ摩耗の低減に硬度が、摩擦力の安定化に媒体表面粗さがそれぞれ寄与することも明らかになっている。従って、図②-(2)-1-1.72 を構成する表面酸化膜の材質を決定した後で、プローブの摩耗と摩擦力が低減されるように、膜の硬度および表面粗さの設計値を最適化していく、というプロセスを経れば、先に述べた3者のトレードオフ関係を最適化することが可能になると考えられる。

● RuO_x 膜による改善検討実験

Ru 酸化物の中でも最も一般的である二酸化ルテニウム(RuO₂)は、導電性を示すことが多いルチル構造の金属酸化物の中でも、特に抵抗率が低いことで知られている。これを受け、ルテニウムの酸化膜(RuO_x膜)を図②-(2)-1-1.72 に示した系における導電性酸化膜として利用することを試みる。

本来は、RuO_x 膜の下地となる電極膜の材料についても最適化検討の範囲に含めなければいけないところであるが、今回は簡易的な成膜プロセスで設計パラメータを振ることを優先したため、Ru スパッタ膜に対してO₂アッシング処理を行うことにより RuO_x 膜を生成した。本節の試験に用いるために用意したサンプルを表②-(2)-1-1.7 に示す。ベースとなるのは、表②-(2)-1-1.6 にある2つの Ru 膜媒体のうち、平坦なほう (Ru flat) である。これに対し、アッシャーで 10 秒、60 秒ずつアッシングを実施した膜を作成した。更に、RuO₂ のスパッタターゲットから直接、Si 基板表面の熱酸化 SiO₂膜の上に RuO_x を成膜したサンプルについても用意した。この媒体の RuO_x 単一膜の抵抗率を四探針

法にて計測したところ、抵抗率は $1.2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ と良好な導電性を示した。この RuO_x スパッタ膜をナノインデンテーション測定したところ硬度は 13.5 GPa となり、Ru 膜単独のときとそれほど変わらない結果となった。このことから、本節の試験に用いる媒体の硬度はいずれも同等程度であると考えられる。

表②-(2)-1-1.7 Ru 膜上の RuO_x 膜媒体一覧

Name	Native (flat)	Ashed - Thin	Ashed - Thick	RuO_x sputtered
Electrode film	Ru (thickness: about 100 nm)			RuO_x (sputtering)
Oxide film	RuO_x (native oxide)	RuO_x (O_2 ashing 10 sec)	RuO_x (O_2 ashing 60 sec)	
Oxide thickness	0.1 nm	2.7 nm	7.0 nm	about 100 nm
$\text{RuO}_2 : \text{RuO}_{3,4}$ ratio	3.6 : 1.0	1.3 : 1.0	2.0 : 1.0	2.6 : 1.0
Roughness (R_a)	0.52 nm	0.52 nm	0.96 nm	1.07 nm
Hardness	13.2 GPa	-	-	13.5 GPa

その他の膜物性値についても併せて表②-(2)-1-1.7 に示す。酸化膜の厚さは、自然酸化 Ru 膜媒体と酸化促進 Ru 膜の RuO_x が薄いほうの媒体については XPS で、また 2 つの酸化促進 Ru 膜媒体は断面 TEM 観察でそれぞれ計測した。 RuO_x の薄い酸化促進 Ru 膜については両測定手法の結果を比較したが、いずれも 2.7 nm と一致した値を示した。また、全試料における Ru 酸化物中の RuO_2 とそれ以外(RuO_3 、 RuO_4)の成分比を XPS で計算したところ、ばらつきはあるもののいずれも RuO_2 の方が主成分となった。なお、 RuO_2 ターゲットを用いて成膜した膜においても、 RuO_2 以外の成分は含まれていた。一方、表面粗さはタッピングモード AFM により計測を行った。酸化膜が厚くなるにつれて表面が粗くなっていく傾向が見られる。

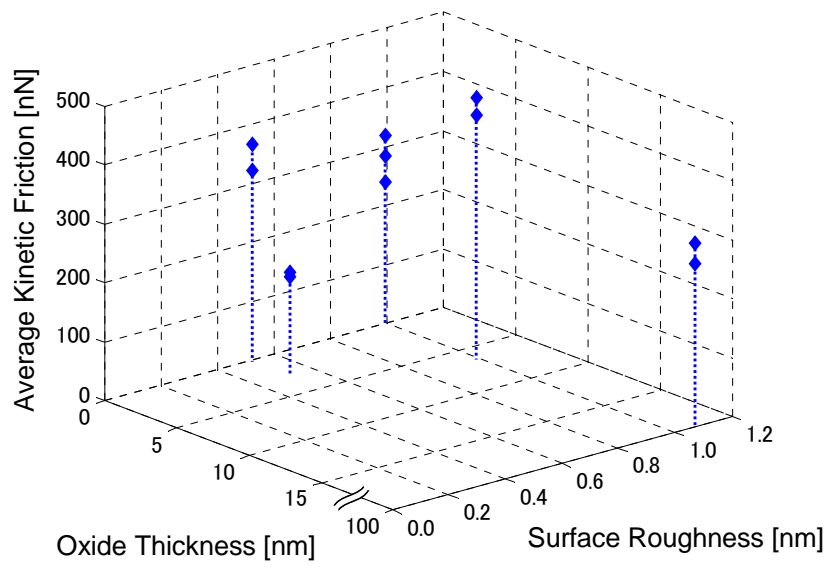
● 摩擦力計測および計測後のプローブ先端面積

これらの媒体に対して、まず前節で用いたのと同じ手法で、Rh プローブ（公称先端直径 30 μm ）先端との摩擦力を計測した。摺動条件についても、表②-(2)-1-1.5 と同一とした。先の検討で得られた知見によると、表面に酸化膜が生成されると摩擦力は低減する一方、表面粗さの変化も摩擦力に対し影響を与える。両者を振ったサンプルの中で、どこかにスイートスポットが存在するはずである。

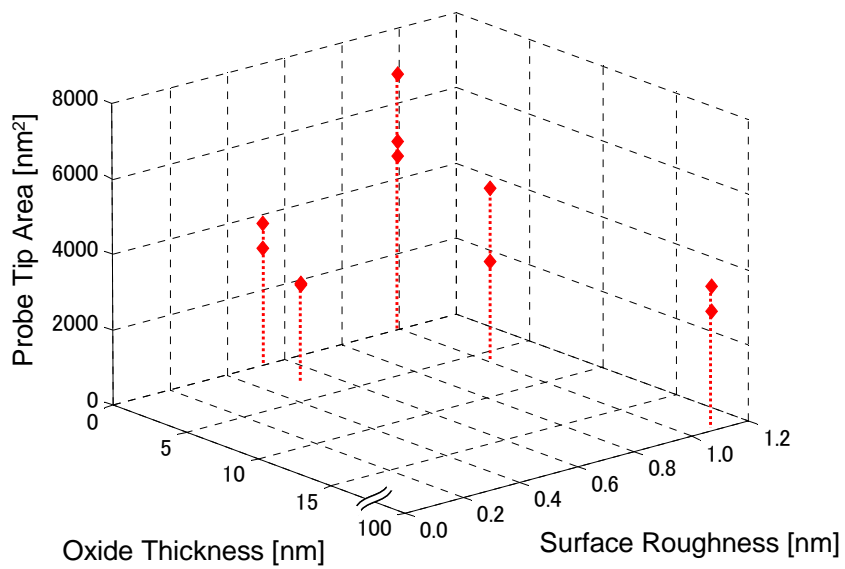
摩擦力計測結果、および計測に使用したプローブの摺動後先端面積を、X 軸を酸化膜厚、Y 軸を表面粗さ、Z 軸を平均動摩擦力もしくはプローブ先端面

積として 3D グラフでプロットしたものをそれぞれ図②-(2)-1-1.73、図②-(2)-1-1.74 に示す。平均動摩擦力、および摺動後のプローブ先端面積のどちらについても、RuO_x 膜厚 2.7 nm のサンプル(Ashed-Thin)が最も小さい値を示している。Ru 膜の表面に 2.7 nm の RuO_x 膜が形成されることで、摩擦、摩耗とも大きく低減できていることが分かる。一方で、更に酸化膜の厚い RuO_x 膜厚 7.0 nm の媒体においては、逆に平均動摩擦力、プローブ摩耗のどちらも増大している。媒体の硬度はほぼ同じであることから、これは表面粗さの差に起因している可能性が示唆される。ただし図②-(2)-1-1.66 の検討結果では表面粗さが増大するにつれて摩擦力の平均値は減っており、逆の挙動を示している。酸化膜によって原子間相互作用起因の凝着力が減少したことから、表面粗さの寄与に変化が生じている可能性があるが、詳細メカニズムの解明については追加調査を要する。なお、複数の媒体の評価結果全てで見た傾向（図②-(2)-1-1.64）であれば、表面粗さの増大に伴って摩擦力平均値も増加しており、今回計測された傾向に合致している。

これらの 3D グラフのプロット点は少ないものの、奥から手前に向けて摩擦力、摩耗とも値が低下している傾向が読み取れる。よって、酸化膜の値を 2.7 nm 程度、もしくはそれ以上にしつつ、表面粗さを 0.52 nm より小さくしていったところに、最適な設計点が存在すると考えられる。今回はアッシングという成膜方法を選択したため両者を個別に振ることはできなかったが、Ru 膜およびその下地の Ti 膜の成膜条件の最適化、さらに RuO_x 膜をアッシングでなくスパッタ成膜する、などの手段により独立した最適化を行うことは可能と推測される。更に、電極膜を Ru 膜ではなくより硬度の低い Pt や Pd などに変更することで、プローブ摩耗の更なる抑制も狙えると考えられる。



図②-(2)-1-1.73 酸化膜厚さ、表面粗さと平均動摩擦力



図②-(2)-1-1.74 酸化膜厚さ、表面粗さとプローブ先端面積（摩擦力計測後）

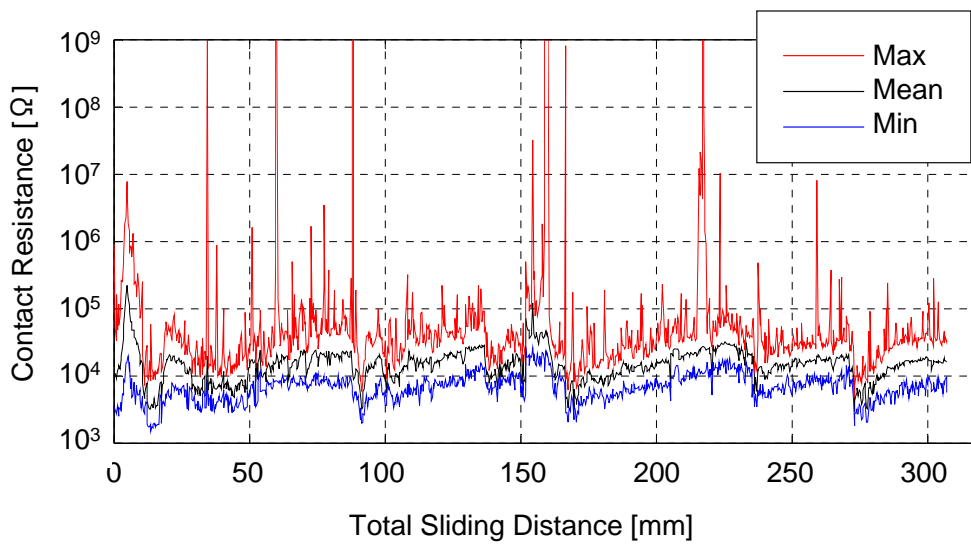
● 長距離摺動試験

摩擦摩耗低減の観点から考えると、今回試作した媒体の中では、酸化膜厚 2.7 nm の媒体が最も良好な特性を有していると判断できる。そこで、この媒体を用いて、プローブの長距離摺動試験を行った。摺動距離のターゲットを 0.3 m (300 mm) とし、摺動中の接触抵抗計測には SSRM アンプ (図②-(2)-1-1.50) を用いた。プローブには、先端径の大きい Rh コートプローブ (公称先端直径 300 nm) のものを用い、摺動条件は表②-(2)-1-1.8 に示した値を設定した。

表②-(2)-1-1.8 長距離摺動試験条件

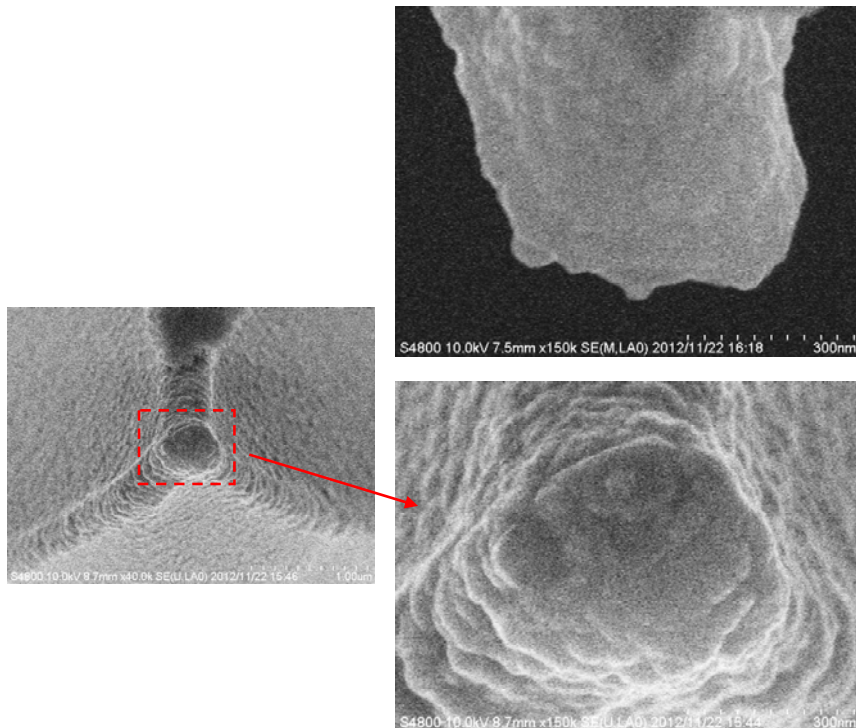
Observation area	150 μm \times 150 μm
Scanning line #	1024 lines
Total sliding distance	about 300 mm
Sliding speed	100 $\mu\text{m}/\text{s}$
Probe contact force	100 nN
Resistance sensing	SSRM
Bias voltage	+0.1V
Guard resistance	None
Environment	Atmosphere

長距離摺動試験中の接触抵抗値計測結果を図②-(2)-1-1.74 に示す。従来の試験条件と比較して接触荷重がかなり軽い(100 nN)ことから値がばらついているが、平均接触抵抗値はほぼ全摺動期間を通じて $10^5 \Omega$ 以下に収まっており、プロジェクトの最終目標に定めた『 $1\text{M}\Omega$ 以下』というターゲットを下回っている。



図②-(2)-1-1.74 長距離摺動時の接触抵抗値の変遷 (RuO_x Ashed-Thin 媒体)

また、摺動後のプローブ先端 FE-SEM 観察画像を図②-(2)-1-1.75 に示す。先端径の大きなプローブを使ってではあるものの、ほとんどプローブ先端を摩耗させることなく、0.3 m の長距離摺動を達成できたことが分かる。



図②-(2)-1-1.75 長距離摺動試験後のプローブ先端 FE-SEM 画像

このように、Ru 膜上 RuO_x 膜媒体を用いたプローブの長距離摺動試験においては、0.3 m の摺動距離にわたって平均 10⁶ Ω 以下の良好な接触抵抗を維持できることが実証された。このことから、各種トライボロジー機能要求の両立にとって最適な材料選択手法および設計手法として、『極薄の導電性酸化膜で被覆された貴金属摺動媒体を用い、媒体の表面粗さおよび硬度を適宜最適化する』という我々の提案するアプローチが有効であることが示された。

(2)-1-1-4 まとめ

a. 最終成果

本開発項目における最終成果を、2つのテーマごとにそれぞれ以下に記す。

a) 耐摩耗新構造プローブ開発とプローブリソグラフィへの適用：

まず、H20-H22 の要素研究で確立した庇構造付きの耐摩耗プローブの先端電極の微細化に取り組んだ。MEMS 技術を用いて、先端電極幅を 30 nm まで微細化した耐摩耗プローブの作製を行った。作製した耐摩耗プローブを用いて、約 2 m の摺動実験を実施し、プローブの先端がメートル級の耐久性および描画安定性を有することを実証した。

次に、庇構造付きの耐摩耗プローブをマルチ化するためのプローブ設計および製造プロセスフローを考案し、それらに沿ってマルチ耐摩耗プローブの試作を行った。完成したマルチ耐摩耗プローブを用いて陽極酸化法によるプローブリソグラフィの性能評価を行い、複数本のプローブによる並列描画に成功。プローブリソグラフィのスループット向上の可能性を実証した。

更に、最終目標を上回る追加成果として、描画パターン寸法の主要描画パラメータの依存性を調査し、作製した耐摩耗プローブが各種走査モードでマルチスケールの任意パターンを描画する能力を有することを確認した。

b) プローブ先端ナノトライボロジー現象の評価、解明と制御：

はじめに、『接触抵抗値』のモデル構築に向けた取り組みを実施した。その結果、摺動接触時においては、プローブおよび媒体の摩耗によって非摺動接触時に支配的であった物質表面付着物などの阻害要因の影響が小さくなり、むしろ接触抵抗挙動は、キーファクターである表面酸化膜のみに支配される傾向に近づくことを示した。具体的には、表面を酸化膜で覆われた媒体に対

するプローブ摺動接触時の接触抵抗値は、摩耗により薄くなった酸化膜の最薄部を流れるトンネル電流と、古典的な材料抵抗率比例の酸化膜抵抗が重ねあわさった複雑な挙動を示すことを明らかにした。一方で、真実接触面積の増大は、接触抵抗値の低減に直接的には寄与せず、むしろ接触荷重一定の条件下においては、面積増大は接触面圧力の低下につながるため、逆に接触抵抗値の増大要因となり得ることを示した。

次に、『摩擦力』『プローブ摩耗』のモデル構築に向けた取り組みを実施した。その結果、キーファクターである表面酸化膜厚の大小により、摩擦摩耗現象のモードが変化することを示した。具体的には酸化膜が極端に薄い場合、材料の原子間相互作用による凝着摩耗の影響が顕在化するのに対し、酸化膜が厚い場合は上述した原子間相互作用の働きが抑制されるため、プローブの摩耗低減、および摩擦力の安定化に対しては有利に働くことが明らかになった。また、表面酸化膜が厚い系においては、凝着摩耗の傾向が弱まり、代わってアブレッシブ摩耗の傾向が強まるため、プローブの硬度の増大がプローブ摩耗抑制に対し有効になることが分かった。更に、表面粗さが摩擦力に対してある程度の影響を有し、その影響は表面酸化膜の薄い貴金属媒体のほうが強いことから、表面粗さによって、凝着力の働く真実接触面積の大小が変化している可能性を示唆した。

上記の挙動モデルを念頭に置いた上で、一般的な鋭利先端プローブを用いた系における材料選択と設計の最適化により、『接触抵抗低減』『摩擦力安定化』『耐摩耗性向上』の各種ナノトライボロジー的機能要求を両立させる可能性を検討し、『極薄の導電性酸化膜で被覆された貴金属摺動媒体を用い、更に媒体の表面粗さおよび硬度を適宜最適化する』というアプローチを提案した。そして、このアプローチに沿って選択したRu膜上RuO_x膜媒体を用いてプローブの長距離摺動試験を実施し、選択された膜が0.3 mの摺動距離にわたって平均1 MΩ以下の良好な接触抵抗を維持できることを実証した。

b. 今後の展開

以下に、本開発項目の最終目的であるマルチプローブアレイデバイスの実用化に向けた今後の展開について述べる。

ア. プローブリソグラフィ

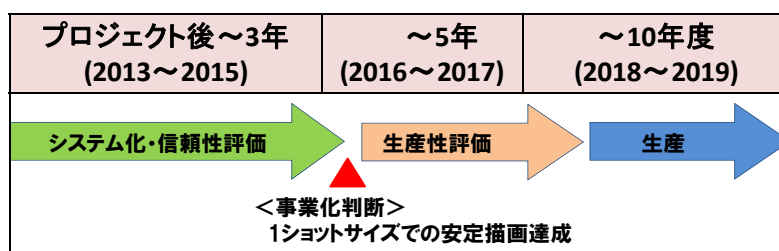
冒頭で述べたように、プローブリソグラフィを工業的に大規模実用可能な

微細加工技術とするには、下記の5つの課題を克服しなければならない。

- 1) プローブ先端の耐久性とナノ加工能力の両立
- 2) 低コスト量産適用可能プローブの作製方法の確立
- 3) 描画安定性向上
- 4) マルチプローブ化によるスループットの向上
- 5) 任意パターン描画能力

5年間に亘る BEANS プロジェクトでの研究開発を通して、上記プローブリソグラフィの5つの課題を同時に克服できるプローブ構造とその製造方法を確立するに至った。特に、本プロジェクトで実証された 2 m の摺動耐久性は、数 1000 本レベルのマルチプローブを用いたとすれば、数 cm 角のナノインプリントの原版程度であれば十分に描画できる性能である。これらの成果はプローブリソグラフィ実用化への扉を開き、事業展開の可能性を強く示唆するものとする。

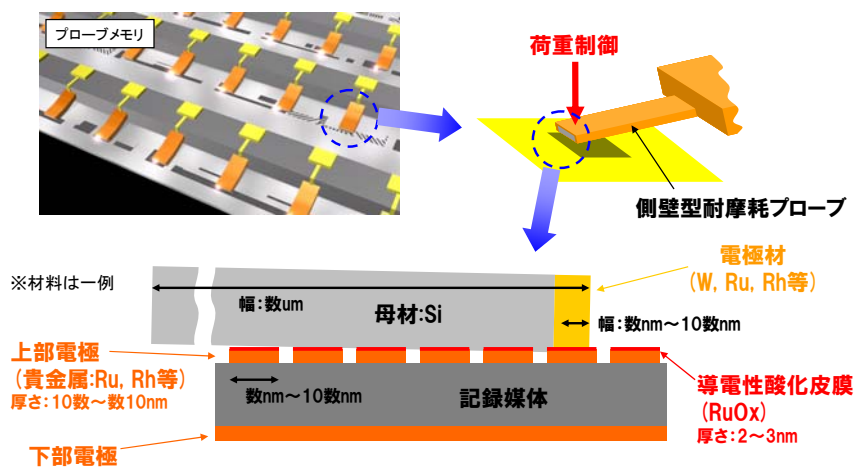
プロジェクト終了後の、耐摩耗プローブリソグラフィの実用化に向けた開発ロードマップとしては、例えば図②-(2)-1-1.76 に示すようなものが考えられる。まず、プロジェクト終了後3年以内（～2016）を目処に、耐摩耗プローブリソグラフィのシステム構築および描画信頼性評価を実施する。プローブリソグラフィを実際に半導体チップの大規模量産工程へと適用するためには、最低でもステッパーの1ショットサイズである数 cm 角エリアの安定描画を実現しなければならない。これを達成できるかどうか、事業化に関するジャッジポイントと言えそうだ。プロジェクト終了から5年後（～2018）までには、システム化したプローブリソグラフィ装置の生産評価を行い、生産性が十分かどうかをジャッジする。ここで十分な生産性が確認できれば、装置の量産に向けた大きな可能性が開かれることになる。



図②-(2)-1-1.76 耐摩耗プローブリソグラフィ開発のロードマップ案

イ. プローブメモリ

製造装置であるプローブリソグラフィに比べ、最終製品としてエンドユーザの手に直接渡るプローブメモリは、要求されるプローブ耐摩耗性や摩擦力安定性のレベルが高いことが予想され、実用化へのハードルは一段高いといえる。ここでは、実用化に向けたデバイス設計最適化の出発点となるようなプローブおよび摺動対象媒体の材料、構造、寸法、摺動条件等の叩き台として、図②-(2)-1-1.77 の系を提案する。



図②-(2)-1-1.77 プローブメモリの実用化に向けた最適な系のありかた

系を構成する各コンポーネントについて説明すると、以下のようになっている。

- ・強誘電体材料、相変化材料などで構成された記録媒体の上には、直径数 nm～十数 nm 程度のビットパターン化された上部電極が配置されている。更に上部電極の表面には、厚さ 2～3 nm 程度の極薄の導電性酸化皮膜が形成されている。

- ・上部電極は Ru、Rh 等の、硬度が高く導電性の良い貴金属で構成されている。また、その表面の導電性酸化膜は、 RuO_x など摩耗粉のプローブへの再付着時にも抵抗率が悪化しない材料を選択する。上部電極の成膜条件の最適化により、上部電極表面は平坦化処理されている。

- ・複数のプローブアレイを構成する個々のプローブには、側壁型耐摩耗構

造が採用されている。電極幅は記録ビットの幅と同程度の、数 nm～十数 nm である。

- ・耐摩耗構造プローブの絶縁支持部は非ドーパ Si、側壁電極部は Ru、Rh、W などいずれも硬度の高い材料で構成されているが、電極部と媒体側上部電極の材料は同一ではない（とも材の回避）。

- ・個々のプローブのカンチレバー根元部分には、カンチレバー撓み方法に駆動する MEMS アクチュエータが構成されており、これでプローブ先端の接触荷重を適切に制御する。

- ・デバイスのパッケージ内環境は真空、乾燥 N₂ などが考えられる。意図的に上部電極表面の酸化を促進したい場合、乾燥空気という選択肢も考えられる。

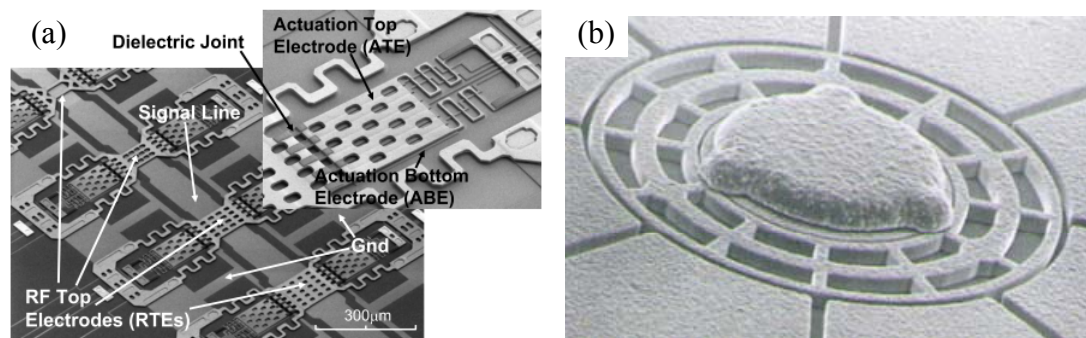
本研究で得られた諸々の実測データから推測すると、上記の系において、設計を最適化することにより、プローブ先端に数 m 程度の摺動耐久性を持たせることは十分に可能と考える。しかし、実際のメモリデバイスにどの程度の摺動耐久性が要求されるかは、デバイスの用途やサイズによっても異なる。また、図②-(2)-1-1.77 の系において上部電極の保護膜として用いられている RuO_x 酸化皮膜についても、プローブの摺動によって徐々に摩耗していくことが予想されるため、同一箇所の繰り返し摺動に対しては不利である（これについては、上述のように意図的にパッケージ内に酸素を封入して、摩耗後の上部電極再酸化を促すという選択肢も有り得る）。従って、エントランスモデルとして、記録再生回数や総摺動距離に対する要求レベルが相対的に低い、アーカイブ用途向けストレージデバイスなどから実用化を図っていくことが妥当と考えられる。そして市場投入により信頼性ノウハウを蓄積し、徐々に適用範囲を NAND フラッシュメモリや HDD の代替へと広げていく戦略が望ましい。

ウ. その他のアプリケーション

近年は MEMS 技術の進歩により、多様な MEMS デバイスが実用化検討段階に入っているが、この中には RF-MEMS スイッチや MEMS モータのように、ナノスケール摺動面において電氣的導通を要する MEMS デバイスも存在する（図②-(2)-1-1.78）。これらのデバイスにおいても、摺動面におけるナノトライボロジー的機能要求を満たすための具体的な設計指針を導く汎用的な知見

は得られていない。BEANS プロジェクトでの取り組みによって獲得されたナノトライボロジー現象に関する数々の知見や、耐摩耗プローブの試作評価により得られたノウハウは、これらの MEMS デバイス全般に対しても、その設計の一助となる汎用的指針を提供し得るものである。

過去5年間に亘る本プロジェクトでの我々の取り組みは、上記の貢献によってマイクロ・ナノデバイスによる新規製品分野の創出に道を開き、日本の電子デバイス産業の復活に寄与するものであると確信している。



図②-(2)-1-1.78 (a)RF-MEMS 可変容量キャパシタ¹⁶⁾、(b)MEMS 静電モータ¹⁷⁾

参考文献

- [1] K. Kakushima, T. Watanabe, K. Shimamoto, T. Gouda, M. Ataka, H. Mimura, Y. Isono, G. Hashiguchi, Y. Mihara, and H. Fujita, "Atomic Force Microscope Cantilever Array for Parallel Lithography of Quantum Devices," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 6B, pp. 4041–4044, Jun. 2004.
- [2] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air. *Applied Physics Letters*, 56(20), pp.2001-2003, May 1990.
- [3] E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin, and T. K. Higman, "Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol.13, pp.2805-2808, Nov./Dec. 1995.
- [4] E. Eleftheriou, T. Antonakopoulos, S. Member, G. K. Binnig, G. Cherubini, M. Despont, A. Dholakia, U. Dürig, M. A. Lantz, H. Pozidis, H. E. Rothuizen, and P. Vettiger, "Millipede — A MEMS-Based Scanning-Probe Data-Storage System," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 39, no. 2, pp. 938–945, 2003.
- [5] K. Tanaka, Y. Kurihashi, T. Uda, Y. Daimon, N. Odagawa, R. Hirose, Y. Hiranaga, and Y. Cho, "Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy Nano-Science and Technology for Next Generation High Density Ferroelectric Data Storage," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 3311–3325, May 2008.
- [6] C. D. Wright, M. Armand, and M. M. Aziz, "Terabit-per-square-inch data storage using phase-change media and scanning electrical nanoprobe," *IEEE Transactions On Nanotechnology*, vol. 5, no. 1, pp. 50–61, Jan. 2006.
- [7] J. F. Archard, "Elastic deformation and the laws of friction," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 243, no. 1233, pp. 190–205, 1957.
- [8] R. Holm, *Electrical Contacts - Theory and Application*. Springer Verlag, 1967.
- [9] S. C. Minne, "Increasing the throughput of atomic force microscope," Ph.D. Thesis, Stanford University 1996
- [10] J. R. McBride, G. W. Graham, C. R. Peters, and W. H. Weber, "Growth and characterization of reactively sputtered thin-film platinum oxides," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, no. 3, pp. 1596–1604, 1991

- [11] J. G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 6, p. 1793, 1963.
- [12] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, 1977.
- [13] Y. Abe, M. Kawamura, and K. Sasaki, "Preparation of PtO and α -PtO₂ Thin Films by Reactive Sputtering and Their Electrical Properties," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, No. 4, pp. 2092–2096, 1999
- [14] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, and J. L. Gillson, "Crystal Chemistry of Metal Dioxides with Rutile-Related Structures," *Inorganic Chemistry*, Vol. 8, No. 4, pp. 841–849, 1969
- [15] Y. Ando, Y. Tamura, H. Takahashi, and K. Hiratsuka, "Experimental Studies on Revealing a Dominant Factor in Friction Coefficient Between Different Metals Under Low Load Conditions," *Tribology Letters*, vol. 47, no. 1, pp. 43–49, May 2012.
- [16] T. Ikehashi, T. Miyazaki, H. Yamazaki, A. Suzuki, E. Ogawa, S. Miyano, T. Saito, T. Ohguro, T. Miyagi, Y. Sugizaki, N. Otuska, H. Shibata, and Y. Toyoshima, "An RF MEMS Variable Capacitor with Intelligent Bipolar Actuation," in *Proceedings of IEEE International Solid-State Circuits Conference - ISSCC 2008*, 2008, pp. 582–584.
- [17] T. Hirano, T. Furuhashi, and H. Fujita, "Dry-Released Nickel Micromotors with Low-Friction Bearing Structure," *IEICE transactions on electronics*, vol. E78, no. C2, pp. 132–138, 1995.

(2)-1-2 生体分子認識による選択的ナノ材料修飾

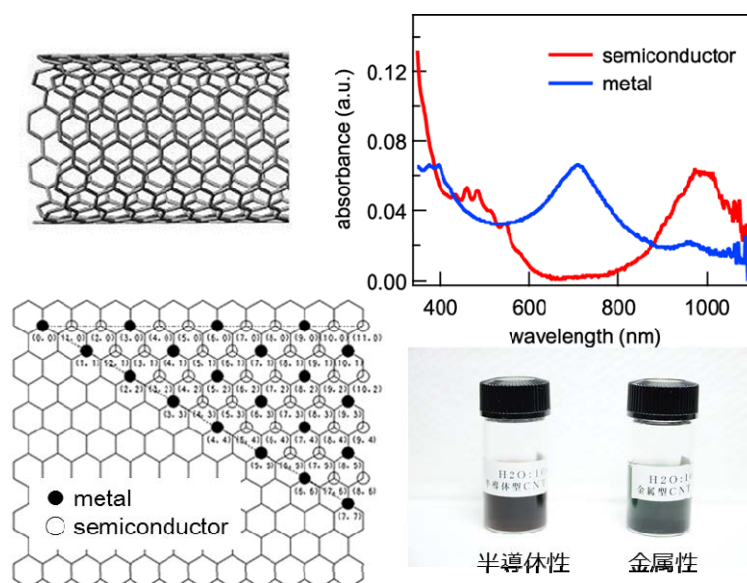
(2)-1-2-1 はじめに

近年のトップダウンプロセス技術の向上により、シリコンやガラス材料等を基板とした種々のマイクロセンサチップが実用化されつつあり、さらに、その微細構造化、センシング対象の多様化等が求められている。現在、チップ基板上へのナノ機能構造の実装例として、金属や半導体ナノドットを自己組織的に形成し構造化する方法があるが、この構造形成には、一般的に複雑な工程を必要とする。また、多様化の一例として、センサチップ上に自己組織化単分子膜を介して DNA や抗体等の生体ナノプローブを配置し、生体反応の基質特異的性質の利用により対象分子を検出するマイクロアレイ解析システム等が存在するが、このようなシステムを効率よく稼働させるためには、プローブ分子を最適な配向を持つ形で基材表面へ固定化することが望まれる。

生体機能高分子であるタンパク質は、その構成要素であるペプチド鎖同士が互いを認識することによって高次複合体を自己組織形成しており、さらにそのペプチド鎖の物質親和性は、生体分子のみならず無機物質に対してまでおよぶことが知られている。特に物質選択的吸着性を備えた低分子量ペプチド分子はペプチドアプタマーと呼ばれ、これまでに多くの対象物質に親和性を示すペプチド配列が人工ライブラリ系より取得されてきた⁽¹⁾。アプタマー分子は対象表面へ自律的吸着することが可能であり、この性質を利用することによって各種ナノ材料の配向的固定化を可能とするほか、その表面修飾プロセスが簡素化されると期待される。

本研究では、対象ナノ材料としてカーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) を選択した。CNT は、ナノメートル領域の直径を持った sp^2 混成の炭素のみからなる円筒状のナノ材料であり、その円筒構造を形成する際の電子系の螺旋構造に由来して、高い導電性を持った金属的性質、または、半導体的性質を示すほか (図 (2)-1-3-1.1)、高い熱伝導性、引張強度、柔軟性、潤滑性など、ユニークな電気的および機械的特性を有している。また、垂直配向した CNT は紫外光から遠赤外光領域に至る理想的な黒体となる⁽²⁾ 一方、水平配向した薄膜 CNT は透過性を維持するといった光学的性質をもち、レアメタルを含んだ ITO (Indium Tin Oxide) の代替光学材料としても期待される⁽³⁾。さらに、触媒反応活性を持つナノ金属を担持したナノカーボン材料は燃料電池電極材料やセンサ素子としても機能することが知られている⁽⁴⁾。そのため、それら特性を活かした薄膜トランジスタやセンサ、フレキシブルデバイス等、各種ナノデバイスの研究開発が行われている。しかしなが

ら、CNT デバイスの複雑な製造プロセスや製造コストの面から、実用化されているものは少ない。そのため、CNT を扱い易い形状に分散化する、各性質の CNT に分離精製する、位置選択的に配列する、配向制御する、高次構造化する、機能化のために化学官能基を導入するなど、そのハンドリング技術開発が重要となっている^(5,6)。



図②-(2)-1-2-1.1 単層 CNT の微細構造と構造に由来する性質

本研究では、物質特異的認識機能を備えたアプタマー分子をバイндаとして利用することで、シンプルなプロセスによりナノ粒子やナノチューブ等の機能構造を位置選択的に基板表面に修飾する技術の開発を行った。

平成 22 年度は、要素技術研究として既存の無機材料表面認識ペプチドアプタマーを用いてモデルナノ粒子を位置選択的に配列する技術についての検証を行うとともに、CNT に結合性を示すペプチドアプタマーをライブラリ系から分子進化工学的手法により取得し、その基礎特性評価を行った。

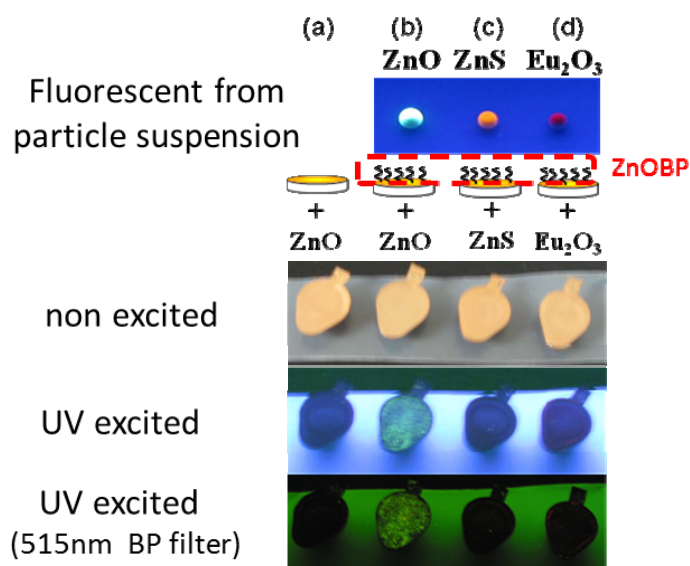
平成 23-24 年度は、基盤技術研究として、CNT の微細構造を識別可能なバイнда分子の探索を進めるとともに、実証研究として、同定したペプチドアプタマーについて 2 重認識バイнда分子を設計し、CNT センサ構造上への自律的ナノ粒子配列、ならびに、バイнда分子を介した基板表面への CNT の配向的固定化について検討を行い、CNT 修飾表面の摩擦特性評価、および、CNT モデルデバイスの構築を行った。

(2)-1-2-2 材料結合性ペプチドを用いたナノ粒子パーニング技術の検証

材料結合性ペプチドの性質を利用すると、自律的な吸着プロセスにより、目的分子を対象材料表面へ直接・簡便な手法により固定化可能となることが期待される。本項では、酸化亜鉛 (ZnO) の表面構造を結合対象無機物とし、物質選択的結合分子として、以前の研究にて同定された ZnO 結合性ペプチドをアダプター分子として利用することで、機能性モデルナノ粒子を材料表面選択的、位置選択的に修飾配列する技術の基礎検証を行った⁽⁷⁾。

a. 酸化亜鉛結合性ペプチド

本研究にて用いた酸化亜鉛結合性ペプチドは、以前に同定したペプチドの中から最も ZnO への親和性の高いアミノ酸配列[EAHVMHKVAPRP] (解離定数 $K_d = 169$ nM) を用いた⁽⁸⁾。このペプチド (ZnOBP) を金表面に固定化し、各種蛍光性粒子を滴下した際の結果を図②-(2)-1-2-2.1 に示した。蛍光検出の結果から、ペプチドが存在しない場合には、ZnO 粒子は吸着せず、ペプチドを固定化した表面に ZnO 粒子が固定化された。また、ペプチド固定化表面に他の粒子は吸着しないことから、材料に対する選択性が高いことが示されている。

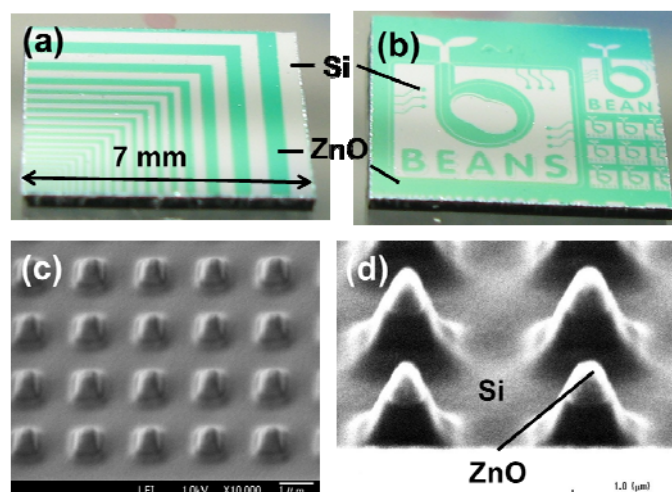


図②-(2)-1-2-2.1 酸化亜鉛結合性ペプチドの特性

b. 酸化亜鉛薄膜パターンシリコン基板の作製

酸化亜鉛薄膜をパターン化したシリコン (Si) 基板は、フォトリソグラフおよびイオンビーム加工により作製した。以下にその方法の概要を示す。はじめに、フォトレジスト S1818TMにてパターン形成した Si 基板上に、高周波スパッタ装置にて ZnO を 300 nm 膜厚にて成膜した。続いて、その基板をアセトンに浸し、超音波洗浄することで不要な ZnO 部をリフトオフすることによってマイクロメートルオーダーの ZnO パターンを形成した。図②-(2)-1-2-2.2 (a), (b)において、緑色の干渉色が見える部位が ZnO の成膜された位置に該当する。

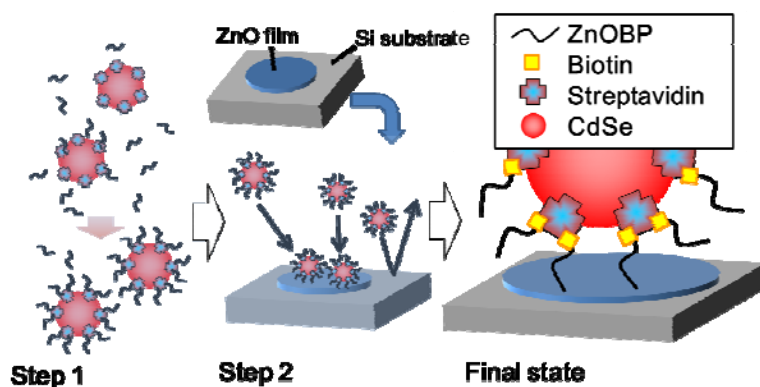
マルチプローブ形状を模した複数のコーン構造を持つシリコン基板の作製およびその先端へのナノメートルオーダーの ZnO パターニングは、同じく高周波スパッタ装置にて ZnO 成膜した Si 基板を集束イオンビーム (FIB) 装置 (SMI 2200, Seiko Instruments Inc.) により、イオン源としてガリウム液体金属を用い、加速電圧 30 kV、電流密度 5500 pA/c²の条件にて加工することで、図②-(2)-1-2-2.2 (c)、および (d)に示した形状の基板を作製した。



図②-(2)-1-2-2.2 酸化亜鉛薄膜パターンニングシリコン基板. (a), (b) フォトリソグラフィにより作製した ZnO 二次元パターン基板, (c), (d) FIB 加工により作製した ZnO 先端修飾マルチコーン構造基板(SEM 像)

c. 酸化亜鉛結合性ペプチドによるナノ粒子の位置選択的配列

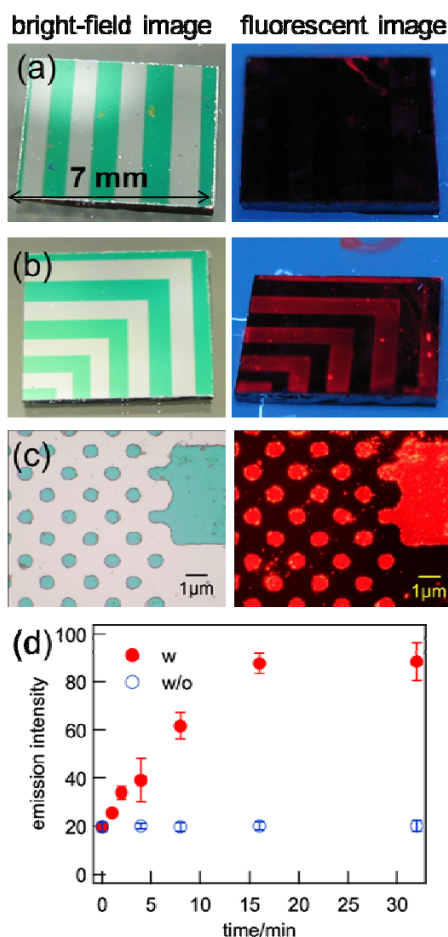
ペプチドアダプタマーの親和性を利用することによる、ZnO 表面上への機能性モデルナノ粒子の選択的修飾が可能であるかについて検証を行った。試料、材料については、ZnOBP [EAHVMHKVAPRP] の N 末端にリンカーアミノ酸配列 [-GGGS-] を介してビオチン分子を結合したビオチン化 ZnOBP (Biotin-ZnOBP) を有機化学合成により取得し、また、機能性ナノ粒子として、粒子サイズに応じた波長の蛍光を発する量子ドット (quantum dot: QD) として機能するセレン化カドミウムナノ粒子 (CdSe-NP) を用いた。はじめに、ビオチンと高い結合親和性を有するストレプトアビジンが表面に修飾された CdSe-NP (終濃度 3 nM) を Biotin-ZnOBP と界面活性剤を含んだリン酸緩衝水溶液中 (15 μ M Biotin-ZnOBP, 10 mM sodium phosphate, 150 mM NaCl, 0.05% Tween-20; pH7.5) にて 30 分間混合することでナノ粒子表面に ZnOBP を被覆した CdSe-NP を調製した (図②-(2)-1-2-2.3; Step 1)。次に、この溶液に ZnO をパターン化した Si 基盤を浸すことで、ZnO 表面への CdSe-NP の吸着固定化反応を行った (図②-(2)-1-2-2.3; Step 2)。続いて、固定化反応後の基板を、ペプチドを含まないリン酸緩衝液 A (10 mM sodium phosphate, 150 mM NaCl, 0.05% Tween-20; pH7.5) にて洗浄後、遠心力により洗浄液の除去、および、乾燥窒素により基板の乾燥を行った (図②-(2)-1-2-2.3; Final state)。



図②-(2)-1-2-2.3 ZnOBP によるナノ粒子の位置選択的配列方法

ZnO をマイクロメートルスケールにて二次元パターンニングした Si 基板について、光学像、ならびに、蛍光顕微鏡像の取得を行い、CdSe-NP からの紫外光励起-蛍光発光を検出することで修飾状態の評価を行った (図②-(2)-1-2-2.4)。

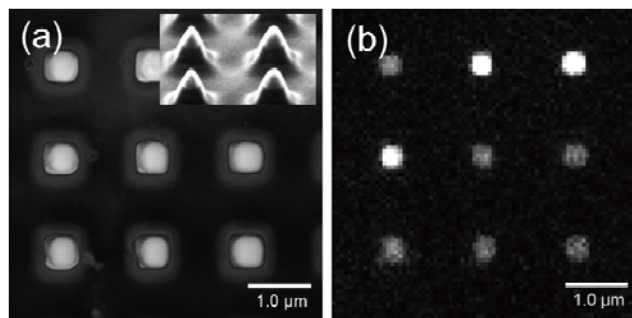
ZnOBP がコートされていない CdSe-NP を適用した場合、基板からの蛍光発光は観測されない (図②-(2)-1-2-2.4(a)) のに対し、ZnOBP がコートされたナノ粒子を使用した際には、ZnO 薄膜が存在する領域から CdSe-NP の蛍光発光が観測され、Si の部位にその蛍光は観測されなかった (図②-(2)-1-2-2.4(b))。さらに、より微細に加工したパターンの ZnO 膜上について CdSe-NP の修飾を検証したところ、直径 1 μm 程度の ZnO パターンに一致して CdSe-NP の蛍光を観測した (図②-(2)-1-2-2.4(c))。また、吸着固定化反応の時間依存性を調査するため、CdSe-NP からの蛍光強度を処理時間に対しプロットしたところ、15 分間の常温静置にて飽和状態に到達した (図②-(2)-1-2-2.4(d))。このことから、ZnOBP による材料表面認識は比較的短時間に達成され、自律的に ZnO に結合することが明らかとなった。



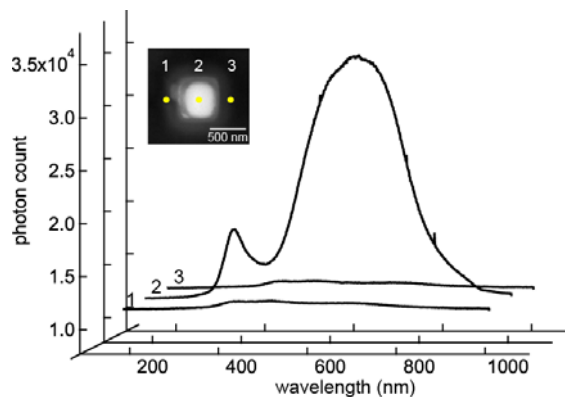
図②-(2)-1-2-2.4 ZnO 二次元パターン基板への CdSe-NP の修飾 (a)ZnOBP 無;
(b)ZnOBP 有; (c)直径 1 μm スポットへの CdSe-NP 修飾;(d)ZnOBP の有無による CdSe-NP 修飾反応の時間依存性

続いて、FIB により三次元加工した基板について、同様の手法により CdSe-NP の修飾を行い、修飾基板について電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSN 7000F, 日本電子) による表面状態観察、ならびに、その装置内に取り付けられた、カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) 装置 (MP-32M, Horiba) による CdSe-NP の電子線励起-発光検出、スペクトル測定を行った。

図②-(2)-1-2-2.5 にマルチプローブ構造基板の SEM 像(a)、ならびに CL 像(b)を示した。SEM 像と CL 像の比較を行うと、コーン形状の先端部、直径 500 nm 以下の領域からのみ発光が検出され、また、コーン形状周囲の発光スペクトル測定 (図②-(2)-1-2-2.6) からは、その先端部からのみ 655 nm に極大を持つ CdSe-NP の発光を示すことがわかる。これらのことから、無機材料認識ペプチドアプタマーを用いた物質・位置選択的なナノ粒子の配列が可能であり、それはナノメートルオーダー、三次元形状を持つ試料についても適用可能であることが示された。



図②-(2)-1-2-2.5 3次元加工基板先端への QD のナノ修飾 (a)SEM 像, (b)CL 像

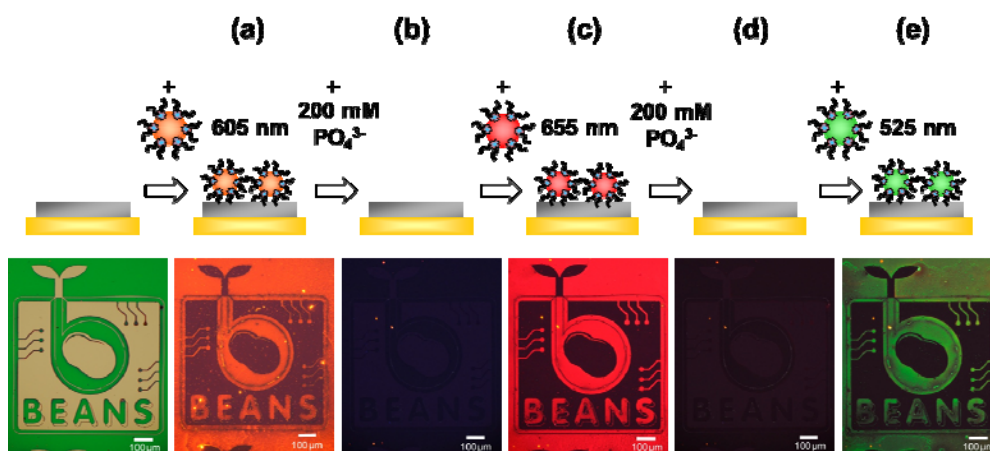


図②-(2)-1-2-2.6 コーン構造部における発光スペクトル; (inset: SEM 像)

d. 酸化亜鉛結合性ペプチドによるナノ粒子の可逆的修飾

ペプチド分子の無機材料に対する選択的認識能力は、共有結合による強固な化学結合よりもむしろ、水素結合や電荷的相互作用、ファンデルワールス力等の比較的弱い結合力や分子間相互作用により形成されている。今回用いた ZnOBP は、緩衝溶液中のリン酸濃度を調節することによりその結合力を制御可能であることが判明した。そこで、本節では、この性質を利用し、シリコン基板上にナノ粒子を位置選択的に修飾後、それらを回収可能な可逆的修飾操作についての検証を行った。

前述の方法にて CdSe-NP を ZnO 二次元パターンに配列した基板について、200 mM リン酸 (pH 7.5) を含んだ緩衝液 A を 30 分間処理することで、修飾された CdSe-NP を回収した。ZnOBP の性質を利用したナノ粒子の繰り返し可逆的修飾の蛍光顕微鏡像を図②-(2)-1-2-2.7 に示す。はじめに、605 nm に発光極大を持つ CdSe-NP を修飾後 (a)、200 mM リン酸を適用すると CdSe-NP からの発光は完全に観測されなくなる (b)。この操作の繰り返しにより、655 nm (c)、525 nm (e) に発光を持つそれぞれの CdSe-NP の可逆的修飾が可能であることを示した。また、この可逆的修飾は、マイクロ流路チップにおいても適用可能であった。この ZnOBP の性質を利用した可逆的修飾操作は、生理条件に比較的近いリン酸濃度の変化のみで達成されており、熱や pH の変化などタンパク質複合体の変性の原因となる要素を必要としないことから、それらの外的要因に弱い生体材料に対しても適用可能であると考えられる。



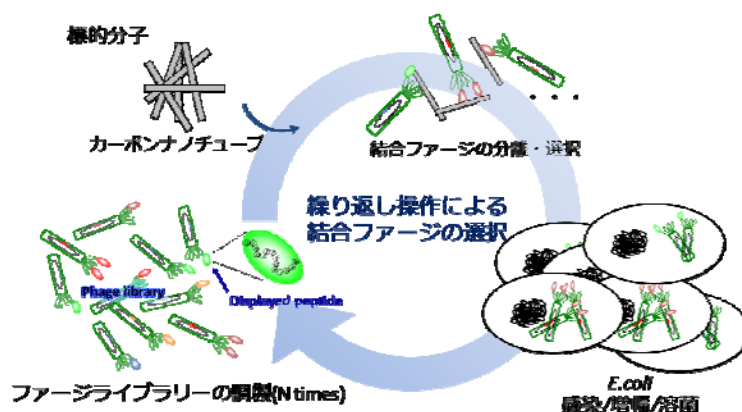
図②-(2)-1-2-2.7 酸化亜鉛表面認識ペプチドによるナノ粒子の可逆的修飾

(2)-1-2-3 カーボンナノチューブ結合性ペプチド分子の探索

本項では、分子進化工学的手法によりペプチド提示ファージライブラリから、CNT に結合親和性を示すペプチドのスクリーニングし、基礎特性評価として吸着反応の熱力学的解析を行った。また、その解析結果を基に結合様式を調査した。

a. 分子進化工学的手法による CNT 結合性ペプチドの選択

CNT に親和性を示すペプチド配列のスクリーニングには、M13 バクテリオファージのコートタンパク質の 1 つである pIII の翻訳後末端部に 12 残基のランダムアミノ酸配列を有するペプチド鎖を提示した市販のバクテリオファージ群 Ph.D.-12 Phage Display Peptide Library Kit (New England BioLabs) を用い、選択系に一部改良を加えた。1 × 10¹¹ pfu/ml 規模の M13 バクテリオファージと 10 μg/ml の単層壁 CNT (single-walled CNT: SWCNT) または、多層壁 CNT (multi-walled CNT: MWCNT) を界面活性剤 2% Tween 20 を含んだ緩衝液中 (10 mM sodium phosphate, 150 mM NaCl, 2% Tween-20; pH7.5) にて混合することで非特異的な吸着を抑えた。非結合状態のファージは遠心分離 (20000 xg, 2 min) により除去し、この緩衝液による洗浄操作を 10 回繰り返した後、CNT に結合したファージは酸性緩衝溶液により溶出した。回収したファージを大腸菌 ER2738 株へ感染させて、1 × 10¹³ pfu/ml スケールに増幅した。溶菌したファージを精製することで二次ライブラリを調製した (図②-(2)-1-2-3.1)。これらの選択・精製操作を 5 ラウンド繰り返した後、核酸精製カラムによりファージ DNA を調製し、DNA シークエンシングアナライザーにより pIII タンパク質の塩基配列解析を行うことで、各 CNT に結合するペプチド配列を決定した。



図②-(2)-1-2-3.1 ペプチドファージ提示法による CNT 結合配列の取得

b. CNT 結合性ペプチドのアミノ酸配列

SWCNT および MWCNT を選択対象にして得られた上位のペプチド配列、ならびに各配列の等電点を表②-(2)-1-3-3.1 に示し、SWCNT、MWCNT に対するペプチド配列をそれぞれ SWCNTBP、MWCNTBP にて表記した。得られたペプチド配列は、正電荷を持つアミノ酸 (アルギニン(R), リシン(K), ヒスチジン(H)) を比較的多く含有し、MWCNTBP-2 を除き高い等電点を示した。また、アミノ末端 (N 末端) 側に疎水性アミノ酸や芳香族環を有するアミノ酸が存在し、特に N 末端アミノ酸がヒスチジンである割合が高い。カルボニル末端 (C 末端) 側は親水性アミノ酸の存在確立が高かった。また、SWCNTBP-1 および MWCNTBP-3 は以前より SWCNT との相互作用が報告されている SWCNTBP-R と比較的良い相同性を示している。CNT は非常に疎水性が高く、その表面が π 電子に覆われている。これらのペプチド配列は、N 末端から中間領域において芳香族 π 電子ならびに、正電荷残基のカチオンが CNT の π 電子系と相互作用し、C 末端側は溶媒に親和的であると推定される。

表②-(2)-1-2-3.1 同定した CNT 結合ペプチドのアミノ酸配列

選択対象	配列名	アミノ酸配列	等電点 pI
SWCNT	SWCNTBP-1	HMSHKNTRLSSG	11.51
	SWCNTBP-2	GETKSLEKFDLI	4.68
	SWCNTBP-3	HAWSNAPYRMVQ	8.75
MWCNT	MWCNTBP-1	VSVGAQRNATFT	11.10
	MWCNTBP-2	SFKIPYHYDSGN	7.54
	MWCNTBP-3	HMGLTKIHYSAL	9.54
	SWCNTBP-R	HWSAWSIRSNQS	10.85

非極性(黒), 極性(緑), 正電荷(赤~橙), 負電荷(青), 芳香族環(太)を持つアミノ酸

c. CNT 結合性ペプチド分子吸着特性評価

CNT に対し親和性を示したペプチド配列の基礎特性評価としてペプチドの吸着反応についての熱力学的解析を行った。以下にその手法を示す。同定したペプチド配列にリンカーアミノ酸配列 [-GGGS-] を介しペプチドの N 末端または C 末端リシン側鎖にフルオレセインにより蛍光標識した分子を化学合

成した。0.05%の Tween 20 を含んだリン酸緩衝液 A 中にて蛍光標識した各濃度のペプチド分子と標的 CNT を一定温度にて 1 時間混合し吸着反応を行った。吸着平衡に到達後、超遠心分離装置 (ナノ粒子分離装置) により遠心分離 (300,000 x g, 30 分間) を行い、上清の未吸着ペプチド画分を回収した。また、同時に CNT を含まない参照標品を同じ操作により準備した。それらについて 480 nm 励起時の蛍光分光測定を行うことにより各 CNT へのペプチド吸着量を算出した。Langmuir の吸着等温式を用いた解離平衡定数の算出方法について以下に述べる。Langmuir 式は、Langmuir 理論から導き出される。溶媒の粒子への吸着無視できるとした場合、粒子の吸着サイトにペプチドが単相吸着するとき、Langmuir 式は以下のように表される。

$$W = aW_s C / (1+aC) \quad (1)$$

このとき、吸着量 W 、飽和結合量 W_s 、吸着平衡定数 a 、濃度 C とする。式(1)を変換すると、式(2)を得ることができる。

$$1/W = 1/W_s + (1/aW_s)(1/C) \quad (2)$$

式(2)から、 $1/C$ に対して $1/W$ をプロットすると、傾きと切片から、 W_s と a を算出することができる、結合平衡定数 a から解離平衡定数 K_d を算出した。

結合に関する熱力学的パラメータを算出するため、4~35°C の各温度における等温吸着特性をプロットし、Langmuir 式に当てはめることで、各温度での平衡解離定数 K_d を算出、van't Hoff 式に当てはめることで、熱力学的パラメータを算出した、熱力学的パラメータの算出は以下のとおりである。

$$\Delta G = RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$\ln K_d = \Delta G/RT = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (5)$$

van't Hoff 式(3)とギブスエネルギーの式(4)より、(5)の式が導き出され、 $1/T$ に対する $(-\ln K_d)$ 値をプロットすることで、傾きと切片から熱力学的パラメータを算出した。ここで、 ΔH [kJ/mol] をエンタルピー変化、 ΔS [kJ/mol·K] はエントロピー変化、 ΔG [kJ/mol] ($= \ln K_d$) はギブスの自由エネルギー、 R [J/mol·K]

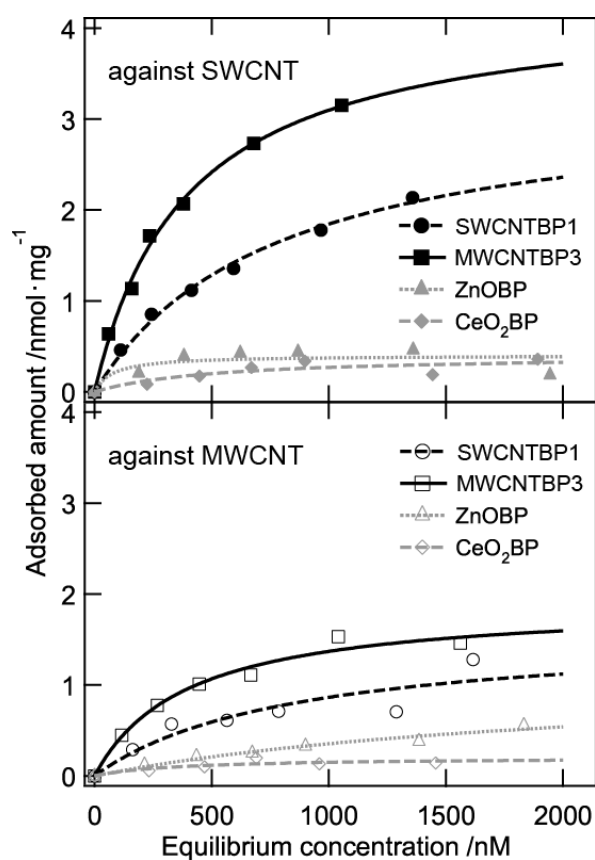
は気体定数、 T [K] は温度である。

SWCNT および MWCNT を対象にして得られたペプチドより、従来報告とよく似た特徴を持つ SWCNTBP-1 ならびに MWCNTBP-3 について SWCNT および MWCNT に対する吸着特性を評価した。図②-(2)-1-2-3.2 に 4°C におけるそれぞれの CNT に対するペプチドの等温吸着結合曲線を示す。SWCNTBP-1 および MWCNTBP-3 とともに SWCNT、MWCNT の両 CNT への吸着を示した。一方、比較として ZnO、CeO₂ に結合特性を示すペプチド (ZnOBP, CeO₂BP) の CNT に対する吸着曲線を併記したが、これらはどちらの CNT へも殆ど吸着しない。これらの結果から、SWCNTBP-1 ならびに MWCNTBP-3 は CNT に対する結合親和性を示すものの、2つの CNT の微細な構造を認識するまでは至らないことが解った(図②-(2)-1-2-3.2)。続いて、熱力学的パラメータを導出した。表②-(2)-1-2-3.2 に、各熱力学的パラメータを示す。MWCNTBP-3 は、SWCNTBP-1 よりも SWCNT に対する K_d 、 ΔG 値が低く、 W_s は最も高い。このことから、MWCNTBP-3 の SWCNT に対する吸着性が最も良いことが示された。さらに、その結合は SWCNT に対してエンタルピー ΔH が支配的であり、図②-(2)-1-2-3.4 のモデルに示したように、配列中に存在する正電荷残基や π 電子による π - π スタック等、静電的な相互作用が優先していることが示唆された。

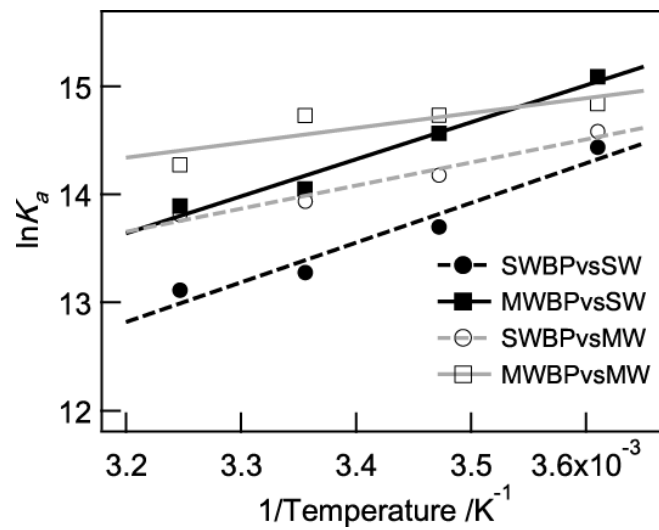
一方で、MWCNT に対する吸着では、温度依存性が低くなりエントロピー ΔS の寄与の割合が増加した。MWCNT では CNT の曲率半径が大きくなっていると予想され、ペプチド内のアミノ酸残基の相対位置が、SWCNT の場合とは若干のずれを生じ、それにより電荷的な相互作用が弱くなった分を ΔS 項の結合が補っている可能性がある。この傾向は SWCNTBP-1 においても同様であり、アミノ酸配列の違いよりも、結合対象の CNT における表面電子状態の差異に依存したものであったと考えられる。これらのことから、SWCNT と MWCNT に対するペプチドの結合様式が異なることが示された。

表②-(2)-1-2-3.2 CNT 結合性ペプチドの吸着反応における熱力学的パラメータ

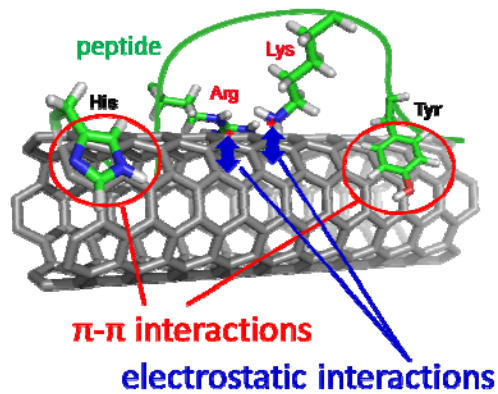
against	peptide	K_d [nM]	W_s [nmol/mg]	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	$-T\Delta S$ [kJ/mol]
SWCNT	SWCNTBP-1	539	2.71	-33.0	-30.5	-2.5
	MWCNTBP-3	240	3.20	-34.9	-31.8	-3.1
MWCNT	SWCNTBP-1	464	1.14	-33.4	-17.7	-14.7
	MWCNTBP-3	360	1.83	-34.2	-11.4	-22.9



図②-(2)-1-2-3.2 SWCNT/MWCNT に対する種々のペプチドの等温吸着プロット



図②-(2)-1-2-3.3 SWCNT/MWCNT 結合性ペプチドの吸着反応温度依存性
 SWCNTBP-1 を SWBP(●○実線), MWCNTBP-3 を MWBP(■□点線), SWCNT に対する結合を SW(黒)、MWCNT に対する結合を MW(灰)にて示した。



図②-(2)-1-2-3.4 SWCNT へのペプチドアダプターの吸着モデル

(2)-1-2-4 ナノ微細構造識別バイнда分子のスクリーニング

CNT はその僅かな構造の違いにより様々に性質を変化させることが知られており、それぞれの性質の CNT を分離する技術が重要となる。そこで、本項では、要素研究段階で得たペプチドアダプターに加えて、各種構造の違いを持つ CNT に対してスクリーニングを行い、それらの構造を識別可能なバイнда分子を取得可能であるか検討を行った。

a. 各種 CNT 結合ペプチドのアミノ酸配列

各種 CNT を選択対象にして得た上位のペプチド配列、ならびに各配列の等電点 pI を表②-(2)-1-2-4.1 に示す。半導体性、金属性 SWCNT に対するペプチド配列をそれぞれ ScSWCNTBP、MtSWCNTBP にて表記した。ScSWCNTBP および MtSWCNTBP とともに等電点が高く全体的に正電荷を帯びたアミノ酸残基が多く存在した。また、ScSWCNTBP は上位の 3 配列の相同性が比較的良いほか、SWCNTBP-R および MWCNTBP-2 と非常に相同性が高い。特に、ScSWCNTBP-2 は MWCNTBP-2 の C 末端アスパラギン[N] がグルタミン[Q] に置き換わった配列であった。先述した MWCNTBP-2 は半導体性の CNT 表面と相互作用する可能性が示唆される。一方で、MtSWCNTBP の 3 配列の相同性は低く、また、ScSWCNTBP とは全く異なるアミノ酸配列を有した。

DNA により分散化した SWCNT を選択対象にして得られた上位のペプチド配列を DNA-SWCNTBP にて表記した。得られたペプチド配列において、SWCNTBP と同様に正電荷を持つアミノ酸が目立ち等電点が高いものの、負電荷アミノ酸 (グルタミン酸 [E]) も配列中に存在した。また、SWCNTBP と比較し芳香族側鎖のアミノ酸残基が減少している。これらは DNA が SWCNT を覆うことにより CNT の親水性が増加したことに由来しているものと推測される。

表②-(2)-1-2-4.1 各種 CNT 結合ペプチドのアミノ酸配列

選択対象	配列名	アミノ酸配列	等電点 pI
MWCNT	MWCNTBP-1	VSVGAQRNATFT	11.10
	MWCNTBP-2	SFKIPYHYDSGN	7.54
	MWCNTBP-3	HMGLTKIHYSAL	9.54
SWCNT	SWCNTBP-1	HMSHKNTRLSSG	11.51
	SWCNTBP-2	GETKSLEKFDLI	4.68
	SWCNTBP-3	HAWSNAPYRMVQ	8.75
	SWCNTBP-R	HWSAWSIRSNQS	10.85
半導体性 SWCNT	ScSWCNTBP-1	HFSVHRYTQTSP	8.76
	ScSWCNTBP-2	SFKIPYHYDSGQ	6.46
	ScSWCNTBP-3	HWSPHAQTFRAQ	9.76
金属性 SWCNT	MtSWCNTBP-1	LYAKKPLLNPNR	10.29
	MtSWCNTBP-2	SEFPRSWMETN	4.14
	MtSWCNTBP-3	GAAAQLRGHMHR	12.00
DNA 分散 SWCNT	DNA-SWCNTBP-1	WSKEGRSSIP	8.75
	DNA-SWCNTBP-2	THREGWAETSLY	5.37
	DNA-SWCNTBP-3	LPRTTLEILRSW	9.60

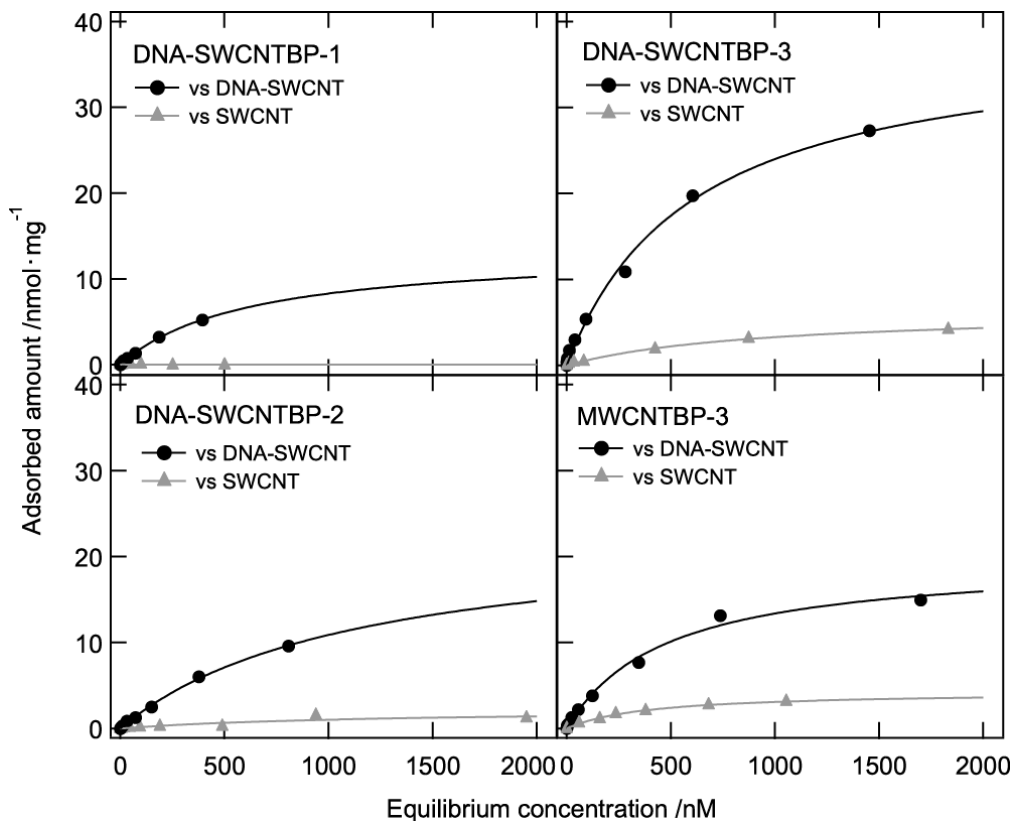
非極性(黒), 極性(緑), 正電荷(赤~橙), 負電荷(青), 芳香族環(太)を持つアミノ酸

b. DNA 分散化 SWCNT 結合ペプチドの吸着特性評価

DNA により分散化した SWCNT を対象にして得られたペプチドより DNA-SWCNTBP-1、DNA-SWCNTBP-2、DNA-SWCNTBP-3 ならびに比較対象として MWCNTBP-3 について SWCNT および DNA-SWCNT に対する吸着特性を評価した。DNA-SWCNT は次の方法にて調製した。リン酸緩衝液 A 中にて 1 mg/ml の SWCNT (HiPCO Purified, NanoIntegris Inc.) と 0.2 mM ssDNA (5'-(GT)₂₀-3') を 4°C にて 90 分間超音波処理にて分散化をした後、遠心分離 (10,000 xg, 5 min, 4°C) の上清を回収し DNA-SWCNT 標品とした。濃度調整は可視-UV 分光光度計により行った。

図②-(2)-1-2-4.1 に 4°C におけるそれぞれペプチドの等温吸着結合曲線を示す。比較対象である MWCNTBP-3 を DNA-SWCNT に吸着させた際、SWCNT と比

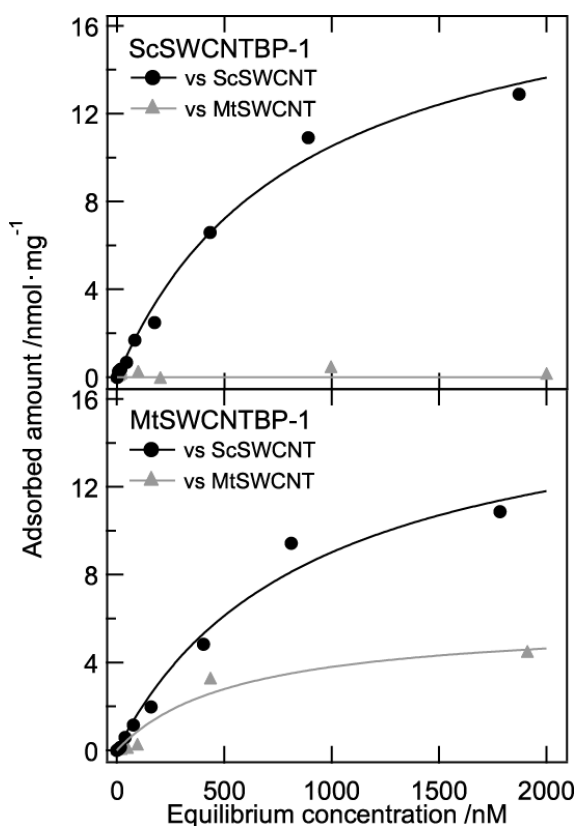
較し、およそ5倍の吸着を示した。このことは、MWCNTBP-3がDNAにより被覆されていないSWCNT部分へ吸着することを示唆するほか、DNAによりCNTが水溶液中に分散されCNTの比表面積ならびに結合サイト数が増加した効果に由来することが推測される。DNA-SWCNTBP-3は選択されたペプチドの中で最もよくDNA-SWCNTへの結合性が高く、MWCNTBP-3の2倍量程度吸着し、SWCNTへMWCNTBP-3と同程度の吸着を示す。また、DNA-SWCNTBP-2はDNA-SWCNTへMWCNTBP-3と同程度吸着し、SWCNTに対する吸着量は減少した。これらの結果は、DNA-SWCNTBP-2および-3においてDNA-SWCNTへの選択性が向上したが、高い選択性を有していないことを示す。一方で、DNA-SWCNTBP-1は、DNA-SWCNTへの吸着がMWCNTBP-3と比較し若干劣るものの、SWCNTへの吸着が非常に低く、高い選択性を示した。DNA-SWCNTBP-1のアミノ酸配列がSWCNTを被覆しているDNAや、DNAとSWCNTの界面等の微細な構造差を識別することを示唆する。



図②-(2)-1-2-4.1 DNA-SWCNTに対する種々のペプチドの等温吸着プロット

c. 半導体/金属性 SWCNT 結合ペプチドの吸着特性評価

半導体性および金属性 SWCNT を対象にして得られたペプチドより ScSWCNTBP-1、MtSWCNTBP-1 について半導体性の ScSWCNT および金属性の MtSWCNT に対する吸着特性を評価した。ScSWCNT、MtSWCNT にはそれぞれ、NanoIntegrus Inc.の IsoNanotubes-S および IsoNanotubes-M の水中分散液を使用した。図②-(2)-1-2-4.2 に 4°C におけるそれぞれペプチドの等温吸着結合曲線を示す。ScSWCNTBP-1 を ScSWCNT に作用した場合、 W_s は 20~50 nmol/mg と高い値を示したのに対し、MtSWCNT には全く結合しなかった。このことから、ScSWCNTBP-1 は ScSWCNT にのみ高い親和性を持ち、半導体性/金属性といった、CNT の微細な構造・表面電子状態を認識できる可能性が示唆された。一方、MtSWCNTBP-1 は ScSWCNT と MtSWCNT の両 CNT に結合し、むしろ、ScSWCNT に高い吸着が見られ、それらを識別できるものではないことが示唆された。しかしながら、分散剤として用いられている界面活性剤の影響も考慮する必要があり、今後、他の候補ペプチドアプタマーと共に詳細が明らかになると期待される。



図②-(2)-1-2-4.2 ScSWCNT/MtSWCNT に対するペプチドの等温吸着プロット

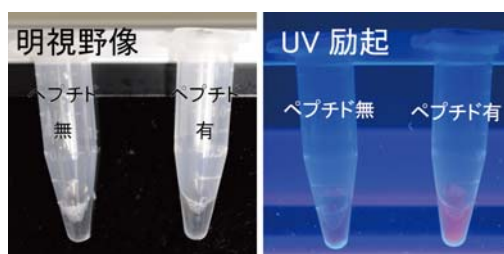
(2)-1-2-5 2重認識バイнда分子によるナノ材料の自律的固定化技術の検証

本項では、要素研究段階にて得た CNT 結合性ペプチドを用いて各種 2 重認識バイнда分子の設計を行い、ペプチドアダプター分子を利用したナノ材料の自律的固定化プロセスについて実証を行った。

a. 機能性ナノ粒子の CNT 表面修飾

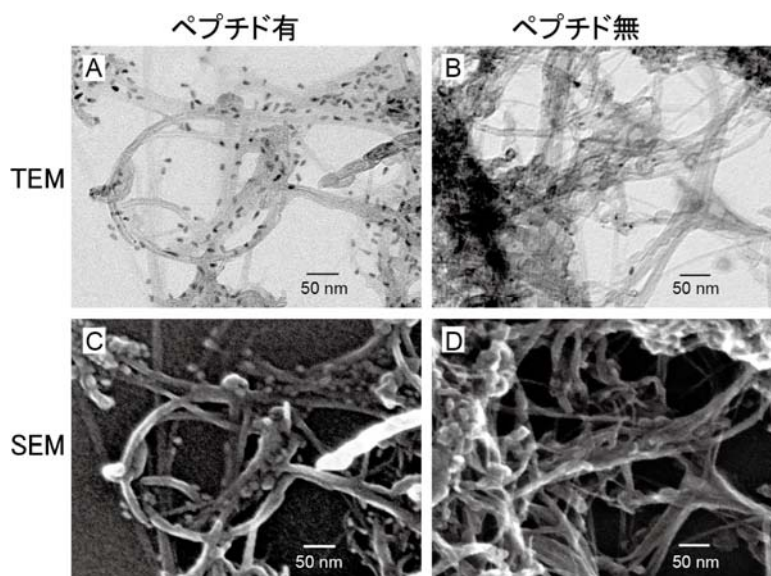
CNT 表面への機能性ナノ粒子の修飾を行うため、SWCNT および MWCNT のどちらの CNT にも高い親和性を示した MWCNTBP-3 を CNT 結合性ペプチド (CNTBP) として用いた。機能性ナノ粒子は、要素研究フェーズにおける ZnO 表面修飾時と同様にストレプトアビジン修飾された CdSe-NP を用い、CNTBP の C 末端にリンカー配列[-GGGS-]を介してリシン[K]を配置し、その K 側鎖にビオチン分子を化学修飾した 2 重結合性 biotin-CNTBP を合成した。はじめに、5 nM CdSe-NP および 0.1 mg/ml SWCNT を 100 μ M biotin-CNTBP の有無により、リン酸緩衝液 A 中にて単純混合することで、ペプチド分子をバイндаとした CNT 表面への CdSe-NP の吸着固定化反応を行った。次に、固定化反応後のサンプルについて遠心分離操作を行い、非吸着の CdSe-NP を洗浄除去したのち、紫外線励起-蛍光発光検出 (図②-(2)-1-2-5.1) および、電子顕微鏡像 (図②-(2)-1-2-5.2) を取得し評価を行った。

図②-(2)-1-2-5.1 より、試料に紫外線照射をした場合、Biotin-CNTBP が存在する試料に CdSe-NP からの強い蛍光が観測され、Biotin-CNTBP が両ナノ材料間のアダプター分子として機能していることが示唆された。また、ストレプトアビジンや CdSe-NP による非特異的な吸着はほぼ存在しないことが示された。



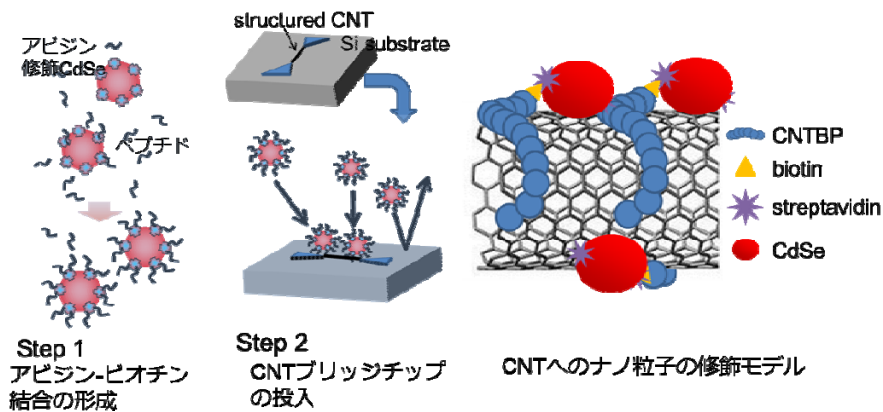
図②-(2)-1-2-5.1 CNTBP による CdSe-NP 修飾

さらに、図②-(2)-1-2-5.2 の透過型電子顕微鏡像 (TEM) および、走査型電子顕微鏡像 (SEM) から Biotin-CNTBP 存在下でのみ CdSe-NP が SWCNT バンドルに沿う形で観測され、このペプチド分子が CNT 結合性アプタマーとして機能していることが明らかとなった。



図②-(2)-1-2-5.2 CNT 結合性ペプチドによる QD 修飾 (電子顕微鏡像)

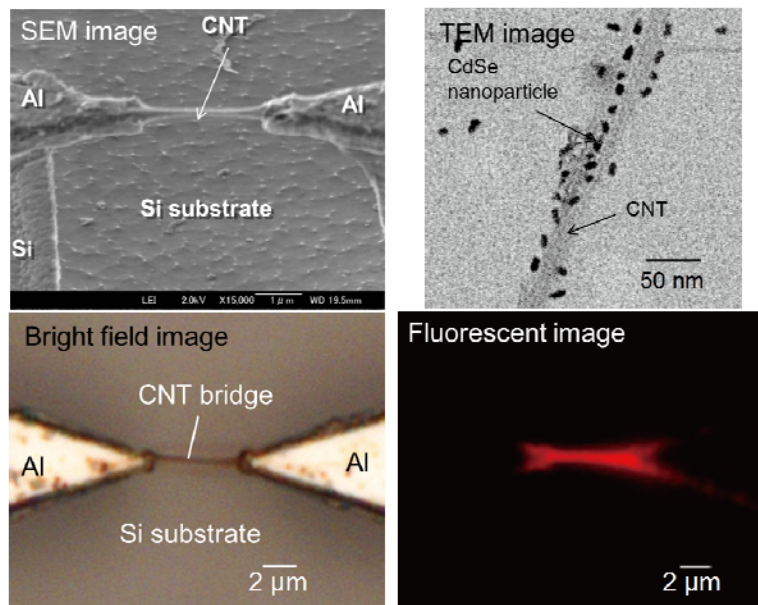
続いて、誘電泳動法により SWCNT バンドルを架橋し、三次元構造化したモデル CNT センサ基板 ((2)-1-3 節参照) に対して CNT 結合性ペプチドを用いて CdSe-NP の後処理修飾を行った。図②-(2)-1-2-5.3 に修飾方法の概要を示す。はじめに、終濃度 10 μ M biotin-CNTBP と 5 nM CdSe-NP をリン酸緩衝液 A 中にて混合することで、CdSe-NP 表面に CNTBP をコーティングした。次に、この溶液中に CNT 架橋センサ基板を 30 分間浸すことで CNT 架橋部への CdSe-NP 修飾処理を行った後、リン酸緩衝液 A で洗浄、窒素ガスにより基板を乾燥した。



図②-(2)-1-2-5.3 CNT 架橋構造基板への機能性ナノ粒子修飾方法

図②-(2)-1-2-5.4 に CNT 架橋基板の SEM 像、修飾処理を行った基板の光学顕微鏡・蛍光顕微鏡イメージ、および CNT に対し CdSe-NP を修飾した際の TEM イメージを示した。蛍光イメージにおいて CdSe-NP からの蛍光は SWCNT 架橋部のみから発光され、基板母材である Si、電極材の Al、およびそれらの酸化膜からは発光は検出されなかった。これは、この系において CNTBP の物質選択性が高いことを意味する。

これらのことから、材料認識性ペプチドをバインダ分子として利用することで、機能性ナノ材料の位置・材料表面選択的固定化が可能であることを実証し、CNT センサ・プローブの高機能化の可能性を示した。



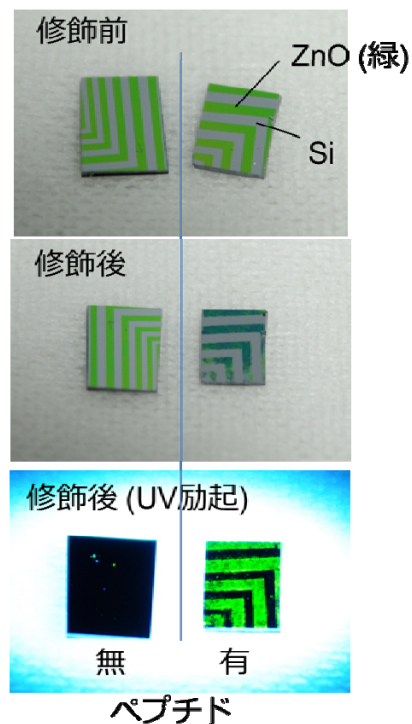
図②-(2)-1-2-5.4 誘電泳動法により構造化した CNT 基板への機能性ナノ粒子修飾

b. ペプチドアプタマーによる CNT 薄層の形成

材料結合性ペプチドの性質を利用すると、無機基板表面へ目的分子を直接・簡便に固定化できることを要素研究において実証した。ここでは、ペプチド分子をバインダとして用いた CNT の位置選択的固定化を検討するため、パターン形成が可能な金属や金属酸化物に 2 重結合性バインダ分子を介して CNT を固定化する技術の検証を行うとともに、ペプチドアプタマーにより固定化した CNT 表面の摩擦特性についての評価を行った。

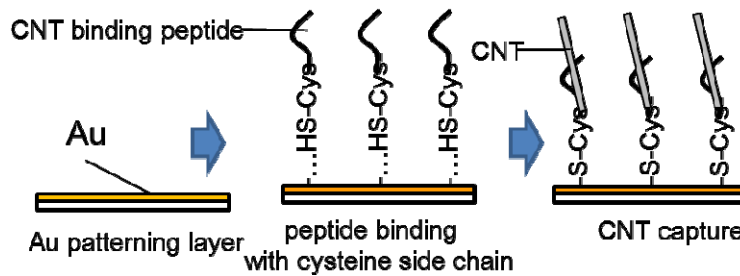
はじめに、ZnO 表面への CNT の固定化を行うため、CNTBP [HMGLTKIHYSAL]に、(2)-1-2-2 節にて用いた ZnOBP [EAHVMHKVAPRP]をリンカー配列[-GGGS-]を介してタンデムに結合した 2 重特異性ペプチド分子 ZnO-CNTBP [HMGLTKIHYSAL-GGGS-EAHVMHKVAPRP]を作製した。はじめに、蛍光修飾した一本鎖 DNA により分散化した CNT を調製し、Biotin-ZnOBP をリン酸緩衝液 A 中にて混合することで CNT 表面に ZnO-CNTBP を被覆した SWCNT を調製した。次に、この溶液に ZnO をパターン化した Si 基板を浸すことで、ZnO 表面への CNT の吸着固定化反応を行った。続いて、固定化反応後の基板をリン酸緩衝液 A にて洗浄後、遠心力により洗浄液の除去、および、乾燥窒素により基板の乾燥を行った。

図②-(2)-1-2-5.5 に ZnO-CNTBP の有無により修飾を行った基板の様子を示す。ZnO-CNTBP を適用しない場合、修飾反応前後において基板の ZnO 領域の干渉色に変化はなく、紫外光励起した際にも蛍光発光を示さないのに対し、ZnO-CNTBP を用いた場合、ZnO の干渉色に変化し、ZnO の領域に一致する蛍光を観測した。以上のことから、2 重特異性ペプチドアプタマーによる物質表面選択的な CNT のパターン修飾が可能であることが示された。



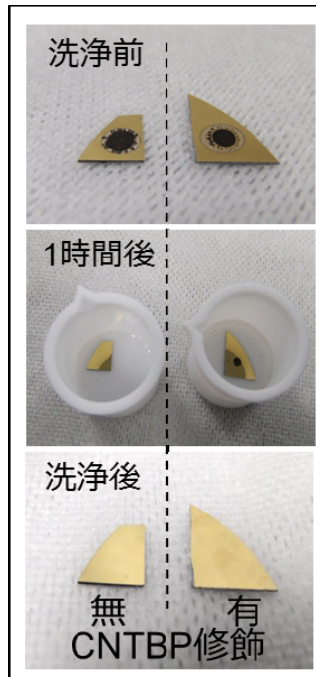
図②-(2)-1-2-5.5 2重特異性ペプチド ZnO-CNTBP を用いた CNT の自律的固定化

続いて、金 (Au) 表面を対象にペプチドアダプターによる CNT の固定化を検討した。方法の概要を図②-(2)-1-2-5.6 に示す。はじめに、2重結合性バインダ分子として CNTBP の C 末端にリンカー配列を介してシステイン[C]を配置することで Au 表面に結合可能なチオール (-SH) 基を導入した CNTBP-SH を化学合成した。続いて、C 側鎖の -SH 基と Si 基板上にスパッタした Au との Au-S 結合によりペプチド分子の自己組織化膜を形成した。10 μ M CNTBP-SH を含んだリン酸緩衝液 A 中に O₂ プラズマにて洗浄した Au 基板を浸し 4°C にて 4 時間の振盪を行い、ペプチドを Au 表面修飾後、超純水により洗浄・窒素ガスによる乾燥を行った。CNTBP を固定化した基板への CNT を固定化は、DNA により分散化した 0.1 mg/ml SWCNT を含んだリン酸緩衝液 A をペプチド固定基板へ塗布し、減圧乾燥した。リン酸緩衝液 A による振盪洗浄後、超純水にて流水洗浄・窒素ガスによる乾燥を行った。

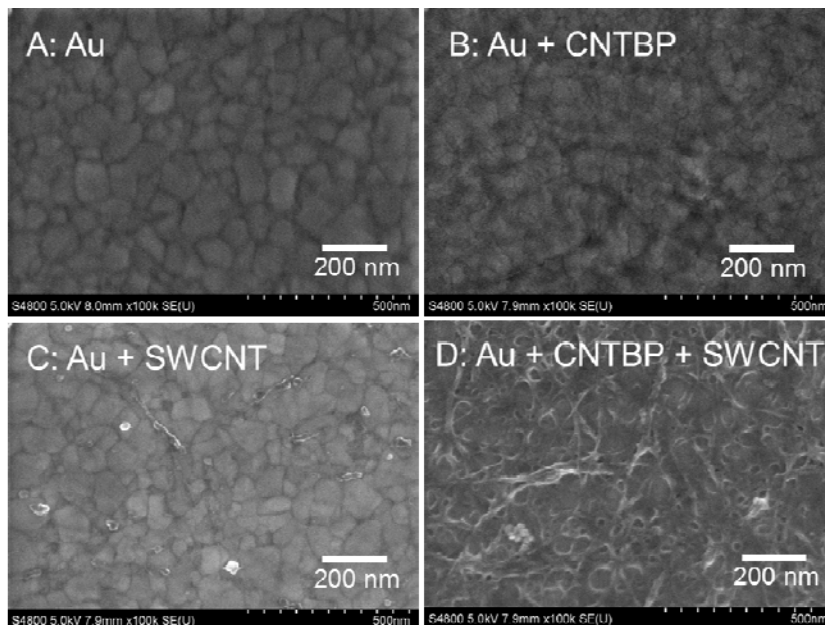


図②-(2)-1-2-5.6 ペプチド分子を用いた自律的 CNT 固定化

図②-(2)-1-2-5.7 にその様子を示す。50 rpm による 1 時間の洗浄後、CNTBP を修飾した基板では CNT が留まった一方、無修飾基板では SWCNT は完全に剥離した。このことから、Au 表面に固定化された CNTBP がこの系においてもアプタマーとして機能していることが示唆された。十分な攪拌洗浄により目視では確認できなくなるまで CNT の除去を行い、基板の表面状態について SEM により評価を行った。図②-(2)-1-2-5.8 に各種条件により処理した基板の SEM 像を示す。CNTBP および CNT とともに未処理の基板では Au の粒界のみが見られたのに対し、CNTBP 処理を施した基板では、表面状態が明確に異なり、Au 表面に形成された CNTBP の分子膜の様子が分かる。それぞれの基板に SWCNT 分散液を適用した場合、ペプチド修飾を行っていない基板では、除去しきれなかった僅かの CNT が残留したのに対し、CNTBP 膜が存在する基板では、高密度に CNT が固定化されていることを確認した。これらの結果は固体表層に修飾されたペプチド分子の材料認識によりその固液界面でのみ CNT が固定化されたことを示唆し、本プロセスにより透明 CNT 薄層形成が可能であることを示した。



図②-(2)-1-2-5.7 CNT 分散液の塗布による CNT 基板上修飾

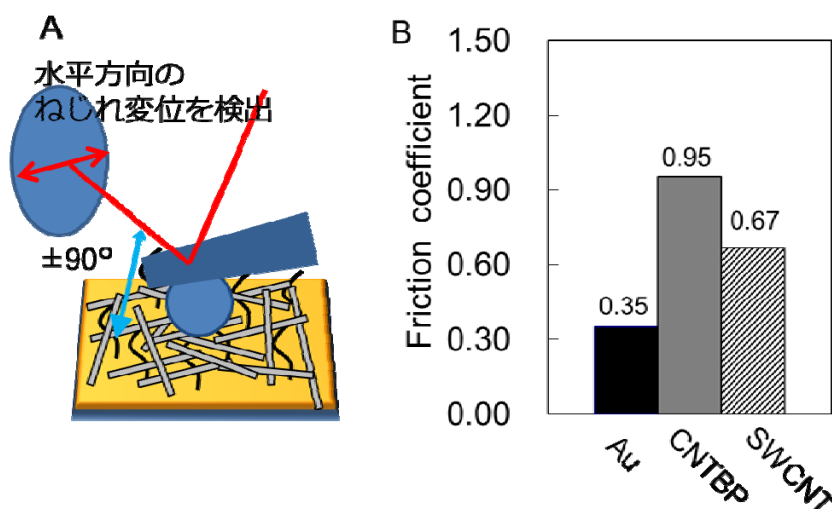


図②-(2)-1-2-5.8 CNT 修飾基板の走査型電子顕微鏡像

さらに、CNTBP により形成した CNT 薄膜の機械的特性を評価するため、走査型プローブ顕微鏡により CNT 修飾表面の摩擦係数を求めた (参照②-(2)-1-1 節, ②-(2)-1-3 節)。原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) と先端にシリカコロイド (直径 2.5 μm) を持つカンチレバープローブを用い、1500 nN の

荷重をかけた際のプローブのねじれ変位を検出した (図②-(2)-1-2-5.9A)。

それにより得られた摩擦像から、未修飾 Au 表面、CNTBP 修飾表面、SWCNT 修飾表面の摩擦係数 μ を算出した。その結果を図②-(2)-1-2-5.9B に示す。SWCNT 修飾表面の摩擦係数は、 $\mu = 0.67$ となり、CNTBP 表面と比較し 30%程度の低下を示したが、未修飾の Au 表面 ($\mu = 0.35$) と比較すると 2 倍の値となった。従来の報告では、垂直配向した CNT にて $\mu = 0.8$ 、水平配向した場合は $\mu < 0.1$ が報告されている⁽⁹⁾。しかしながら、本実験系では、分散剤として CNT 表面を覆っている 1 本鎖 DNA ならびにペプチドアプタマーが存在しており、CNTBP のみを修飾した表面の摩擦係数が大きいことから、それら生体材料間との摩擦がより支配的であるためと推測される。



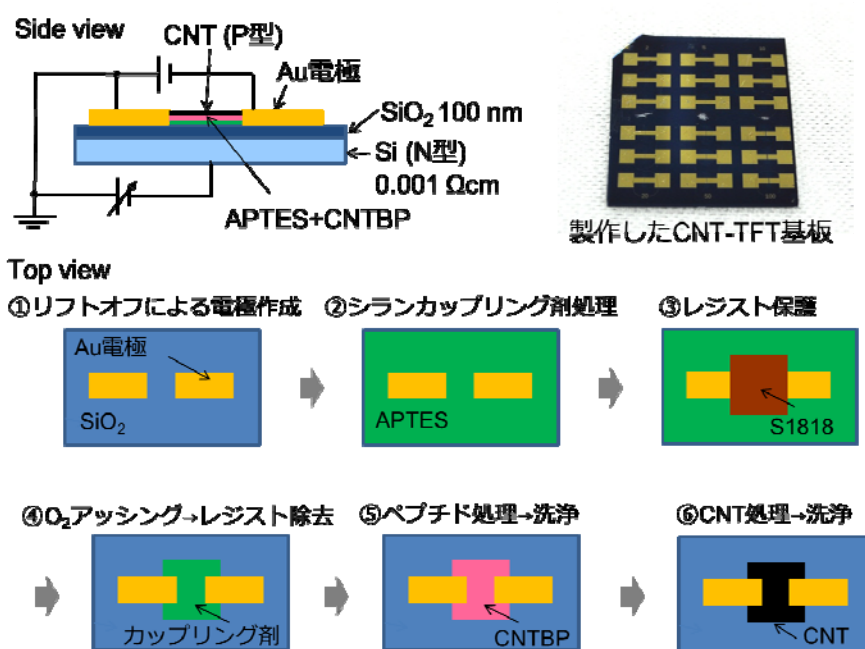
図②-(2)-1-2-5.9 CNT 修飾表面の摩擦特性評価

c. CNT 薄膜トランジスタの作製

ペプチドアプタマー分子による CNT 薄層形成技術を応用した実証デバイスとして、CNT 薄膜トランジスタ (thin film transistor; TFT) の試作を行った。作製した CNT-TFT の概念図ならびに作製プロセスを図②-(2)-1-2-5.10 に示す。

Si 熱酸化膜 (100 nm) 付 N 型 (P ドープ) シリコン基板 (抵抗率 0.001 $\Omega \cdot \text{cm}$) 上にフォトリソグラフ S1818 にて電極パターンを形成後、Cr および Au を蒸着し、アセトンにてレジスト部分をリフトオフすることによりソースおよびドレイン電極を形成した。続いて、シランカップリング剤 (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) を処理することにて基板表面全体にアミノ基を導入し、

Au 電極間を中心にフォトリソにて保護膜を作製した。酸素プラズマ処理により保護されていないエリアの APTES を除去し、その後、保護膜を取り除いた。CNTBP の基板上への固定化は、電極間に提示されたアミド基とペプチドリンカー末端のカルボニル基にてアミド結合を形成することにより行った。1 本鎖 DNA により分散化した SWCNT を CNTBP 固定部に滴下し、4°C にて 1 時間静置後、超純水にて洗浄を行った。

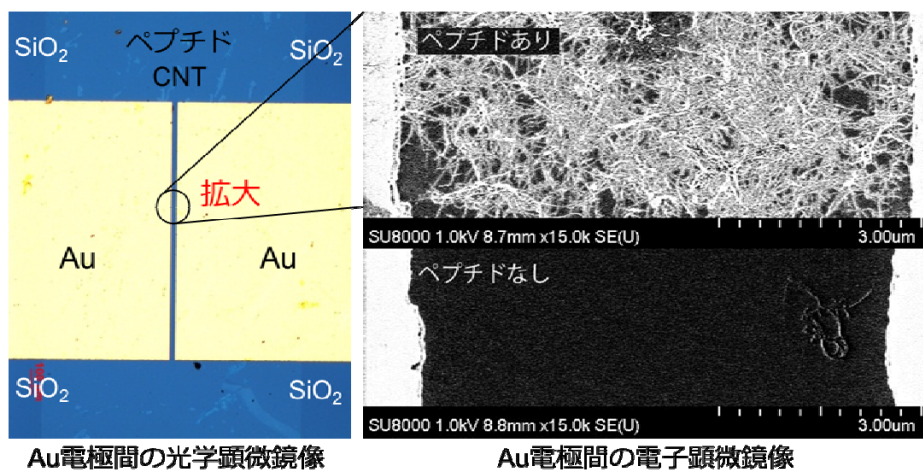


図②-(2)-1-2-5.10 作製した CNT-TFT、概念図およびプロセス

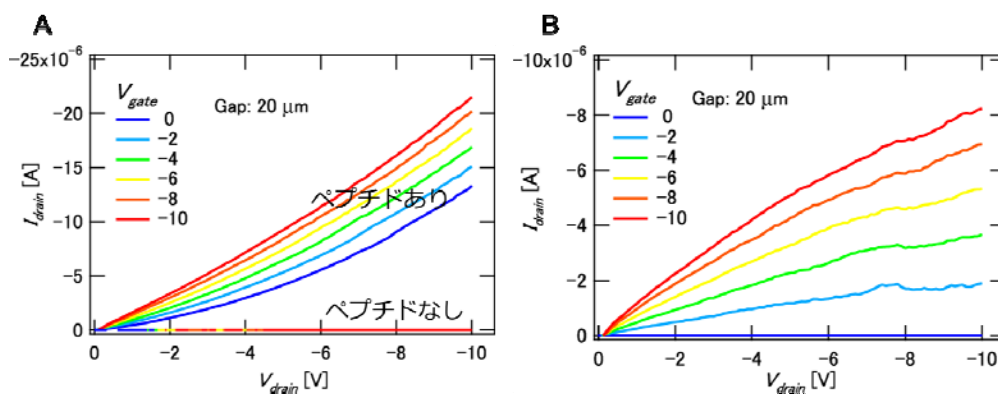
図②-(2)-1-2-5.11 に Au 電極間の光学顕微鏡ならびに SEM 像を示した。SWCNT 処理後の基板の光学顕微鏡像において、SWCNT 固定化領域と SiO₂ 基材部において若干の干渉色の違いが確認できるものの、Au 表面に CNT を修飾した際と同様に SWCNT が存在する様子を確認することはできなかった。しかしながら、その基板の SEM 観察より、CNTBP の存在下ではペプチド固定化表面に SWCNT がネットワーク上に薄膜を形成していることを確認した。一方、CNTBP 非存在下では SWCNT 薄膜を形成していない。

作製した CNT-TFT デバイスの電気特性評価の結果を図②-(2)-1-2-5.12 に示す。これらのデバイスについて、ソース-ドレイン電極間の電流-電圧 (I - V) 特性評価を行ったところ、SWCNT が固定化されたデバイスのみ導電性を確認した (図②-(2)-1-2-5.12A)。これは、未精製の SWCNT を使用しており金属性 CNT が

混在しているためである。また、ゲート電圧 (V_{gate}) をかけなかった際の I - V 特性をベースにした I - V 曲線を図②-(2)-1-2-5.12B に示した。 V_{gate} に応じた明確なドレイン電流 I_{drain} の変化が見られ、固定化された SWCNT が透明電極としてのみではなく、P 型チャンネルの電界効果トランジスタとして機能することが示された。



図②-(2)-1-2-5.11 CNT-TFT 電極間の光学顕微鏡ならびに SEM 像



図②-(2)-1-2-5.12 CNT-TFT の電気特性評価

(2)-1-2-6 材料結合性ペプチド分子による生体材料の自律的配向固定化の検証

近年、リボ核酸や抗体等の生体プローブを基板上に固定化し、生体反応の基質特異的性質を利用したマイクロアレイ解析システム等が存在するが、このようなシステムを効率よく稼働させるためには、プローブ分子を最適な配向を持つ形で基材表面へ固定化することが望まれる。特に、抗体分子等のタンパク質の固定化は、特定のアミノ酸側鎖や末端の官能基を利用することにより基板と化学的に結合を行うが、外的要因に弱いタンパク質複合体を変性せず、活性を保った状態にて固定化することは困難であるほか、20種類のアミノ酸より構成されるタンパク質には、同じアミノ酸、化学官能基が多数あることから、それらタンパク質を目的の配向性を持って固定化することは不可能に近い。そこで、本項では、材料結合性ペプチド配列をタンパク質にタグ配列として導入することで、対象材料表面に自律的に配向配列する技術の検証を行った。

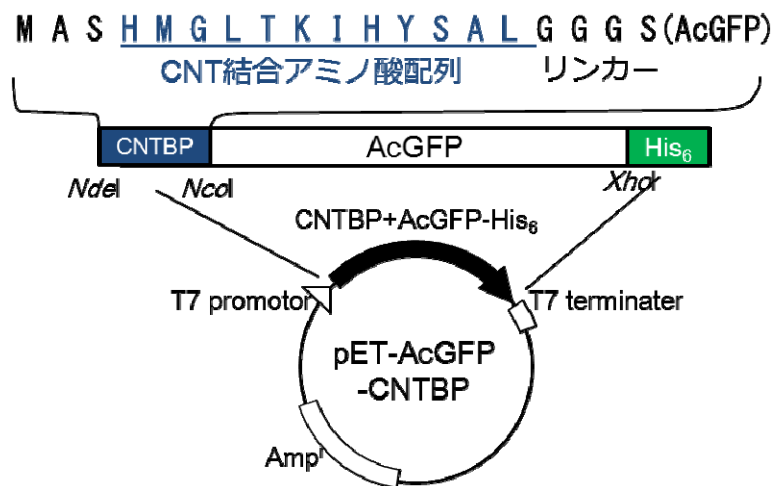
a. CNT 結合ペプチド融合蛍光タンパク質発現系の構築

同定したCNT結合性ペプチドCNTBP [HMGLTKIHYSAL] をタグ配列として導入した緑色蛍光タンパク質 (green fluorescent protein: GFP) の大腸菌 BL21 (DE3)株による生産系の構築を行った。

オワンクラゲ *Aequorea coerulescens* の持つ GFP (AcGFP) の構造遺伝子は、市販のプラスミドベクター pIRES2-AcGFP1 (Clontech) を鋳型に次の2つの DNA プライマー (AcGFP1-F [GGATCCATGGTGAGCAAGGGCGCCGA], AcGFP1-R [GGCCTCGAGCTTGTACAGCTCATCCATGCCGTG]) と KOD -plus- Neo DNA ポリメラーゼ (東洋紡) を用いてポリメラーゼ連鎖反応 (PCR) により増幅した。増幅した構造遺伝子を精製回収後、制限酵素 *Nco* I および *Xho* I による消化した DNA 断片を、T7 フェージの強力な mRNA 転写プロモーターを備えるベクター pET20b(+) (Novagen) の同制限酵素認識部位に T4 リガーゼにより導入した。pET20b(+) ベクターの上記制限酵素サイトに導入することにより、6 個の His 残基が発現タンパク質の C 末端に付加され、金属担持アフィニティカラムを用いた簡易精製が可能となる。CNTBP の遺伝子配列は次の2つの DNA プライマー (MWCNTBP3-F1 [CGGCTACATATGGCTAGCCACATGGGTCTGACTAAG ATTCATTATTCTG], MWCNTBP3-R1 [TTTCCATGGATCCACCACCCAGCGCA GAATAATGAATCTTAGTCAGACC])、下線部は相補領域) にてアニーリングを行ったのち KOD -plus- Neo DNA ポリメラーゼにより伸長反応を行い合成した。

合成した DNA 断片を制限酵素 *Nde* I および *Nco* I により消化し、AcGFP の構造遺伝子上流に導入することで、発現ベクター pET-AcGFP1-CNTBP を構築した (図②-(2)-1-2-6.1)。また、CNTBP 配列を持たないコントロール発現ベクター pET-AcGFP1 の作製は、DNA プライマー AcGFP1-F2 [GGATCCCATATGGTGAGCAAGGGCGCCGA] と AcGFP1-R を用いた PCR 増幅断片を制限酵素 *Nde* I および *Xho* I による消化後、pET20b の同制限酵素サイトに導入することで行った。作製した発現ベクターにより大腸菌 DH5 α 株を形質転換しサブクローニングを行い、GenElute Plasmid Miniprep Kit (Sigma Aldrich) によるベクターの回収後、塩基配列を DNA シークエンスアナライザーにより確認した。

作製した pET-AcGFP1-CNTBP、または、pET-AcGFP1 により大腸菌 BL21 (DE3) 株 pLysS を形質転換し、抗生物質を含んだ LB 培地により 30°C にて振盪培養を行い、分光光度計 (Hitachi U-5100) にて波長 600 nm の濁度 OD₆₀₀ が 0.5 に達した時点で、終濃度 0.5 mM isoproryl-1-thio- β -D-galactoside (IPTG) を添加し AcGFP の発現を誘導した。

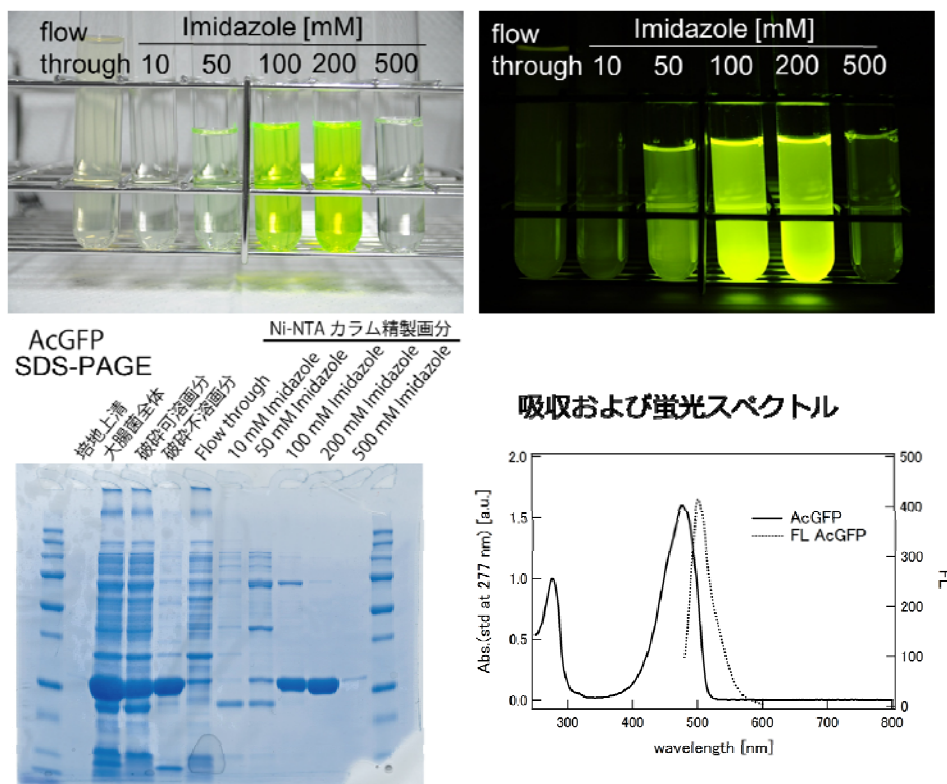


図②-(2)-1-2-6.1 pET-AcGFP1-CNTBP ベクターマップ

b. CNT 結合ペプチド融合蛍光タンパク質の精製

CNTBP を融合した AcGFP の精製は、以下の方法により行った。一晚、IPTG によりタンパク質の発現誘導をした大腸菌 BL21 (DE3) 株を遠心分離により回収し、培養液の 1/10 量のリン酸緩衝液 A に再懸濁した。細胞懸濁液を超音波破砕機 (TOMY UD-211) により 10 分間 (20W, 4°C) の処理を行うことで細胞を

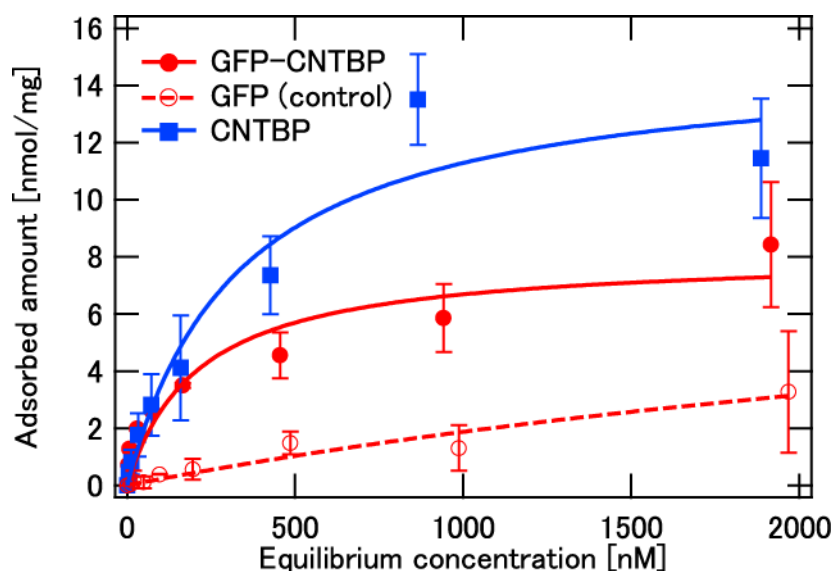
破碎し、遠心分離により上清を回収した。回収した上清を Ni キレート iminodiacetic acid 担持カラム (Probond Resin, Invitrogen) に適用し、His 側鎖の類似化合物である 10 mM imidazole を含んだリン酸緩衝液 A による洗浄後、500 mM まで imidazole 濃度を段階的に上昇することにより AcGFP を溶出させた。精製における各溶出画分、ならびに、そのポリアクリルアミド電気泳動 (SDS-PAGE) の結果を図②-(2)-1-2-6.2 に示す。CNTBP を融合した AcGFP の多くは 100 mM から 200 mM imidazole にて溶出し、470 nm 青色 LED 照明により励起した試料からは明確な GFP の蛍光を確認した。また、SDS-PAGE の結果から、200 mM imidazole 画分に 1 本のバンドのみを確認し、また、GFP の極大吸収 $A_{478\text{nm}}$ とタンパク質吸収 $A_{276\text{nm}}$ の比が 1.60 であり十分に高い精製度が得られていることが示された。さらに、この画分について 1L 培地あたりの収量を AcGFP のモル吸光係数 $\epsilon_{475\text{nm}} = 32500$ から求めたところ、1.5 mg/L であった。そこで、この 200 mM imidazole 溶出画分について Amicon Ultra-15 (MWCO: 10kDa) (Millipore) により限外濾過を行い、溶媒を 20% glycerol を含んだリン酸緩衝液 A に置換した後、 -80°C 以下にて凍結保存し吸着特性評価に用いた。



図②-(2)-1-2-6.2 精製した CNTBP 融合 AcGFP の評価

c. CNT 結合ペプチド融合蛍光タンパク質の結合特性評価

CNT センサ素材上へ CNTBP 融合タンパク質の自律的な配向修飾を検討するため、DNA により分散化した SWCNT に対する、AcGFP の等温吸着曲線の取得を行った。図②-(2)-1-2-6.3 にその結果を示す。コントロールとして作製した CNTBP 配列を有さない GFP は SWCNT に対する吸着をほとんど示さないのに対し、CNTBP を融合した AcGFP は、CNTBP 単体と比較し若干劣るものの、優位に吸着を示す様子が分かる。これは、非特異な吸着ではなく、タンパク質に導入した CNTBP 配列部が物質選択的吸着に機能していること、ならびに、タンパク質表面に導入したことにより分子の表面積が増大したため、結合対象となる CNT へ吸着可能な絶対量が減少したことを示唆している。また、この配列は、モデル蛍光タンパク質 GFP の N 末端部にのみ存在しており、CNT 上のタンパク質は配向を維持して自律的に吸着していることが推定される。このように、物質結合性ペプチド配列は工学的にタンパク質上に設計すること可能であり、生体プローブとなる各種タンパク質と融合することによって、プローブ分子を最適な配向を持つ形でセンサ基材表面へ固定化できる可能性を示した。



図②-(2)-1-2-6.3 CNTBP 融合 AcGFP の DNA 分散 SWCNT に対する吸着特性

(2)-1-2-7 まとめ

本研究では、BEANS (Bio Electoro-mechanical Autonomous Nano Systems) の”Autonomous”「自律的、自発的」を1つの課題として、ナノ材料選択的結合性生体分子であるペプチドアダプターに着目し、自律的な吸着によるデバイス作製プロセス、単純に材料を混合するだけで機能デバイスを作製可能となるようなプロセスの構築を目指した。

はじめに、要素技術研究として既知の酸化亜鉛表面認識ペプチドアダプターを蛍光性モデルナノ粒子 (CdSe-NP) にコーティングすることで物質選択的・位置選択的に配列する技術の確立を行うとともに、対象ナノ材料として各種CNTに結合性を示すペプチドアダプター配列をファージライブラリ系から分子進化工学的手法により取得した。それらの吸着特性評価から、CNTの微細構造を識別し優先的に結合するバイнда分子が存在することを確認した。

続いて、実証研究として、同定したCNT結合性ペプチドアダプターについて各種2重認識バイнда分子を設計し、①液浸後修飾処理によりCNTセンサ構造上への自律的に蛍光性ナノ粒子を配列することに成功した。このことにより、CNTデバイスをシンプルな手法により高機能化できる可能性を示した。また、バイнда分子を介した各種基板表面(金、酸化亜鉛、シリコン酸化膜)に対して、CNTを水平配向した状態で固定化することで、透明CNT薄膜を形成することに成功した。CNT修飾表面の摩擦特性評価の結果、30%程度の摩擦抵抗の低減を確認したが、表在する生体材料の効果により劇的な低下は見込めないことを明らかにした。

さらに、実証デバイスとしてペプチドアダプターにより自律的にCNTを固定化した薄膜トランジスタ(TFT)を作製した。作製したCNT-TFTはゲート電圧に応じた電界効果トランジスタとしての機能があることを明らかにしたが、未精製のSWCNTを用いたため導電性も示した。このことは、精製のSWCNTを用いればより効率の良い透明CNT-TFTのほか、透明CNT電極の形成も可能であり、すべてCNTのみで透明デバイスが作製可能であることを示唆している。また、ポリマー素材に対してこれらのバイнда分子とCNT固定化を行えば透明でフレキシブルなデバイス作製が可能となるほか、インクジェット技術との組み合わせによる微細化や、微細構造を認識するペプチド分子を配列する技術の確立することにより未精製のSWCNT懸濁液に基材を浸すのみでこれらの機能デバイスが自律的に可能となることが期待される。

また、生体の基質特異的性質を利用したセンサシステムを構築する上で重要な

技術の一つである、効率的なプローブ分子の配向配列技術を確立するため、④同定したペプチド配列をタグ配列としてタンパク質に組み込み、センサ素材上へ選択的および自律的に配向修飾する技術の検証を行った。リン酸緩衝液中において、CNTBPを組み込んだ GFP は CNT への優先的な吸着を示し、外的要因に弱いタンパク質複合体を、活性を保った状態にて固定化することが可能であることを明らかにした。材料結合性ペプチド配列は、工学的にタンパク質上に設計すること可能であり、生体プローブとなる各種タンパク質と融合することによって、それらプローブ分子を最適な配向を持つ形でセンサ基材表面等の対象材料表面に自律的に配向配列することが可能となると期待される。

ペプチドアプタマー分子は、抗体分子ほどの厳密な物質選択性は期待できないものの、分子量が小さいため化学物質として性質が大きく、タンパク質等よりも耐久性があるほか、工学的に設計・合成可能であるといった利点が存在する。以上の①から④は、ペプチドアプタマー分子の自律的吸着性を利用することによって、ナノ粒子やナノチューブ、生体分子等の機能構造の物質選択的・位置選択的・配向的な表面修飾をシンプルな混合プロセスにより実現した。これらのことから、最適なアプタマーを選択すれば、各種デバイスの構築プロセスに適用可能であることが示されたほか、生体材料と無機材料との融合分野での実用化も期待される。

参考文献

- 1) K. Shiba : “Exploitation of peptide motif sequences and their use in nanobiotechnology.”, *Curr. Opin. Biotechnol.*, Vol.21, No.4 pp.412 (2010)
- 2) Yumura and K. Hata : “A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes.”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol.106, No.15, p.6044 (2009)
- 3) N. Saran, K. Parikh, D.S. Suh, E. Munoz, H. Kolla and S.K. Manohar : “Fabrication and characterization of thin films of single-walled carbon nanotube bundles on flexible plastic substrates.”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.126, No.14 pp.4462 (2001)
- 4) S. Hrapovic, Y. Liu, K.B. Male and J.H. Luong : “Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes.”, *Anal. Chem.*, Vol.76, No.4 pp.1083 (2004)
- 5) D. Vairavapandian, P. Vichchulada and M.D. Lay : “Preparation and modification of carbon nanotubes: review of recent advances and applications in catalysis and sensing”, *Anal. Chim. Acta*, Vol.626, p.119 (2008)
- 6) N. Karousis, N. Tagmatarchis and D. Tasis : “Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes”, *Chem. Rev.*, Vol.110, pp. 5366 (2010)
- 7) Y. Shimada, M. Suzuki, M. Sugiyama, I. Kumagai and M. Umetsu : “Bioassisted capture and release of nanoparticles on nanolithographed ZnO films”, *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 27, pp. 275302 (2011)
- 8) M. Umetsu, M. Mizuta, K. Tsumoto, S. Ohara, S. Takami, H. Watanabe, I. Kumagai and T. Adschiri : “Bioassisted Room-Temperature Immobilization and Mineralization of Zinc Oxide—The Structural Ordering of ZnO Nanoparticles into a Flower-Type Morphology”, *Adv. Mater.*, Vol. 17, No. 21, pp. 2571 (2005)
- 9) P.L. Dickrell, S.B. Sinnott, D.W. Hahn, N.R. Raravikar, L.S. Schadler, P.M. Ajayan and W.G. Sawyer : “Frictional anisotropy of oriented carbon nanotube surfaces”, *Tribology Letters*, Vol.18, No. 1 pp. 59 (2005)

(2)-1-3 誘電泳動法によるプローブ尖頭への CNT 修飾

(2)-1-3-1 はじめに

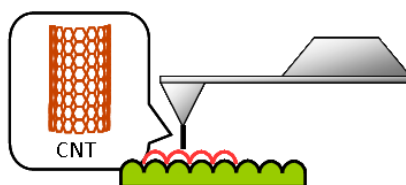
カーボンナノチューブ(CNT)は、グラフェンシートが丸まり円筒状構造をもち、シートが 1 層からなる単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube:SW-CNT)と、複数の層からなる多層カーボンナノチューブ(Multi-walled Carbon Nanotube:MW-CNT)がある。いずれの CNT も形状が数 nm~数十 nm の直径に対して、長さが数 μm 以上といった高アスペクトな構造をもつ。CNT は一般的に弾性率や長軸方向の引張り強度が大きいなど機械的性質が優れていることから、プローブ顕微鏡(AFM)用のカンチレバーの探針として実用化されている。¹⁾ また CNT は機械的性質だけでなく電気伝導性、熱伝導性に対しても従来の材料より優れていることが知られており、近年半導体デバイスやガスセンサなど新規デバイスへの応用に向けて研究がおこなわれている。²⁾⁻⁵⁾

本研究では CNT を用いたデバイス実用化や機能性の向上を目的とし、図②-(2)-1-3.1 に示すようなアプリケーション開発の検討および CNT 修飾技術の確立を目指した。AFM 用 CNT カンチレバーについては、従来のシリコンや窒化シリコンの材料で作製されるものと比べて、先端径を SW-CNT 1 本の直径までに小さくすることができ、CNT のもつ剛性や柔軟性による耐磨耗性に優れた理想のカンチレバーであると言える。また CNT カンチレバー先端形状は CNT の高アスペクトな構造をもつため、従来シリコンプロセスで作製されたピラミッド形状のカンチレバーでは計測不可能であった高アスペクトな段差のサンプルに対しても正確な表面形状計測が可能となる。CNT ガスセンサについては、CNT の半導体の電気特性とセンサ部の表面積を大きくすることができるという特徴を利用し、CNT の電気抵抗の変化をモニタリングすることで従来の酸化物半導体よりも高感度なガス検知が期待できる。一方 CNT 表面修飾による固体潤滑では、CNT を MEMS 構造体や機械式時計部品などの摺動面に修飾することで、摩擦の低減や磨耗性の向上が期待される。

以上の CNT を用いたデバイスの実用化や機能性の向上の検討をおこなう上で、CNT を 3 次元構造の任意の箇所に操作し修飾させる技術が必要となる。そこで我々は CNT を修飾させる方法として誘電泳動法を選び、本研究期間で誘電泳動法による任意の電極表面への CNT 修飾の技術の確立をおこなった。誘電泳動法の他に CNT を任意の 3 次元構造体に修飾させる方法としては、基板上にあらかじめ CNT を配置して SEM 観察下でプローブによって手動制御しながら CNT を電極間に付

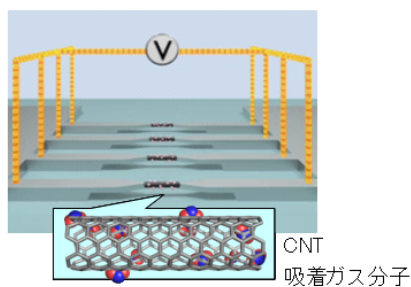
着させる”ピックアップ法”⁶⁾や、金属触媒粒子を用いて CNT の原料となる炭化水素系のガス雰囲気下で化学気相成長させる方法がある。⁷⁾ しかし、ピックアップ法は熟練した作業を必要とする点や効率性、量産性に問題がある。また化学気相成長法では CNT の成長を所定の位置から狙った方向に制御することや、CNT のもつ金属性や半導体性といった電気的性質を分離することが困難であるという課題がある。一方我々が採用した誘電泳動法は、あらかじめ CNT の電気的性質が分離、精製された分散液を用いて CNT を修飾することが可能であるため、金属や半導体の電気特性を利用するデバイス作製に適していると考えられる。さらに実験は室温・大気環境下でおこなうことができ、CNT 修飾が溶液プロセスで容易に実現できることから MEMS 技術との親和性も高く、将来 CNT を用いたデバイスを作製する上で低コスト化や量産性など点で優れていると考えられる。

● プローブ顕微鏡用CNTカンチレバー



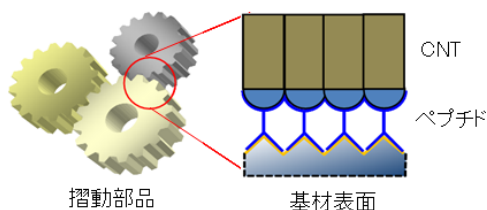
デバイスの微細化、高密度化に伴う高分解能観察・評価手法に対するニーズ

● CNTガスセンサー



環境有害物質(ガス)の高感度検知技術に対するニーズ

● CNT修飾表面による固体潤滑



省エネルギー、長寿命化につながるオイルレスでの摩擦低減に対するニーズ

図 - (2)-1-3.1 本研究で実用化を目指す CNT アプリケーションの概略図

本 BEANS プロジェクトは 5 年間のプロジェクトであり、3 年間の要素研究期間と 2 年間の実証/基盤技術研究期間からなる。

要素研究では、将来の CNT デバイス(具体的には CNT カンチレバーやガスセンサー)の作製に向けて誘電泳動法による CNT 修飾技術の確立を目指した。加えて CNT 修飾の位置および材料の選択性をもたせるためにペプチドや DNA などの CNT と

基材を選択的に修飾することができるバイнда分子の探索をおこなった。そこで MEMS プロセスを用いて作製した複数の尖頭部をもつ櫛歯形状の電極を用いて誘電泳動をおこない、電極間に形成される CNT バンドルについて評価した。誘電泳動法は CNT 分散液中でミクロン程度のギャップで対向させた電極間に交流電圧を印加することで CNT バンドルを形成させるため、CNT バンドルの直径や歩留まりは、印加する交流電圧や印加時間、溶液の濃度、電極形状などに影響すると考えられる。要素研究において我々はガラス基板上にパターンニングした電極やシリコンに段差構造をもたせた電極を用いて、100nm から数 μm の直径をもつ CNT バンドルを形成することに成功した。またバンドルの形成過程は印加電圧および電極間距離に依存し、印加時間とともに確率的に形成することが確かめられた。電極間に形成されたバンドルについてマイクロオージェ電子分光やラマン分光測定をした結果、バンドルは複数の CNT から構成されることが確認できた。

以上の要素研究での結果をふまえ、実証/基盤技術研究では CNT カンチレバーの作製および評価や CNT ガスセンサを想定した CNT バンドルの電気特性の評価、また CNT 修飾表面の摩擦係数の測定などを実施した。CNT カンチレバーの作製では、市販のシリコンカンチレバーにタングステンプローブを対向させて誘電泳動をおこなうことで、カンチレバー先端に直径 100nm 以下の CNT バンドル形成に成功した。また AFM 測定から従来のカンチレバーと同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証し、将来の製品化に向けた技術の確立に目処が立った。CNT ガスセンサについて、あらかじめ電気特性が分離、精製された分散液を用いて電極間に CNT バンドルを形成させた結果、それぞれに金属、半導体の電気特性が得られることを確認した。また CNT にペプチド分子を介した機能性ナノ粒子の研究でフルオレセインやセレン化カドミウム(CdSe)ナノ粒子による蛍光観察下での in-situ 泳動モニタリング実験を試みた。そして CNT 修飾表面による固体潤滑の検討では、AFM によるタングステンや金表面に修飾させた CNT 表面の摩擦係数の測定をおこない、いずれも CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回ることがわかった。

以下に要素研究および実証/基盤技術研究で実施した詳細について示す。

(2)-1-3-2 要素研究の概要(H20-H22)

a. 中間目標

H20からH22年度の要素研究における中間目標は、将来的に高機能・高スループットのAFM用CNTマルチカンチレバーや、微小機械部品の摺動面にCNTを修飾させることによる摩擦低減および耐磨耗性の向上を想定して、まず金属やシリコンの材質による電極の先端部分にCNTを修飾させる技術の開発を目指す。具体的には誘電泳動法を用いて、MEMS技術によって3次元形状に加工された一定間隔に尖頭形状が並ぶマルチ電極に直径100nm以下のCNTバンドルを架橋させることである。あわせてCNTに対して機能性ナノ材料を修飾させたり、ペプチドやDNAなどのCNTと基材を選択的に修飾したりすることができるバイнда分子の探索をおこなう。図②-(2)-1-3.2と図②-(2)-1-3.3に要素研究で目指すデバイスの概略図を示す。図②-(2)-1-3.2はAFMのカンチレバーが多数並ぶマルチタイプのカンチレバーの先端にCNTバンドルを修飾させ、さらにバイнда分子を用いることでカンチレバー先端への位置の選択性や基材との結合力の向上を試みる。これにより従来のシリコンカンチレバーでは為し得なかった、高分解能観察や高スループット、耐磨耗性が優れたカンチレバーが実現できる。図②-(2)-1-3.3は図②-(2)-1-3.2のマルチタイプカンチレバーへのCNT修飾を想定して、シリコンやガラス基板上に作製された数 μm のギャップをもつ尖頭形状の電極間にCNTバンドルを架橋させた様子を示している。誘電泳動法はあらかじめ金属や半導体の電気特性が分離、精製されたCNT分散液を使用することで、従来のCVD法では困難であった半導体のCNTのみを電極間に架橋することが可能であり、将来のCNTデバイスの作製において優位のプロセスであることを示すことができる。

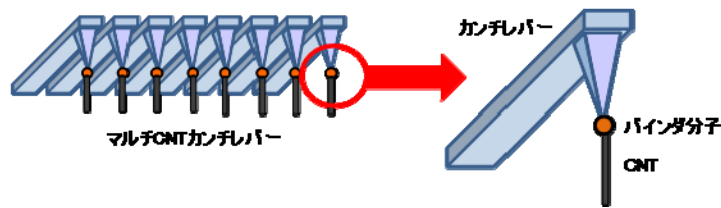


図 -(2)-1-3.2 CNT 修飾されたマルチカンチレバーの概略図



図 -(2)-1-3.3 電極間に架橋した CNT バンドルの概略図

b. 誘電泳動法による CNT バンドル形成実験

CNT を応用したデバイスの作製方法として、従来の方法として炭化水素系のガス中に熱を加えることで、金属触媒粒子から直接 CNT を成長させる方法があるが、成長時に半導体や金属といった CNT の電気特性を制御することは困難である。センサとして 2 端子の電極による CNT の電気特性を利用するためには、何らかの別の作製プロセスの導入が必要であると考えられる。

したがって将来へのデバイス応用を考慮すると、あらかじめ分離、精製された CNT の分散液を用いた修飾方法の開発が不可欠である。本研究開発では、誘電泳動法を用いた電極先端への CNT の修飾技術の検討をおこなった。誘電泳動法は CNT 分散液中に配置した電極に交流の電圧を印加させることで、CNT を分極させ電場に沿って配列させる方法である。電極先端部に電界集中が起きるので、CNT は電極先端部に集まり、位置選択的に修飾することが期待される。

図②-(2)-1-3.4 には誘電泳動法の実験概略図を示す。電極はカンチレバーのマルチアレイ化を想定し、先端が尖頭形状をもち一定の間隔で配置された複数の電極をガラスまたはシリコン基板上に形成したものを用いた。CNT 分散液は電気特性が分離可能な単層 CNT(SW-CNT)を使用した。CNT 分散液の処理方法としては、有機溶媒(IPA)に SW-CNT を分散させ、遠心分離機にて精製した分散液をさらに IPA で希釈し、メンブレンフィルタを用いて分散しきれていないものを除去した。分散液中で電極に交流電圧を印加して CNT の誘電泳動実験をおこなった。

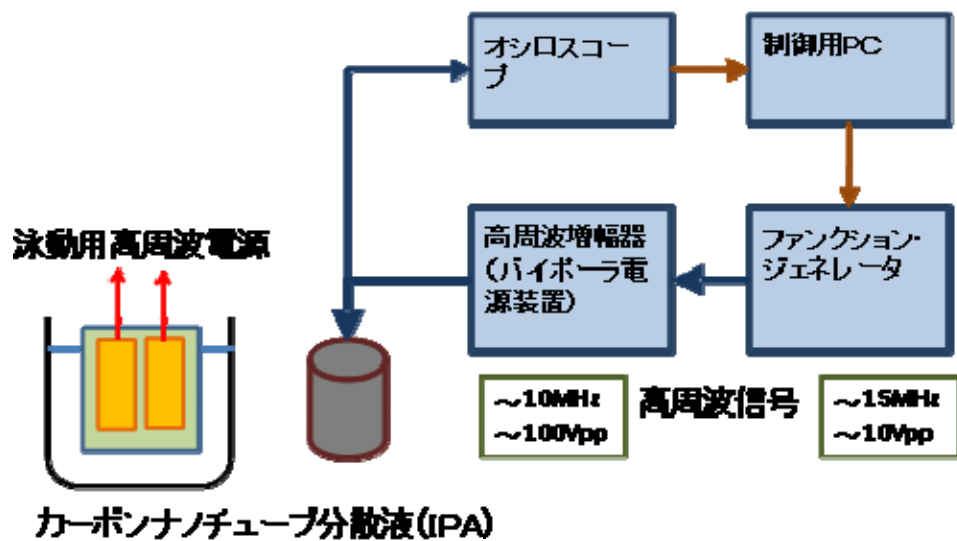


図 - (2)-1-3.4 CNT 誘電泳動実験の概略図

電極は、図②-(2)-1-3.5 の SEM 像で示すように、マルチプローブを想定して、かつ電界集中による CNT の位置選択効果を期待し、櫛歯状に多数の突起部を設けてある。また突起部は、先端にさらに強い電極集中を生じさせるため、先鋭化した形状としてある。突起部のピッチは $25\mu\text{m}$ である。交流電圧を印加するため左右対称形であり極性はない。電極材質は、溶媒耐性および先鋭化した電極形状を容易に作製できることなどを考慮し、アルミニウム薄膜とした。基板は、絶縁性と強度を保つためパイレックスガラスである。今回用意したサンプルの電極間隔は、 $10\mu\text{m}$ である。

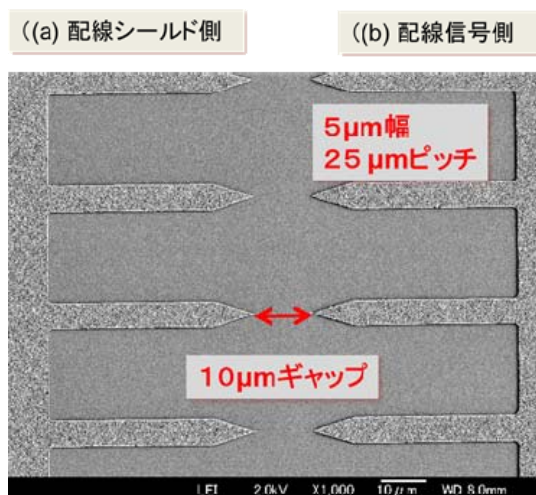


図 - (2)-1-3.5 誘電泳動実験で用いた櫛歯状電極の SEM 像

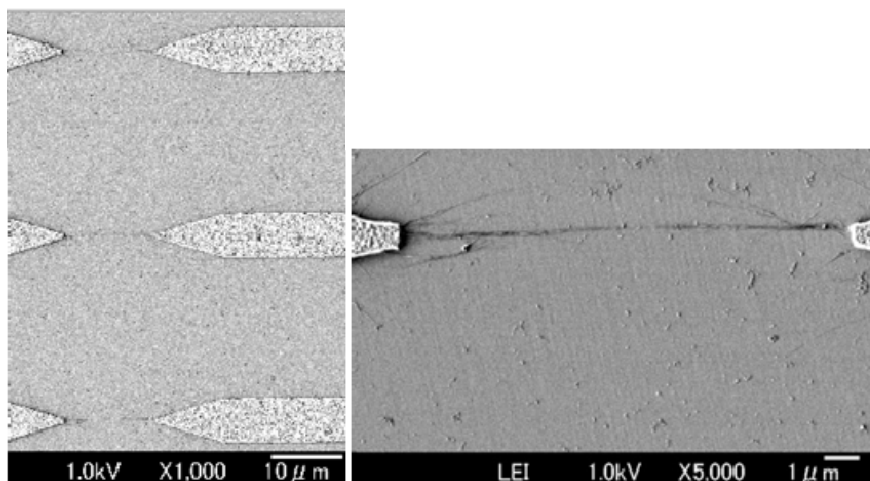


図 - (2)-1-3.6 誘電泳動法により形成された SW-CNT バンドルの SEM 像

図②-(2)-1-3.6 に、上記の櫛歯状電極に誘電泳動法によって形成した CNT バンドルの SEM 像を示す。先端を先鋭化した電極形状により、電極間に電極が集中することから平面基板上ではあるが、直径 100nm 以下の SW-CNT バンドルを形成できていることがわかる。また、1 度の泳動プロセスで複数の電極間に SW-CNT バンドルが形成されており、誘電泳動法が CNT 修飾マルチプローブデバイスの実現に有効であることを示すことができた。

以上のように、平面形状の電極においては目標値の SW-CNT バンドルを形成することができたが、MEMS 技術などを用いて形成した 3 次元形状基板上に配向・配置するには至っていない。そこで、基板を 3 次元加工に適したシリコンウェハに変更し、段差を設けた 3 次元的形状の電極を形成して誘電泳動実験をおこない、電極間の電極先端部に SW-CNT バンドルの形成を試みた。

図②-(2)-1-3.7 に 3 次元的形状の電極基板の SEM 像を示す。単結晶シリコンウェハ上に絶縁層（酸化膜）を形成し、さらに電極層（アルミニウム薄膜）を堆積させる。RIE（反応性イオンエッチング）プロセスにより、シリコン基板を 5 μm ほど掘り下げて段差構造を形成している。電極パターンは平面基板の電極パターンと同様である。この電極に図②-(2)-1-3.6 と同様に誘電泳動実験をおこなった結果、いくつかの電極間に SW-CNT バンドルと思われる架橋部が形成できている様子が観察できた。図②-(2)-1-3.8 に誘電泳動後の電極間の光学顕微鏡像と SEM 像を示す。観察結果から SW-CNT バンドルと思われる架橋部は、完全に基板から離れ独立した状態で形成されていることがわかる。

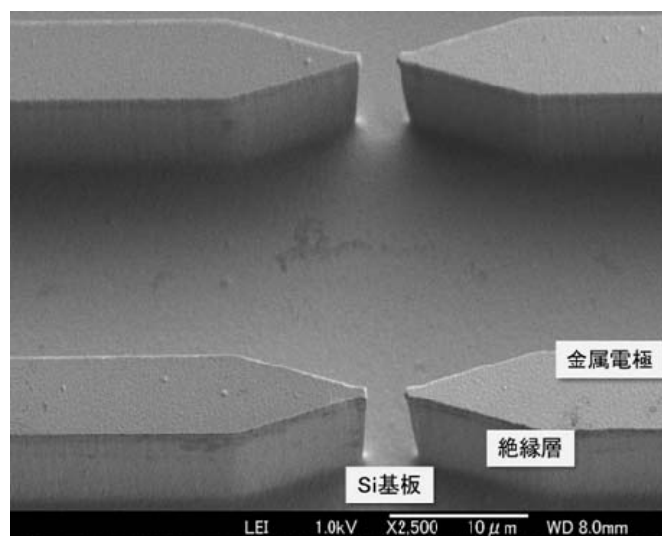


図 ②-(2)-1-3.7 3次元形状の電極基板の SEM 像

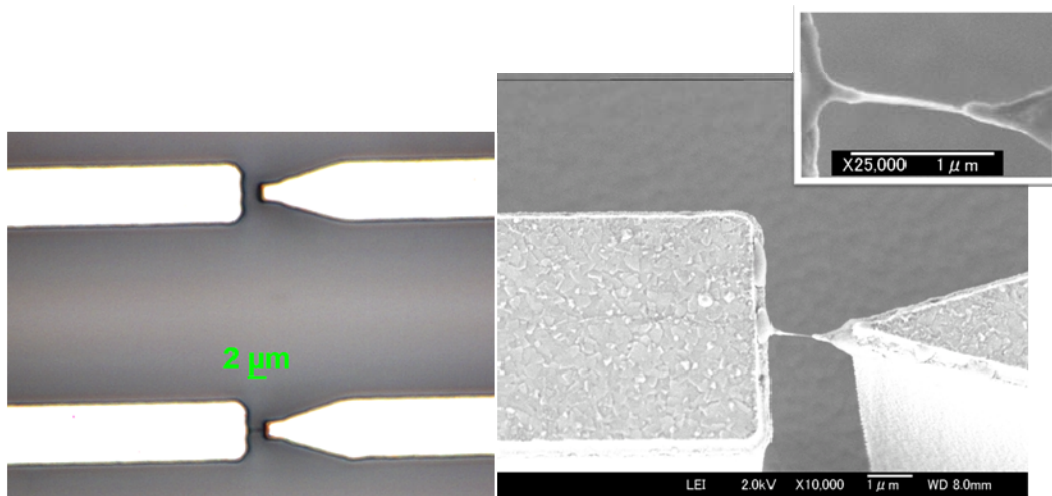


図 ②-(2)-1-3.8 誘電泳動後の 3 次元的形状の電極間の光学顕微鏡像(左)と SEM 像(右)

3 次元形状電極においても、複数の電極対に架橋部が形成されているが平面形状電極における実験に比べて形成率（歩留まり）が低い。そこで電極形状と泳動時間による架橋部の形成率を調べた。図②-(2)-1-3.9 と図②-(2)-1-3.10 に、電極間隔と泳動時間による SW-CNT バンドルの形成率（電極対 100 個中の形成数）を示す。電極間距離 $1\mu\text{m}$ では泳動時間 1min から架橋部の形成が確認でき、泳動時間とともに形成率が上がっている。一方、電極間距離 $5\mu\text{m}$ では泳動時間 10min でも架橋部が形成されていないことがわかる。泳動時間とともに架橋部の形成率は上がっているが、架橋部の形成が生じていないサンプルでは、SW-CNT バンドルの成長途中と考えられるような構造は観察されておらず、架橋部の形成プロセスは確率的であることが推測される。したがって、架橋部の形成率（歩留まり）を向上し、かつ各 SW-CNT バンドルの形状を一定のものとするためには、泳動中における各電極対における SW-CNT バンドルの形成状態を何らかの手段で個別にモニタリングし、それに応じてプロセスを制御する必要がある。

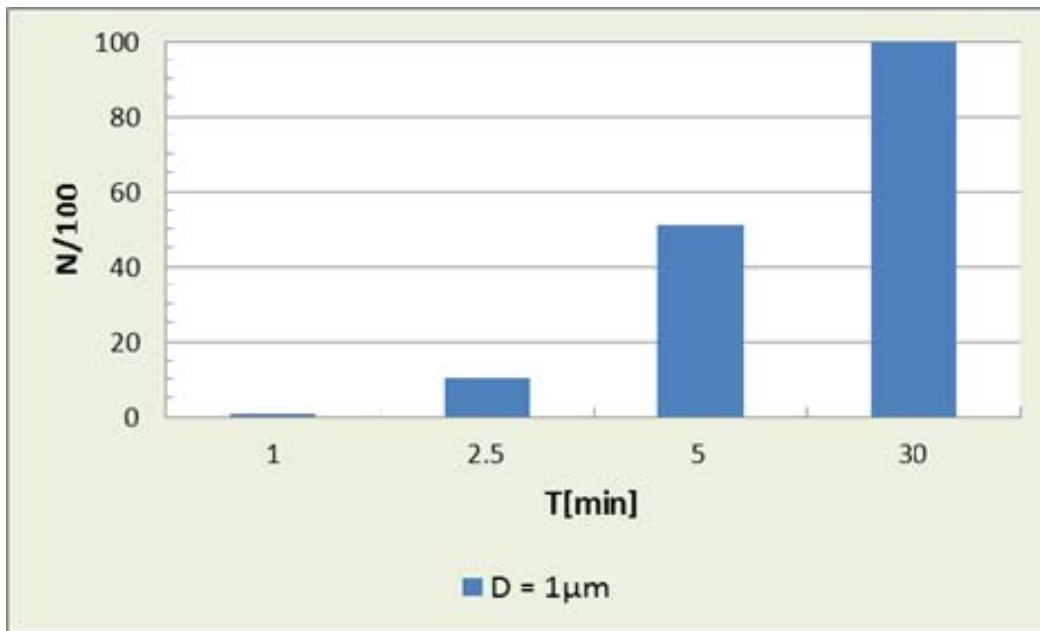


図 - (2)-1-3.9 電極間距離 1 μm の場合の SW-CNT バンドル形成率

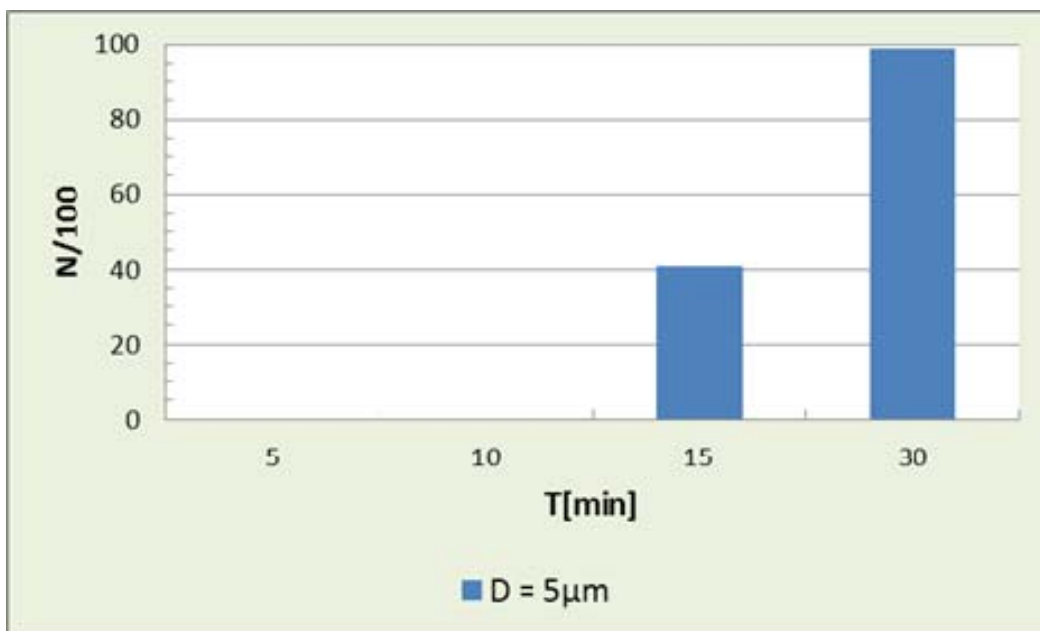


図 - (2)-1-3.10 電極間距離 5 μm の場合の SW-CNT バンドル形成率

c. バンドル部分のマイクロオージェ電子分光分析

SEM観察から電極間に SW-CNT バンドルが架橋した様子が確認されたが、架橋部の成分を調べるためにマイクロオージェ電子分光を用いて架橋部の元素分析をおこなった。図②-(2)-1-3.11 にマイクロオージェ電子分光分析の測定点(ビーム照射点)を示す。測定点1はSW-CNTバンドルと考えられる架橋部、

測定点2は電極のないシリコン基板上である。

図②-(2)-1-3.12 に、各点のマイクロオージェ電子分光分析による元素分析結果を示す。架橋部分は主に炭素が占めており、SW-CNTがバンドルとなって架橋部を形成しているものと考えられる。なお、不純物のナトリウムは溶媒にSW-CNTを分散させるために用いられる界面活性剤によるものと推測される。また基板にはアルミニウムの Al は、電極材料のエッチング残りであると考えられる。

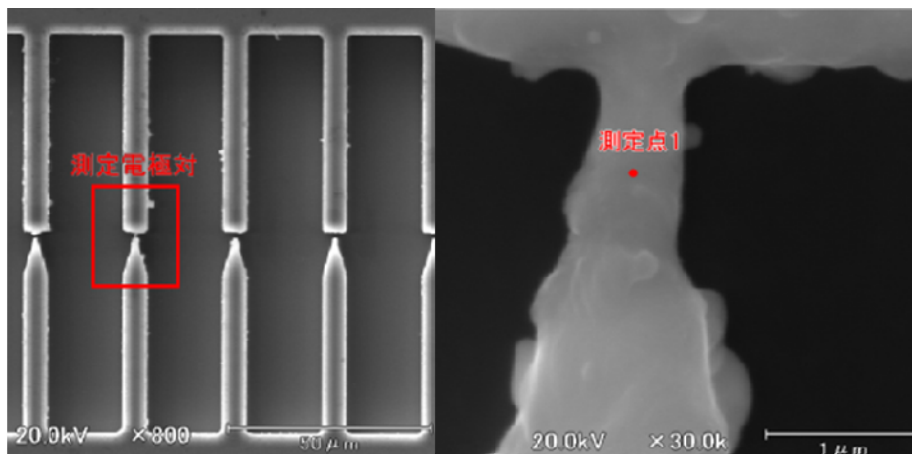


図 - (2)-1-3.11 マイクロオージェ電子分光分析の測定点（ビーム照射点）

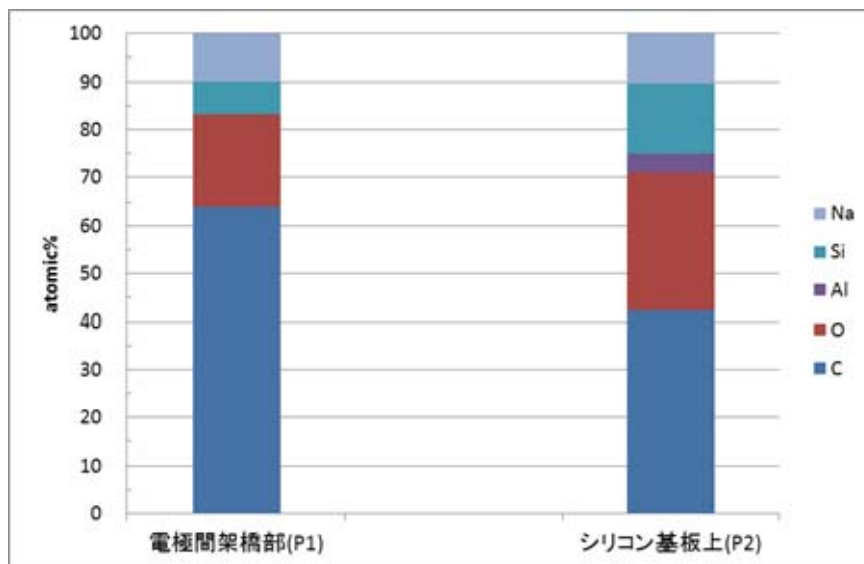


図 - (2)-1-3.12 マイクロオージェ電子分光分析結果

d. バンドル部分のレーザーラマン分光分析

マイクロオージェ電子分光分析の測定結果より、電極間の架橋部分が主として炭素を含み、ほぼ SW-CNT バンドルであると推測されるが、さらに詳細に分析するため、顕微レーザーラマン分光分析をおこない、架橋部分の構造が CNT から成るものであるかどうかを分析した。レーザーラマン分光分析は、サンプルにレーザー光（入射光）を照射し、強い弾性散乱の波長成分をフィルタで除去し、ラマン散乱（分子振動などによる変調）の波長成分のみを検出する。入射光とラマン散乱との振動数の差（ラマンシフト）は、サンプル（分子）の構造に特有の値となるため、その物質構造を特定することが可能となる。

図②-(2)-1-3.13 と図②-(2)-1-3.14 にレーザーラマン分光分析の分析結果を示す。図②-(2)-1-3.13 に示すラマンスペクトルは、基準サンプルとして実験に用いた CNT 分散液の原料である SW-CNT 粉末の測定結果である。図②-(2)-1-3.14 のラマンスペクトルから電極間に架橋したバンドルは、原料粉末の SW-CNT と同じ 1593cm^{-1} の位置にピークをもつ、グラファイト構造をもつことがわかった。また 520cm^{-1} の位置にあるピークは、電極下部のシリコンを反映しているものと考えられる。図②-(2)-1-3.13 のラマンスペクトルでは、 1350cm^{-1} の位置で見られるアモルファス構造に由来するピークや、 $150\sim 200\text{cm}^{-1}$ の位置で見られる RBM(Radial Breathing Mode)由来のピークが観測されている。以上のことから電極間に形成された架橋部分は、原料と同じ SW-CNT バンドルで形成されていることが明確に示された。

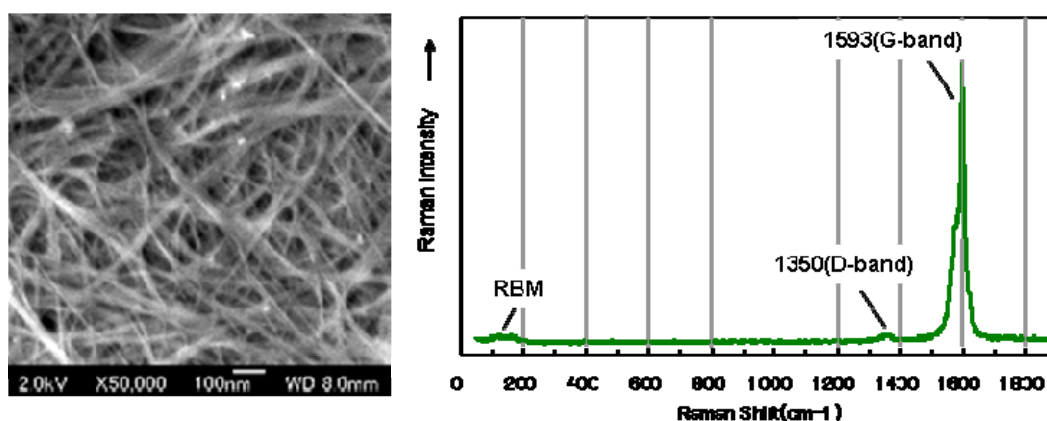


図 ②-(2)-1-3.13 SW-CNT 原料粉末のラマンスペクトル

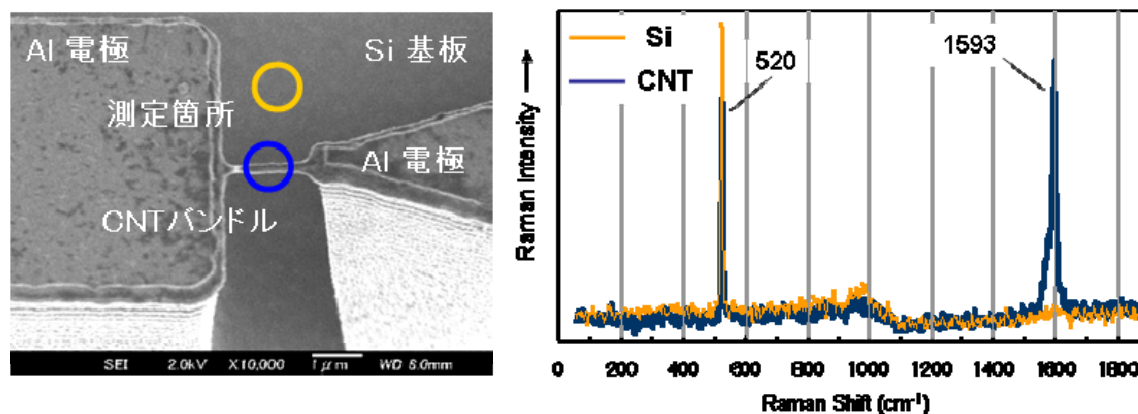


図 (2)-1-3.14 電極間に架橋した SW-CNT バンドルのラマンスペクトル

e. 要素研究のまとめ

以上の要素研究の成果をまとめると、SW-CNT 分散液を用いた誘電泳動法によって櫛歯形状電極の先端に直径 100nm 以下の SW-CNT バンドルの形成が可能であることを実証した。さらにシリコンに段差構造を設けた 3 次元形状の電極についても同様に、直径 100nm 以下の SW-CNT バンドルの架橋構造を形成することができた。これらの架橋部の構造は、マイクロオージェ電子分光分析およびレーザーラマン分光分析により分散液の原料である SW-CNT で構成されていることも明確に示すことができた。

(2)-1-3-3 実証/基盤技術研究(H23-H24)

a. 最終目標

要素研究では誘電泳動法による CNT バンドルの形成の基礎的な検討をおこなった。実証/基盤技術研究では要素研究での成果や検討をふまえ、直径 100 nm 以下の CNT バンドルを均一性 10%以上で AFM 用カンチレバー尖頭に修飾するプロセスを開発し、アスペクト比 5 以上の表面段差測定を目指す目標を立てた。さらにマルチプローブへの適用可能性や CNT に機能分子を修飾したセンサ・プローブの可能性を示す。また CNT 修飾による潤滑化を検討し、無修飾時に比べ摩擦抵抗を 1/10 を実現することを目標とした。

b. CNT 誘電泳動実験

実証/基盤技術研究では、要素研究と同様の誘電泳動装置を用いて、複数の尖頭形状をもつ電極先端に CNT バンドルが架橋するように実験をおこなった。誘電泳動実験は、CNT 分散液中で複数の尖頭形状をもつ櫛歯電極に交流電圧

を印加することで、電極先端部に不均一な電界が生じる。そして、その電界方向に CNT が分極・配向することで式(1)に表される誘電泳動力を受け、電極先端部に集まり電極間に CNT バンドルが架橋する。本実験の場合、電極に印加する交流電圧は、数 μm 程度のギャップをもつ電極に対し、振幅 $10V_{pp}$ から $20V_{pp}$ 、周波数 5MHz の条件でおこなった。また、オシロスコープを用いて電極に印加される交流電圧を測定した。

図 -(2)-1-3.15にはCNTが誘電泳動力を受ける様子の模式図を示す。電極間に交流電圧を印加させた場合、電極間に発生する電界によって CNT が受ける誘電泳動力は式(1) と式(2)で表される。⁸⁾

$$F_{DEP} = \frac{\pi}{6} r^2 l \epsilon_m \text{Re}[K(\omega)] |\nabla|E|^2 \quad (1)$$

$$K(\omega) = \frac{\epsilon_n^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_m^*} \quad (2)$$

ここで r 、 l はそれぞれ CNT の半径と長さであり ϵ_m は CNT 分散液の誘電率の実数部、 E は電極間に発生した電界の強さである。また、式(2)で表される $K(\omega)$ は Clausius-Mosotti 因子と呼ばれ、交流電圧の角周波数が ω の場合、CNT とその分散液

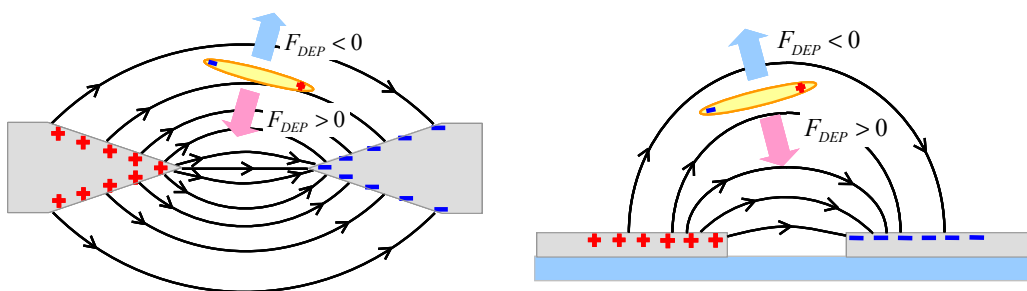


図 -(2)-1-3.15 CNTが誘電泳動力を受ける様子の模式図

の複素誘電率 ϵ_n^* と ϵ_m^* を用いて表される。この Clausius-Mosotti 因子が電極間に印加される交流電圧の周波数によって、 $K(\omega)$ が正または負の符号をとることで、CNT が受ける誘電泳動力は斥力または引力となる。

次に図 -(2)-1-3.16 に本実験で用いた尖頭形状電極のプロセスフローを示す。

まず、シリコン基板上に電極層との絶縁層として厚さ 300nm の酸化膜を熱酸化によって形成する。そして電極層として厚さ 300nm のアルミニウム層(またはクロム・金層)を成膜した後、フォトリソグラフィを用いて複数の尖頭形状をもった楕歯形状になるようにレジストのパターニングをおこない、アルミニウムのウェットエッチングにより電極形状を作製する(平面型電極)。また、シリコンの深堀エッチングをおこなうことで電極外周に深さ 10 μ m の段差をつけた 3 次元構造を形成する(3 次元形状電極)。なお電極の形状は、平面型電極も 3 次元形状電極も同じである。図 -(2)-1-3.17 には作製した 3 次元形状電極の SEM 像を示す。深さ 10 μ m の段差を設け、各電極の尖頭形状は電極の形状によって電極間に架橋する CNT バンドルの条件を調べるために、それぞれ三角や四角、円形といった組み合わせのものを用意した。電極の外周部はシリコンのサイドエッチングにより、電極層がシリコン層に対してオーバーハングした構造をしている。

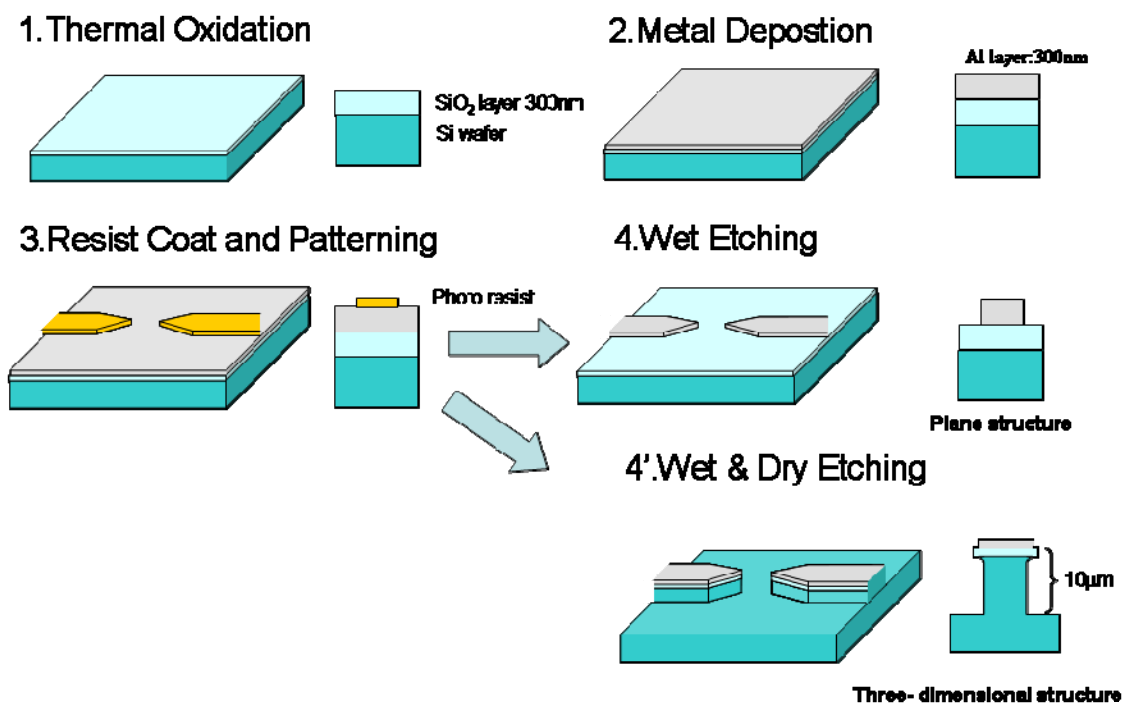


図 -(2)-1-3.16 CNT 泳動実験で用いた尖頭形状電極のプロセスフロー

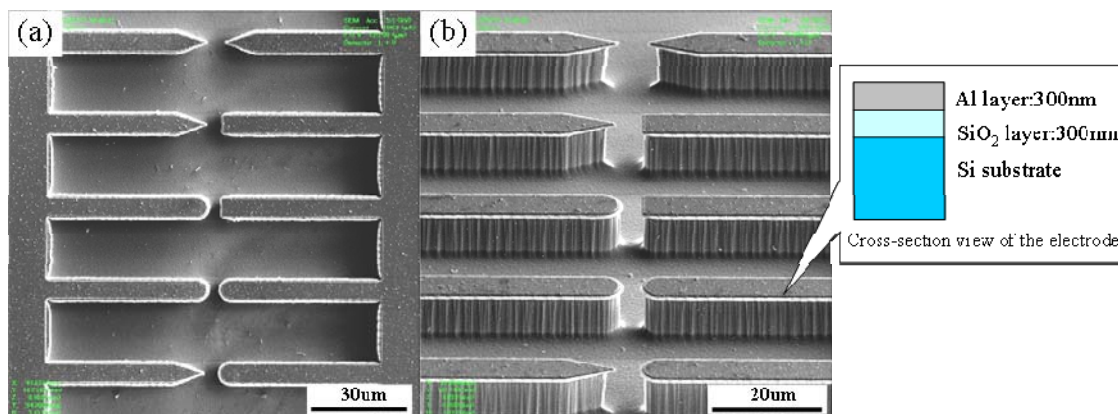


図 - (2)-1-3.17 3次元形状電極のSEM像、(a)真上観察、(b)チルト観察

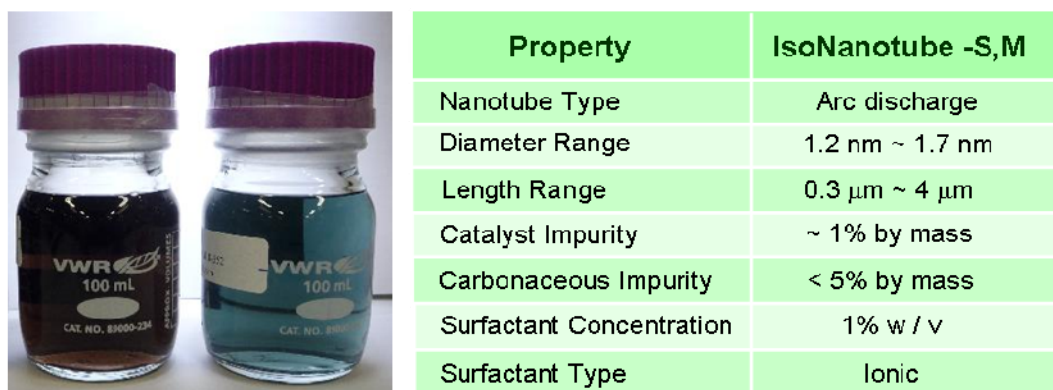


図 - (2)-1-3.18 本実験で使用した SW-CNT 分散液、(左)半導体性、(右)金属性

要素研究での泳動で用いた CNT 分散液は、SW-CNT の原料粉末を有機溶媒 (IPA) に分散させ、超遠心分離機とメンブレンフィルタを用いて精製したものであった。ここでは CNT がもつ金属、半導体の電気特性を利用したセンサーデバイスの作製に向けて、あらかじめ金属、半導体の電気特性が分離・精製された SW-CNT 分散液を用いて実験をおこなった。図 - (2)-1-3.18 には本実験で使用した金属および半導体の SW-CNT 分散液 (IsoNanotubes-STM、IsoNanotubes-MTM、NanoIntegris Inc.) の概観写真とその材料特性を示す。使用した SW-CNT 分散液は、界面活性剤を用いて脱イオン化水に分散させている。金属と半導体のカイラリティによって可視光の吸収波長が異なり、水溶液の色が金属の場合は緑色、半導体の場合はピンク色を示す。実験ではこの SW-CNT 分散液を 10 倍に希釈して 1µg/mL の濃度で使用した。

図 - (2)-1-3.19 に 3次元形状電極に架橋した SW-CNT バンドルの SEM 像を示す。泳動は半導体 SW-CNT 分散液を用いて交流電圧 15V_{pp}、周波数 5MHz、

泳動時間 15 分間の条件でおこなった。電極の形状の組み合わせは、三角形-三角形、四角形-円形、四角形-三角形の 3 種類であり、それぞれの電極間距離は 6.0 μm 、4.4 μm 、2.3 μm である。それぞれの電極を用いて同一条件による誘電泳動をおこなった結果、図 (2)-1-3.19(a)では電極間に直径が 100nm 程度の直線状に架橋した SW-CNT バンドルを得ることができた。さらにバンドルの一部をより高倍率で観察したところ、架橋したバンドルは直径が数十 nm 程度の SW-CNT バンドルが互いに絡み合うように巻きついている様子がわかった。分散液の原料である SW-CNT の直径は、1.2nm から 1.7nm であることから、分散液中では SW-CNT は直径が数十 nm のバンドルとなった状態で分散しているものと考えられる。そして電極間に発生する電界によって、分散液中の SW-CNT が分極・配向し、電界が最も集中する電極先端部に引き寄せられながら電極間に架橋していくと考えられる。一方、図 (2)-1-3.19(b)と図 (2)-1-3.19(c)の場合、電極間に架橋したバンドルは図 (2)-1-3.19(a)で得られたバンドルの形状と異なり、SW-CNT が互いに網目状に重なり合うような構造をしていることがわかった。電極形状と架橋する SW-CNT バンドルの形状の相関を調べるために、有限要素法解析ソフト(TriComp Advanced Science Laboratory Inc.)を用いて電極間に発生する電界強度の計算をおこなった。図 (2)-1-3.19(d)に各電極間に発生する電界強度の計算結果を示す。図 (2)-1-3.19(d)から電極間に発生する電界強度分布と架橋した SW-CNT の形状がほぼ一致している様子がわかる。電極の先端形状がそれぞれ四角形-円形、四角形-三角形の場合、三角形-三角形の電極に比べ電界分布がより広がるため、SW-CNT が電極間のバンドルの隙間を埋めるように引き寄せられることが考えられる。このことから電極間に架橋する SW-CNT バンドルの形状は、電極の先端付近および電極間に発生する電界分布によって制御することが可能である。

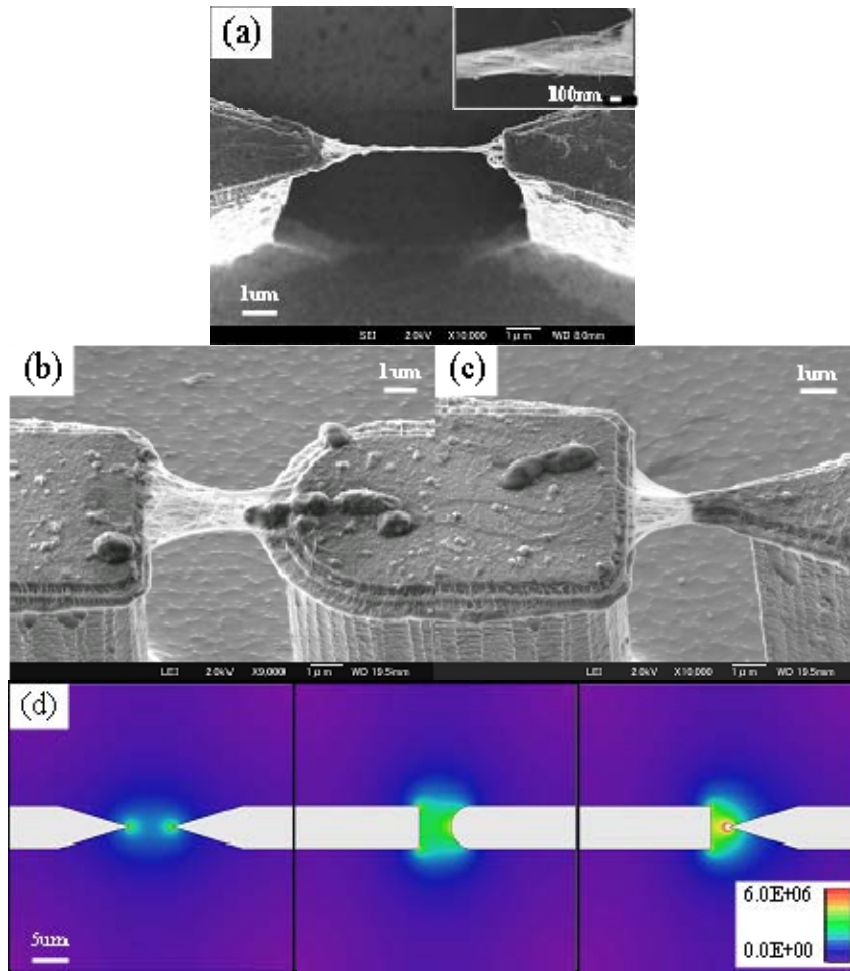


図 - (2)-1-3.19 3次元形状電極に架橋した半導体 SW-CNT バンドルの SEM 観察像、(a)三角-三角形状電極、(b)四角-円形状電極、(c)四角-三角形状電極、(d)各電極間の電界強度の計算結果

要素研究では主に3次元形状電極を用いて、電極間隔と泳動時間によるCNTバンドルの形成率について調べた。その結果、CNTバンドルの形成率は泳動時間とともに増加し、電極間隔が小さいものほど同じ泳動時間で形成率が大きいことから、バンドルの形成過程は確率的な要素で決まると考えた。ここでは誘電泳動により電極間にCNTバンドルが形成していく過程をより詳細に調べるために、in-situでのモニタリング実験を検討した。要素研究での誘電泳動実験は、電極基板をビーカーに満たしたCNT分散液に浸しておこなっているため、泳動中での電極間の状態を観察することができなかった。そこで、顕微鏡下で観察しながら誘電泳動がおこなえるように電極基板上にCNT分散液を満たすための液溜まり部を設け、電極に交流電圧が印加できるよう配線を作製した。さらに泳動中の分散液の蒸発や温度上昇を防ぐために、液面を

マイクロカバーガラスで蓋をし、ペルチェ素子による電極基板全体の冷却をおこなった。in-situ での泳動実験は 20 倍の対物レンズを用いて明視野像による観察と CNT にフルオレセインやセレン化カドミウム(CdSe)の修飾をおこなった蛍光による観察を試みた。

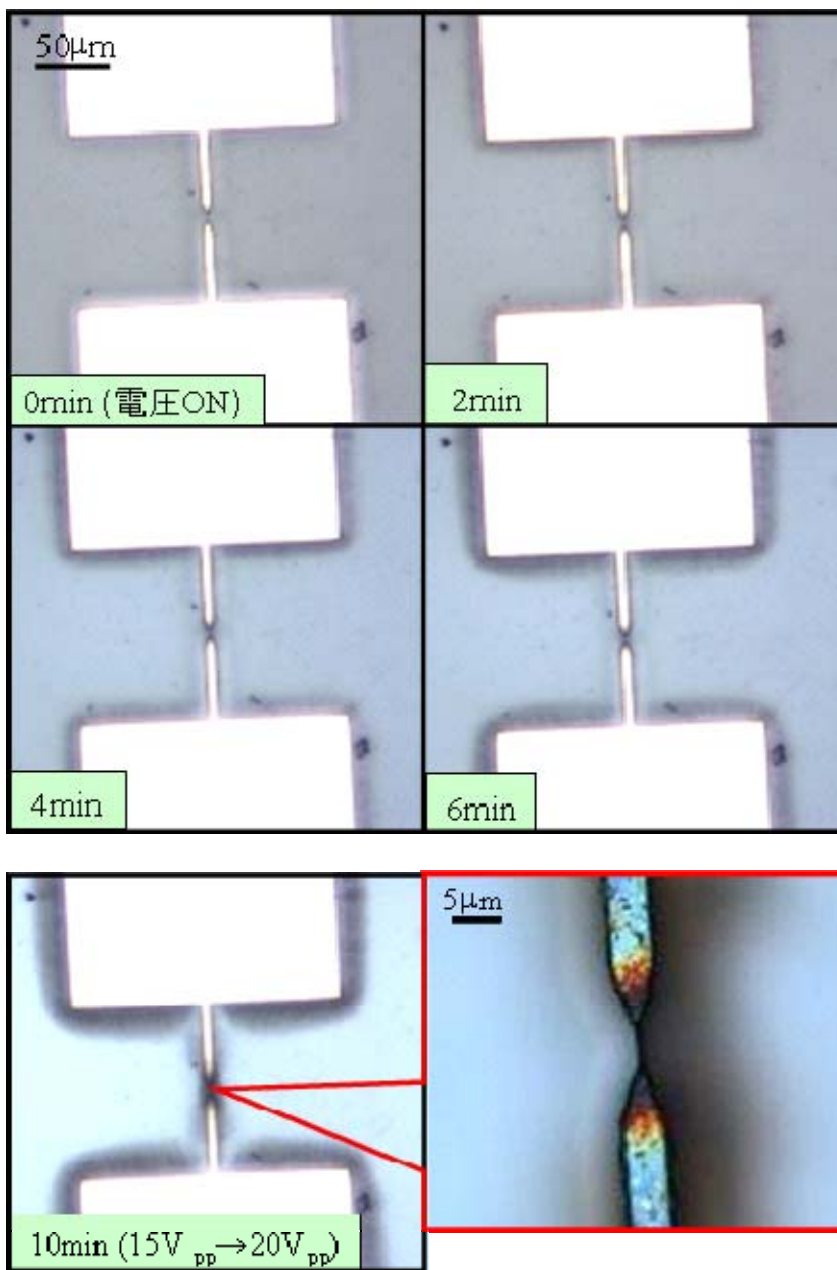


図 -(2)-1-3.20 3次元形状電極を用いた明視野観察

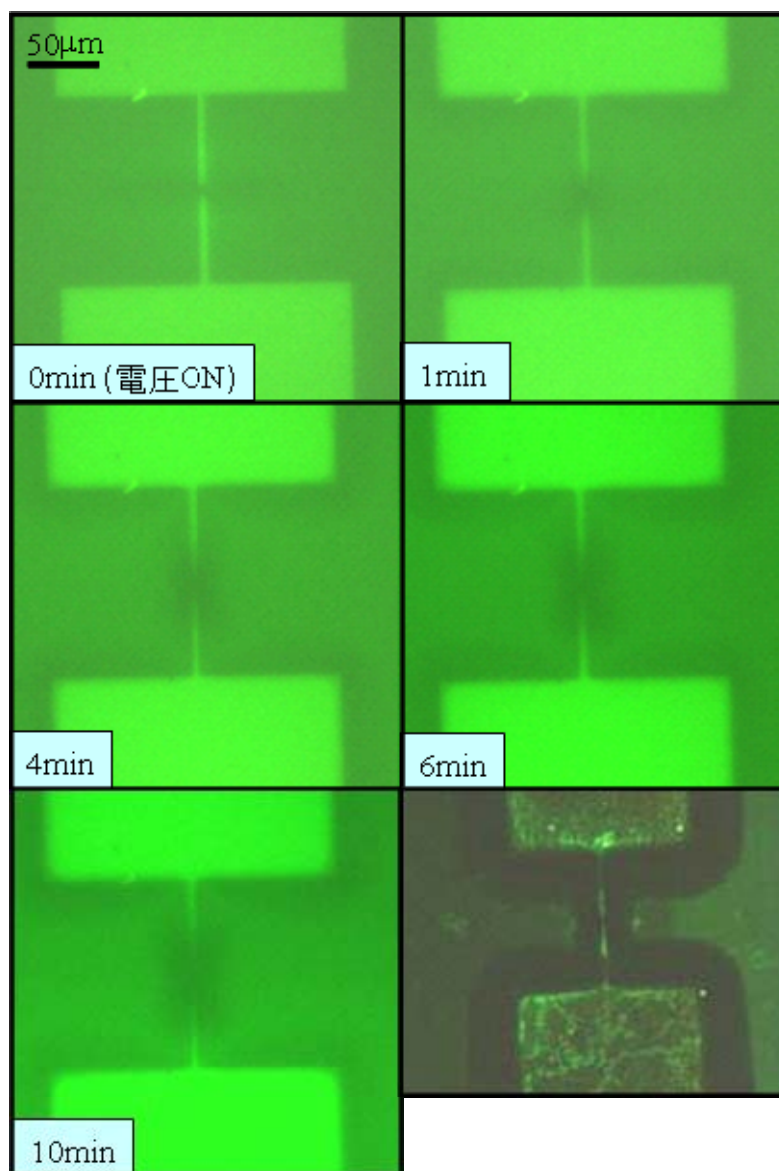


図 - (2)-1-3.21 平面型電極を用いたフルオレセインによる蛍光観察

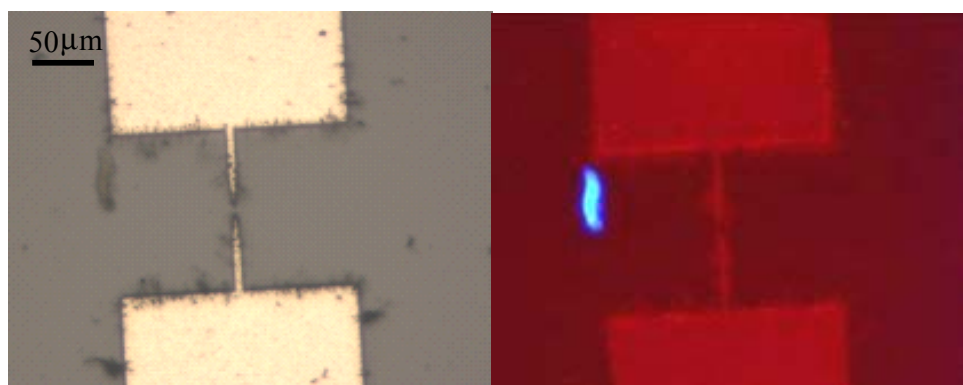


図 - (2)-1-3.22 平面型電極を用いた CdSe 粒子修飾による蛍光観察

図 -(2)-1-3.20 には、3 次元形状電極を用いて誘電泳動をおこなった場合の明視野像で観察した結果を示す。電極の先端形状は三角-三角形であり、電極間隔は $5\mu\text{m}$ であった。振幅 $15V_{pp}$ 、周波数 5MHz の交流電圧を印加すると、2 分後には電極間と電極外周部に SW-CNT が集まり、電界方向に配列する様子がわかった。さらに時間が経過するにつれ、電極周囲に配列する CNT の量が多くなり、特に電極間に集中して集まっている様子が観察された。10 分間の泳動をおこなった後、電極を純水で洗浄、乾燥させて観察したところ、電極間に SW-CNT バンドルが架橋していることがわかった。

次に図 -(2)-1-3.21 には、SW-CNT にフルオレセインを修飾させた分散液を用いて蛍光観察をおこなった結果を示す。電極は平面型電極を使用し、図 -(2)-1-3.20 と同様に振幅 $15V_{pp}$ 、周波数 5MHz の交流電圧を印加した。泳動実験開始 1 分後には電極間が暗くなり時間が経過するにつれ、電極間と電極外周部が暗くなる様子が観察された。泳動実験後に明視野に切り替えて電極を観察したところ、電極間や電極外周部に SW-CNT バンドルが付着していることがわかった。このことは今回 SW-CNT にフルオレセインを修飾して泳動中の蛍光観察を試みたが、分散液にフルオレセイン未修飾の SW-CNT が存在していたために、未修飾 SW-CNT が電極近傍に集まったものと考えられる。また、図 -(2)-1-3.22 には CdSe 粒子修飾による蛍光観察の結果を示す。CdSe 粒子修飾の場合は、フルオレセインのときと異なり泳動中に電極近傍の蛍光が暗くなるということはないが、CdSe 粒子修飾 SW-CNT の分散性が悪かったため、詳細な CNT バンドルの形成過程を観察することができなかった。したがって、CNT の蛍光修飾による in-situ でのモニタリング実験をおこなうには分散液の精製も含め、最適な実験条件を確立する必要がある。

c. CNT ガスセンサに向けた基本特性評価

CNT ガスセンサの作製および評価を進めるにあたって、まず、半導体の電気特性をもつ SW-CNT バンドルを電極間に形成してその電気特性を評価する必要がある。ここではあらかじめ金属、半導体の電気特性が分離・精製された SW-CNT 分散液を用いて誘電泳動をおこない、それぞれの SW-CNT バンドルについて I-V 特性を測定した。電極はシリコン基板に厚さ 300nm の酸化膜と、同じく厚さ 300nm のアルミニウムの電極層からなる平面型電極を使用した。図 -(2)-1-3.23 に SW-CNT バンドルの電気特性評価の実験概略図と、電極間に

形成した半導体 SW-CNT バンドルの SEM 像および I-V 特性を示す。電気特性は室温・大気圧雰囲気下でプローバと半導体パラメータアナライザ(4155C Agilent Technology Inc.)を用いて測定した。泳動条件は交流電圧 15V_{pp}、周波数 5MHz、泳動時間 15 分である。

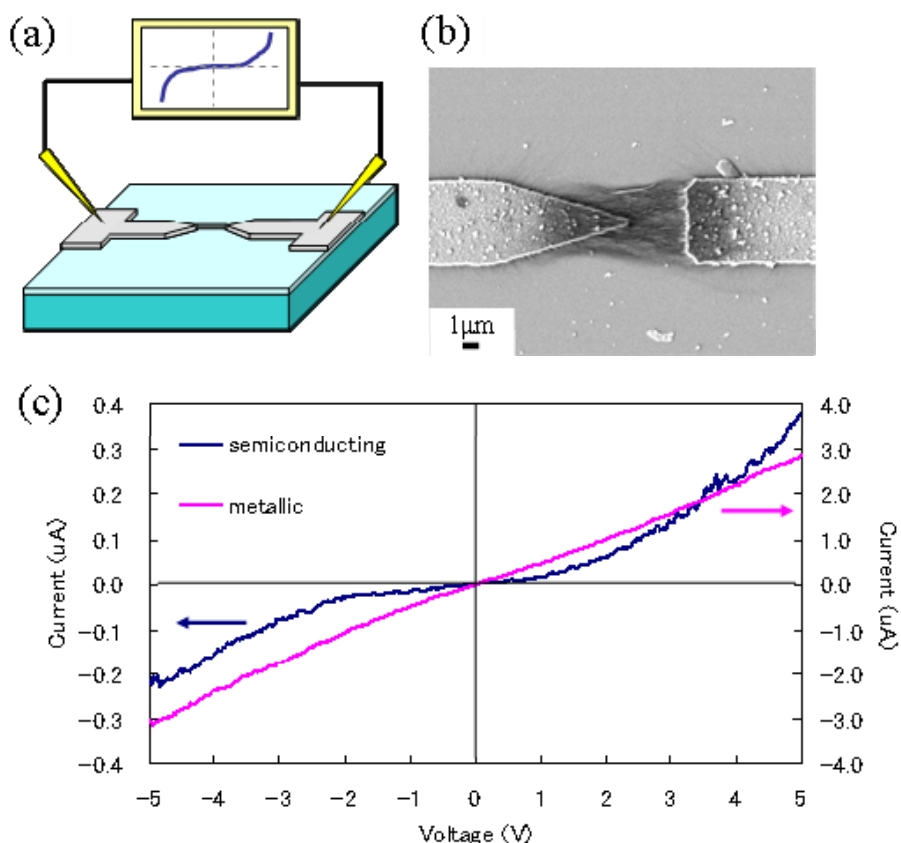


図 - (2)-1-3.23 SW-CNT バンドルの電気特性評価、(a)I-V 測定の概略図、(b)半導体 SW-CNT バンドルの SEM 像、(c)金属、半導体 SW-CNT バンドルの I-V 特性

図 - (2)-1-3.23(b)から、SW-CNT バンドルが電極間に発生した電界方向に配向し、電界強度が最も大きい電極先端部に集中して架橋している様子がわかる。図 - (2)-1-3.23(c)には同じ先端形状の電極を用いて、金属または半導体 SW-CNT 分散液で誘電泳動をおこない、電極間に架橋した SW-CNT バンドルについて I-V 特性を測定した結果を示す。図 - (2)-1-3.23(c)から両者の I-V 特性には明確な違いが現れていることがわかる。半導体 SW-CNT バンドルの場合、電圧が 0V 付近で電極と SW-CNT バンドルとの間に電流が徐々に流れにくくなるショットキー特性が見られる。また、I-V 曲線の左右対称性から SW-CNT バ

ンドルと電極のショットキー接合が両電極に形成していることがわかる。一方の金属 SW-CNT バンドルの場合、直線的な I-V 特性が得られ、オーミックな振る舞いを示すことがわかる。したがって我々の誘電泳動法では電極間に金属、半導体といった異なる電気特性をもつ SW-CNT バンドルを分離して架橋させることができ、CNT の電気特性を用いたデバイス作製のプロセスにおける優位性を改めて確認することができた。

次に半導体 SW-CNT バンドルが架橋した電極を用いて CNT ガスセンサとして評価をおこなった。図 -(2)-1-3.24(a)には、複数の尖頭形状をもつ電極間に半導体 SW-CNT バンドルが架橋した平面型電極の光学顕微鏡像を示す。電極は先端形状が三角形であり、5 本を 1 つの組として計 100 本の電極が並列に配置されている。半導体 SW-CNT 分散液を用いて、交流電圧 $15V_{pp}$ 、周波数 5MHz、泳動時間 15 分間の条件で SW-CNT バンドルを架橋させた。室温・大気雰囲気下でこの電極の電気抵抗を測定したところ $1.1M\Omega$ であった。しかし、室温・大気雰囲気下では架橋した SW-CNT バンドルの抵抗値が時間経過とともに大きくばらついてきた。このばらつきの要因を調べるために、まず真空環境下で SW-CNT バンドルの電気抵抗を測定しながら、空気または不活性アルゴンガスを導入した場合の電気抵抗の変化を測定した。図 -(2)-1-3.24(b)と図 -(2)-1-3.24(c)にそれぞれの測定結果を示す。グラフの縦軸は、初期の抵抗値で規格化した値を示している。

図 -(2)-1-3.24(b)の結果から、架橋した半導体 SW-CNT バンドルの抵抗値について、真空状態から 800 秒後に空気を導入した時点から抵抗値がばらつき始め、さらに 400 秒後の大気雰囲気下では、抵抗値のばらつきが大きくなるともになだらかに減少する結果となった。一方、図 -(2)-1-3.24(c)の場合は 300 秒後にアルゴンガスを導入しても抵抗値の変化が見られず、真空と大気圧状態でのばらつきも変わらない結果となった。さらに同様の実験を、窒素ガスを用いておこなったところ、ここでは特にグラフを示していないが、アルゴンガスの場合と同様に抵抗値の減少やばらつきは見られなかった。

以上のことから、今回 CNT ガスセンサの評価をおこなう上で大気中に含まれる水分が CNT の電気抵抗が大きくばらつく要因であることが考えられる。本研究では残念ながら CNT の電気抵抗のばらつきを抑えた状態でガスセンサの評価をおこなうに至らなかったが、CNT ガスセンサの作製および評価の第一歩として CNT バンドルが架橋した電極を CNT ガスセンサとして用いる場合の課題や検討すべきことなどを把握することができた。

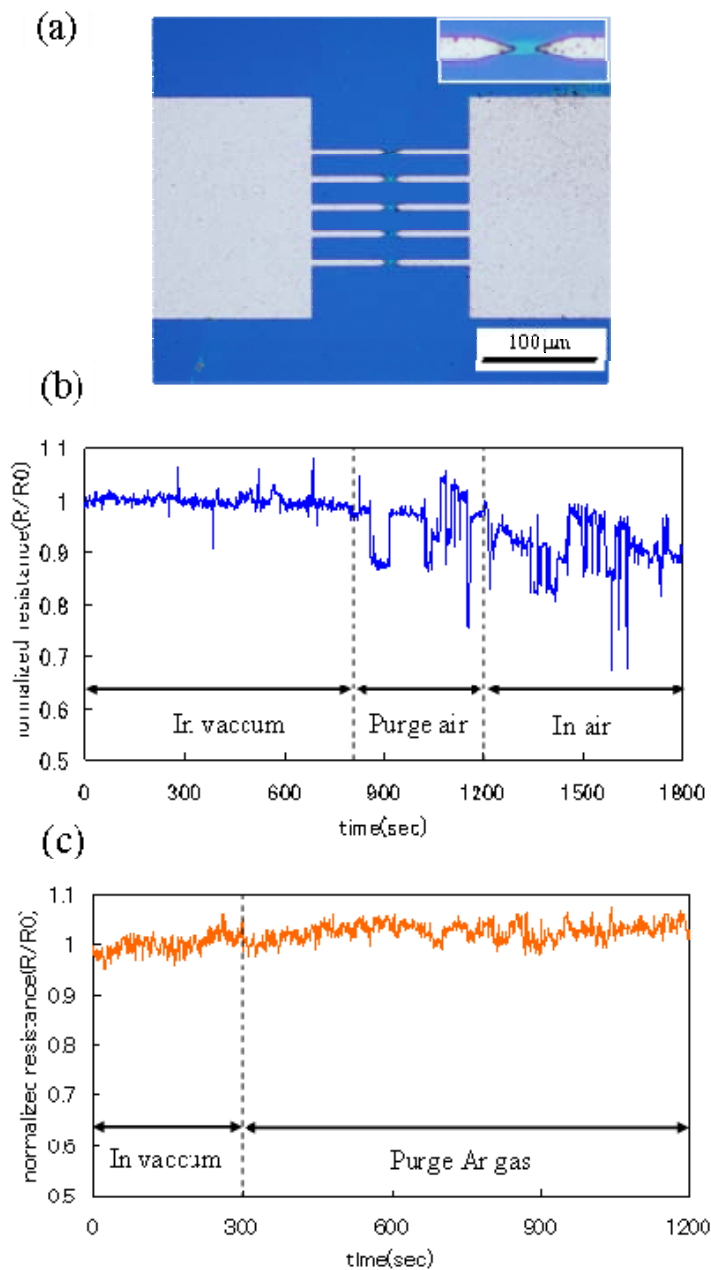


図 - (2)-1-3.24 (a)平面型電極に架橋した半導体 SW-CNT バンドルの光学顕微鏡像、(b)空気に対する電気抵抗の時間変化、(c) アルゴンガスに対する電気抵抗の時間変化

d. 誘電泳動法を用いた CNT カンチレバーの作製

誘電泳動法による CNT カンチレバー作製の実験概略図を図 - (2)-1-3.25 に示す。我々の方法ではカンチレバーに SW-CNT バンドルが形成する様子を顕微鏡でモニタリングすることで判断、制御することが可能である。SW-CNT の分散液には市販の界面活性剤に分散されたもの(IsoNanitubes™ NanoIntegris Inc)を

使用し、SW-CNT 分散液を超純水で希釈させたのち、15 分間の超音波処理をおこなった。カンチレバーは市販されているシリコンカンチレバー (OMCL-AC240TM-B2 オリンパス社製) を用いた。カンチレバーはグラウンドに接地したブロックに固定し、カンチレバーに対向させる電極として先端径 $1.2\mu\text{m}$ のタングステンプローブを用いた。誘電泳動法による CNT カンチレバーの作製プロセスは以下の4つの手順で構成される。アライメントプロセスでは、顕微鏡で観察しながら、プローブとカンチレバー先端との距離がおよそ $10\mu\text{m}$ 以下となるようにマイクロステージでプローブを近づけた。高さ方向のアライメントには顕微鏡像の焦点位置を合わせることで調整をおこなった。アライメントの後、プローブとカンチレバー間に 20V_{pp} 、 5MHz の交流電圧を15分間印加した。このとき CNT はプローブとカンチレバー間に生じる不均一な電界によって分極・配向し、電界強度が最も強いプローブ先端またはカンチレバー先端に引き寄せられる。顕微鏡観察によって時間経過とともにプローブとカンチレバー間に SW-CNT がバンドルとして架橋していく様子がリアルタイムで確認することができ、SW-CNT バンドルが架橋した時に交流電圧の印加を止めた。このときの SW-CNT バンドルの形成過程について、架橋されるバンドルの直径は主に印加電圧、SW-CNT 分散液の濃度、印加時間に大きく影響することがわかった。SW-CNT バンドルがプローブとカンチレバー間に架橋した後、SW-CNT 分散液を取り除き十分に乾燥させた後でプローブをカンチレバーから徐々に引き離す。この時に SW-CNT バンドルはプローブとカンチレバー間で引きちぎるようにしてプローブとカンチレバー先端両方に形成される場合と、プローブまたはカンチレバーどちらか一方に SW-CNT バンドルが残る場合の2つが存在することがわかった。SW-CNT バンドルはプローブまたはカンチレバー先端にファンデルワールス力に物理吸着しているために、どちらかに SW-CNT バンドルが残るといった問題は両者の先端形状と表面粗さに大きく影響されると考えられる。そのため我々は、カンチレバー先端に SW-CNT バンドルが残るように、先端径が細くかつ表面が滑らかなタングステンプローブを用いることにした。

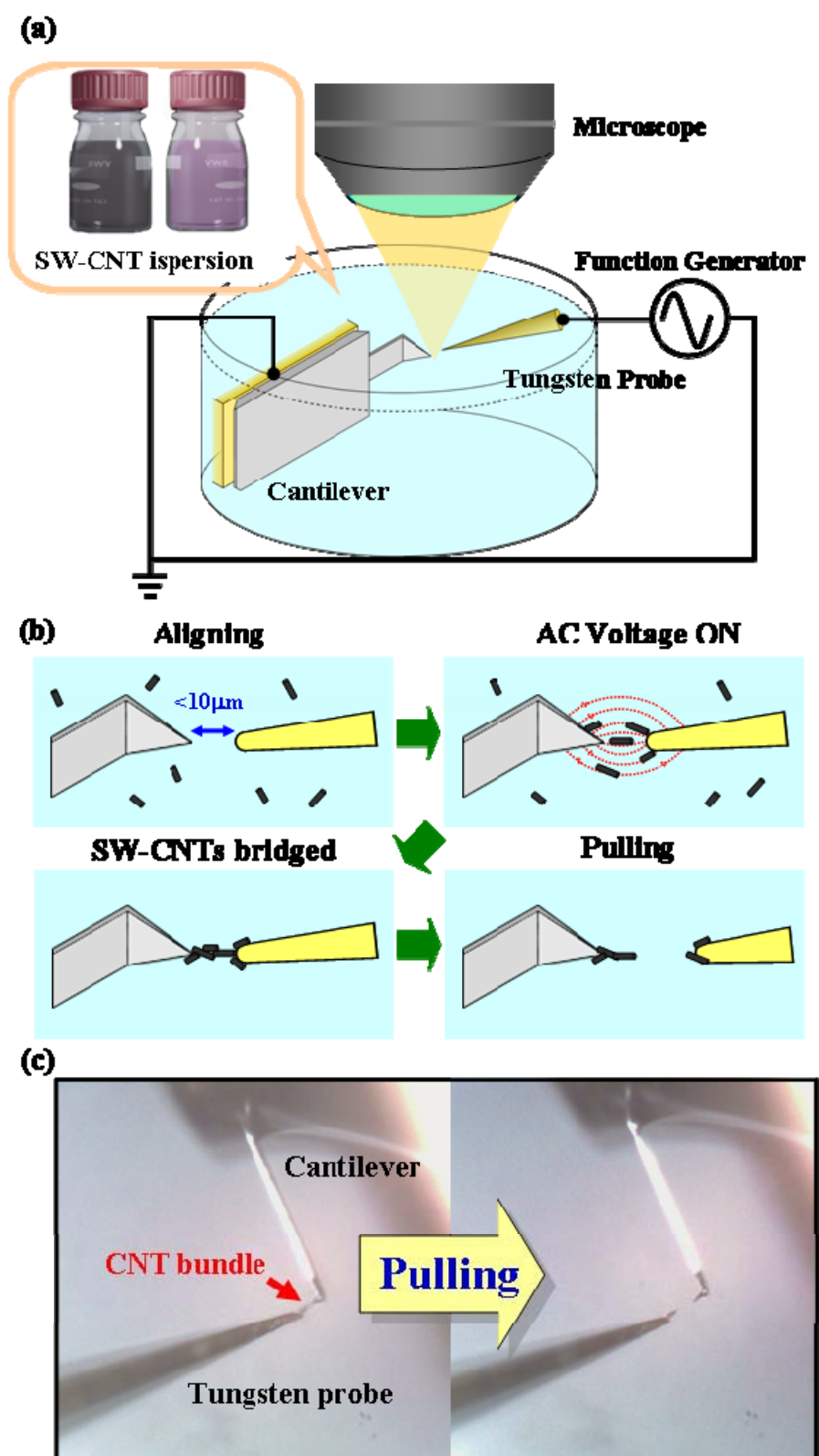


図 - (2)-1-3.25 誘電泳動法による CNT カンチレバー作製実験の概略図

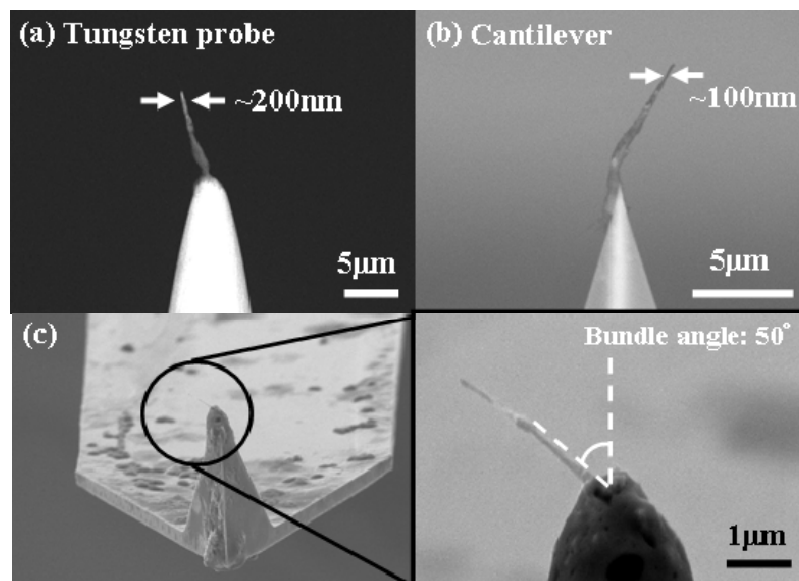


図 - (2)-1-3.26 タングステンプローブとカンチレバー先端に形成した SW-CNT バンドルの SEM 像

図 - (2)-1-3.26 にタングステンプローブまたはカンチレバー先端に形成された SW-CNT バンドルの SEM 像を示す。SEM 像からタングステンプローブ先端にはおよそ 200nm の直径をもつ SW-CNT バンドルが、カンチレバー先端には 100nm の直径をもつ SW-CNT バンドルが形成していることがわかる。両方に SW-CNT バンドルが形成されていることから、この場合はプローブを引き離す過程で SW-CNT バンドルが両者の間で引き剥がれたものだとわかる。図 - (2)-1-3.26(c)にはカンチレバー先端に先端径が 100nm 以下の SW-CNT バンドルが形成された SEM 像を示す。SW-CNT バンドルがカンチレバーの軸に対しておよそ 50 度傾いているのは、アライメントの際にプローブとカンチレバー先端を対向させるときに生じる角度に起因しており、プローブとカンチレバーの対向させる角度を適切に調整することで、図 - (2)-1-3.27 に示すようなカンチレバーの軸にほぼ平行な SW-CNT バンドルを形成することが可能である。

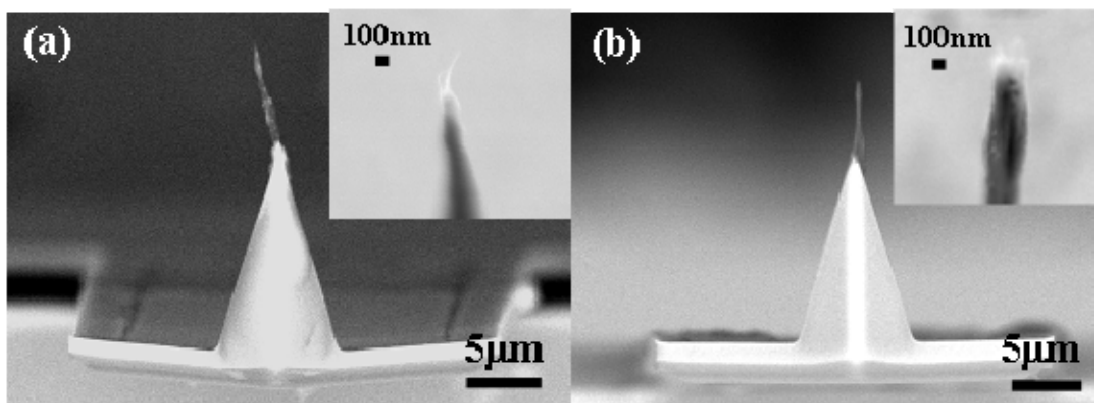


図 - (2)-1-3.27 カンチレバー先端に形成した SW-CNT バンドルの SEM 像

次に上記の誘電泳動法で得られた CNT カンチレバーの性能を従来の市販されているカンチレバーと比較するために、多孔質アルミニウム基板(PA01 Micromesh Corp)の AFM 観察をおこなった。図 - (2)-1-3.28 には多孔質アルミニウム基板の構造の概略図を示す。多孔質アルミニウム基板は深さがおよそ 40nm のポアが六員環構造をもっており、そのピッチ間隔が 100nm 程度、ポア同士を仕切っているパーティションの幅が 5nm 以下である。また比較するカンチレバーとしては、従来のシリコンカンチレバー(OMCL-AC240TM-B2 オリンパス社製)と市販されている CNT カンチレバー(SI-DF40C エスアイアイナノテクノロジー社製)を用いた。

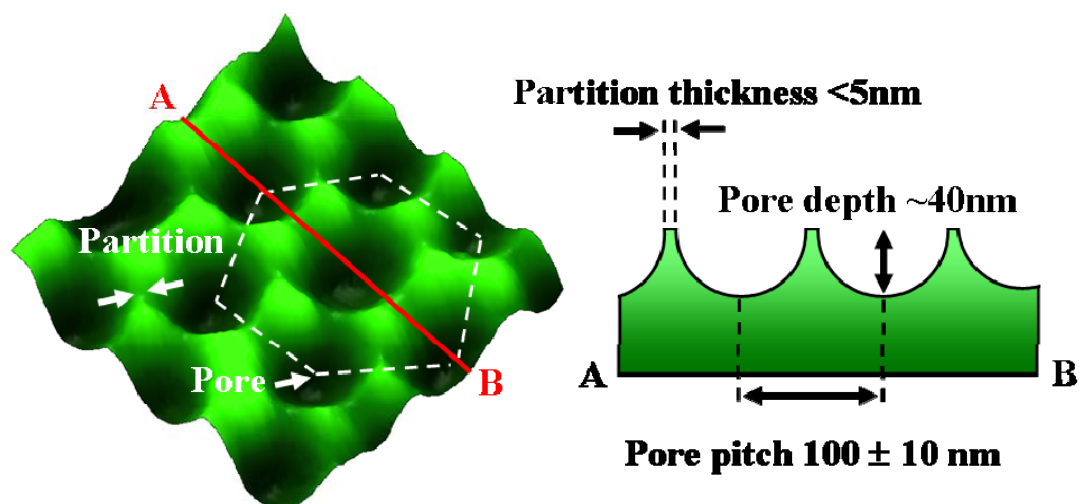


図 - (2)-1-3.28 多孔質アルミニウム基板の構造の概略図

SI-DF40C の CNT カンチレバーは SEM 観察下で CNT をプローブによってピックアップでカンチレバー先端に配置し、電子ビームによるカーボンデポジションで固定したものである。図 -(2)-1-3.29 にはそれぞれのカンチレバー先端の SEM 像と AFM 像およびラインプロファイルを示す。測定は大気雰囲気下でエスアイアイナテクノロジー社製 Nanocute AFM 装置を用いて、スキャン範囲が $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 、ノンコンタクトモードの条件でおこなった。図

-(2)-1-3.29 の AFM 像から、いずれのカンチレバーでも多孔質アルミニウム基板のもつポアの形状や周期構造を明確に観察できていることがわかった。それぞれのカンチレバーの先端曲率半径について、従来のシリコンカンチレバーや市販の CNT カンチレバーがともにおよそ 10nm であったのに対し、我々の誘電泳動法で作製した CNT カンチレバーはおよそ 50nm であった。また SEM 像からもわかるようにカンチレバー先端に形成された SW-CNT バンドルがピンセットの形のように2つにスプリットしている。そのためポアの底面の AFM 像には、このスプリットした先端によるアーティファクトが観察されていた。しかし、我々の方法では図 -(2)-1-3.27(a)に示したような本来の SW-CNT の直径程度の先端をもつ CNT カンチレバーを作製することが可能である。さらにここでは明示していないが、サンプルを何度もスキャンをしても安定的に高分解能観察ができ、AFM 測定後の SEM 観察から我々の CNT カンチレバーの先端にはダメージが観測されていなかった。このことは従来の先端が弱いとされているシリコンカンチレバーにはない優位な点であり、耐磨耗性に優れたカンチレバーであることが言える。また CNT バンドルによる高アスペクトな構造をもつカンチレバーを容易に実現でき、高分解能観察のみならずアスペクト比の高い垂直段差構造をもつサンプルの正確な測定にも適していることがわかった。

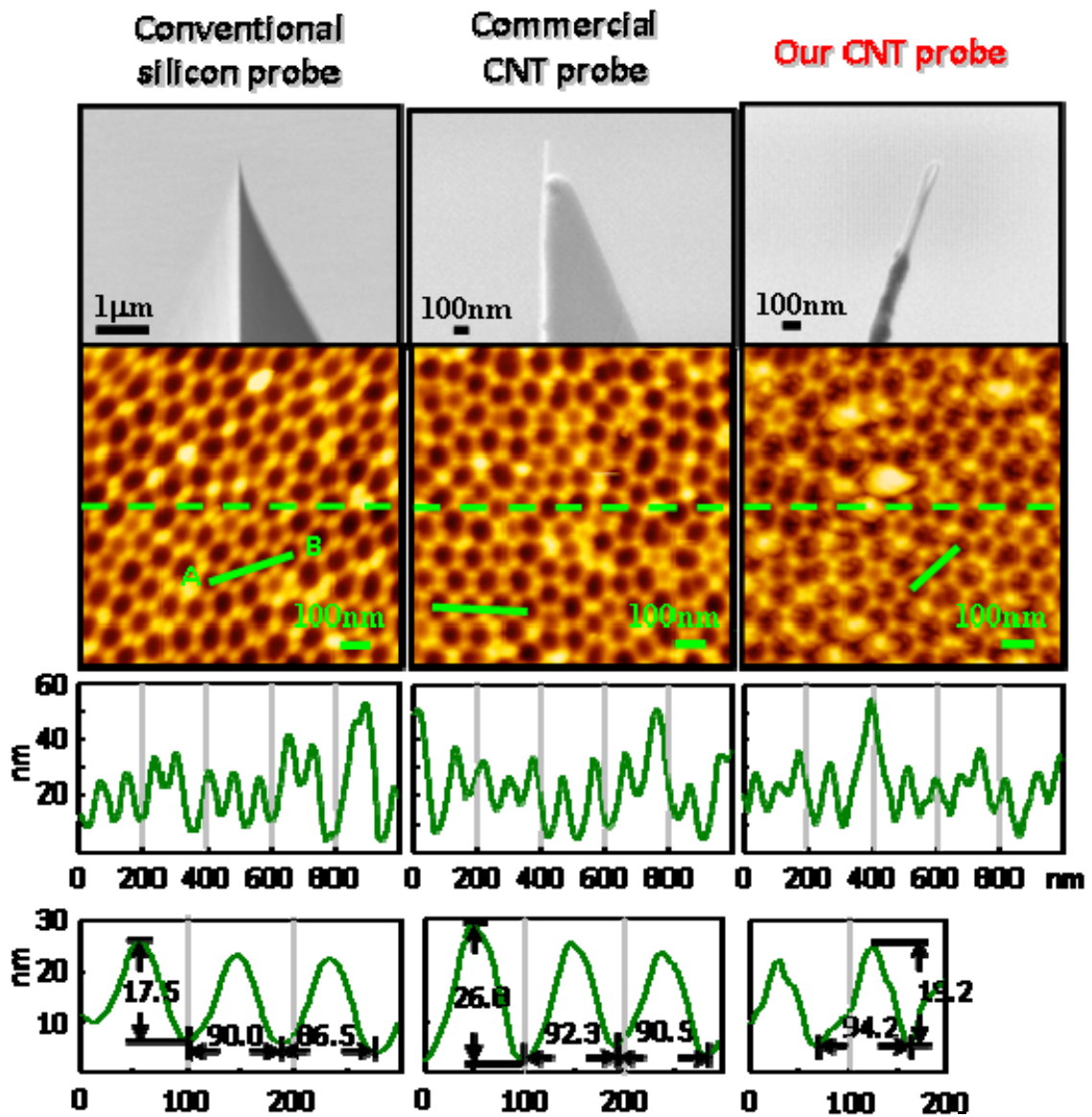


図 -(2)-1-3.29 各カンチレバー先端の SEM 像と AFM 測定結果

e. CNT 修飾表面による固体潤滑の検討

CNT によるアプリケーションの 1 つとして、ある基材表面に CNT 層を形成することで、MEMS 構造体や時計部品などの微細構造をもつ摺動面の低摩擦化および耐摩耗性の向上が挙げられる。ここでは、タングステンおよび蒸着によって成膜した金表面に CNT を修飾し、AFM を用いて CNT 修飾・未修飾表面の摩擦係数の測定をおこなった。図 -(2)-1-3.30 に AFM を用いた摩擦測定の概略図を示す。一般的に AFM を用いた摩擦係数の測定では、カンチレバーをある荷重で試料表面に接触させた状態でカンチレバーの長手方向と直交する方向に走査する。その際にカンチレバーの撓み量を検出するための 4 分割

フォトディテクターによってカンチレバーの捩れ量を計測し、カンチレバーの寸法に由来する係数などをかけることで捩れ量を摩擦力へと変換することができる。この摩擦力をカンチレバーに加えた荷重で割ることによって、試料表面の特有の摩擦係数が得られる。

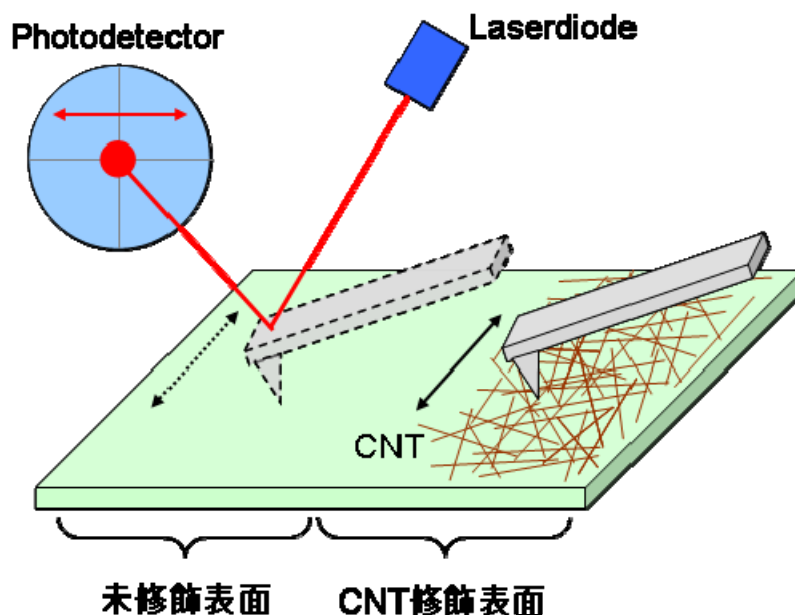


図 - (2)-1-3.30 AFMによるCNT修飾・未修飾表面の摩擦測定の概略図

次にタングステン基板へのCNT修飾方法について説明する。タングステン表面へのCNT修飾は電気泳動法を用いた。電気泳動法はCNT分散液中で2つのタングステン基板を対向させた状態で両者間に直流電圧を印加する。CNT分散液は粉末状のCNT(SuperPureTubesTM NanoIntegris Inc)を混酸中で超音波処理することで、サンプルに含まれる金属触媒粒子の除去をおこない、またCNT表面の格子欠陥によりCNTは溶液中で負の表面電荷を帯びる。混酸処理したCNTは無水ジメチルホルムアミド(DFM)の溶液に分散させた。表面電荷を帯びたCNT分散液中に対向させたタングステン電極を浸し直流電圧を印加すると、タングステン電極の陽極のみにCNT修飾が可能となる。図-(2)-1-3.31にはタングステン電極の陽極に形成されたCNT薄膜のSEM像とAFM像を示す。SEM像やAFM像から電気泳動法によってタングステン表面の広範囲に渡ってCNTがランダムに付着している様子が確認でき、タングステンなどの金属表面にCNT薄膜の層を形成することができた。そこでこのCNT修飾表面について以下の測定条件で摩擦係数の測定をおこなった。

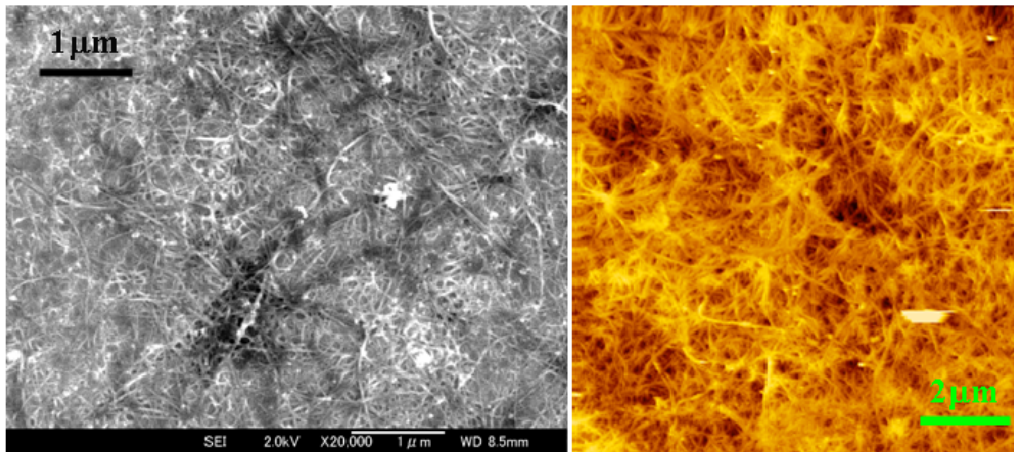


図 - (2)-1-3.31 電気泳動によって修飾した CNT 薄膜表面の SEM 像(左)と AFM 像(右)

【AFM 摩擦測定条件】

装置：NanocuteAFM(エスアイアイナノテクノロジー社製)

カンチレバー：シリコンカンチレバー(SI-DF3、SI-DF20 エスアイアイナノテクノロジー社製)、金コロイダルプローブ(金粒子の直径 4μm sQube 社製)

走査エリア：10μm × 2.5μm = 400μm

走査速度：2μm/sec(0.1Hz)

摺動距離：20μm(往復 10μm × 2) × (16 Line+プリスキャン 4 Line) = 400μm

接触荷重：100nN(SI-DF3)、500nN(SI-DF20)、
1500nN(金コロイダルプローブ)

測定環境：大気中

図 - (2)-1-3.32 にはそれぞれの接触荷重(100nN、500nN、1500nN)におけるタングステン基板(CNT 未修飾)と CNT 修飾表面の摩擦係数の測定結果を示す。グラフからどの接触荷重に対しても CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が大きいことがわかる。シリコンカンチレバーによる測定では、タングステン表面の摩擦係数がおよそ 0.6~0.8 であるのに対し、CNT 修飾表面ではおよそ 1~3 程度であった。これは元々のタングステン基板の表面の粗さが網目状にランダムに分布している CNT 表面よりも小さく、100nN の低荷重では CNT 自身の凹凸形状を反映して摩擦係数が大きくなっていることが推測できる。また 500nN の荷重では、図 - (2)-1-3.33 に示すように摺動前後で CNT 修飾

表面に摺動したラインの履歴が残っていることから、カンチレバー先端が CNT 表面を引っかくようにして走査していることがわかった。以上の結果をふまえて 1500nN の高荷重では、カンチレバーの先端形状を従来のピラミッド型から球状のコロイダルプローブに変えて摩擦係数を測定した。コロイダルプローブでの摩擦係数はシリコンカンチレバーに比べバラツキが大きいものの、シリコンカンチレバーと同様に CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも大きいという結果が得られた。

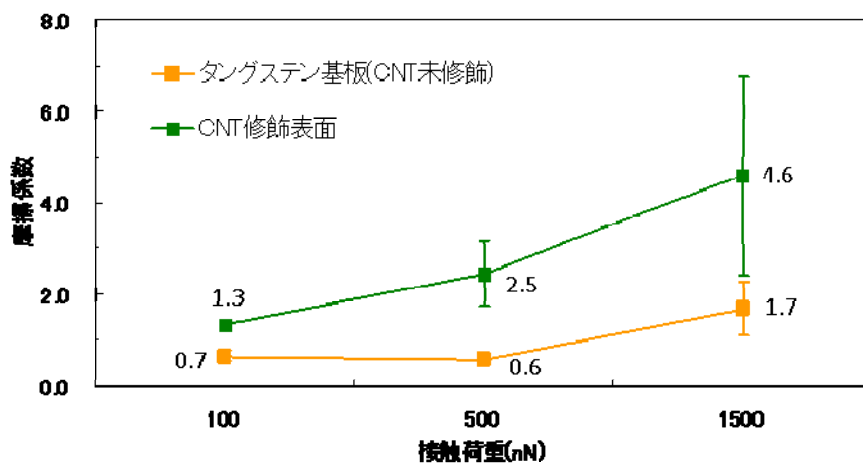


図 - (2)-1-3.32 各接触荷重におけるタングステン基板と CNT 修飾表面の摩擦係数

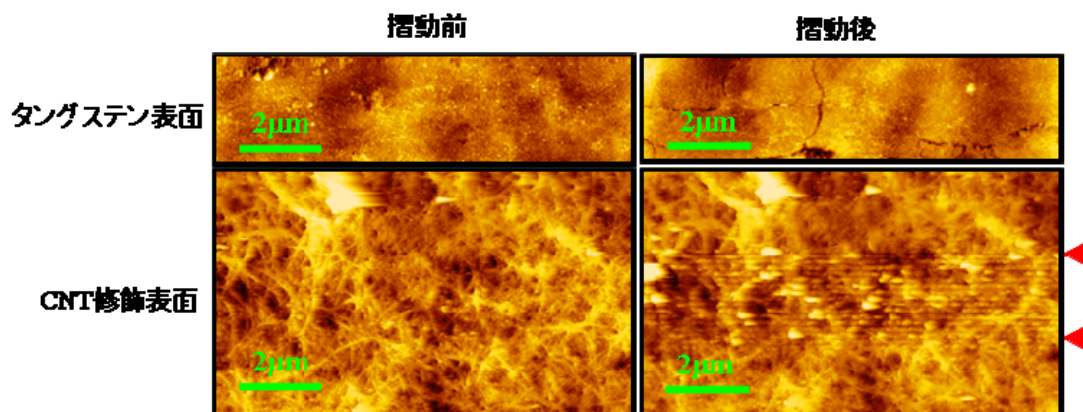


図 - (2)-1-3.33 接触荷重 500nN での測定前後の AFM 像(赤印が摺動ラインの履歴)

同様の摩擦測定を、ペプチド分子を用いた CNT 修飾表面についてもおこなった。我々は CNT 修飾の位置および材料の選択性をもたせるためにペプチドや DNA などの生体分子を用いて、CNT と基材を選択的に修飾することができるバイнда分子の探索をおこなった。ペプチド分子による CNT の修飾方法の詳細は(2)-1-2 節に譲るが、本研究では金表面に対して選択的に吸着するペプチドを用いて CNT 薄膜層を形成した。ペプチド分子を用いた金表面への CNT 修飾は、金表面へのペプチド分子の固定と CNT の周りに巻きついている DNA とペプチド分子が吸着するプロセスで構成されている。したがって AFM による摩擦測定は、前回と同様にシリコンカンチレバーとコロイダルプローブを用いるとともに金表面、ペプチド分子固定表面、CNT 修飾表面の3つの表面について実施した。図 -(2)-1-3.34 に測定結果を示す。図 -(2)-1-3.34 からタングステン基板への CNT 修飾の場合と同様に、どの荷重においても CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回るという結果が得られた。ペプチド修飾表面と CNT 修飾表面の摩擦係数についてはあまり大きな違いは見られなかったが、両者の摩擦係数は CNT 未修飾の金表面に比べて 2 倍程度大きいことがわかった。

以上のことからタングステンや金表面に形成した CNT 修飾表面の摩擦係数は、元々の表面に比べ増加するということがわかった。当初我々は摺動表面への CNT 修飾をおこなうことで、摩擦の低減および耐磨耗性の向上を想定していた。CNT による固体潤滑への応用は、同じ炭素系であるダイヤモンドライクカーボン(DLC)に比べ研究事例も少なく、そのメカニズムや機構についてよく知られていない。今回電気泳動やペプチド分子をバイндаに用いることで、任意の金属表面に選択的に CNT 修飾が可能であることを示すことができた。我々の方法を用いれば容易に任意の基材表面に CNT 薄膜を一様に形成できるだけでなく、微細なパターンニングも可能である。したがって、MEMS 部品など 3 次元構造をもつ特定の箇所に CNT 修飾をすることによって新たな応用が見つかるものと考えられる。

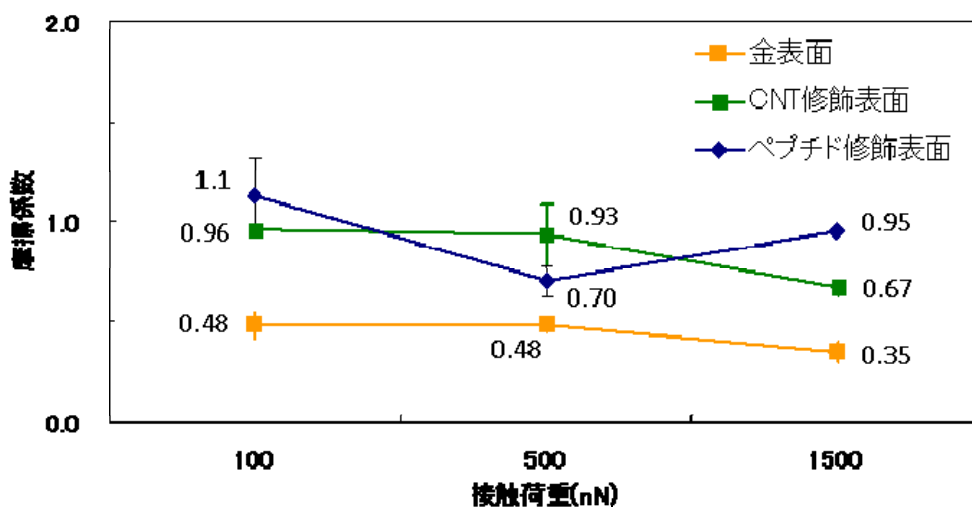


図 - (2)-1-3.34 各接触荷重における金表面とペプチド、CNT 修飾表面の摩擦係数

f. 実証/基盤技術研究のまとめ

実証/基盤技術研究では要素研究で得られた結果をふまえて、CNT を用いたアプリケーションを想定して実験および評価をおこなってきた。具体的には CNT カンチレバーの作製、CNT ガスセンサや CNT による固体潤滑の検討である。CNT カンチレバーの作製では、市販のシリコンカンチレバーにタングステンプローブを対向させて誘電泳動をおこなうことで、カンチレバー先端に直径 100nm 以下の CNT バンドル形成に成功した。また AFM 測定から従来のカンチレバーと同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証し、将来の製品化に向けた技術の確立に目処が立った。CNT ガスセンサについて、あらかじめ電気特性が分離、精製された分散液を用いて電極間に CNT バンドルを形成させた結果、それぞれに金属、半導体の電気特性が得られることを確認した。ガスセンサとしての評価は、大気雰囲気下での半導体 SW-CNT の電気抵抗のバラツキによって実施できなかったが、CNT をセンシング材料として応用する上での課題などを把握することができた。CNT 修飾表面による固体潤滑の検討では、AFM を用いてタングステンや金表面に修飾させた CNT 表面の摩擦係数の測定をおこなった。いずれも CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回り、当初の想定した低摩擦・耐磨耗性の向上を実証することができなかったが、電気泳動やペプチド分子をバイндаとして任意の基材表面に一樣に CNT 薄膜の形成や材料へ選択的に結合するペプチドの探索などの成果を得ることができた。

(2)-1-3-4 まとめ

本項目では CNT を用いたデバイス実用化や機能性の向上を目的とし、図 (2)-1-3.1 に示すようなアプリケーション開発の検討および CNT 修飾技術の確立を目指した。要素研究(H20-H22)では、将来の CNT デバイスの作製に向けて、誘電泳動法による CNT 修飾技術の確立をおこなった。加えて CNT 修飾の位置および材料の選択性をもたせるためにペプチドや DNA などの CNT と基材を選択的に修飾することができるバイнда分子の探索をおこなった。具体的には MEMS プロセスを用いて複数の尖頭部をもつ櫛歯形状の電極を作製し、誘電泳動法によって電極間に CNT バンドルを形成した。誘電泳動法は CNT 分散液中でミクロン程度のギャップで対向させた電極間に交流電圧を印加することで CNT バンドルを形成させるため、CNT バンドルの直径や歩留まりは、印加する交流電圧や印加時間、溶液の濃度、電極形状などに影響すると考えられる。要素研究において我々はガラス基板上にパターンニングした電極やシリコンに段差構造をもたせた電極を用いて、100nm から数 μm の直径をもつ CNT バンドルを形成することに成功した。バンドルの形成過程は、印加電圧および電極間距離に依存し、印加時間とともに確率的に形成することがわかった。また、電極間に形成されたバンドルについてマイクロオージェ電子分光やラマン分光測定をおこない、電極間に形成したバンドルは複数の CNT から構成されることを確認した。

実証/基盤技術研究では要素研究で得られた結果をふまえて、CNT を用いたアプリケーションを想定して実験および評価をおこなってきた。具体的には CNT カンチレバーの作製、CNT ガスセンサや CNT による固体潤滑の検討である。CNT カンチレバーの作製では、市販のシリコンカンチレバーにタングステンプローブを対向させて誘電泳動をおこなうことで、カンチレバー先端に直径 100nm 以下の CNT バンドル形成に成功した。また AFM 測定から従来のカンチレバー(シリコンカンチレバー、CNT カンチレバー)と同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証し、将来の製品化に向けた技術の確立に目処が立った。CNT ガスセンサについて、あらかじめ電気特性が分離、精製された分散液を用いて電極間に CNT バンドルを形成させた結果、それぞれに金属、半導体の電気特性が得られることを確認した。ガスセンサとしての評価は、大気雰囲気下での半導体 SW-CNT の電気抵抗のバラツキによって実施できなかったが、CNT をセンシング材料として応用する上での課題などを把握することができた。また CNT にペプチド分子を介した機能性ナノ粒子の修飾でフルオレセインやセレン化カドミウム(CdSe)ナノ粒子に

よる蛍光観察下あるいは明視野下での in-situ 泳動モニタリング実験を試みた。CNT 修飾表面による固体潤滑の検討では、AFM を用いてタングステンや金表面に修飾させた CNT 表面の摩擦係数の測定をおこなった。いずれも CNT 修飾表面の方が未修飾表面よりも摩擦係数が上回り、当初の想定した低摩擦・耐磨耗性の向上を実証することができなかったが、電気泳動やペプチド分子をバインダとして任意の基材表面に一様に CNT 薄膜の形成や材料へ選択的に結合するペプチドの探索などの成果を得ることができた。

本 BEANS プロジェクトの 5 年間で我々は上記に述べた誘電泳動法による CNT 修飾技術の確立、CNT カンチレバーの作製をはじめとする CNT アプリケーションの実用化への検討を実施した。これらの成果は今後の実用化や事業展開に向けた貴重な知見となる。最後にプロジェクト終了後の取り組みとスケジュールを図 - (2)-1-3.35 に示す。終了後の最初の 3 年間で各 CNT アプリケーションの技術的評価の検証と見極めをおこない、継続と判断できれば量産化技術を確立し事業として展開していきたい。

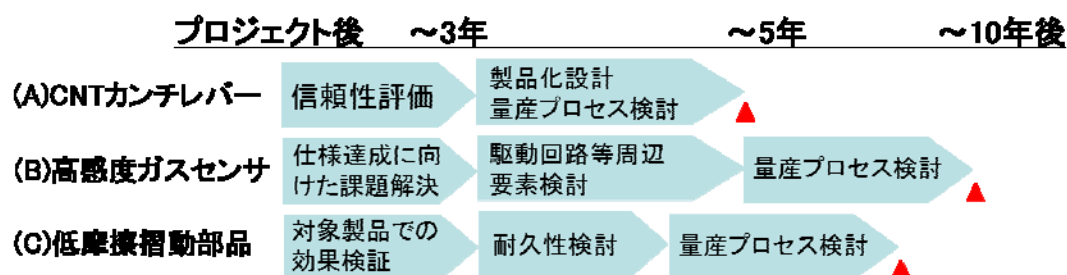


図 - (2)-1-3.35 プロジェクト終了後の事業展開に向けた取り組み

参考文献

- 10) Dai H, Hafner JH, Rinzler AG, Colbert DT, Smalley RE, Nature, 384, 147 (1996).
- 11) A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert and R.E. Smalley, Science, 269, 1550 (1995).
- 12) R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett., **73**, 2447 (1998).
- 13) Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, Cees Dekker, Science, 294, 1317 (2001)
- 14) Junya Suehiro, Guangbin Zhou, Hiroshi Imakiire, Weidong Ding, Masanori Hara, Sensors and Actuators B, 108, 398 (2005).
- 15) Fukuda T, Arai F, Dong L, Proc IEEE, 91, No.11 1803 (2003).
- 16) Ernesto Joselevich and Charles M. Lieber, Nano Letters, **2**, No.10 1137 (2002).
- 17) Jones, T. B., Cambridge University Press, Cambridge, (1995).

(2)-1-4 3D 構造への機能性ナノ粒子配列

(2)-1-4-1 はじめに

近年、環境・省エネ、健康・医療、安全・安心などの社会ニーズから、環境計測への関心が高まってきている。例えば、農業や植物向上等での温度湿度計測や、大気中に存在する環境汚染物質や人体への有害ガス検出などである。なかでも、環境汚染物質である揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds VOC)は溶剤等の用途として幅広く利用されている。しかし、揮発性有機化合物が環境中に放出されると光化学スモッグ等の環境汚染や健康被害を引き起こす。このような問題から、揮発性化合物の大気環境への排出規制により環境汚染や健康被害の抑制が取り組まれている。環境中のガスを計測する方法の一つとして、半導体式ガスセンサが広く知られている。半導体式ガスセンサは検出感度が比較的高く、センサコストが低いので経済性が高いといった特徴があり、多くのセンサを必要とする多点計測へ利用する場合に有効である。しかし、半導体表面でのガス反応が高温で発生する事を利用するので半導体センサ材料の加熱が必要となる。通常は加熱用ヒータがガスセンサに組み込まれているが、加熱に必要な電力はセンサ素子の消費電力の中でも大きなウエイトを占める事になり、電源の引けない計測環境では長時間駆動出来ないといった問題が発生する。よってガスセンサの長時間駆動へ影響を与える事からガスセンサヒーターの低消費電力化が望まれている。この問題を解決する一つの手段として Micro Electro Mechanical Systems(MEMS)の微細加工技術を利用し、センサ及び加熱用ヒータのサイズダウンを行い、低消費電力化及び低コスト化を図る研究が活発に行われている。¹⁾ 本研究ではこのような半導体ガスセンサのさらなる低コスト化と高機能化を目指し、ガスセンサ層の形成を微粒子の分散した懸濁液を用いて成膜する手法を提案している。このような成膜手法はディップコーティング法等と呼ばれ、基板の一括処理や装置構成が簡素な事から低コストプロセスとして期待されており本研究ではガスセンサの製作プロセスとして採用している。また、懸濁液を利用するメリットはセンサの低コスト化だけではなく半導体ガスセンサ層へのナノ・マイクロ構造の導入が簡便に行える為、コストを維持しつつデバイスの高機能化や高性能化も期待できる。そして懸濁液を用いた塗布方法はガスセンサだけでなく MEMS デバイスのような複雑な 3 次元構造が形成された基材に対しても適用拡大が期待される。このような背景から、微粒子配列技術の 3 次元構造への適用を検討した。

H20 年度からの要素技術研究では、まず基礎的な微粒子の 3 次元構造 (シリコ

ン深掘りトレンチ等) への配列や充填構造の検討を行い、それらの配列技術のガスセンサ膜への適用を検討した。要素技術研究での主要な成果として、3次元構造であるトレンチ構造の側壁部に選択的に微粒子を配列する手法の確立、トレンチ構造内への微粒子充填構造の形成、微粒子充填構造をベースに多孔性を向上させた逆オパール構造ガスセンサ層の形成及び試作評価、逆オパール構造ガスセンサの適用によるセンサ感度向上が挙げられる。しかし、要素技術研究の段階で試作したガスセンサは外部のヒータから加熱して動作させており、実際に運用できるような機能を有するデバイス構造とはなっていない。

これを受けて、H23年度からの実証/基盤技術研究ではMEMSプロセスで製作したマイクロヒーター基板上に、H22年度まで開発して来た多孔体のガスセンサ層を形成し、MEMSチップとして動作検証を行う事に重点を置き目標を設定した。マイクロヒーターを形成した基板はトレンチ加工を行う事が困難である為、樹脂で形成したトレンチ構造を利用し微粒子配列プロセスの適用を検討した。またガスセンサ感度のさらなる向上を目標にセンサ層の多孔性の改良や触媒粒子の添加検討を行った。そして応用上重要となる新規ガス計測についても検討を行い、広い分野で利用されているVOCガスの検出検証を行った。最終的には、ディップコーティングのように懸濁液を利用し塗布する新規プロセス技術の導入によって、低コストおよび高機能等の特徴を持った新規デバイスであるガスセンサを製品化する事が実用化の目標である。このようにデバイス製品の実用化を狙いの一つとして、BEANSプロジェクトにおける要素技術研究および実証/基盤技術研究を進めた。

表②-(2)-1-4.1 に要素技術研究での目標及び成果と実証/基盤技術研究での目標を記載する。本報告書での報告内容をまとめると、H20年度からH22年度まで行って来た要素技術研究では3次元構造への微粒子配列技術の開発と3次元構造微粒子配列技術のガスセンサ形成プロセスへの適用結果について報告する。また、H23年度から行って来た実証/基盤技術研究では、マイクロヒーター上に試作したガスセンサの動作検証、センサ感度向上の為にセンサ構造の改良結果、半導体ガスセンサ微粒子表面上への触媒粒子の添加及び形成確認、VOC等の新規ガスへの適用検証について報告する。

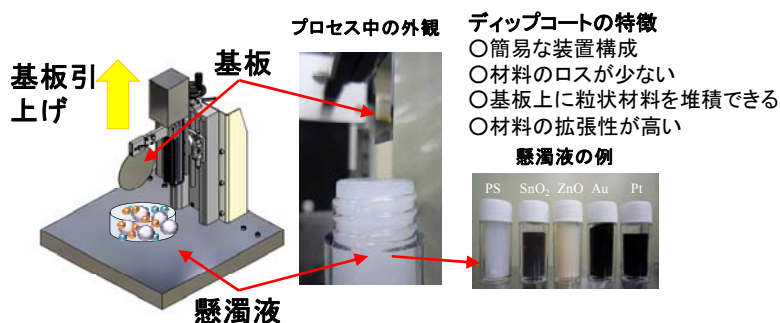
表②-(2)-1-4.1 要素技術・実証／基盤技術研究目標

要素技術研究		実証／基盤技術研究
中間目標	中間成果	最終目標
3次元構造への微粒子配列技術の適用	3次元構造であるトレンチ構造の側壁部分に微粒子を配列	3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発しガスセンサに適用する
3次元構造微粒子配列技術のガスセンサ形成プロセスへの適用	トレンチ構造への微粒子充填方法をベースにガスセンサを試作し動作を確認	エタノールを対象に濃度 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 を実現する。
		検出対象ガス種を拡大し VOC、SO _x 、NO _x 等の新規ガス検出を検討する

(2)-1-4-2 要素技術の概要

a. 概要

粒状の物質に最密充填構造を取らせると高表面積、高密度等の優位性を示すことから、微粒子の自己整列構造を利用したデバイス及びプロセスが盛んに研究されている。²⁾ 自己組織化構造を製作する方法の一つにディップコーティング法が挙げられ、基板の一括処理が可能な低コストのプロセスとして注目されている。微粒子が分散した懸濁液に基板を浸漬させ引き上げる事で膜を堆積させるこのプロセスは、堆積材料の種類が豊富で、有機物、金属、金属酸化物などの材料を基板に堆積させることができる。(図②-(2)-1-4.1)

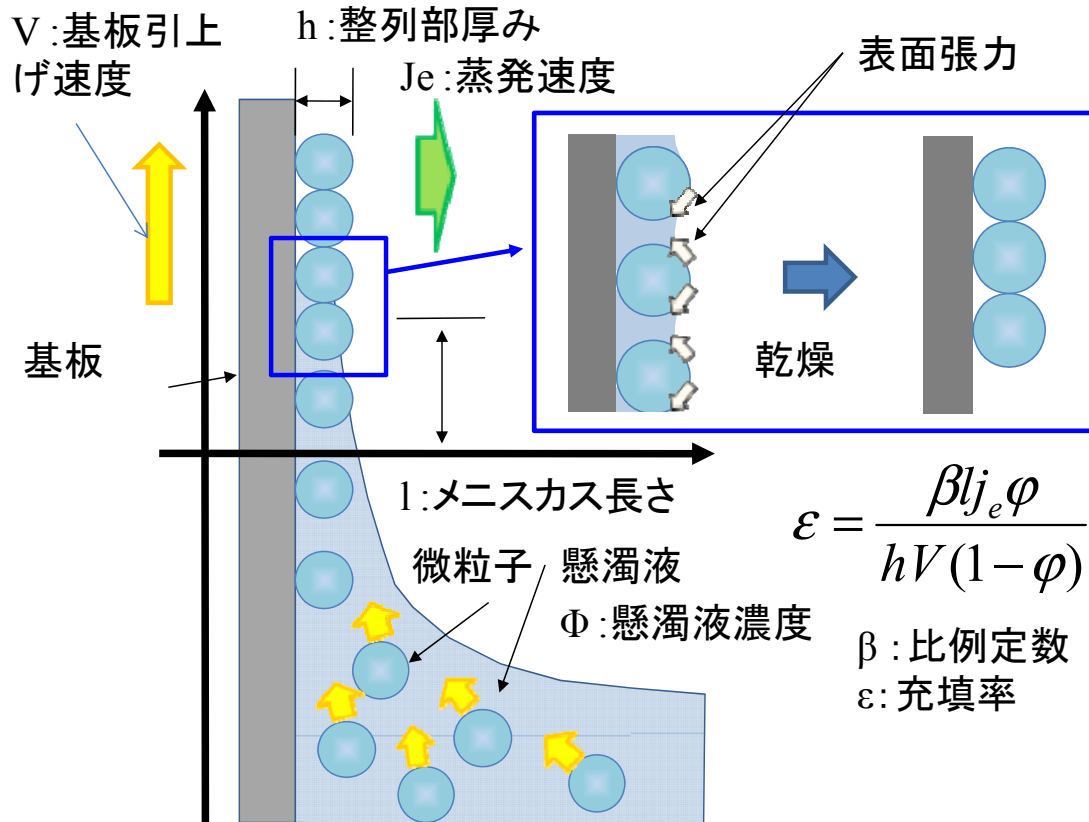


図②-(2)-1-4.1 ディップコーティング構成

また基板の化学的組成や表面構造を制御することで、基板上に微粒子の配列パターン形成が可能であり数多くの報告がなされている。³⁾ このような液層でのプロセスの大きな利点として微細な3次元構造へ材料を供給できる点が挙げられる。本研究ではこれらの点に着目し3次元構造への微粒子配列プロセスの研究と、豊富な堆積材料の利点を生かし微粒子配列技術のガスセンサ応用を検討した。H22年度までの中間目標としてナノ粒子を3次元構造の特定箇所配列し、ナノ粒子の配列技術を利用し細孔を形成した逆オパール構造ガスセンサの性能検証を行った。

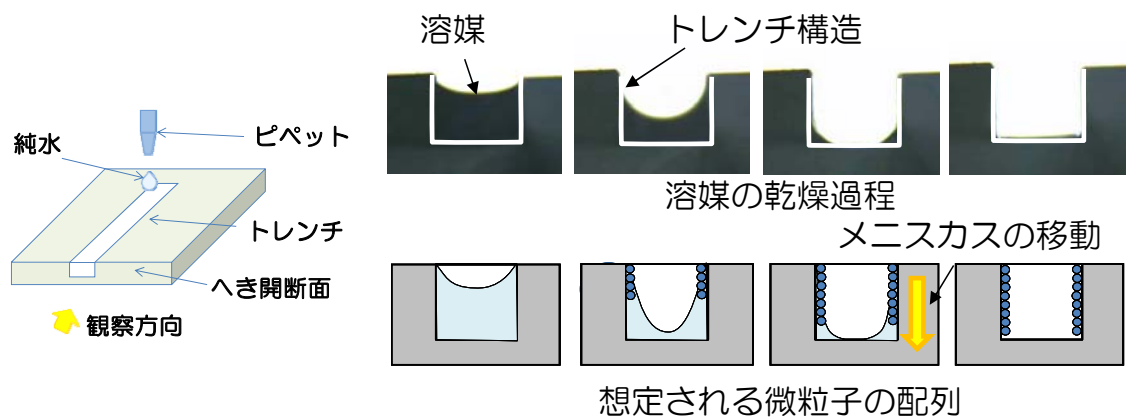
b. 3次元構造へのナノ粒子配列

ディップコーティングは微粒子を基板に堆積させる事が可能であるが、この方法は微粒子の堆積は基板と懸濁液間に形成されるメニスカス付近で発生する。図②-(2)-1-4.2 に平坦な基板に対するディップコーティングの原理を示す。



図②-(2)-1-4.2 平坦基板におけるディップコーティングの原理

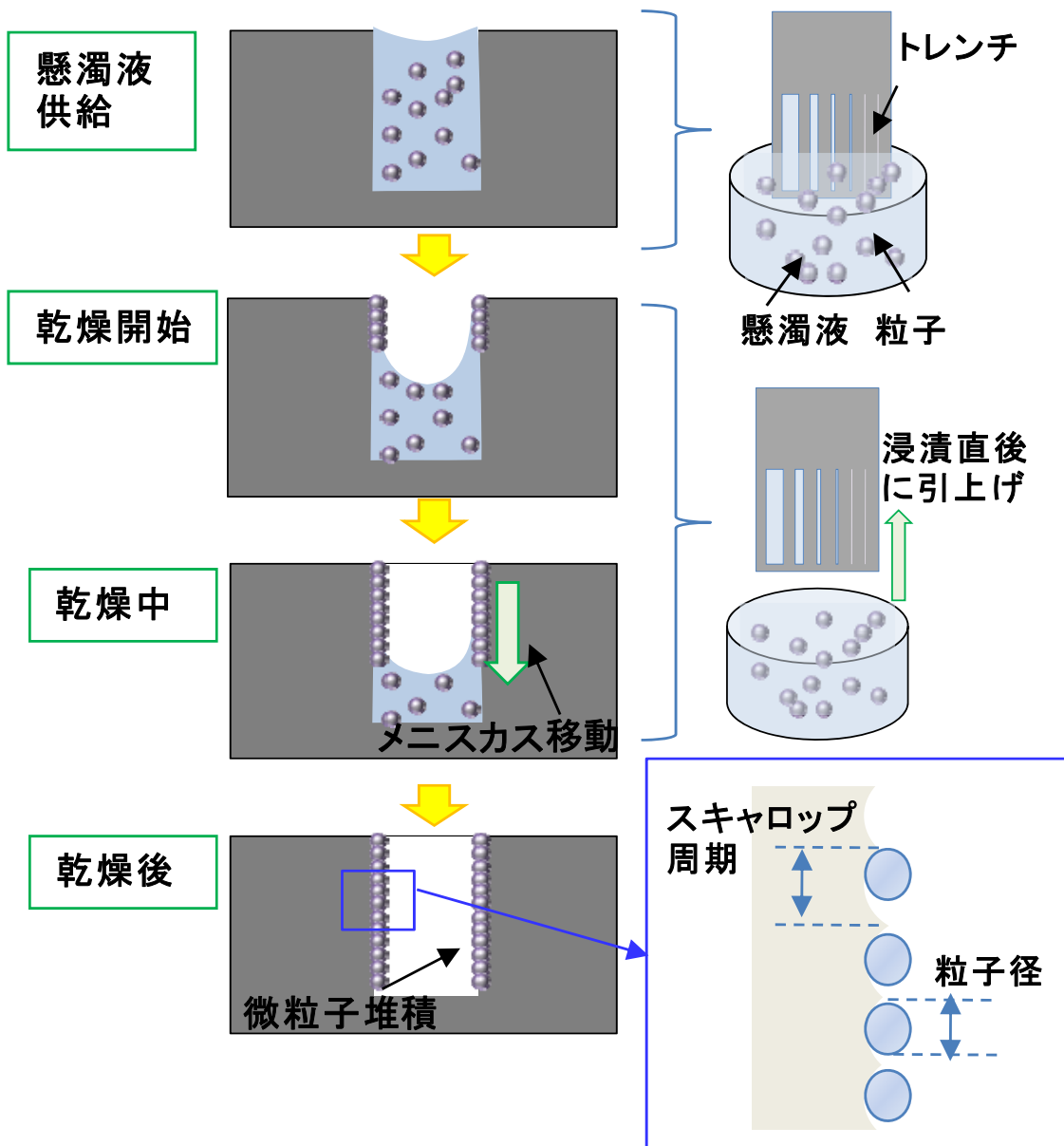
分散溶媒の蒸発が起るとメニスカス先端部に溶媒の流れが発生し微粒子が供給される。メニスカスの先端部は非常に薄い液膜を形成しているが液膜が微粒子程度になると、微粒子間にもメニスカスが形成され横方向の表面張力が働く。この表面張力によって自己組織化的に微粒子が引き合い、堆積後の微粒子は充填構造をとる。この時基板を懸濁液から低速度で引上げる事で微粒子の堆積する場所を移動させていくことで微粒子膜を得る事ができる。微粒子の比表面積は粒子径の微細化に伴い増大するため、ナノサイズの粒子等を利用する事で高表面積の構造を集積化できる手法として知られている。3次元構造にディップコーティングを適用する場合、ポイントとなるのはメニスカスを移動させる点である。この点を考慮し、トレンチ内が溶媒に満たされ乾燥する時にメニスカスがどのような挙動を示すかで微粒子の配列可否が判断できると考え、トレンチ内容媒の乾燥過程を観察しメニスカスの挙動を確認した。(図②-(2)-1-4.3)初めトレンチ内には溶媒が満たされメニスカスはトレンチの開口部に固定されている。乾燥が進むとメニスカスはトレンチ側壁に固定されたまま溶媒の形状が変形する。その後メニスカスが後退を初め、トレンチ側壁を移動し最終的に乾燥する。メニスカスが側壁部分を移動する時に微粒子が配列する可能性がある為、実際に懸濁液を使って微粒子の配列実験を行った。



図②-(2)-1-4.3 トレンチ内容媒の乾燥過程観察

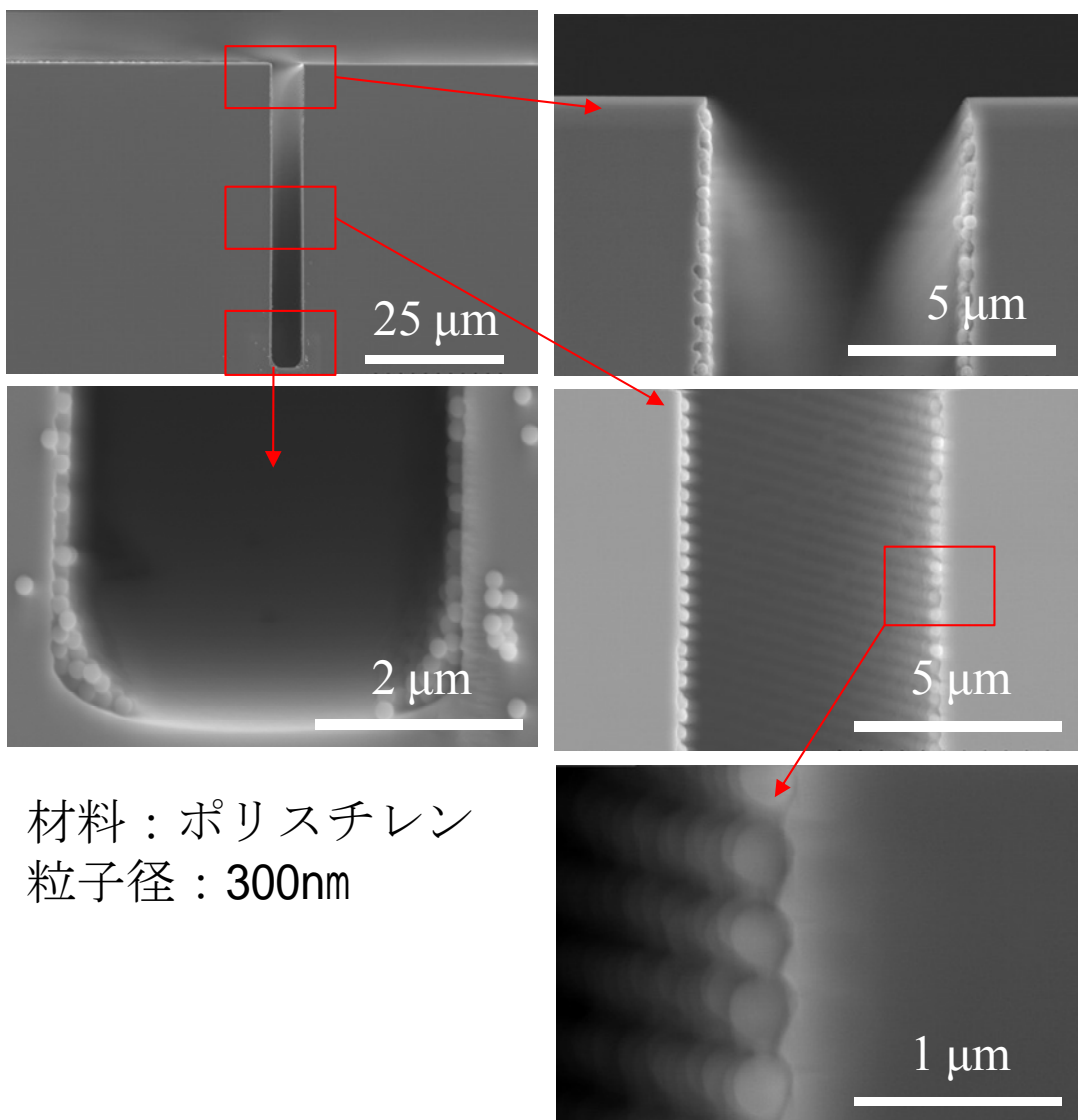
図②-(2)-1-4.4 に実験方法を示す。実験には Deep RIE によるトレンチ加工を行った Si 基板を利用した。この Si 基板に O₂ プラズマ処理を施し表面を超親水性化させる。その後に懸濁液に浸漬させ直後に引上げて乾燥させた。また、

Deep RIE 加工による Si トレンチにはスキヤロップと呼ばれる周期構造が形成される。周期構造が微粒子の配列状態に与える影響も同時に確認する為にスキヤロップ周期を変化させて Si トレンチを準備した。トレンチの寸法は、幅 $5\mu\text{m}$ 、深さ $60\mu\text{m}$ 、長さは 10mm で、スキヤロップ周期は約 150nm から約 600nm で形成し、配列した微粒子は 300nm のポリスチレン微粒子を利用した。



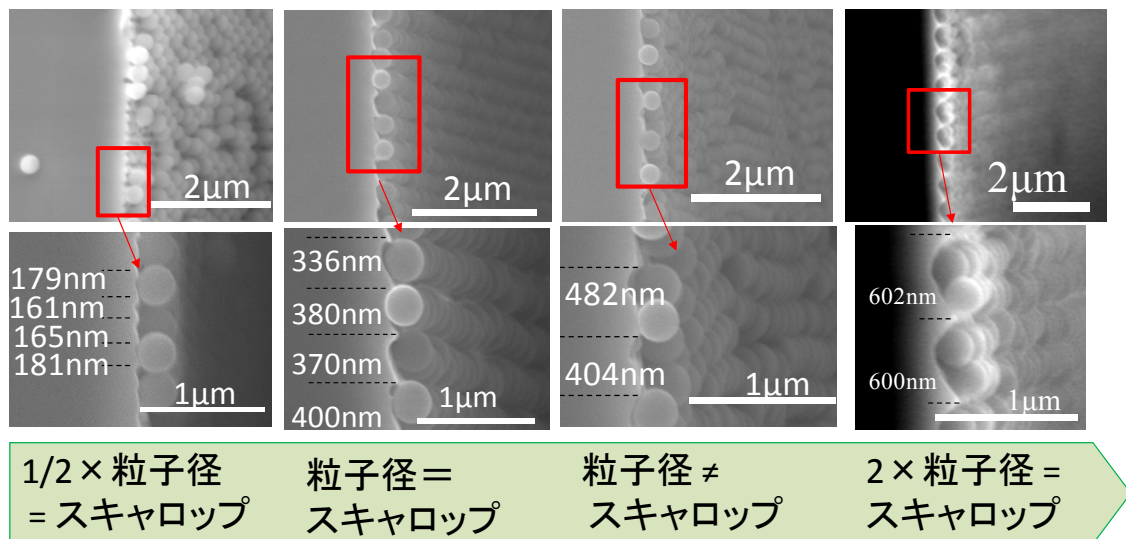
図②-(2)-1-4.4 3D 構造への微粒子配列実験方法

図②-(2)-1-4.5 にディップコート後に乾燥させたトレンチ基板をへき開し SEM 観察した結果を示す。SEM 像からトレンチの側壁部に球状の微粒子が配列している事が確認できる。また、微粒子はトレンチの開口部からトレンチの底部まで配列しており、トレンチの底部では微粒子の堆積が確認さず、トレンチの側壁部に選択的に微粒子が配列している事が確認できる。また、トレンチ側壁部に周期的に形成されるスキヤロップに沿って微粒子が配列されている事も確認できる。



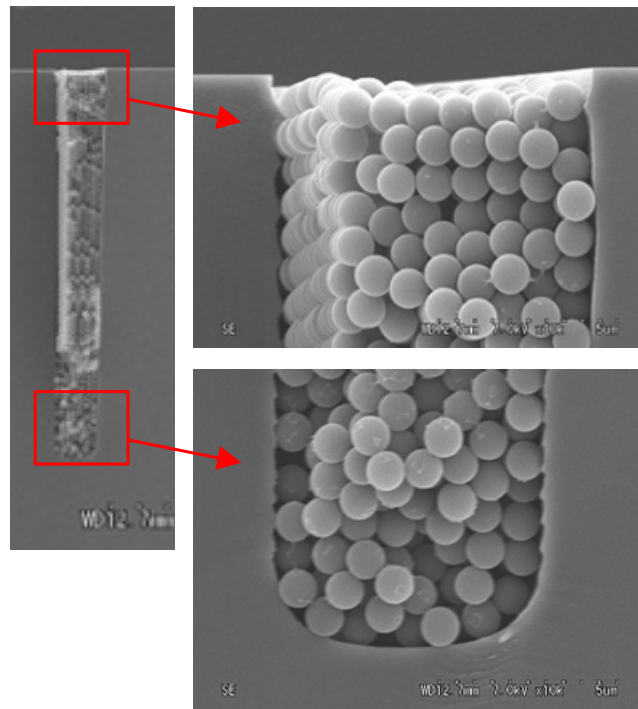
図②-(2)-1-4.5 トレンチ構造側壁に堆積した微粒子の SEM 画像

微粒子径に対してスキヤロップ周期がどのように影響するかを確認する為、スキヤロップ周期を条件に微粒子を配列した結果が図②-(2)-1-4.6 である。スキヤロップ周期が微粒子径の半分程度の 150nm である場合、微粒子はスキヤロップにソートされず六方最密構造に近い状態で配列している。一方で粒子径に近い 300~400nm のスキヤロップ周期の場合には微粒子がソートされ 1 列に配列している事がわかる。また、微粒子径よりも大きい 400nm~482nm では微粒子の周期性は乱れ始めるが、微粒子の 2 倍の周期である 600nm になると 2 個微粒子がスキヤロップ内に配置され周期的に配列する事が確認された。スキヤロップ周期が微粒子径の整数倍となると周期的に配列する事が確認された。



図②-(2)-1-4.6 トレンチ側壁部微粒子のスキヤロップ周期による変化

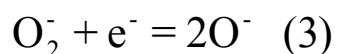
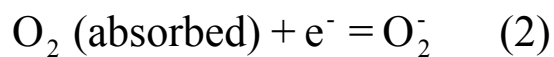
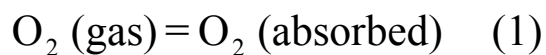
また一方で浸漬時間を数時間以上にして、ディップコーティングした Si トレンチ構造の断面 SEM 画像を図②-(2)-1-4.7 に示す。微粒子がトレンチ内部に充填されている事が確認できる。トレンチ構造に合わせて微粒子の膜が形成されており膜の寸法制御が高精度に行える事が伺える。厚膜コーティングへの適用が可能と考えこの充填技術をベースにガスセンサ層形成技術を検討した。



図②-(2)-1-4.7 微粒子を充填したトレンチ断面 SEM 画像

c. 逆オパール構造ガスセンサ

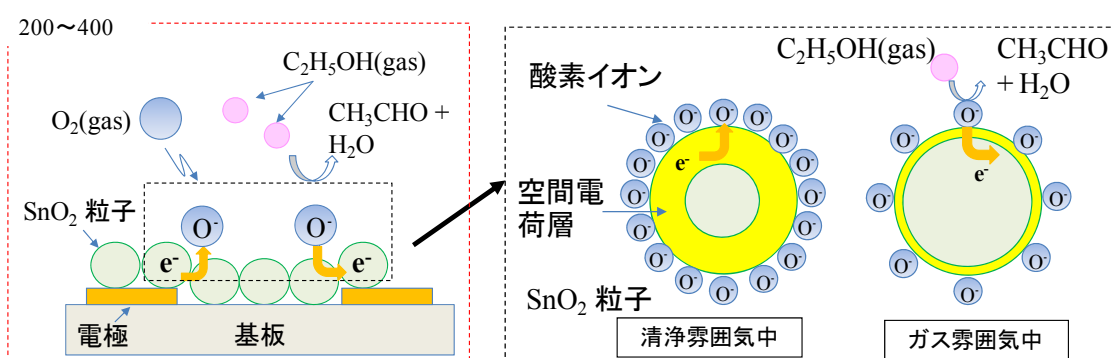
本研究では微粒子配列技術をガスセンサに応用するため、金属酸化物である酸化錫(SnO_2)粒子を利用した。酸化錫は半導体式ガスセンサ材料の中でも一般的な材料である。半導体式ガスセンサの動作は材料表面での化学反応により発生する。例えば材料が酸化錫で対象ガスがエタノールの場合を式(1)～(4)に、模式図を図②-(2)-1-4.8に示す。高温加熱した大気雰囲気下では材料の表面上に酸素イオンが吸着しており金属酸化膜中の伝導電子を捕縛し、金属酸化物の抵抗値は高抵抗となっている。



可燃性ガスであるエタノールが存在する雰囲気さらされると、酸化錫の表面では次式に示すように表面の吸着酸素を利用してエタノールからアルデヒドと水になる。

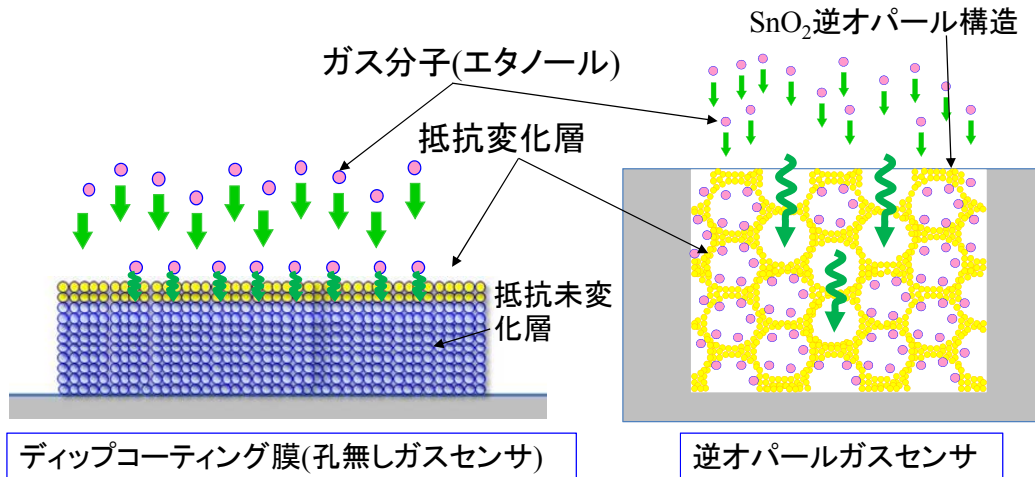


ここで、吸着酸素の離脱に伴い捕縛電子が酸化錫内部に帰るため、抵抗率が変化し抵抗値は減少する。⁵⁾この抵抗値変化を基板に形成した電極間で計測する事によりガス濃度を計測する。また、ガスセンサ感度は粒子径に依存し、粒子径が微細になる程、表面での反応による材料内の空間電荷層の変化が強く影響するので数 nm～数十 nm 程度の粒子径が用いられる。⁵⁾



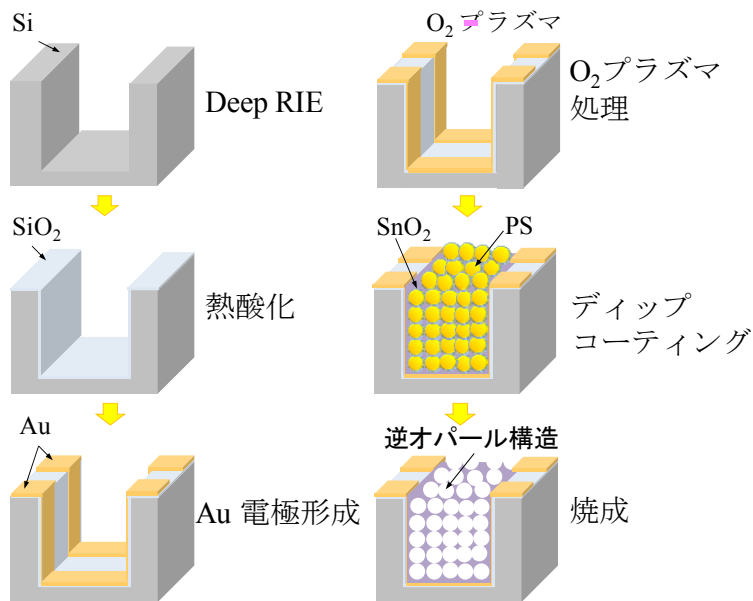
図②-(2)-1-4.8 半導体ガスセンサの原理

しかしこのような微細な粒子をディップコーティングにより集積化すると間隙は減少し、センサの応答速度低下やセンサ全体にガスが行き渡らなく事により感度が低下する。図②-(2)-1-4.9 それ故、ガス拡散パスを意図的に形成し、ガスセンサの反応表面を増大させるため、酸化錫膜中に細孔を形成する手法を検討し逆オパール構造のガスセンサを提案し、実際に逆オパール構造ガスセンサを試作し通常のディップコーティング膜との比較検証を行った。



図②-(2)-1-4.9 微粒子膜の問題点

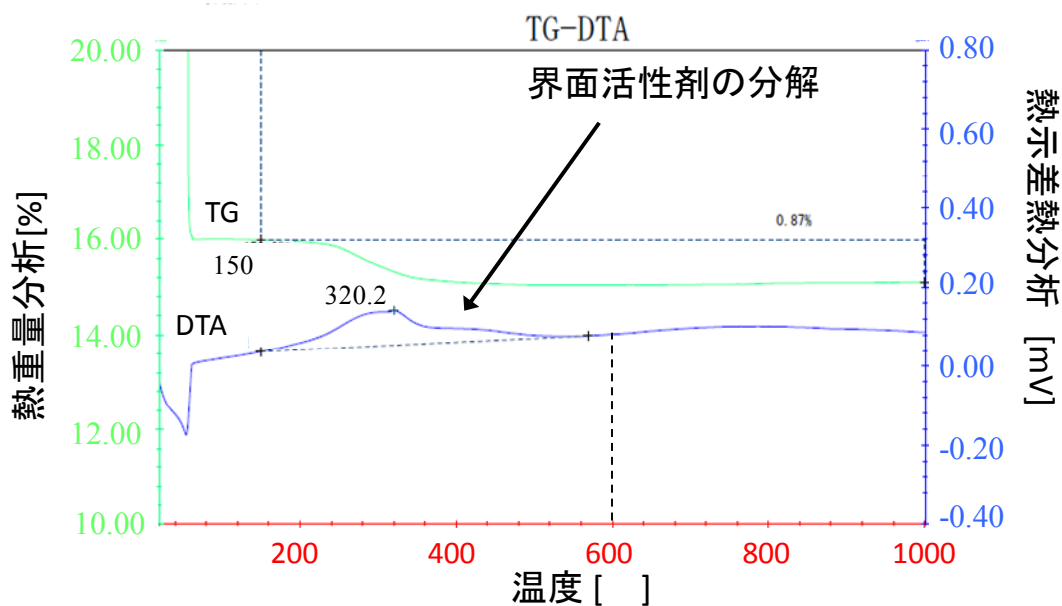
図②-(2)-1-4.10 に逆オパール構造ガスセンサのプロセスフローを示す。基板には Si 基板を用いた。



図②-(2)-1-4.10 ガスセンサのプロセスフロー

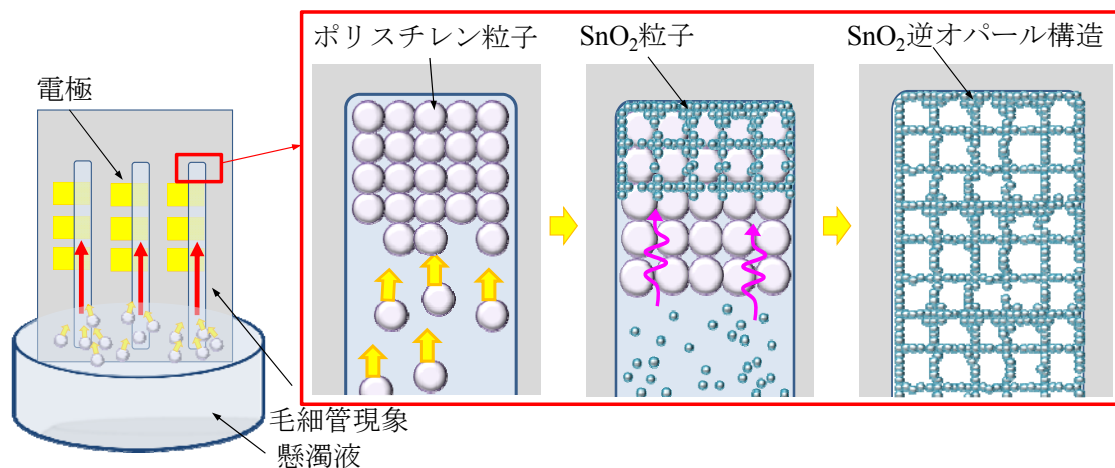
まず、フォトリソグラフィーでレジストのパターニングを行い、Deep-RIEにより Si 基板にトレンチを形成し、レジストを除去後に基板に絶縁用の熱酸化膜を成膜する。次にスパッタリングによりトレンチをカバーする Au 電極を形成する。Au 電極は撥水性を示すためにこのままでは懸濁液を供給できない、よって O₂ プラズマによる親水性処理を電極に施した。またこのプラズマ処理により熱酸化膜も親水性化する。次に濡れ性を改善した基板にディップコー

ティングを行い、センサ層を形成する。その後基板を加熱する事で焼成を行った。焼成に関しは温度を決定する為、熱重量—示差熱分析法（TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）を用いて SnO₂ 懸濁液に添加されている界面活性剤の分解温度を確認した。図②-(2)-1-4.11 に SnO₂ 懸濁液を常温して計測した TG-DTA 曲線を示す。界面活性剤は 160℃ 近辺から徐々に分解し、およそ 320℃ の点でピークを迎え、600℃ 以上では発熱反応は発生しなくなった。この為、焼成の温度は 600℃ に設定し実験を行った。



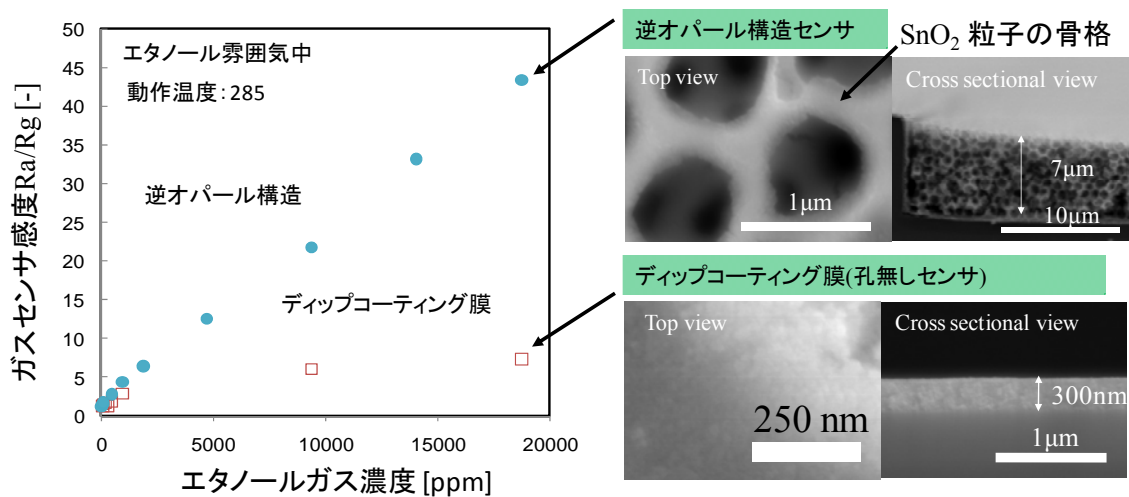
図②-(2)-1-4.11 熱重量—示差熱分析法での界面活性剤分解温度の同定

また、図②-(2)-1-4.12 にディップコーティング工程の詳細を示す。ディップコーティングは通常基板を液に浸漬させ低速度で引き上げる事で微粒子を堆積させる。しかし、本研究ではトレンチ構造を作製した基板にセンサ層を形成するため毛細管現象を利用した。この方法ではセンサ層の寸法がトレンチ寸法で精度良く規定できる。実際のプロセスでは、懸濁液に基板の一部を浸漬させ固定することで毛細管力によりトレンチ内に懸濁液を供給する。一方で懸濁液溶媒の蒸発に伴い、トレンチ内には懸濁液の流入が起り続け、微粒子が順次充填される。初めにポリスチレン微粒子のコーティングを行い充填された後、基板を液面から引上げ自然乾燥する。



図②-(2)-1-4.12 ディップコーティングの詳細

十分に乾燥した後に SnO_2 微粒子懸濁液に再度浸漬させ微粒子の充填構造を得た。ポリスチレンの除去も兼ねて焼成し、加熱により 600°C まで昇温して同温度を1時間保持し降温を行った。そして焼成後に SEM 観察及び、センサ特性評価を行った。センサ評価は密閉した容器内でエタノールを蒸発させ温度 23°C 湿度 $60\%RH$ の雰囲気中で行い、エタノール濃度を $9\sim 18753\text{ppm}$ に変化させ、ガスセンサの抵抗値を測定した。ガスセンサは密閉容器内に設置したヒーターによって加熱を行い 285°C の動作温度を保った。また、測定したガス導入無し時の抵抗値(R_a)とガス導入時の抵抗値(R_g)から、センサ出力(R_a/R_g)を算出した。図②-(2)-1-4.13 に逆オパール構造ガスセンサとディップコーティング膜のガスセンサのエタノールに対するガス濃度依存性と各センサの SEM 画像を示す。逆オパール構造ガスセンサには膜中に $1\mu\text{m}$ 程度の細孔が形成されており隣り合う細孔は連結しているのに対して、ディップコーティング膜は非常に滑らかで粒子が緊密に密集している。また、逆オパール構造ガスセンサはメニスカスの形状を反映しトレンチの深さ $10\mu\text{m}$ に対して $7\mu\text{m}$ の膜厚になっており、ガスセンサ全体に細孔が形成されている事が確認された。エタノールに対するガスセンサ感度特性は逆オパール構造の感度が高く。約3倍程度感度が向上する。この結果によってガスセンサの膜中への細孔の形成はセンサ感度特性を向上させることが確認された。



図②-(2)-1-4.13 センサ構造によるガスセンサ感度の比較

しかしながら要素研究で試作したガスセンサには課題も存在する。ガスセンサの動作に必要な温度はセンサ外部のヒーターで加熱しておりセンサチップ単体では行えない。また、センサ層の多孔性が向上する事により感度が向上するが、さらに多孔性を高める余地もある為検討するべきである。これら点は実用化に向けての課題であり、H23年度からの実用化研究で引き続き開発を行った。

(2)-1-4-3 実証/基盤技術研究

a. 実証/基盤技術研究概要

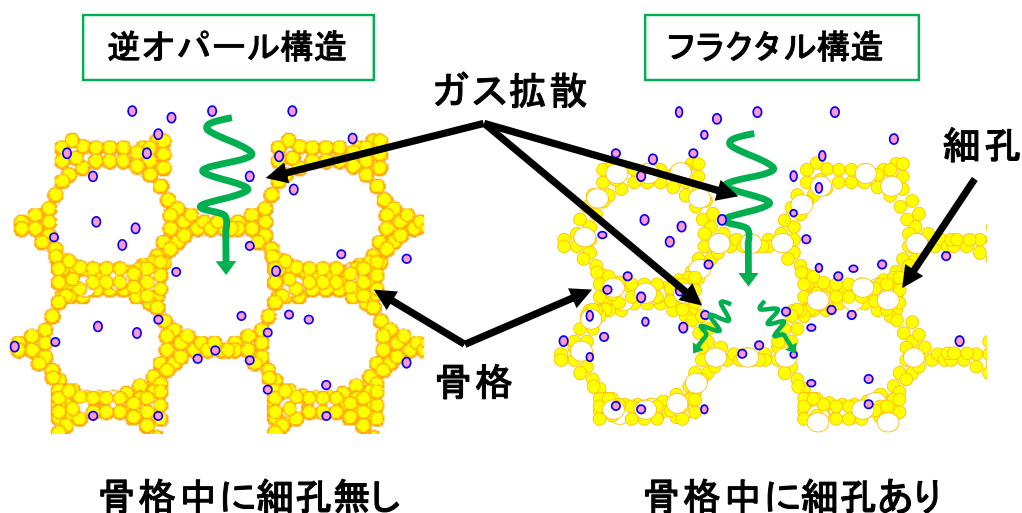
H22年度までの研究結果を受けてH23年度からの基盤技術の実証研究では、ガスセンサ感度の向上、ヒーターと一体型のデバイス開発、新規ガス種の計測を目標に研究を行った。ガスセンサ感度向上の方法としてはガスセンサ層への細孔形成手法の高度化と触媒粒子の添加の2つをとり、それぞれ形成状態の確認を行った。また、ヒーターとガスセンサを一体で作製する為にプロセスの問題点抽出・対策・試作を行い、試作したガスセンサについては動作検証を行った。ガスセンサの動作検証にはエタノールガスを対象に 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 以上を実現する事を目標とし、感度向上の為の施策を適用したセンサ層での感度評価を行った。新規ガス計測の可能性を検討する為に VOC、SOX、NOX 等の検出検討を実施する。これは測定対象ガスの選定や試作したガスセンサでの動作確認及びセンサ感度評価を行い検出対象ガスの拡大を検討した。最終目標及び実施内容を表②-(2)-1-4.2 にまとめる。

表②-(2)-1-4.2 最終目標と実施項目

最終目標	実施内容
3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発しガスセンサに適用する	●マイクロヒーター上にセンサ層を形成しMEMSチップの状態でセンサ動作検証
エタノールを対象に濃度 500ppm のガス存在下の抵抗変化比 5 以上を実現する	ガスセンサ層の細孔形成手法の高度化 感度向上の為触媒粒子添加 エタノールによるセンサ感度特性評価
検出対象ガス種を拡大し VOC、SOX、NOX 等の新規ガス検出を検討する	VOC ガスの選定と感度評価

b. ナノ細孔構造の形成

H22年度までの研究結果ではガスセンサの反応表面を増大させるため、我々は逆オパール構造を有した酸化錫ガスセンサをトレンチ基板上に作製してセンサ層の多孔性がセンサ感度向上に影響する事を確認して来た。しかし、逆オパール構造の骨格部分は微細な酸化錫粒子で形成されており、拡散が不十分となって感度低下を引き起こしている可能性がある。そこで、図②-(2)-1-4.14 に示すように逆オパール構造の骨格中に細孔を形成し、ガス反応場の向上を検討した。



図②-(2)-1-4.14 最終目標と実施項目

c. 細孔の形成方針

本研究での逆オパール構造ガスセンサの形成は、有機物粒子間に酸化錫粒子を充填し、酸素雰囲気下での加熱分解により有機物粒子を消失させ行っており、有機物粒子は犠牲層のような役割を担っている。このような、逆オパール構造を作製するために必要な要素として、骨格材料よりも低温度で消失する事と、粒子径の種類の豊富さや均一性が挙げられる。このため、粒径均一性の高い粒子が入手でき、酸素雰囲気下で 200℃から徐々に分解が始まるポリスチレン粒子を用いた。また、逆オパール構造中にさらに細孔を形成するため、粒子径の異なる大小2種のポリスチレン粒子と逆オパール構造骨格として残り、センサとして機能する酸化錫粒子が必要となる。次に形成する細孔の径に関しての方針を述べる。細孔は孔径の大きさにより、50nm 以上がマクロ細孔、2nm 以上 50nm 以下がメソ細孔、2nm 以下がマイクロ細孔に分類される。また、式(5)に示す wheeler の式による拡散係数は、細孔径 100nm 以下程度になると低下を始め、気体同士がぶつかりながら拡散する分子拡散から、気体分子が管壁にぶつかりながら移動する Knudsen 拡散が支配的となる。

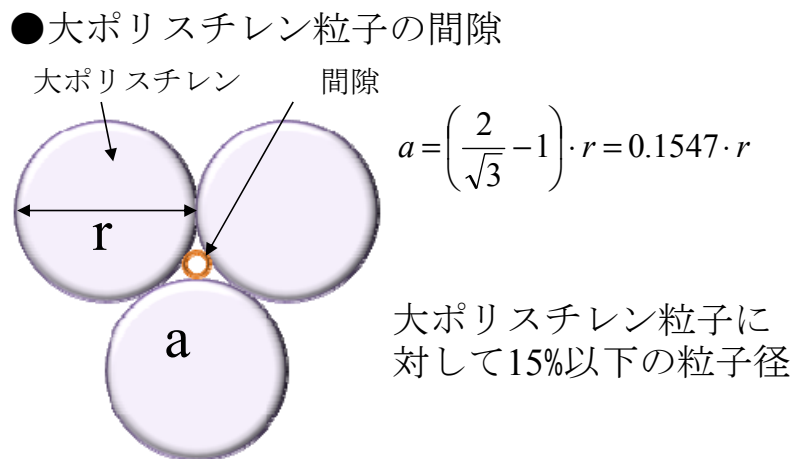
$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda (1 - e^{-2r/\lambda}) = D_B (1 - e^{-D_K/D_B}) \quad (5)$$

今回利用している酸化錫粒子の平均粒子径は 30nm である。球状粒子を仮定した場合、式(6)から幾何学的に酸化錫粒子の間隙は約 5nm となる。上述の細孔分類ではメソ細孔であり、ガスの拡散は起こり難い状況にある。(図②-(2)-1-4.15)

$$a = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \cdot r = 0.1547 \cdot r \quad (6)$$

同様に骨格中に形成する細孔の径も分子拡散が支配的となる範囲で形成すべきと考え、逆オパール構造骨格中に形成する細孔の径は 100nm を目標とした。また、前述したように逆オパール構造形成用と骨格中への細孔形成用の大小2種類の粒子を持つポリスチレンが必要となる。骨格中に形成する細孔の目標が 100nm であるので、小ポリスチレン粒子の粒子径は 100nm とした。

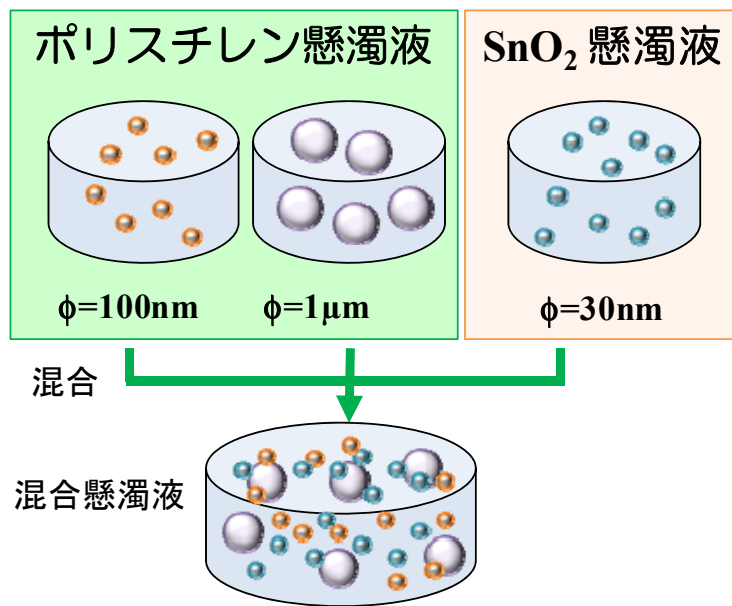
逆オパール構造骨格を形成するための大ポリスチレン粒子は式(6)から、粒子径 647nm から充填可能であると考えられるが、粒子径のバラツキ等も考慮し 1 μ m の粒子径を採用した。



図②-(2)-1-4.15 充填可能な2次粒子径

d. SnO₂骨格中への細孔形成プロセス

プロセスの概略は H22 年度まで行って来た図②-(2)-1-4.10 に示す工程とほぼ同様であるが変更点を述べておく。図②-(2)-1-4.16 に示すように今回はプロセスの工程数をなるべく少なくするため、3種の懸濁液を混合し一度のプロセスで行った。懸濁液の調整において、混合する3種の粒子の割合により最終的な構造に影響が出るものと考えられる。このため、粒子径 1 μ m のポリスチレン粒子と、粒子径 100nm のポリスチレンの添加量を変化させ、細孔の形成状態を確認した。



図②-(2)-1-4.16 懸濁液の混合方法

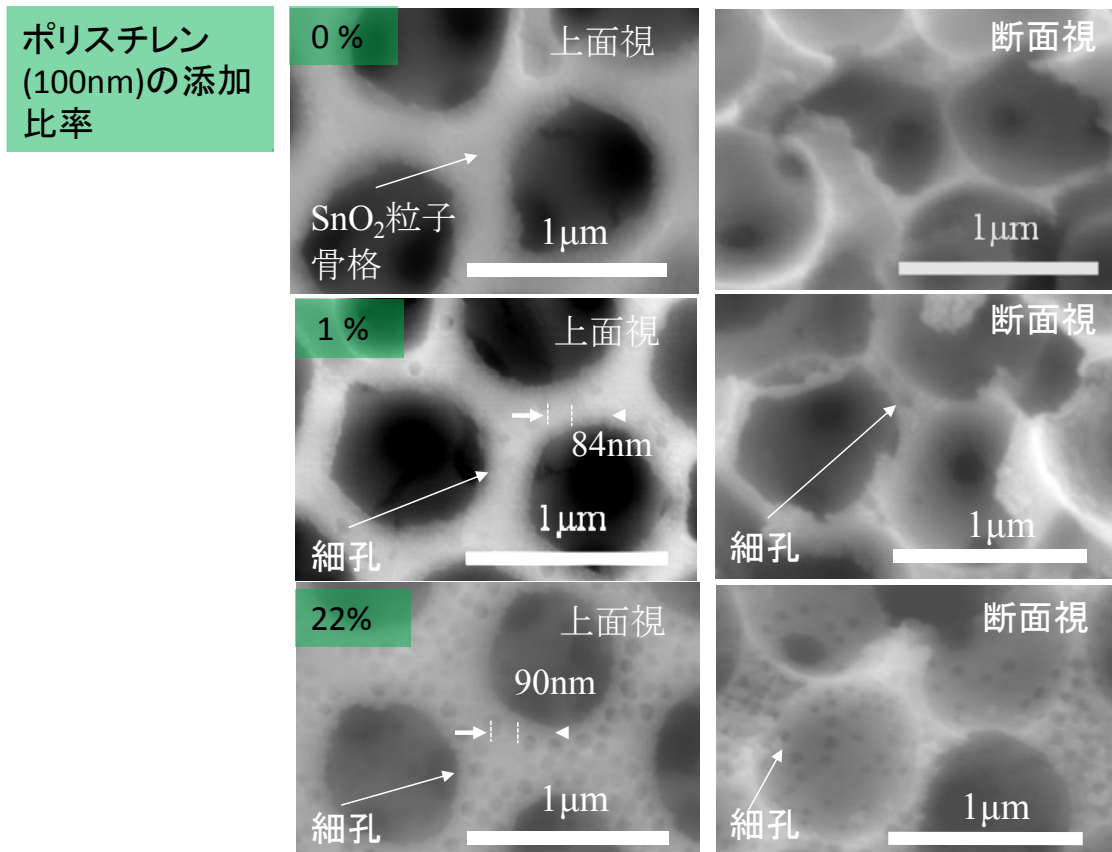
表②-(2)-1-4.3 に各プロセスでの条件をまとめる。基板は面方位 (100) の Si 基板で、トレンチの寸法は幅 100 μ m、深さ 10 μ m、長さ 10mm のテンプレート基板を作製した。懸濁液に混合した材料はポリスチレン(粒子径 100nm, 1 μ m) と酸化錫(粒子径 30nm)である。粒子径 1 μ m のポリスチレン粒子に対しての酸化錫粒子の体積比率を 10%の割合で固定し、同様に粒子径 100nm のポリスチレンの体積比率を 0~22%の範囲で変化させた。ディップコーティングは温度 23 $^{\circ}$ C、湿度 60%RH の雰囲気下で行い、浸漬は 12 時間続けて行いその後自然乾燥をした。ポリスチレンの除去は焼成も兼ねて 600 $^{\circ}$ Cまで昇温し同温度を 1 時間保持し降温を行った。焼成後に SEM 観察及び、センサ特性評価を行った。センサ評価は密閉した容器内でエタノールを蒸発させ、温度 23 $^{\circ}$ C湿度 60%RH の雰囲気中でエタノール濃度を 9~18753ppm に変化させ、センサの抵抗値を測定した。また、測定したガス導入無し時の抵抗値(Ra)とガス導入時の抵抗値(Rg)から、センサ出力(Ra/Rg)を算出した。

表②-(2)-1-4.3 SnO₂骨格中への細孔形成プロセスの実験条件

基板	材料	Silicon (100)		
	トレンチ幅	100μm		
	トレンチ深さ	10μm		
	トレンチ長さ	10mm		
懸濁液	粒子材料	ポリスチレン		SnO ₂
	粒子径	100nm	1μm	30nm
	材料混合比	0~22%	-	10%
	溶媒	純水		
ディップコーティング	温度	23 deg C		
	相対湿度	60%RH		
	時間	12 hour		
焼成	600 deg C			
	1 hour			

e. SnO₂骨格中への細孔形成結果

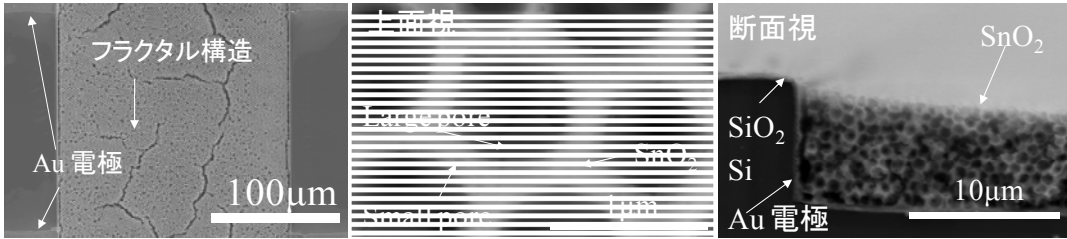
図②-(2)-1-4.17に各条件で作製した逆オパール構造のSEM画像を示す。粒子径 100nm のポリスチレンを添加したサンプルには逆オパール構造骨格中に細孔が形成されている事が分かる。骨格中の細孔径はSEM画像から、80nm から90nm程度で、粒子径よりも小さく形成されている。これは、ポリスチレン粒子が酸化錫粒子に若干埋るために起こっていると考えられる。また、断面SEM画像から、深さ方向にも細孔が形成されている事が確認でき、逆オパール構造全体に細孔が形成されている事が確認された。粒子径 100nm のポリスチレンが増加すると、逆オパール構造骨格中の細孔数も増加する事が確認できる。また、図②-(2)-1-4.17のSEM画像からは、細孔内にさらに骨格や細孔が確認される事から、細孔同士が連結している事が確認できる。これはガスの拡散経路となって感度向上に資すると期待される。ただし、酸化錫と粒径 100nm のポリスチレン粒子を合わせて32%の添加量であり、六方最密充填構造や体心立方格子構造の間隙率に近い、これ以上粒径 100nm のポリスチレン粒子を過剰に含めると、構造が弱くなる事が懸念され、22%程度が妥当な量と考えられる。



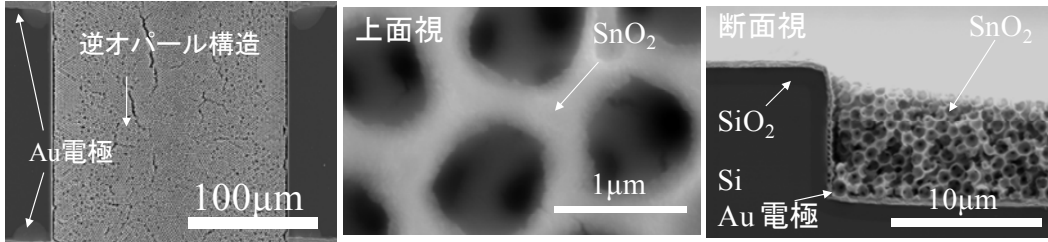
図②-(2)-1-4.17 SnO₂骨格中への細孔形成結果

細孔の影響を確認する為、細孔有り無しでガスセンサ特性を比較した。図②-(2)-1-4.18 に逆オパール構造骨格中に細孔を形成したガスセンサ（粒径100nm ポリスチレン1%）のSEM画像と逆オパール構造のみを形成したガスセンサのSEM画像をそれぞれ示す。膜厚はそれぞれ約7 μmで、ディップコーティングの際のメニスカスの形状が反映されている。電極は側壁と底部をカバーしている。

(a) 骨格中に細孔形成

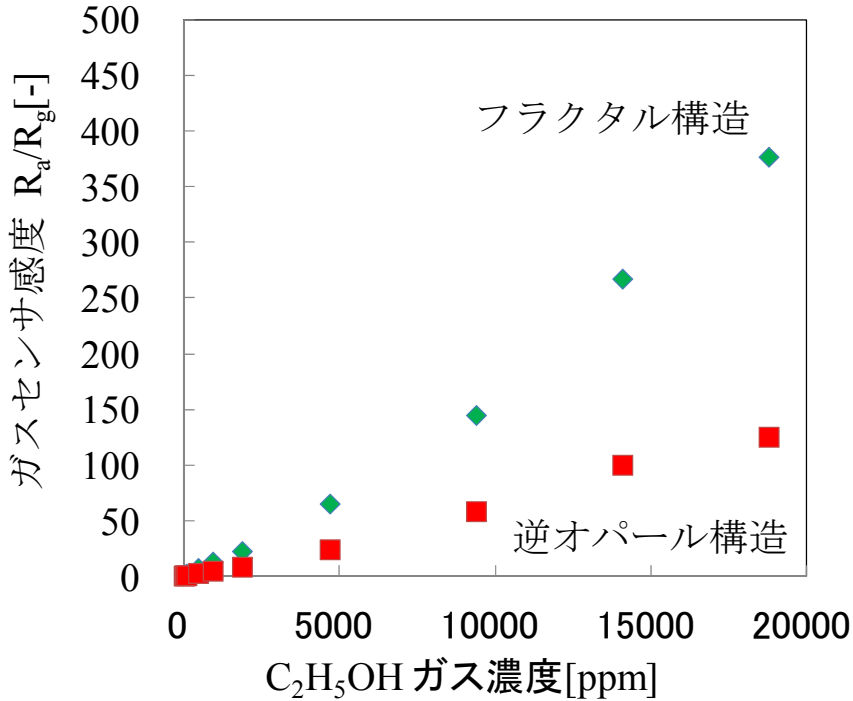


(b) 骨格中に細孔無し



図②-(2)-1-4.18 骨格中に細孔が形成されたガスセンサの SEM 画像

図②-(2)-1-4.19 に両ガスセンサ出力とエタノール濃度の関係を示す。エタノール濃度にほぼ比例したセンサ出力が得られ、細孔を有するガスセンサは細孔がない場合と比較して特性が改善され、ガスセンサ感度が向上することを確認した。



図②-(2)-1-4.19 骨格中の細孔形成状態によるガスセンサ感度比較

f. 触媒粒子添加

ガスセンサ感度を向上させる為、SnO₂ 表面へ異種材料の表面修飾を検討し、材料の選定を行った。本研究では水系懸濁液を使用しており、微粒子材料の堆積後焼成を行っている。そこで修飾材料の選定に関しての方針として、SnO₂ への添加例がありガスセンサ感度が向上する事、純水溶媒に可溶性、焼成温度が現行条件の 600°C 近辺である事とし、添加材料の水溶性、添加した場合のガスセンサ感度、焼成温度、の項目で調査した。表②-(2)-1-4.4 に調査の結果得られたガスセンサの添加触媒をリストアップする。

表②-(2)-1-4.4 触媒材料の選定

●選定方針

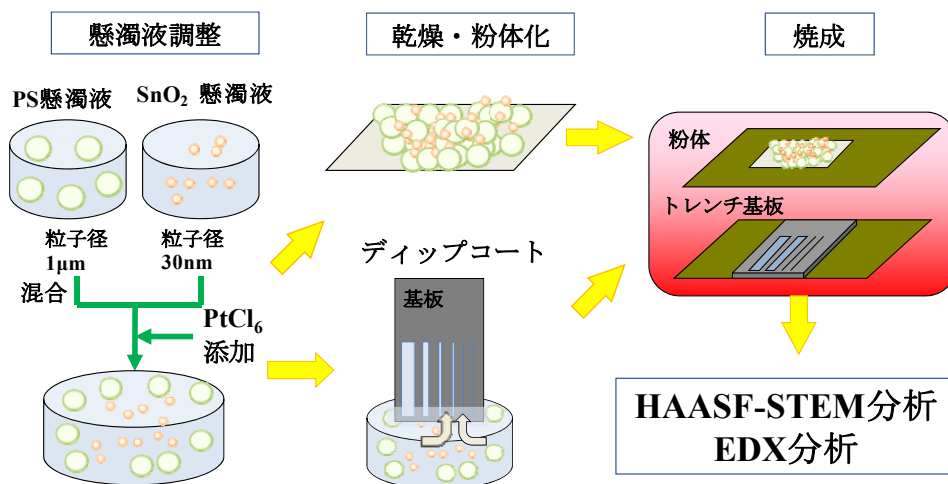
- ・ SnO₂-エタノールに対する添加例があり、感度が向上する材料
- ・ 水溶性の触媒化合物
- ・ 焼成温度が現行条件の600 近辺

材料	化合物	エタノール感度	水溶性	焼成温度
Pt	PtCl ₆	700	○	400–800
Pd	PdCl ₂	450	○	600
Ag	—	90	—	450
La ₂ O ₃	—	400	—	—
Ni	NiSO ₄	200	○	800

ガス濃度1000ppmでの感度 対象ガス:エタノール

表面修飾材料としては白金、パラジウム、銀、酸化ランタン、ニッケルが挙げられ金属や酸化物等の材料が酸化スズへの添加例がある。白金、パラジウム、ニッケルの材料に関しては金属化合物の情報が得られたが、銀に関しては添加化合物までは開示されておらず添加した結果のみで、酸化ランタンに関しても同様であった。また合わせてエタノールに対するガスセンサ感度を示す調査した範囲では 1000ppm のエタノールに対するガス感度は白金がも

っとも高く、パラジウム、酸化ランタンと続く。水溶性に関して情報を得られたのは、白金、パラジウム、ニッケルのみで、銀と酸化ランタンの知見は得られなかった。また、焼成温度に関しては 400～800℃の範囲で報告例がある。酸化物半導体粒子を高温で焼成する場合、粒子径が増大し感度が低下する恐れがあり、現状条件の 600℃を考慮するとニッケルの焼成温度には問題がある。白金とパラジウムでは、両者ともにガスセンサ感度の向上が見込めるが、より感度向上が見込める、白金の SnO₂ 粒子への添加を試みることにした。SnO₂ 粒子表面への白金の添加検証の実験方法を図②-(2)-1-4.20 に示す。実験の方法は懸濁液調整、微粒子の堆積及び乾燥、焼成、分析の順に行った。懸濁液の調整では、ポリスチレン懸濁液と SnO₂ 粒子の懸濁液を混合する。粉末状の塩化白金(PtCl₆)を純水に添加し得られた溶液を懸濁液に添加する。懸濁液に含まれる SnO₂ 量に対して白金が 2wt%の割合になるように塩化白金の添加し懸濁液を調整した。サンプルは粉体と多孔体膜の状態準備し、粉体で白金粒子の形状と粒子の組成確認を、トレンチ基板に堆積させた状態で白金添加量の確認と実際のデバイス作製プロセスの白金添加量の検証を行った。その後、両サンプルを 600℃の大気雰囲気下で焼成した。分析方法は白金粒子の形状の確認と材料の組成を確認する為に、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法 HAADF-STEM(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)と、エネルギー分散型 X 線分析(Energy dispersive X-ray spectrometry)を採用した。粉体サンプルは、粉砕後に HAADF-STEM、EDX で評価し、トレンチ基板に堆積させたサンプルは EDX で添加量を評価した。各工程の実験条件の詳細は表②-(2)-1-4.5 に示す。

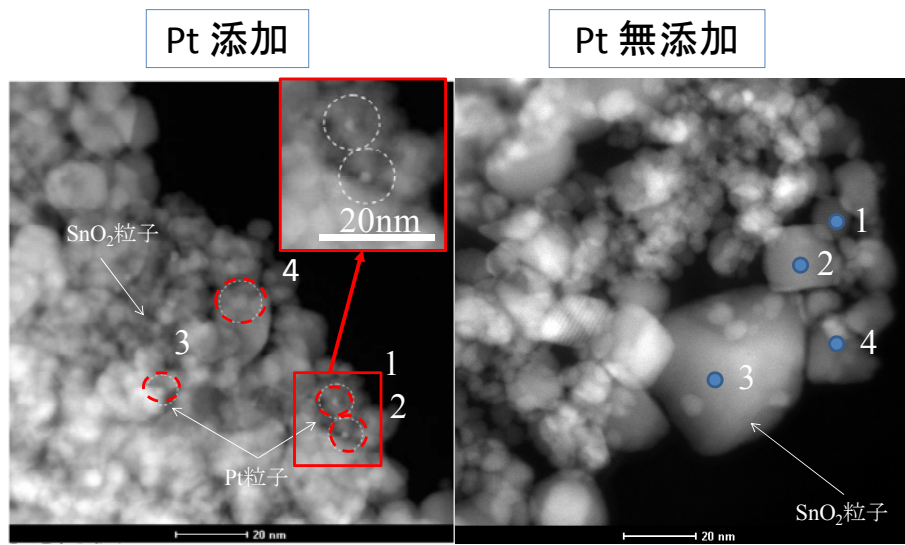


図②-(2)-1-4.20 表面修飾実験の工程図

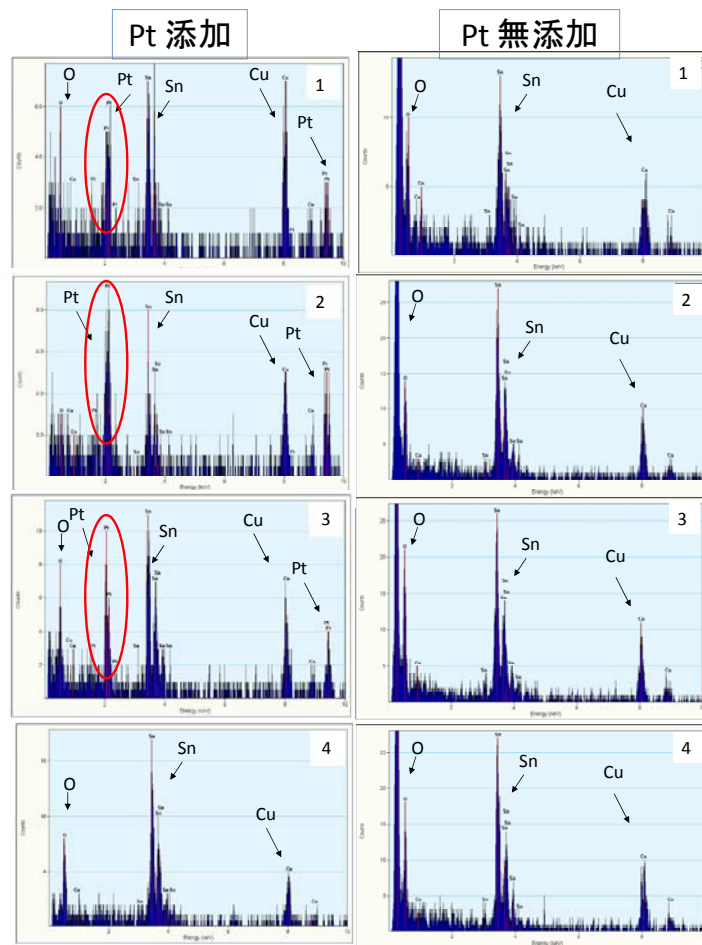
表②-(2)-1-4.5 表面修飾実験条件

工程	項目		条件
懸濁液工程	懸濁濃度	SnO ₂	0.01vol%
		PS	0.001vol%
		Pt Cl ₆	0.001vol%
	混合容量	SnO ₂	2.5ml
		PS	2.5ml
		Pt Cl ₆	5ul
	Pt Cl ₆ 添加濃度		2wt%
乾燥工程	温度		80
	時間		12h
ディップコート工程	温度		23
	湿度		8%RH
	基板	幅	30um
		深さ	30um
焼成工程	焼成温度		600
	焼成時間		1h

図②-(2)-1-4.21 に白金を添加した Pt-SnO₂ 粒子及び参照用の無添加 SnO₂ 粒子の HAADF-STEM 観察画像を示す。観察前に粒子を粉碎している為に多孔構造ではない。この画像から白金と想定される部分を 1~4 点ピックアップし、EDX 分析を行った結果が図②-(2)-1-4.22 である。無添加 SnO₂ の EDX 分析結果から、酸化スズに含まれるスズ Sn と酸素 O に起因するピークが確認され、画像内の大部分を占める白色の部分は酸化スズである事が確認された。また白金を添加した Pt-SnO₂ 粒子の HAADF-STEM 観察画像から微小な円形の部分が観察された為、計測点 4 に関しては Pt 起因のピークは観測されず Sn、O のピークが観測された。Pt では無い事が判明した。一方で、計測点 1~3 では Sn、O、以外に Pt の存在によるピークが検出された。HADDF-STEM 画像から判断すると、形成された Pt 粒子のサイズは約 5nm 程度である事が確認された。これにより、懸濁液に PtCl₆ を 2wt% 添加により、SnO₂ 粒子表面に Pt が形成可能である事が示された。

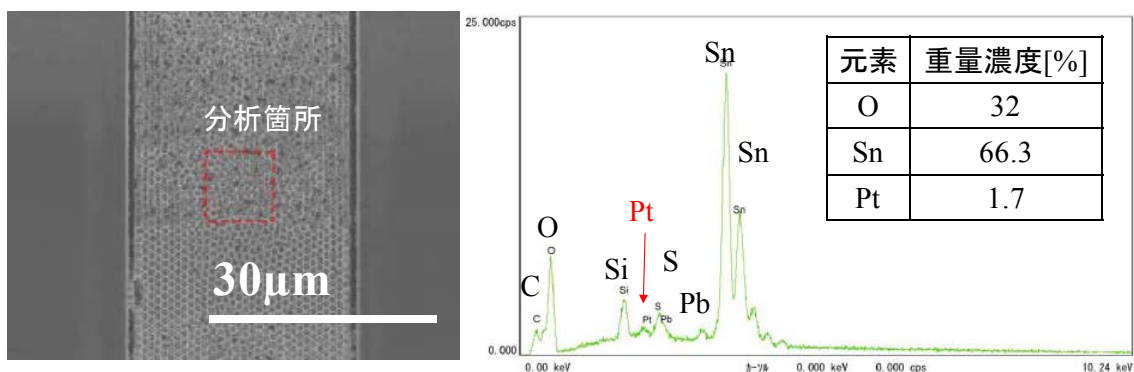


図②-(2)-1-4.21 SnO₂上に形成した Pt 粒子の HAADF-STEM 画像



図②-(2)-1-4.22 SnO₂上に形成した Pt 粒子の EDX 分析結果

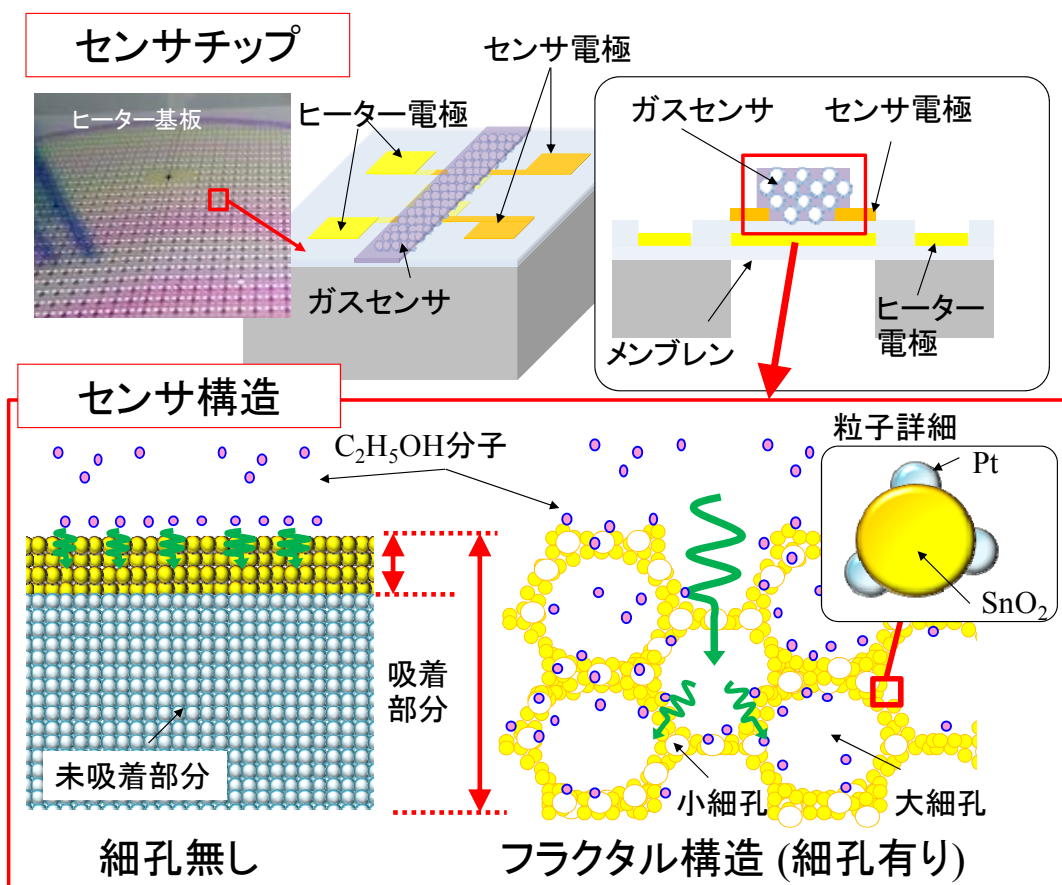
また、図②-(2)-1-4.23 にトレンチ基板に堆積させた白金添加 SnO₂ 粒子の SEM 画像と EDX 分析結果を示す。このサンプルは観察前に粉砕していないので多孔構造のまま分析している。図②-(2)-1-4.23 の中の四角で囲った範囲で EDX 分析を行い、計測されたスペクトルから Sn、O、Pt の重量比を取ると、白金の添加量 1.7wt% である事が確認された。添加量 2wt% に対してほぼ狙い通りの添加が出来ておりこの条件でガスセンサの試作を行った。



図②-(2)-1-4.23 EDX によるセンサ構造の Pt 添加濃度計測

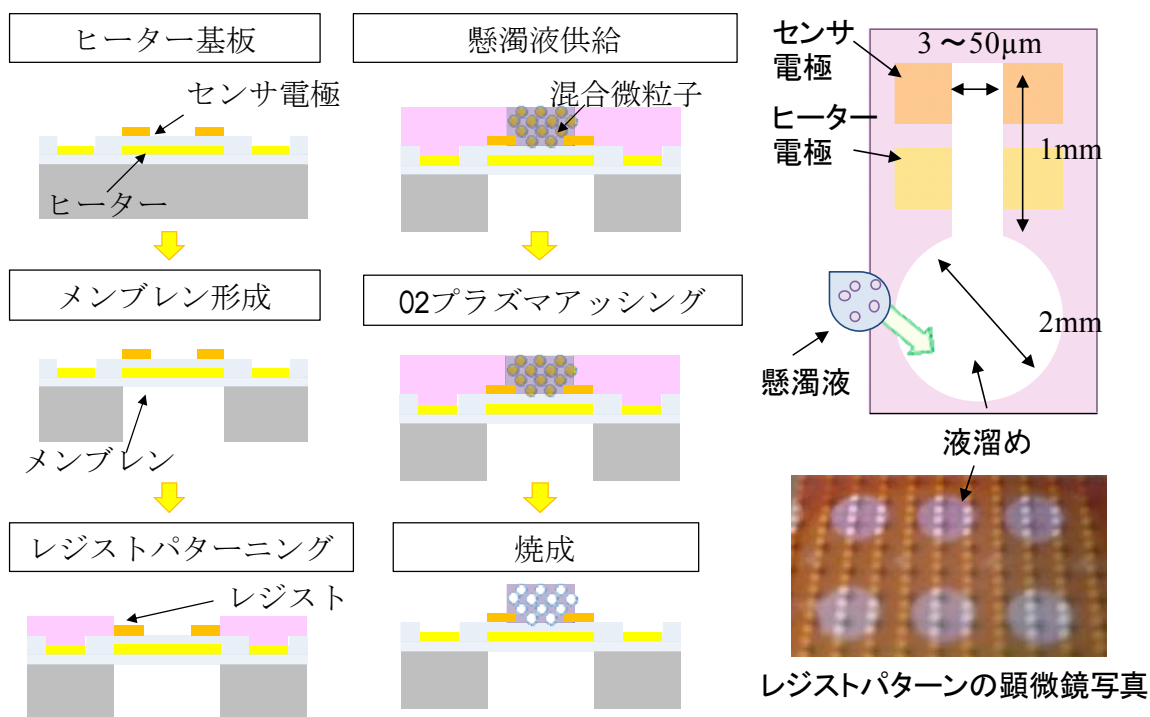
g. MEMS チップ化の検討

酸化物半導体ガスセンサは、材料表面でのガス反応が高温で発生する為、通常は加熱用ヒーターがガスセンサに組み込まれている。MEMS プロセスを利用する事でヒーターを小型し、局所的に加熱を行う事でデバイスの低消費電力化を行っている。本研究ではさらに微粒子配列技術を利用してガスセンサ層を形成し低コスト化を図る。図②-(2)-1-4.24 に目標とするガスセンサのデバイス構造を示す。ガスセンサはヒーターとガスセンサ層から構成されており、通常、加熱用マイクロヒーターは熱散逸を抑制し低消費電力動作をさせる為にデバイスの裏面を空洞化し膜状に形成する。膜の膜厚は数マイクロメートル程度の厚みの薄膜であり、このような薄膜膜化した基板へのトレンチ加工は基板破損等の懸念があり困難である。したがって従来まで利用して来た基板にトレンチ構造を作製し鋳型を形成する方法は今回利用できない。この為、樹脂によるトレンチを鋳型として形成し微粒子を充填した後除去する工程とした。また、ガスセンサ感度向上効果を比較する為、細孔を導入したフラクタル構造ガスセンサ層と細孔を導入しないガスセンサ層を作製した。



図②-(2)-1-4.24 ヒーター一体型のガスセンサ構造

図②-(2)-1-4.25 にデバイスのプロセスフローを示す。まずマイクロヒーターを形成した基板の裏面加工を行い、ヒーターをメンブレン状態にした後レジストの塗布及びフォトリソグラフィを行う。この後レジストの濡れ性を改善する為に O_2 プラズマ処理を行い、レジスト表面を超親水性にする。またレジストパターンにはガスセンサを形成するトレンチパターンと懸濁液を供給する液溜めパターンを形成しておく。懸濁液はディスペンサーを用いて液溜めパターンに供給した。乾燥後に O_2 プラズマアッシング処理を行いレジストの除去を行った後に焼成を行った。このようなプロセスである為、鋳型として利用するレジストの濡れ性確認とレジストトレンチへの微粒子充填の観察による確認、センサ形状のSEM観察、マイクロヒーター上へのセンサ層の形成とガスセンサ特性評価を実験にて確認した。また、実験条件を表②-(2)-1-4.6にまとめる。

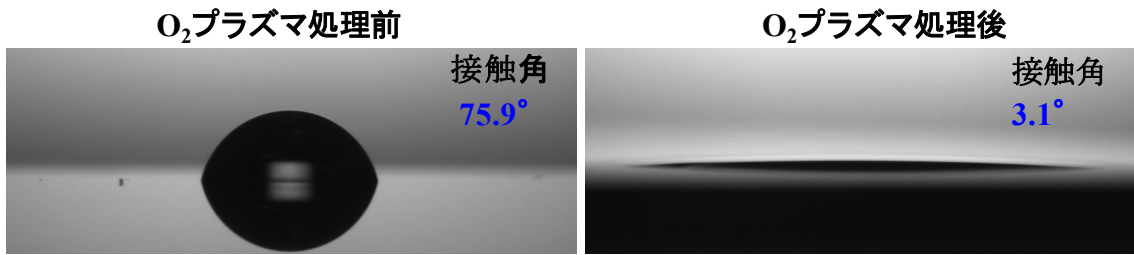


図②-(2)-1-4.25 ヒーター一体型のガスセンサのプロセスフロー

表②-(2)-1-4.6 ヒーター一体型のガスセンサのプロセス条件

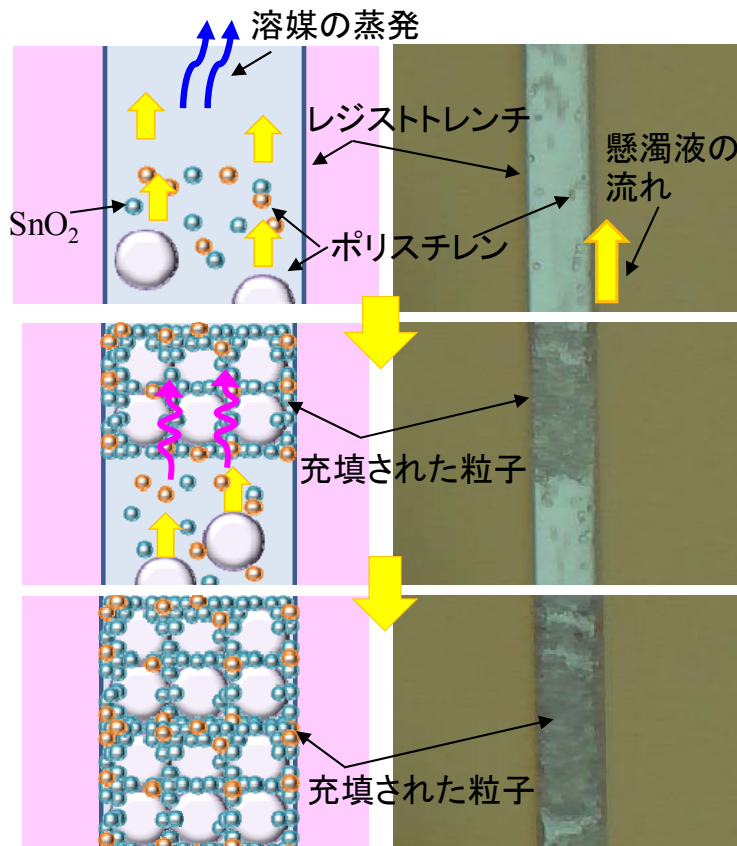
レジストパターン	幅	3~50μm		
	膜厚	5μm		
	長さ	1mm		
懸濁液	粒子材料	ポリスチレン	SnO ₂	
	粒子径	100nm	1μm	30nm
	材料混合比	22%	-	10%
	溶媒	純水		
滴下雰囲気	温度	23 deg C		
	相対湿度	60%RH		
焼成	600 deg C			
	1 hour			

図②-(2)-1-4.26 にレジストを塗布パターンニングした基板の純水に対する接触角の測定結果を示す。O₂ プラズマ処理前のレジストの接触角は 75.9° であるのに対して、O₂ プラズマ処理後の接触角は 3.1° まで低下している。酸素プラズマ処理により超親水表面のレジスト膜を得た。



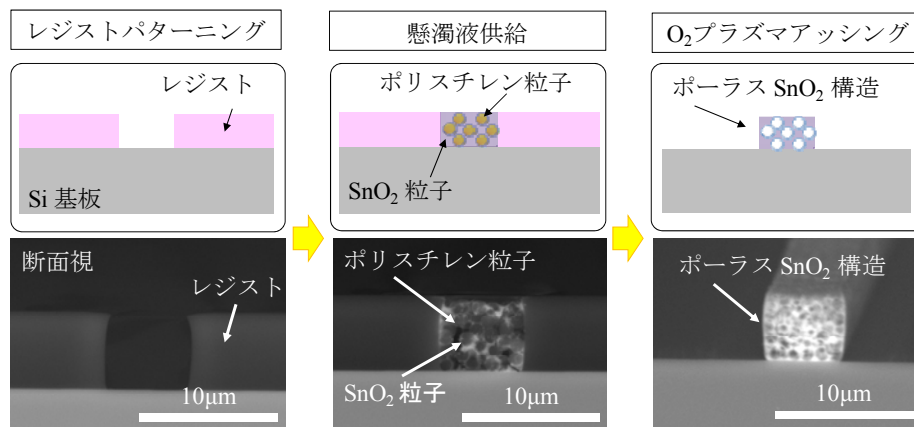
図②-(2)-1-4.26 レジストの接触角

得られたレジストトレンチに微粒子が充填されるかを確認する為、実際に懸濁液を供給し顕微鏡観察した結果を図②-(2)-1-4.27 に示す。顕微鏡で観察している事から粒子径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン微粒子のみが観察されている。従来の Si トレンチ基板と同様にレジストトレンチ内部への懸濁液の流れが発生している。懸濁液の乾燥に伴い微粒子が充填され、最終的にトレンチ内部が完全に充填され、レジストで作製したトレンチ構造にも微粒子が充填される事が確認された。そして十分に懸濁液を乾燥させた後 SEM での構造観察を行った。

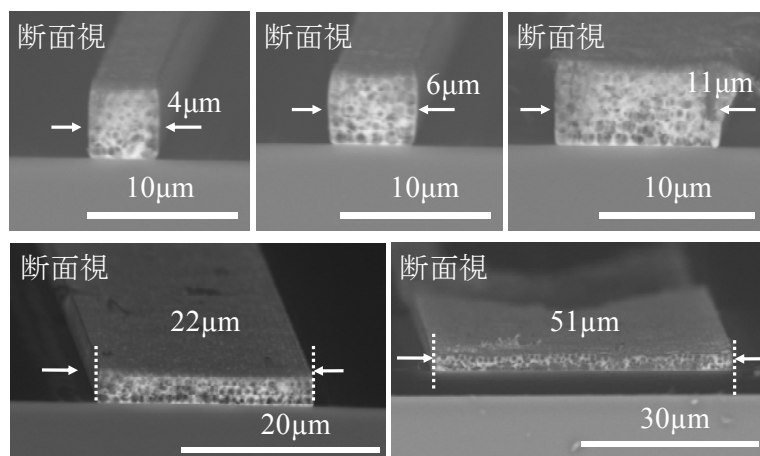


図②-(2)-1-4.27 微粒子の充填過程

図②-(2)-1-4.28 に作製した SnO₂ センサ層の断面 SEM 像を示す。SEM 観察はレジストパターニングから O₂ プラズマアッシング処理までの各工程で行い、観察画像を図中に示してある。レジスト作製したレジストトレンチは垂直形状を有しており、懸濁液の供給後に混合してあるポリスチレン微粒子と SnO₂ 微粒子の混在する充填構造が確認できる。さらに O₂ プラズマアッシング後の観察画像から SnO₂ の多孔構造が基板上に形成され、鋳型として使用していたレジストが除去されているとともに、膜中に存在するポリスチレン微粒子も同時に除去されている事がわかる。レジストの寸法構造を反映し膜が形成されているので、フォトリソグラフィ技術との併用により高精度での多孔構造が製作できる事が確認された。また図 ②-(2)-1-4.29 に示すように数 μm から数十 μm 程度幅の構造体であれば作製可能である。

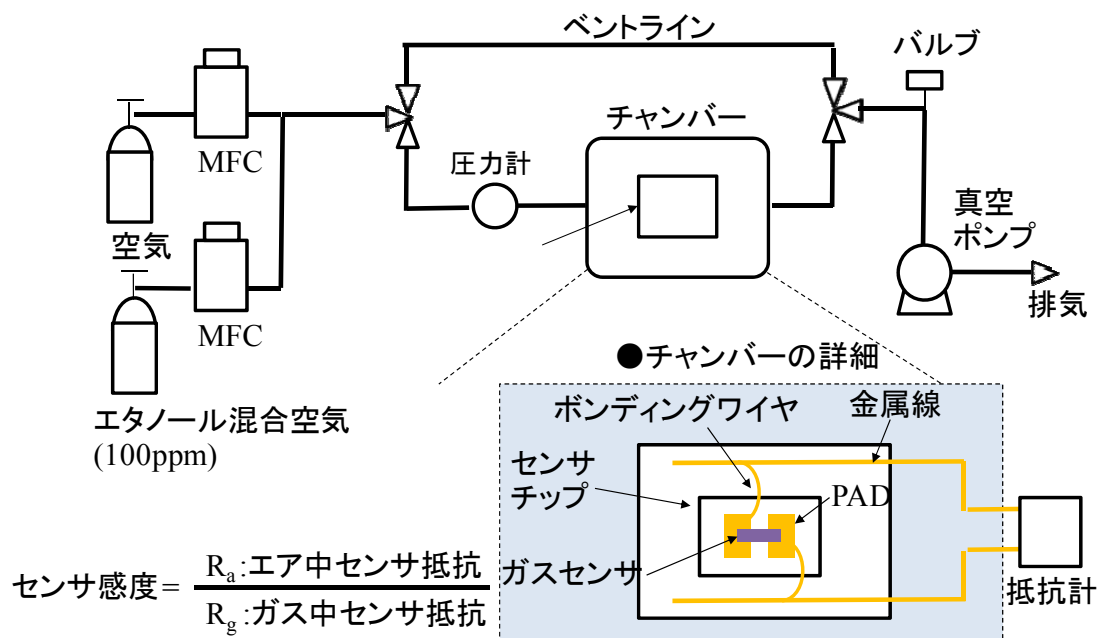


図②-(2)-1-4.28 基板上に形成した SnO₂ センサ層の SEM 画像



図②-(2)-1-4.29 基板上に形成した SnO₂ センサ層の形成可能寸法

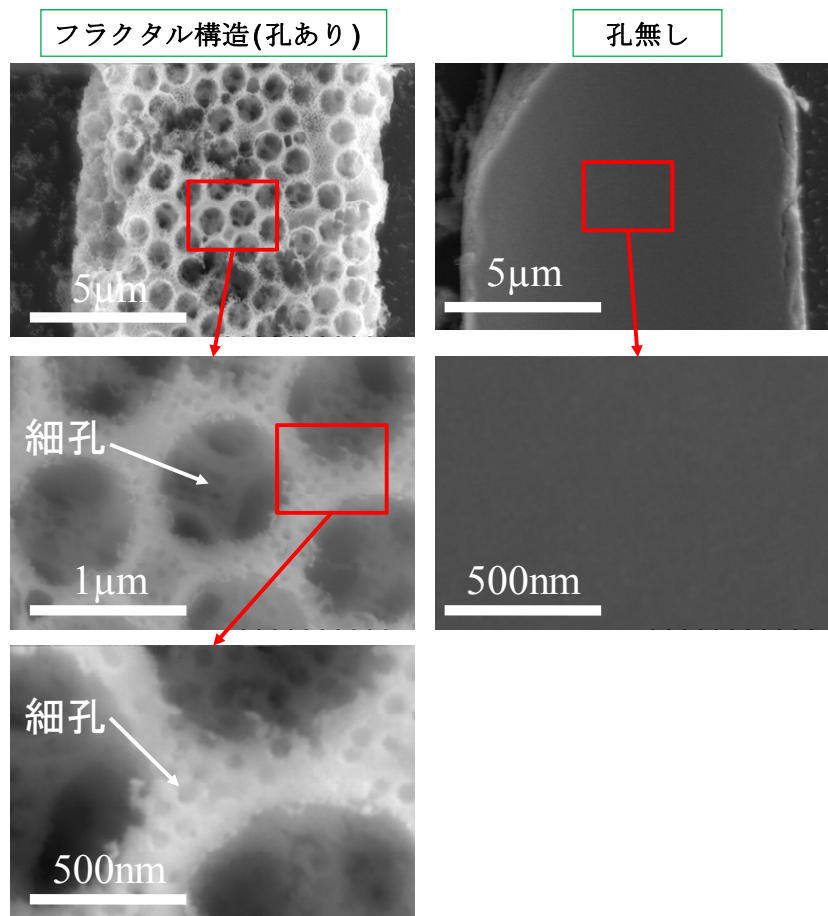
図②-(2)-1-4.30 にガスセンサ評価に使用した評価系のシステム図を示す。ガスセンサの評価系は大きく分けてガスの供給系、チャンバー、排気系で構成されており、エタノールは 100ppm 混合されているボンベを使用している。エタノールガスの濃度は空気とエタノール混合空気の混合をマスフローコントローラーで行い調整した。マイクロヒーター基板に電圧を印加し 320°Cの加熱をして、0~100ppm濃度のエタノール雰囲気下でセンサ電極間の抵抗値を測定した。エア中センサ抵抗値とガス中センサ抵抗値の比を取りガスセンサ感度を計測した。



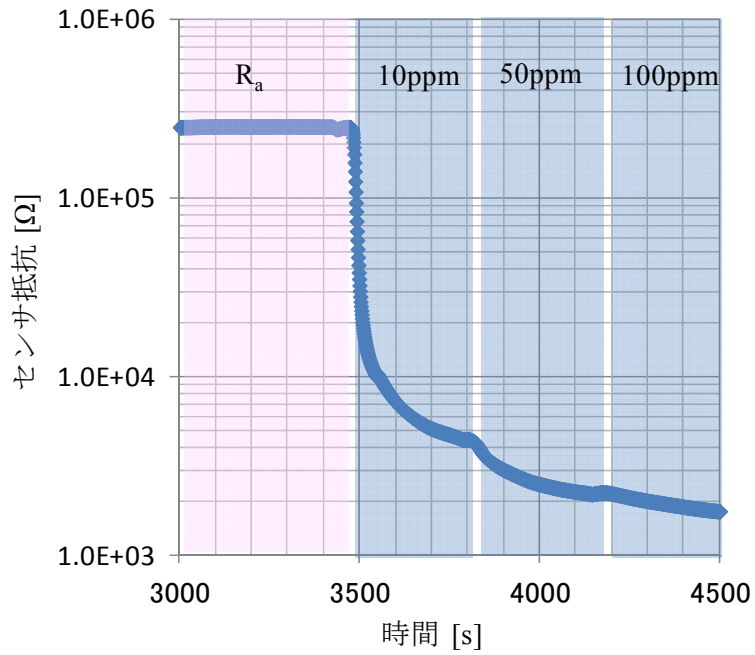
図②-(2)-1-4.30 ガスセンサの評価系

図②-(2)-1-4.31 に評価を行ったガスセンサ層のSEM画像を示す。フラクタル構造を持つガスセンサには、図に示すようにおよそ 1 μm の細孔が形成され骨格中にはおよそ 100nm の細孔が形成されている。一方で孔無し of ガスセンサの表面は非常に滑らかな表面形状を有している。図②-(2)-1-4.32 にフラクタル構造ガスセンサの動作特性を示す。エタノールガスの導入によってセンサ抵抗が低下しており、ガスの導入によるセンサ動作が確認された。また図②-(2)-1-4.33 にガスセンサのエタノール濃度特性を示す。エタノール濃度 100ppm でのセンサ感度は 136 となった。センサ層の細孔の有無でガスセンサ感度が向上している。この実験からヒーターと一体型デバイスの動作が確認

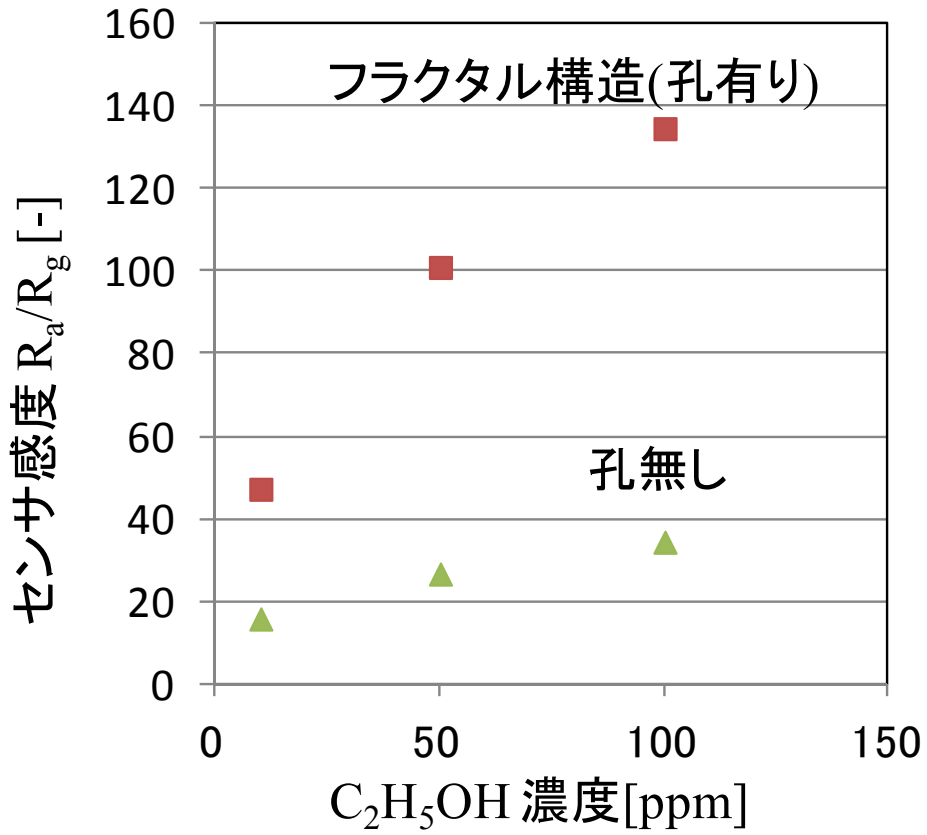
された。



図②-(2)-1-4.31 ヒーター基板上に形成したガスセンサの SEM 画像



図②-(2)-1-4.32 ガスセンサのエタノールに対する動作特性



図②-(2)-1-4.33 ガスセンサのエタノールに対する感度特性

h. 新規ガスの計測

揮発性有機化合物は常温常圧で容易に大気に揮発する有機化合物の総称である。H12年度の日本排出量は146.5tで塗料、印刷インキ、接着剤、洗浄剤、ガソリン等に含まれているトルエン、キシレン、酢酸エチル等が代表的な物質である。これらの揮発性有機化合物が放出されると炭化水素類の一次汚染物質として大気中に含まれる事になるが、工場や自動車等の排ガス中に含まれる窒素酸化物と太陽光中の紫外線により化学反応を起こし、2次汚染物質として光化学オキシダントを生成する。光化学オキシダントは強力な酸化作用を持つことから大気中に停留する事で光化学スモッグを発生させ、健康被害を起こす大気汚染物質として知られている。これらの揮発性有機化合物は大気汚染防止法で排出規制がなされおり、揮発性有機化合物を使用する施設の規模(排気もしくは送風能力)により施設からの排出基準が定められている。(表②-(2)-1-4.7)施設からの排出基準は400[ppmC]から60,000[ppmC]の範囲である。

表②-(2)-1-4.7 施設からの排出基準

対象施設	規模	排出基準	
揮発性有機化合物を溶剤として使用する化学製品の製造の用に供する乾燥施設	送風機の送風能力が3,000m ³ /時以上のもの	600ppmC	
塗装施設（吹付塗装に限る。）	排風機の排風能力が100,000m ³ /時以上のもの	自動車の製造の用に供するもの	既設700ppmC 新設400ppmC
		その他のもの	700ppmC
塗装の用に供する乾燥施設（吹付塗装及び電着塗装に係るものを除く）	送風機の送風能力が10,000m ³ /時以上のもの	木材・木製品の製造の用に供するもの	1,000ppmC
		その他のもの	600ppmC
印刷回路用銅張積層板、粘着テープ・粘着シート、はく離紙又は包装材料成樹脂を積層するものに限る。）の製造に係る接着の用に供する乾燥施設	送風機の送風能力が5,000m ³ /時以上のもの	1,400ppmC	
印刷の用に供する乾燥施設（オフセット輪転印刷に係るものに限る。）	送風機の送風能力が7,000m ³ /時以上のもの	400ppmC	
印刷の用に供する乾燥施設（グラビア印刷に係るものに限る。）	送風機の送風能力が27,000m ³ /時以上のもの	700ppmC	
工業製品の洗浄施設（乾燥施設を含む。）	洗浄剤が空気に接する面の面積が5㎡以上のもの	400ppmC	
ガソリン、原油、ナフサその他の温度37.8度において蒸気圧が20キロパスカルを超える揮発性有機化合物の貯蔵タンク（密閉式及び浮屋根式（内部浮屋根式を含む。）のものを除く。）	1,000kl以上のもの（ただし、既設の貯蔵タンクは、容量が2,000kl以上のものについて排出基準を適用する。）	60,000ppmC	

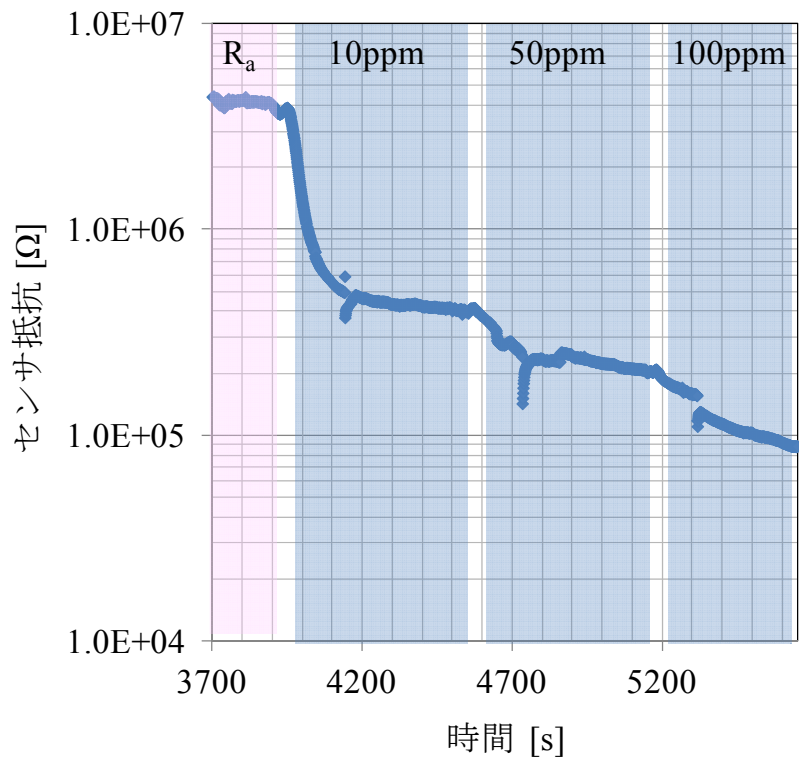
また、揮発性有機化合物が原因物質として問題視されている事例としてシックハウス症候群が挙げられる。シックハウス症候群は新築の住居等で起こる倦怠感、めまい、頭痛、湿疹、喉の痛み等を伴う体調不良の呼び名である。近年居住環境の向上により住宅の断熱性や気密性が向上してきており、室内の換気が不十分になりやすいとされている。それに伴い、住居の建築や家具の製造に使用される接着剤、塗料、防腐剤等に含まれる揮発性有機化合物が室内に滞留する事で体調不良が発生するとされている。住宅内の空気調査を元に多く見られた物質を中心に人体への影響を考慮した有機化合物の室内濃度指針値を表②-(2)-1-4.8 に示す。室内濃度指針値は 0.02[ppb]~0.88[ppm]の範囲である。このように安心、安全、健康、環境へのニーズから揮発性有機化合物を検出する用途は幅広く存在し、検出する意義は大きいと考えられる。

今回はこれら揮発性有機化合物の中でも比較的一般的で利用用途の多いトルエンガスの検出を行う事とした。

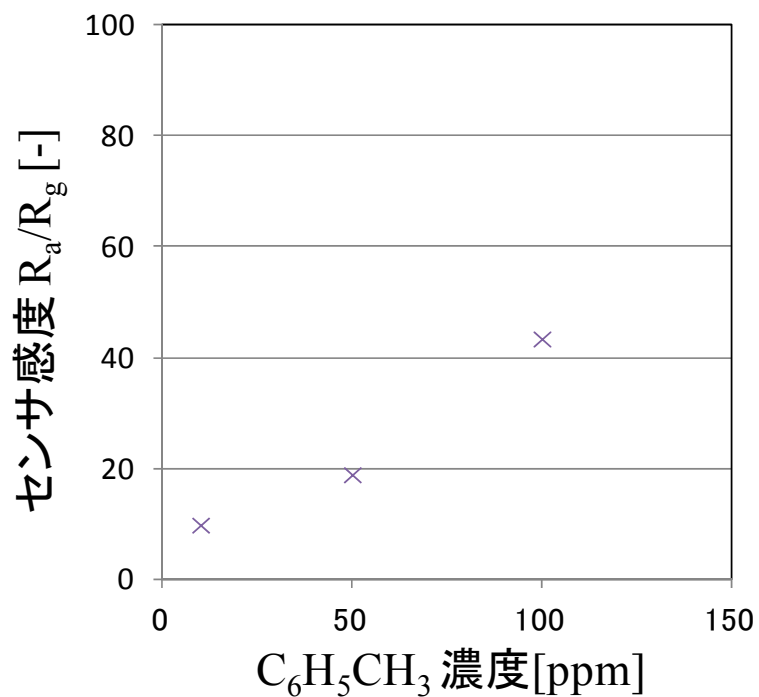
表②-(2)-1-4.8 揮発性有機化合物の室内濃度指針値

揮発性有機化合物	室内濃度指針値
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08ppm)
アセトアルデヒド	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03ppm)
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppm)
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20ppm)
エチルベンゼン	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88ppm)
スチレン	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05ppm)
パラジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)
テトラデカン	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppm)
クロルピリホス	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppb) 小児の場合0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.007ppb)
フェノブカルブ	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8ppb)
ダイアジノン	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppb)
フタル酸ジ-n-ブチル	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02ppm)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6ppb)

実験は図②-(2)-1-4.30 の評価系を利用し行う事とした。検出ガスはトルエンガスであるので、空気にトルエンを 100ppm 添加した混合ガスを使用した。エタノールでのガスセンサ感度評価と同様に、空気とトルエン混合空気を混合し、0~100ppm の範囲でトルエン濃度を調整した。ガスセンサの加熱温度は 320°C に設定し、フラクタル構造のセンサ構造にてガスセンサ感度を評価した。図②-(2)-1-4.34 にトルエンガス導入に伴うガスセンサ抵抗値の変化を示す。トルエンガスの導入によってセンサ抵抗が低下しており、ガスの導入によるセンサ動作が確認された。また、図②-(2)-1-4.35 にガスセンサ感度のトルエンガス濃度依存性を示す。トルエン濃度 100ppm でのセンサ感度は 43 となった。



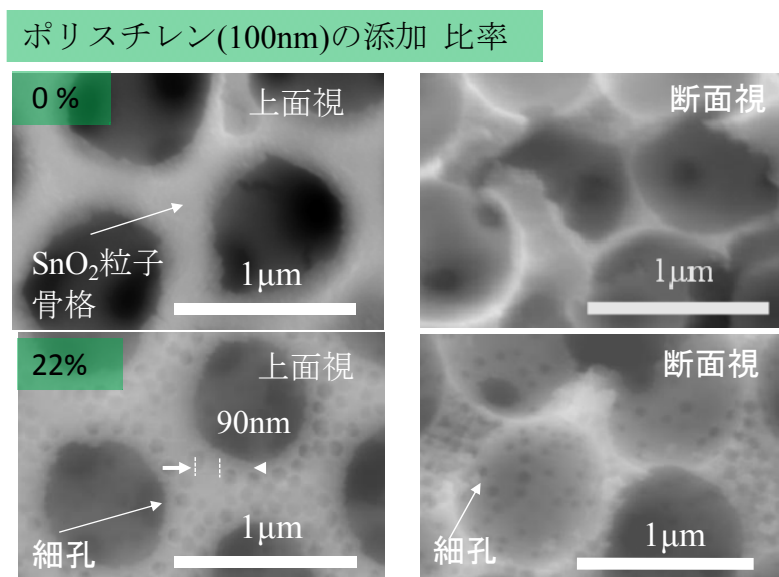
図②-(2)-1-4.34 ガスセンサのトルエンに対する動作特性



図②-(2)-1-4.35 ガスセンサのトルエンに対する動作特性

(2)-1-4-4 まとめ

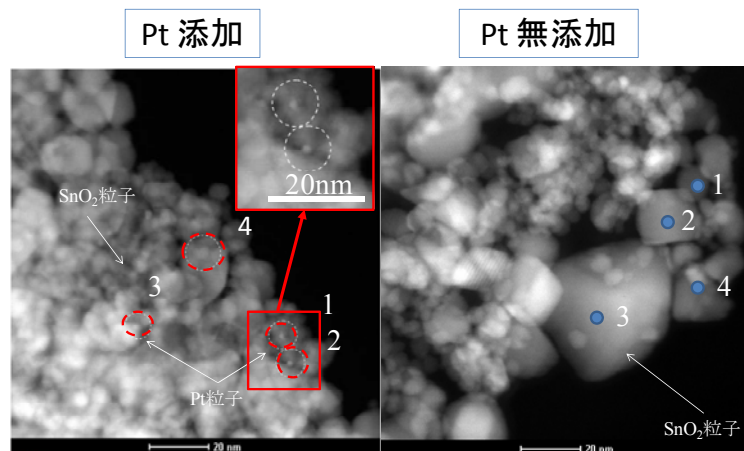
H20 からの要素技術研究では低コスト成膜が可能な微粒子配列プロセスの堆積材料を、酸化物半導体材料である酸化錫(SnO_2)に拡張しガスセンサプロセスへ適用してきた。要素技術研究でのガスセンサの問題点として、ガスセンサ材料である酸化物半導体を加熱する機能が無く実用的なデバイスでは無かった点と、ガスセンサ素子の多孔性を向上させて高感度化を図る余地があった点が挙げられる。これを受けて H23 年度からの実証/基盤技術研究では、ガスセンサを加熱するヒータ基板上に微粒子配列技術を利用した多孔体ガスセンサ層を形成し、ヒータ一体型のガスセンサを動作検証する事に重点を置き目標を設定した。マイクロヒータを形成した基板はトレンチ加工を行う事が困難である為、このような特定基板向けに樹脂で形成したトレンチ構造を利用し微粒子配列プロセスの適用を検討した。また、ガスセンサ感度のさらなる向上を目標にセンサ層の多孔性の改良と触媒粒子の添加検討を行った。個別の実施目標について触れておくと、センサ層の多孔性改良では、従来 SnO_2 粒子と粒子径 $1\mu\text{m}$ のポリスチレン有機物粒子を混合していたが、さらに粒子径 100nm のポリスチレン粒子を混合する事で SnO_2 粒子骨格中に細孔を形成し、センサ層の多孔性を向上させた。(図②-(2)-1-4.36)



図②-(2)-1-4.36 SnO_2 骨格中への細孔形成結果

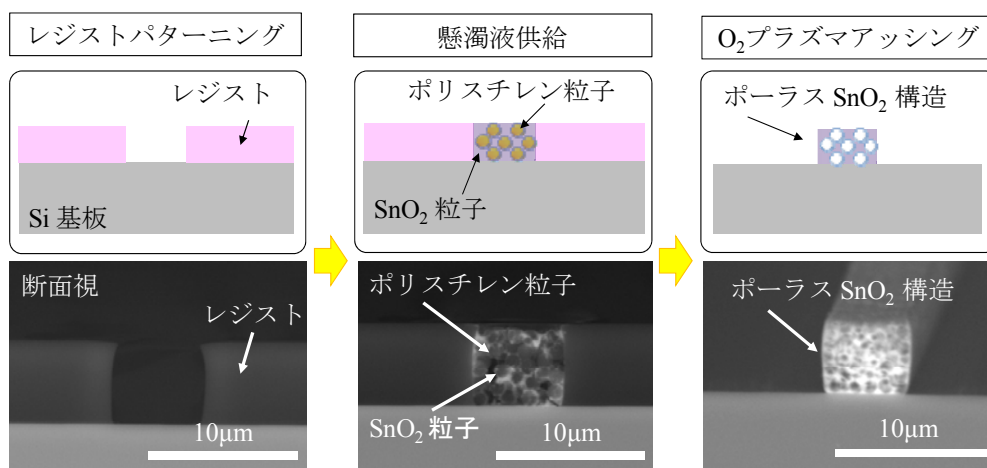
SnO_2 粒子表面上への触媒粒子の添加検討を行った結果が図②-(2)-1-4.37 である。触媒粒子として Pt を選定し、 SnO_2 懸濁液へ塩化白金(PtCl_6)を添加し焼成を行う事

で、直径約 5nm の白金微粒子が形成可能であることを確認した。



図②-(2)-1-4.37 Pt 粒子の形成結果

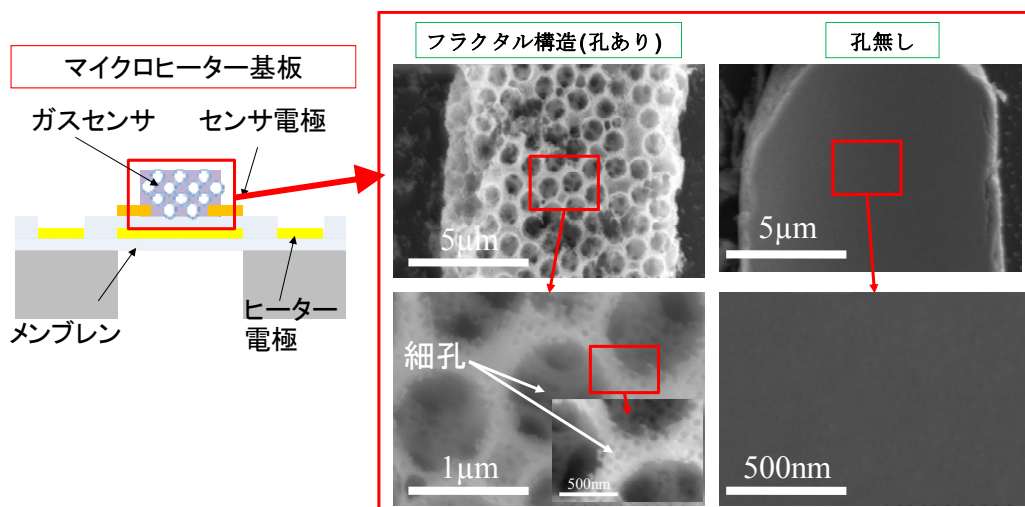
ヒーター一体型のガスセンサを動作検証は、図②-(2)-1-4.38 のようなセンサ構造作製プロセスを提案した。レジストパターンにより鋳型を形成し、SnO₂ 粒子とポリスチレン粒子を混合した懸濁液を鋳型内部に供給する。酸素プラズマ処理により、ポリスチレン微粒子及びレジストパターンを除去する事で基板上に凸構造を持つ多孔体を形成できる事を確認した。



図②-(2)-1-4.38 基板上への SnO₂ センサ層の形成結果

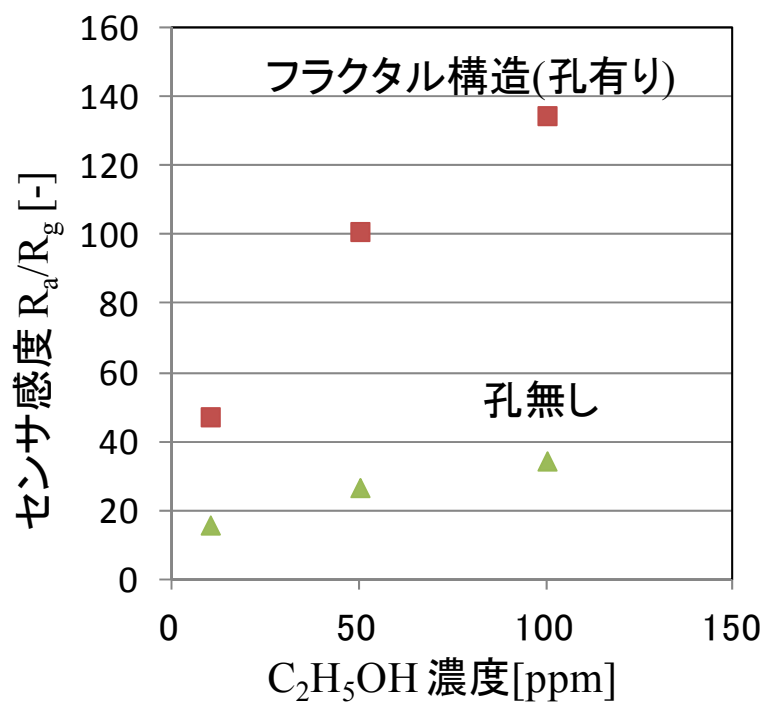
また、上記のプロセスを適用し、図②-(2)-1-4.39 に示すようなマイクロヒーター基板上に多孔体ガスセンサ層の形成を行った。センサ層中に細孔が形成されている事が確認でき、微粒子配列プロセスを適用してヒーター一体型のガスセンサの作

製を達成した。比較の為に細孔無し of センサ層も合わせて記載する。



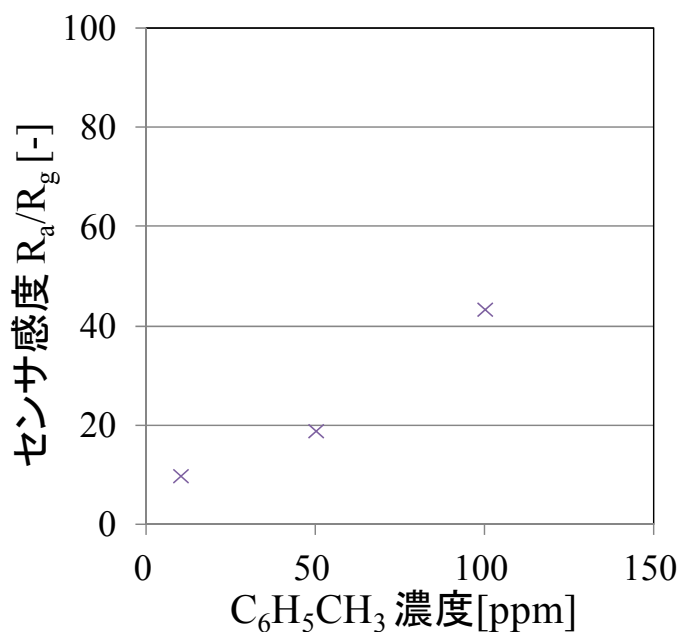
図②-(2)-1-4.39 ヒーター基板上への SnO₂ センサ層の形成結果

試作したヒーター一体型のガスセンサを使用し、エタノール濃度に対する感度特性を取得した結果を図②-(2)-1-4.40 に示す。エタノール濃度が増加するにつれてセンサ感度が増加しており、ガスセンサ動作をしている事が確認できる。また、センサ中の細孔の有無により、センサ感度が向上する事も確認できる。



図②-(2)-1-4.40 ガスセンサのエタノールに対する感度特性

また、試作したガスセンサを使用して新規ガスを計測した。測定対象ガスは揮発性有機化合物(VOC)であるトルエンガスの計測を行った。結果を図②-(2)-1-4.41に示す。トルエンガス濃度に対してもガスセンサ動作をしている事が確認できる。



図②-(2)-1-4.41 ガスセンサのトルエンに対する感度特性

以上の結果から得られた成果を表②-(2)-1-4.9 にまとめる。これらの結果から、複数の微粒子を混合して堆積させ除去する事により、ナノ・マイクロサイズの細孔をセンサ層内に形成できる事を示し、多孔性を向上させる事でガスセンサ感度が向上する事を確認した。また、あらかじめ懸濁液中に水溶性材料を添加する事で酸化物微粒子表面へ異種材料を形成可能である事を示し、本研究では塩化白金を懸濁液に添加する事により、SnO₂粒子表面へPt粒子を形成した。また、従来基板側にトレンチ構造を作製して多孔体を形成して来たが、樹脂による鋳型を利用する事で平坦な基板上に多孔体をパターンニング出来る事を示し、マイクロヒーターと一体型のガスセンサ形成プロセスに展開した。このように新規微粒子配列技術を利用する事により、低コストかつ低消費電力なガスセンサへの可能性を示す事が出来た。しかしながらコーティングを行える基板サイズは数十 mm 程度であり改良の余地が残されている。また今回はガスセンサを応用先とし研究開発を行って来たが、BEANS プロジェクトで開発して来た微粒子配列プロセスは堆積材料

の豊富な成膜方法であり、さらなる異種材料の堆積に応用展開が期待される。今後は新しい応用先の検討をして新規材料への展開や大面積基板プロセス等への展開を検討していく。

表②-(2)-1-4.9 最終成果まとめ

最終目標	実施内容	成果
3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発しガスセンサに適用する	●マイクロヒーター上にセンサ層を形成しMEMSチップの状態でセンサ動作検証	●微粒子配列プロセスを応用しMEMSチップ上でセンサ動作を確認
エタノールを対象に濃度500ppmのガス存在下の抵抗変化比5以上を実現する。	ガスセンサ層の細孔形成手法の高度化 感度向上の為触媒粒子添加 エタノールによるセンサ感度特性評価	●逆オパールガスセンサ骨格中への細孔形成手法の確立 Pt触媒粒子の形成確認 MEMSチップ化したガスセンサでエタノール感度評価を行い100ppmでの感度136を達成
検出対象ガス種を拡大しVOC、SOX、NOX等の新規ガス検出を検討する	VOCガスの選定と感度評価	VOCガスであるトルエンを選定しガス感度評価を行い100ppmでの感度43を達成

参考文献

- 1) In-Sung Hwang, Eui-Bok Lee, Sun-Jung Kim, Joong-Ki Choi, Jung-Ho Chac, Ho-Jun Lee, Byeong-Kwon Ju, Jong-Heun Lee, “Gas sensing properties of SnO₂ nanowires on micro-heater”, Sensors and. Actuators B, 113, 2006 pp. 937–943.
- 2) Jianhui Ye et al.: “Integration of Self-Assembled Three-Dimensional Photonic Crystals onto Structured Silicon Wafers:”, Langmuir, Vol.22, pp. 7378-7383 (2006)
- 3) 諸貫他：「濡れ性パターンを用いた微粒子の自己整列(第1報)」, 精密工学会誌, Vol.72, No.9 pp. 1113-1117 (2006)
- 4) Jian-Ping Ge et al.: “High ethanol sensitive SnO₂ microspheres”, Sensors and Actuators B, Vol. 113, pp. 937–943 (2006)
- 5) U. Simon et al.: “Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors:”, small, Vol.2, No.1 pp. 36 – 50 (2006)

(2)-2 超臨界流体を用いた3Dナノ構造への高均一製膜

(2)-2-1 はじめに

近年のボッシュエッチング技術の進展によりアスペクト比（凹部の縦横比）が100を超える3次元構造の形成が可能になってきている。これに従来の犠牲層エッチングや異方性エッチング技術を組み合わせることにより自由度の高い3次元構造を形成することが可能であり、新規デバイスの開発や既存デバイスの特性向上に向けた構造変更が検討されている。しかしながら、これらのデバイスはシリコンウェハを加工することにより得られるシリコン剥き出しの3次元構造を利用するに留まっており、あくまでシリコンの持つ機械的特性や電気特性を利用しているに過ぎない。これに対し、3次元構造に対し金属膜や絶縁膜などの機能性薄膜をコーティングする、あるいは充填することができれば本当の意味での任意の3次元構造デバイスを形成可能である。製膜技術に目を向けると、CVDやALDなど回り込み性の良い製膜技術が開発されているものの、均一に膜を形成できるのはアスペクト比が30程度までであるため上述のような超高アスペクト比構造にとっては十分とは言い難い。これに対し、超臨界流体中においてCVD同様に金属錯体を酸化あるいは還元することにより薄膜を堆積する超臨界流体製膜法(Supercritical Fluid Deposition ; SCFD)は超高アスペクト比への製膜が期待できる唯一の技術であり、開発意義が高い。

SCFDは2000年前後にマサチューセッツ大学Watkinsや山梨大学近藤らによって新規に提案された技術である。開発当初はULSIの微細化に伴い生じる極微細構造への配線形成を目指し極薄連続膜形成や埋め込み性に関し検討が行われてきた。これらの検討の中で、我々はプロジェクト開始前までに50nmアスペクト比10のビアパターンに対して10nm以下の極薄膜を形成可能であることや、欠陥なく埋め込み可能であることを示してきた。SCFDは主にULSIにおける配線形成をターゲットとしてきた経緯があり、主にナノメートルオーダーの3次元構造への埋め込み性が評価されてきた。MEMSデバイスへの応用を考えると、ナノメートルスケールで検討されてきたSCFD技術をマイクロメートルスケールの超高アスペクト比構造へ適用させることポイントとなる。以下にSCFD技術をMEMSデバイスへ応用する際の課題および実用化へ向けた課題を抽出し、これらに対する本研究成果をまとめた。

【金属膜堆積，酸化膜堆積】

(2)-2-1-1 地依存性の克服（要素研究 H20-H22）

SCFD の金属製膜では，原料である金属錯体を還元し金属膜を析出されるのに H₂ などの還元剤を必要している。この現象を詳しく見ると，金属錯体は scCO₂ 中に溶解している H₂ 分子とは直接反応せず，導電体基板表面で解離吸着し H 原子となることで初めて反応が起こる。そのため，金属膜 SCFD は導電性基板に対する下地選択性を有している。この特性はシリコンウェハ裏面への望まない製膜が回避できるなど望ましい側面も有するが，MEMS デバイスへの応用を考えると，Si 基板表面および絶縁性基板表面への金属製膜が必要不可欠である。これに対し，SCFD において Cu 有機錯体と Mn 有機錯体を同時に供給すると，絶縁性上であっても CuMnOx 膜(Cu と MnOx のコンポジット)が形成でき，かつ CuMnOx 膜上には金属膜が形成できることを我々は BEANS 開始前に明らかにした。しかし，現象解明や制御には至っていなかった。本研究により，Si，SiO₂，パリレンなどの MEMS デバイスで汎用的に使用されている材料上への製膜を可能にした。

(2)-2-1-2 超高アスペクト比への対応（要素研究 H20-H22）

これまでの SCFD では，ULSI の配線形成などを目的としており，アスペクト比 10 程度の 3 次元構造を対象としてきた。そのため，MEMS への応用を考えた場合には，製膜の高アスペクト比化が必要となる。本研究により，アスペクト比 100 の 3 次元構造への製膜を可能とした。

(2)-2-1-3 デバイス試作を通じた SCFD の有用性判定（要素研究 H20-H22）

SCFD の金属製膜や絶縁膜製膜はフィージビリティ検討や反応機構解析に多くの時間が割かれてきた。これにより，高アスペクト比構造への製膜可能性や反応の制御方針が明らかとなってきた。今後は，実際のデバイスによる特性を示すことにより SCFD により得られた膜の品質を明らかにし，キラーアプリケーションの創出が実用化研究を加速させることとなる。本研究では，トレンチ内に SCFD による Cu 電極膜と SiO₂ 誘電体膜を積層することにより高容量キャパシタの作製に成功した。

(2)-2-1-4 ウェハスケール装置と同等の機構を有する小型装置での性能確保(要素研究 H20-H22)

これまでの SCFD 検討の多くは高压容器内に原料や基板を封入し行う閉鎖系(バッチ式)製膜手法が用いられてきた。本手法は実験の簡便さなどから基礎的な検討に適しているが、超臨界流体中に溶解した原料が全て消費されるとそれ以上は製膜が進行しないなど量産を考えると必ずしも最適な装置とは言い難い。そのため、反応器内に設置された基板に対し連続的に減量を供給する連続式(フロー式)製膜手法の開発が求められる。本研究においてフロー式手法を用いた小型装置を構築し、実用化に向けた手法の拡張性を検討した。結果として、フロー式製膜においても Cu 膜や前述の CuMnOx 膜の堆積に成功した。

(2)-2-1-5 ウェハスケール装置の反応器設計に向けた課題の抽出と克服(要素研究 H20-H22, 実証/基盤技術研究 H23-H24, H23-H24 は BEANS からスピニアウトしての継続研究成果)

実用化に向けては、研究室レベルで行われる小型装置からウェハスケール装置へのスケールアップ検討が必要となる。SCFD は超臨界流体を反応場として利用しているが、超臨界流体は高密度、低粘性な流体であり、反応器内部では対流や乱流を引き起こしやすい。そのため、小型装置の構造をそのままスケールアップしても整った流れ(層流)を得ることは難しく現実的ではない。そのため、実験及びシミュレーションの両面から反応器内部の流れパターンの制御手法を確立する必要がある。本研究では、流れによる影響を特に受けやすい SiO₂ 製膜を対象とし実験を行い、シミュレーション結果と照らし合わせることにより、予測精度の高いシミュレーションツールの構築を目指した。これにより、ウェハスケール装置の反応器形状を予測することが可能となり、反応器構造を設計できる環境が整った。

(2)-2-1-6 ウェハスケール装置の原料供給系の開発(実証/基盤技術研究 H23-H24, BEANS からスピニアウトしての継続研究成果)

前項においてウェハスケール装置の反応器形状が明らかとなってきたが、シミュレーション通りに流体や原料を導入する供給系の構築が不可欠である。実用化を目指したウェハスケール装置では、前述のように流通式を用いることとなるため、原料を反応器に連続的に供給する必要がある。SCFD では原料を超臨界流体中に溶解させ、還元剤となる H₂ と混合した後に予熱をかけ反応器内に供給する手順

を取る。供給原料濃度の上限値は原料の超臨界流体中での溶解度によって決定されるが、 H_2 の混合や予熱により溶解度が低下すると供給配管内に原料が析出し最悪の場合には閉塞につながる。小型装置では供給する原料の量が少なく、これらの問題は顕著ではなかったが、ウェハスケール装置では、ウェハ全面に製膜するだけの多量の原料を供給する必要があり、これらの問題に非常に敏感である。そのため、本研究では Cu 原料の超臨界流体中における原料溶解度、 H_2 混合による原料溶解度の変化、予熱による原料溶解度変化を測定し、ウェハスケール装置の原料供給系設計指針を明らかにした。

(2)-2-1-7 ウェハスケール装置の作製（参画企業内にて進行中）

ここまでの研究において、小型装置を使用し反応機構や反応速度を抽出し、超臨界流体の流れ解析シミュレーションに基づき反応器を設計し、原料溶解度の測定により上記を満たす原料供給系の構築に取り組んできた。これらの知見が揃ったことにより、ウェハスケール装置を作製する環境が整った。本項に関してはこれまでの研究成果をもとに参画企業内にて進行中であり、本報告書には含めない。

【有機半導体膜堆積】

(2)-2-1-8 ナノスケール高アスペクト比構造への有機分子充填手法の構築（要素研究 H20-H22）

これまでの報告内容は SCFD による金属膜や絶縁膜の堆積をターゲットとしているが、有機エレクトロニクスの進展に伴い、高アスペクト比構造への有機分子充填技術も求められるようになってきた。有機薄膜太陽電池の変換効率は現在 10%程度であるが、高アスペクト比構造内に有機半導体材料を結晶性良く充填することが可能であれば、15%程度まで高効率化できると予測している。しかしながら、高アスペクト比構造内に有機半導体材料を充填する技術が確立されておらず、教科書的な議論に終わっている。本研究では超臨界流体の高い埋め込み性を活かし、有機半導体材料のナノスケール高アスペクト比構造への充填技術を独自に開発した。

(2)-2-2 要素研究の概要（H20-H22）

【中間目標】

・酸化物製膜において、ナノサイズの開口でアスペクト比が 30 以上の微細溝や孔へ SiO_2 を空隙なく埋め込む。また、金属製膜とともに、高アスペクト比 3 次

元構造を有するデバイスへの適用可能性を検討する。

- ・金属製膜において、製膜可能な金属種を拡大するとともに、酸化物表面を有するナノサイズの開口でアスペクト比が30以上の微細溝や孔へ金属を空隙なく埋め込む。

- ・有機機能層製膜においてアスペクト比が30以上の微細流路表面あるいは複雑3次元表面に、機能性有機膜を均一製膜する。

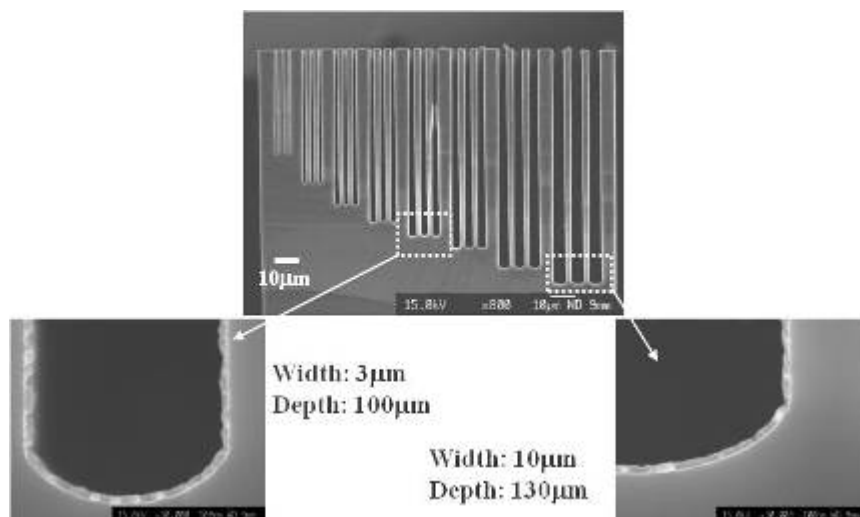
- ・数値流体シミュレーションにより装置スケールアップの検討を行う。

【実施内容】

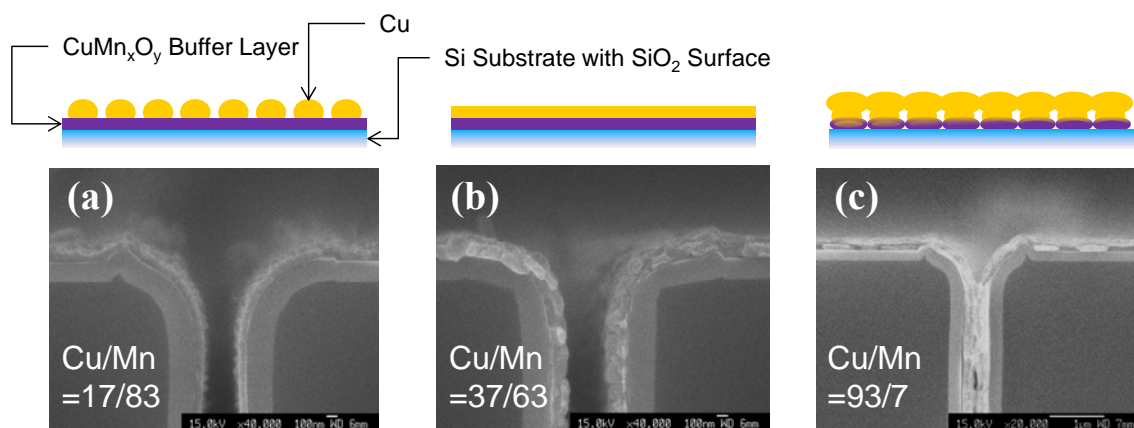
下地依存性の克服（要素研究 H20-H22）

本節では、SCFDの導電性下地への選択性を克服し、シリコン上および絶縁膜上への金属製膜形成に取り組んだ。下地選択性は下地の表面状態に依存すると考え各種前処理を検討したところ、フッ酸による前処理によりシリコン基板上の製膜が可能となった。また、縁性下地上への製膜には、SCFDによりCuMnOx膜を製膜することが有効であるが、CuとMnOxの組成比により膜特性が変化することを見出した。シリコン基板への製膜結果およびCuMnOxの組成比と膜質の関係をそれぞれ下図に示す。Cu原料、Mn原料の導入比率を変数とし、3種のCuMnOx膜を作成し各特性を評価したところ、CuMnOxはMnOxリッチの場合には、連続かつ平滑な膜が形成され、Cuの原料濃度増加に伴い、徐々に表面モフォロジーが低下し、究極的には不連続な膜となった。絶縁膜上の金属膜は下地との表面エネルギー差が大きく凝集しやすいのに対し、絶縁膜上の絶縁膜は表面エネルギー差が小さく平滑な連続膜が形成されることが一般に知られており、本結果はこの傾向によるものと思われる。この時、それぞれの膜抵抗はMnOxリッチな膜から順に測定不能()、 2×10^8 、65.3、15.2 μ cmであった。Cu比率の増加に従って抵抗値も低下している。続いて、CuMnOx上にCuを製膜した。MnOxリッチなCuMnOx膜上のCuはグレイン上になっているのに対し、CuリッチなCuMnOx膜上のCuは連続膜となっている。CuMnOx中のCuは、Cu-SCFD時の触媒下地となっていると考えられ、Cu比率の低いCuMnOxは触媒機能に乏しく、グレイン上の不連続Cuとなったと思われる。一方、CuリッチなCuMnOx膜は不連続ではあるものの、触媒機能に優れ、不連続CuMnOxの間を埋めるようにCuが堆積され見かけ上連続に見える。しかし、この場合、金属膜は絶縁下地に対し未着性に乏しく、容易に剥離してしまう。このように、CuMnOx膜は下地である絶縁材料との密着剤（グルー）としての役割とその後の金属SCFDの触媒層としての機能を同時に

発現しており，Cu/MnOx 膜の含有比率によってこの性質が制御可能であることが分かった。また，最適条件における埋め込み性を確認したところ，開口幅 300nm，アスペクト比 50 のトレンチに対しても均一な製膜を確認した。



図②-(2)-2-2.1 シリコンへのフッ酸前処理による Cu 製膜結果

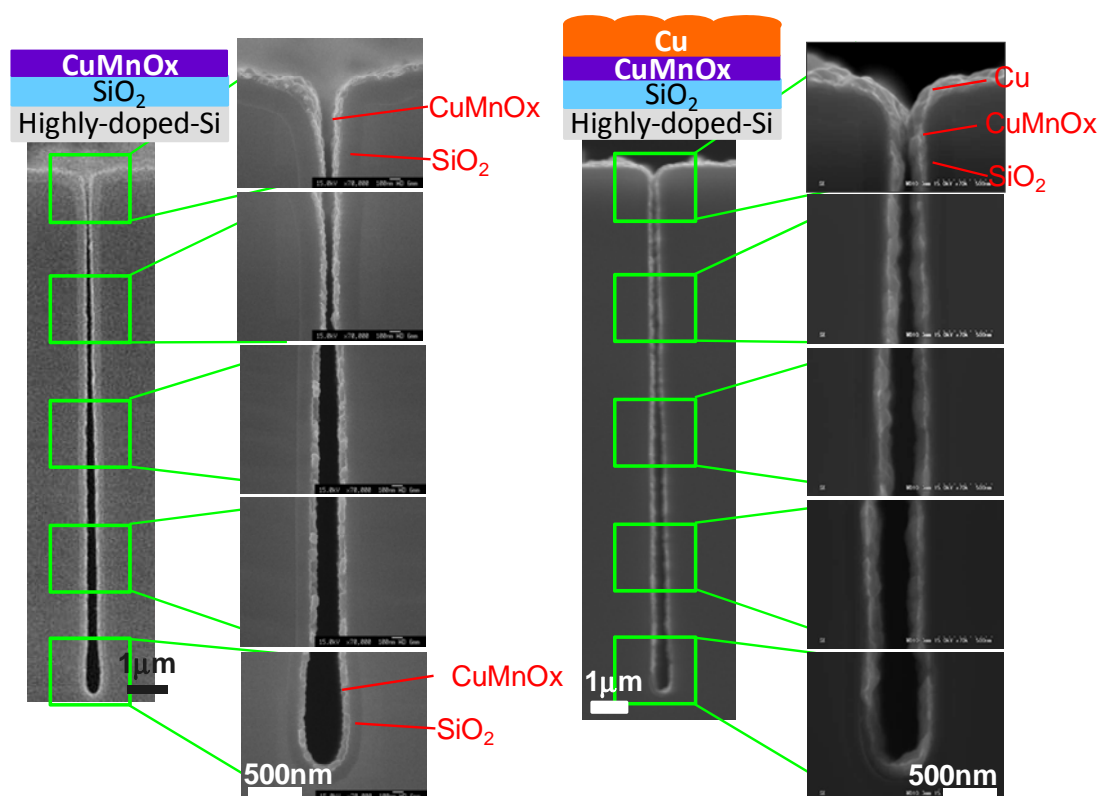


図②-(2)-2-2.2 CuMnOx 膜の Cu/Mn 比率による形状の違いおよびその後の Cu-SCFD への触媒性能の違い

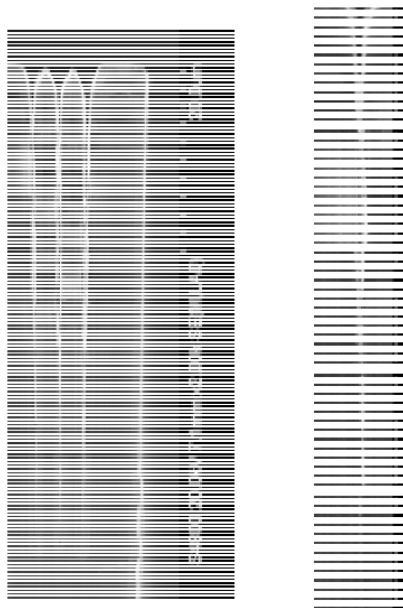
高アスペクト比への対応（要素研究 H20-H22）

高アスペクト比 Si トレンチを用い，CuMnOx および Cu の埋め込み性を検討した。アスペクト比 76（開口幅 $0.17\ \mu\text{m}$ ，深さ $13.0\ \mu\text{m}$ ）のトレンチに対して SiO₂-SCFD により 100nm 程度の酸化膜を製膜し，その上に CuMnOx，Cu を順次製膜したところ，下図に示すように，SCFD の優れた回り込み性により，トレンチ上部から底部にかけて均一な膜厚の製膜を確認した。このことは，絶縁性表面を有する高アス

ペクト比トレンチ上にバッファ層を介して金属膜を形成できたことを示しており、大変望ましい結果である。続いて、埋め込み性についても検討した。アスペクト比 102 (開口幅 $0.53\ \mu\text{m}$, 深さ $53.7\ \mu\text{m}$) に対し, CuMnOx, Cu を製膜したところ, 上部から底部までボイドのない埋め込みを達成した。なお, 断面写真の不明瞭さは分析の困難さによるものであり, FIB などの断面加工ツールを導入することにより, より鮮明な画像が得られるものと思われる。



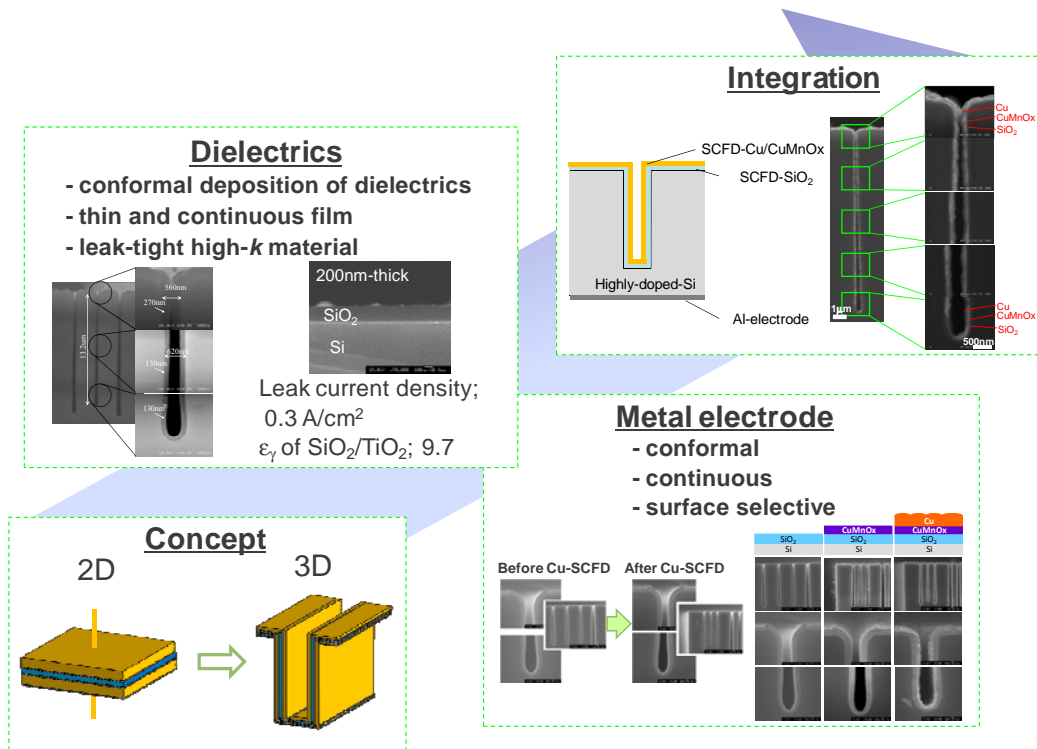
図②-(2)-2-2.3 アスペクト比 76 トレンチへの製膜結果



図②-(2)-2-2.4 アスペクト比 102 トレンチへの製膜結果

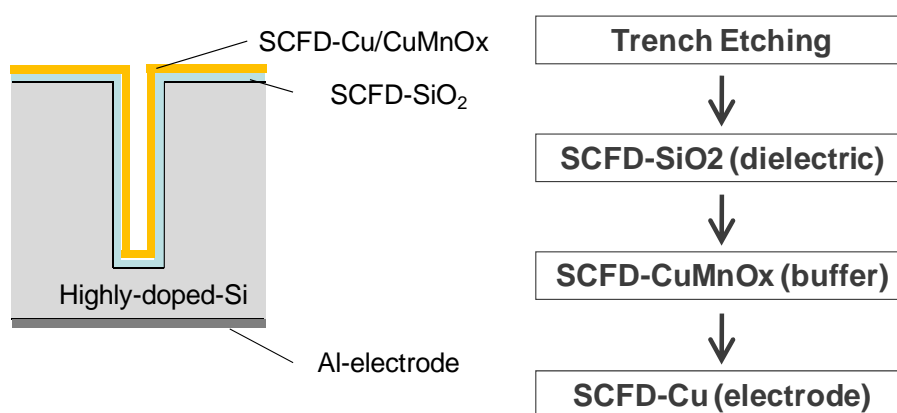
デバイス試作を通じた SCFD の有用性判定 (要素研究 H20-H22)

現在、センサ/アクチュエータなど MEMS デバイスは様々な用途で使用が検討されている。しかし、これらの素子を駆動させるには、素子の搭載されたチップの外から電源を供給する必要があるが、この電源が一般にセンチスケールであることから、最終的なデバイスのサイズはセンチスケールであることが多い。このように、センサヘッド/アクチュエータなどの MEMS 素子部分はマイクロスケールで作られているにも関わらず、そのスケールメリットを MEMS デバイス全体のスケールメリットとしては活用できてはいない。そのため、発電器や蓄電器といった電源供給系を MEMS チップ上に搭載できれば、デバイス全体が 1 チップで完結することになり、微小空間での測定/駆動などマイクロスケールのデバイスを作製が可能である。発電機に関しては、Life 九州 BEANS センター始め各所で検討が進んでおり、本節では蓄電器に相当する平行平板型キャパシタに関して検討を進めた。チップ上の小スペースで大きな静電容量を稼ぐためには、誘電膜材料の高誘電化、誘電膜の薄膜化、3次元化による表面積の拡大などが考えられる。今年度は SCFD の高い回り込み性を生かし、3次元化に取り組んだ。



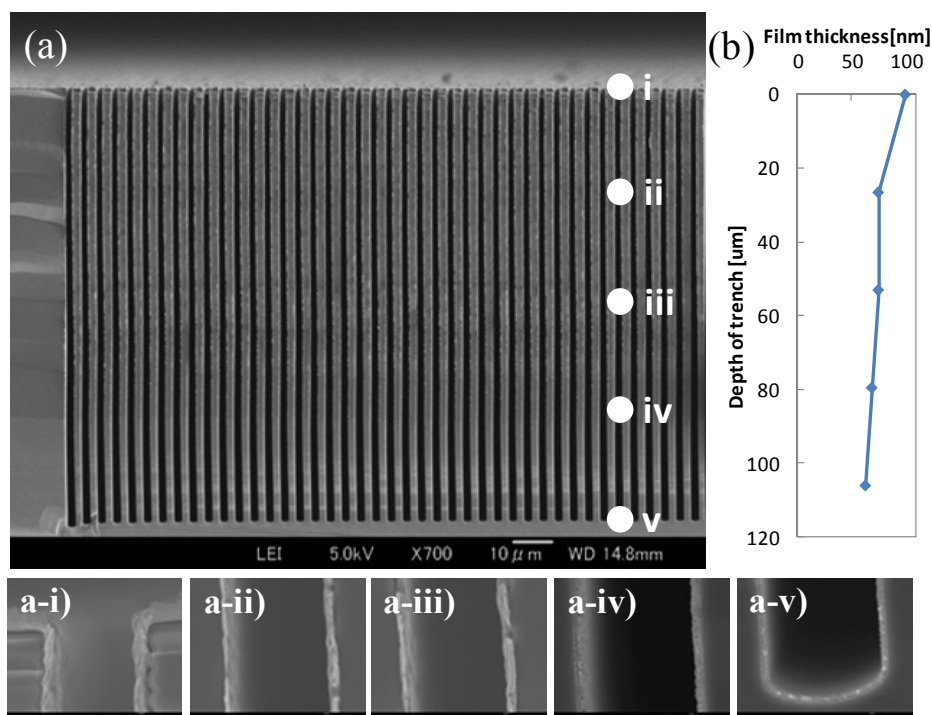
図②-(2)-2-2.5 キャパシタ作成の研究展開概念図

3次元キャパシタはボッシュエッチングによりトレンチ形成した後に、3つのSCFDプロセスを経て作製した。具体的にはSiO₂-SCFDによる誘電膜形成、CuMnOx-SCFDによるバッファ層形成、Cu-SCFDによる電極形成である。下図に示すように、基板には低抵抗Siを用いており、これを下部電極とした。裏面にはAlを製膜してあり、電気特性を計測する際の下部電極の接触不良がないようにした。また、製膜後には、電気特性を計測するため、キャパシタ部分を素子分離する必要があるため、キャパシタを形成したトレンチ外周をFIBにより削り込んだ。

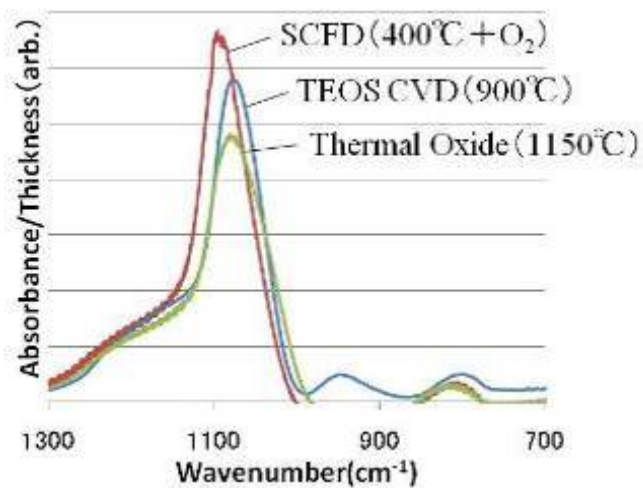


図②-(2)-2-2.6 プロセスフロー

実際に作製した3次元キャパシタの断面構造を下図に示す。上部から底部にかけてSiO₂/CuMnOx/Cu膜を形成できていることが分かる。また、この時のSiO₂膜厚は上部で100nm、底部で70nmであった。なお、同一基板上的平坦部分から2次元キャパシタを同様に形成し、特性比較のためのコントロールサンプルとした。同条件にて形成したSiO₂膜のFT-IR分析から、SCFD-SiO₂膜は熱酸化膜やCVDにより形成した膜と同等のSi-Oストレッチングピークを示しており、良好な膜質を有していることが分かる。



図②-(2)-2-2.7 3次元キャパシタの断面構造



図②-(2)-2-2.8 SCFD-SiO₂のFT-IR分析結果

作製した2次元/3次元キャパシタの静電容量を計測した。LCRメータを用い、2次元キャパシタでは31pF、3次元キャパシタでは2200pFとなり、約70倍の高容量化に成功した。なお、表面積やSiO₂膜厚のトレンチ内の分布を考慮しキャパシタンスを算出したところ、3次元キャパシタのキャパシタンスは2564pFであり、上記の実験値と符合する結果となった。

表②-(2)-2-2.1 2次元/3次元キャパシタの電気特性

Capacitor Type	Planar	3D-trench (Line/Space=2/1.5um, AR=53)
Surface Area [cm ²]	9.0x10 ⁻⁴	3.2x10 ⁻² (61.6 times higher than 2D)
Leakage Current Density [A/cm ²]* ¹	7.9x10 ⁻⁸	3.8x10 ⁻⁵
Measured C [pF]* ²	31	2200 (70.1 times higher than 2D)
Estimated C [pF]* ³	31.1	2564

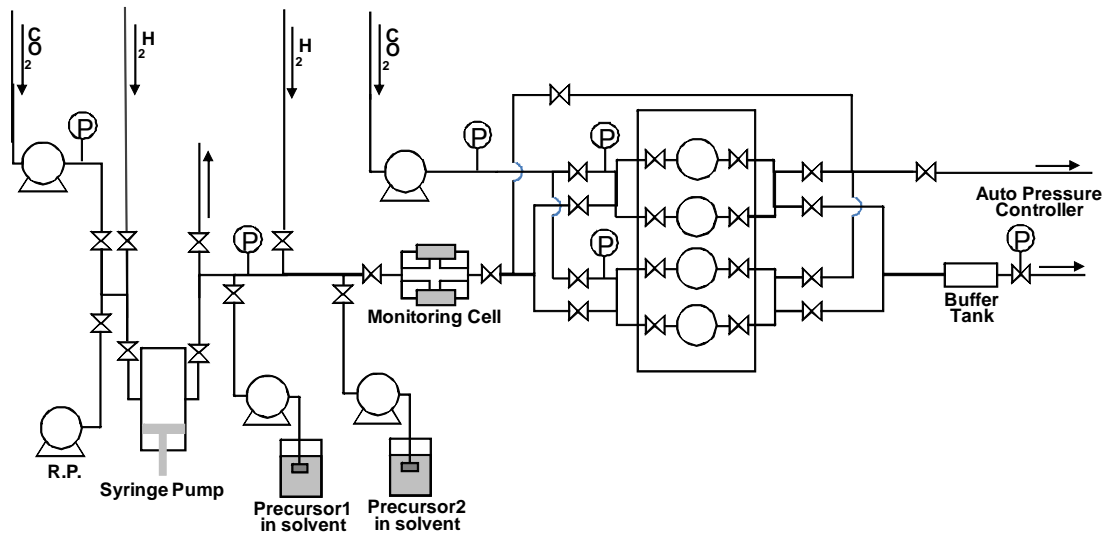
*¹ Leakage current was measured at applied voltage of 15 V.

*² C was measured at applied voltage of 1 V.

*³ Parallel-configuration capacitors model was adopted for estimating the C of the 3D capacitor, because film thickness of SiO₂ has distribution in the trench direction. ε_γ of 3.9 was used.

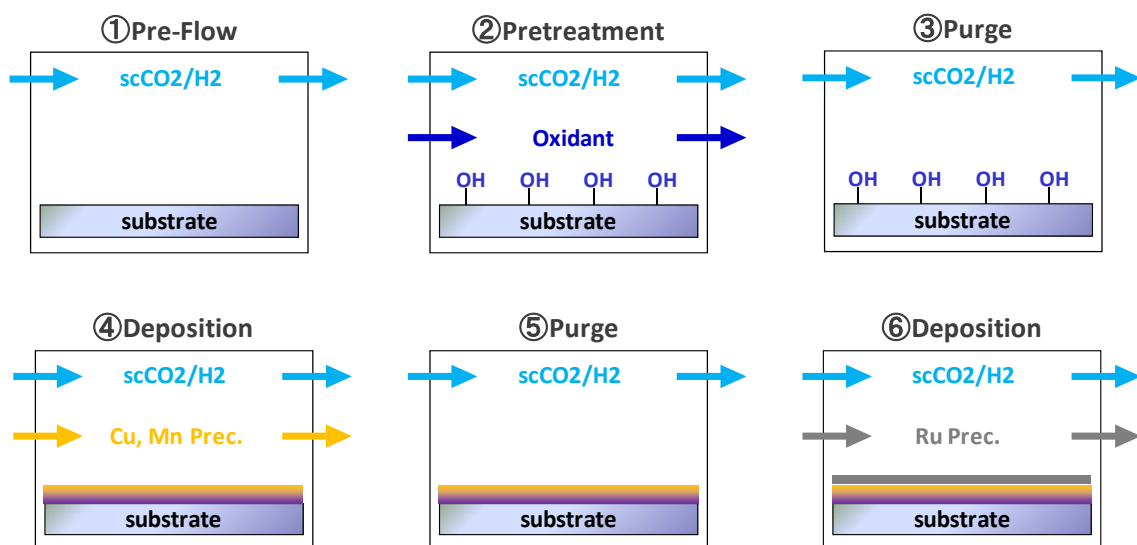
ウェハスケール装置と同等の機構を有する小型装置での性能確保（要素研究 H20-H22）

下図にウェハスケール装置と同様の原料供給機構を有する小型フロー式製膜装置の系統図を示す。シリンジポンプ内に CO₂, H₂ を充填し混合流体を作製した後、反応器へフローさせる。反応器への経路中に二つの原料導入ポートが存在し、それぞれにおいて、液体溶媒に溶解した固体原料が加圧供給される。反応器を通過した混合流体は下流に設置された自動圧力制御装置により一定流量で排気される。

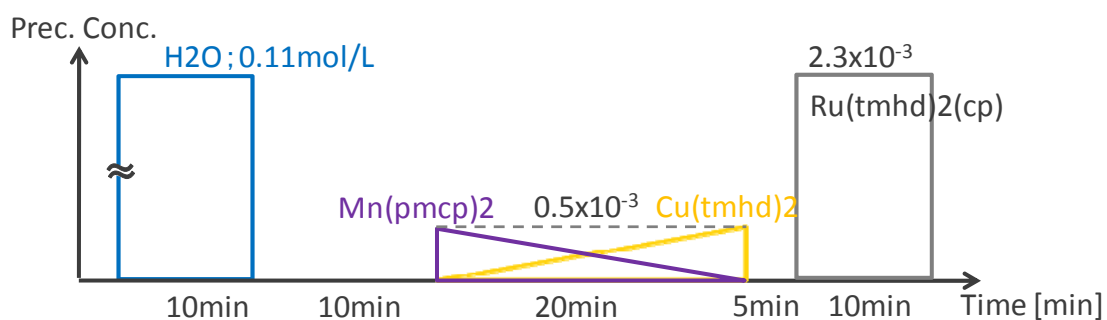


図②-(2)-2-2.9 傾斜組成 CuMnO_x 膜の作製用実験装置系統図

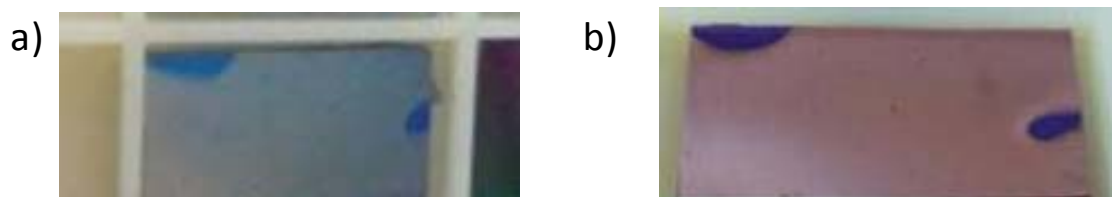
本装置を実際に作製し検討を重ねたところ、連続かつ安定した混合流体のフローおよび原料供給が可能となった。閉鎖反応器では、絶縁膜上に Cu などの金属膜を形成するのに、CuMnO_x 膜と金属膜の2度の製膜が必要であった。これに対し、フロー式では原料の供給をオンオフすることにより絶縁膜下地上に CuMnO_x 膜、金属膜を順次形成できるはずである。検討を進めたところ、CuMnO_x 膜の製膜前に水分を微量供給することが必要ではあるが、1ステップでの製膜を実現した。バッチ式では反応器内に必然的に含まれてしまう水分が存在しており、これが CuMnO_x 膜の成長に関与しているものと思われ、そのため水分の含まれないフロー式製膜においては意図的に供給する必要があるものと思われる。下図にフロー式製膜手法により 230℃にて行った実験結果を示す。SiO₂ 基板上にバッファ層を形成し、Ru を製膜したサンプルが左図である。基板端の半円部分は基板固定用の治具の跡である。SiO₂ 基板上に直接 Ru を製膜した場合には、何の製膜も起こらなかったが、バッファ層を形成することによって、良好に Ru を製膜することができた。また、同様の手法によりバッファ層形成後に Cu を製膜した様子が右図である。Ru 同様、Cu を製膜することが可能となった。



図②-(2)-2-2.10 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製におけるフローシーケンス



図②-(2)-2-2.11 傾斜組成 CuMnOx 製膜作製における原料供給レシピ



図②-(2)-2-2.12 傾斜組成 CuMnOx 製膜上に形成した Ru(左図)および Cu(右図)薄膜. 左上と右端のスポットは基板抑えの跡

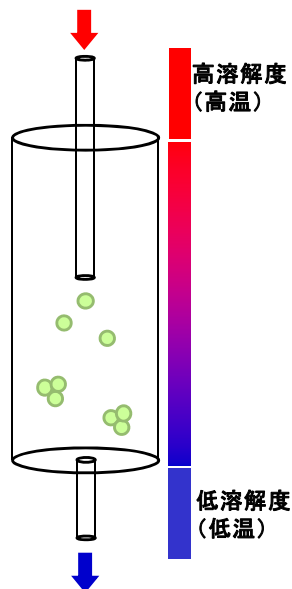
ナノスケール高アスペクト比構造への有機分子充填手法の構築（要素研究 H20-H22）

有機太陽電池においては、2次元平面上に n 型 P 型を積層するのではなく 3次元上に積層することにより高効率化を狙っている。電子の有機半導体内の有効拡散

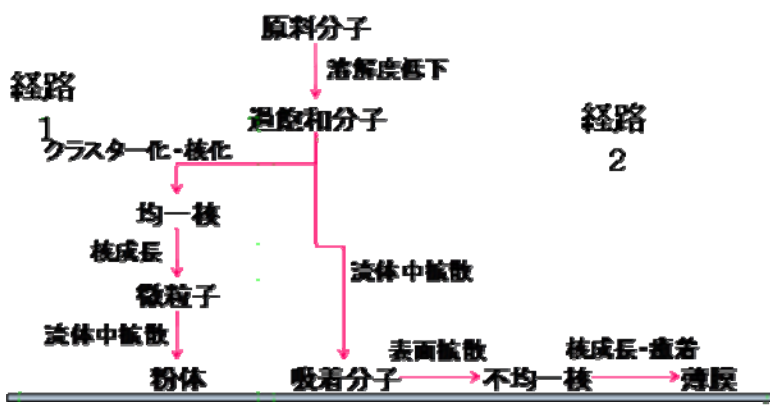
長は数十 nm オーダーと推算されており、100nm 以下の微細な 3 次元構造に対し有機半導体を埋め込む技術が求められている。しかし、これまでの検討から真空蒸着やスピンドコーティングではアスペクト比 3 のトレンチへの埋め込みが限界である。他方、これまでの検討から、超臨界流体はその低粘性、高拡散性により金属膜、酸化膜、有機グラフト膜のいずれにおいても高い埋め込み性を有することを示してきた。そのため、超臨界流体を用いて高アスペクト比微細構造に対し、有機半導体を埋め込むことができれば本技術の大きなアドバンテージとなりうる。酸化膜や金属膜の製膜においては化学反応を用いる化学的製膜法を用いてきたが、本技術では超臨界流体中における有機半導体材料の溶解度の温度依存性を利用し、有機半導体を物理的に析出させる物理的製膜法を検討することとした。超臨界流体中における物理的析出法としては RESS 法(Rapid Expansion of Supercritical Solutions)が有名であるが、この手法は超臨界流体の急速な膨張により析出を促すものであり、高い配向性制御は難しいと思われ、我々の検討する温度差法は有機半導体埋め込みの唯一解となりうる。

本手法は以下のような機構によって製膜が進む。

- ・超臨界流体で満たされたリアクタ内に原料となる有機分子を溶解させた超臨界流体をノズルから導入（圧力は一定）
- ・リアクタ下部は冷却されており基板及び基板極近傍は導入する流体よりも温度が低くなっている
- ・ノズルを出た流体は基板極近傍で冷却され、原料溶解度が低下するため、過飽和が生じ、原料分子が析出される
- ・過飽和原料分子が基板表面に吸着、表面拡散し、不均一核形成を経て薄膜が形成される

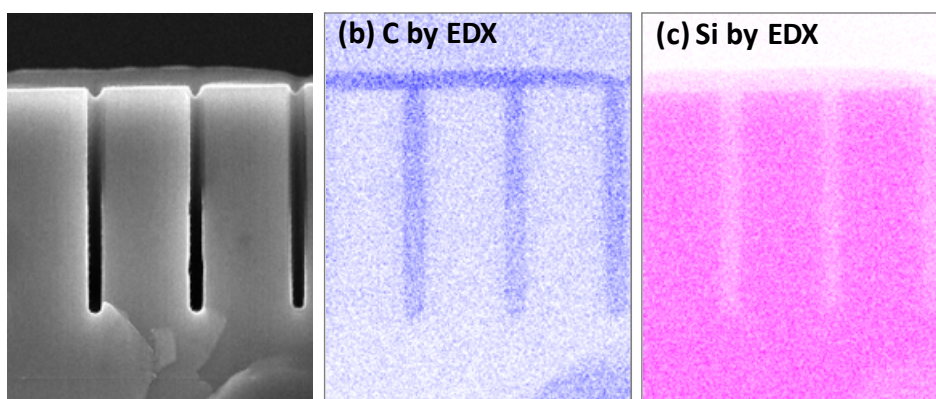


図②-(2)-2-2.13 温度差を用いた超臨界製膜における反応器内の様子



図②-(2)-2-2.14 温度差を用いた超臨界有機膜製膜の製膜経路

以下の条件における製膜結果を示す。動作圧力 15Mpa, 原料溶解温度 180℃, 基板温度 80℃, ノズル径 1.4 インチ, 流速 17cc/min, ノズル/基板間距離 1cm。下図に示すように, アントラセンの連続膜を形成した。また, 下図に示すようにアスペクト比 10 (開口幅 1 μ m, 深さ 10 μ m) の Si トレンチに対し, ボイドなく埋め込みが出てきている様子 SEM 観察及び EDX による組成分析から確認した。なお, SEM 観察時には, アントラセン膜が電子線ダメージを受けるため, 表面にオスミウムを数 nm コートした。従来技術ではアスペクト比 3 のトレンチにしか埋め込みができていないことを考えると, 本手法の優位性を認識できる。今後, 本手法によって製膜した膜の結晶性や条件による埋め込み性や結晶性を評価指標とし手法の体系化を目指す必要がある。



図②-(2)-2-2.15 アントラセンを埋め込んだ Si トレンチ内の断面 SEM 写真と EDX による組成分析結果

(2)-2-3 実証/基盤技術研究 (H23-H24)

【最終目標】

実用化に向けては、研究室レベルで行われる小型装置からウェハスケール装置へのスケールアップ検討が必要となる。SCFD は超臨界流体を反応場として利用しているが、超臨界流体は高密度、低粘性な流体であり、反応器内部では対流や乱流を引き起こしやすい。そのため、小型装置の構造をそのままスケールアップしても整った流れ（層流）を得ることは難しく現実的ではない。そのため、実験及びシミュレーションの両面から反応器内部の流れパターンの制御手法を確立する必要がある。本研究では、流れによる影響を特に受けやすい SiO_2 製膜を対象とし実験を行い、シミュレーション結果と照らし合わせることにより、予測精度の高いシミュレーションツールの構築を目指した。また、実用化レベルのウェハスケール装置における原料供給手法の確立を目指した。

【実施内容】

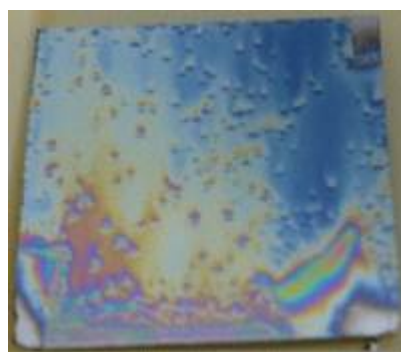
ウェハスケール装置の反応器設計に向けた課題の抽出と克服（要素研究 H20-H22, 実証/基盤技術研究 H23-H24, ※H23-H24 は BEANS からスピナウトしての継続研究成果）

これまでに Cu 製膜に関しては実用機での使用が見込まれているフロー式製膜手法においても薄膜を形成できることを示した。実用化に向けては反応器内部での流れパターンによる製膜への影響を考えなければならない。これには、超臨界流体の流れパターンを予測できるシミュレーションツールが必要である。しかしながら、これまでのところ、SCFD にて利用している超臨界二酸化炭素の流れパター

ンを正確に予測するツールは開発されていない。そこで、本研究では流れパターン解析用シミュレーションの構築に取り組んだ。途中過程では、シミュレーション結果を実験結果と対比することによりシミュレーションツールへのフィードバックを行った。様々な材料の SCFD が研究されているが、 SiO_2 製膜は下図に示すようにチップ内の膜厚分布が反応器内の流れパターンの影響を強く受けるため、シミュレーションの手法検証に最適であると判断し、比較対象とした。



(a)基板温度 350



(b)基板温度 400

図 - (2)-2-2.16 各温度における SiO_2 堆積結果. (350°Cでは温度が低いため反応が進まず製膜できなかった。一方、400°Cでは製膜可能であるが、流れパターンの影響を受け膜厚分布が不均一である)

以下では、反応器内における流れパターンの解析を行い、局所的不均一が流れパターンによるものであるという仮説を検証した。基板表面近傍における自然対流を再現し、速度・温度境界層の形成や、自然対流に起因する乱流を計算するため、基板表面近傍のみを計算対象領域とする。下図は反応器の模式図であり、点線枠内は計算対象領域である。

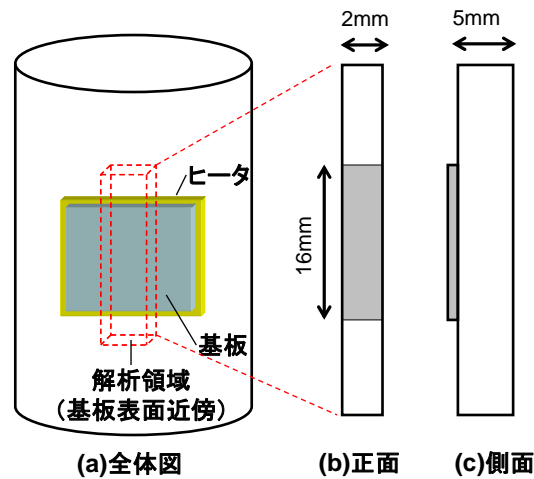
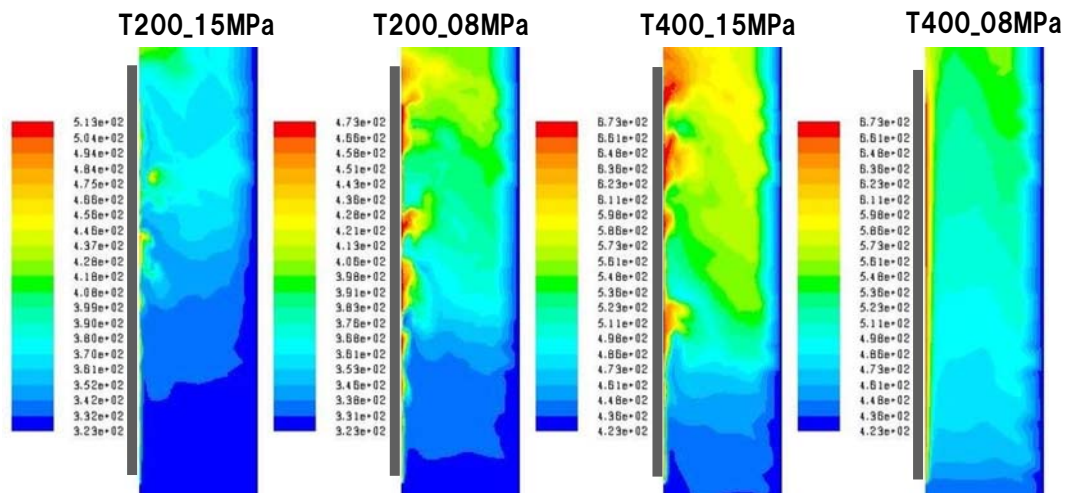


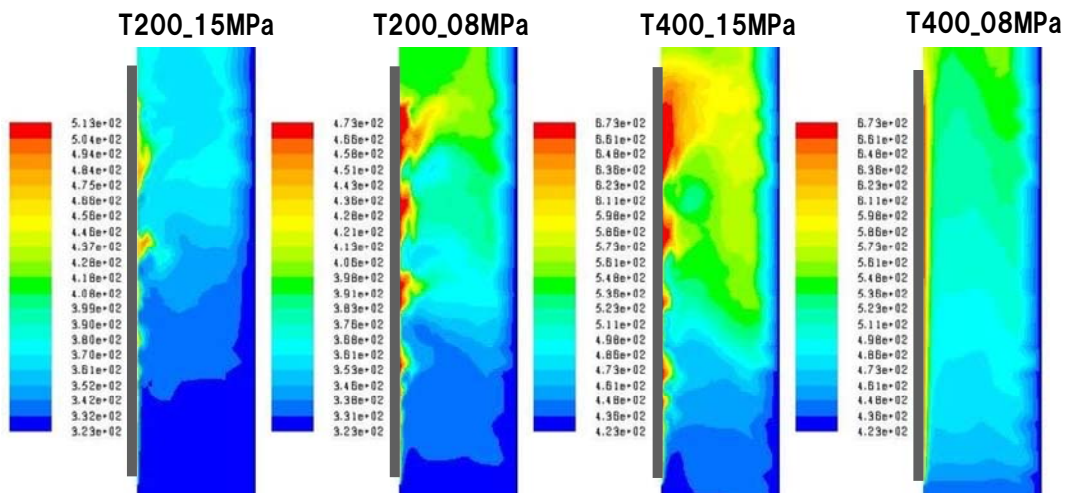
図 - (2)-2-2.17 基板表面近傍 自然対流シミュレーションの計算体系

下図に非定常計算開始から 2.00 秒後, 2.05 秒後, 2.10 秒後の温度分布を示す。解析領域の左側に示しているグレーの線がヒータにより加熱される基板である。基板温度 400°C, 圧力 8MPa のケース (最も密度および密度差が小さいケース) では基板表面近傍の流れには時間的な変化が見られず, 流れの状態も層流であり, 基板表面に安定な温度・速度境界層が形成されていることがわかる。また, 基板温度 200°C, 圧力 15MPa のケース (最も密度および密度差が大きいケース) では, 基板下部では比較的安定な温度・速度境界層が形成されているが, 基板中ほどから乱流が発達しており, 基板上部にかけて大きな乱れが生じている。他方, 製膜実験結果からは, 前者の条件では均一な膜が得られているのに対し, 後者の条件では基板内に膜厚不均一が生じていた。上述の条件以外でも流れパターンと膜の均一性には相関があり, 膜厚不均一は乱流によるものと考えられる。以上より, 流れ解析ツールが良好に構築されたこと, 膜厚不均一が乱流により生じることがわかった。

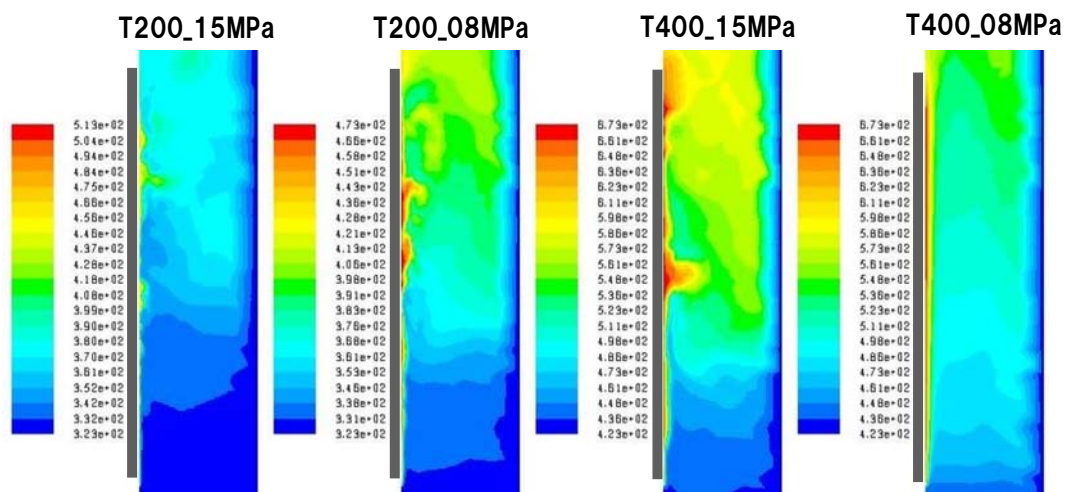
✓



(b) Time=2.05sec



(a) Time=2.00sec



(c) Time=2.10sec

図②-(2)-2-2.18 温度分布の時間変化 (非定常計算結果)

流れパターンと膜厚均一性の相関に関しては既に報告したが、製膜のための反応が基板表面でのみ起きているとすると、流れパターンによらず膜厚分布は均一になるはずである。つまり、本系では流体中における反応が製膜に関与していることを示唆している。従って、予想通り本系は流れパターンの影響を強く受ける系であり、流れパターンの解析には適した反応系であることが確認できた。この後はウェハスケールで装置設計に向けた反応器内の流れ解析に移行する予定であるが、そのためには予め反応を解析しておく必要がある。そこで、続いては製膜に関与する反応をトレンチ内の膜厚分布を手がかりに解析した。トレンチ内部の製膜の評価には物質収支によるトレンチ製膜モデルを用いた。トレンチを用いた場合、物質収支の式は、

$$Wd \left\{ -D \frac{dC}{dx} \Big|_x \right\} - Wd \left\{ -D \frac{dC}{dx} \Big|_{x+dx} \right\} = 2ddx(k_s C)$$

のようになる。この式は、トレンチ全体のある深さ x における単位深さ dx の領域に拡散によって流入する反応物質から流出される反応物質を引いたものが単位深さ dx のトレンチ壁面への製膜に消費された反応物質の量に等しいことを示している。また、境界条件として、トレンチ開口部では、

$$x=0, C=C_0$$

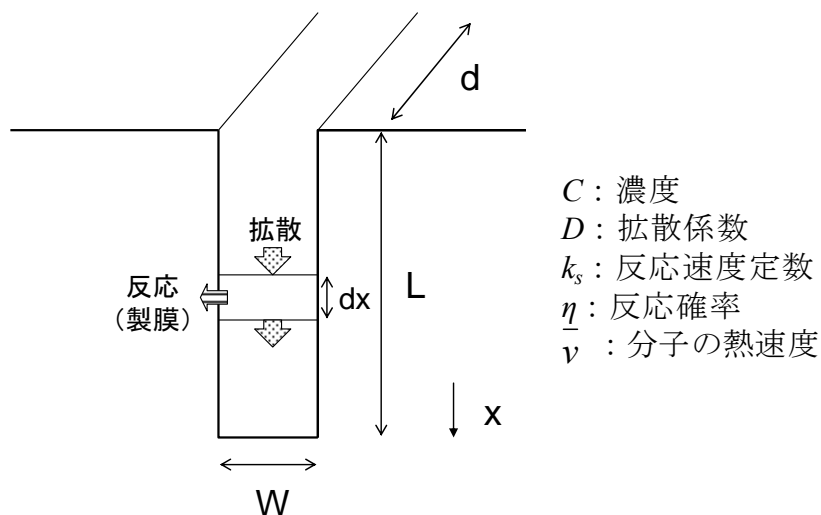
となる。また、トレンチ底面では側壁だけでなく底面にも製膜されるため、

$$x=L, -D \left(\frac{dC}{dx} \right) = k_s C$$

となる。これらの式を整理すると

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\cosh\left(\phi \frac{L-x}{L}\right) + \frac{W}{L} \frac{\phi}{2} \sinh\left(\phi \frac{L-x}{L}\right)}{\cosh(\phi) + \frac{W}{L} \frac{\phi}{2} \sinh(\phi)}$$

となる。この 2 つの式を用いてトレンチの深さ方向の反応物質の濃度分布から膜厚を算出した。ここで、拡散係数 D は超臨界 CO_2 の一般的な値から $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いた。



図②-(2)-2-2.19 トレンチ内部の物質収支の概念図

圧力 12 MPa, CO_2 モル流量 $6.0 \times 10^{-1} \text{ mol/min}$, O_2 モル流量 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$, TEOS モル流量 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ の場合の SEM 画像およびトレンチ開口部から深さ方向への膜厚を下図に示す。A.R.76 のトレンチ底部まで SiO_2 が製膜できている様子がわかる。また、トレンチ内部の膜厚は開口部から底部へかけて減少しており、トレンチ底部の膜厚を開口部の膜厚で除したステップカバレッジは 38% となっている。

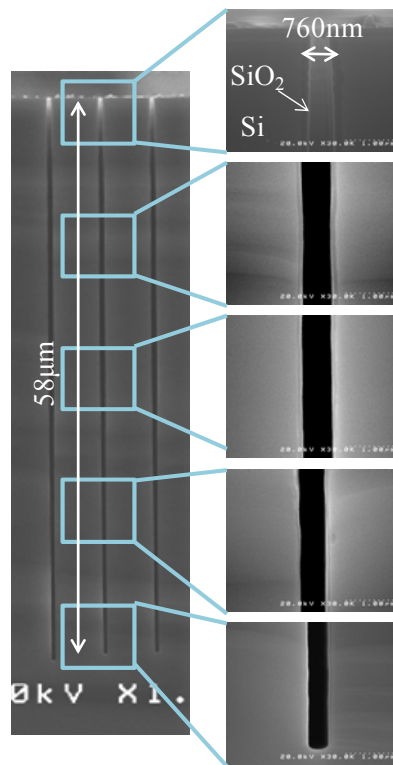


図 -(2)-2-2.20 トレンチ内部への SiO₂ 製膜の様子

先ほど示した評価方法を用いて、トレンチ内部の製膜メカニズムを推定する。結果を示していないが要点のみを記載すると、トレンチ内部への製膜が 1 種類の製膜種による製膜を仮定すると、トレンチ開口部の膜厚分布にフィットするように合わせても、底部でフィットするように合わせてもトレンチ内のすべての膜厚分布を再現できない。これは、1 種類の製膜種による製膜ではないことがわかった。トレンチ内部への製膜が 2 種類の製膜種による製膜であると仮定すると、下図のように、トレンチ開口部から底部にかけて実測の膜厚とよく合うことが分かる。この時、高活性の製膜種の付着確率は $\alpha_H = 2.5 \times 10^{-6}$ 、低活性の製膜種の付着確率は $\alpha_L = 2.5 \times 10^{-8}$ 、高活性種の寄与度は 25 %、低活性種の寄与度は 75 %であった。このように、トレンチ内部への製膜は 2 種類の製膜種によって製膜されていると考えられる。

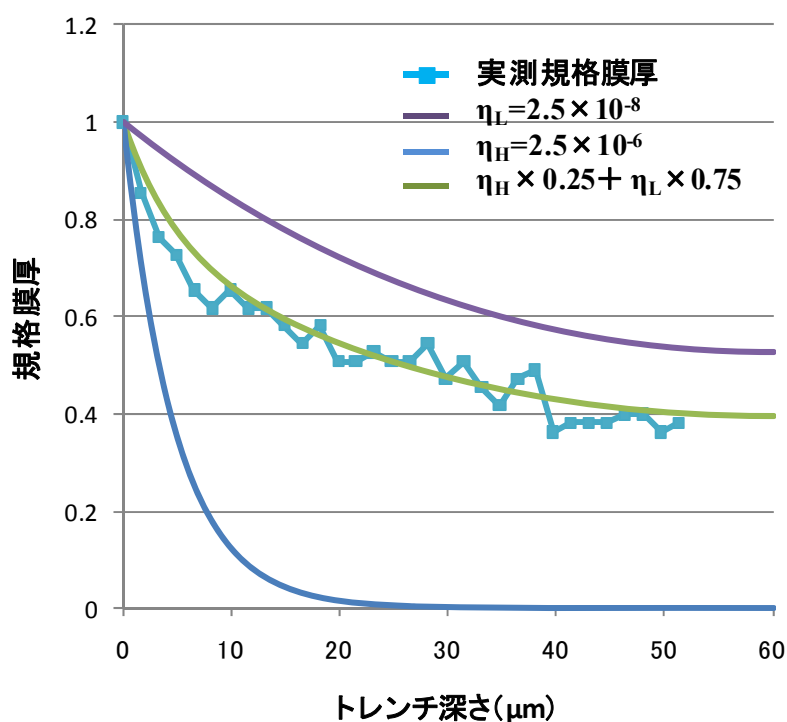


図 - (2)-2-2.21 トレンチ深さと理論膜厚 (2種類の製膜種)

先ほど決定した η_H および η_L を用いることによって、ここでは示していないが、他の条件においてもトレンチ内の膜厚分布と製膜の濃度分布の割合を合わせ込むことができている。従って、 $\text{SiO}_2\text{-SCFD}$ は $\eta_H=2.5 \times 10^{-6}$ 、 $\eta_L=2.5 \times 10^{-6}$ の2種類の製膜種によって製膜されていると結論できる。

製膜時間を変化させた場合、チャンバー内の流体の滞留時間を長くすると高活性種の寄与度が増加していく。これは、滞留時間を長くすることにより流体がヒータで昇温される時間が長くなり流体中で原料がある程度分解された高活性種が増加したことが原因と推測される。また、 O_2 モル流量や TEOS モル流量を増加させると高活性種の寄与度が増加する。これは、流体中の原料や酸化剤の量が増加することによって流体中で反応する確率が上がり、高活性種が増加したことが原因と推測される。ここまでの議論はトレンチという局所における解析結果であるが、その結果、2種の反応中間体が反応に寄与していることを明らかにした。

2つの反応中間体を制御するには各中間体が生成される反応速度を評価し、その結果に基づき反応器を設計する必要がある。但し、上記で使用した反応器では、層流条件下においても反応器内部には自然対流が発生しているため、原料は反応機内を滞留しているある瞬間に反応中間体になり基板表面に供給されており、実

験に得られた膜厚分布などから各中間体の生成速度を評価することは難しい。このことは自然対流のない層流環境を実現できる反応器を使用した解析の必要性を示唆している。

本来であれば、この後には層流環境における反応器設計および解析に関して論じる予定であるが、 SiO_2 -SCFD の有用性を示すため、ここで埋込み結果を示しておく。これまでに得られた知見を元に、条件を最適化し高アスペクト比構造への製膜を試みると、下図のように、A.R.44 の埋め込みに成功した。なお、トレンチ底部では、熱酸化による形状変化により隙間が開いてしまうものの、いずれの場合においてもトレンチ下部で埋め込みできていることがわかる。

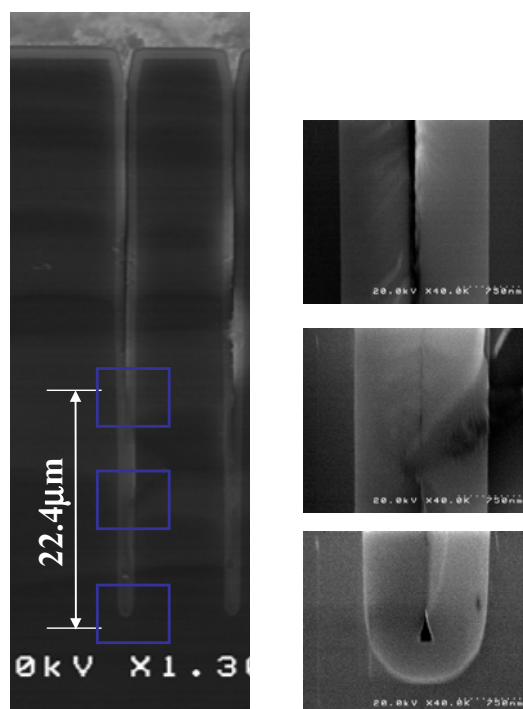
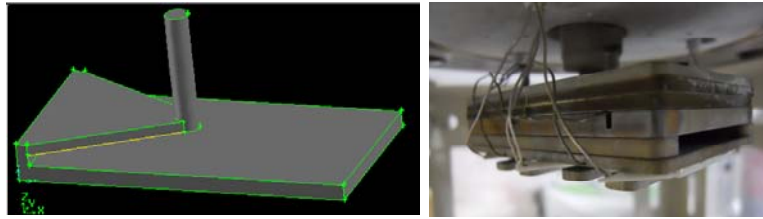


図 - (2)-2-2.22 製膜後のトレンチの様子

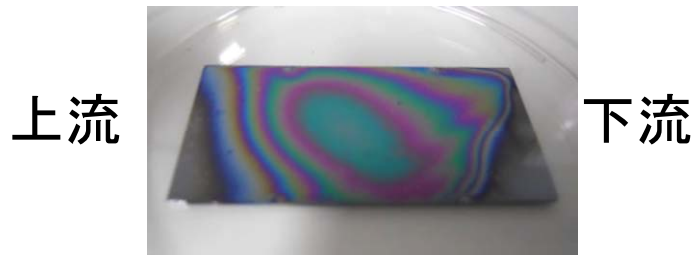
以下では SCFD において確実に層流を生み出すフローチャネル型反応器を設計・作成し検討した結果を示す。超臨界流体は高密度かつ低粘性流体であるため、反応器内にて非常に自然対流が発生しやすい。なお、本研究テーマは H22 に終了しており、以降の記述内容は別スキームにてにて実施した内容を参考のために紹介するものである。

装置コンセプトから説明を始める。上述のような、流体中での反応が大きく関与する反応系においては、流体温度を低く、基板温度を高く保つコールドウォール型リアクタが望ましい。しかし、超臨界流体は Gr(グラスホフ数)が大きく自然

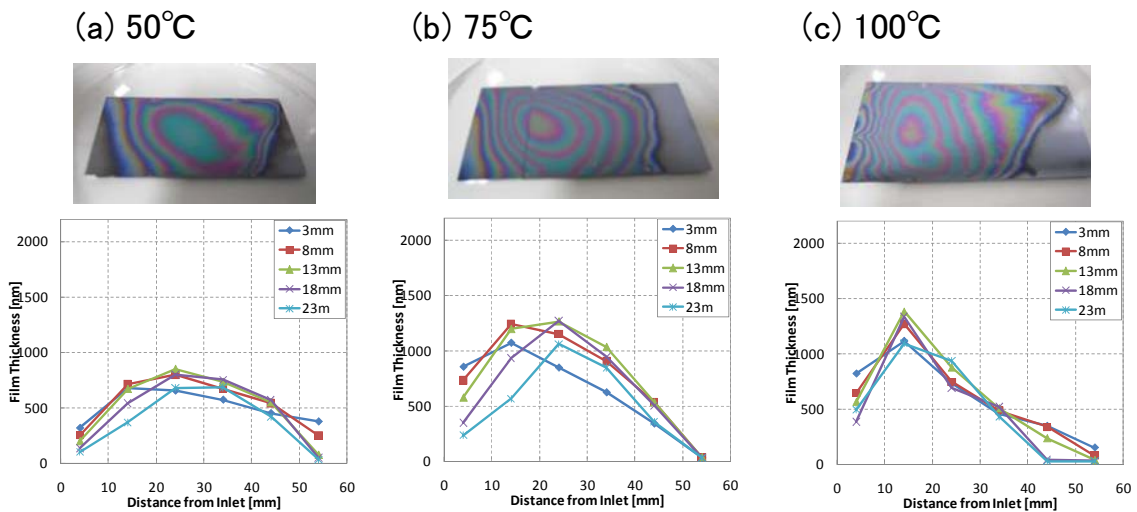
対流が起こりやすいため、リアクタ内の流体の温度上昇と原料の滞留長時間化により、粉体生成を抑制しきれない。これに対し、原料を溶解した流体をリアクタ内に連続かつ高速に供給し、強制対流に支配されたフローチャネルリアクタを用いることが一つの解である。このとき、リアクタ断面積が大きいと、高密度流体である超臨界流体を自然対流以上に高速で供給し強制対流支配とすることは装置上困難であり、反応器高さの低い(断面積の小さな)狭チャネル構造が必要である。このように、狭フローチャネル構造を導入することにより、流体中における粉体生成や自然対流による膜厚不均一を効果的に抑制できるものと思われる。そのため本研究では、円筒形の耐圧容器内に簡易フローチャネルを作製しコンセプトを実証した。本機は下図のように複数枚のステンレス板、ヒータからなっており、容器上部のインレットに接続した。耐圧容器内は 12 MPa の scCO_2 で満たされており、チャネルから排出された CO_2 は容器側面のアウトレットから排出される。チャネル底面に設置した基板を 450°C に保持し、原料となる TEOS、酸化剤となる O_2 を scCO_2 に溶解させ供給した。 scCO_2 の流速は液体換算で 6 cc/min とし、チャネル内を数秒で通過する。実験開始当初は基板上での粉体の形成や配管内での粉体形成による配管詰まりなどの課題に直面したが、構築した流体シミュレーションツールを駆使し、供給配管内や反応器内に流れの淀む箇所がないよう装置構造や製膜条件を修正したところ、粉体生成がなく、局所的な膜厚不均一もない理想的な SiO_2 薄膜を得た。この話の裏側には多くの実験とシミュレーション結果が存在するが、未公開データであるため、文章でのみ紹介することとする。なお、得られた膜は流れ方向に膜厚分布を持っているが、これは流体中で生成された反応前駆体濃度が関与しているためである。続いて、供給流体温度を変えて製膜した時の膜厚分布も示した。詳細な議論は割愛するが、この結果は 2 種の製膜種が関与していること、原料自身が基板表面で直接膜変化するのではなく、何らかの中間体を経由した後に膜に取り込まれることを意味している。トレンチ解析から 2 種の製膜種が関与してことが分かっており、これらを考え合わせると、流体中では、原料から高活性中間体となり、さらに低活性中間体となる反応が起きており、その各段階で基板表面に供給されると膜として取り込まれることを意味している。今後、こういった流れ方向の膜厚分布の条件依存性を速度論に基づき解析することにより、基板表面反応、流体中反応を含んだ総括的反應モデルを構築する予定である。さらに、これにより、大面積に均一な膜を形成可能な製膜条件やリアクタ形状の最適化が可能になる予定である。



図②-(2)-2-2.23 フローチャンネルリアクタ構造.左) 構造模式図, 右) 実際のリアクタ外観.



図②-(2)-2-2.24 フローチャンネル型リアクタにより作製したSiO₂薄膜(干渉縞により多様な色を示している)



図②-(2)-2-2.25 供給流体温度と上流から下流にかけての膜厚分布

ウェハスケール装置の原料供給系の開発 (実証/基盤技術研究 H23-H24, ※ BEANS からスピナウトしての継続研究成果)

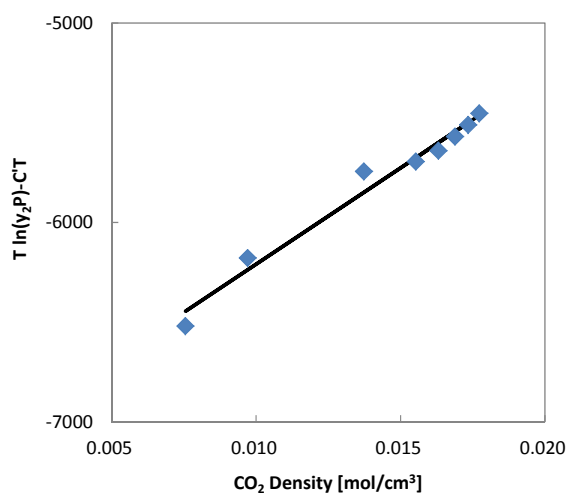
量産レベル半導体製造装置では一般にリアクタ内に設置されたウェハに対し連続的に原料を供給するフロー式リアクタが用いられており, SCFD の実用化を考えると, 安定した原料供給と濃度制御のための原料溶解度データが不可欠である。SCFD の発展と共に, 金属錯体の超臨界 CO₂ 中の溶解度データは蓄積されつつある

が、例えば Cu 堆積の反応場である CO₂/H₂ 混合系における溶解度データは報告されていない。本研究では、吸光度測定を用い以下の解析結果を得た。

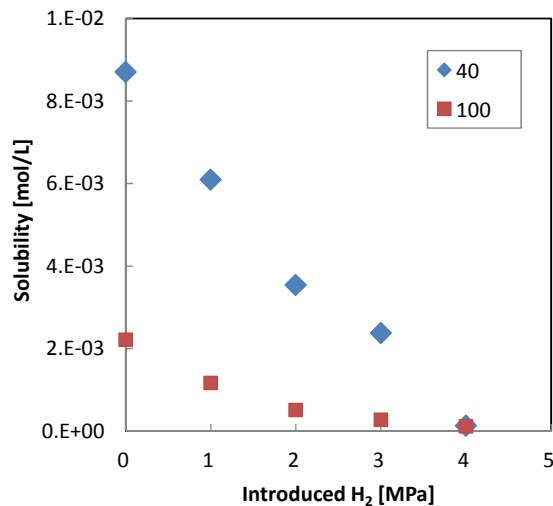
吸光係数の同定：原料の導入量を変化させ、40°C、15 MPa における吸光度の測定したところ、 8.7×10^{-3} mol/L までは比例関係を示し、それ以上では一定値を取った。比例領域にランバートベールの法則を適用し、モル吸光係数 $43.1 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ を得た。

手法の健全性確認：飽和溶解度に比べ過剰量の原料を導入し、40~100°C、11~15 MPa における飽和溶解時の吸光度を測定し、上記モル吸光係数を用いて溶解度を算出した。得られた結果を経験式に適用したところ、下図に示すように良好な線形関係が得られ、手法の健全性を確認できた。

混合系における溶解度：全圧を 15 MPa とし、H₂ 導入量と溶解度の関係を測定した。下図のように、H₂ 導入量の増加に伴い、溶解度が激減した。この低下は H₂ 導入による CO₂ 密度低下による効果よりも 20%程度低く、H₂ が溶解度低下に関して本質的役割を果たしている可能性が高い。フロー式 SCFD 製膜装置では、原料濃度と H₂ 濃度を独立に制御した後に混合する供給系になると予想され、その際の原料析出の可能性を示唆している。実際の製膜装置では、上記の混合の後に 100°C 程度まで余熱をかける予定であるが、その際には別途取得している温度依存性データも使用する。これらのデータを活用することにより供給原料濃度の最大値、反応器に到達するまでの望まない配管内析出などを抑制することが可能となった。



図②-(2)-2-2.26 Modified Mendez-Santiago-Teja 式による Cu 原料溶解度のフィッティング結果



図②-(2)-2-2.27 CO₂/H₂ 混合系 15MPa における溶解度の H₂ 導入圧力依存性

(2)-2-4 まとめ

【最終成果】

MEMS デバイスへの新機能の実装や性能の向上に向けてアスペクト比（凹部の縦横比）が数十を超える 3 次元構造の導入が検討されているが、3 次元構造に対し金属膜や絶縁膜などの機能性薄膜をコーティングする、あるいは充填する技術の目処が立っていない。本研究では、超臨界流体中において CVD 同様に金属錯体を酸化あるいは還元することにより薄膜を堆積する超臨界流体製膜法(Supercritical Fluid Deposition; SCFD)を検討した。具体的には、MEMS デバイスへの適用性検討、反応機構解析を通じた制御指針の確立、デバイス試作によるプロセス性能の実証、ウェハスケール装置の作製に向けたスケールアップ検討である。これらの結果を受けて、現在は参画企業内にてウェハスケール装置の開発を行っている。

以下に結果の要点をまとめる。

【金属膜・酸化膜】

■ 下地依存性の克服（要素研究 H20-H22）

SCFD の金属製膜は導電性基板上に選択的に製膜する性質を持っており、MEMS デバイスへの応用を考えると、Si 基板表面および絶縁性基板表面への金属製膜が必要不可欠である。本研究において SCFD により CuMnO_x 膜が絶縁性下地上に堆積できること、その上には SCFD による金属膜を堆積できることを示した。また、膜の平坦性や金属膜堆積時の触媒能から最適な膜組成も明らかにした。このバッファ層によりいかなる下地表面にも金属膜の SCFD が可能となり MEMS デバイス

への SCFD 適用が可能となった。

■ 超高アスペクト比への対応（要素研究 H20-H22）

本研究により、MEMS デバイスに必要とされる開口幅数 μm 、アスペクト比 100 の 3 次元構造への均一製膜や埋込みを可能にした。

■ デバイス試作を通じた SCFD の有用性判定（要素研究 H20-H22）

上述の Cu-SCFD と後述する SiO_2 -SCFD を組み合わせることにより、アスペクト比 50 のトレンチ内に Cu 電極膜と SiO_2 誘電体膜からなる高容量 3 次元キャパシタを作製した。本キャパシタは 2 次元構造に比べ 70 倍の高容量を有しており、SCFD は 3 次元構造に均一な膜厚で製膜が出来るだけでなく、3 次元構造内でも望ましい膜質を有していることを示した。

■ ウェハスケール装置と同等の機構を有する小型装置での性能確保（要素研究 H20-H22）

これまでの SCFD 検討の多くは簡便な閉鎖系（バッチ式）製膜手法が用いられてきた。一方、量産、実用化時には連続系（フロー式）製膜手法が使用されると考えられている。本研究においてフロー式手法を用いた小型装置を構築し、実用化に向けた手法の拡張性を検討し、フロー式製膜においても Cu 膜や CuMnOx 膜を形成できることを明らかにした。

■ ウェハスケール装置の反応器設計に向けた課題の抽出と克服（要素研究 H20-H22, 実証/基盤技術研究 H23-H24, ※H23-H24 は BEANS からスピニアウトしての継続研究成果）

実用化に向けては、研究室レベルで行われる小型フロー式装置からウェハスケールフロー式装置へのスケールアップ検討が必要となる。SCFD では反応器内部での対流や乱流が起こりやすく、小型装置をそのまま大きくしても同じ結果は得られない。そのため、実験及びシミュレーションの両面から反応器内部の流れパターンの制御手法を確立した。さらに、検討過程で生まれた予測精度の高いシミュレーションツールによりウェハスケール装置の反応器形状を設計することが可能となった。

■ ウェハスケール装置の原料供給系の開発（実証/基盤技術研究 H23-H24, ※BEANS からスピニアウトしての継続研究成果）

本節では、ウェハスケール装置への原料供給手法を検討した。原料の超臨界流体中における原料溶解度などからウェハスケール装置の原料供給系設計指針を確立した。

【有機半導体膜堆積】

■ ナノスケール高アスペクト比構造への有機分子充填手法の構築（要素研究 H20-H22）

高アスペクト比構造への有機分子充填技術が有機エレクトロニクスにおいて求められるようになってきた。有機薄膜太陽電池の変換効率は現在 10%程度であるが、高アスペクト比構造内に有機半導体材料を結晶性良く充填することが可能であれば、15%程度まで高効率化できると予測している。本研究では超臨界流体の高い埋め込み性を活かし、有機半導体材料のナノスケール高アスペクト比構造への充填技術を独自に開発し、アスペクト比 10 のトレンチ内に欠陥なく充填することに成功した。

【今後の展開】

ここまでに、反応機構や反応速度を抽出し、流れ解析に基づき反応器を設計し、原料供給系の構築に取り組んできた。これらの知見を総動員し、ウェハスケール装置を参画企業内にて進行中である。

(2)-3 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術の研究動向調査

(2)-3-1 Tranceducers2011

国際会議 Transducers 2011 (The 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems)が中国の都市北京で2011年6月5日(日)から6月9日(木)の期間で開催された。国際会議 Transducers 2011は他の国際会議 MicroTAS や MEMS' と同様にマイクロ・ナノテクノロジーの特にバイオロジー/ケミストリー分野における主要国際会議で、アメリカ、ヨーロッパ、アジアの各地域から持ち回りで隔年開催されており、今回は30回目にあたる。

BEANS プロジェクトからも複数人参加し、①LARGE-SURFACE-AREA 3D SELF-ASSEMBLED NANO-POROUS STRUCTURE FOR HIGH-SENSITIVITY GAS-SENSING、②BIOASSISTED SELECTIVE-CAPTURE AND RELEASE OF NANOPARTICLES TOWARD APPLICATION ON MICROFLUIDIC DEVICES というタイトルで研究発表をおこない、BEANS プロジェクトでの研究成果をアピールする事ができた。

Wet assembly のオーラルセッションでは、自己組織化現象をMEMS センサの基板への System in package へ応用した研究発表があり、アッセンブリ用テンプレートとマグネット、液面への振動を使って高い歩留まりの選択配置が可能との知見を得られた。また、配列対象(チップ部品)に親疎水の異方性を設ける事で、配列対象の向きを制御可能との知見を得られた。ケミカルセンサのセッションではMEMS の機械構造に吸着膜を形成しガスセンサとして利用している研究発表があり、高濃度側での応答直線性が増している。ウェハレベルで作製できるので、プロセスの安定性、生産性の面で優位性があると考えられる。また、ポスターセッションでは、吸水性ポリマーを基材とした紙ベースのマイクロフルイディクスの研究が発表された。吸水性ポリマー基板に耐水性のポリプロピレンフィルムを張り付けて、ナノインプリント技術をベースに流路を形成。部分的に耐水フィルムに開口部をあけておき、水を滴下すると膨潤し流路を塞ぐマイクロバルブもオンチップで作製している。

その他、CNT を利用したキャパシタやスイッチ等の研究報告があり、多くは触媒成長 CNT や官能基を化学的に導入した CNT による成膜法を利用し、金属・半導体の性質を未分離であった。また、CdSe 量子ドットを PDMS スタンプによりパターン化後、電極を形成することでLEDとして応用したデバイスも報告されていた。

(2)-3-2 MRS2012

MRS2012 は「マテリアル」をキーワードに、様々な分野の研究者が半年に一度集う世界的な会議である。MRS2012 での発表分野は、半導体材料や光機能性材料、無機・有機材料、ナノ材料、ナノ構造体、バイオなど非常に多岐にわたり、シンポジウムが Symposium:A~Z, AA~ZZ, AAA~CCC と 55 の分野に分かれている。また、開催期間が 4/9(月)~4/13(金)にわたり、それぞれの分野を専門とする数多くの研究者が参加していた。発表内容はどれも最先端の研究成果であり、各セッションでは活発な質疑応答がなされていた。本会議において BEANS プロジェクトでの研究成果として 4 名が以下のタイトルでポスター発表をおこなった。

1. SELECTIVELY CONTROLLED ALIGNMENT OF SINGLE CARBON NANOTUBE BUNDLES BY DIELECTROPHORESIS
2. IMMOBLIZATION OF NANOPARTICLES ONTO CARBON NANOTUBES BASED ON AFFINITY BINDING PEPTIDES
3. HIGH-SENSITIVITY GAS SENSOR WITH INVERSE-OPAL NANO-FRACTAL STRUCTURE IN TRENCHES FABRICATED BY HYBRID-PARTICLES
4. TRUE THREE DIMENSIONAL EMBEDDED ULTRA-HIGH-ASPECT-RATIO NANOCHANNELS BY FEMTOSECOND LASER DRAWING AND WET-CHEMICAL DEVELOPMENT

本会議における技術動向調査として Symposium EE 「New Functional Nanocarbon Devices」のセッションで発表されていた「X 線発生源に用いるための CNT による電界放射陰極の作製」について以下に報告する。

・ Optically Driven X-Ray Sources for Stationary Tomosynthesis Systems

本題目ではカーボンナノチューブ(CNT)を X 線の励起源として電界放射陰極に用いる試みを紹介していた。一般的に X 線の励起源である電子エミッタの性能向上には、電子ビームのプローブ電流を大きく保ったまま、電子プローブ径を小さくする必要がある。この観点から、高輝度電界放射陰極を X 線励起源に用いる研究が数多くなされている。電界放射陰極は一般的に従来の熱電子陰極より 3~4 桁ほど高い輝度を有し、実効的なソースサイズが極めて小さいため、ターゲット上で微小電子プローブを形成させるのに有利な特長を持つ。CNT 陰極はレーザ励起

によって電子を発生しており、**p-i-n** フォトダイオードをアレイ状に形成した部分に多層 CNT(MW-CNT)を基板に対して垂直方向に成長させている。MW-CNT から発生する電子ビームのプロープ電流は、励起源であるレーザの強度で制御することができる。MW-CNT 電界放射陰極の性能を評価した結果、10%程度の高い量子効率をもち、電流密度が 0.2Acm^{-2} の CNT 電界放射陰極を開発し、小型化かつ安定的に長時間の 2 次元の X 線透過像の撮像に成功していた。

(2)-3-3 APCOT2012

国際会議 IEEE APCOT2012 (The Sixth Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies)が中国、南京で2012年07月08日(日)から7月11日(水)の期間で開催された。APCOTは隔年で開催される、アジア、太平洋地域での最大規模のナノテク関連の国際会議であり、今回6回目になる。APCOT2012のNano Devices and Nano Sensingのセッションにおいて、「A SIMPLE MASS-PRODUCTION-READY ANTI-WEAR PROBE FOR NANO-LITHOGRAPHY」というタイトルで、耐摩耗プローブの研究成果に関する口頭発表をおこなった。発表後、耐摩耗プローブリソについてどの程度の分解能まで出せるのか、描画基板のダメージ対策といった性能や課題、今後の展開に関する質問が多く寄せられ、関心が高いことが伺えた。また、関連性がある研究が複数見受けられ、AFMプローブの信頼性向上に対する研究開発が注目されるようになりつつあるという感触を持った。なお、MEMS加工技術、各種類トランスデューサ及びセンサをはじめ、それらを応用したデバイス関連の研究が幅広く報告され、BEANSの研究活動を世界にアピールする場及びMEMS技術の情報収集の場として適していることがわかった。

(2)-3-4 Nano2012

XI International Committee on Nanostructured Materials (NANO2012)は、2年に一度開催されるナノ材料およびナノ構造の世界有数の学会である。開催期間は、2012年8月26日(日)から31日(金)の6日間であった。” NANO-ELECTRONICS, NANODEVICES, NANOCSEMICONDUCTORS, AND DEVICES ” 、 ” NANOMATERIALS FOR ENERGY APPLICATIONS & GREEN NANO ” 、 “ NANOMEDICINE, NANOBIO-TECHNOLOGY ENVIRONMENT AND NANOTOXICOLOGY”、” MECHANICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED MATERIALS”など BEANS プロジェクトに関連する 21 のテーマからなる 8 のセッションで構成され、6 日間で 6 件の plenary talk、189 件の invited talk、246 件の contributed talk および 300 件のポスター発表が行われた。また、世界 74 カ国からの参加があり、本会議への関心の高さが伺えた。BEANS プロジェクトでの研究成果として以下のタイトルで 2 件のポスターおよび口頭発表をおこなった。

1. Multiple Probes for Parallel SPM LAO NANO Lithography
2. PEPTIDE-ASSISTED IMMOBILIZATION AND SURFACE FUNCTIONALIZATION FOR CARBON NANOTUBE BASED NANO-ASSEMBLING DEVICES

本会議では新規ナノ材料の形成及び応用などの分野を中心に、研究動向の情報収集をおこなった。特に注目した発表の概要について以下に報告する。

・ THE SYNTHESIS OF DIFFERENT ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES: TETRAPOD-LIKE WHISKERS, NANOCOMBS, NANO-AEROPLANES, NANOBELTS, BEAD-LIKE NANOFORMS. (S.A. Al Rifai, A.E. Popov, M.S. Smirnov, S.V. Ryabzev, E.P. Domashevskaya. Russian Federation)

化学蒸着法 (CVD 法) を用いて、テトラポッドのようなウィスカー (T-ZnO)、ナノ航空機状、ナノ櫛状、ナノベルト及びビーズ状の酸化亜鉛の合成に成功していた。原料ガス混合比と酸化の速度は酸化亜鉛のこれらの形態の成長に大きな影響を与え、これらの条件を制御することにより、酸化亜鉛の形態を制御することを可能としていた。テトラポッド状のウィスカー (T-ZnO) を石英管の壁上の触媒なしで成長させ、T-ZnO の構造や形態を調べることで、T-ZnO の 4 つの足がすべて

針のような形になり、[001]方向に成長していることを明らかにした。

・ STABILISATION OF ENZYMES USING NANOPARTICLES. (T. D. Clemons, M. Fitzgerald, S. A. Dunlop, A. R. Harvey, B. Zdyrko, I. Luzinov, K. S. Iyer and K. A. Stubbs)

酵素は高い特異性と触媒特性を有するため、工業と医療分野で大きな関心を集めているが、酵素関連技術ではその固有の熱的不安定性が主要な課題となっている。更に、酵素の安定化技術及び固定技術は、酵素活性化と持続可能性及びリサイクル性向上のキー技術となっている。本研究では、カチオン性磁気や蛍光高分子ナノ粒子の存在下で酵素の多様性（ α -グルコシダーゼ、 β -ガラクトシダーゼおよび酸性ホスファターゼ）の安定化について調べ、ナノ粒子の存在下で酵素はナノ粒子を含まない酵素と比較して、一定な温度範囲内で、熱活性化と永続性（安定性）が高くなることを明らかにしていた。これらの酵素の安定化には、ラクトースフリー、乳製品の生産から菓子製造まで酵素関連業界の特定のアプリケーションへの展開可能性が考えられている。更に、磁気や蛍光機能のナノ粒子を導入することにより、生体内イメージングと追跡をすることも可能になる。

(2)-3-5 MEMS2013

Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 2013 は、台湾・台北、Taipei International Convention Center で 2013 年 1 月 21 日（月）から 1 月 24 日（木）の期間で開催された。MEMS 関連技術の学会であり、機械・光・流体・バイオ等のデバイスに関する発表やナノチューブ、ナノ粒子等、応用用途は多岐にわたり、参加者総数 700 名以上の大規模な国際学会であり、今年で第 26 回目の開催となる。本プロジェクトからは 3 名が以下のタイトルでポスター発表をおこなった。①「INTEGRATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE BUNDLE ON CANTILEVER BY DIELECTROPHORESIS」では、原子間力顕微鏡のプロブに用いるカンチレバーの先端への誘電泳動法を用いて単層 CNT のバンドルの形成について、②「ATTOLITER ORDER DROPLET FORMATION USING NANOCHANNELS AND ENZYME REACTION INSIDE A DROPLET」では、フェムト秒レーザによる改質とエッチングにより形成したナノ流路デバイスを用いたナノ液滴の形成について、③「NANO-FRACTAL GAS SENSOR INTEGRATED ON MICRO HEATER FABRICATED WITH SUSPENSION COATING」では MEMS ホットプレート上に形成されたナノフラクタル構造を持つ高感度ガスセンサの作製方法とその評価について発表した。どの発表も様々な質問を受け、本研究について関心が高いことを確認した。同会議の発表内容のうち、③の微粒子の配列に関連があると思われるものについて以下に記載する。

・ MEMS LC MICROCHIP WITH LOW DISPERSION AND LOW PRESSURE DROP TURN STRUCTURE USING DISTRIBUTION CONTROLLED MICRO PILLAR ARRAY

液クロマトグラフィーに関する内容で、カラムの形成を MEMS 技術により形成する事で小型化に成功している。カラムの形成方法としては、DEEP-RIE にて作製した Si 基板とガラス基板の張り合わせをおこない、液体を流す流路の中に Si ピラーを形成する事で対象の液体を分離する。カラムの小型をする為に流路をつづら折りにレイアウトしているが、流路のカーブの部分で液体の行路差が発生する為、クロマトグラフィーの分解能に影響を与えピークがブロードとなる問題が発生する。この問題を解決する為に、流路カーブ内の Si ピラーの密度を変化させることで液体分離能力の向上をおこなっていた。

・ BIMETALLIC MICROMOTOR AUTONOMOUSLY MOVABLE IN BIOFUELS

ポリスチレンビーズに対して半球状、球状に金属を堆積させ、2種類の金属面を持つポリスチレン微粒子を形成しているとの内容であった。堆積させている金属は Pt と Zn であり、この2種類のメタル表面を半球状に持った微粒子をスパッタリングと真空蒸着法を利用して作製している。溶液中に上記の微粒子を分散させると、Zn 表面では負のゼータ電位から微粒子近傍の溶液に引き寄せられるプロトンにより帯電する。一方 Pt 表面では発生しない為に、微粒子の周りに電位差が発生し、溶液中のイオン流が発生する。この流れにより微粒子が自動的に移動を始め動き出す。粒子の移動速度は $0.25\mu\text{m/s}$ で、原因は不明であるが方向のバラツキは一定ではない。粒子の形状が球体である為に移動の方向が定まらない可能性もあるので、異方性のある形状についての評価も今後の課題との事だった。

・ SIMPLE THROUGH SILICON INTERCONNECT VIA FABRICATION USING DRY FILLING OF SUB-MICRON AU PARTICLES FOR 3D MEMS

金ナノ粒子を使用して貫通電極を形成する報告。Si 基板に DEEP-RIE により形成したビアにシードレイヤーを形成し、金ナノ粒子をコート充填する。この時点ではビアは貫通していない。充填後に表面に堆積した余分な Au 粒子をスキージにてはぎ取る。またその後、CMP で基板両面を研磨し貫通孔を形成する報告であった。

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

<研究開発項目概要>

【背景】

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともにマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全・安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。

メーター級の面積エネルギーハーベスティングデバイス、面積映像デバイス、及び面積通信デバイス等のデバイスは、主に CVD 装置を代表とする半導体製造技術をベースとした真空装置で製造されており、これまでの歴史をみると、基板の面積化に伴い単位面積当りの製造コストは減少していく傾向にあった。しかし、近年、基板の面積化が益々進展し、それに伴い真空装置の巨大化、装置価格の増大が顕著となり、製造コスト減少の傾向は飽和状態に達しつつある。将来のメーター級面積デバイスの低コスト化、高機能化のためには、従来の真空装置の延長ではなく、革新的製造技術の創出が期待されている。メーター級の面積基板にマイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜を高速直接形成する技術として、ナノ粒子など機能材料の塗布プロセスをベースに雰囲気ガスや温度などの局所環境制御によりナノ機能材料を活性化する技術、ナノ機能材料の密度や配列を制御する技術などを融合した革新的次世代非真空プロセスが必要となる。また、社会的要請である地球温暖化対策の観点からも、非真空プロセスは、省資源、省エネルギーでこれらの面積デバイスの製造を可能とするものであり、その実現の期待は大きい。

一方、例えば、シート型健康管理デバイスは、体表面に湿布のように貼り付けることによって、貼った部分の体内の様子がモニタされ、表示されるようなデバイスであり、具体的には、体に接触する側のシート表面には薄型超音波センサアレイが集積化され、裏面には平面フレキシブルディスプレイがあるようなデバイスである。こういったデバイスが実現されれば、取得した情報を専門家でなくても2次元面積で観察でき、非侵襲で貼り付けることができるため、健常者でも自ら血流や心臓の様子も判断でき、医療応用だけでなく健康管理に利用できる。このような面積デバイス製造に際し、従来の半導体製造装置をベースとした製造技術の延長では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の面積化の限界などの問題が顕在化してきている。特に、基板の面積化を伴うことなく、上に挙げたようなメーター級の

フレキシブルシートデバイスを実現するためには、電子的機械的機能を有する機能性繊維状基材を高速連続製造するとともに、その繊維状基材を製織によって大面積集積化する、織物製造技術を模して応用発展させた新たな製造技術の創出が必要である。

つまり、将来のメーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出が必要となる。また、基板の大面積化を伴うことなく、メーター級のフレキシブルシートデバイスを実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が重要である。

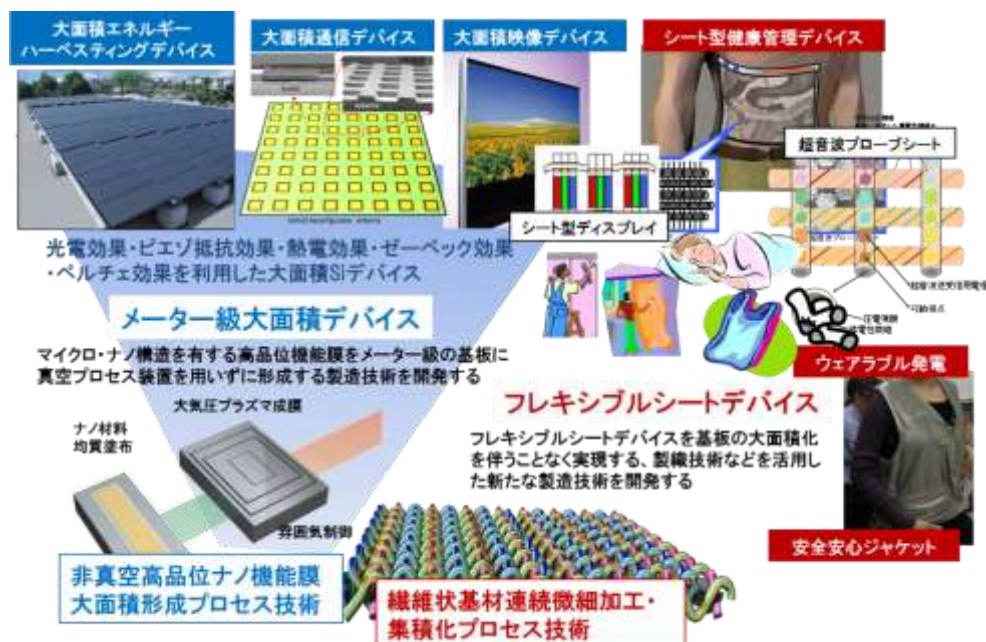
【各研究項目の位置づけ】

上記を踏まえて、本項目では、図③-1に示すように、以下の2つの開発テーマを設定し、研究開発を行ってきた。

「(1)非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術」では、局所雰囲気制御下でのプラズマ制御技術、ナノ材料塗布技術、自己組織化技術などを活用した非真空薄膜堆積プロセスにより、電子デバイスに適用可能なマイクロ・ナノ構造の高品位機能膜を形成するプロセスの開発を行ってきた。そして、それらの成果を基に大型基板用プロセスへの展開を図ってきた。まず、プラズマ制御技術では、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証してきた。ナノ材料塗布技術および自己組織化技術では、大面積均質塗布の実現を目指して、ミストジェット法やエレクトロスプレー法などの開発を行ってきた((1)-1 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発)。最終的な大型基板プロセスへの展開は、上記の研究開発成果をこれらと平行して開発してきた局所雰囲気制御技術と融合させ、スキャン型成膜装置の試作によって検証することを目指してきた((1)-2 大型基板直接高速加工プロセスの開発)

「(2)繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術」では、フレキシブルシートデバイスの実現に必須な、機能性繊維状基材の高速連続製造プロセス、同基材への3次元ナノ構造高速連続加工プロセス、および繊維状基材を製織によって大面積集積化するウィービング技術の開発を行ってきた。まず、繊維基材への機能膜塗布には高速精密ダイコーティング法を提案・実現し((2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発)、同基材へのパターン形成や凹凸形成では、それぞれインクジェット法やナノインプリント法を応用して、リールツーリール加工プロセス技術の開発を行ってきた((2)-2 3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発)。さらに、フレキシブル

デバイスに必要な製織技術では、繊維状基材間の接点構造の形成技術の研究開発を進めると共に、上記の繊維基材加工技術と融合させウィービング装置への展開を図ってきた((2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発)。



図③-1 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

【各研究項目の成果概要】

・ ナノ材料大面積均質塗布技術の開発

酸化物のナノ構造を 10 ミクロン以上の厚さで透明導電膜上に形成した色素増感太陽電池への適用を目標として、エレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成とそのエキシマランプ照射による熱処理の低温化に成功した。また、その酸化物ナノ構造中に有機分子膜を高速かつ大面積に形成する方法としてスプレー法での自己組織化膜の高速形成にも成功した。この方法は色素増感太陽電池のみならず大面積基板の表面改質に有効である。また有機太陽電池の光電流増強のために高密度な酸化スズナノロッドの作製に取り組み、酸化スズ前駆体の選択で非常に微細で高密度(60 個/ μm^2 以上)の酸化スズナノロッド構造の形成に成功した。

またシリコン系の光電変換デバイスの高効率化に関してもマイクロ構造の最適化に取り組み、エレクトロスプレーを利用した導電性ナノ粒子を前駆体とする気相での会合法が最も効率的にマイクロテクスチャーの形成が可能であり、この方法により平均 700nm の径の酸化スズマイクロ粒子を形成できた。また単純な粒子径だけであれば、2 ミクロン以上の大きな粒子の形成にも成功した。

・大型基板直接高速加工プロセスの開発

大気圧プラズマ技術では、平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備(密閉型機)を用いて、電源高出力化や電源-整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図り、大気圧下(700 Torr)でのプラズマ化学輸送法により均質なシリコン(Si)成膜を実証し、目標の電子移動度を越える $2.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を確認した。さらに、この大気圧プラズマ Si 膜をゲージに適用した圧力センサを試作し、その基本動作を確認することで機能膜としての動作実証をした。

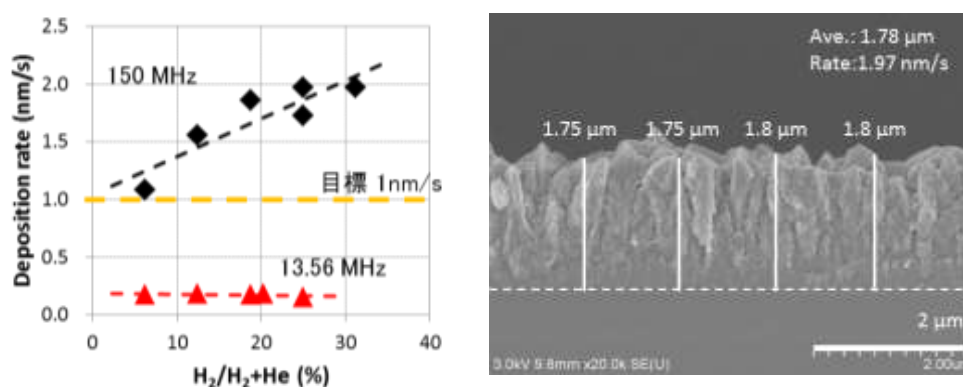
ナノ材料均質塗布技術では、革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによる Si 成膜技術の開発に向け、Si 微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜とを組み合わせることで、Si 成膜速度の高速化を図る手法に取り組んだ。独自のミストジェット機能材料塗布技術により、最終目標とするパターンニング分解能(200 μm 以下)と塗布膜厚均一性($\pm 10\%$ 以下)を達成するとともに、ヘッド部材(ノズル、放物面反射板)に Si を用いることで機能膜形成時に必要となる不純物混入量の低減に取り組み、不純物混入量を原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。

局所環境制御技術では、新規の雰囲気制御構造(ガスカーテン構造)を提案するとともに、雰囲気制御評価モデル機(開放型機)を開発し、流体解析シミュレーション結果に基づいたガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気制御(ヘッド外側の流出反応ガス量 0.1 vol.% 以下、ヘッド内側の混入空気量 10 ppm 以下)が実現できることを確認した。

以上の要素研究で得られた基礎データを基に、実証/基盤技術研究フェーズでは、局所雰囲気制御下で非真空堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メーター級の大面積基板上にスキヤニングして、膜厚均一性 10% 以上、及び現行真空装置以上の成膜速度 60 nm/分(1 nm/sec)で大面積基板に形成可能とするプロセスの確立と、それを実現する装置仕様を決定することを最終目標として開発を行った。

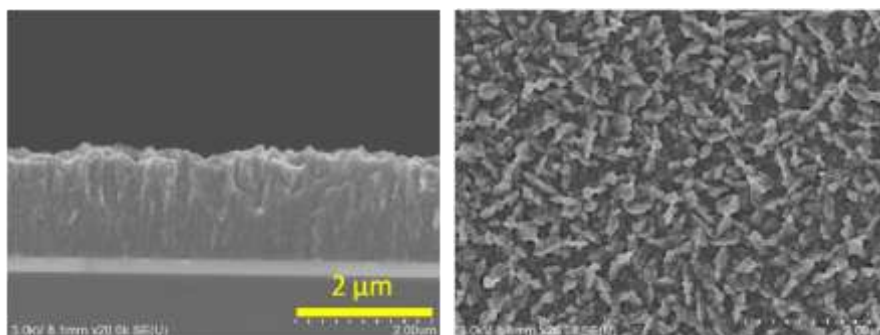
そして、電源の高周波化(13.56 MHz \Rightarrow 150 MHz)、構成材の低誘電率化と下部電極 GND 強化により高電力密度下での安定放電を実現可能にし、膜厚均一性($\pm 10\%$ 以下)、電子移動度 $1.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、及び成膜速度 118.2 nm/min を確認した(図③-2)。また、材料ガスを用いることなく電子的機能膜の形成に必要な荷電子制御のプロセス開発を行い、予め不純物(ボロン、リン)がドーパされた単結晶 Si を固体ソースと

して用いて成膜した Si 膜中に、成膜に使用した固体ソースに含まれていた不純物密度と同等の不純物が検出され、ボロンならびにリンが Si と同時に化学輸送されることを確認した。つまり、不純物の化学輸送によって、P 型、N 型の何れについても抵抗率を $10^{-2} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で制御でき、不純物密度を 10^{19} cm^{-3} 以上にするこ
とで、Si 膜の抵抗率は電子デバイスの導電層に適用可能な値 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が得られることを確認できた。そして、このプロセスで成膜した Si 膜を用いてピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサ(歪抵抗効果デバイス)と、光導電効果を利用した pin フォトダイオード(光電変換デバイス)を試作し動作検証した。



図③-2 Si 成膜速度の水素濃度依存性と SEM 観察像

さらに、要素研究フェーズで開発した開放型機により、開放系での Si 成膜を初めて実現し、得られた Si 膜は密閉型機での Si 膜と同じ多結晶構造であり、成膜速度も同等であること、電子移動度 $1 \sim 3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ を確認した。さらに、開放系では 200°C 以下の低い基板加熱温度 (125°C まで確認) で Si 成膜が可能であることもわかった (図③-3)。



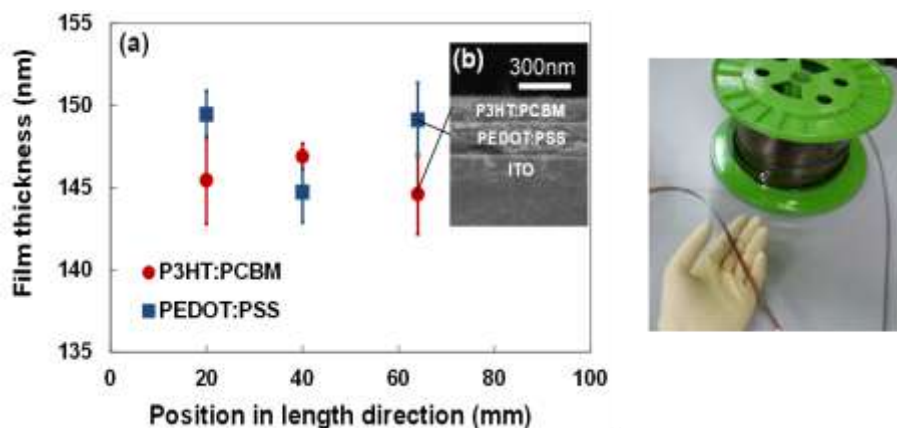
図③-3 開放系大気圧プラズマ Si 膜の SEM 写真
(基板加熱温度 $T_{\text{Heater}}=175^\circ\text{C}$, 水素濃度 $C_{\text{H}_2}=18\%$)

・連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発

繊維状基材上に、有機半導体薄膜、圧電薄膜、電極薄膜(導電薄膜)、絶縁薄膜を基材搬送速度 50 m/min で高速成膜を行うプロセスの開発に成功した。また、本手法の電子デバイス形成への適用例として導電薄膜と有機半導体薄膜と導電薄膜の積層膜を用いて有機薄膜太陽電池を試作することに成功した。

具体的には、基材搬送、前処理、溶液塗布、熱処理の一連のプロセスをパッケージングした成膜システムの開発、液圧調整が塗工中の基材の厚さに応じて随時行われる新規膜厚制御塗布ヘッドの機構の導入、および熱処理部の2段化等により、導電体である PEDOT:PSS の水分散液、有機半導体 P3HT:PCBM のトルエン溶液、圧電材料 PDVF のメチルエチルケトン溶液、絶縁体である PMMA のメチルエチルケトン溶液それぞれについて基材線速 50 m/min での成膜を実現した。

また、成膜プロセスの電子デバイス構成要素への適用を実証するために、有機薄膜太陽電池の正孔注入層を PEDOT:PSS のダイコートで、バルクヘテロ活性層を P3HT:PCBM のダイコートで、それぞれ成膜し、積層膜における膜厚の均一性(150 nm 設定で±5%)とデバイスとしての光電変換特性を確認した (図③-4)。

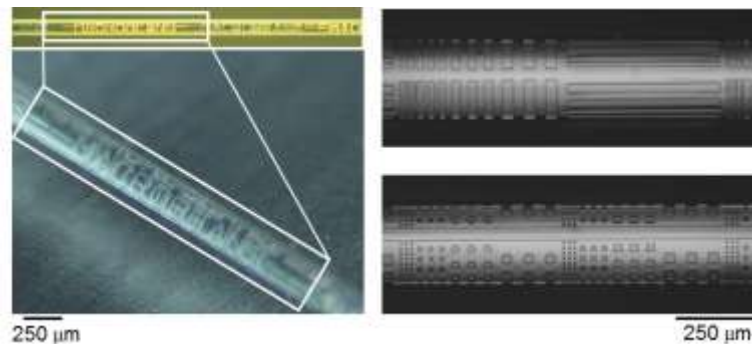


図③-4 P3HT:PCBM/PEDOT:PSS 積層膜の高速ダイコーティング

・3次元ナノ構造高速連続形成加工技術の開発

繊維状基材表面への立体インプリント技術開発：スライド式ローラー熱インプリントプロセス装置を開発し、プラスチック製光ファイバー(POF)に対し、成形時の荷重、モールド加熱温度、モールドと繊維状基材の接触時間、およびモールドのスライド速度などの条件を最適化することにより、ライン&スペース、ドット、回折格子による文字パターンなどの円筒面への表面転写に成功した。連続 100 回の成形

実験を行い、再現性の高い成形が可能であることを確認し、繊維状基材の円筒表面のほぼ全面に、微細パターンを形成する技術を確立した（図③-5）。

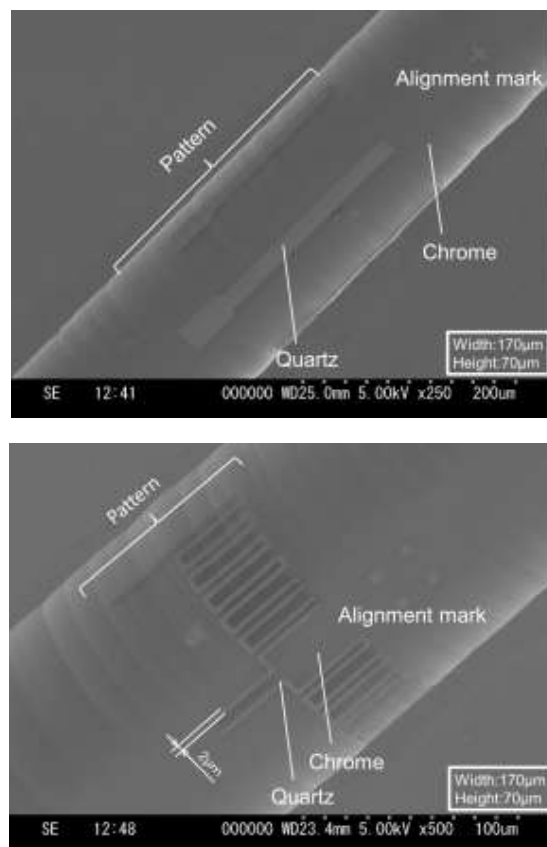


図③-5 立体インプリント技術による表面パターンニング加工例

また、円筒モールドによる高速ローラーインプリントプロセスが可能な装置を開発した。そして、製織ガイド構造の成形のため、繊維状基材（光ファイバー型基材）に連続して高密度等間隔に構造を作製することが可能な円筒モールドを用いたリールツーリール連続成形(熱インプリント)プロセスを開発した。具体的には、円筒モールドの位相角情報を用いたプレス力制御方法を開発し、20m/minの送り速度においてもプレス力変動を大幅に減少させることに成功した。これにより、20m/minの高速送りにおいても成形深さの変動を $\pm 1\mu\text{m}$ に抑えることに成功するとともに、転写特性として成形パターンの間隔の均一性、6時間までの長時間連続運転におけるプロセス安定性などについても評価を行い、繊維状基材の高速微細パターン形成としての有用性を確認した。以上により、加工速度20m/minで繊維状基材に微細構造を連続転写するプロセスの開発に成功した。

繊維状基材の連続高速露光技術：繊維状基材へ連続露光するために、連続リソグラフィプロセスのための新たなUV露光装置とMEMS技術を使った露光モジュールを開発するとともに、繊維状基材へのフォトレジスト塗布技術および薄膜の高精度マイクロマシニング技術を実現した。具体的には、微小円筒基材へのスプレーコーティングにおいて、リアルタイムで熱処理を行うことでフォトレジスト膜表面の欠陥を抑制できることを実証するとともに、直径 $125\mu\text{m}$ の微小円筒基材は、他の基材とは異なる特性を示すことを見出した。また、石英マスク溝内に投影露光法で $6\text{--}10\mu\text{m}$ パターンを形成することにより、MEMS露光モジュールを作製するプロセスを開発した。さらに、3Dレーザーリソグラフィシステムを用いた三次元構造物表面

への任意のパターニングプロセスを提案し、繊維状基材に対して 3D マスク投影リソグラフィを行うことを目的とした 3D 露光モジュールを開発した (図③-6)。そして、3次元形状表面に最小線幅 $2\mu\text{m}$ の Cr パターンを任意に形成することが可能であることを実証した。これらを利用して、繊維状基材上に、従来よりも高感度な(抵抗温度係数 $0.00384 / ^\circ\text{C}$)抵抗型温度検出デバイスを作製することに成功した。

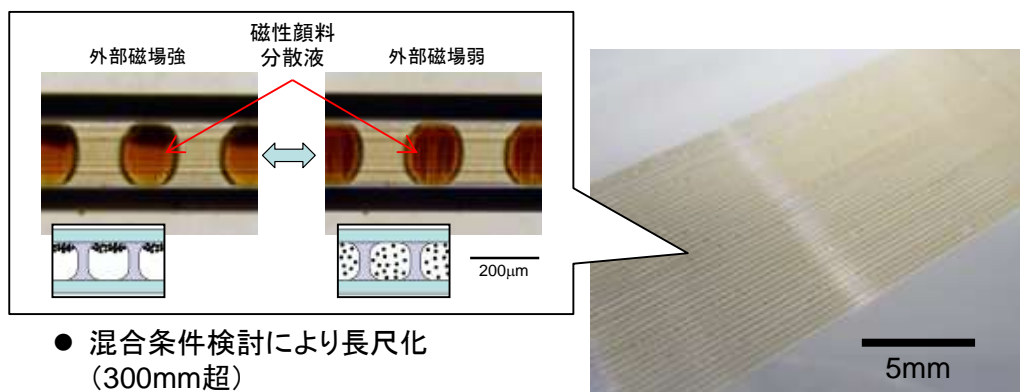


図③-6 3D 露光モジュール

中空繊維状基材内への微細構造作製プロセス：布状ディスプレイ等を可能とする繊維状反射型表示素子に必要な中空繊維状基材内流体内包均一セル状構造の作成技術として、マイクロ流路内混相流特に T 型マイクロミキサーを用いる均一スラグ流形成現象を応用する基本プロセスを提案し、表示デバイス試作によりその有効性を実証した。

具体的には、T 型マイクロミキサーと熔融シリカ・樹脂製(PFA、PC、PET)等の中空繊維状基材を使用し、紫外線硬化性樹脂と空気・水・シリコンオイル・イソパラフィン系溶媒等各種流体(单相・多相)の組合せにより、適当な条件下で均一スラ

グ流形成が可能であること、スラグ流パターンを維持したまま樹脂硬化し、流体材料の封止が可能であることを示した。表示素子の試作に関しては、電子ペーパーで一般的に用いられる電気泳動インクと同様の帯電顔料とイソパラフィン系溶媒による分散液、および磁性コロイド溶液により PC 中空ファイバ中にセル状構造を形成し、磁性コロイド溶液を使用する素子に関して外部磁場による駆動を確認した。また、これらのファイバ型素子をバンドルにより集積化したシート型デバイスの試作を行った（図③-7）。



図③-7 試作したファイバ型表示素子とシート

形成されるパターンの均一性向上のため、T型マイクロミキサーによるスラグ流形成機構に関する基盤技術開発を進め、均一性の高いスラグ流形成には連続相が高いぬれ性を維持することが重要であること、スラグ長さ変動の生じる要因が複数存在し、それぞれ対策可能であることなどの知見が得られ、それらを応用したT型マイクロ流路により変動係数0.1%台の高い均一性を達成した。また、パターン形成の数値的予測を目的とした流体シミュレーション技術に関しては、自由界面を表現するPhase Fieldモデルの改良、解法である有限要素法・格子ボルツマン法の数値安定性向上等の改善を進めた結果、界面張力が主要な駆動力となる条件下での高精度計算が実現し、実際の系とシミュレーションの定量的比較が可能となっただけでなく、実際の計測が困難なスラグ形成過程での圧力変動等の詳細が得られたことで、現象の物理的理解が飛躍的に進んだ。

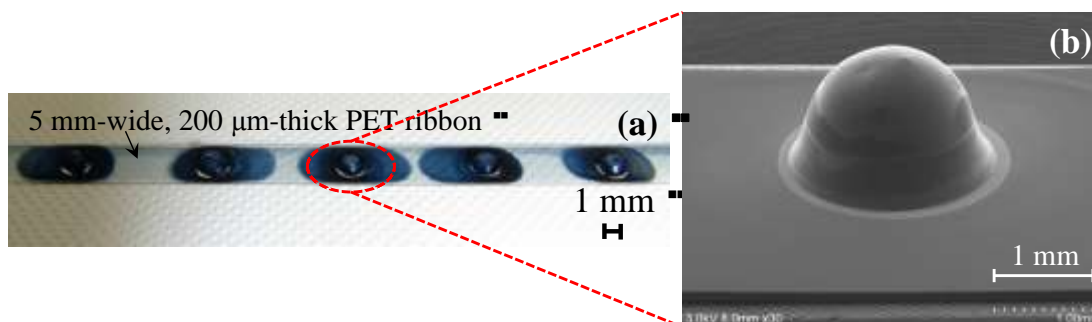
・異種繊維状基材の製織技術の開発

フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術：「10本×10本の模擬シートにおいて、接触圧力100MPaのもとで、比摩耗量が 10^{-4} mm/N・m以下、導電性繊維間の抵

抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する」とした最終目標を達成するため、リールツーリールシステムを用いて繊維状基材上に連続的に形成できる可動接点構造として、PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ接点構造と PEDOT:PSS 被覆エラストマー構造とを提案し、その接触の安定性や、構造の耐久性(耐摩耗性、信頼性)について検討した。

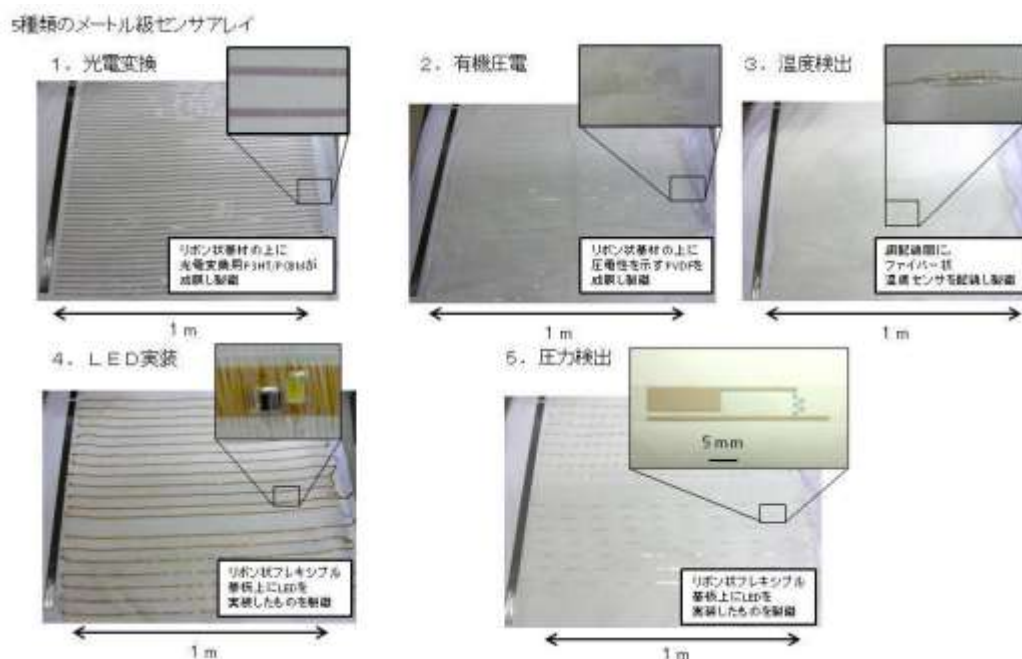
カンチレバーアレイによる可動接点構造については、長尺の PET 基材上で、CTYOP、PMMA、および PEDOT:PSS のダイコーティングと熱インプリントを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行う加工プロセスの開発に成功し、同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との繰り返し接触実験により、約 0.05N の荷重で安定的な導通を得られることが確認できた。また、カンチレバー構造を備えた接点を有する製織シートデバイスを試作し、曲率半径 10cm 程度の曲げ変形を繰り返し 10^3 回程度加えても良好な接触を維持し続けたことを示し、接点構造の有効性を実証した。

また、より簡便なプロセスで高速形成が可能な新規フレキシブル接点構造の開発を目的とし、導電性ポリマーを被覆したゴム状のシリコンエラストマーによる構造を提案するとともに、繊維状基材上で、PEDOT:PSS とシリコンエマルジョンのダイコーティングとディスペンシングを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行うことで作製するプロセスを開発した(図③-8)。同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との接触実験を行ったところ、約 1mN の荷重で安定的な導通(接触抵抗は 1Ω 以下)に至ることが確認できた。 100MPa の荷重で 10^6 回の繰り返し接触でも摩耗の発生は確認されず、高い耐久性を有することが確認できた。さらに、この構造を備えた製織シートデバイスを作製し、シートに曲げ変形を与えながら縦横基材間の抵抗を測定した結果、曲率半径 1cm までの曲げ変形を与えても抵抗の変化が発生しないことなどが判明し、接点構造の有用性を実証した。



図③-8 PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造

異種繊維状基材の製織技術の開発：メートル級布状センサアレイを実現するために、1) 繊維状基材上への有機導電膜、絶縁膜の連続成膜技術の開発、2) 繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装技術の開発、3) 繊維状基材状へ連続印刷技術の開発、4) 繊維状機材の製織によるシート化技術の開発の4点について開発を行った。1)においては、メートル級タッチセンサのための有機導電膜 PEDOT:PSS のコーティング技術を開発し、2)においては、チップ状デバイスとして 2 x 1.25 mm のチップ LED のフレキシブル基板への実装、リボン状基材への実装技術を開発した。また、連続実装のためにリールツーリール実装装置を開発し、LED のパッドサイズ以下のずれ量で連続実装できるプロセスを実現した。そして、3)においては、リールツーリール型スクリーン印刷機を導入し、PEDOT:PSS を用いた圧力センサアレイの連続形成プロセスを実現した。さらに、4)においては、アライメント機能やセルページグripperにより変形防止機能を持つ自動織機を開発し、幅 1.2 m で連続製織を実施して、光電変換、有機圧電、温度検出、LED、圧力検出の5種類のメートル級センサアレイの試作に成功した (図③-9)。また、タッチセンサによるメートル級での人検知や LED 点灯による照明としての機能の確認を行い、プロセスの有効性を確認した。



図③-9 製織した5種類のセンサアレイ (光電変換、有機圧電、温度検出、LED実装、圧力検出センサアレイ)

【今後の展開・期待】

【今後の展開・期待】

ナノ材料大面積均質塗布技術については、開発したエレクトロスプレー法での自己組織化膜の高速形成法は、色素増感太陽電池のみならず大面積基板の表面改質に有効である。また、ナノロッド形成プロセスや気層での会合法によるマイクロテクスチャー形成プロセスは、前駆体の材料の最適化によって自己組織化を制御し、簡便に大面積製膜が可能であるプロセスであることから、様々な応用が期待できる。

大型基板直接高速加工プロセスとして開発した大気圧プラズマ技術と局所雰囲気制御技術は、メーター級の大型面積基板上に高品位機能膜(Si 膜)を非真空プロセスでの形成を可能とする新規のプロセス技術であり、大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減が期待できる。さらに、Si 膜形成のほか酸化膜除去やエッチング等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術として展開が可能である。

連続的高品位機能膜被覆プロセスの特徴として、細幅長尺基材への高速成膜に特化している点、液体材料の塗布に広く用いることができる点が挙げられる。また、開発した膜厚制御手段については、そのダイス形状や液圧制御の力を変更することで様々な目的膜厚、粘度のニュートン流体に対して液圧を基準とした塗膜厚制御を可能とするものである。本研究開発の中では、PEDOT:PSS 導電膜、P3HT:PCBM 有機半導体膜、PVDF 圧電膜、PMMA 絶縁膜という、各種機能を有する代表的な薄膜を選択し、デバイスとしては有機薄膜太陽電池に焦点をあてたが、近年タッチパネルや有機 EL といった電子デバイス向けの塗布材料が盛んに開発されており、今後これらの分野への活用も期待できる技術と考えている。太陽電池の試作でも示したように膜厚制御以外にもそれぞれのデバイス、塗布材料に必要な処理条件を加味した成膜を行うことで、本手法は非常に有効な高速・連続の薄膜形成手段となると期待する。

繊維状基材表面への立体インプリント技術の開発において、開発した技術とその過程で得られた様々な知見は、様々な曲面への微細パターン形成や、ロール成形による高速パターン形成全般に対して、有用なものであると考える。そして今後は、開発した高速熱インプリントプロセス技術を、光学デバイスなどへ適用することが期待されるとともに、類似性のあるフレキシブル基材への電子印刷分野などへの応用展開が考えられる。

繊維状基材の連続高速露光技術で開発した MEMS 露光モジュールの作製技術、繊維状基材へのフォトレジスト塗布および繊維状基材薄膜の高精度マイクロマシニング

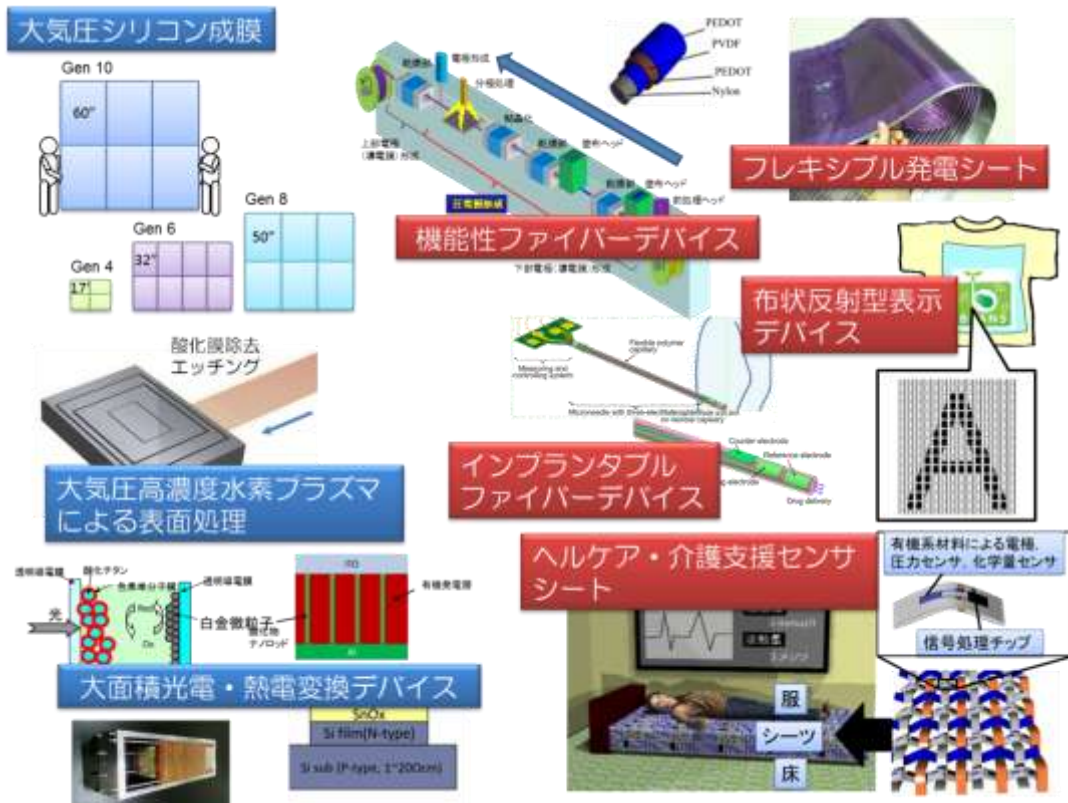
技術は、ナノ・バイオ技術と集積することによって、革新的な繊維状デバイスの開発に応用していく予定である。

中空繊維状基材内への微細構造作製プロセスについては、加工手段が限られる細管内に、反射型表示素子として使用可能な機能構造を実現するプロセスを開発したことは意義が大きいと考える。またその過程で、マイクロスケール混相流における均一スラグ流形成の現象理解に大きく貢献する実験事実の発見があった。特に T 型混合部ぬれ性がスラグ流形成挙動にどのように影響するかを明らかにしたこと、主要な変動要因の発生源とその対策を提示したこと等により、流体供給方法(シリンジポンプ)の変更無しに大幅な均一性向上を達成したことは有用な結果といえる。さらに、従来表面張力の影響が支配的であるため正確な計算が困難であったマイクロ流路内混相流の現象を高精度に数値解析可能な界面モデルおよび数値解法を実現したことで、実際の現象把握とプロセス条件予測が可能となった。この成果は、マイクロスケール混相流の多くの課題に適用可能であり、波及効果が大きいと期待される。

フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術では、当初の目標を十分に満足できる可動接点構造の開発を達成することができたが、本研究開発で示した新規技術や評価結果を、フレキシブル(e テキスタイル)デバイスの実用化進展に結び付けるとともに、それらの長期的な信頼性向上への有益なツールとして応用していきたいと考えている。

異種繊維状基材の製織技術の今後の展開として、まず、開発したリールツーリールチップ状デバイス実装装置による連続実装とアライメント機能を持つ自動織機を用いたデバイス製造プロセスの有効性を示すべく、様々なセンサや回路を実装したメートル級デバイス開発を進めていく。また、繊維状基材上へ導電性ポリマー以外の機能性材料を印刷することで、さまざまな機能を持つパターン付き繊維状デバイスを実現するとともに、メートル級デバイスへの展開を行っていく。さらに、開発したメートル級センサシート製作プロセスの有効性を示すために、タッチセンサや LED 照明や有機圧電デバイスなどについて、メートル級で使用するアプリケーションの開発を行う必要がある。従来のセンチメートル級で機能するアプリケーションではなく、床や壁など大面積で貼って機能するセキュリティーや介護などのアプリケーションを開発していきたいと考えている。また、他のセンサについてもベッドなどへ敷いて人の健康状態を管理するなどのさまざまなアプリケーションについても開発していく必要があると考える。これらのアプリケーションを開発していくことで、真に必要となる製造プロセスが明確となり、より実用性の高いプロセスへの発展が期待できる。

図③-10 に今後の展開の全体像を示す。



図③-10 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の今後の展開

(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

(1)-1 ナノ材料大面積均質塗布技術の開発

(1)-1-1 はじめに

a. 背景

本プロジェクトにおいてはエネルギーハーベストデバイスが一つのターゲットになっている。H20-22当初は自己組織化を利用して現在非常に活発に研究がおこなわれている色素増感型デバイス¹⁾や有機薄膜太陽電池²⁾に着眼し[図③-(1)-1.1]、これらのデバイスを、自己組織化を元にしかつ大面積適用可能なプロセスで製造することを一つの目標とした。色素増感型デバイスは酸化物(酸化チタン、酸化亜鉛)のナノ粒子もしくはナノワイヤー上に色素の自己組織化膜が形成されたハイブリッド型デバイスである¹⁾。酸化物のナノ構造を10 μm 透明導電膜上に形成し、この上に色素の自己組織化膜を形成した場合、平坦な酸化物基板に色素の自己組織化膜を形成した場合と比較して、1000倍以上の光電流を発生させることができるといわれている。また有機薄膜太陽電池においても導電性酸化物のナノ構造上に有機薄膜を形成することで下地の表面凹凸の増大により光電流が増大する効果が大きいことが知られており、有機・無機ハイブリッド化により効率が上がってきている³⁾。

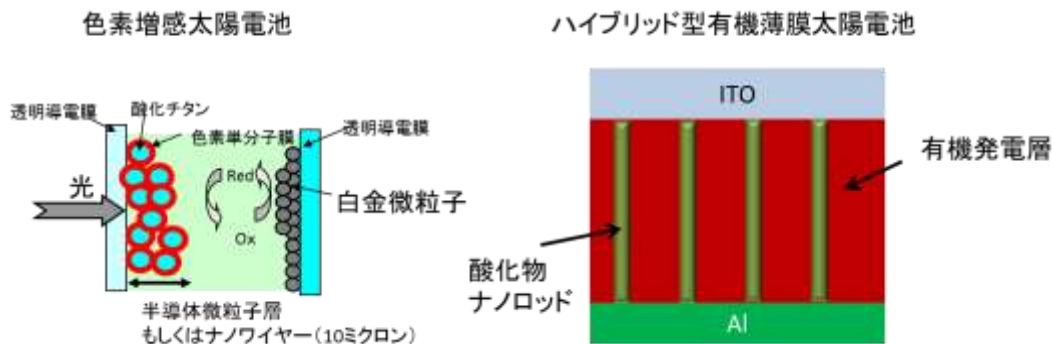
またシリコン系の光電変換デバイスの高効率化に関してもマイクロ構造の最適化により特に近赤外光から赤外光を有効に取り込む手法の確立が望まれている。

b. 従来技術(限界、課題等)

これらのデバイスを形成するプロセスとその問題点について整理する。有機の自己組織化膜に関しては従来まで自己組織化膜は実験室レベルでは分子を含んだ溶液に浸漬する、もしくは分子の蒸気をCVD等の手法で基板上に吹きかける手法で形成されてきた。しかし単分子膜が基板を十分覆い尽くすためには3時間から1日という製造技術の観点からは効率的でない時間がかかることが問題である。

また酸化チタンなどの酸化物ナノ構造形成プロセスにおいても、ドクターブレード法などの基板へ塗りつける手法もあるが、メートル級の大面積デバイスには噴霧をベースにしたプロセスには装置が簡便になる等の利点がある。また製造装置としても噴霧型プロセスでナノ構造をあらかじめ形成したのちに、色

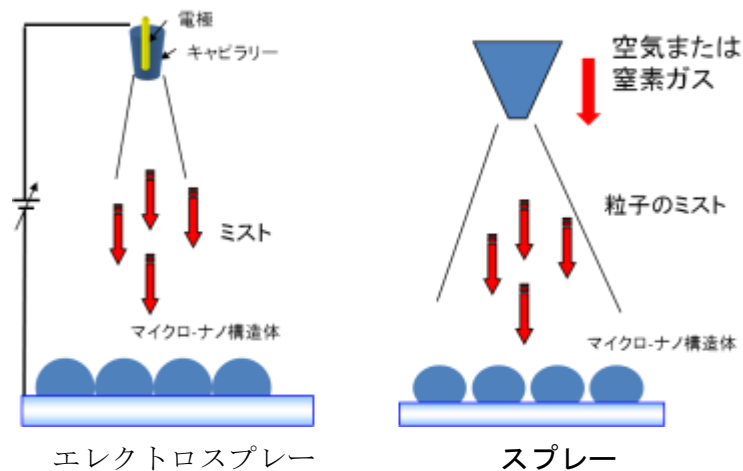
素の自己組織化膜を連続形成できれば極端に言えば一台の装置で大面積デバイスを一括製造できる装置を作ることが可能になる。



図③-(1)-1.1 色素増感型デバイスおよびハイブリッド型有機薄膜太陽電池の概念図

有機の自己組織化膜に関しては従来まで自己組織化膜は実験室レベルでは分子を含んだ溶液に浸漬する、もしくは分子の蒸気を CVD 等の手法で基板上に吹きかける手法で形成されてきた⁴⁾。しかし単分子膜が基板を十分覆い尽くすためには3時間から1日という製造技術の観点からは効率的でない時間がかかることが問題である。

大面積基板に高速にナノ構造を形成する方法としては従来からあるスプレー法などの噴霧による手法が考えられる。スプレー法においては図③-(1)-1.2に示す通り、大まかに2種類の手法がある。一つの手法は、エレクトロスプレーである^{5),6)}。この方法では溶液等は基板とキャピラリー間に数 kV~30 kV 程度の高電圧を印加することでミストを形成することができる。またキャリアガスが不要である特長も持つ。エレクトロスプレーにおいては粘度の高い高分子溶液やその高分子溶液と金属塩を混ぜた系では金属酸化物のナノファイバーの形成が可能である。



図③-(1)-1.2 マイクロ構造形成のためのスプレー法

もう一つはキャリアガスを用いたスプレー法⁷⁾で、基板に単純に反応性の分子や金属塩を含有させた溶液を吹きかけて分子膜や金属酸化物を形成させることが可能である。(金属酸化物の場合には基板を加熱させることで酸化反応を起こす必要がある。)

c. 要素研究での取り組み（主要成果等）

H20-H22 においては、主に有機系光電変換デバイスの製造プロセスを目指して：1) スプレー法での自己組織化膜の高速形成；2) エレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成とそのエキシマランプ照射による熱処理の低温化、に成功した。また有機太陽電池の光電流増強のために酸化スズナノロッドの作製に組み込み酸化スズ前駆体の選択で非常に微細な酸化スズナノロッド構造の形成に成功した。60 個/ μm^2 以上の非常に多くの個数のナノロッドの形成を達成した。

d. 実証/基盤技術研究の狙い

H23 以降の展開として現在実用化されているシリコン系太陽電池にも適用できるマイクロ構造体への形成に研究をシフトさせた。要はこれまでの技術を実用化されている系に適用可能な技術とすることを実用化の定義とした。H23 年度以降は、マイクロ構造の形成を中心にした研究に特化し、数密度の高い 2 μm 径以上のホールもしくはドット構造の構築を目指した。

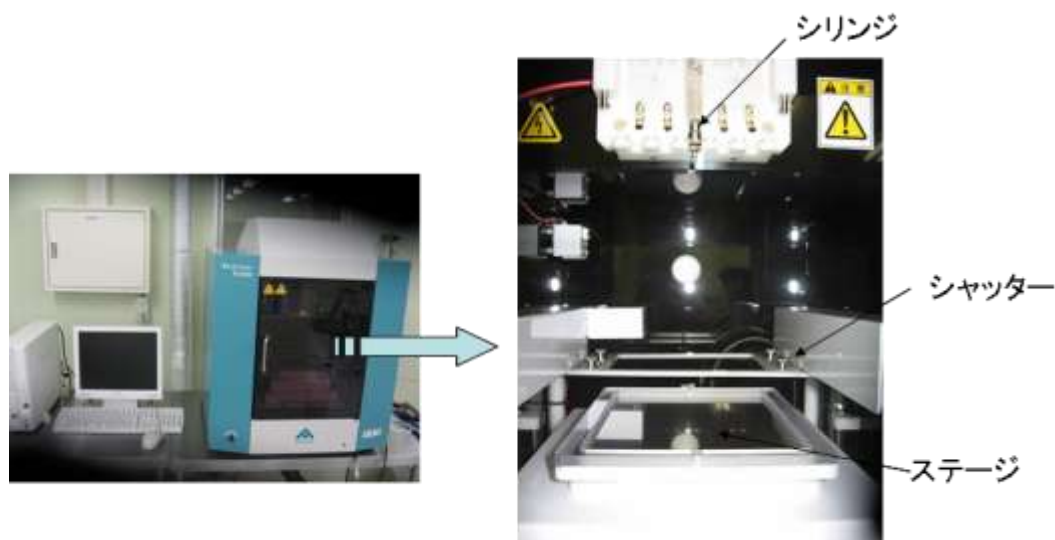
(1)-1-2 要素研究の概要 (H20-H22)

(1)-1-2-1 エレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成

これを踏まえて H20 年度の目標は、エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンのナノ構造を高さ方向 100 nm の厚さに 20 mm 角基板に 10 分以内で均一に形成することとシランカップリング剤の自己組織化膜については 20 mm 角基板に 10 分以内での形成を達成する、こととした。まずエレクトロスプレー法について報告する。まず本年度はエネルギー材料の基板でナノ構造化によって効率が上がる酸化チタンに材料を絞って検討を行った。基板とキャピラリーに数〜数十 kV の高電界を印加することで材料が基板に飛び出す。本年度導入した装置の写真を図③-(1)-1.3 に示す。

粘度の高い試料であればこの際にキャピラリーの細い部分でファイバ化され、ナノファイバーとして基板に堆積される。当初は粘度の高い高分子と酸化チタンを形成する試薬 (TAS-FINE : $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ フルウチ化学製) の 2 wt% の水溶液とポリビニルアルコールを 1 : 1、もしくは 3 : 2 で混合したゲル溶液を ITO (Indium Tin Oxide、酸化インジウムスズ) 基板上にスプレーする実験を行った。

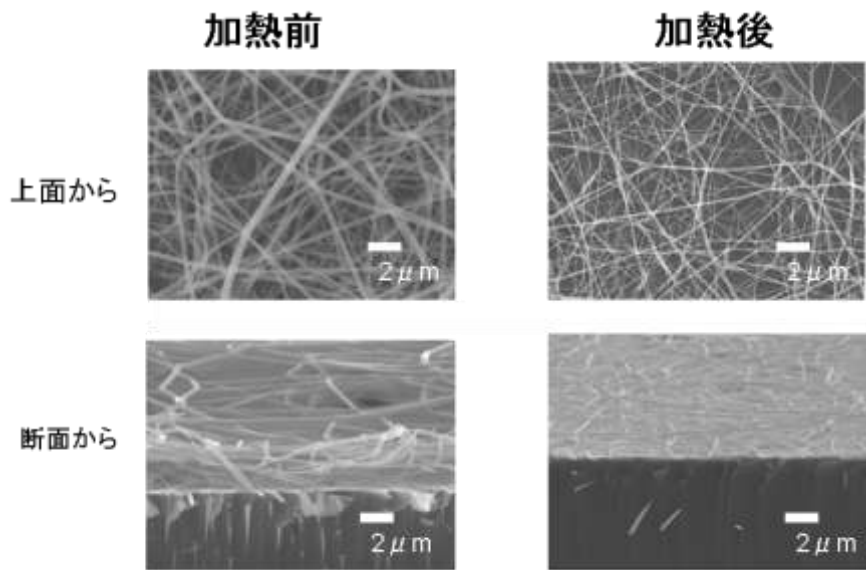
ファイバの試料の評価は SEM で行った。断面観察で PVA と TAS-FINE が混合していると思われるナノワイヤーが 5 μm 程度 ITO 上に堆積していることがわかった [図③-(1)-1.4]。



全体図

製膜系内部の写真

図③-(1)-1.3 エレクトロスプレー装置

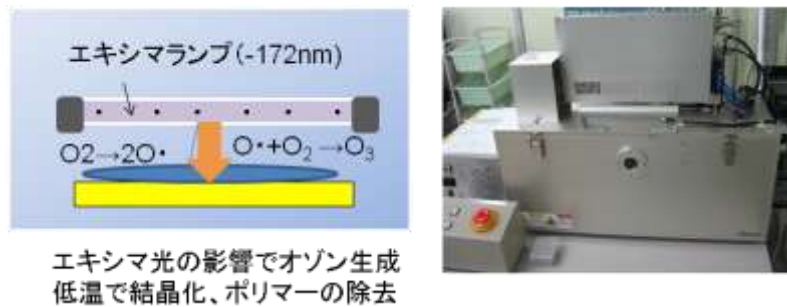


図③-(1)-1.4 エレクトロスプレー法で作製したナノファイバーの SEM 像

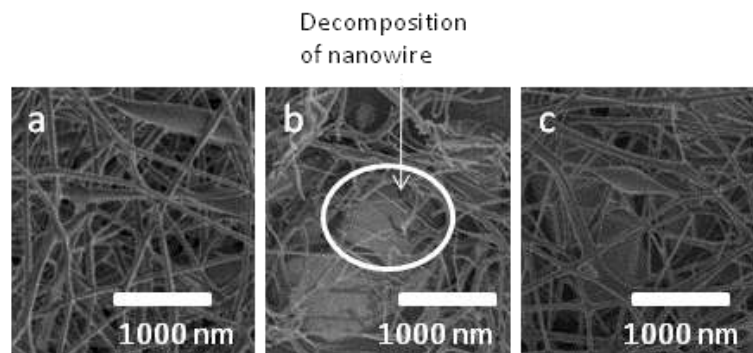
堆積時間は 40 分であるので、 0.125 nm/min の堆積速度になる。またこれを 500°C 大気中で加熱した場合には膜厚は $1 \text{ }\mu\text{m}$ 程度と薄くなった。Ti のある部分が TiO_2 であることはケミカルシフトがより明瞭である X 線光電子分光法からも確認できた。ただし単純なナノワイヤーの体積減少というわけではなくナノ構造からポリマーを取り去る際に堆積した上部構造が一緒にはがれている可能性もあり、低温でマイルドな条件でのワイヤの熱処理法の検討が必要であった。

H21 年度はその低温熱処理を行うためにエキシマランプ照射下での加熱によるポリマー除去を検討した。現在、エキシマランプとして 100 mW/cm^2 の強度を出せる装置であるエム・ディ・エキシマ社の装置を用いた [図③-(1)-1.5]。

SEM 観察においても、 300°C 以下の加熱では、未加熱のもの比べてワイヤ径は大きな変化はなかったものの [図③-(1)-1.6(a),(b)]、単純な大気中の加熱では SEM 写真に示すような部分的なワイヤの破壊が見受けられた。これに対し、エキシマ照射下では特段ワイヤ構造が壊れているなどの箇所は見受けられなかった [図③-(1)-1.6(c)]。



図③-(1)-1.5 エキシマランプ照射の概念図（左）と装置の外観図（右）



図③-(1)-1.6 酸化チタンナノワイヤーを形成した ITO 基板上の SEM 写真：
(a) 熱処理なし、(b) 300°C 大気中熱処理、(c) 150°C エキシマランプ照射下熱処理

(1)-1-2-2 エレクトロスプレー法による酸化スズナノロッドの作製

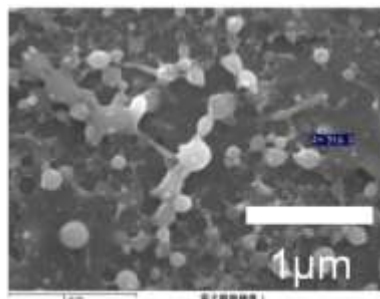
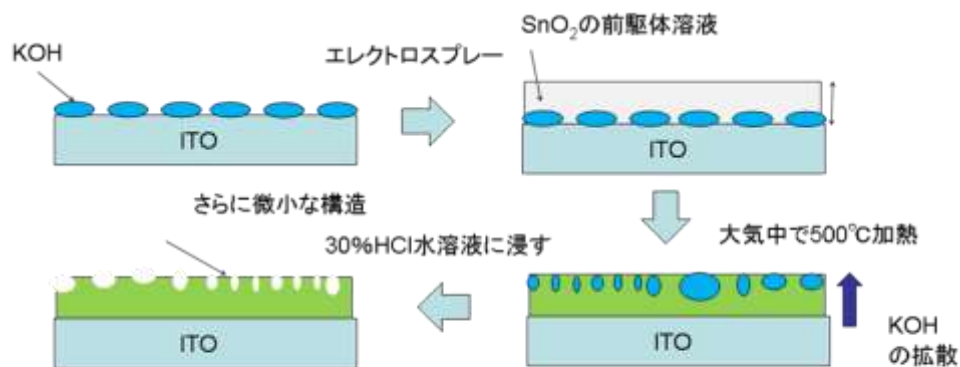
続いて酸化スズを高品位マイクロ・ナノ構造体とする研究に着手した。酸化スズを選択した理由は、酸化スズは他の酸化物材料と比較し、化学的に安定であるからである。この安定性は有機系太陽電池にも有効であろう。しかし、酸化スズの問題は化学的に酸にもアルカリにも非常に溶けにくいために化学エッチングが困難であるという深刻な問題を抱えている。製造プロセスとしては別の手法でのマイクロ・ナノ構造形成法の開拓が必要である。この問題を解決するために酸化スズにおいては、犠牲層となる化学的にやや不安定な材料を混ぜて堆積させ、この犠牲層をエッチングすることによりマイクロ・ナノ構造体とするプロセスを検討した。

以下実験と成果について記載する。まず、用いた酸化スズ形成用の前駆体は高純度化学製 MOD 用材料である。導電性を付加するために酸化アンチモンを 5-10% 混合している。基本的に溶媒は酢酸ブチルであり、前駆体全体の濃度は 2% である。図③-(1)-1.7 上に示すように、ITO 上に犠牲層としての KOH 層を KOH 水溶液に浸漬することで形成した。エレクトロスプレーで噴霧しやすいようにエタノールで

半分に希釈した酸化スズの前駆体を ITO 付きガラス基板上に 27 kV で 15 分間噴霧し、その後 500 °C ~ 550 °C で 1 時間焼成した。30% HCl 水溶液に 1 時間室温で浸して犠牲層を除去した。図③-(1)-1.7 にこれらのプロセスフローと表面構造の SEM 観察結果を示す。

興味深いことに犠牲層を利用したプロセスでもナノ粒子がつかなくなった構造が形成されることがわかった。当初はこれも犠牲層の効果であると判断していた。しかしこの場合 100 nm 以下のピラー径の数密度は 20 個/ μm^2 であり有機系太陽電池用のナノ構造としては不十分であった。数密度向上のためには溶液の粘度や溶質の状態、基板の熱処理などの改善が必要であると判断した。

そこで汎用的な試薬の利用により数密度を上げることについて検討した。従来まで酸化スズ薄膜形成には SnCl_4 が使われてきたが⁹⁾、 SnCl_2 を前駆体とする場合にはより微細なナノ構造体が形成されると報告されている¹⁰⁾。また熱処理温度がこれまでは 500 °C 以上としていたが、 SnCl_2 を前駆体とする場合には構造変化が 300 °C 前後で生じるということが報告されていた。そこで SnCl_2 を前駆体として用いた実験を行った。

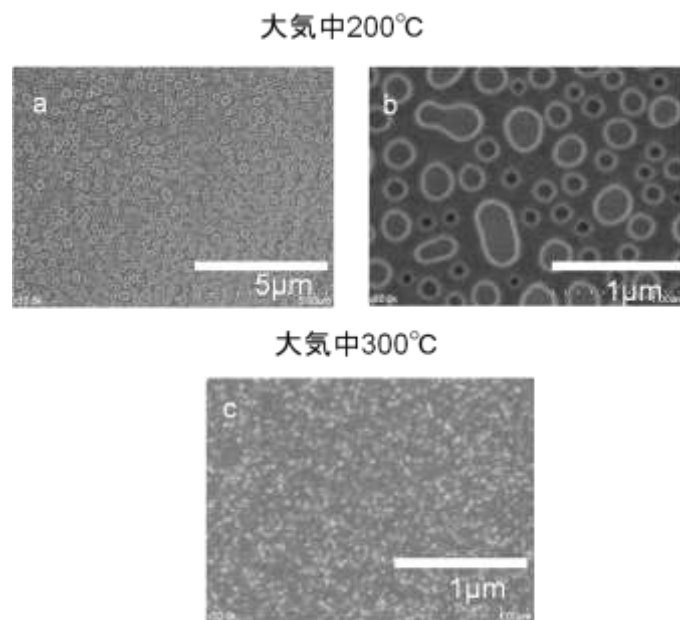


図③-(1)-1.7 犠牲層を用いたときのプロセスとその SEM 写真

エタノールで希釈した SnCl_2 (4 g/100 ml) を上記と同様の条件で平坦な ITO 基板上に 27 kV で 15 分間噴霧し、200 °C ~ 300 °C で大気中にて 1 時間焼成した。その後 SEM で表面構造観察を行った結果を図③-(1)-1.8 に示す。

200 °C では粒子径はそれほど小さくならなかったものの興味深いことにより均一な粒子が並んでいることがわかった [図③-(1)-1.8(a),(b)]。数密度としてはドットの数密度が 20 個/ μm^2 よりは低い非常にきれいなナノドットが配列していることが分かる。

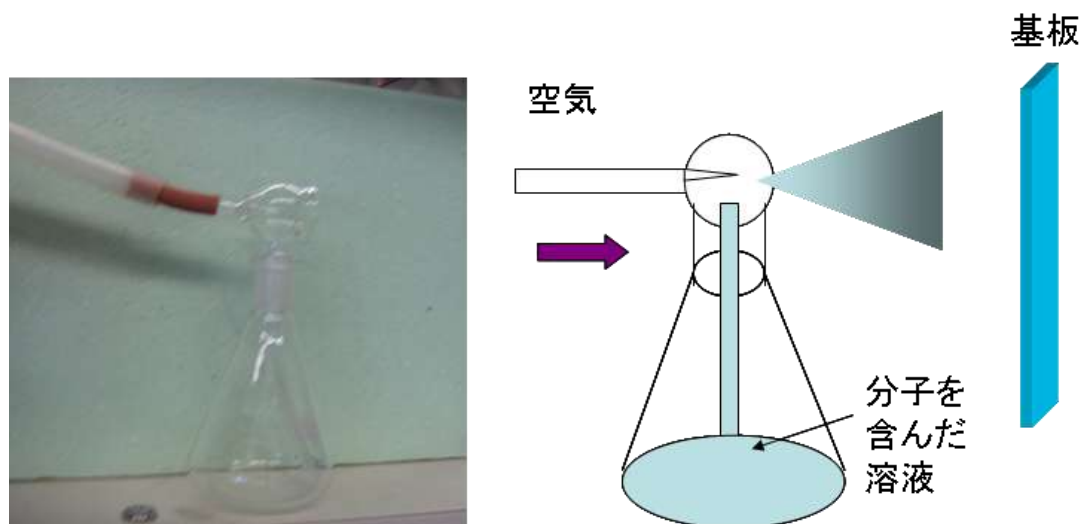
これに対して、300 °C 以上での加熱処理では [図③-(1)-1.8(c)] 粒子がより小さくなった。基板の ITO への熱処理の影響により ITO がこのような変化を生じるとも思われたが、ITO 基板のみではこのような変化は見られなかった。ドットの数密度が目標を超える 60 個/ μm^2 近くが得られた。文献によると SnCl_2 を前駆体に用いた場合、融点よりも低い 250 °C 以下では粒子径は大きい、融点 (280 °C) を超えるところから熱分解が生じるため 300 °C 以上ではさらにより小さい粒子になると報告されている。実験結果からも確かに粒径、数密度については数字を満足させることができた。



図③-(1)-1.8 SnCl_2 を用いたときの表面の SEM 写真
(a)200°C 熱処理後、(b) 200°C 熱処理後の拡大図、(c) 300°C 熱処理後

(1)-1-2-3 スプレー法による自己組織化膜の高速作製

スプレー法による自己組織化膜作製について述べる。自己組織化膜についても膨大な種類があるが、本研究においては酸化物基板に比較的容易に分子が吸着しやすいシランカップリング剤で酸化チタン薄膜を基板として実験を行った。図③-(1)-1.9 にスプレーに用いた噴霧器の写真と実験の概念図を示す。



図③-(1)-1.9 スプレーに用いた噴霧器の写真と実験の概念図

今回実験に用いた分子は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ である。1 mM のエタノール溶液を作製し、3 時間の浸漬を行った試料と 1 分間スプレーした試料（2 センチ角）を比較した。3 時間の浸漬を行った試料では水に対する接触角は 90° であったが、スプレーの試料でも接触角は $90\sim 92^\circ$ とほぼ同じ値が得られた。また XPS からは 3 時間浸漬のもので C1s/Ti2p が 2.5、スプレー法では 4 か所測定したが 2~5.9 とばらつき、低い 2.0 の箇所と 5.9 と大きな値を示した箇所に分かれた [表③-(1)-1.1]。

表③-(1)-1.1 スプレー法で作製した自己組織化膜の基板上の量と物性

作製法	XPS での定量 (C1s/Ti2p)	水に対する接触角 ($^\circ$)
浸漬 (3 時間)	2.5	90
スプレー1分	2.0~5.9	90~92

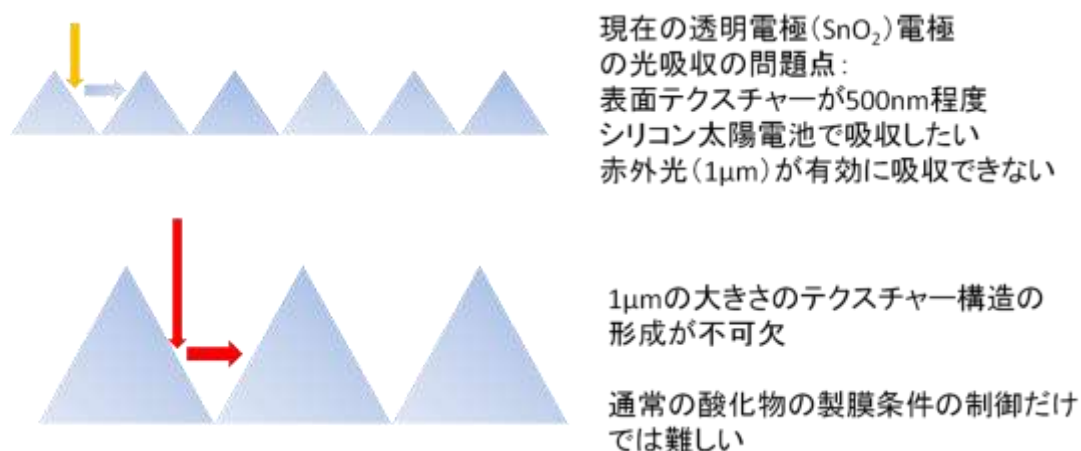
これも多層化の影響があるものと考えられる。しかしこの結果からスプレー法が有機分子自己組織化膜の高速形成に有効であることが分かった。

(1)-1-3 実証/基盤技術研究の概要

(1)-1-3-1 酸化スズマイクロ構造の作製

ナノ構造の応用出口としてシリコン薄膜用の基板材料の開発も重要である。特に大気圧プラズマやミストジェットなどでシリコン薄膜の基板としては、他の酸化物材料と比較し、製膜時の加熱やプラズマ照射時にシリコン中への金属元素の拡散が少ない材料として酸化スズが有効であると考えられてきた。酸化スズはドーピングなどで比較的高い導電性も確保できるため、すでに実用的な透明導電膜として用いられている。

酸化スズのマイクロ構造形成については従来から多数報告があるものの、500 nm 程度のマイクロテクスチャーが主にできてしまい、これを超える構造形成は非常に困難であった⁹⁾。しかし1~2 μm のサイズのマイクロテクスチャーとすることでより長波長の赤外光の吸収が可能となりシリコン太陽電池の赤外光吸収能を向上させ、高効率化に有効な透明電極となりえる [図③-(1)-1.10]。特にシリコンの場合には1 μm 以下の光を吸収するため、それよりもより大きなテクスチャーのほうが光吸収効率は高くなると考えられる。



図③-(1)-1.10 目標とする酸化スズマイクロ構造の概念図

以下の3つのこの困難を克服する方法を考えついた。

- ① 自己組織化構造をテンプレートにしたマイクロ構造形成
- ② マイクロメートルオーダーの酸化スズ粒子の直接噴霧
- ③ エレクトロスプレーによるナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成

H23 には最初の 2 つの方法を試し、H24 に 3 つ目の方法について実験を行った。以下、マイクロ構造形成に成功した、自己組織化構造をテンプレートにしたマイクロ構造形成とマイクロメートルオーダーの酸化スズ粒子の直接噴霧、エレクトロスプレーによるナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成の結果について簡単に報告する。

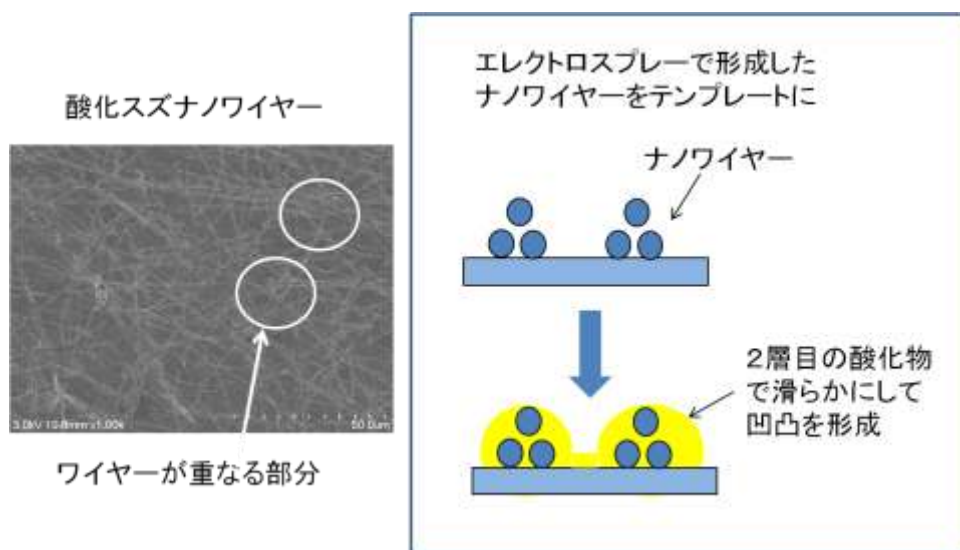
(1)-1-3-2 自己組織化構造をテンプレートにした酸化スズマイクロ構造の作製

シリコン太陽電池の場合には従来から光吸収量を増やすにはシリコン基板のほうが凸になる逆ピラミッドとシリコン基板が凹になるピラミッドの 2 種類の形が報告されている。薄膜シリコン型太陽電池の場合には透明電極がピラミッドとなるために、主にシリコンが逆ピラミッドになると考えられる。一方シリコンをピラミッドもしくは凹にするには透明電極側をホール形状にする必要がある。

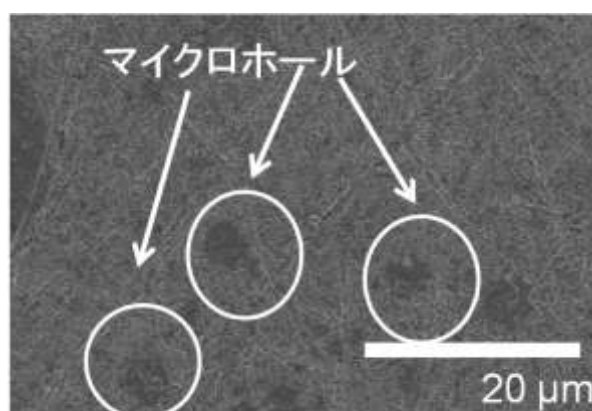
H21 年度前半まで、エレクトロスプレーにより酸化チタンのナノ構造体形成を行っていた。本手法で形成できるナノワイヤー構造を広い視野から観察するとマイクロメートルレベルの凹凸が自然とできている。これはナノワイヤーの表面での密度の違いによるマイクロメートルの凹凸である。この上に酸化スズの前駆体をスプレーし、凹凸を埋めることでマイクロホールを効率的に形成することを考案した [図③-(1)-1.11]。以下実験について記す。

プロセスの概念図は図③-(1)-1.11 右に示す。用いた酸化スズ形成用の前駆体は高純度化学製 MOD 用材料である。導電性を付加するために酸化アンチモンを 5～10%混合している。基本的に溶媒は酢酸ブチルであり、前駆体全体の濃度は 2%である。ナノワイヤーの形成は MOD 用溶液 50%のエタノール溶液とポリビニルアルコール(PVA)水溶液を 1 : 1 で混合し、基板とキャピラリーに 27 kV の高電界を印加し ITO 基板の上に酸化スズのナノワイヤーを形成した。ここで約直径 500 nm の酸化スズ前駆体と PVA 混合のナノワイヤーが形成できる

この後、周囲の PVA からなるポリマーを 400～500 °C で大気中の 1 時間加熱処理で焼き切り、続いて再度エレクトロスプレーで MOD 用溶液 50%のエタノール溶液を 27 kV で基板の上に噴霧し、全体を滑らかにしてマイクロ構造を形成した。そして最後に 400～500 °C で大気中の 1 時間加熱処理を行い、酸化スズの結晶化を行った。その後 SEM で表面構造観察を行った [図③(1)-1.12]。

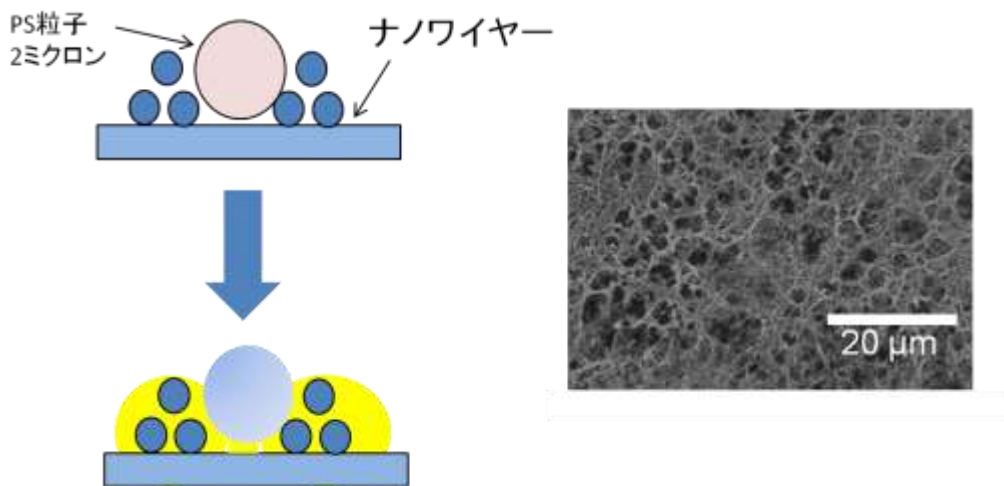


図③-(1)-1.11 ナノワイヤーをテンプレートにしたマイクロ構造作製法の概念図



図③-(1)-1.12 ナノワイヤーをテンプレートにした酸化スズマイクロ構造のSEM写真

SEM 観察からマイクロホールがところどころに形成されることが判明した。しかし数密度が十分でない。よってこの表面のホール密度を上げるために $2\ \mu\text{m}$ のポリマービーズを犠牲層にし、ナノワイヤーにおいて酸化スズ膜を形成しさらに加熱処理をするプロセスを考案した [図③-(1)-1.13 左]。この場合、前述のプロセスにポリマービーズを表面に滴下する工程をいれた。この場合、単なるナノワイヤーを利用する場合よりも高密度に $2\ \mu\text{m}$ 径のマイクロホールが形成されることが分かった [図③-(1)-1.13 右]。

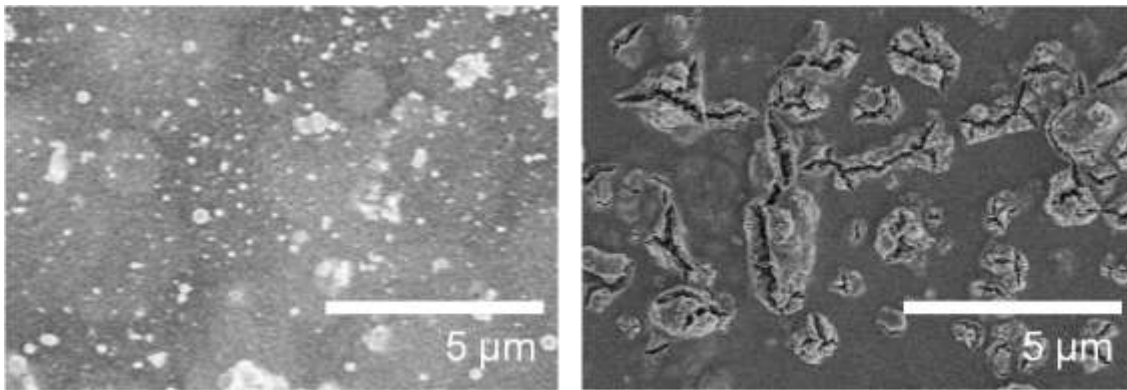


図③-(1)-1.13 ナノワイヤーと PS ビーズをテンプレートにした酸化スズ
マイクロ構造の作製法の概念図(左)と SEM 写真(右)

(1)-1-3-3 マイクロメートルオーダーの酸化スズ粒子の直接噴霧によるマイクロテクスチャー形成

これら以外に凸構造を簡便に作製する一つの方法として、すでに形成されたマイクロ粒子を利用することが考えられる。市販されているマイクロ粒子として高純度化学製のアンチモンドープ酸化スズマイクロ粒子を活用した。平均粒子径は $2\ \mu\text{m}$ を大きく超える。このマイクロ粒子をエタノールに溶解し、この溶液を MOD 用溶液 50% のエタノール溶液と 1 : 1 で混合し、エレクトロスプレーで基板とキャピラリーに 27kV の高電界を印加し ITO 基板の上にマイクロ粒子を噴霧した。

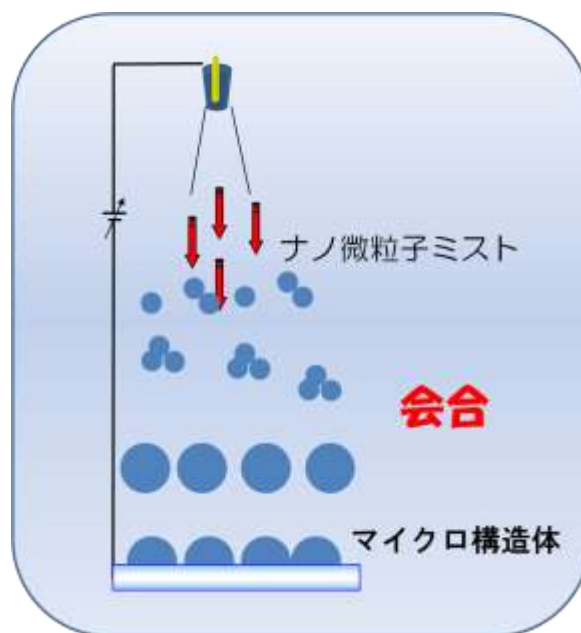
エレクトロスプレーではマイクロ粒子の製膜はできなかった。これを克服し、より高濃度の溶液も使用できるようにということで、ネブライザーによるスプレー法での製膜も行った。この場合には製膜時に高い温度 (350°C) での基板加熱が可能である利点がある。低濃度 ($0.05\ \text{g/mL}$) の溶液を用い、ネブライゼースプレーでのマイクロ粒子形成を行った。基板加熱を 250°C とし、ネブライザーで溶液を 1 分間スプレーすることで ITO 基板にマイクロ粒子を製膜した。MOD 溶液の成分の結晶化のためにさらに大気中で 400°C 、1 時間加熱した。その場合の表面構造の SEM 写真を図③-(1)-1.14 に示す。スプレー時間はわずか 1 分であるものの、マイクロ粒子の表面密度はエレクトロスプレーの時より非常に大きくなった。これはネブライザーからのミストの量がエレクトロスプレーで発生するミストの量に比べ非常に多いために高速で高密度なマイクロ粒子膜の形成が可能になったためと思われる。



図③-(1)-1.14 マイクロ粒子を噴霧して形成した ITO 上の酸化スズマイクロ構造の SEM 写真 [(左)エレクトロスプレー (右)スプレー]

(1)-1-3-4 エレクトロスプレーを用いたナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成

マイクロ粒子形成法として興味深い手法の一つにエレクトロスプレーを用いてナノ微粒子の集積化による階層構造形成によってマイクロ粒子を形成する方法がある。¹⁰⁾ この方法は印加電圧と溶媒の組成で微粒子の集合体からなる粒子径を比較的容易に変えられることにある [図③-(1)-1.15]。



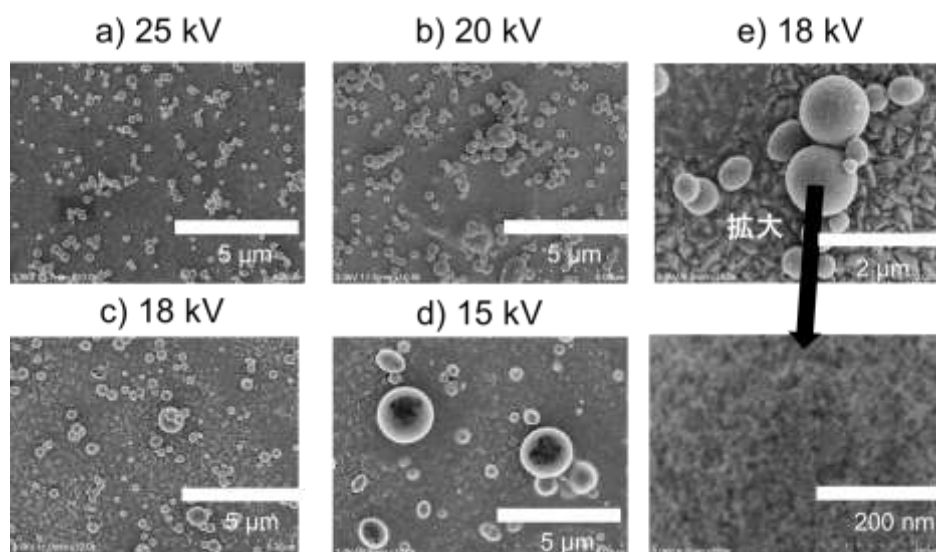
図③-(1)-1.15 エレクトロスプレーを用いたナノ粒子の空間会合によるマイクロ粒子の直接形成の概念図

原理的には印可電圧によってナノ粒子が荷電し、それらが空間で会合していくものと考えられる。この現象を説明している以下の式をもとに考えると、印可電圧に応じて粒子径が大きくなることが期待できる[11]。

$$Q_R = 2\pi(16\sigma_l\epsilon_0r^3) \cdots \cdots \textcircled{3}-(1)-1$$

Q_R 、 σ_l 、 ϵ_0 、 r はそれぞれ:電荷量、液体の表面張力、空間の誘電率、液滴の直径である。

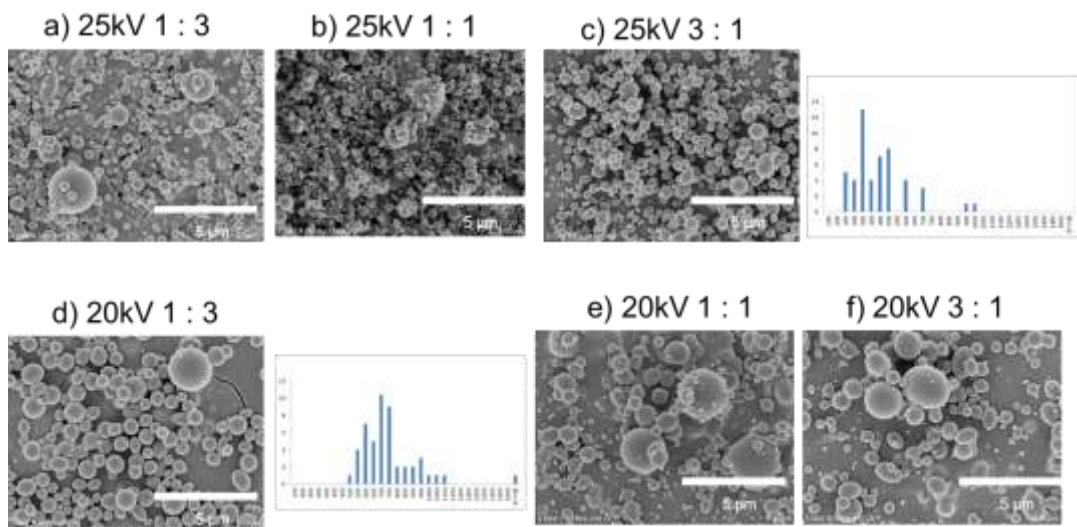
まず単純に印加電圧依存性を調べてみた。詳細な実験条件は電圧:15 kV~25 kV、溶媒は水とエタノールの1:1混合溶媒、5nm粒径のSnO₂粒子 濃度20wt%、基板にはFTO (SnO₂:F)付きガラスを用いた。図③-(1)-1.16にFTO基板上のマイクロ構造体のSEM写真を示す。用いたナノ粒子の直径が5 nmであるため、いずれの条件でも100 nm以上の球状粒子が観察されており、ナノ粒子の空間での会合が生じているのは明らかである。しかし平均粒径は印加電圧が上がるほど小さくなっている。印加電圧はむしろ粒子の加速電圧としても働くために粒子の滞留時間が短く、会合体があまり大きくなりえないことによるものと考えられる。また拡大観察したところ、もともとのナノ粒子が高密度に会合していることがわかった [図③-(1)-1-16(e)]。



図③-(1)-1.16 ナノ粒子の空間会合で形成されたマイクロ粒子のSEM写真
(a)25kV; (b) 20kV; (c)18kV; (d)15kV (e)18kV で形成された粒子の拡大図

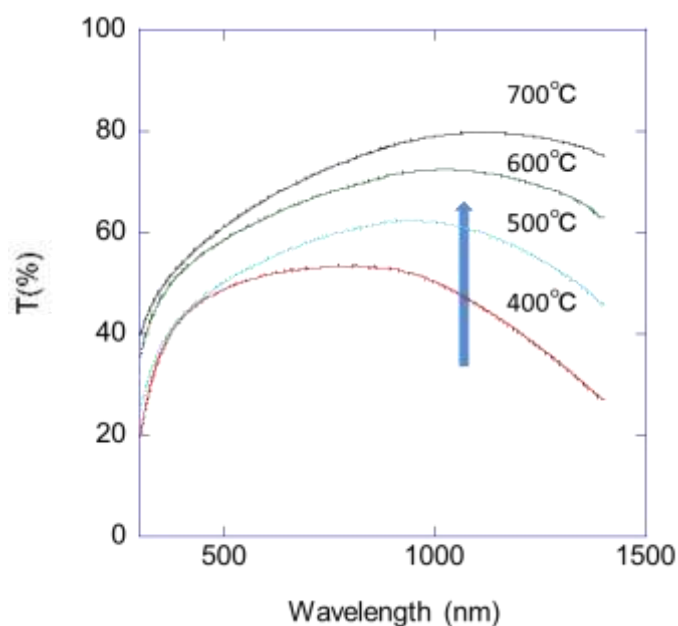
[マイクロ粒子はナノ粒子の会合体である]

続いて、最適条件の探索に入った。比較的高密度な粒子数が得られる 25 kV と全体的に中間レベルの印加電圧として中間的な値である 20 kV の印加電圧においてエタノールと水の比率を変えてみたところ、エタノール：水=1：3 において平均粒径が 700 μm 程度になった[図③-(1)-1.17]。また粒径分布も非常に狭くなった。ミクロンオーダーの会合体の個数は少ないもののそれでも赤外光吸収を目指す透明導電膜用途には十分な物性が期待される。



図③-(1)-1.17 ナノ粒子の空間会合で形成されたマイクロ粒子の SEM 写真(2)
水とエタノールの混合比を変えた場合；(a)25 kV 1：3、(b) 25 kV 1：1、(c)25 kV 3：1、
(d)20 kV 1：3、(e)20 kV 1：1、(f) 20 kV 3：1 [(c)と(d)には粒径分布付]

続いて光透過性について紫外可視分光計で測定した [図③-(1)-1.18]。通常の透明導電膜の場合には可視光部分の透過性 80%以上が求められる。しかしこれまでの透明導電膜材料と異なっているのは赤外領域の透過率が高い曲線となっていることである。このような透過スペクトルはマイクロ粒子構造特有のものかもしれない。また比較的高いことが予想され近赤外領域の光取り込みには有望である。



図③-(1)-1.18 マイクロ粒子膜の紫外可視スペクトル

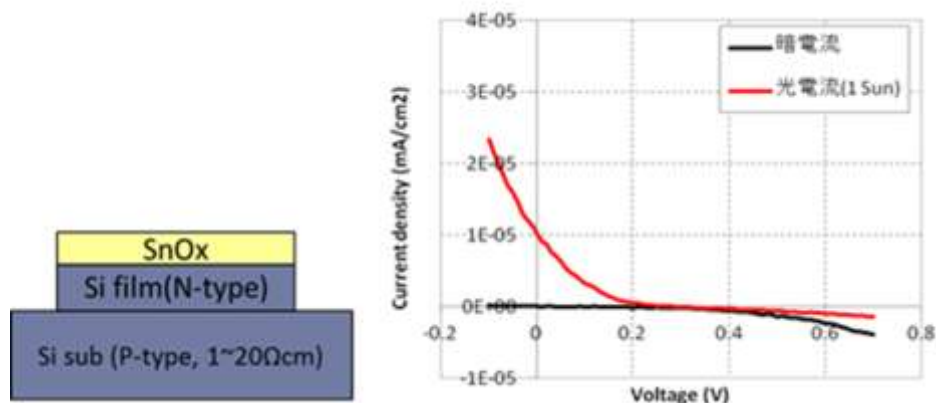
[マイクロ粒子構造作成条件は 20 kV 1 : 3 とし、その後の焼成条件を変化]

電気抵抗については現段階ではあまり低くなく $2 \times 10^6 \Omega/\square$ のオーダーであった。これはもともと用いている酸化スズのナノ粒子の電気抵抗が高いためである。しかしより元の抵抗の低い ITO ナノ粒子を用いた場合には $20000 \Omega/\square$ と一桁抵抗が小さくなった。電気抵抗を下げるには元々の電気抵抗の低い微粒子を用いることでより低い値を得ることができると考えられる。

続いてこのマイクロ構造形成技術をもとに光電変換素子の試作に取り組んだ。当初はこの基板の上に大気圧プラズマで形成した多結晶シリコン薄膜の形成により光電変換素子の試作を行ったものの酸化スズ構造がプラズマ照射でエッチングされてしまうことが判明した。これまでは酸化スズはプラズマ耐性が高いとされていたことに反する実験事実であった。もしかすると微粒子の会合体構造であることがプラズマ耐性を下げているのかもしれない。微粒子が密に詰まってもプラズマ粒子がその間にはいりやすいのかもしれない。下地の同じ酸化スズベースの構造はそのような明確な粒界が少ない。この違いがプラズマ耐性を下げているのかもしれない。

これを踏まえて大気圧プラズマで形成した多結晶シリコン薄膜上にエレクトロスプレーでこのマイクロ構造を持つ酸化スズ膜を形成した。酸化スズと整流作用を示す n 型基板を用いた。図③-(1)-1.19 に示すように酸化スズの抵抗が高いため光電流値は低いものの光電変換作用は確認できた。より低抵抗のこのマイクロ構

造を持つ透明導電膜となれば近赤外光をより効率的に入光させより変換効率の高い光電変換素子への展開が可能となる。



図③-(1)-1.19 試作した光電変換素子の模式図(左)と I-V 特性(右)

(1)-1-4 まとめ

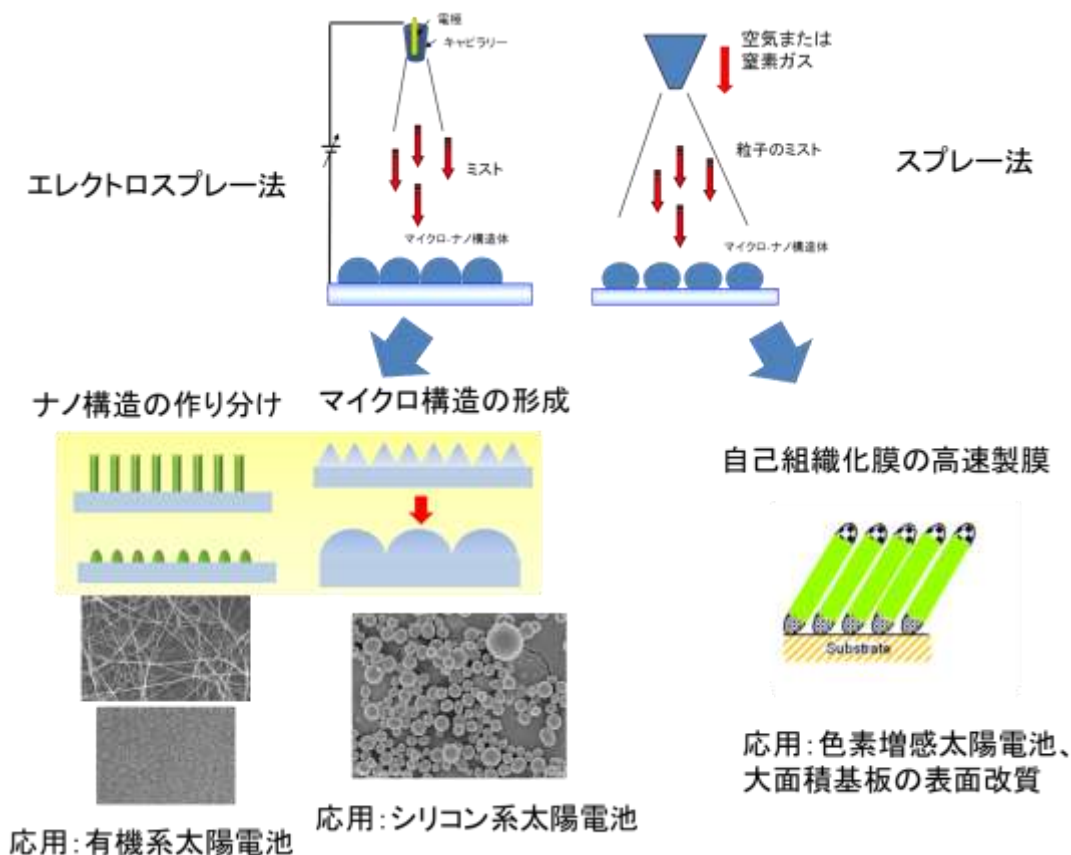
この5年間の研究期間で得られた成果を要約すると以下ようになる。(成果の概要図を図③-(1)-1-20に示す。)

H20-22の前半は主に現在非常に活発に研究がおこなわれている色素増感型デバイスや有機薄膜太陽電池などの有機系光電変換デバイスの大面積製造プロセスを目指して当初は自己組織化を利用してかつ大面積適用可能なプロセスで製造することを一つの目標とした。酸化物のナノ構造を10 μm以上の厚さで透明導電膜上に形成した色素増感太陽電池への適用を目標としてエレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤーの形成とそのエキシマランプ照射による熱処理の低温化、に成功した。またその酸化物ナノ構造中に有機分子膜を高速かつ大面積に形成する方法としてスプレー法での自己組織化膜の高速形成にも成功した。この方法は色素増刊太陽電池のみならず大面積基板の表面改質に有効である。

また有機薄膜太陽電池においても導電性酸化物のナノ構造上に有機薄膜を形成することで下地の表面凹凸の増大により光電流が増大する効果が大きいことが知られており、有機・無機ハイブリッド化により効率が上がってきている。この有機太陽電池の光電流増強のために高密度な酸化スズナノロッドの作製に取り組み酸化スズ前駆体の選択で非常に微細な酸化スズナノロッド構造の形成に成功した。60個/μm²以上の非常に多くの個数のナノロッドの形成を達成した。このナノロッド研究では前駆体の材料の最適化によって自己組織化を制御し、簡便に大面積に適用可能な製膜プロセスを確立したところにある。この研究で得られたものは大

面積デバイス製造に不可欠な高速性、低温での製膜技術の確立にある。

また H23 以降の実用化実証部分ではさらにシリコン系の光電変換デバイスの高効率化に関してもマイクロ構造の最適化に取り組んだ。より特に近赤外光から赤外光を有効に取り込む手法の確立が望まれている。特に $1\ \mu\text{m}$ 近いサイズのマイクロテクスチャーとすることでより長波長の赤外光の吸収が可能となりシリコン太陽電池の赤外光吸収能を向上させ、高効率化に有効な透明電極となりえる [図③-(1)-1.2]。特にシリコンの場合には $1\ \mu\text{m}$ 以下の光を吸収するため、それよりもより大きなテクスチャーのほうが光吸収効率は高くなると考えられる。この視点から酸化スズのマイクロ構造形成については従来までの $500\ \text{nm}$ 程度のマイクロテクスチャーを超える構造形成をめざして、複数の手法でのマイクロテクスチャー形成を検討した。その中でエレクトロスプレーを利用した導電性ナノ粒子を前駆体とする気層での会合法が最も効率的にマイクロテクスチャー形成可能で、平均 $700\ \text{nm}$ の径の酸化スズマイクロ粒子を形成できた。また単純な粒子径だけであれば、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の大きな粒子の形成に成功している。



図③-(1)-1.20 自己組織化応用製膜技術の研究成果

【今後の展開】

これらの導電性酸化物構造体を利用した有機太陽電池やシリコン太陽電池の試作が直近に考えられる。有機太陽電池に用いるナノロッドやナノワイヤーは現段階では暗い状態での導電性は求められていないが、シリコン太陽電池用のマイクロテクスチャーは高い導電性が求められる。前駆体の微粒子の導電性の制御から行う必要があり、これが大きな課題として残っている。しかしエレクトロスプレーのような大面積への展開が可能な手法で様々な構造制御ができたことはナノ材料のデバイス応用の視点で非常に興味深い。今後は実際の光電変換デバイス試作とリンクさせつつ研究を展開していく。

[参考文献]

- 1) B. O'Regan and M. Graetzel, 'Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films' *Nature*, 353, (1991) 737.
- 2) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, 'Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology' *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 1617.
- 3) Q. Wei, K. Hirota, K. Tajima, and K. Hashimoto "Design and Synthesis of TiO₂ Nanorod Assemblies and Their Application for Photovoltaic Devices' *Chem. Mater.* 18 (2006) , 5080.
- 4) A.,Ulman, 'Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers' *Chem. Rev.* 96,(1996) 1533.
- 5) エレクトロスピンニング最前線 山下義裕 著 繊維社 2007
- 6) K. Morita, H. Hashimoto, T. Mizukoshi, Y. Konosu, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Yanagata and K. Inoue, 'Poly(ethylene oxide) Thin Films Produced by Electro spray Deposition: Morphology Control and Additive Effects of Alcohols on Nanostructure' *J. Colloid and Interface Sci.* 279 (2004) 484.
- 7) H. Kobayashi , T. Ishida, Y. Nakato and H. Tsubomura., 'Mechanism of Carrier Transport in Highly Efficient Solar Cells having Indium Tin Oxide/Si Junctions' *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1736.
- 8) S. Ray, J. Dutta, A. K. Barua and S. K. Deb 'Bilayer SnO₂:In/SnO₂ Thin Films as Transparent electrodes of Amorphous Silicon Solar Cells' *Thin Solid Films*, 199 (1991) 201
- 9) M. Okuya, K. Ohashi, T. Yamamoto, and J. Madarasz, 'Preparation of SnO₂

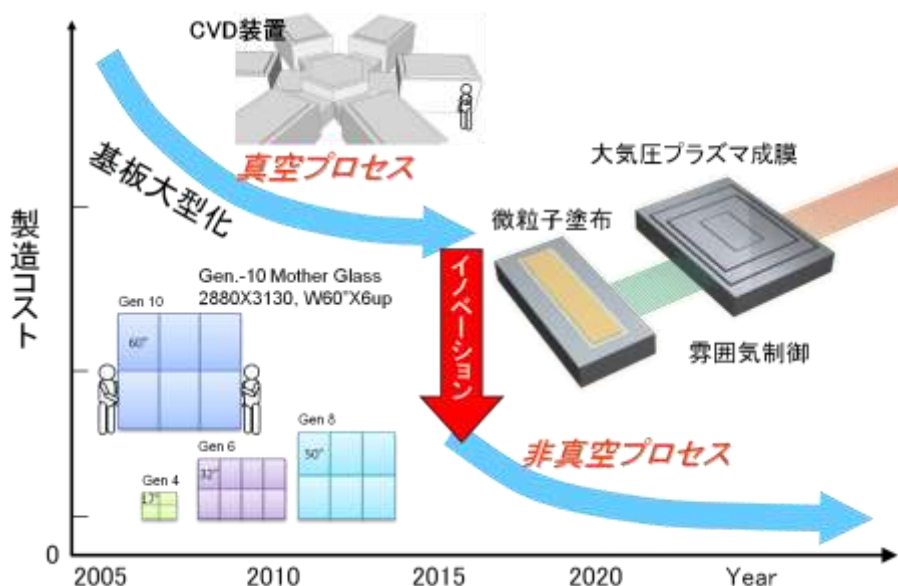
Transparent Conducting Films for Dye-Sensitized Solar Cells by SPD Technique' *Electrochemistry*, 76 (2008) 132.

- 10) Y. Matsushima, R. Satoh, T. Kawai, K. Maeda, and T. Suzuki; "Characterization of SnO₂ thin films prepared by a liquid phase deposition method and dynamic responses to alcohol vapors", *J. Ceram.Soc. Japan*, **118** (2010) 206.
- 11) D. Hwang *et al.*, 'Electrospray Preparation of Hierarchically-structured Mesoporous TiO₂ Spheres for Use in Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells' *ACS Appl.Mater. Interfeces*, 3 (2011) 2719.

(1)-2 大型基板直接高速加工プロセスの開発

(1)-2-1 はじめに

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化と、微細加工技術を適用したマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。高機能化、低コスト化のために基板サイズの拡大とプロセス装置の大型化が進む現在において、基板サイズ、装置サイズに制約を受けない非真空下での高品位機能膜形成技術を実現することは、今後のデバイス開発において重要であり、またディスプレイや太陽電池の分野のみならずシリコン産業全般へ与えるインパクトも大きい。[図③-(1)-2.1]



図③-(1)-2.1 非真空製造プロセス開発のねらい

従来の製造技術の課題として、基板サイズとともに真空装置（排気設備を含む）も大規模化することがあげられる。近年、その寸法がメーター級に至ったことで、物理的な限界の発生やその対策による莫大な装置コストが必要となり、従来のような製造コスト削減が望めなくなってきた。これらの課題を解決し、さらなる基板の大型化に対応するためには、非真空下で連続的に大型基板に成膜可能な技術開発が必要である。

シリコン（Si）の成膜技術は、周知の通り、プラズマ CVD に代表される多くの手法が開発されている^{1),2)}。しかし、何れの手法も減圧下チャンバでシランガスを導入・分解するための真空系構築が必須であった。一方、非真空下では、密閉型装置を用いた常圧 CVD や、大気圧プラズマ CVD による Si 膜形成は開発や実用化

されてきているが^{3),4)}、真空装置を用いない高品位の Si 成膜は実現されていない状況である。外部雰囲気への侵入を抑制する構造としてガスカーテン方式が知られているが、容易に酸化される Si に適用するにはまだ不十分であると言える。さらに Si の成膜を行うためには原料ガス漏洩に対する安全性をどう確保するかも重要な課題である。

本テーマではこれら技術のさらに先を見据え、大型真空チャンバと特殊材料ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減を図るべく非真空下で大面積・連続成膜に適用できるスキャン型装置への展開を念頭に置いた Si 成膜技術を開発する。

大型基板に成膜可能な非真空プロセスの実現に向け、①大気圧プラズマ技術、②ナノ材料均質塗布技術、③局所環境制御技術を要素技術と位置付け、大気圧プラズマ成膜プロセスの開発を行った。

要素研究 (H20-H22) において大気圧プラズマ技術開発では、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証することを目的として開発を進めた。平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備を用いて、電源高出力化や電源と整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図り、成膜速度の制御因子の検討および噴き出し型成膜装置実現に向けた基礎データ取得に取り組んだ。大気圧下 (700 Torr) でのプラズマ化学輸送法による Si 膜において目標としていた電子移動度を越える $2.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を得るとともに、Si 膜を歪ゲージに適用した圧力センサを試作し、その基本動作を確認することで機能膜としての動作実証をした。

ナノ材料大面積均質塗布技術開発では、膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下)、パターンニング分解能 ($200 \mu\text{m}$ 以下) を達成する手法の決定と機能膜形成時に必要となる不純物混入量の評価を行うため、ミストジェット機能材料塗布実験設備を設計・試作した。Si 微粒子塗布条件を最適化することで、最終目標とするパターンニング分解能と塗布膜厚均一性を達成した。さらに、機能膜形成時に必要となる不純物混入量の低減に取り組み、不純物混入量を原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。本成果により、本テーマは「大型基板直接高速加工プロセスの開発」に集約し、成膜速度高速化に向けた Si 微粒子混合膜形成プロセスとして最終目標に向けて開発を進めた。

大型基板直接高速加工プロセス開発に重要な局所環境制御技術では、従来の真空プロセス装置と同等の清浄雰囲気を実現するため、平成 20 年度から流体の数値

解析手法を用いて、新規着想した雰囲気制御構造（ガスカーテン構造）の具体化を進めた。本流体解析シミュレーション検討成果を基に雰囲気制御評価モデル機を設計・製作し、平成 21 年度に導入した。また並行して、シミュレーション解析では局所環境制御された開放型装置を設計するための限界条件に関して、スキャン時の課題抽出を行った。本装置を用いて、雰囲気制御ヘッド下の成膜エリアのガス濃度分析を実施し、流体解析シミュレーション結果に基づいたガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気を実現できることを確認した。局所清浄雰囲気下で、水素混合ヘリウムガスを用いた放電実験を行い、13.56 MHz 高周波電源で 1000 W までの安定放電を確認した。さらに、実用的な成膜速度の実現に向け、塗布と大気圧プラズマ成膜の組合せた混在膜の検討を行い、実用的な成膜速度での高品位ナノ機能膜の大面积形成プロセスの実現に向けた課題抽出を行った。

実証/基盤技術研究（H23-H24）では、局所雰囲気制御下で非真空堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メートル級の大面积基板上にスキヤニングして、膜厚均一性 10%以上、及び現行真空装置以上の成膜速度 60nm/分で大面积基板に形成可能とするプロセスの確立と、それを実現する装置仕様を決定することを最終目標として開発を行った。現行真空装置以上の成膜速度達成に向けて 2 つのアプローチで取り組んだ。一つは、大気圧プラズマ Si 成膜技術とミストジェット機能材料均質塗布技術を組み合わせることで高速に Si 微粒子混合膜を形成技術の開発であり、要素技術として膜形成後に特性へ与える影響が大きいと推測される Si 微粒子表面の自然酸化膜除去（還元処理）技術の開発を行った。もう一つは、電源高周波化によりプラズマを高密度化し、大気圧プラズマによる Si の成膜速度自体の向上を目指した。さらに実用化に向けて、材料ガスを用いずに電子的機能膜に必要な荷電子制御を行うプロセスの開発を行った。

さらに、開放系での Si 膜形成を実現することによりメートル級の大面积基板上にスキヤニングして機能膜形成するプロセス技術の確立を目指した。

以上の開発により、メートル級の大面积基板上に高品位機能膜（Si 膜）を非真空プロセスで形成可能な新規のプロセス技術を実証することができた。本項目で開発した大気圧プラズマ技術と局所雰囲気制御技術は、非真空での Si 成膜のほか酸化膜除去やエッチング等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術である。

本報告では、次節③-(1)-2-2 で要素研究（H20-H22）の概要、③-(1)-2-3 で実証/基盤技術研究（H23-H24）の研究成果、及び③-(1)-2-4 まとめにて本研究テーマの最終成果と今後の展開について述べる。

(1)-2-2 要素研究の概要 (H20-H22)

将来のメーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセスを用いずに形成する製造技術の創出が必要である。大型基板にシリコン (Si) 成膜可能な非真空プロセスの実現に向けて、

① 大気圧プラズマ技術

シラン(SiH₄)などを用いないプラズマ化学輸送法により大気圧下で適用可能

② ミストジェットによる微粒子均質塗布技術

Si 成膜と組合わせ Si 微粒子混合膜とすることで実効的な Si 成膜速度向上

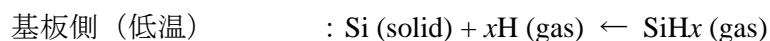
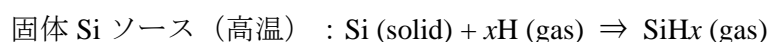
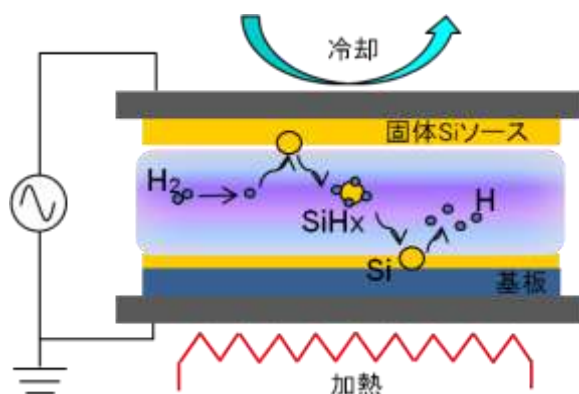
③ 局所環境制御技術

真空プロセスと同等の成膜環境を実現しチャンバーレスが可能

を要素技術と位置付け開発を行った。以下に、要素研究での成果概要を述べる。

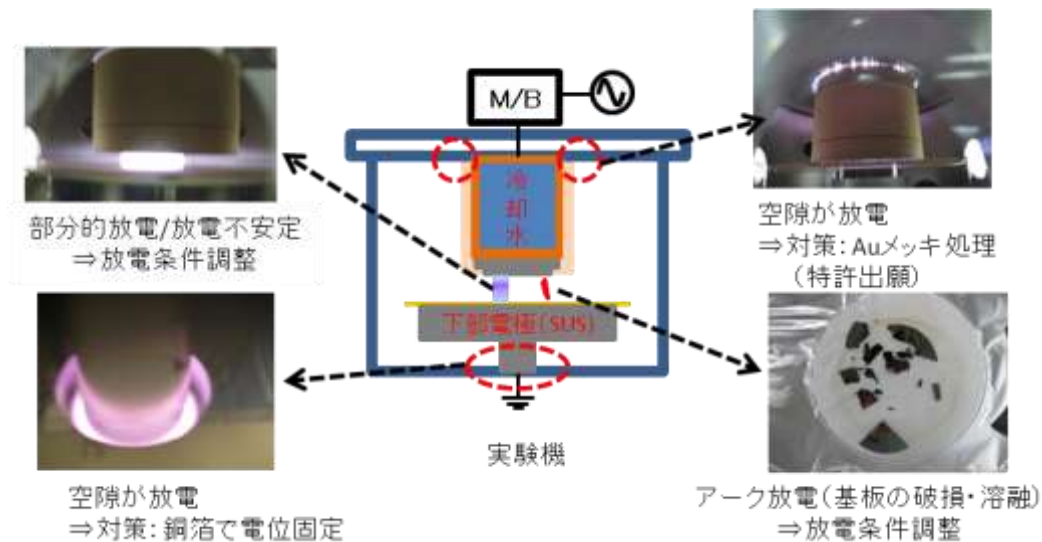
<<大気圧プラズマ技術>>

大気圧プラズマ化学輸送法による Si 成膜の開発に取り組み、大気圧下での安定放電とプラズマ化学輸送法による Si 成膜の実現、及び膜特性把握を行った。プラズマ化学輸送法では、固体 Si ソース側を冷却、基板側を加熱し、その温度差で基板側に成膜種を堆積させる [図③-(1)-2.2]。平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備には上部電極は水冷機構を、下部電極はヒータ加熱機構を備えている。

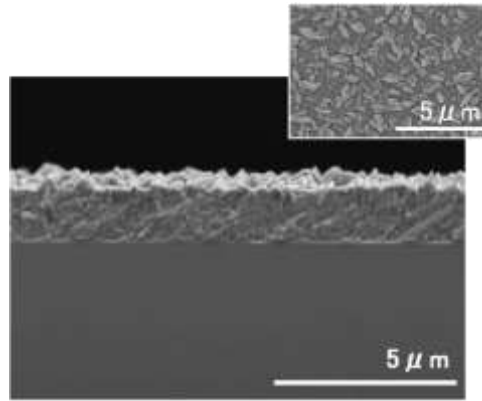


図③-(1)-2.2 プラズマ化学輸送成膜の原理

大気圧放電では、電子と気体の衝突回数の増加により気体温度が上昇するためアーク放電に移行しやすい。アーク放電は周辺部位の熱的損傷を招くため回避する必要があり、本装置構成では下部電極上に石英板を設置した誘電体バリア放電方式を利用している。プラズマ化学輸送法を用いた Si 成膜には、反応ガスとなる水素 (H₂) の混合が必須であるが、H₂ ガスはヘリウム (He) ガスに比べ電離に必要な励起エネルギーが高いため、放電開始電力 (点火電力) が高くなることが予想される。密閉型大気圧プラズマ方式評価設備においても、導入当初は Si 固体ソースと基板間以外の部位、チャンバ内の空隙部で放電する現象 (不要放電) が発生した [図③-(1)-2.3]。装置改造による不要放電の抑制⁵⁾ や電源高出力化や電源と整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図ることで安定放電を実現し、大気圧下 (700 Torr) でのプラズマ化学輸送法により均質な Si 成膜を実現し [図③-(1)-2.4]、2.9 cm²/V·sec の電子移動度が得られた。

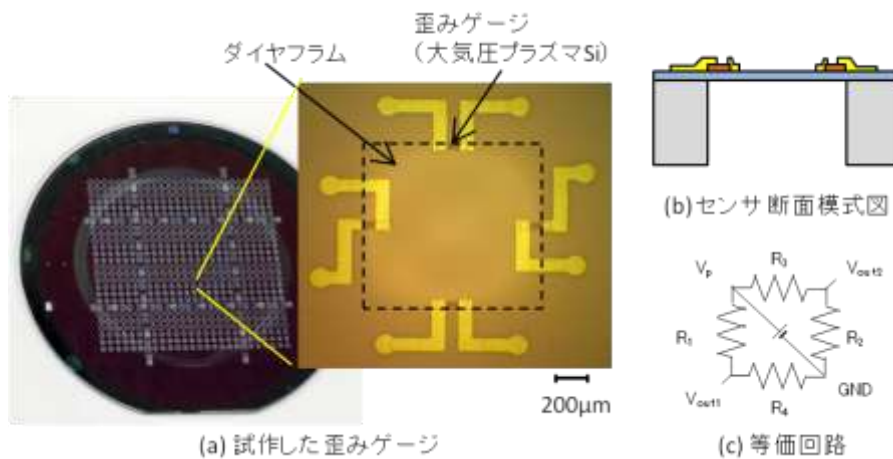


図③-(1)-2.3 大気圧下放電の課題と対策

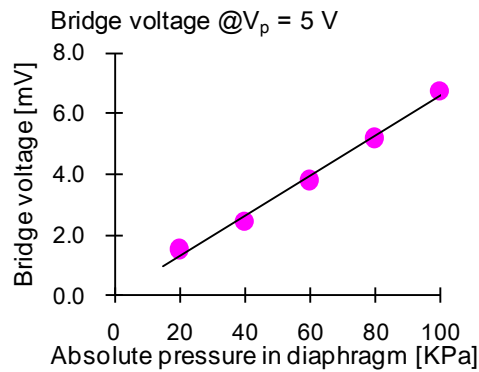


図③-(1)-2.4 大気圧プラズマによる Si 膜の SEM 写真

これまでプラズマ化学輸送法を用いた大気圧下（700 Torr）での成膜技術開発を行ってきた。今回、現状での成膜技術を適用し、多結晶 Si 膜のピエゾ効果を利用した歪ゲージを試作し、その特性を評価した。歪ゲージは図③-(1)-2-5 に断面図を示すように一般的に使用されているダイヤフラム型であり、ダイヤフラムの変形に伴い引張り、および圧縮を受ける位置に歪ゲージを配置してブリッジ回路配置で結線し、圧力変化を電圧変化として取り出す。今回の試作ではダイヤフラム厚の制御性を高くするため、活性層厚 10 μm の SOI (Silicon on Insulator) 基板を用いた。実際に試作した歪ゲージの写真を図③-(1)-2.5 に示す。この歪ゲージ部分にプラズマ化学輸送法を用いて 700 Torr で成膜した多結晶 Si を適用している。尚、同膜は膜厚 1.0 μm 、比抵抗は数 $\Omega\cdot\text{cm}$ になるようにイオン注入を行って調整している。ダイヤフラムは一辺 800 μm の正方形である。この 4 素子をブリッジ回路として接続し、圧力依存性を評価したのが図③-(1)-2.6 である。尚、ブリッジ電圧は 5 V である。この結果から圧力変化に対して線形の電圧出力が得られていることが確認でき、本手法で成膜した Si 膜が機能膜として動作していることが確認できる。



図③-(1)-2.5 歪ゲージ試作結果



図③-(1)-2.6 歪ゲージ特性評価結果

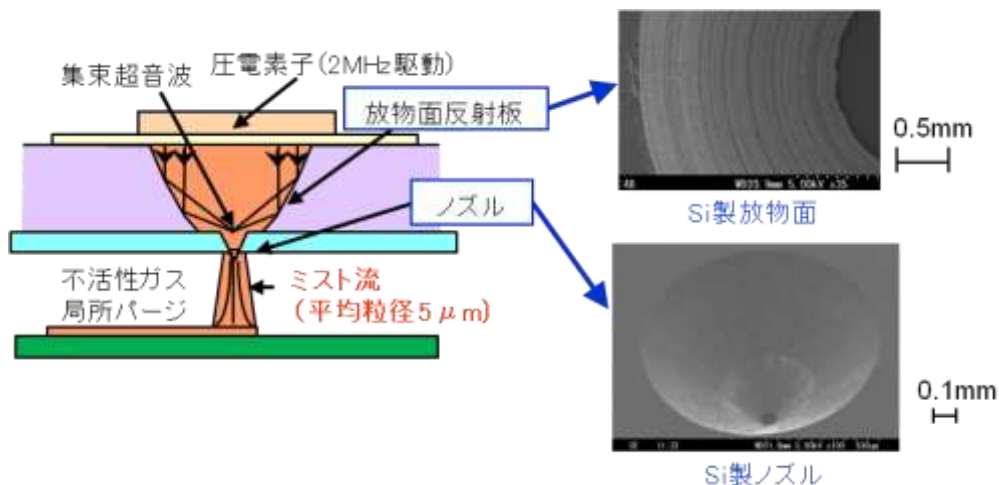
大気圧下で顕在化する放電の不着火や不安定性に対し、電力密度向上や不要放電抑制の対策を講じ、密閉型装置 700Torr での H₂/He 混合ガスによるプラズマ成膜マージンを拡大することができた。本方式による Si 膜の特性を評価し、目標とする電子移動度 1 cm²/V·sec 以上が得られ電子的機能膜が形成できていることを示し、大気圧プラズマ成膜の基本プロセスを開発した。また、上記方式により歪ゲージ機能を検証し、機械的機能膜にも適用できることを示した。

<< ミストジェットによる微粒子均質塗布技術 >>

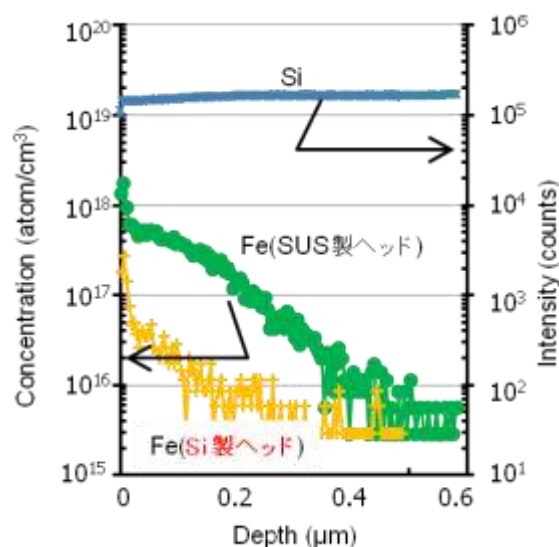
革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによる Si 成膜技術の開発に向け、Si 微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜とを組み合わせ、Si 成膜速度の高速化を図る手法を検討している。この塗布の要素技術として、ミストジェット技術による Si 微粒子塗布の研究開発を進めている。この Si 微粒子塗布では、大面積に均質に不純物の混入なく塗布することが課題である。数 MHz の低周波駆動で吐出を行うミストジェット技術では、吐出粒径が数

μmレベルと非常に小さい。このため、乾燥時の凝集が少なく、均質な塗布を実現できると考えられる。しかし、超音波を利用して塗布を行うため、超音波にさらされる壁面が Si 微粒子により研磨され、その研磨粉が不純物として混入する。この不純物混入の抑制対策として、従来の金属（SUS、アルミニウム等）製に代わり Si を材料とするヘッドの製作を行った。この Si 製ヘッドを用いて塗布した Si 微粒子膜の膜厚均一性及び不純物混入量の評価を行い、さらに大面積化対応に向けたマルチノズル化の検討結果について以下に述べる。

ミストジェットヘッドは、図③-(1)-2.7 に示すように圧電振動子、放物面反射板、ノズルから構成される。ミスト吐出した Si 微粒子膜への不純物混入を抑えるため Si 製の放物面とノズルを試作し、塗布した Si 微粒子膜の二次イオン質量分析（SIMS）不純物分析を行った。分析した試料は、硫酸と過酸化水素水による洗浄を行った Si 基板の上に、ミスト吐出で形成した Si 微粒子膜である。Si 微粒子の粒径は 50-100 nm で、純度 98% のものを使用した。評価対象とした不純物は、SUS 製放物面反射板とノズルの主材料である Fe、Cr、撥水膜に使用している F、Si 製放物面反射板とノズルに含まれているドーパントの B である。SUS の主材料の一つである Fe 成分の深さ分析結果を図③-(1)-2.8 に示す。SUS 製を用いた場合、Si 製に比べ、7.1 倍に汚染が増大する結果となった。つまり、放物面反射板とノズルの材質に Si を使用した方が、不純物汚染が少なくなることが明らかとなった。なお、Fe 元素の検出下限は、Fe: 5×10^{15} atoms/cm³ である。



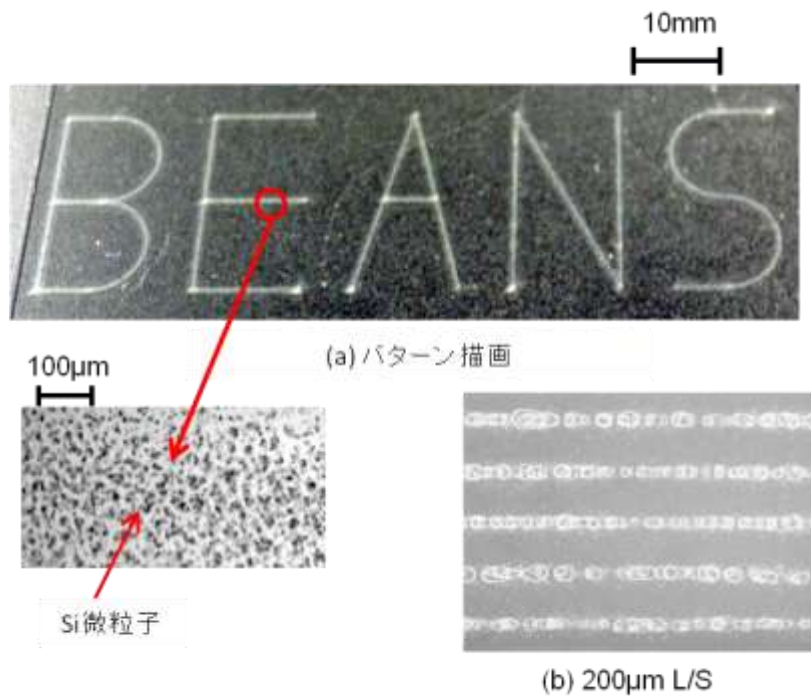
図③-(1)-2.7 ミストジェットヘッド断面図、Si 製放物面、及び Si 製ノズル



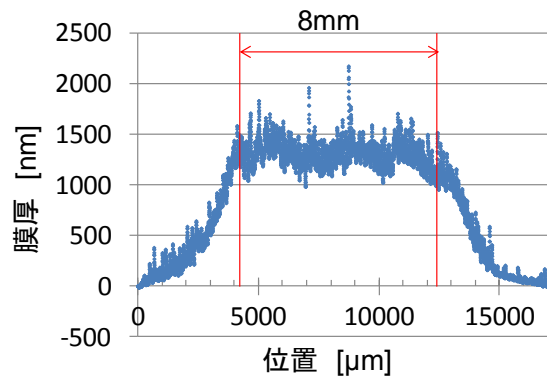
図③-(1)-2.8 ミスト吐出した Si 微粒子膜の SIMS 結果 (Fe 成分比較)

次に、上記の Si ヘッドを用いて、ガラス基板に、「BEANS」とパターニング塗布、及び 200 μm の L/S 塗布を行った[図③-(1)-2.9]。塗布条件は、基本周波数 5 MHz、バースト周波数 50 kHz、ステージ移動速度 60 mm/sec、ヒータ温度 100 °C である。塗布した各 1 文字のサイズは、20 mm×10 mm である。

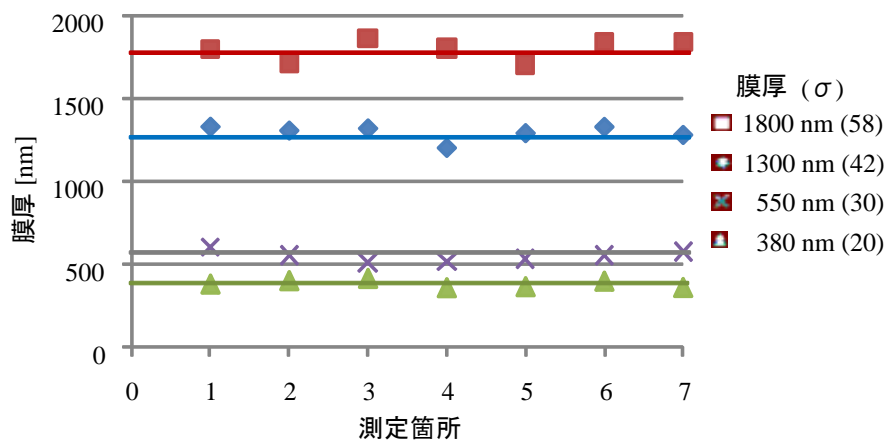
最終目標の膜厚均一性を検証するために、10 mm 角のエリアに Si 微粒子の塗布を行った。塗布条件は、文字パターニング塗布時と同一である。平均粒径 2 μm の Si 微粒子を使用しているが、ミストジェットによる塗布膜の表面では、100 nm 程度の微粒子も多数観察された。ミストジェット吐出時の超音波の効果により粉砕され小さくなったものと考えられる。図③-(1)-2.10 に、Si 微粒子塗布膜を触針式の段差計による測定結果を示す。塗布を行った 10 mm 角の領域の周辺部分を除いた中心部領域の 8 mm での平均値を膜厚としている。任意の 7 か所で行った膜厚測定の結果を図③-(1)-2.11 に示す。塗布膜厚は、380, 550, 1300, 1800 nm であった。任意の 7 か所の膜厚ばらつきは、各々の膜厚において目標値である ±10% 以下であった。また、各塗布膜厚の標準偏差も各々、20, 30, 42, 58 nm であり、±10% の範囲内に適合している。



図③-(1)-2.9 「BEANS」 文字パターンニング塗布と 200 μmL/S



図③-(1)-2.10 Si 微粒子塗布膜の膜厚測定結果



図③-(1)-2.11 膜厚評価結果

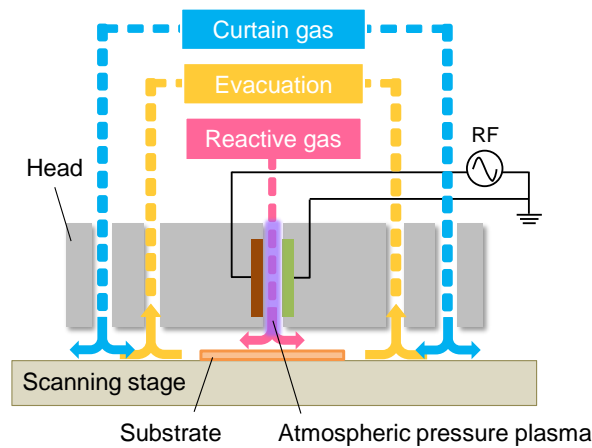
Si 微粒子塗布を行うミストジェットに Si 製ノズルを用い塗布条件を最適化することで、最終目標のパターニング分解能 (200 μm 以下) と塗布膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下) を達成した。また、塗布膜の不純物混入量についても原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。

<<局所環境制御技術>>

開放系でのプラズマプロセスを実現するためには以下の技術課題をクリアする必要がある。

- (1)反応ガスの外部漏洩防止 ⇒ ガスカーテン内側に排気
- (2)空気の混入・残留防止 ⇒ ガスカーテン, 成膜部を陽圧にする流量制御
- (3)反応ガスの安全な排気 ⇒ カーテンガスによる希釈

これらの技術課題と対策を実現する手段として、図③-(1)-2.12 に示す雰囲気制御ヘッド構造⁶⁾を検討した。この構造はヘッド外側に不活性なカーテンガスを導入し、その内側で排気を行うことを特徴とする。カーテンガスは、ヘッド外側の空気に対する遮蔽ガスとヘッド内部の反応ガスに対する希釈ガスとして作用する。ヘッド中央部がプロセスを行う領域であり、反応ガスが供給される。反応ガスは、外部に流出することなく、排気口から安全に排出される。

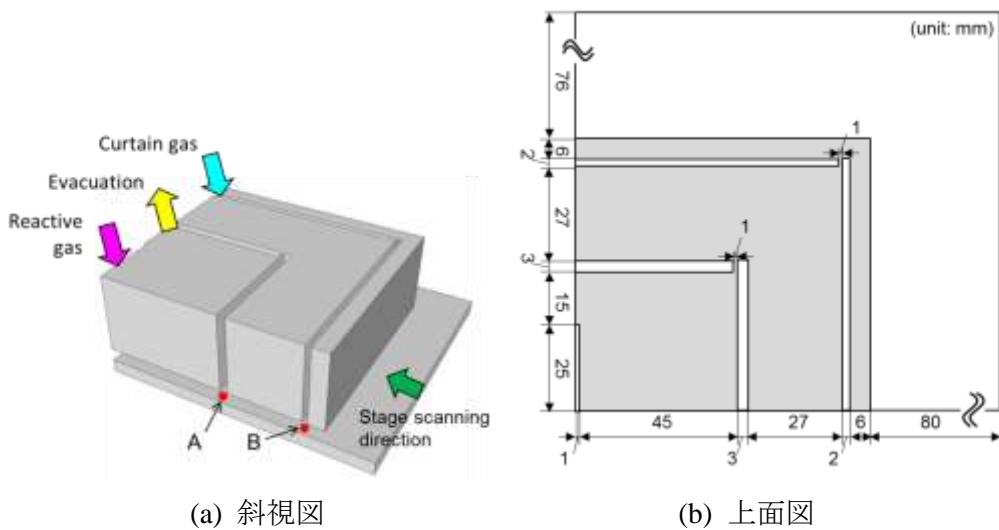


図③-(1)-2.12 雰囲気制御ヘッドの模式図

ここで、我々は雰囲気制御の目標値として以下の値を設定した：(1) ヘッド外側の流出反応ガス量 0.1 vol.%以下、(2) ヘッド内側の混入空気量 10 ppm 以下。まず (1) については、 H_2 や CH_4 などの可燃性ガスの大気中の爆発下限値が 1 vol.%程度であることから、その 1/10 の値とした。なお、毒性ガスなどを取り扱う場合については、反応ガス流出量をさらに低減する必要がある（例：アンモニア NH_3 の場合 25 ppm 以下⁷⁾）。次に (2) については、一般的なプロセスガス中の不純物密度が 10 ppm であり、その値と同等となるようにした。

ガス流量、サンプル形状等が異なる多様なプラズマプロセスに対して、本雰囲気制御技術を適用するためには、雰囲気制御技術の主要な制御因子を把握しておくことが必須である。そこで雰囲気制御技術について各種パラメータ依存性を調べ、その主要な制御因子（ガス流量、ヘッド構造）を明らかにした。

流出反応ガス量、混入空気量の排気流量、カーテンガス流量依存性について、2次元のモデルを用いて定性的に行った解析で、流出反応ガス量は排気口とカーテンガス導入口の間での反応ガスの拡散にのみ依存し、流出反応ガス量はカーテンガス流量 Q_c には依存しないことがわかった。実際に雰囲気制御を行う場合、ヘッド内部では 2次元モデルと異なり、不均一なガス流やガス分布が想定される。それらの影響ならびに、我々の設定した目標値の実現可否について、3次元のモデルを用いて定量解析を行った。シミュレーションで用いたモデルを図③-(1)-2.13 に示す。ヘッドの対称性のため、モデルはヘッドの 1/4 の領域とした。

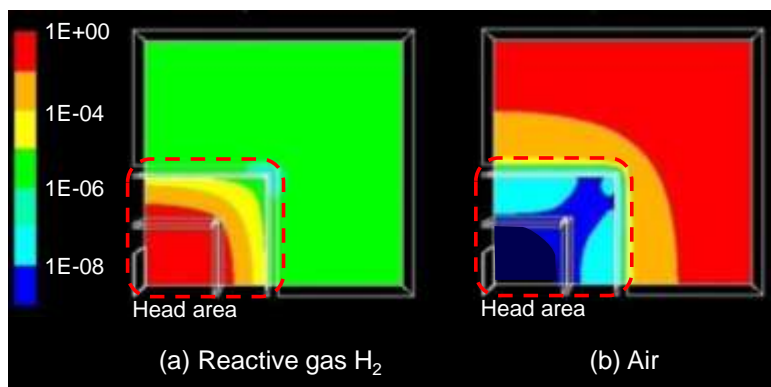


(a) 斜視図

(b) 上面図

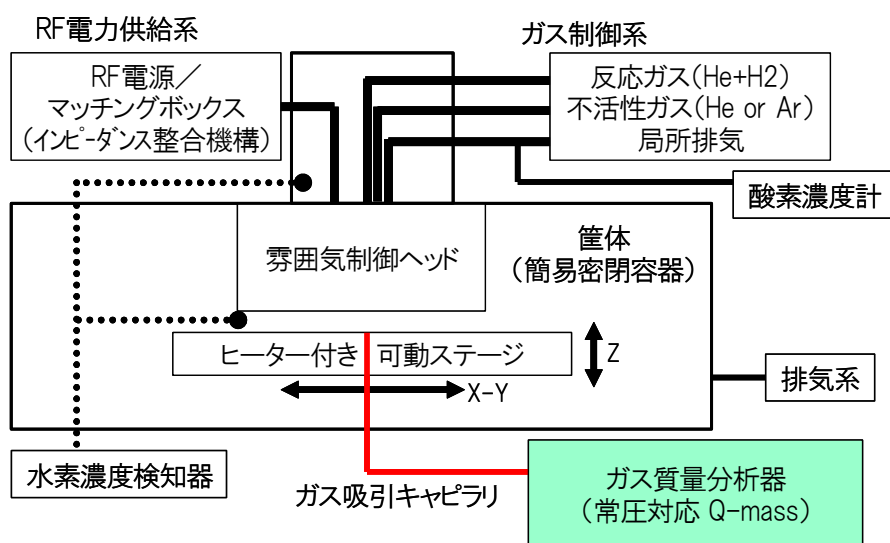
図③-(1)-2.13 3次元シミュレーションモデル

適正雰囲気制御条件における反応ガス(H_2)と空気の濃度分布を図③-(1)-2.14に示す。3次元構造にしたことにより、ヘッドのコーナー部においてガス分布が不均一になるものの、流出反応ガス量、混入空気量は前節の2次元シミュレーションと同様の排気流量 Q_e 、カーテンガス流量 Q_c 依存性を示し、 Q_e 、 Q_c を最適化することで目標値である流出反応ガス量 0.1 vol. % 以下、混入空気量 10 ppm 以下が実現可能であることを確認した。また、本モデルでは、反応ガスがモデル左側からのみ導入されているが、排気口よりも内側のガス濃度分布は均一であった。これは、排気口よりも内側のガス分布は、その内側（プラズマ処理部）の形状に寄らず排気口の形状のみから決まるためである。よってこの雰囲気制御ヘッドには、本モデルで用いた噴出し型構造だけでなく、様々なプラズマ処理部の構造が適用できる。



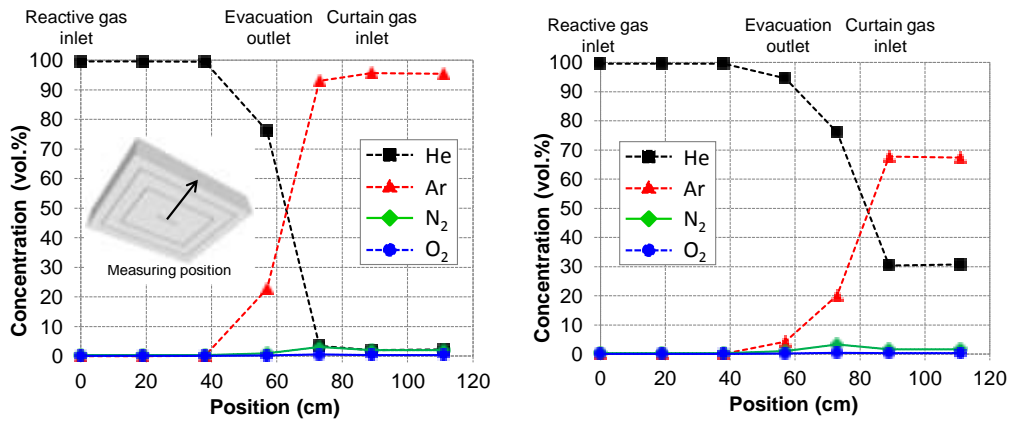
図③-(1)-2.14 適正雰囲気制御下の反応ガス(H_2)と空気の分布(モル分率)

シミュレーション結果に基づき、平成 21 年度に導入した検証機（雰囲気制御評価モデル機）の模式図を図③-(1)-2.15 に示す。下部ステージが可動式になっており、下部ステージ中央に設置した小孔に差動排気式ガス質量分析器を接続することで、雰囲気制御ヘッド下部のガス分布を計測できる。ガス質量分析器の測定下限 1 vol.% のため、排気流路内に高精度酸素濃度計(測定下限 5 ppm)を設置した。



図③-(1)-2.15 雰囲気制御評価モデル機の基本構成

この検証機を用いて雰囲気制御の検討を行った。適正流量の場合と不適正流量(排気不足)の場合における雰囲気制御ヘッド内側のガス分布を図③-(1)-2-16 に示す。ここで、反応ガスは、安全のために H_2 の代わりに He を使用した。またカーテンガスとして Ar を使用した。まず混入空気量については、どちらの条件においても雰囲気制御ヘッド内側では空気 (N_2, O_2) は検出下限であった。また、排気流路に設置した酸素濃度計は 5 ppm を示し、目標値である混入空気量 10 ppm 以下を達成できた。次に流出反応ガス量は、排気が不足する条件 [図③-(1)-2.16(b)] では反応ガスが外部に漏洩したのに対し、排気量を適正化することで、流出反応ガスを測定下限以下に抑制できた [図③-(1)-2.16(a)]。図③-(1)-2-2.15 において、排気口とカーテンガス導入口のガス分布から He の拡散定数を計算した。その値はそれぞれ 1×10^{-4} , $0.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ であり、 Ar 中の He の拡散定数 $0.69 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ (at 290 K)⁸⁾ と近い値が得られた。よって反応ガスの流出量は、排気口とカーテンガス導入口の間での反応ガスの拡散のみに依存していることが実験的にも確認できた。

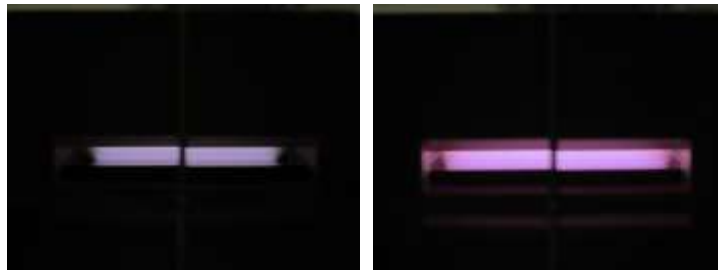


(a) 適正流量

(b) 不適正流量(排気不足)

図③-(1)-2-2.15 ガス質量分析計により測定したガス分布

開放系での反応ガスとして H₂-He 混合ガスを用い、流出反応ガス量の定量検証と大気圧プラズマ放電の検討を行った。H₂、He は個別にボンベから供給され、それぞれの配管に設置されたマスフローコントローラーによって水素濃度 C_{H2} が制御できる。放電は、ヘッド内部の反応ガス流路内に設置された平行平板電極間で生成させた。平行平板電極は 13.56 MHz 高周波電源に接続され、大気圧プラズマによる温度上昇を避けるため循環冷却水 (15 °C) により冷却している。ガスの条件(ガス種、流量)は、反応ガスが H₂-He 混合ガスであることを除き、前節の適正流量条件 [図③-(1)-2.16(a)] である。まず雰囲気制御ヘッド外周部に H₂ 検知器 (測定下限 0.1 vol.%) を設置し、C_{H2} を 0 - 100 % で変化させた場合に H₂ 検知器が反応するか検証した。その結果、C_{H2} = 100 % においても水素検知器は反応せず、目標値である流出反応ガス量 0.1 vol.% 以下が達成できた。続いて、平行平板電極に高周波電力を印加し、開放系において H₂ プラズマを生成した。C_{H2} が 0 - 100 % の範囲で放電が可能であり、爆発下限濃度以上(4.1% in 空気)の H₂ プラズマを安全に生成できることを確認した [図③-(1)-2.17]。



(a) H₂ 混合 He ガス

(b) He ガス 100%

図③-(1)-2.17 H₂ 混合 He ガス、He ガス 100%での放電状態
[ヘッド下方より 45° プリズムを用いて観察]

機能膜を大面積基板に均質かつ実用的な成膜速度で形成する装置仕様を明らかにすることを目的に、開放系でのプラズマプロセス実現に必要な局環境制御技術に対し、新規な成膜ヘッド（ガスカーテン構造）についてシミュレーション解析を行った。解析結果に基づき平成 21 年度に導入した検証機（雰囲気制御評価モデル機）を用いて行った雰囲気制御の検討により、反応ガス、カーテンガス、及び排気の各流量を適正化とすることで所望の雰囲気を実現することができた。さらに、検証機にて反応ガスに H₂ 混合 He ガスを用い 13.56 MHz 高周波電源での反応ガス（H₂）の外部漏洩無く安定放電できることを確認した。

(1)-2-3 実証/基盤技術研究（H23-H24）

(1)-2-3-1 成膜速度高速化技術

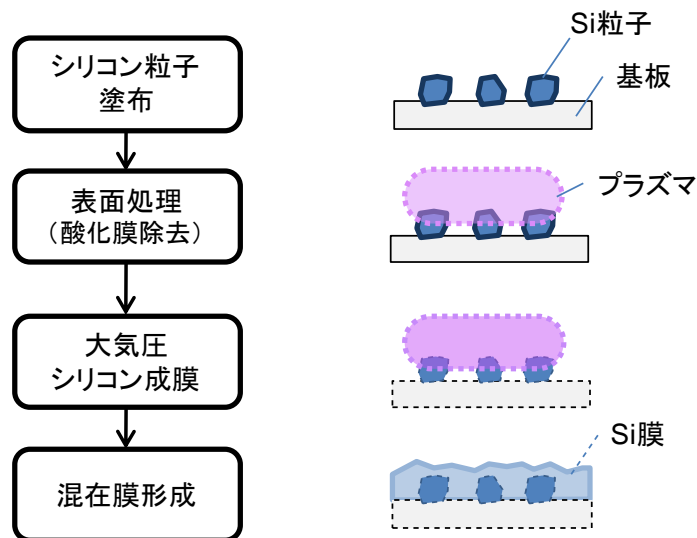
a. シリコン微粒子混在膜

大気圧で成膜したシリコン（Si）膜の大面積高速形成を狙い、プラズマ化学輸送法による Si 成膜と、Si 粒子塗布技術を組み合わせた Si 粒子混合膜の開発を行った。あらかじめ基板上に高純度 Si 粒子を塗布しておくことで、Si 成膜時間を削減し、全体として Si 膜形成時間の短縮することが期待できる。

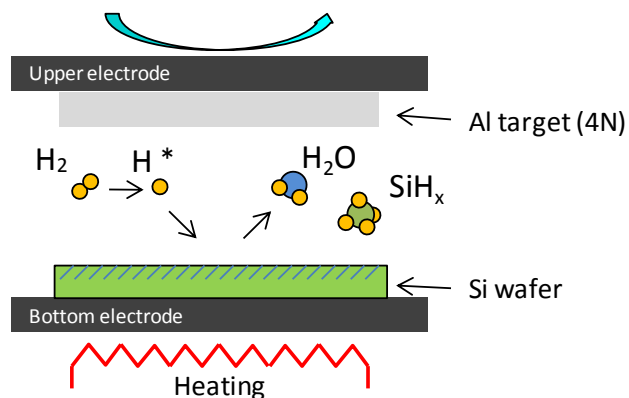
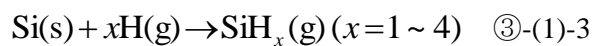
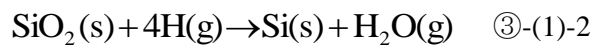
電氣的、機械的に高品質な混合膜を実現するためには、Si 粒子と Si 膜との界面状態を制御すること、特に Si 粒子表面に存在する自然酸化膜を除去することが重要である。Si 表面に自然酸化膜が存在する場合、混合膜を形成した際に、粒界抵抗増加、界面準位増加による電気特性の低下や、界面での膜の不均一成膜による構造欠陥を引き起こすことが要素研究の結果判明した。そこで、実証/基盤技術研究では Si 粒子の表面に形成された自然酸化膜除去を目的として表面処理技術の開発を行い、微粒子塗布技術、表面処理技術、大気圧プラズマ Si

成膜技術の組み合わせによる均一な Si 微粒子混合膜の開発 [図③-(1)-2.18] を行った。

一般に Si 表面の自然酸化膜を除去する手法としては、フッ酸を用いたウェット処理が行われる。しかし危険性の高いフッ酸を用いて、粒径 1 μm 程度の Si 粒子を安全に、かつ高速に処理することは非常に難しい。別の自然酸化膜除去の手法として、低圧の水素プラズマを用いた還元処理がある（処理イメージを図③-(1)-2.19 に示す）⁹⁾。



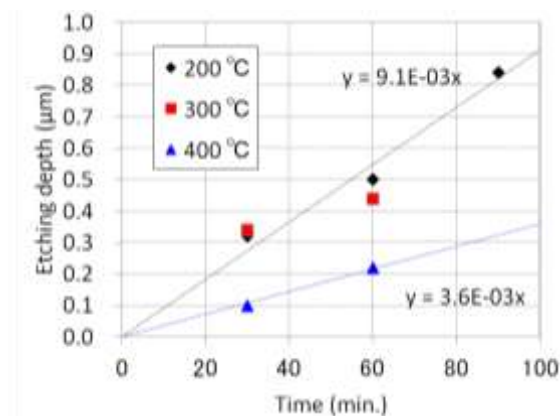
図③-(1)-2.18 混合膜作製フロー



図③-(1)-2.19 表面処理イメージ

この手法は、気相中での反応を利用しているため Si 粒子にも適用でき、大気圧プラズマによる Si 成膜と適合性が高い。そこで Si 粒子の表面処理手法として、大気圧水素プラズマによる自然酸化膜の還元処理について Si 表面のエッチング速度 1 nm/min.以上を目標に開発を行った。Si 粒子の表面を評価することは難しいため、今回は自然酸化膜が形成された Si ウェハ表面のエッチング速度を評価の指標とした。エッチング量は、Si ウェハ上に形成した酸化膜マスクの被覆/非被覆部を触針段差計と SEM 観察することで求めた。

エッチング量の処理時間、ヒータ温度依存性を図③-(1)-2.20 に示す。その他の実験条件は次の通り：Al ターゲット(4N)、圧力 700 Torr、周波数 13.56 MHz、放電電力 600 W、He 300 sccm、H₂ 40 sccm (H₂ 濃度 C_{H2} = 12 %)、電極間距離 2.3 mm。自然酸化膜層とその下地 Si 層のエッチング速度が異なる場合、エッチング量は処理時間に対して 2 段階の傾きを有すると考えられるが、エッチング量と処理時間は 1 次比例であった。よって自然酸化膜層はグラフに表れない短時間でエッチングされた、もしくは、自然酸化膜のエッチング速度はその下地 Si 層のエッチング速度とほぼ同等であると考えられる。



図③-(1)-2.20 エッチング量の処理時間、ヒータ温度依存性

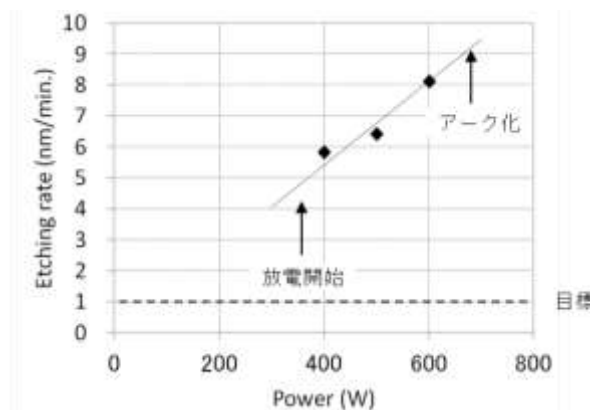
エッチング量のヒータ温度依存性は、ヒータ温度 200、300 °Cではエッチング量がほぼ一定だが、400 °Cの場合はエッチング量が減少した。温度上昇に伴いエッチング量が減少したのは、式③-(1)-3 の反応が高温であるほど進みにくくなるためである¹⁰⁾。ヒータ温度 200 °Cと 300 °Cでエッチング量に違いが見られないのはプラズマのガス温度が 300 °C程度であるためと推察している。処理時間とエッチング量の関係からエッチング速度を換算すると、ヒータ温度

200、300 °Cの場合に 9.1 nm/min、400 °Cの場合に 3.6 nm/min であり、開発目標である Si 表面のエッチング速度 1 nm/min 以上を達成できた。処理速度の観点から考えるとヒータ温度が低いほうが好ましいが、200 °Cの場合、放電が不安定（アーク化しやすい）という問題があった。ヒータ温度 300 °Cであれば安定的に処理可能であるため、微粒子混合膜の開発では、ヒータ温度 300 °Cを標準の処理条件とした。

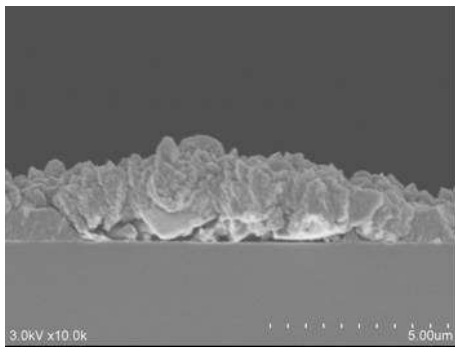
ヒータ温度 300 °Cにおけるエッチング速度の放電電力依存性を図③-(1)-2.21 に示す。エッチング速度は放電電力に比例して増加した。表面処理用電極として抵抗の小さい Al ターゲットを使用しているためプラズマがグローからアーク化しやすく、投入電力を抑える必要があった。しかしながら、現状の表面処理条件では 600 W であればアーク化せずに安定的に表面処理が可能であるため、Si 粒子混合膜の開発では、放電電力 600 W を標準処理条件とした。

微粒子塗布技術、表面処理技術、大気圧プラズマ成膜を組み合わせた Si 微粒子混合膜の検討を実施した。

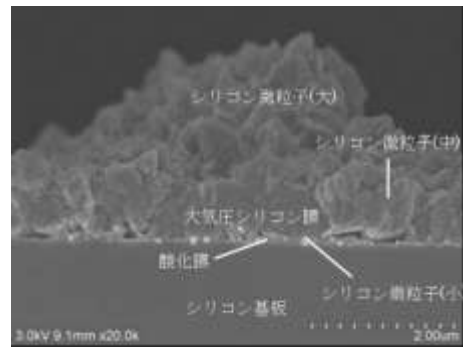
Si 基板上への Si 微粒子塗布、さらに大気圧プラズマ Si 成膜との間に表面処理有・無で作製した混合膜の断面 SEM 写真を図③-(1)-2.22 に示す。



図③-(1)-2.21 エッチング量の放電電力依存性



(a) 表面処理あり

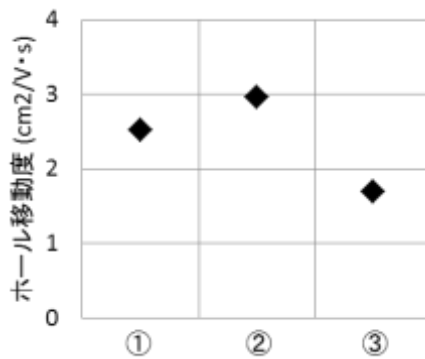


(b) 表面処理なし

図③-(1)-2.22 Si 微粒子混合膜の断面 SEM 写真

μm レベルの Si 微粒子上に大気圧プラズマによる Si を成膜したため、非常に凹凸の激しい形状になっていることが判る。表面処理なしの粒子混合膜では、数 10 nm の Si 微粒子に対して角状の粒を含む層が形成されているのが判る。分析の結果、Si 微粒子を覆っているのは、炭素を含む酸化膜であることが判った。この酸化膜層は、微粒子塗布時に基板上に微粒子分散水が付着し、その水が蒸発する前に次々と同じ場所に水が付着するため、蒸発が遅れ大気中から汚染された物質を取り込んだため形成されたと推察する。一方、水素プラズマ照射により表面処理を行った混合膜では酸化膜層は見られず、表面処理によって除去された。

ホール効果測定により、Si 微粒子混合膜の電気特性を評価した。図③-(1)-2.23 に移動度の測定結果を示す。評価サンプルはそれぞれ、①大気圧プラズマによる Si 膜 (単膜)、②微粒子塗布→表面処理→大気圧プラズマによる Si 成膜した混合膜、③大気圧プラズマによる Si 成膜→微粒子塗布→表面処理→大気圧プラズマによる Si 成膜した混合膜とした。移動度は、単膜、微粒子混合膜ともに $2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ の値を示し、微粒子混合によって電気特性が大きく変化しないことを確認した。



図③-(1)-2.23 移動度 [①Si 単膜、②③Si 微粒子混合膜]

要素研究で開発した微粒子塗布技術と大気圧プラズマによる Si 成膜を組み合わせた Si 微粒子混合膜の形成に必要な Si 微粒子表面の自然酸化膜を水素プラズマにより除去する表面処理プロセスを開発し、目標のエッチング処理速度 1 nm/min. を達成した。表面処理技術を Si 微粒子混合膜に適用することで、微粒子塗布によって微粒子周囲に形成された有機、酸化膜を除去でき、Si 膜単膜の場合と変わらない電気特性を有する膜を作製することができた。しかし、膜と同等サイズの微粒子を膜中に混合した場合、成膜時に Si 微粒子によって影となる部分が空隙として残る。空隙の存在は、応力の集中や欠陥の増大につながるため好ましくなく、機械的、電子的機能膜としての使用は難しいと考える。機能膜の成膜速度向上に向けた開発は、次項で述べる Si 単膜で行うこととした。ただし、表面積が広い方が好ましいデバイス（触媒、センサ）などでは、本手法で作製する微粒子混合膜の構造が適していると考えられ、今後応用できる可能性の余地はある。

b. 放電電源高周波化

要素技術検討の結果より、大気圧プラズマによる Si 成膜において、高速成膜（開発目標 60 nm/min）を実現するためには、固体 Si ソースにおける成膜寄与種（Si 水素化物、SiH_x）を促進するために固体 Si ソースの温度上昇を抑えつつ、SiH_x 生成に寄与する水素ラジカル H* を増加することが必要であることが分かった。しかしながら、従来開発に用いてきた汎用 13.56 MHz（HF 帯）の放電電源では、高密度の H* を生成するために高密度の放電電力を投入すると、同時にプラズマ中でのガス分子同士の衝突による投入電力の熱化が生じてしまい Si ソースの温度が上昇し、結果として成膜速度が 7 nm/min で飽和していた。

近年プラズマ関連学会で報告されている研究において、プラズマの放電周波数を増加させると、周波数増加とともにプラズマ中の電子温度は低下し、一方で電子密度が増加する、ということが報告されている¹¹⁾。定性的には、プラズマ中のガス温度は電子温度に比例¹²⁾、また電子密度はプラズマ中のラジカル密度に比例する。よって、大気圧プラズマ化学輸送法においても、放電周波数を高周波化することで、プラズマによる Si ソースの温度上昇抑制と H* 増加を行い、成膜速度が向上することが期待できる。本項目では、以上の背景のもとで Si 膜の高速成膜化を行った結果について報告する。実用化開発では、従来開発に用いてきた 13.56 MHz (HF 帯) に変わり、さらに周波数の高い 150 MHz (VHF 帯) の 2 kW 高周波電源を導入し、成膜速度の高速化に取り組んだ。

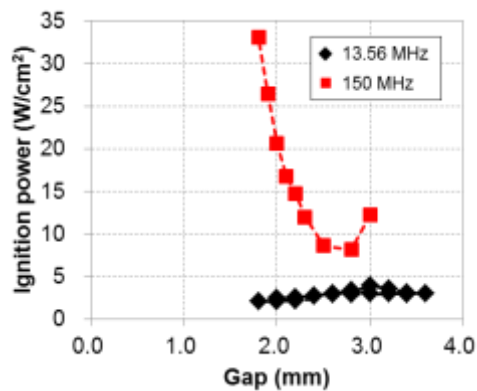
ア. 放電安定化

放電周波数が高周波化することで安定放電条件が変化するため、再現性のある安定放電条件の確立を行った。まず、装置側に変更を加えず、放電電源のみを 150 MHz の高周波電源に置き換えて放電条件の調査を行った。今回導入を検討した放電電源の周波数 150 MHz は、13.56 MHz よりも波長が 1/11 (2 m) と短くなり、装置の変化に敏感 (分布定数回路的な取り扱いが必要) になるため、150 MHz と 13.56 MHz では装置の電気的な特性が大きく異なる。図③-(1)-2.24 に、13.56 MHz と 150 MHz の電源を用いた場合の放電開始電力と電極間距離依存性を示す。実験条件は以下の通り：ガス圧 93 kPa (700 Torr)、H₂ 濃度 6.7 vol. %、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 15 °C。また代表的 150 MHz と 13.56 MHz の電源を用いた放電で、典型的な条件におけるプラズマの写真を図③-(1)-2-25 に示す。

13.56 MHz の電源を用いた場合と同様に、150 MHz の場合においてもパッシェンの法則に従う下に凸の曲線が得られた。しかしながら放電モードは、図③-(1)-2.25 に示すように、13.56 MHz では安定なグロー状の放電 (α モード) を得られているのに対し、150 MHz ではフィラメント状の局所的に発光が強い放電 (γ モード) の放電が生成され、プロセスに適した均一な放電を得ることができなかった。また、150 MHz では放電開始電力が 13.56 MHz の場合よりも大幅に増加した。

そこで安定放電条件確立に向けて、以下の二つの検討を行った。(1) 投入電力の変調 (パルス化)、(2) 装置構造の最適化 (電力損失の抑制)。その結果、(1)、(2)のどちらにおいても再現性のある安定放電を実現できた。以下では、

上記検討(1)、(2)の検討結果について報告する。



図③-(1)-2.24 電極間距離と放電開始電力



(a) 150 MHz



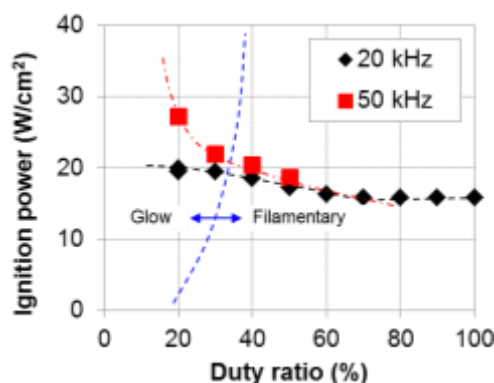
(b) 13.56 MHz

図③-(1)-2.25 放電モード

放電が γ モード化する原因の一つとして、高密度の電力をプラズマに投入したことで、投入した電力をプラズマ中で消費するため、プラズマが電力消費の大きい γ モードに変化することが考えられる。その対策として投入電力をパルス化し、時間的に投入エネルギーを低下させることで、プラズマのグロー化(α モード化)が可能であると報告されている¹³。そこで150 MHz高周波電源のパルス化改造(パルス周波数10~100 kHz、最小パルス幅5 μ sec)を行い、放電電力のパルス化による安定放電確立の検討を行った。

パルス周波数が20, 50 kHzの場合の、放電開始電力と放電モードのデューティ比依存性を図③-(1)-2.26に示す。実験条件は次の通りとした: 表面処理装置、圧力700 Torr、He 300 sccm、H₂ 20 sccm (H₂濃度 C_{H2} = 6.3%)、ヒータ温度350 °C、電極間距離2.7 mm (20 kHz) 3.0 mm (50 kHz)。デューティ比を下げることにより、放電開始電力は増加するが、ある一定以下(今回の実験

ではおよそ 30 %以下) にデューティー比を下げることによって、表面処理装置においても均一なグロー状の安定放電が得ることができた。しかしながら、パルス化によりグロー放電を生成した状態から電力を増加させると再びγモード化する現象がみられ、高密度の電力を投入することはできなかった。



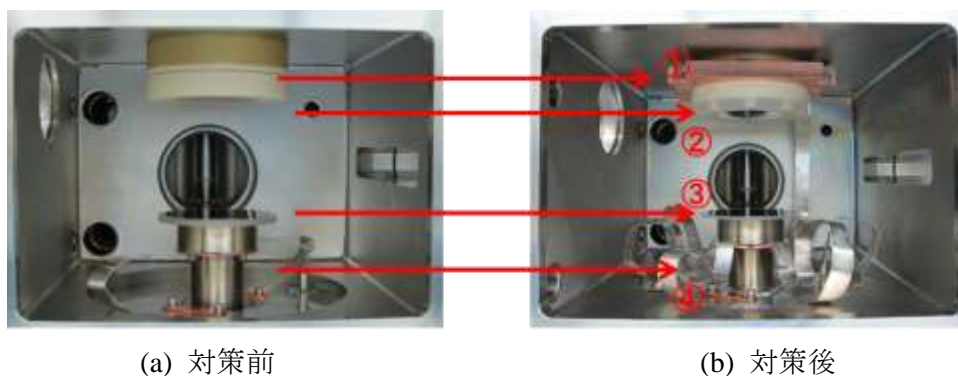
図③-(1)-2.26 放電開始電圧と放電モードのデューティー比依存性

放電電力をパルス化せずに連続波のまま放電のγモード化を抑制する一つの手法として、放電ギャップを挟ギャップ化がある。しかしながら、150 MHz化することで放電開始電力が電源定格 (25.5 W/cm²) の上限近くまで上昇しているため、これ以上挟ギャップ化させることが難しい。150 MHz化により放電開始電力が増大した原因として、電力が電極間以外に散逸していることが想定される。そこで、下記の放電電力の損失を抑制する対策を装置に行った。図③-(1)-2.27 に対策前後の装置内写真を示す。

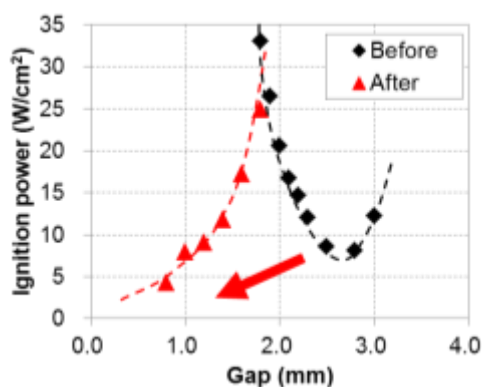
まず①については、装置筐体と上部電極の構成材外周を同電位とすることで、上部電極から構成材を通過して装置筐体に逃げる電力を抑制することを目的とした。次に②については、固体ソースの支持材をアルミナからより低誘電率の石英に変更し、支持材を通過する電力成分を抑制することを目的とした。従来支持材として使用していたアルミナは、その誘電率が Si とほぼ同じ (比誘電率 10~12) であるため、150 MHz では電氣的に Si とアルミナを区別が出来ず、電力が散逸していたと考えられる。次に③については、基板トレーの厚みを従来の 2 mm から 1 mm に半減させることで、石英トレーに加わる電界成分を減らし、放電ギャップにより電力を集中させることを目的とした。最後に④については、下部電極の GND を増強することで、上部電極と下部電極の結合を強め、下部電極以外に散逸する電力を抑制することを目的とした。図③-(1)-2.28 に対策前後の放電開始電力と電極間距離依存性を示す。実験条件は次

の通りとした：表面処理装置、圧力 700 Torr、He 280 sccm、H₂ 40 sccm (C_{H2} = 13%)、ヒータ温度 350 °C。放電対策を施すことで、放電開始電力が大幅に減少し、パッシェン曲線自体も挟ギャップ側に移動した、また、対策前ではγモードの放電しか得られていないのに対し、対策後では測定した範囲では常にαモードの安定なグロー放電が得られた。

- ① 上部電極 GND 強化
- ② 支持材の低誘電率化
- ③ 基板トレイ厚み削減
- ④ 下部電極 GND 強化



図③-(1)-2.27 放電電力の損失抑制に向けた対策



図③-(1)-2.28 放電電力損失抑制対策前後の放電開始電力と電極間距離依存性

イ. Si 成膜条件依存性と膜特性

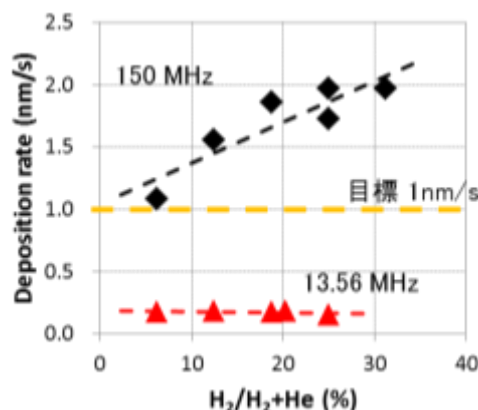
前節の結果より、装置に放電電力の損失を抑制する対策を施すことで、150 MHz (連続波) による安定放電を得ることができた。続いて、本放電を用いて Si 膜の成膜条件依存性を調査し、成膜速度向上検討を行った。

(水素濃度依存性)

Si 成膜速度の水素濃度依存性を図③-(1)-2.29 に示す。実験条件は以下の通り：基板 CZ (100) Si ウェハ、ノンドーパ多結晶 Si ターゲット、圧力 700 Torr、周波数 150 MHz (連続波)、放電電力 27.2 W/cm²、ガス流量 (全体) 320 sccm、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 5 °C、電極間距離 1.5 mm、成膜時間 15 分。参考のため、13.56 MHz で Si 成膜した場合の成膜速度についても図中に記載した。13.56MHz 成膜条件は以下の通り：熱酸化 Si ウェハ、ノンドーパ多結晶 Si ターゲット、圧力 700 Torr、放電電力 8.9 W/cm²、ガス流量 (全体) 320 sccm、ヒータ温度 350 °C、電極間距離 1.8 mm)。

成膜速度は水素濃度に比例して増加した。13.56 MHz の場合と比較して、150 MHz 化することにより成膜速度が 1 桁以上増加し、目標である成膜速度 1 nm/s 以上を達成することができた。成膜速度が向上した原因としては、150 MHz 化することでガス温度の上昇を抑制しつつ、高密度の電力を投入することが可能になったためであると推察する。放電条件が異なるため 13.56 MHz と 150 MHz の結果を直接比較することは難しいが、暫定的に成膜の効率 η を次の式で仮定すると、150 MHz の場合のほうが 13.56 MHz の場合よりも約 2~3 倍効率よく Si 成膜ができたと考えられる。

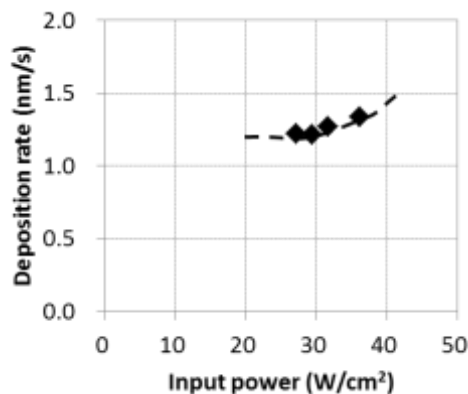
$\eta = (\text{成膜速度})/(\text{電力密度}) = (\text{成膜面積}) \times (\text{成膜速度})/(\text{電力}) = (\text{成膜体積})/(\text{電力量})$



図③-(1)-2.29 Si 成膜速度の水素濃度依存性

(放電電力依存性)

Si 成膜速度の水素濃度依存性を図③-(1)-2.30 に示す。実験条件は以下の通り：基板 石英基板、ノンドーパ多結晶 Si ターゲット、圧力 700 Torr、周波数 150 MHz (連続波)、ガス流量 (全体) 320 sccm、 H_2 濃度 12.5 %、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 5 °C、電極間距離 1.0 mm、成膜時間 30 分。要素研究で得られた 13.56 MHz 放電の結果と同様に、成膜速度は放電電力とともに増加した。プラズマによる加熱に対してチラー容量の不足により放電電力 40 W/cm^2 以上に電力を増加することができなかったが、チラー容量の拡大、上部電極構造の最適化により更に放電電力を投入することで、成膜速度の向上が可能であると考えられる。



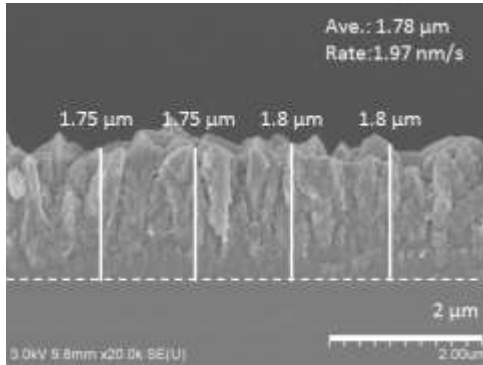
図③-(1)-2.30 Si 成膜速度の放電電力依存性

(Si 膜特性)

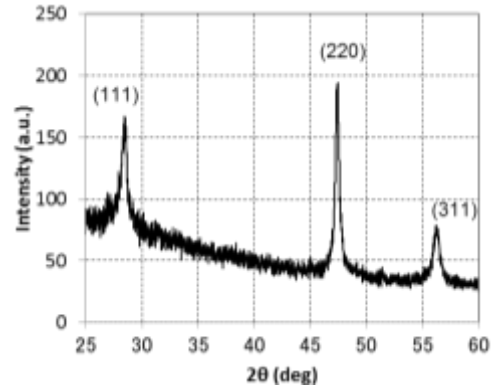
電子顕微鏡観察、X 線回折法 (θ - 2θ 法) により Si 膜の構造特性を評価した。図③-(1)-2.31, 32 に Si 基板上に成膜した Si 膜の電子顕微鏡による膜断観察像と、X 線回折スペクトルを示す。13.56MHz 放電電源で成膜した場合と同様に、結晶方位 (111)、(220)、(311) からなる多結晶膜が得られた。表面粗さの標準偏差は $\pm 10\%$ 以内 (図は標準偏差 $\sigma = 1.4\%$) であった。

ホール効果測定により石英基板上に成膜した Si 膜 (前節と同じ膜) の電気特性を評価した。ホール効果測定は、室温にて van der pauw 法を用いて行った。表③-(1)-2.1 に Si 膜の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。膜特性についても膜構造と同様に、13.56MHz 放電電源で得られる Si 膜と同等の値を示し、移動度は目標値 $1\text{ cm}^2/V\cdot\text{sec}$ 以上を達成できた。13.56 MHz の場合と比較して、膜中のキャリア濃度が一桁程度低下し、その結果抵抗率も 1 桁低下した。

これは成膜速度が向上したことで、成膜時に成膜雰囲気から膜に取り込まれる不純物（窒素、酸素）が減少したことが原因ではないかと推察する。



図③-(1)-2.31 断面観察像



図③-(1)-2.32 XRD スペクトル

表③-(1)-2.1 成膜条件と膜特性

成膜条件 (放電電力)	29 W/cm ²	36 W/cm ²
抵抗率 (Ωcm)	5.1 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁵
キャリアタイプ	N	N
キャリア濃度 (cm ⁻³)	9.3 × 10 ¹²	3.7 × 10 ¹³
移動度 (cm ² /Vs)	1.3	1.5

(1)-2-3-2 価電子制御プロセスの開発

Si 膜を機械的、電子的機能膜として利用する場合、膜の価電子制御（抵抗率制御）が必要である。そこで、大気圧プラズマ成膜における雰囲気制御や各種固体ソースによる Si 膜の荷電子制御プロセスに取り組み、光電変換デバイスや歪抵抗効果デバイスへの適用により機能膜としての検証を行った。

Si 膜の価電子制御は、主に膜中への不純物ドーピングによって行われる。不純物ドーピングの方法としては、主に次の二つの方法がある：(1) Si 膜形成後に不純物をドーピングするポストプロセス、(2) Si 膜形成中に膜中に不純物を取り込む in-situ（その場）プロセス。要素技術開発時において機能検証用に作製した歪ゲージでは、ポストプロセスによって膜の価電子制御を行った。

しかしながら、一般的なポストプロセスであるイオン注入（+活性化アニール）や熱拡散では、そのプロセス温度が 1000 °C 以上と高温であるため、適用可能な材

料や構造が限定されてしまうという欠点があった。一方、その場プロセスでは、Si 膜形成中に不純物をドーピングするため、基本的に Si の成膜と同じ温度でプロセスを行うことができる。ただし、従来のその場プロセスは、ホスフィンやジボランなどの危険な特殊材料ガスを不純物源として使用するため、そのまま非真空プロセスに適用することは困難である。

ここで、本開発では化学輸送法を用いることで、特殊材料であるシランを使用せずに、固体 Si から Si 膜の形成を行っている。よって同様に不純物に対しても化学輸送法を適用することで、その場プロセスが可能になると考えた。

本項目では、以上の背景のもとで Si 膜の価電子制御プロセスを行った結果について報告する。価電子制御の方法としては、あらかじめ固体 Si ソースに不純物をドーピングしておくことで、Si と同時に不純物の化学輸送を行い、不純物がドーピングされた Si 膜を形成した。また価電子制御を行った Si 膜を用いて、ピエゾ抵抗効果型圧力センサ並びにフォトダイオードを作製した。また開発を行っていく中で、成膜雰囲気中に微量の空気（窒素、酸素）が混入すると、膜の導電率が大きく変化する現象が確認された。そこで、成膜雰囲気中に意図的に窒素、酸素を導入した場合の膜特性変化についても調査を行ったので、その結果についても報告する。

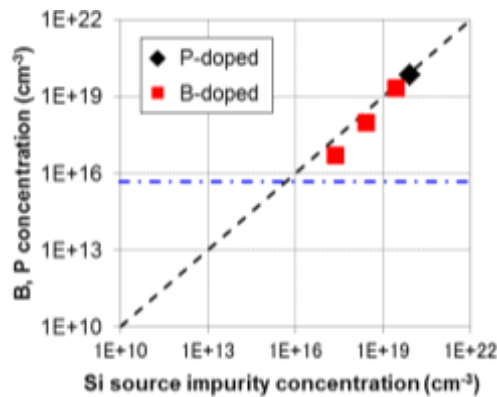
d. 固体ソースによる価電子制御

開発は、理想的な雰囲気制御下で行うため、H23 年度に導入した表面処理装置を用いて行った¹⁴⁾。固体 Si ソースとしては、あらかじめ不純物（ボロン、リン）がドーピングされた単結晶 Si ウェハを使用した。ウェハの結晶方位は (100) であり、ドーピングされた不純物量はウェハの比抵抗から換算した¹⁴⁾。そのほかの実験条件は次の通り：ガス圧 93 kPa (700 Torr)、放電電力 7.6 W/cm²、水素濃度 C_{H2}= 6.7 vol. %、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 15 °C、放電ギャップ（固体ソース-基板間距離）3.3 mm。

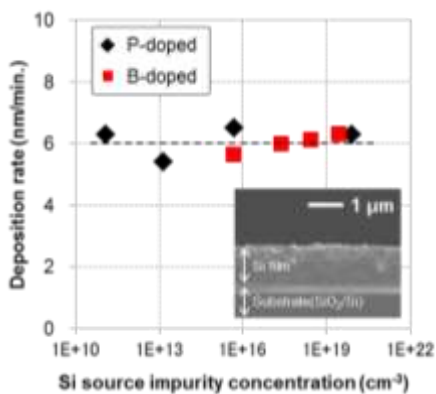
固体 Si ソースにドーピングされた不純物の種類、ならびに密度が、価電子制御に与える影響について調べた。各種固体ソースを用いて成膜した Si 膜中に含まれるボロンとリンの密度を二次イオン質量分析法 (SIMS) により評価した。図③-(1)-2-33 に結果を示す。各 Si 膜中において、成膜に使用した固体ソースに含まれていた不純物密度と同等の不純物が検出され、ボロンならびにリンが Si と同時に化学輸送されたことを確認できた。

電子顕微鏡観察、X 線回折法 (θ - 2θ 法) により Si 膜の構造特性を評価した。

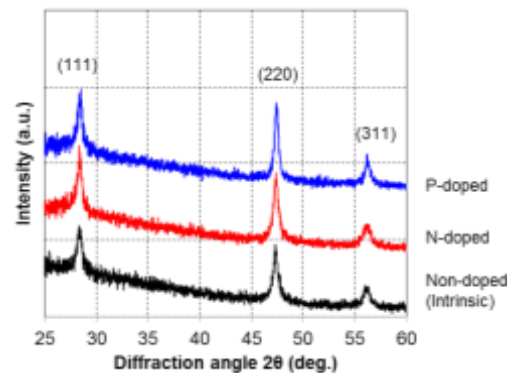
Si 膜の成膜速度の固体ソース中の不純物密度依存性を図③-(1)-2.34 に示す。成膜速度は、電子顕微鏡による断面観察結果（図中の挿入図）より計算した。成膜速度は、固体ソースの種類に依存しなかった。図③-(1)-2.35 に Si 膜の X 線回折（XRD）スペクトルを示す。Si の結晶面（110）、（220）、（311）に由来するスペクトルがあらわれた。さらに TEM 分析を行った結果、膜構造は結晶幅が数 10~200 nm の多結晶(柱状)構造であった。Si 膜の優先配向方位や結晶粒のサイズの不純物の存在や種類に対する依存性は見られなかった。



図③-(1)-2.33 Si 膜中のボロン、リン濃度



図③-(1)-2.34 成膜速度の不純物密度依存性



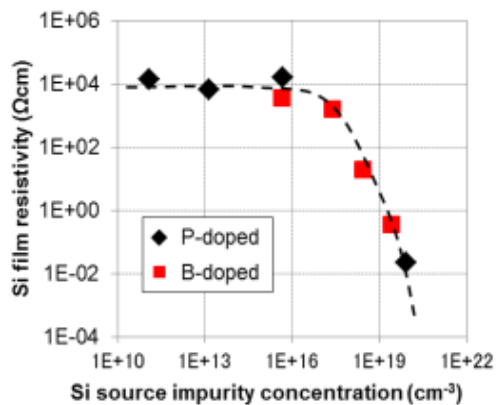
図③-(1)-2.35 XRD スペクトル

ホール効果測定により Si 膜の電気特性を評価した。ホール効果測定は、室温にて van der pauw 法を用いて行った。図③-(1)-2.36, 37 に Si 膜の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。Si 膜のキャリアタイプは、固体ソースと一致し、ボロンドープの場合には P 型、リンドープの場合に N 型となった。ホール

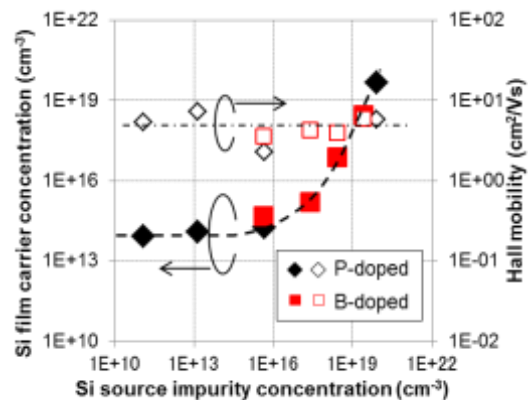
移動度は固体ソース中の不純物密度に依存せず、およそ $4.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。

抵抗率ならびにキャリア密度は、固体ソース中の不純物密度が 10^{16} cm^{-3} 以下の場合には一定であり、それ以上の不純物密度では、不純物密度に比例して抵抗率が低下、キャリア密度が増加した。不純物密度 10^{19} cm^{-3} 以上にするこことで、Si 膜の抵抗率は電子デバイスの導電層に適用可能な値 $10 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以下となった。SIMS の結果より、膜のドーピング効率（キャリア密度/ドーパント密度比）はおよそ 0.1 以上であり、不純物は成膜後の活性化アニール処理などなく活性化されている。

以上の結果より、不純物の化学輸送によって、両 P、N 型について抵抗率を $10^{-2} \sim 10^4 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲で制御することができ、電子デバイスに適用可能な Si 膜の価電子制御ができた。



図③-(1)-2.36 抵抗率の不純物密度依存性



図③-(1)-2.37 移動度、キャリア密度の不純物密度依存性

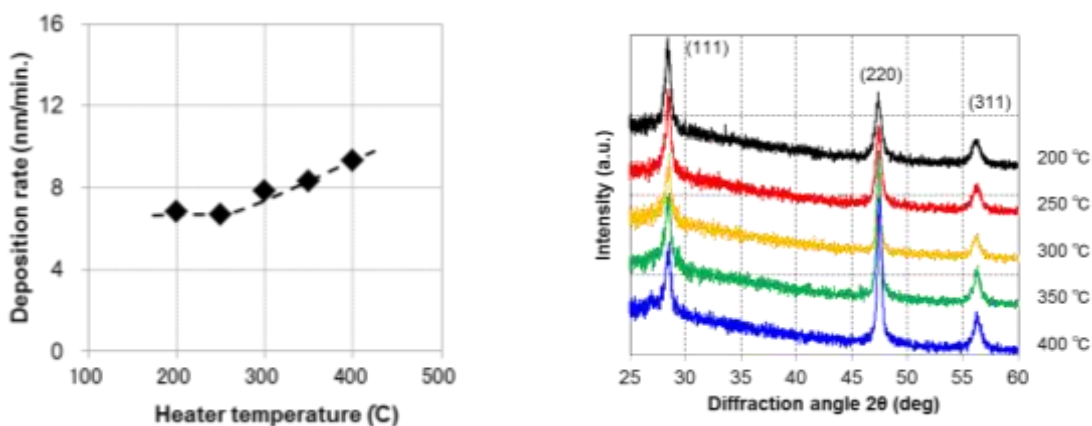
b. ヒータ温度依存性

Si ならびに不純物の化学輸送特性は、ヒータ温度に大きく依存する。低温プロセスへの適用可能性検証のため、ヒータ温度が価電子制御に与える影響について調べた。固体ソースとして、高ボロンドープ ($3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の Si ウェハを使用した。ヒータ温度が低くなるとプラズマがアーク化しやすくなるため、放電ギャップは 2.1 mm とした。

Si 膜の成膜速度のヒータ温度依存性を図③-(1)-2.38 示す。要素技術開発におけるノンドーパターゲットを使用した場合の成膜と同様に、ヒータ温度に比例して成膜速度は増加した。ヒータ温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合において、大気圧プラズマ

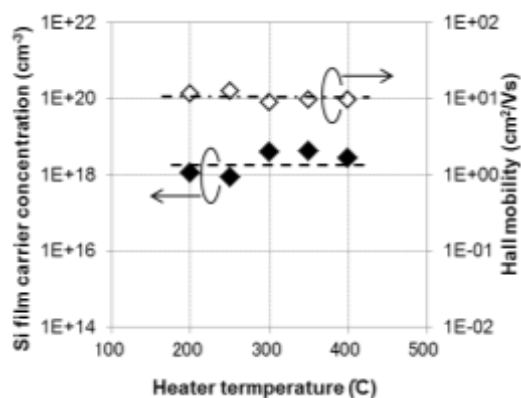
からの加熱によってヒータの実測温度が設定値よりも数°C増加した。ヒータ温度 200 °Cと 250 °Cにおける成膜速度がほぼ等しいことから、この領域ではプラズマのガス温度が 200~250 °C程度であり、成膜速度がプラズマのガス温度で律速されていると考える。

Si 膜の X 線回折スペクトルを図③-(1)-2.39 に示す。ヒータ温度増加とともに優先配向性が (111) から (220) に変化した。H₂ プラズマによる Si の水素化物の生成反応において、(111) は (220) より反応が遅いということが報告されている。水素化物生成は反応温度が低いほど顕著になるため、低温ほど (111) 優先配向になっていると考えられる。



図③-(1)-2.38 成膜速度のヒータ温度依存性 図③-(1)-2.39 XRD スペクトル

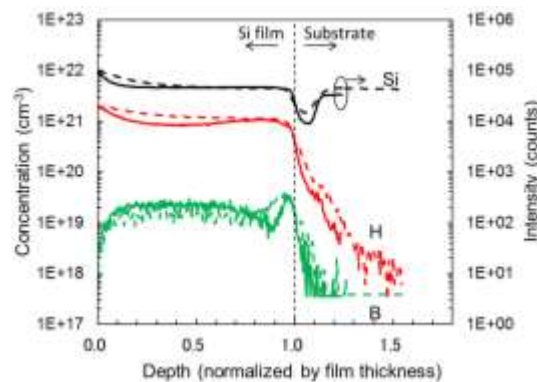
ホール効果測定により測定した Si 膜のキャリア密度、ホール移動度を図③-(1)-2.40 に示す。キャリア密度、ホール移動度には、ヒータ温度性はほとんど見られなかった。ヒータ温度 300 °C以上で若干キャリア密度が増加しているが、これは膜中に存在する Si-H-B の結合が除去され、ボロンが活性化したためであると推察する¹⁶⁾。



図③-(1)-2.40 移動度、キャリア密度のヒータ温度依存性

ヒータ温度 200 °C と 400 °C で成膜した Si 膜中のボロンと水素の深さ方向分布を SIMS により評価した。分析結果を図③-(1)-2.41 に示す。深さ方向のプロファイルはヒータ温度に依存せず膜全体に均一に分布している。膜中のボロン密度はどちらの膜中でも固体ソースと同程度である $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 存在した。

以上の結果より、化学輸送による不純物のドーピングは 200 °C でも実行可能であり、熱歪みに弱い大面積ガラス基板や低融点フレキシブル基板を用いた低温プロセスにも適用可能である。



図③-(1)-2.41 Si 膜中の水素、ボロンの SIMS プロファイル

c. デバイス適用検証

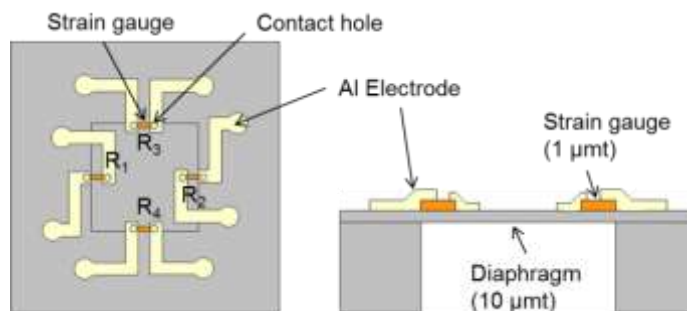
固体ソースによる価電子制御技術の実証検証として、ピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサ（歪抵抗効果デバイス）と、光導電効果を利用した pin フォトダイオード（光電変換デバイス）を試作した。

<<ピエゾ抵抗型圧力センサ>>

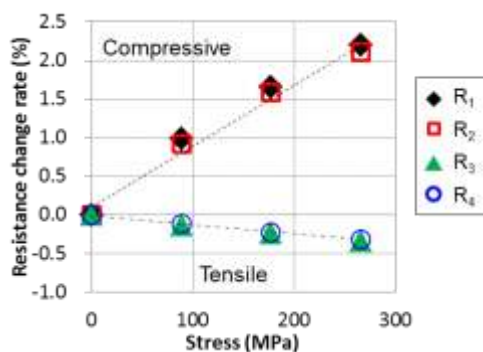
ピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサを作製した。圧力センサの模式図を図③-(1)-2.42 に示す。ダイヤフラムのサイズは、 $1200 \times 1200 \mu\text{m}^2$ 。作製手順は以下の通り：①予め表面に熱酸化膜を 500 nm 形成した SOI ウェハ（Handle 層厚 400 μm 、SOI 層厚 10 μm 、BOX 層厚 0.2 μm ）に大気圧プラズマによって B ドープ Si 膜（0.4 $\Omega\text{-cm}$ 、ヒータ温度 250 °C）を成膜、②ICP-RIE（Inductively Coupled Plasma – Reactive Ion Etching）により Si 膜を歪ゲージ形状に加工、③プラズマ化学気相成長法により TEOS-SiO₂ 膜の絶縁膜を歪ゲージ上に成膜、④RIE によりコンタクトホールを形成、⑤スパッタによりアルミニウムの引き出し電極を形成、⑥Deep-RIE により Handle 層のバックサイドエッチ

ングを行いダイヤフラムを形成。

ダイヤフラム前後に圧力差を印加した場合の歪ゲージの抵抗変化を図③-(1)-2.43 に示す。測定では、歪ゲージ側を大気、ダイヤフラムを排気ポンプに接続し、圧力コントローラーによって排気を調整してダイヤフラム前後の圧力差を制御した。歪ゲージに加わる応力は、数値計算結果に従って導出した。図より、各歪ゲージの抵抗変化は印加される応力に比例して変化し、圧縮応力下では正の変化、引張応力下では負の変化であった。またヤング率が 170 GPa であると仮定してゲージ率を計算すると 15 であった。これらの結果は、低圧のプラズマ化学気相成長法で作製される一般的な多結晶 Si と同等の特性であり、本手法を用いて作製した Si 膜は既存の製法で作製される Si と同等の特性を有している。

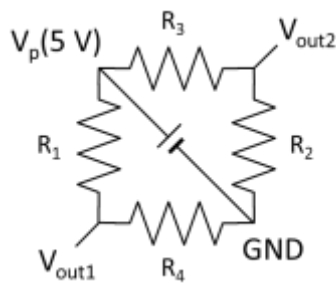


図③-(1)-2.42 圧力センサ模式図

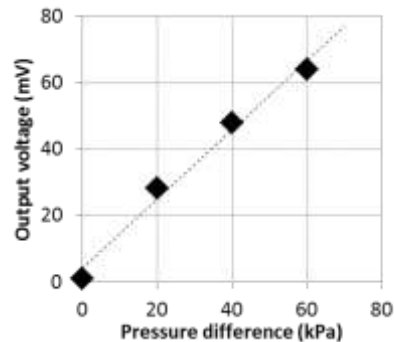


図③-(1)-2.43 ダイヤフラム前後に圧力差を印加した場合の歪ゲージの抵抗変化

各歪ゲージをフルブリッジ接続し、圧力センサとしての特性を評価した。等価回路を図③-(1)-2.44 に示す。ダイヤフラム前後に圧力差を加えた場合の圧力センサの出力を図③-(1)-2.45 に示す。圧力センサの出力は印加される圧力に比例し、圧力センサとして問題なく動作することが確認できた。



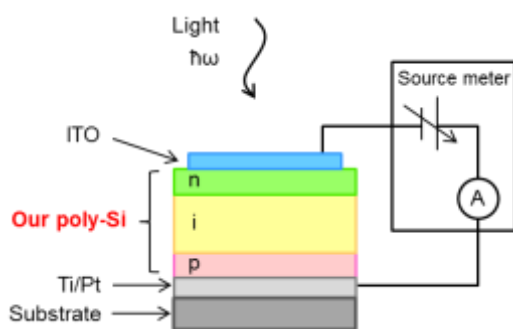
図③-(1)-2.44 等価回路



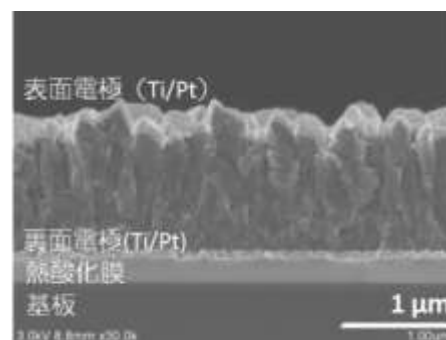
図③-(1)-2.45 圧力センサ出力特性

<<フォトダイオード>>

光導電効果を利用した pin フォトダイオードを作製した。フォトダイオードの模式図と電子顕微鏡による断面観察像を図③-(1)-2.46, 47 に示す。フォトダイオードのサイズは $\phi 3$ mm。作製手順は以下の通り：①表面に熱酸化膜を 200 nm 形成した Si ウエハ（ウエハ厚 525 μm ）にスパッタによりチタン Ti（50 nm）/白金 Pt（100 nm）を成膜、②大気圧プラズマによってボロンドープ Si 膜（p 層、 $0.4 \Omega\cdot\text{cm}$ 、100 nm）を成膜、③大気圧プラズマによってノンドープ Si 膜（i 層、 $1.4 \times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ 、1000 nm）を成膜、④大気圧プラズマによってリンドープ Si 膜（n 層、 $0.02 \Omega\cdot\text{cm}$ 、100 nm）を成膜、⑤スパッタにより酸化インジウム錫 ITO（100 nm）を成膜、⑥DRIE によりフォトダイオードを分離。



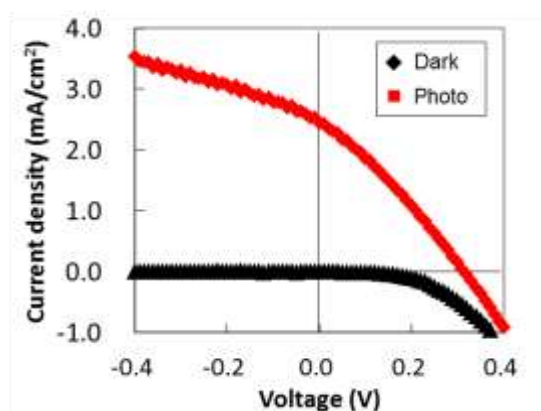
図③-(1)-2.46 フォトダイオード模式図



図③-(1)-2.47 フォトダイオードの断面観察像

フォトダイオードをソースメーターに接続し、ITO 側よりソーラーシミュレーター（白色光、1 Sun）を入射した場合と光を遮蔽した場合の電流電圧特性を

測定した。図③-(1)-2.48 に結果を示す。pin フォトダイオードは整流性ならびに光照射による光電流を示し、pin 構造により電荷分離、ならびに i 層における光電変換が発現し、フォトダイオードとして動作することを確認できた。デバイス構造が最適化できていないため現状の製品レベル（光電流 10~20 mA/cm²）より劣るが、同オーダーの光電流を取り出すことが出来ており、各 Si 層の膜厚、電極材料を最適化することで特性向上が期待できる。



図③-(1)-2.48 フォトダイオードの電流電圧特性

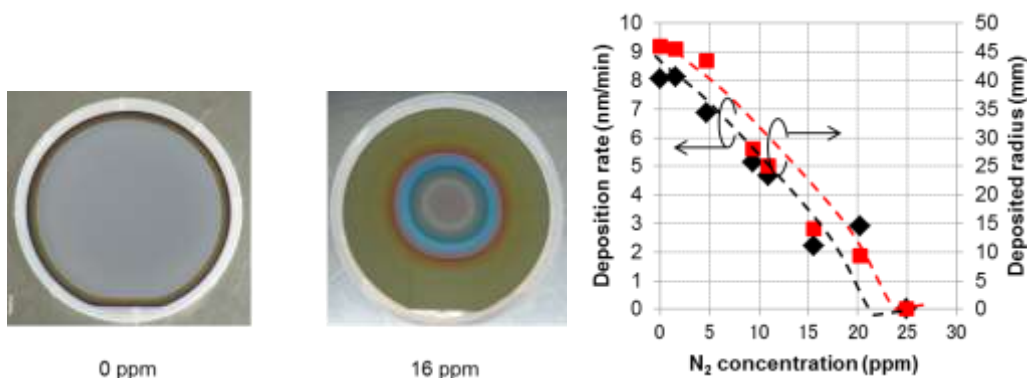
<<不純物による価電子制御>>

開放を行っていく中で、成膜雰囲気中に微量の空気が混入した場合に膜の電気特性が大きく変化することが観察された。従来の低圧でのシランを用いるプラズマ化学気相成長法による Si 成膜では、成膜雰囲気に空気（窒素、酸素）を導入することで、膜に取り込まれた窒素、酸素が膜中でドーパントとして作用し、膜の電気特性が変化することが報告されている。よって、本開発のプラズマ化学輸送法による Si 成膜においても同様に膜中に取り込まれた窒素ないし酸素がドーパントとして作用していることが考えられる。

そこで、特殊材料ガスを用いない価電子制御法として、成膜雰囲気中に意図的に窒素、酸素を導入した場合の膜特性変化についても調査を行った。固体 Si ソースとしては、ボロンドープ、単結晶 (CZ) Si ウェハを使用した。ウェハの結晶方位は (100) であり、比抵抗は 300 Ω·cm。窒素ならびに酸素源としては、それぞれ窒素または酸素を He で 0.5 vol.% に希釈した標準ガスを用いた。そのほかの実験条件は次の通り：ガス圧 93 kPa (700 Torr)、放電電力 7.6 W/cm²、He 流量 300 sccm、H₂ 流量 20 sccm、標準ガス流量 0-10 sccm、ヒータ温度 350 °C、冷却水温度 10 °C、放電ギャップ（固体ソース-基板間距離）2.1 mm。

<<窒素濃度依存性>>

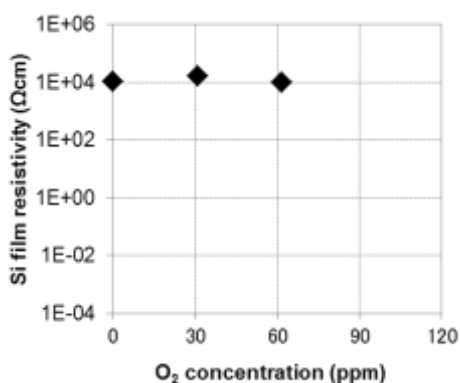
成膜雰囲気中の窒素濃度を 0, 16 ppm として成膜した場合の Si 膜の写真を図③-(1)-2.49 に示す。窒素を混入することで、成膜エリアが狭まり、また膜外周部に下地と異なる屈折率を有する膜（窒化 Si 膜）が形成された。窒素濃度と成膜速度（基板中央部）、成膜エリアの半径の関係を図③-(1)-2.50 に示す。成膜速度、成膜エリア共に窒素濃度に比例して減少し、25 ppm で成膜出来なくなった。これは窒素混入により、固体 Si ソース表面で Si の窒化が生じ、Si 水素化物生成反応が抑制されたためであると推察する。窒素濃度が 25 ppm 以上では Si ソース表面が窒化されてしまい、Si 素化物を生成できなくなっている。



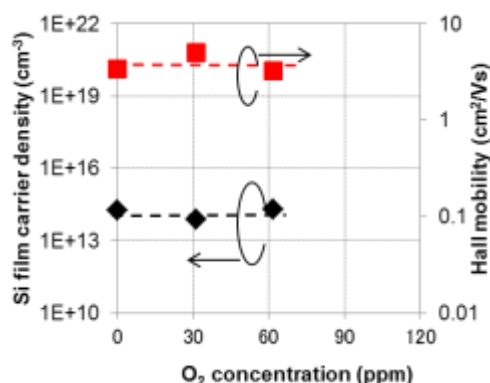
図③-(1)-2.49 Si 膜写真

図③-(1)-2.50 成膜速度の窒素濃度依存性

図③-(1)-2.51, 52 に窒素濃度と Si 膜（中央部）の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。窒素濃度 8 ppm までは増加とともに抵抗率の減少、キャリア密度の増加、移動度の低下がみられ、窒素濃度 8 ppm 以上では、抵抗の増加、キャリア密度の増加、移動度の増加がみられた。SIMS 分析より抵抗率が極小となる窒素濃度 7.8ppm の場合に、膜中に $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の窒素が含まれており、この膜中の窒素がドーパントとして作用していると考えられる。



図③-(1)-2.55 抵抗率の酸素濃度依存性

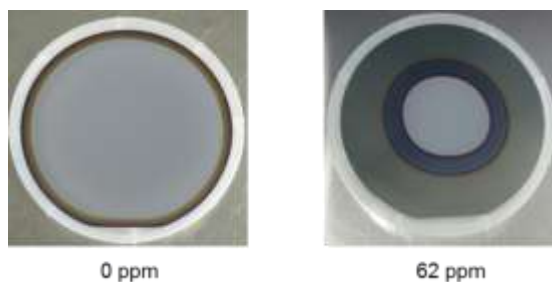


図③-(1)-2.56 キャリア密度、移動度の酸素濃度依存性

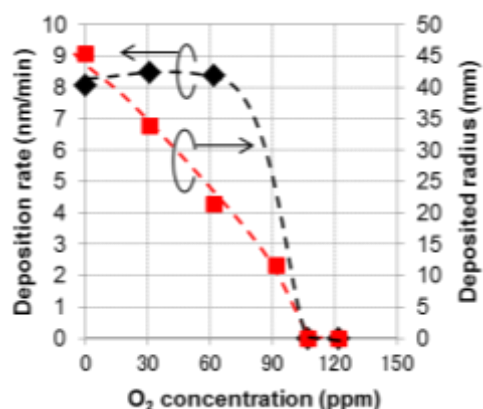
<<酸素濃度依存性>>

成膜雰囲気中の酸素濃度を 0, 62 ppm として成膜した場合の Si 膜の写真を図③-(1)-2.53 に示す。酸素を混入することで、成膜エリアが狭まり、また膜外周部に干渉縞を有する膜が形成された。酸素濃度と成膜速度（基板中央部）、成膜エリアの半径の関係を図③-(1)-2.54 に示す。成膜速度は酸素濃度に依存せず、一方、成膜エリアは酸素濃度に比例して減少し、酸素濃度 100 ppm 以上で成膜出来なくなった。成膜エリアの減少は、窒素混入時と同様に、固体 Si ソース表面で Si の酸化が生じ、Si 水素化物生成反応が抑制されたためであると推察する。一方、成膜速度は酸素濃度が 90 ppm 程度まで変化が見られなかったが、これはプラズマ中で酸素はすぐにシランと反応するため、プラズマ中に侵入することが出来ず、プラズマ中央部では酸素濃度が低く保たれていたためであると推察する。

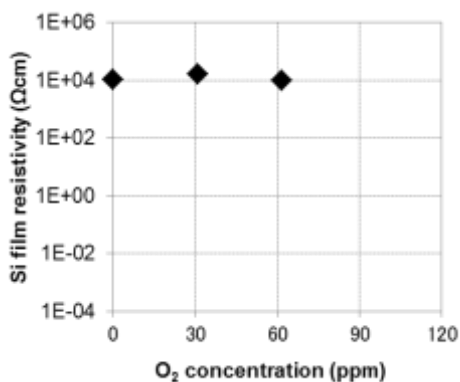
図③-(1)-2.55, 56 に酸素濃度と Si 膜(中央部)の抵抗率、キャリア密度、ホール移動度を示す。酸素濃度に対する電気特性の依存性は見られなかった。これは上で述べたようにプラズマ内部では酸素濃度が低く保たれるためであると考えられる。



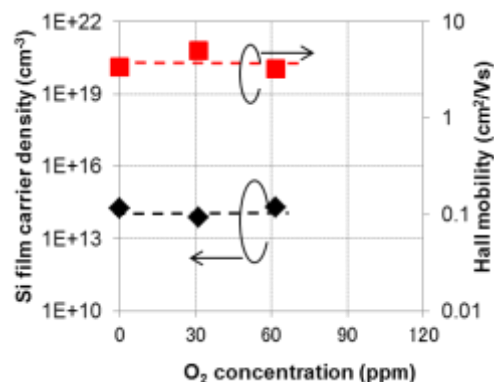
図③-(1)-2.53 Si 膜の写真



図③-(1)-2.54 成膜速度の酸素濃度依存性



図③-(1)-2.55 抵抗率の酸素濃度依存性



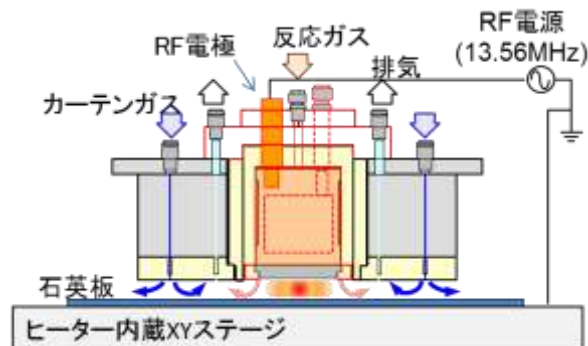
図③-(1)-2.56 キャリア密度、移動度の酸素濃度依存性

(1)-2-3-3 開放型大気圧プラズマによる成膜技術開発

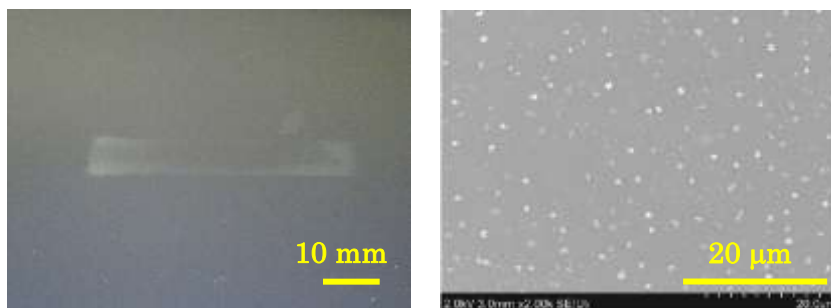
a. 成膜実現に向けた取り組み

噴出し型（リモート型）放電ユニットとガスカーテン構造の雰囲気制御ヘッド [図③-(1)-2.57] を備えた雰囲気制御評価モデル機（開放型機）にて、反応ガス、カーテンガス、及び排気を適正流量とすることで局所清浄雰囲気の実現できる。局所清浄雰囲気下で、反応ガスにヘリウム（He）と水素（H₂）の混合ガスを用い、13.56MHz で安定放電を確認したものの、各種放電条件（水素濃度、放電電力、放電ギャップ、等）によらずシリコン（Si）膜形成には至らなかった。唯一、H₂ 濃度 CH₂=6.4%混合 He ガスでの放電観察実験において、放電観察用石英板上に反応ガス吐出口（48 mm×10 mm）と同形状の非常に薄い痕跡が認められた [図③-(1)-2.58]。この微粒子状形成物は、EDX（Energy dispersive X-ray spectrometry）分析により酸化物（SiO₂）と確認された。形成物

が酸化物であることと非常に微量であることから装置（特に放電ヘッド部）の見直しを行った。



図③-(1)-2.57 ガスカーテン構造（噴出し型放電ユニット装着時）



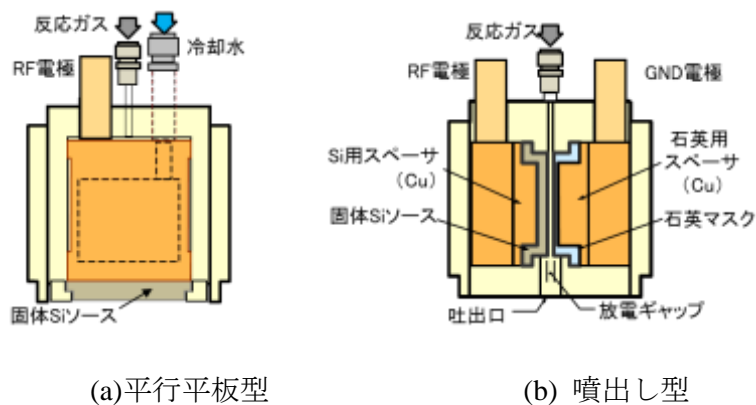
(a) 石英板上の反応生成物 (b) 微粒子状の反応生成物の SEM 写真

図③-(1)-2.58 H_2 混合 He ガス放電による微粒子状の反応生成物

密閉型大気圧プラズマ方式評価設備（密閉型機）では、真空チャンバ内ではあるがプラズマ化学輸送法により大気圧（700 Torr）、350°C程度の基板加熱条件で Si 成膜を実現している。密閉型機のヘッド構造は、固体 Si ソースを上部電極、基板を保持する下部電極を GND とする平行対向構造で、下部電極にはプラズマ化学輸送法に必要な温度差を与えるためのヒータが内蔵されている。このヘッド構造を雰囲気制御モデル機（開放型機）に導入することを検討した。新たに設計・製作した平行平板型の放電ユニットは従来の噴出し型と外形寸法を等しくすることで、一部の配管変更のみで交換可能な構造である [図③-(1)-2.59]。また、開放型機のヒータ内蔵 XY ステージによる加熱は装置内部の温度上昇を伴い 250°C程度が上限であることがわかり、装置熱負荷の低いヒータ内蔵小型下部電極（設計上限値 500°C）も導入した。これで密閉型機での標準条件である 350°C程度の基板加熱での大気圧プラズマ放電実験が可能となっ

た [図③-(1)-2.60]。

平行平板型放電ユニットとヒータ内蔵小型下部電極により安定放電は得られるものの、依然 Si 膜形成を実現することはできなかった。微量の酸素や窒素を不純物として反応ガスに混入して行った密閉型機の検証実験において、酸素や窒素の混入量の増加に従い Si 膜形成エリアが縮小し、酸素濃度 100 ppm で成膜ができなくなることがわかった。Si 成膜の実現には密閉型機と同等の清浄雰囲気（ターボポンプによる高真空排気+超高純度ガス）が必須であると判断し、雰囲気制御エリアの更なる清浄化に向けてヘッド周り、特にガス系・排気系配管を見直して改造を行った。雰囲気制御評価モデル機（開放型機）の全体写真と改造前のヘッドシールド内配線・配管状態を図③-(1)-2.61 に示す。



図③-(1)-2.59 雰囲気制御ヘッドの放電ユニット



図③-(1)-2-3.60 ヒータ内蔵小型下部電極を用いた放電



(a) 雰囲気制御評価モデル機の全体写真 (b)ヘッドシールド内配管・配線状態

図③-(1)-2.61 雰囲気制御評価モデル機の全体写真と改造前配管

放電成膜実験の標準手順は、実験終了後に固体 Si ソースを HF 洗浄処理するために放電ユニットの脱着を行う。その際、装置ガスボックス内の MFC からヘッドシールド部までの配管とヘッドシールド部からの排気系配管内が大気解放される。本装置を設置する CR 内雰囲気（温度 23℃、湿度 40%程度）の流入で水分吸着が起きると考えられる。雰囲気制御エリアの清浄化実現を目指し、以下の対策を行った。改造後のヘッドシールド内配管・RF 配線状況と配管図を図③-(1)-2.62 に示す。

(1) ヘッドシールド部のガス・排気系配管接続部へのストップバルブ設置

ヘッドシールド部のストップバルブ取付により、実験終了後の供給配管内を超低露点の超高純度ガスで封止し、配管内の大気開放による水分吸着を回避

(2) 配管材質の変更（テフロンチューブ⇒ステンレス SUS 配管）

テフロンは低吸水率でアウトガスも少ない材質あるが、ppm レベルの酸素、水分の清浄化に向け、樹脂材料から金属材料である SUS に変更

※RF 給電への影響、安全面から絶縁材のテフロンチューブを多く採用していたが、RF 放電への影響のないことを確認して配管を金属（SUS）配管に交換

(3) 継手の変更：ワンタッチクイック継手、樹脂スリーブの廃止

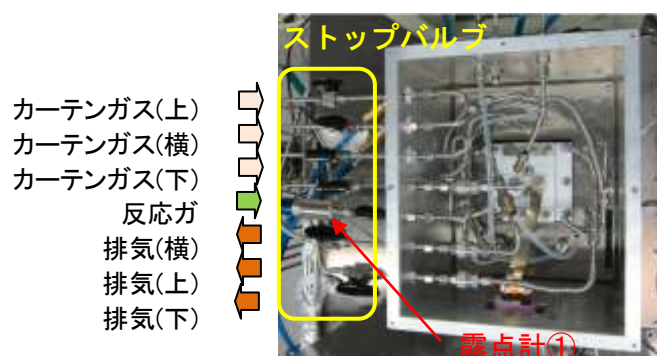
接続部のキズ、樹脂劣化によるリークの回避

※放電成膜実験の標準手順では、固体 Si ソース交換のため放電ユニットの着脱を毎回行う。この工程作業の利便性から採用していたワンタッチクイック継手は、繰り返しの着脱によるチューブ表面の傷（特に樹脂チューブの場合）や、使用しているテフロンチューブの経年劣化（硬化現象）で不良（リーク）が生じ易い。メーカー推奨もワンタッチクイック

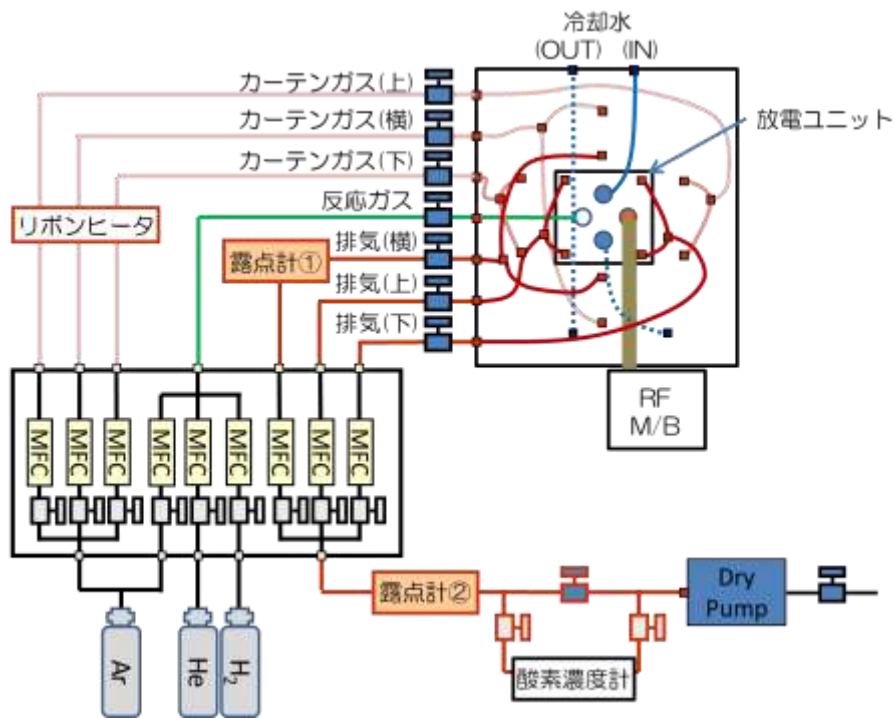
継手の脱着は 5 回以下とあり、同様な理由で樹脂スリーブも対応する SUS 製に交換した。

雰囲気制御時の排気ラインの酸素濃度の時間変化を図③-(1)-2.63 に示す。清浄化対策により、放電開始の酸素濃度を 1 桁以上低減させることができ、現行システムでの酸素濃度計の測定限界となっている。

清浄化対策により酸素濃度は、酸素濃度計の測定限界の ppm レベルまで実現できている。しかし、開放系装置では封止部以外のユニットは日常的に大気にさらされた状態で保持・保管されるため大気中の湿気・水分が多く、表面に吸着している。真空チャンパーでの真空排気時の残留ガスの主成分が水分 (H_2O) であることは周知である。これまで局所雰囲気制御内の清浄度は酸素濃度に着目して行っていたが、水分量の評価が重要であると考え、排気中の残留水分量のモニタリングを行うために露点計を新たに設置した。設置個所は雰囲気制御エリアに近いヘッドシールド部の排気系（横）と、全排気系が集約されるドライポンプ直前の 2 か所とした [図③-(1)-2.62]。実験で使用する反応ガスとカーテンガスには、通常入手品で最も低露点の超高純度ガス（純度 $\geq 99.9999\%$ 、露点 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下[水分濃度 $< 0.54\text{ ppm}$]) の He ガスと Ar ガスをボンベ供給、 H_2 ガスは純超高純度水素ガス発生装置（純度 $\geq 99.99999\%$ 、水分濃度 $< 1.0\text{ ppm}$ ）による供給とした。



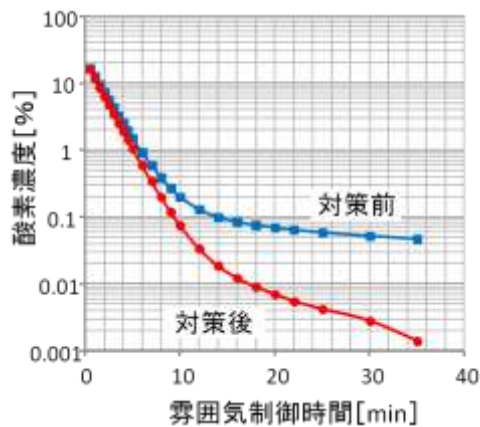
(a) ストップバルブと露点計、及び配管材変更後のヘッドシールド内配管状態



(b) 配管・RF 配線状況

図③-(1)-2.62 改造後の雰囲気制御評価モデル機の配管・RF 配線状況

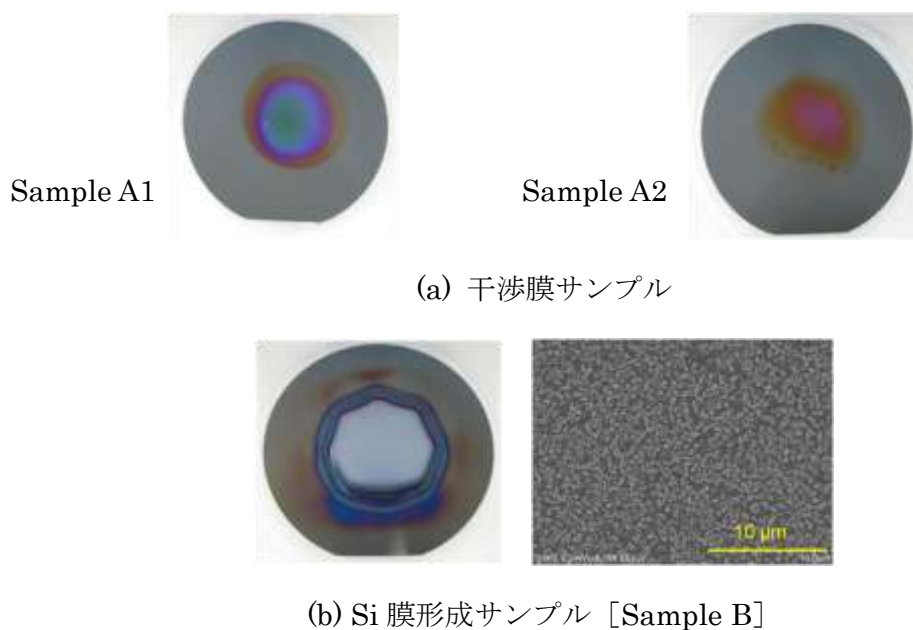
[破線：テフロン配管、実線：フレキシブル SUS 配管]



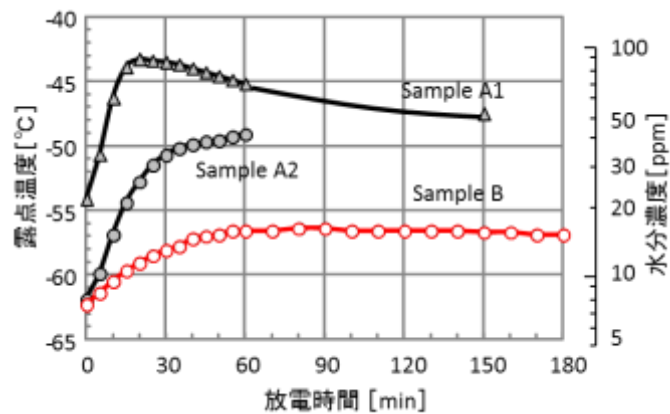
図③-(1)-2.63 雰囲気制御時の排気ラインの酸素濃度

上述の雰囲気制御エリアの清浄化対策は、同時期にではなく装置構造を確認しながら断続的に実施した。清浄化対策により、放電実験後に基板（4 インチ Si ウェハ）上に全く変化がなかった状況から、徐々に干渉色の膜（酸化膜）の形成、さらには Si 膜形成を実現することができた [図③-(1)-2.64]。Si 成膜サンプルと干渉膜（NG サンプル）形成時の放電開始後の露点計①における露点

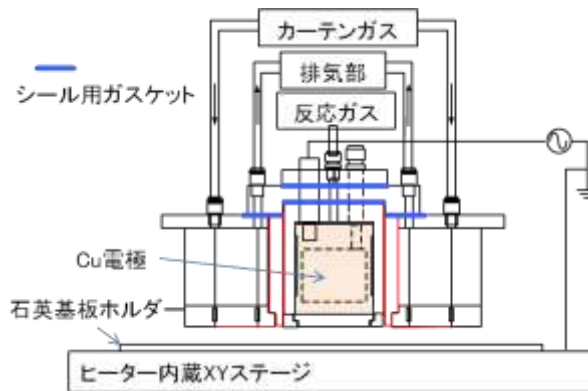
温度の時間変化を図③-(1)-2.65 に示す。NG サンプル (Sample A1, A2) では放電開始後の露点温度上昇が大きく、放電中には露点温度が -50°C 以上 (水分濃度 50ppm 以上) に達している。Sample A2 は露点温度の上昇が著しく、Si 成膜は不可と判断して放電時間 60 分で放電を中止した。一方、Si 成膜サンプル (Sample B) の露点温度は、放電開始時の -63°C (水分濃度 7 ppm) から -57°C (水分濃度 16 ppm) と NG サンプルに比べ低い値であった。Sample A1 と他のサンプルとの放電開始時の露点温度差 (7~ 8°C) は、清浄化対策の効果である。Si 成膜サンプルでの放電中の露点温度上昇は、使用しているガス (He、Ar) が低露点であることから雰囲気制御エリア付近より水分放出があることを示している。この水分と大気圧プラズマにて生成される SiH_x が反応し、Si 成膜エリア周囲に干渉縞 (SiO_2) が形成されると推測している。ガスカーテン構造により外部空気流入の遮断と高純度ガスにより放電ユニット内のガス・排気系流路にある Cu 電極と Si 固体ソース表面は脱気され清浄化されるものの、現構造ではその他の放電ユニット表面に吸着した水分は除去できない部分 [図③-(1)-2.66 図中の赤線] がある。放電による温度上昇とラジカル生成により、この部分からの水分放出が生じて露点温度の上昇に至ったと推測している。干渉縞除去には、放電前にこの雰囲気制御エリアの脱気可能な構造、または放電ユニットの脱着が不要な (水分吸着部する面がない) 構造とすることが必要である。



図③-(1)-2.64 開放型機による成膜サンプル



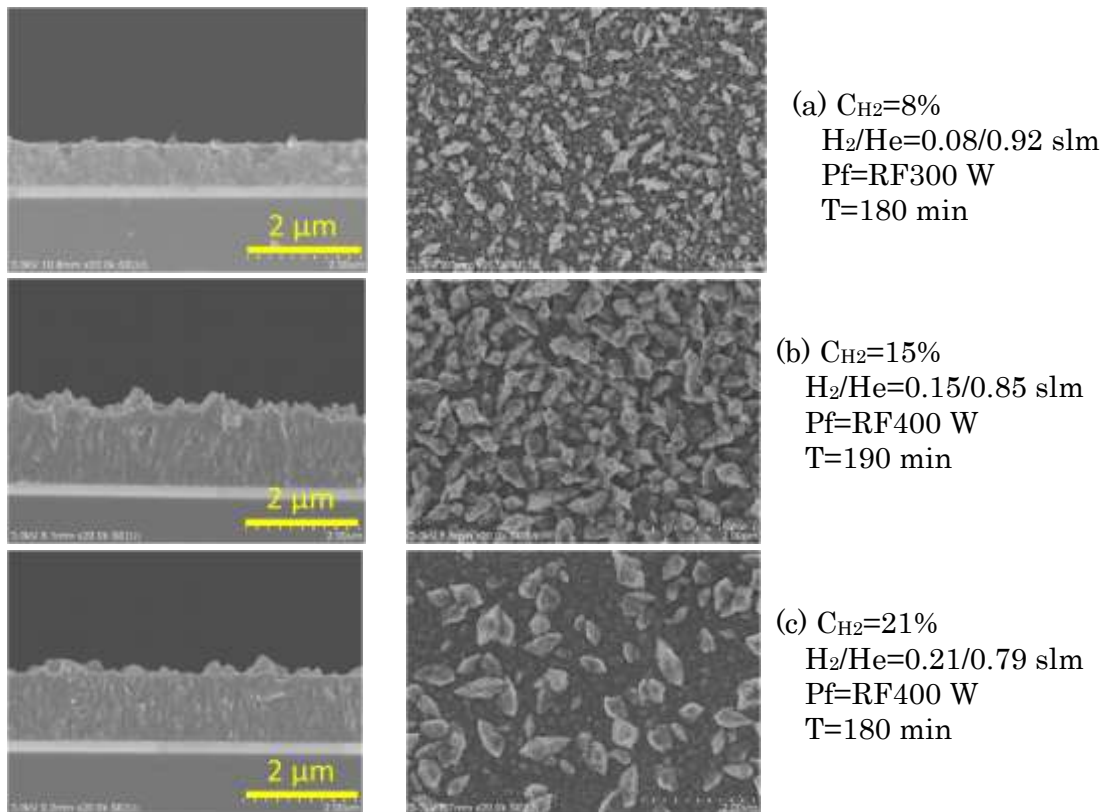
図③-(1)-2.65 放電開始後の露点温度の時間変化 [露点計①]



図③-(1)-2.66 雰囲気制御ヘッド [赤線：水分吸着残留部、青線：ガスケット]

b. 開放型大気圧プラズマ Si 膜の特性

放電エリアの清浄化（低露点化）により開放系の雰囲気制御モデル機で Si 成膜を実現した。まず、放電条件の一つである水素濃度依存性の評価を行った。熱酸化膜付 Si ウェハに、 H_2 濃度 $C_{H_2}=8,15,21\%$ で成膜した Si 膜の SEM 写真を図③-(1)-2.67 に、成膜条件を表③-(1)-2.2 に示す。



図③-(1)-2.67 水素濃度 $C_{H_2}=8,15,21\%$ の Si 膜の SEM 写真

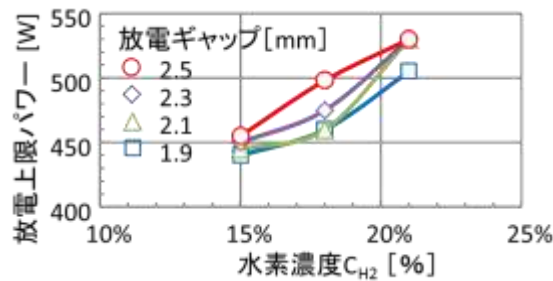
表③-(1)-2.2 成膜条件

周波数	13.56 MHz
基板加熱ヒータ設定温度	375°C
固体 Si ソース/基板間ギャップ	2.3 mm
反応ガス流量 (H_2+He)	1.0 slm
カーテンガス流量 (Ar)	上流/下流/横 : 0.25/0.25/0.39 slm
排気流量	上流/下流/横 : 0.18/0.18/0.25 slm

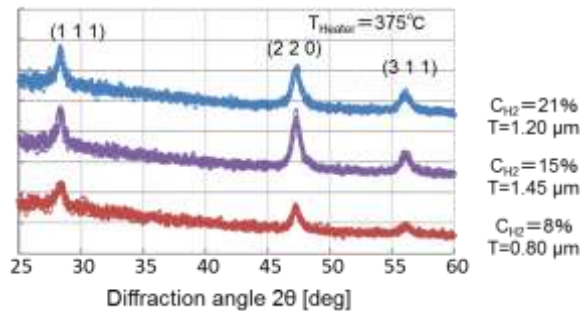
放電開始から異常放電に移行する放電上限パワーまでの安定放電が得られる範囲は C_{H_2} に依存し、 C_{H_2} が高くなるほど高パワー側にシフトする [図③-(1)-2.68]。水素濃度依存性評価では放電パワー400W を標準としたが、 $C_{H_2}=8\%$ では放電上限パワーを超えるため 300W である。基板加熱ヒータ設定温度 $T_{Heater}=375^\circ\text{C}$ (基板温度は T_{Heater} より 25°C 低い 350°C) とした。図③-(1)-2.69 に示す $C_{H_2}=8,15,21\%$ の Si 膜の SEM 観察写真より、開放型大気圧プラズマ Si 膜も密閉型機での Si 膜と同様に角状のモフォロジーである。粒子サイズは C_{H_2} が高くなるほど大きくなる。

膜の結晶性について XRD (X-ray Diffraction) を用いて評価を行った。図③-(1)-2.69 より、 $C_{H_2}=8\sim 21\%$ の何れの膜も結晶方位 (111)、(220)、(311)のピークを示し、多結晶 Si 膜であることがわかる。 $C_{H_2}=15\%$ での Si 膜は、他の条件に比べ膜厚が厚く結晶性が進んだため (220) ピークがやや大きくなっている。

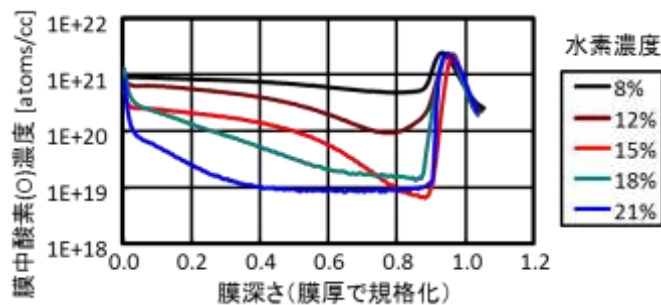
次に膜中不純部を SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) により分析した。図③-(1)-2.70 に膜厚で規格化した $C_{H_2}=8\sim 21\%$ での Si 膜中の酸素濃度の膜深さ依存性を示す。 C_{H_2} が低いほど膜界面まで酸素が高くなっていることがわかる。図③-(1)-2.71 は $C_{H_2}=8\sim 21\%$ での Si 膜中 (基板界面から $0.2\ \mu\text{m}$ 位置) の水素、酸素、窒素、及び炭素濃度の膜深さ依存性であるが、酸素、窒素、及び炭素の不純物元素は C_{H_2} が高くなるほど膜中濃度が減少している。



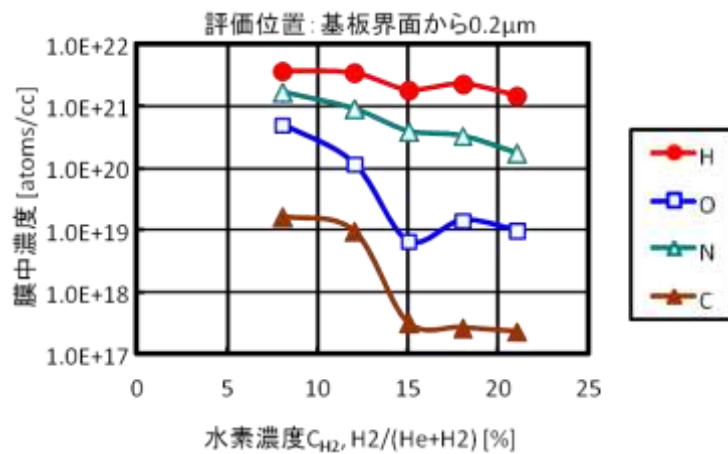
図③-(1)-2.68 放電上限パワーの水素濃度依存性



図③-(1)-2.69 XRD 測定結果



図③-(1)-2.70 水素濃度 $C_{H_2}=8\sim 21\%$ の Si 膜中酸素濃度の膜深さ依存性比較

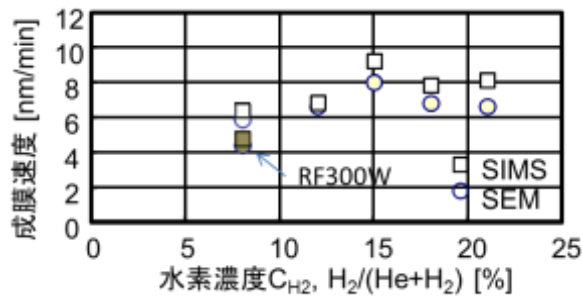


図③-(1)-2.71 Si 膜中の水素、酸素、窒素、及び炭素の膜中濃度の水素濃度依存性 [評価位置: 基板界面から 0.2 μm]

図③-(1)-2.72 に SEM 断面写真と SIMS 測定からの推定値から算出した放電電力 400 W (18.8 W/cm^2) での成膜速度の水素濃度依存性を示す。 $C_{H_2}=8\%$ において放電電力 400 W は異常放電となる上限パワーを超えるため放電電力 300 W で成膜している。そのため成膜速度は電力比換算 (4/3 倍) してプロットしている。水素濃度依存は小さく、成膜速度は約 7 nm/min と密閉型機での値と同等であった。

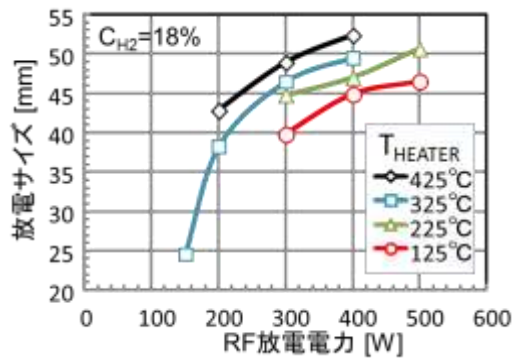
次に、ヒータ温度依存性について評価を行った。図③-(1)-2.73 に $C_{H_2}=18\%$ における放電サイズの放電電力依存性を示す。放電は固体ソース中央部から始まり、電力の同大とともに拡大して Si 固体体ソース径 ($\phi 52 \text{ mm}$) まで広がる。ヒータ温度が低いほど熱的アシストが小さいため放電に必要な電力が高くなるとともに、高パワーにおいても放電エリアの広がりが小さい。

図③-(1)-2.74 に $C_{H_2}=18\%$ 、放電電力 400W における成膜速度のヒータ温度依存性を示す。ヒータ温度 125°C と 175°C は十分に放電エリアが広がる放電電力 500W であるため電力比換算 (4/5 倍) してプロットしている。ヒータ温度の上昇とともに成膜速度は増大し、 325°C 以上ではほぼ一定であった。

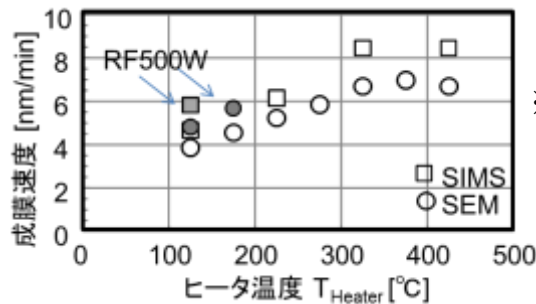


※水素濃度 $C_{H_2}=8\%$ は
電力比換算(4/3 倍)

図③-(1)-2.72 成膜速度の水素濃度依存性 [(○)SIMS、(□)SEM 観察から算出]



図③-(1)-2.73 放電サイズの電力依存性 [水素濃度 $C_{H_2}=18\%$]



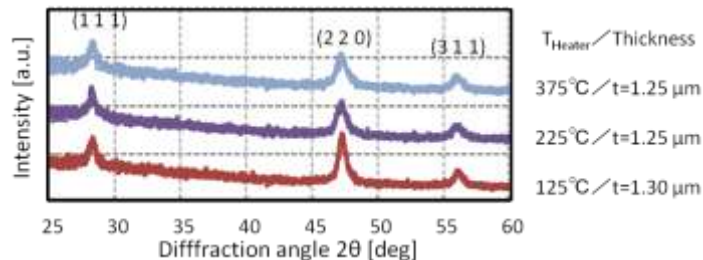
※ $T_{Heater}=125, 175^{\circ}C$
電力比換算(4/5 倍)

図③-(1)-2.74 成膜速度のヒータ温度依存性 [(○)SIMS、(□)SEM 観察値]

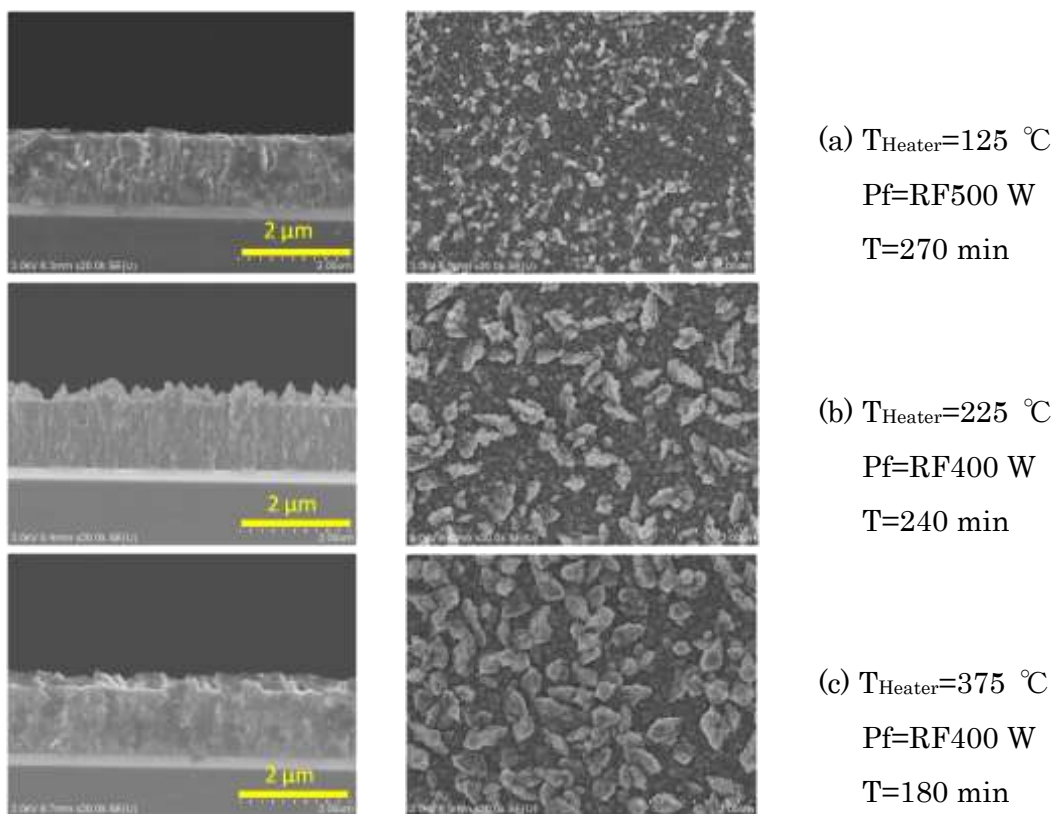
図③-(1)-2.75 にヒータ温度 $T_{Heater}=125, 225, 375^{\circ}C$ の Si 膜の XRD 測定結果、
図③-(1)-2.76 に SEM 写真を示す。XRD 結果と SEM 写真から $T_{Heater}=125\sim 375^{\circ}C$
で多結晶 Si 膜であることがわかる。また、粒子サイズは T_{Heater} が高くなるほど
大きくなっている。

図③-(1)-2.77 に $C_{H_2}=18\%$ 、ヒータ温度 $T_{Heater}=125\sim 425^{\circ}C$ の Si 膜の SIMS 分
析結果について、膜厚で規格化した膜中酸素濃度の挙動を示す。Si 膜中の膜中
酸素濃度は、 T_{Heater} が低いほど膜界面での酸素濃度が高く、 $T_{Heater}=125^{\circ}C$ では膜
表面からほぼ均一な濃度分布となっている。図③-(1)-2.78 は $T_{Heater}=125\sim 425^{\circ}C$

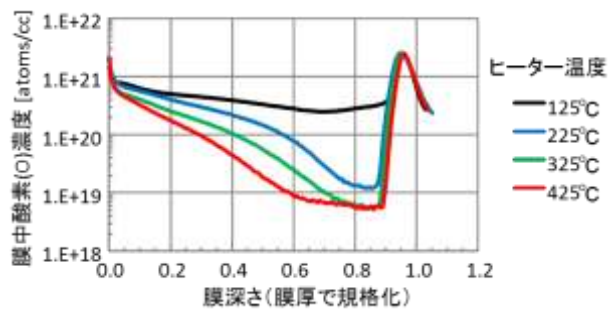
での Si 膜中（基板界面から 0.2 μm 位置）の水素、酸素、窒素、及び炭素濃度の膜深さ依存であるが、窒素濃度は酸素ほど顕著ではないが T_{Heater} が高くなるほど膜中濃度が減少している。



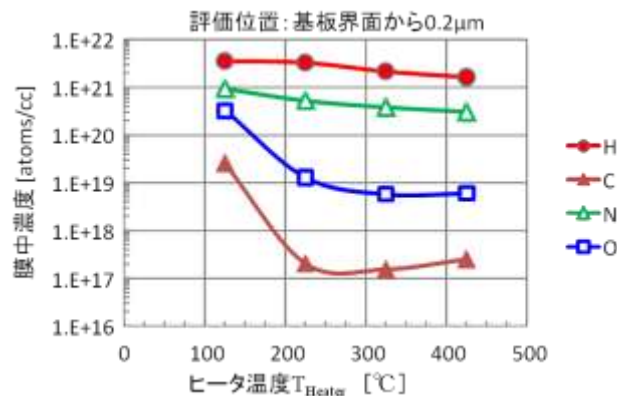
図③-(1)-2-75 XRD 測定結果



図③-(1)-2.76 ヒータ温度 $T_{\text{Heater}}=125\sim 375^{\circ}\text{C}$ の Si 膜の SEM 写真



図③-(1)-2.77 ヒータ温度 $T_{\text{Heater}}=125\sim 425^{\circ}\text{C}$ の膜中酸素濃度の膜深さ依存性



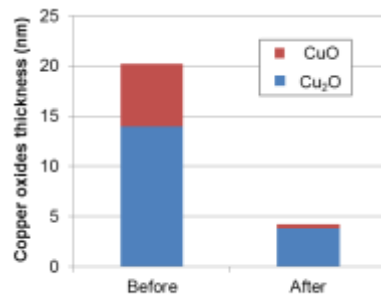
図③-(1)-2.78 Si 膜の水素、酸素、窒素、及び炭素の各膜中濃度のヒータ温度依存性 [評価位置：基板界面から 0.2 μm 、 $\text{C}_{\text{H}_2}=18\%$]

c. 表面処理技術

雰囲気制御技術を用いた大気圧プラズマ技術を、上述の Si 成膜以外プロセスに適用した結果について報告する。

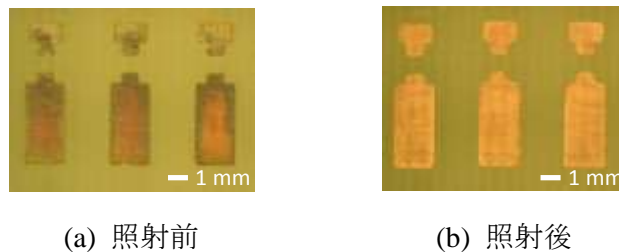
<還元処理>

H_2 プラズマによる Cu の還元処理を行った。まず表面に酸化膜を形成した銅基板 (□50 mm、0.1 mmt、純度 99.9%以上) を用いて還元能力について調べた。基板はアルコール洗浄を行った後、大気中で 150°C に 1 時間保持して、基板表面に酸化膜を形成した。この酸化膜について、 H_2 プラズマ照射の有無による酸化膜厚の違いを評価した。 H_2 プラズマの照射条件は、 $\text{C}_{\text{H}_2}=4\%$ 、放電電力 160 W、照射時間 2 min、基板温度は室温とした。基板表面の酸化膜厚 ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$) は SERA (Sequential Electrochemical Reduction Analysis、連続電気化学還元法) によって評価した。処理前後の酸化膜厚を図③-(1)-2.79 に示す。評価の結果、 H_2 プラズマによって酸化膜厚は 20 nm (未照射) から 4 nm (照射) に減少し、酸化膜が還元されることを確認した。 H_2 プラズマ照射サンプルでも酸化膜が存在しているが、これは H_2 プラズマ照射から分析までに数日の間があり、保管中に自然酸化膜が形成されたと考える。



図③-(1)-2.79 H₂プラズマ照射前後の酸化膜厚

続いて、大気中で長期間(約 2 ヶ月)放置して表面が酸化したガラスエポキシ (FR-4) 基板上の Cu 配線に対して H₂プラズマ還元処理を行った。処理条件は前記条件と同じとし、ただし基板を速度 2 mm/s でプラズマ下部をスキャンさせた。処理前後の表面上を図③-(1)-2.80 に示す。配線表面の酸化物が消失し、Cu の金属光沢を確認できる。また今回用いた FR-4 基板のガラス転移温度は 120-200 °C であるが、照射前後で基板に変化は見られず、低温プロセスを実現できた。



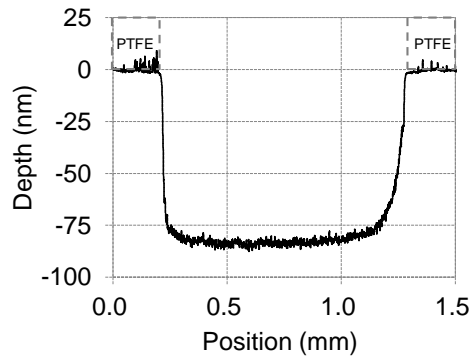
(a) 照射前

(b) 照射後

図③-(1)-2.80 H₂プラズマ照射前後の銅配線写真

<<SiO₂ エッチング>>

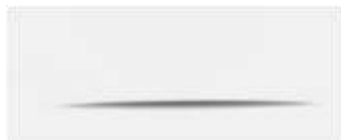
プラズマ化学輸送法による SiO₂ のエッチングを行った。熱酸化膜付 Si ウェハの処理面にテフロン (polytetrafluoroethylene, PTFE) テープによるマスクを形成し、その表面に対して H₂プラズマを照射した。PTFE に H₂プラズマが照射されると、その表面で微量の SiO₂ エッチャント (ハイドロフルオロカーボン、F ラジカル等) が生成され、SiO₂ がエッチングされる¹⁷⁾。処理条件は、C_{H2}=10 %、放電電力 100 W、照射時間 60 min、基板温度は室温とした。処理後の断面形状を図③-(1)-2.81 に示す。SiO₂ は PTFE マスクに沿ってエッチングレート 1.3 nm/sec でエッチングされた。



図③-(1)-2.81 H₂プラズマ処理後の SiO₂ 表面形状

<<親水化処理>>

開放型機にて大気圧 Ar プラズマ照射による親水性処理効果検証を行った。HF 処理により自然酸化膜除去処理した Si ウェハに純 Al を上部電極に用いてプラズマ照射（投入電力 80 W）を行った。図③-(1)-2.82 に Ar プラズマ処理有無での接触角測定写真を示す。プラズマ処理無しで約 60° の接触角に対し、照射 1 min の Ar プラズマ照射により残留有機物が除去されることにより、約 3~6° と親水化、超親水性といわれる状態となった。本プロセスは、H₂ ガスを用いないこともありカーテンガス流量ゼロで行った。



(a) Ar プラズマ処理有り



(b) Ar プラズマ処理無し

図③-(1)-2.82 Ar プラズマ処理有無での接触角測定写真

d. まとめ

本テーマの狙いである大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減に必須のプロセス、開放系で Si 膜形成プロセスの実現に向け、平成 21 年度に導入した雰囲気制御評価モデル機（開放型機）を用いて開発を行った。新規着想した雰囲気制御構造（ガスカーテン構造）に適正なガスと排気流量とすることで局所環境制御（外気の流入がない、反応ガスの漏洩無く安全な排気）を実現し、開放系での大気圧プラズマ放電と Si 成膜に取り組んだ。

開放系での Si 成膜実現に残留酸素濃度に当初着目していたが、雰囲気中の水分濃度が重要であることが明らかとなり、この低減に向けて樹脂材料の配管部品の廃止し、金属製部品への交換を行った。放電開始以降の露点温度（水分濃度）を抑えることにより Si 成膜を実現した。水素濃度依存性（ $C_{H_2}=8\sim 21\%$ ）、基板加熱温度依存性（ $T_{\text{Heater}}=125\sim 425^\circ\text{C}$ ）を評価した。得られた Si 膜の膜構造は、密閉型機と同様な角状のモフォロジーを有する多結晶 Si 膜で、成膜速度も密閉型機と同等の $6\sim 8\text{ nm/min}$ （ 13.56MHz 電源使用時）である。開放型機では、基板温度 200°C 以下の低温での Si 成膜が可能であることから、樹脂材料基板への適用も期待できる。

開放型の大気圧プラズマの応用として、非真空での H_2 プラズマによる酸化膜除去（還元処理）や Si エッチング、Ar プラズマによる親水化処理、等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術である。

(1)-2-4 まとめ

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化と、微細加工技術を適用したマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。本研究テーマでは、大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減を図るべく非真空下で、大面積・連続成膜に適用できるスキャン型装置への展開を念頭に置いた Si 成膜技術の開発を行った。

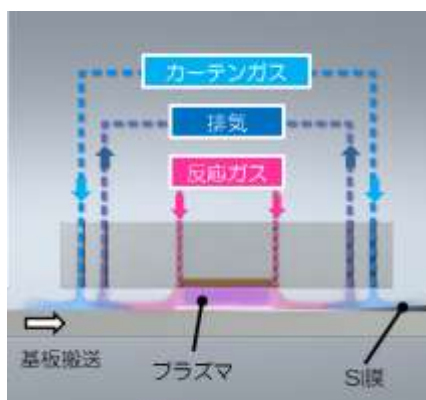
要素研究（H20-H22）において、大型基板に成膜可能な非真空プロセスの実現に向け、①大気圧プラズマ技術、②ナノ材料均質塗布技術、③局所環境制御技術を要素技術と位置付けて取り組み、以下の成果を得た。

大気圧プラズマ技術では、平成 20 年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備（密閉型機）を用いて、電源高出力化や電源と整合器間インピーダンス整合などの改造による放電条件範囲の拡大を図り、大気圧下（ 700 Torr ）でのプラズマ化学輸送法により均質なシリコン（Si）成膜を実証し、目標の電子移動度を越える $2.9\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を確認した。さらに、この大気圧プラズマ Si 膜をゲージに適用した圧力センサを試作し、その基本動作を確認することで機能膜としての動作実証をした。

ナノ材料均質塗布技術では、革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによる Si 成膜技術の開発に向け、Si 微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜とを組み合わせることで、Si 成膜速度の高速化を図る手

法に取り組んだ。独自のミストジェット機能材料塗布技術により、最終目標とするパターンニング分解能 (200 μm 以下) と塗布膜厚均一性 ($\pm 10\%$ 以下) を達成した。さらに、ヘッド部材 (ノズル、放物面反射板) に Si を用いることで機能膜形成時に必要となる不純物混入量の低減に取り組み、不純物混入量を原料・環境由来の 1 ppm 程度に低減できることを確認した。

局所環境制御技術では、従来の真空プロセス装置と同等の清浄雰囲気を実現するため、新規着想した雰囲気制御構造 (ガスカーテン構造、図③-(1)-2.83) について流体解析シミュレーションに基づき設計・製作した雰囲気制御評価モデル機 (開放型機) を平成 21 年度に導入した。

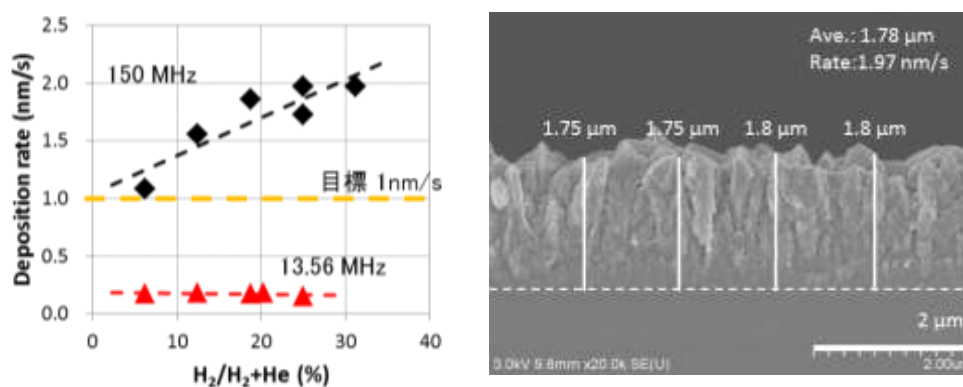


図③-(1)-2.83 雰囲気制御構造模式図 (ガスカーテン構造)

本装置を用いて、雰囲気制御ヘッド下の成膜エリアのガス濃度分析を実施し、流体解析シミュレーション結果に基づいたガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気制御 (ヘッド外側の流出反応ガス量 0.1 vol.% 以下、ヘッド内側の混入空気量 10 ppm 以下) が実現できることを確認した。また、局所清浄雰囲気下で、水素混合ヘリウムガスを用いた放電実験を行い、13.56 MHz 高周波電源で 1000 W までの安定放電を確認した。

以上の要素研究で得られた基礎データを基に、実証/基盤技術研究 (H23-H24) では、局所雰囲気制御下で非真空堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メートル級の大面积基板上にスキヤニングして、膜厚均一性 10% 以上、及び現行真空装置以上の成膜速度 60 nm/分 (1 nm/sec) で大面积基板上に形成可能とするプロセスの確立と、それを実現する装置仕様を決定することを最終目標として開発を行った。

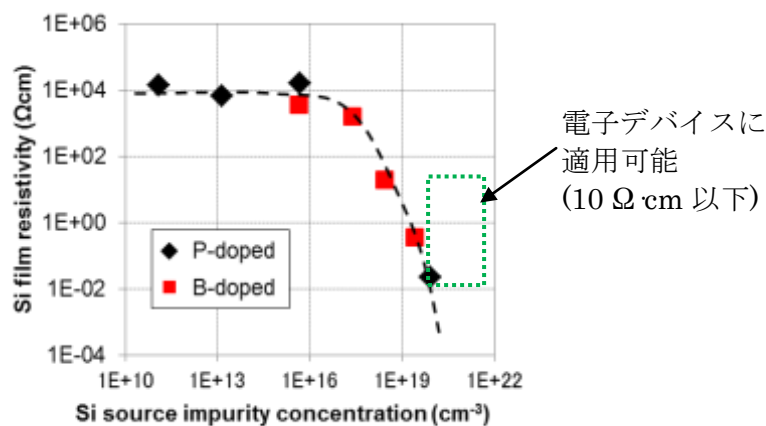
現行真空装置以上の成膜速度達成に向けて 2 つのアプローチで取り組んだ。まず、大気圧プラズマ Si 成膜技術と要素研究で検討したミストジェット機能材料均質塗布技術を組み合わせた Si 微粒子混合膜を形成し実効的な成膜速度を向上させる手法である。本手法で形成した Si 微粒子混合膜の特性へ与える影響が大きい Si 微粒子表面の自然酸化膜除去（還元処理）の技術開発を行った。水素プラズマ照射による表面処理を行うことで、未処理時に残存していた Si 微粒子周囲に形成された有機、酸化膜を除去でき、Si 膜単膜の場合と変わらない電気特性を有する膜を作製できることを確認した。しかし、Si 微粒子混合膜は膜と同等サイズの微粒子を膜中に混合させる手法から、成膜時に Si 微粒子の影の部位に空隙が形成されるため、均質な膜質が要求される機械的、電子的機能膜としての使用は難しいと判断に至った。従来開発に用いてきた 13.56 MHz（HF 帯）に代わり、さらに周波数の高い 150 MHz（VHF 帯）とする電源高周波化によりプラズマを高密度化し、大気圧プラズマによる Si の成膜速度自体の向上を目指した。13.56MHz から 150MHz への電源付替えのみではフィラメント状の局所的に発光が強い放電（ γ モード）の放電しか得られず、安定放電条件確立に向けて装置構造の最適化（電力損失の抑制）を検討した。電極 GND の強化と構成部材の低誘電率化により放電開始電力が大幅に減少させることができ、 α モードの安定なグロー放電を実現し、従来の 13.56 MHz の場合と比較して、150 MHz への高周波化により成膜速度が 1 桁以上増加し、目標である成膜速度 1 nm/sec 以上を達成した [図③-(1)-2.84]。



図③-(1)-2.84 Si 成膜速度の水素濃度依存性と SEM 観察像

次に、材料ガスを用いることなく電子的機能膜の形成に必要な荷電子制御のプロセス開発を行った。予め不純物（ボロン、リン）がドーピングされた単結晶 Si を固体ソースとして用いて成膜した Si 膜中に成膜に使用した固体ソースに含まれていた不純物密度と同等の不純物が検出され、ボロンならびにリンが Si と同時に化学

輸送されたことを確認した。不純物の化学輸送によって、P型、N型の何れについても抵抗率を $10^2 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で制御でき、不純物密度を 10^{19} cm^{-3} 以上にする事で、Si膜の抵抗率は電子デバイスの導電層に適用可能な値 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が得られる [図③-(1)-2.85]。

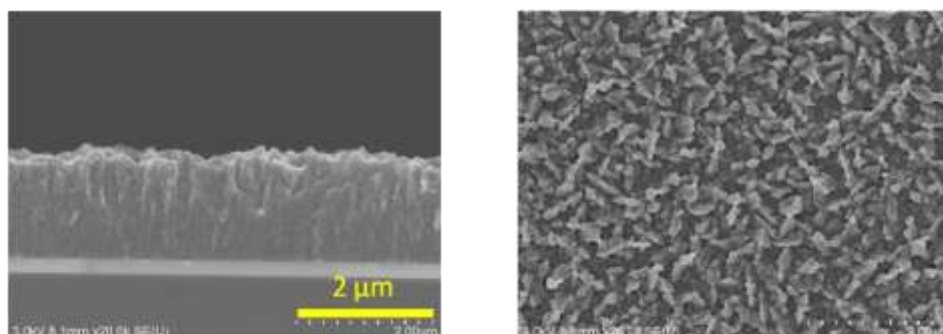


図③-(1)-2.85 抵抗率の不純物密度依存性

本プロセスで成膜した Si 膜を用いてピエゾ抵抗効果を利用した歪ゲージ型圧力センサ(歪抵抗効果デバイス)と、光導電効果を利用した pin フォトダイオード(光電変換デバイス)を試作し動作検証した。

本研究テーマの狙いである大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減には、開放系で Si 膜の形成を実現するプロセス技術は必須である。平成 21 年度に導入した開放型機を用い、ガス流量制御を行うことで局所清浄雰囲気制御と開放系で 13.56MHz での大気圧プラズマ放電を要素研究にて確認し、実証/基盤技術研究 (H23-H24) では Si 成膜に取り組んだ。開放系での Si 成膜には成膜エリアへ流入・残存する空気(窒素、窒素)の排除の他、真空装置での排気速度や到達圧力を左右する水分対策が開放系でも重要であるとして着目し、排気系に新たに露点計を取り付けて実験を進めた。ガス系と排気系配管内の大気暴露による水分吸着の抑制、樹脂部材を用いていたチューブと配管継手の金属化、等を行うことで雰囲気の高露点温度化を図り、開放系での Si 成膜を初めて実現した。得られた Si 膜は密閉型機での Si 膜と同じ多結晶構造であり、成膜速度も同等であることを確認した。さらに、開放系では 200℃以下の低い基板加熱温度(125℃まで確認)で Si 成膜が可能であった [図③-(1)-2.86]。しかし、現在の開放型機では固体ソース交換時にヘッドユニット自体を脱着する際に大気

にさらされて水分吸着が生じる構造であるため、Si 成膜エリア周囲に干渉縞（酸化膜）が形成される。外部からの強制加熱により干渉縞の減少が認められることから、ヘッド構造を変更（ヘッド内加熱脱気構造の追加、密閉封止構造、等）の改造により干渉縞形成は抑制でき、スキヤニングにより大面積基板への成膜も実現可能と考える。



図③-(1)-2.86 開放系大気圧プラズマ Si 膜の SEM 写真
(基板加熱温度 $T_{\text{Heater}}=175^{\circ}\text{C}$, 水素濃度 $C_{\text{H}_2}=18\%$)

本研究テーマにおいて密閉型機で得られた成果（電源高周波化による成膜速度向上、固体ソースによる荷電子制御プロセス）は開放系装置への適用である。

開放型機を用いて大気圧プラズマ表面処理に取り組み、 H_2 プラズマによる Cu の表面酸化膜除去（還元処理）や Ar プラズマによる有機残留物除去（親水化処理）、等を実証した。

本研究テーマで開発した大気圧プラズマ技術と局所雰囲気制御技術は、メーター級の面積基板上に高品位機能膜（Si 膜）を非真空プロセスでの形成を可能とする新規のプロセス技術であり、大型真空チャンバと特殊ガス設備から脱却し、設備投資・ランニングコストの大幅低減が期待できる。さらに、Si 膜形成のほか酸化膜除去やエッチング等の表面処理も可能な汎用的なプロセス技術として展開が可能である。

(参考文献)

- 1) Akihisa Matsuda, Takao Kaga, Hideo Tanaka, Lalit Malhotra and Kazunobu Tanaka, "Glow-Discharge Deposition of a-Si:H from Pure Si₂H₆ and Pure SiH₄", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, No. 2, pL115, 1983.
- 2) H. Kakiuchi, M. Matsumoto, Y. Ebata, H. Ohmi, K. Yasutake, Y. Yoshii and Y. Mori, "Characterization of intrinsic amorphous silicon layers for solar cells prepared at extremely high rates by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition", J. Non-Crystl. Solids, 351, p741, 2005.
- 3) 公開特許公報 特開 2003-142298 「グロー放電プラズマ処理装置」(積水化学) .
- 4) 例えば、株式会社 東レリサーチセンター調査研究部門制作・発行 「FPDを支える薄膜技術」、2007年.
- 5) WO/2011/033849 “プラズマ生成装置(PLASMA GENERATION DEVICE)” (三菱電機) .
- 6) 公開特許公報 特開 2012-19024 「大気圧プラズマ処理装置」(三菱電機) .
T. Naito, N. Konno, T. Tokunaga and T. Itoh, "Development of Local Ambient Gas Control Technologies for Atmospheric MEMS Process", Microsystem Technologies, in press.
- 7) The Japan Society for Occupational Health, "Recommendation of Occupational Exposure Limits", J. Occup. Health, 53, pp. 395-411 (2011).
- 8) J. Winkelmann, "Gases in Gases, Liquids and their Mixtures", Springer, 2007.
- 9) S. Veprek, C. Wang, and M. G. J. Veprek-Heijman, "Role of oxygen impurities in etching of silicon by atomic hydrogen", J. Vac. Sci. Technol. A, 26 (2008), 313.
- 10) M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface", J. Appl. Phys., 68 (1990), 1272.
- 11) Y. T. Zhang, Q. Q. Li, J. Lou, and Q. M. Li, "The characteristics of atmospheric radio frequency discharges with frequency increasing at a constant power density", Appl. Phys. Lett., 97 (2010), 141504.
- 12) R. d'Agostino, P. Favia, Y. Kawai, H. Ikegami, N. Sato, and F. Aref-Khonsari, "Advanced Plasma Technology", Wiley-VCH, 2008.
- 13) N. Balcon, "Atmospheric pressure Radio Frequency discharges, diagnostic and numerical modeling", (Ph.D. diss., Canberra: The Australian National

University, 2007), pp.32-44.

- 14) T. Naito, N. Konno, T. Tokunaga and T. Itoh, "Doping characteristics of polycrystalline silicon deposited by chemical transport at atmospheric pressure and its application to MEMS sensor", IEEE Sensors Journal, in press.
- 15) W. R. Thurber, R. L. Mattis, M. Y. Liu and J. J. Filliben, "Semiconductor Measurement Technology: Relationship Between Resistivity and Dopant Density for Phosphorus- and Boron-Doped Silicon," NBS Special Publication 400-64, Apr. 1981.
- 16) T. Matsui, M. Kondo, A. Matsuda, "Doping properties of boron-doped microcrystalline silicon from B₂H₆ and BF₃ : material properties and solar cell performance", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 338–340, pp.646–650, Jun. 2004.
- 17) H. Ohmi, K. Kishimoto, H. Kakiuchi and K. Yasutake, "PFC-Free Dry Etching Method for Si Using Narrow-Gap VHF Plasma at Subatmospheric Pressure", J. Electrochem. Soc., 157, pp. D85-D89 (2010).

(1)-3 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調査(H23-H24)

(1)-3-1 第 72 回応用物理学会学術講演会 (2011)

2011/8/29 から 9/2 まで山形大学 小白川キャンパスで開催された第 72 回応用物理学会学術講演会(秋の応物)に参加し、特にシリコン (Si) 薄膜と有機材料系に関しての動向調査を行った。29 日には講演件数はなく、所要もあり 30 日午前から学会に参加した。

まず、Si 薄膜に関して報告する。件数は少ないものの太陽電池を目指した非真空製膜への試みがあった。山口大学の球状 Si の形成 (1P-ZH-1) , インクジェット法を用いた Si 融液に濡れない基板の作製と評価(1P-ZH-2)である。そのほかの大半の Si 基板作製法が依然真空を用いるプロセスである中、山口大学がアルゴン雰囲気下で実験を行っていたのは興味を引いた。ただし薄膜を目指すか、球状で行くかの違いは大きく、量子ドット型も含めた太陽電池を目指しているようである。また東工大、日産総研からは Si ナノワイヤーに関する報告 (1a-ZH-12) があり、エッチングで作製するナノワイヤーであるが反射率の低さが興味深かった。

有機材料系においても Macro-BEANS のみならずプロジェクト全体で注目している材料に関して興味深い講演が相次いでいた。例えば繊維状のチームで用いている PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)] は応用物理学会でも目立っており、その製膜、太陽電池への応用など至る所で発表が行われていた。特に 9/1 に山梨大学と理研の共同グループによる PEDOT:PSS からテラヘルツ分光を用いた導電性向上についての発表は非常に興味深かった (1B-ZB-13)。このほか埼玉大のグループの静電塗布法による PEDOT:PSS 薄膜成長初期のその場観察 (31p-V-5) もダイコートとの関係で興味深かった。

有機材料系では有機太陽電池に関する件数が増大したため、有機太陽電池の特定セッションが立ち上がった。Si 太陽電池に比べ、有機太陽電池は変換効率はまだ及ばないものの、有機薄膜で 2011 年にすでに 10% に近づき、色素増感太陽電池も非常に興味深くなっている。例えば愛知工大からの報告 (31a-L-4) 「スプレーコート法によって作製された活性層を有する有機薄膜太陽電池の性能評価」などのようにスプレー技術でデバイスを作製する報告も出ている。埼玉大からも静電塗布法での報告 (31a-L-3) があった。また安定性の観点からバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池に関しては、従来は ITO (Indium Tin Oxide) 基板上に PEDOT:PSS を形成し、その上に発電相を形成する順接合タイプから ITO 基板上に酸化亜鉛や酸化チタンなどの仕事関数の低い酸化物を形成する逆接合タイプに関する報告も増えている。(例えば山形大の 31a-L-10、あるいは別セッションであったが愛知工

大の 31p-V-9 など。) PEDOT:PSS の酸化力が強く、C60 誘導体などを含んだ発電相を劣化させる順接合に対し、逆接合は劣化が少ないと言われている。また山形大の報告では PEDOT:PSS を含まないセル構造であり、より劣化を減らそうという姿勢がうかがえる。

それ以外にもバルクヘテロ型では新規分子の開拓など様々な発表が相次いでいた。(例えば東大理学部からの 31a-L-13 ジヒドロメタノフラレン誘導体等)

色素増感太陽電池においても東大生産研の瀬川教授が「スピンマネジメントに基づく赤外色素増感太陽電池の開発」(31p-L-1)と称した特別講演で色素の励起状態におけるスピンマネジメントに基づいて設計した新規色素DX1による近赤外光電変換についての結果を報告した。繊維状チームとの関係では九工大からのフレキシブル円筒色素増感太陽電池の発表が興味深かった。(31p-L-2)色素増感太陽電池の液漏れを防ぐ意図からも注目していたが、それ以外にも光の入射角度が変わっても効率良く発電できることや、軽量化できる等の利点が強調されている。変換効率は4.52%を達成している。

このほか色素増感太陽電池においては酸化物多孔質体の形成として酸化物ナノチューブの作製(東北大 31p-L-11)対極の検討(31p-L-9)などが目を引いた。

太陽電池以外の発表で面白かったのは有機太陽電池と同時に特定セッション化された「次元制御有機ナノ材料」のセッションだった。超分子合成、高分子系の化学者が応用物理学会にも多数進出し、応用物理学会とは思えない分子合成スキームを拝見できた。ただそのセッションの中で自己組織化を利用した金微粒子の1次元製膜を透明電極に応用した発表(東北大 30p-ZQ-2)が一番おもしろかった。このセッションの前半は超分子材料中心であったが後半は有機・無機ハイブリッド材料に変わっていった。ただ次元性についての流れが感じられなかった。

全般的に今回の応用物理学会ではSi系薄膜、非真空系での発表は件数は少ないものの同様の研究は報告例があること、有機太陽電池に関しては製造技術にまで及んだ研究として一大ブームが起こっているなどの印象が深かった。

(1)-3-2 JCK MEMS / NEMS 2011

昨年度に引き続き、2011/9/5 から 9/7 まで韓国の済州島で開催された JCK MEMS / NEMS 2011 (正式名称 : The 2nd Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS / NEMS for Green Innovation and Industrial Convergence)に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告ならびに、MEMS に関する技術動向調査を行った。

今回の発表件数は全体で 46 件であり、その内訳は、招待講演 5 件、オーラル発表 23 件、ポスター発表 18 件であった。地域別にみると、日本 18 件、韓国 18 件、中国 10 件と各国から万遍無く発表が行われており、各国での最新の開発成果や今後の開発方針について聴講することができた。

招待講演は、トップバッターとして東北大学の江刺正喜教授から、「MEMS for practical applications by open collaboration」と題して、MEMS の基礎の解説から最新の応用例の紹介、また現在、江刺教授主導によって行われているマイクロシステム融合研究開発センターの概要説明が行われた。また、そのほかの招待講演としては、ソウル大学の Prof. K. Y. Suh からヤモリの足裏に模した繊毛など自然界に存在する微細構造を応用した機能性デバイスについての報告や、中国科学院の Prof. X. Li から MEMS の更なる低コスト化を狙った Single-side process、Bio-Nano-Informatics を融合した高機能 NEMS の開発についての報告などが発表された。

Macro BEANS センターの開発に直接バッティングする発表は見られなかったが、Si 系材料、繊維状（フレキシブル）基材に関する発表はいくつか行われた。Si 系材料に関連する発表としては、まず北京大学の W. Tang 氏より容量型圧力センサへの SiC の適用についての発表が行われた。また北京大学 F-Y. Zhu 氏より、DRIE 技術を活用した Black Silicon の作製についての報告が行われた。繊維状（フレキシブル）基材に関連する発表としては、各有機系材料の開発やそれを用いたデバイスについての報告が行われた。特に繊維状基材という観点からは、韓国機械技術院の J-H Kim 氏により行われたロール to ロールにより無機材料をポリマー基材に転写する技術についての発表が興味深かった。

全体の傾向としては、低コスト化やナノ構造など具体的なデバイスに関する発表が多く、材料自体に関する内容は少ない傾向にあった。しかしながら、各種行われているデバイス開発においても、全体として方向が定まっているわけではなく、応用の模索段階であるようにも感じた。今後、MEMS 分野での位置を維持し

ていく上で、今のうちに **BEANS** で行っているような基礎、要素技術を十分確立するとともに、機会を逃さないよう引き続き技術動向調査を行っていく必要がある。

(1)-3-3 MRS-Fall Meeting 2011

2011/11/27から12/2までアメリカのMaterial Research Society(通称MRS)に参加し、関連ある講演の聴講を行った。秋のこのMRSは毎年ボストン市のHynes Convention Centerで開催される。MRS自体への参加はまだ2回目であるが、その時期の材料科学の最先端を集約した会議であるため、会議に参加する意義は高い。

11/27はレジストレーションの日であったが有機太陽電池の基礎から講習をするチュートリアルセッションがあった。アメリカのみならずドイツ、中国などの有名研究室からの講演であったが発電の基礎から最新動向まで興味深い講演を聴講できた。サウスダコタ州立大学のVenkat Bommisettyからのイントロ的な講義ののち、中国科学技術院のJ.Houは有機材料合成の視点からの講演で多種多様なドナー材料の紹介が印象に残った。最後の講義のウルツベルグ大学のC.Deibelの有機太陽電池内のキャリア移動過程についての講義も面白かった。

翌日11/28から学会本番。セッションが多岐にわたり、すべての講演は聞けなかったが、シンポジウムU, Charge Generation/Transport in Organic Semiconductor Materialでオランダのクローンニンゲン大学を中心とするグループからPEDOT:PSSの電荷移動に関する講演が興味深かった。特に低温で電流-電圧曲線の温度依存性を測定し、どのように高分子膜を電荷が流れるのか、理論計算とのコラボで興味深い結果を得ていた。導電性高分子の場合、無機材料で提案されているのとは違うという雰囲気であった。このほかこのセッションでは自己組織化膜の導電機構や有機トランジスタの発表が数多くなされていた。

有機系太陽電池に関連するものでは、電極用酸化チタン多孔質体の作り方に関する発表が数多く、京大などからも酸化チタンナノホールの電界エッチングによる作製などが報告され、そのすべてが興味深かった。また別の京大のグループからは有機のバルクヘテロ太陽電池をすべてスプレーで形成するという興味深い発表があった。この発表は大面積化の視点からも興味深い。有機太陽電池は世界的ブームであることから、この学会の中でもっとも広い会場を使っても人が入りきらない状況だった。聞き逃してしまったが導電性高分子でノーベル賞を獲得されたHeeger先生の講演もあったとのこと。彼は導電性高分子だけでなく、有機太陽電池でも世界を先導する結果を出されている。

有機太陽電池についていくつかの講演を聞いてみて、現在の研究状況をみると、問題点とされる安定性の向上については、解決は割と早いのではないかなと思った。ただし飛躍的な変換効率の向上(現在の約10-12%を15%以上にするなど)

については、画期的な提案が必要だと思われる。特に変換効率は作製プロセスで大きく変わるため、当然製造技術をも含んだプロセス開発が必要になるが、製造技術の視点からの逆アプローチで、作製プロセス変換効率を上げる方法はないのかなどということを考えるよい機会にもなった。

Si系のナノ材料や表面についての発表も多少見受けられたが、会議全般にSiより先の材料としての太陽電池等と関連する酸化物材料や有機無機ハイブリッド材料の発表のほうがはるかに多かった。大面積を意識したロールツウロールなどの製膜法もいくつかポスターには見受けられた。やはりSi系の取り扱いは材料表面の酸化というのがネックでもあり、もはや知られつくした材料であるという認識が強いのかもしれない。

この学会に参加して材料研究は世界的に見ても単なる材料研究から製造プロセス、作製プロセスを考慮した材料研究が主体になっているように見えた。

(1)-3-4 JCK MEMS / NEMS 2011

2011/9/5 から 9/7 まで韓国の済州島で開催された JCK MEMS / NEMS 2011 (正式名称 : The 2nd Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS / NEMS for Green Innovation and Industrial Convergence) に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告を行うとともに、MEMS に関する技術動向調査を行ったので報告する。

学会の発表件数は全体で 46 件であり、その内訳は、招待講演 5 件、オーラル発表 23 件、ポスター発表 18 件であった。地域別にみると、日本 18 件、韓国 18 件、中国 10 件と各国から万遍無く発表が行われており、各国での最新の開発成果や今後の開発方針について聴講することができた。

招待講演は、トップバッターとして東北大学の江刺正喜教授から、「MEMS for practical applications by open collaboration」と題して、MEMS の基礎の解説から最新の応用例の紹介、また現在、江刺教授主導によって行われているマイクロシステム融合研究開発センターの概要説明が行われた。また、その他の招待講演としては、ソウル大学の Prof. K. Y. Suh からヤモリの足裏に模した繊毛など自然界に存在する微細構造を応用した機能性デバイスについての報告や、中国科学院の Prof. X. Li から MEMS の更なる低コスト化を狙った Single-side process、Bio-Nano-Informatics を融合した高機能 NEMS の開発についての報告などが発表された。

Macro BEANS センターの開発に直接バッティングする発表は見られなかったが、Si 系材料、繊維状 (フレキシブル) 基材に関する発表はいくつか行われた。Si 系材料に関連する発表としては、まず北京大学の W. Tang 氏より容量型圧力センサへの SiC の適用についての発表が行われた。また北京大学 F-Y. Zhu 氏より、DRIE 技術を活用した Black Silicon の作製についての報告が行われた。繊維状 (フレキシブル) 基材に関連する発表としては、各有機系材料の開発やそれを用いたデバイスについての報告が行われた。特に繊維状基材という観点からは、韓国機械技術院の J-H Kim 氏により行われたロール to ロールにより無機材料をポリマー基材に転写する技術についての発表が興味深かった。

全体の傾向としては、低コスト化やナノ構造など具体的なデバイスに関する発表が多く、材料自体に関する内容は少ない傾向にあった。しかしながら、各種行われているデバイス開発においても、全体として方向が定まっているわけではなく、応用の模索段階であるようにも感じた。

(1)-3-5 Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS 2012

2012/4/25 から 4/27 までフランスのカンヌで開催された DTIP 2012（正式名称：Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS 2012）に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告を行うとともに、MEMS に関する技術動向調査を行ったので報告する。

本会議は 2012 年 4 月 24～27 日の 3 日間で行われ、招待講演 3 件、5 の特別セッション（Point of care diagnostic devices, Bio-MEMS/NEMS, Wireless networked green sensor system, Low temperature cofired ceramic for MEMS）と 12 の通常セッションが開かれた。発表件数は合計 65 件（招待講演、特別セッション含む）であった。プログラムに基づき国別に発表件数をまとめると、フランスと日本がともに 11 件で最も多く、ついで台湾 9 件、イギリス 7 件、ドイツ 6 件という順であり、現在ヨーロッパとアジア（日本・台湾）が主導となって MEMS/MOEMS 分野を牽引していることが窺えた。

直接雰囲気制御技術に関連する発表は見られなかったが、デバイスに Si を利用したり、真空装置である必要はないが酸化・汚染を防ぐ目的で真空装置を利用したりする研究（接合、レーザー加工）が多く、Si の大気圧成膜や雰囲気制御といった BEANS での研究成果の適用先は多いと再確認できた。本学会で行われた他の発表のうち、当プロジェクトに関連する Si ベースの MEMS 技術・太陽電池について以下に紹介する。

◆ C1-1. Plasmon Enhanced Optical Absorption in Silicon Nanohole Arrays for Thin Film solar Cells Applications (P. R. Pudasaini, et. al)

薄膜太陽電池応用に向けて、Si ナノホール中に形成した Au ナノ粒子で生じる表面プラズモンによる光学吸収効果をシミュレーションにより検証した結果について報告。表面プラズモンと Si ナノホールアレーを組合せることによって、効率を 31.11% から 39.67% に増加できる。

◆ C1-2. Silicon-based MEMS microspeaker with large stroke electromagnetic actuation (I. Shahosseini, et. al)

Si ベースの新規マイクロスピーカーの設計、作製と特性評価についての報告。Si 可動体を用いることで音波発生源を軽く丈夫にできる。磁機械的特性評価により可動距離は 1200 μ m 以上、0.5 W 入力で 330 Hz から 20 kHz までの領域で

80dB(マイクから 10 cm 地点)の音圧を発生できる。効率は 3×10^{-5} であり、一般的なマイクロスピーカーの 3 倍以上であった。

◆ T2-4. Heterogeneous GaAs – Si bonded stack (J. Zhu, et. al)

ウェハ to ウェハ接合と Si ウェハへの GaAs MMIC ダイ接合へ適用を目指し、遷移層を使用した GaAs と Si の異種基板の接合について検討した結果を報告。GaAs と Si の熱膨張係数の違いを考慮し、低温金属共晶接合を適用した。組成比 80:20 の AuSn を利用することで GaAs と Si の異種接合は成功した。

◆ T1-4, T7-1 Comparison of Anisotropic Etching and Laser Technologies Applied in Manufacturing of Semitransparent Microcrystalline Solar Cells (E. Bandym, et. al)

半透明太陽電池を作製に適用できる 2 つの技術、レーザー加工と異方性エッチングの比較についての報告。Nd:YAG 1064 nm レーザーカットで作製した穴の側面は荒れが大きく、かつ溶融した残留物が存在し貫通穴でリーク抵抗として作用するが、TMAH 溶液にて異方性エッチングすることで滑らかな側面が得られるとのこと。また TMAH 溶液中にペルオキシ二硫酸アンモニウム粉末を溶液中に分散させることで安定したエッチング速度が得られる。

(1)-3-6 IEEE SENSORS2012

2012/10/28 から 10/31 まで台湾の台北で開催された IEEE SENSORS 2012 に参加し、Macro BEANS センターで実施している「非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発」で得られた成果報告を行うとともに、MEMS に関する技術動向調査を行ったので報告する。

本会議は 2012 年 10 月 28～31 日の 3 日間で行われ、キーノートプレゼンテーション 3 件と通常セッション 51 件（うちポスターセッション 3 件）が開催された。運営委員発表によると投稿件数は 1082 件で、うち 580 件の採択が行われた（採択率 54%）。発表の内訳は、オーラル 286 件、ポスター 314 件であった。採択された発表を国別でみると、台湾が 101 件(奇しくも台北 101 と同じ値)で最も多く、次いでアメリカ 99 件、日本 78 件、中国 50 件という順番であった。

本学会では、MacroBEANS センターのテーマ（プラズマ、Si、繊維）に関連する報告を中心に聴講を行った。そのうちのいくつかの報告について以下に紹介する。

◆ pp.17-20 Micro-Plasma Field-Effect Transistors (M. Cai, et. al)

大気圧 RF ヘリウムプラズマを用いて、マイクロプラズマ FET(MOPFET)を作製した結果についての報告。通常の半導体ベースの FET とは異なり、プラズマ中の電子とイオンをキャリアとして利用する。利点としては、通常の FET の適用が難しい高温下や電離放射線照射環境下でも動作できる。さらに理論上は極少数のイオンを用いたナノメートル級の電子デバイスを作製できる可能性を秘めている。MOPFET 中のプラズマは RF 電力源によって励起される。今回、初めて 5-10 V で動作するプラズマスイッチや増幅器を実現した。

◆ pp.29-32 Low power textile-based wearable sensor platform for pH and temperature monitoring with wireless battery recharge (M.Caldara, et. al)

ウェアラブルセンサ適用にむけた機能性繊維の開発のとして、pH メーター機能を有する繊維を作製した結果についての報告。無毒で有機の酸塩基指示染料をゾルゲル法により布上に塗布する。読み出しは、低電力の色・温度センサを用いたセンサ回路と、無線によるデータ送受信・充電装置を用いて行った。応用としては、スポーツ工学、医療、環境への用途などが考えられる。

◆ Transverse Force Sensitivity of photonic crystal fibres (M. Karimi, et. al)

複屈折特性を有するフォトニック結晶繊維を用いたせん断応力センサについての報告。4 種類の異なるフォトニック結晶について、せん断慮に対する繊維

の方位と外力の影響を評価した。その結果、少ない複屈折特性を持つフォトニック結晶繊維のほうが、繊維長が長くなるものの、より高い感度を示した。Panda や Bow-tie 型の高複屈折率繊維に比べて、フォトニック結晶繊維は低い温度依存性を有し、温度変化が激しい環境下での測定に向いている。

◆ Bendable Ultra-Thin Silicon Chips on Foil (R. S. Dahiya, et. al)

フレキシブル基板上へ極薄の Si チップをポストプロセス工程により形成する技術についての報告。Si チップは、Si を化学研磨することで形成し、その後ポリイミド上に転送する。従来、ワイヤやリボンといった準 1 次元構造に適用されていた転送手法を用いて mm-cm サイズで厚み 15 μm 以下のチップを転送する。Si チップは受動素子として動作するが、基板を曲率半径 9 mm で曲げた場合にも歪抵抗変化は現れなかった。本手法の利点は、ポストプロセスにより可撓性が得られること、低作製コストと技術の単純さにある。

◆ Pressure Dependence of Thin Polycrystalline Silicon Carbide Diaphragm Resonators (A. C. Barnes, et. al)

MEMS 共振器として 3C 多結晶 SiC で高アスペクト比の正方形ダイヤフラムを作製した結果についての報告。多共振モードの圧力依存性について評価した。荷重-たわみ試験によると、ヤング率は 344 GPa で残留応力は 113 MPa であった。繰り返し負荷試験の結果、30000 サイクル後もヤング率、残留応力に変化は見られなかった。5 mTorr でのダイヤフラムの共振試験では、第 1 次の双共振モード(85.5 kHz, 137.6 kHz)で、それぞれ Q 値 14000 と 45000 を示した。圧力増加により、共振周波数は上昇し、一方で Q 値と共振の振幅ピークは低下した。

◆ Setup and Properties of a fully Inkjet Printed Humidity Sensor on PET Substrate

PET 基板上にインクジェット塗布によって作製した湿度センサについての報告。導電性の銀電極を、湿度感知層を続けて形成した後、ポリマー粒子を最上層に塗布する。電極塗布条件を最適化することで、センサ領域を削減し、検知部の作製条件を最適化することで、作業性、感度、ヒステリシスともによいセンサを作製することができた。

◆ Plastic Optical Fiber Microbend Sensor Used as Breathing Sensor

呼吸モニタリング用のプラスチックファイバー型光学センサを作製した結果についての報告。微小曲り効果に基づいて設計されたこのセンサは肌に直接接触させることなく呼気信号を測定することができる。実地試験において、SN 比 10 以上の感度と 2 bpm/min の精度で測定を行うことができた。

◆ Piezoelectric PDMS Films with Micro Plasma Discharge for Electromechanical

Sensors

多層鋳造、積層、表面塗布、マイクロ放電の工程を組み合わせることで、圧電性 PDMS [poly(dimethylsiloxane).] フィルムの作製を行った結果についての報告。PDMS フィルムの内部に存在している μm サイズの空孔を PTFE [polytetrafluoroethylene] 薄膜により被覆し、続いて PDMS フィルムの両面にスパッタで Au 電極を形成する。その後、電極間に電圧を印加し、空孔内にマイクロプラズマを生成する。マイクロプラズマは、周波数 0.5 Hz の AC 電界を 15 min 印加することで生成する。放電が生成されると、空孔内部で短い発光が生じ、空孔の両側に電荷が移動する。放電後、多孔質 PDMS フィルムは、圧電定数 $d_{33}=1000 \text{ pC/N}$ もの強い圧電特性を示した。さらに、多孔質構造を調整することで PDMS フィルムの圧電特性を制御することができた。

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発

本研究では繊維状基材への薄膜形成法としてダイコート法の応用を提案し、塗布プロセスの開発、リールツーリールプロセス装置の構築、およびこれを用いた電子デバイスの試作を行った。以下詳説する。

(2)-1-1 はじめに

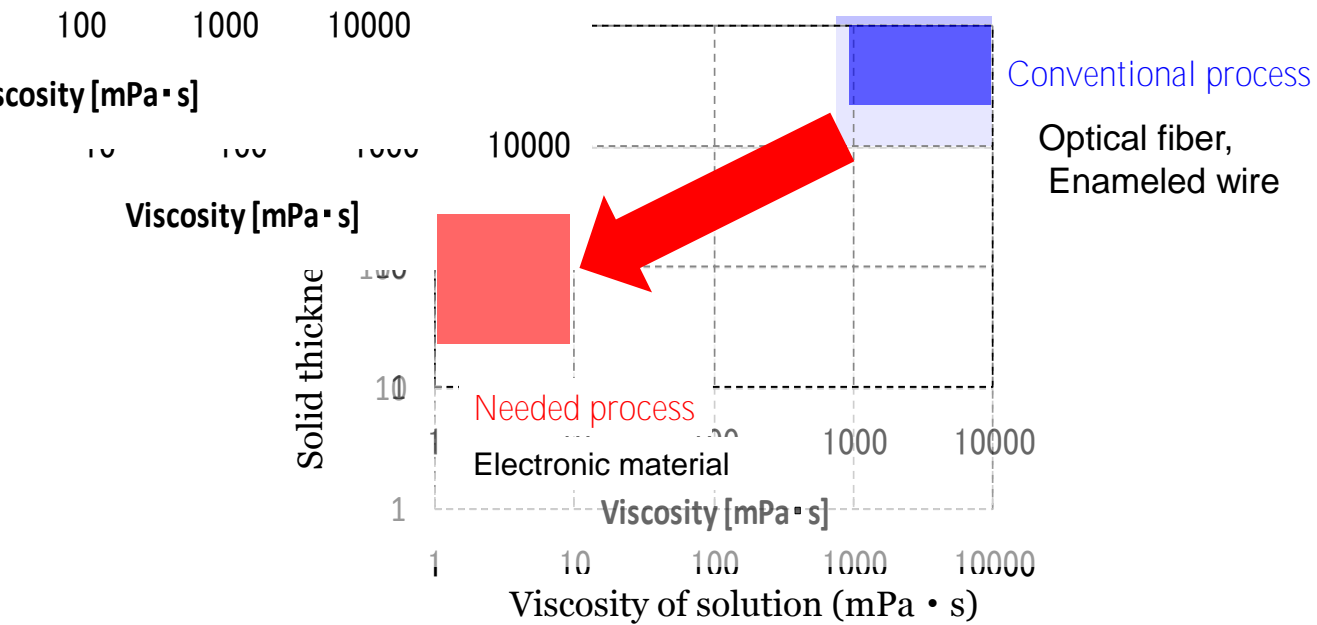
近年、平面デバイスを形成する装置は大型化、高コスト化の一途を辿っている。例えば太陽電池やディスプレイパネルに代表される平面デバイスは大面積化が進み、これらを製造するための装置についても大型化の傾向にある。電子デバイスの形成に不可欠とも言える薄膜形成の工程では、これまで主に真空蒸着や各種 CVD といった真空・バッチプロセスが用いられてきた。こうした中、成膜プロセスからの真空系排除やリールツーリール手法の導入による連続加工など、低コスト化に向けた取り組みも進んでいる。また、薄膜太陽電池や表示素子、各種センサなどの製造については、より生活に密着した形での製品に対応するために軽量化やフレキシブル化に関する開発も盛んである^{1,2)}。こうした中で我々は、大面積・フレキシブル平面デバイスの形成手法として繊維状の構成要素を並列、製織、配線などによって集積し、大面積の平面デバイスとする手法に着目した。この構成要素となるのは幅数 mm 以下の長尺基材を加工したものである。細幅の基材を用いることの利点として、集積前のプロセス領域を小さくすることができ雰囲気制御などの規模を抑えられる、設備の小型化による装置コストの低減や装置設置面積の縮小が図れるなどが挙げられる。また、デバイスによっては集積前の加工を集積後のデバイスサイズに関らず同一の装置で行えるといった利点がある。一方で、本製法にはプロセス領域の縮小による生産性低下の懸念がある。これについてリールツーリールなどの連続加工を取り入れ、高スループットを実現することにより解決を図る必要がある。本テーマでは、デバイス形成に必須のプロセスと言える薄膜成膜に焦点をあて、細幅(幅数 mm 程度)、長尺(m 級)のフレキシブル基材の表面に電子デバイス向けの薄膜を成膜する技術の開発に取り組んだ。

溶液材料を用いたリールツーリール成膜の電子デバイスへの応用は材料のインキ化技術の発達を受けて盛んに開発が行われており、これを称してプリンタブルエレクトロニクスなどとも言われ、塗るだけで高機能を発する材料開発が進み、電子デバイス向けのパターンニングの例も見られる。本研究でも成膜の手段として塗布成膜を選択した。しかし、前述したような繊維状の構成要素を集積したデバ

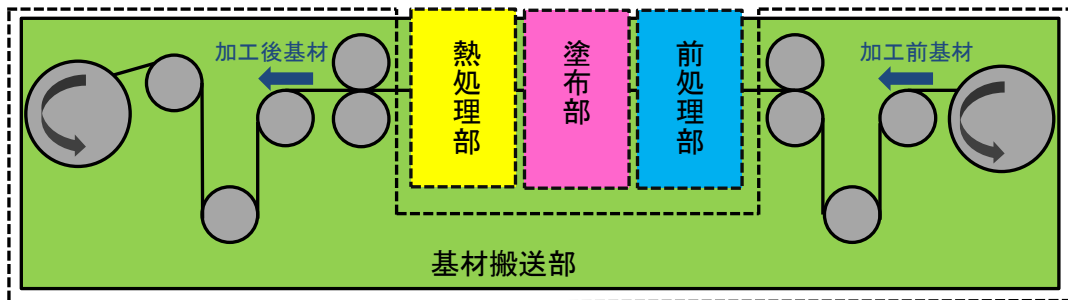
イスの実現のためには、従来の大面積平面加工とは異なる細幅の基材に対して最適な加工プロセスを模索することが重要となる。そこで我々は、細幅基材への高速成膜に適する手法であるダイコーティング法の応用を考えた。

繊維状基材へのダイコート技術は光ファイバの保護を目的とした UV 硬化樹脂のコーティングや、導線のエナメルコートなどに用いられており、数百 m/min 以上の高速成膜に実績がある。しかし、膜厚制御の観点から目標とする成膜に従来用いられているダイコーティングを電子デバイス向けの成膜にそのまま適用することは難しい。成膜する機能性薄膜の膜厚は積層型の電子デバイスへの適用を考え数百 nm 以下(塗膜厚数十 μm 以下)に設定したが、例えば比較的安価に入手可能な Polyethylene terephthalate (PET) フィルムを基材として考える場合はその厚さが $100 \pm 5\mu\text{m}$ などとなり、基材厚の変動の影響をダイレクトに受ける従来手法では十分な塗膜厚精度が得られないからである。また、使用を想定している溶剤は数 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 程度であり、従来の利用と比較して低粘度となる(図③-(2)-1.1)。このような既存のプロセスとのプロセス領域の乖離を解決するために、より精密な膜厚制御が必須となった。同時に、高速成膜を実証するための連続成膜システムの構築も重要となった。リールツーリールにて材料溶液を乾燥し膜を得る際の装置は一般に図③-(2)-1.2 に示すように基材搬送部、前処理部、塗布部、乾燥部より構成される。保持用のリールに巻かれたファイバ状もしくはフィルム状の基材は順次プロセス領域へと送り出され、加工後の基材は別のリールに巻き取られる。このような加工システムの構築によりダイコート法による高速・連続成膜をより実用に近い形で実証することとし、目標の加工速度を 50m/min と定めた。

本研究ではまず要素研究での取り組みとして、ダイコートプロセスによる連続成膜を電子デバイス向けの機能性薄膜(有機半導体、圧電体、導体、絶縁体)に適用するための新規の膜厚制御手段を検討しながら、PET 製の長尺細幅基材(幅 5mm, 厚さ約 $100\mu\text{m}$)への各薄膜の連続成膜を実証した。また、デバイス形成を効率化するための多層一括塗布の可能性を示した他、成膜システムの要素である基材前処について、プラズマ照射による親水化処理を試験した。次に、実証段階として、膜厚制御手段に改良を施した塗布成膜部を含む連続成膜プロセスを構築し、これを用いて目標の基材線速 50m/min での成膜を実証した。さらに、デバイス構成要素への適用の例として有機薄膜太陽電池の正孔注入層とバルクヘテロ活性層を積層して形成し、これらの薄膜の均一性を評価すると共にデバイスの光電変換特性から成膜手法の有効性を確認した。これらの一連の開発について報告する。



図③-(2)-1.1 従来のダイコートと目標とする成膜のプロセス領域



図③-(2)-1.2 塗布、乾燥による成膜のリールツーリールシステム構成例

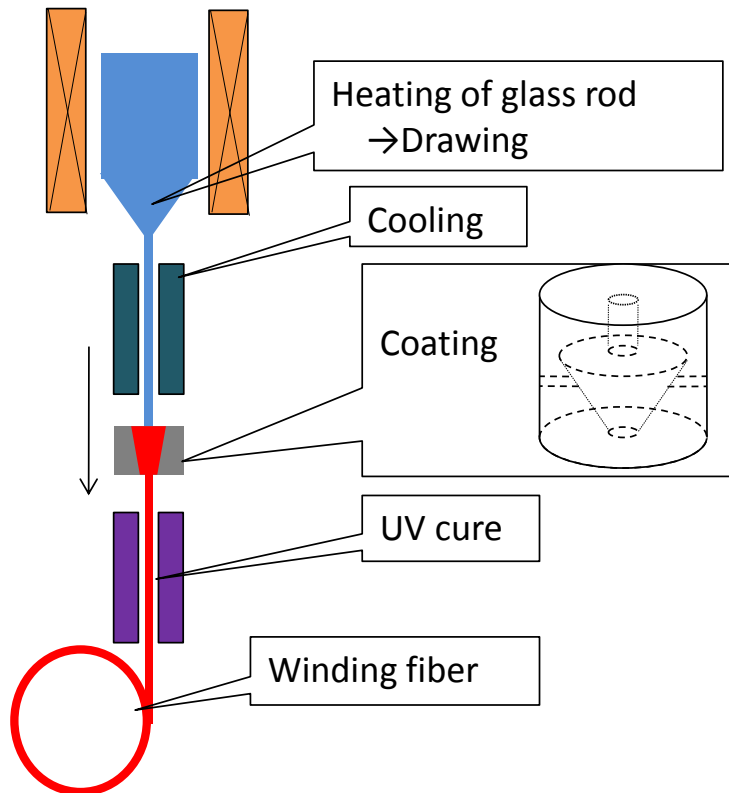
(2)-1-2 要素研究の概要

連続高品位機能膜被覆プロセスの基本プロセス確立について、中間である平成22年度の目標は次のように定めた。①非真空堆積プロセスであるダイコーティング装置による繊維状基材上への薄膜形成において、高速化のための課題抽出・対策を実施することにより、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に10m/min以上の線速にて形成するプロセスを実現する。②さらに、発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜としての有機多層膜を、ダイコーティング装置で連続形成するプロセスを実現することにより、連続的高品位機能膜被覆基本プロセス開発を完了する。ここまでの開発と結果について記す。

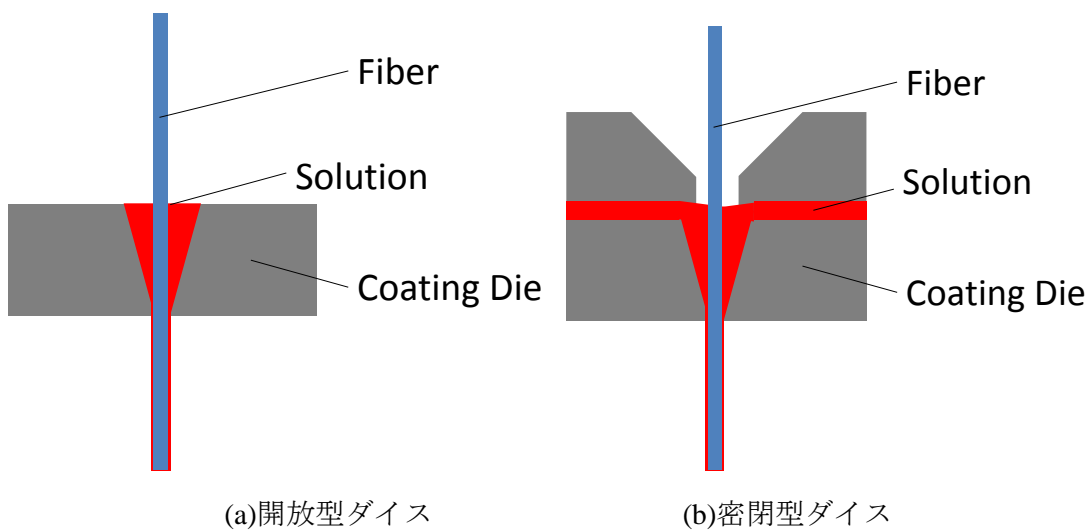
(2)-1-2-1 ダイコーティング法の選択と液挙動の解析

本研究では、成膜の対象として主に細幅長尺基材である幅 5mm のリボン状基材を用いた。この形状は基材片面への塗布成膜と後の平面集積を考慮して決定したものである。成膜手法の選定にあたっては細幅の特徴に適合するよう印刷法やスプレーコートといった従来の連続塗布とは異なる手法も考慮して成膜手段を決定する必要があった。特に細幅材料で大面積化を目指すことから生産性確保のために高速での加工が求められ、また、材料効率の高いプロセスが望ましい。こうした成膜に適した塗布成膜手法として、我々はダイコーティング法に着目した。既存のダイコーティング法の例としては例えば光ファイバ製造での保護膜形成への利用がある(図③-(2)-1.3)。光ファイバの保護膜形成は実際の製造において数百 m/min 以上の高い線速で行われており、細幅長尺基材に対する高速成膜に関して実績のある手法である。細幅基材への塗布成膜としてはスプレーコートなども考えられるが、細幅の基材に成膜する場合スプレーコートが基材に対して広い面積で溶液を噴射するのに対しダイコートでは基材の形状に合わせた溶液通路を設けて塗布を行うため、特に細幅基材を用いる際の材料効率はダイコートの方が有利であると言える。ダイコート法ではダイスと呼ばれる部品の中で基材表面に溶液を付着させ、基材表面に塗膜を形成する。コーティング用の溶液は外部よりダイスの上流側に供給され、ダイス内部を満たす。ファイバの走行に伴い下流側への流れが生じ、基材表面に付着した樹脂が持ち出されて塗膜が形成される。ダイスには線材形状に合わせた空洞が設けられており、空洞は基材の走行方向にしたがってその大きさが小さくなるいわゆるテーパ形状をしている。このテーパ部で発生する圧力が基材の偏心防止などに寄与する。図③-(2)-1.4 に使用されるダイスの典型的な構造を示した。ダイスには大別すると図③-(2)-1.4(a)および(b)に示すような開放型と密閉型があり、前者は基材導入時などの取り扱いが容易である一方、後者は塗布材料が基材への塗布時まで外気から遮断された状態となるため、横方向に進行する基材への塗布や揮発性の溶液の塗布に適している。本研究では装置が横型であること、溶液の材料としてトルエンやオルト-ジクロロベンゼンといった揮発性の高い溶剤を使用することから密閉型が適すると考えた。ただし、従来の成膜手法をそのまま目的の成膜に適用することは難しい。溶液中に混合する材料の濃度は 1~3%程度と考えられ、数百 nm 以下の成膜には塗膜厚数 μm 以下が必要となる。比較的安価に入手可能な PET フィルムを基材として考える場合はその厚さが $100 \pm 5\mu\text{m}$ などであり、基材厚の変動の影響をダイレクトに受ける従来手法では目標の塗膜厚精度が得られない。また、使用を想定している溶剤の粘度は数

mPa・s 程度で例に挙げた UV 硬化樹脂と比較すると低粘度である。要素研究から実証研究まで、改良を加えながらこうした成膜を実現するための開発を行った。



図③-(2)-1.3 光ファイバ製造工程におけるダイコーティングの利用



図③-(2)-1.4 繊維基材への成膜に用いられるダイスの形状例

リボン状の基材の片面に対して材料液の塗膜を形成する塗布ヘッドの基本構成を図③-(2)-1.5 に示す。塗布ヘッド部分はその構造や溶液供給量により塗膜厚を決定するため、塗布プロセスにおいて最も重要な部分となる。塗布の際には長尺基材を連続的に移送しながらその一方の表面にテーパ形状の空洞(キャビティ)を有する塗布ダイを所定の間隔をおいて対向配置している。キャビティ内へは基材導入部とは別入り口から材料溶液を供給し、キャビティ内で基材表面に溶液を付着させる。この方法で低粘度溶液を用いた成膜において、安定かつ精密な塗布を実現するための理想的な条件を求めることとした。

塗工においてはまず溶液供給圧の安定化が求められる。供給圧はダイの基材搬送上流側の気液界面の挙動に影響し、適正な時は気液界面がダイス内に安定的に存在するが、供給過多のときは溶液の溢れ、供給過少のときはダイス内への空気の巻き込みによりそれぞれ塗膜に乱れが生ずる。適正領域は溶液供給圧によるポアズイユ流と基材走行に伴うクウェット流の均衡およびダイス上流端における気液界面の保持条件から次式で与えられる^{3,4)}。

$$6\mu UL_d / h_d^2 - \sigma(1+\cos\phi) / h_d \leq P_{in} \leq 6\mu UL_d / h_d^2 + \sigma(1-\cos\phi) / h_d \quad (\text{式③-(2)-1})$$

ここで μ は溶液粘度、 σ は溶液の表面張力、 ϕ は溶液と基材における前進接触角、 L_d は上流側平坦部の長さ、 h_d は上流側におけるギャップをそれぞれあらわす。図③-(2)-1.6 に溶液の粘度 0.9 mPa・s、上流側ギャップ 200 μ m、出口ギャップ 50 μ m、材料液の表面張力を 20mN/m、材料液の基材表面に対する前進接触角を 100°としたときの基材線速 5m/min、10m/min、20m/min での適正条件の解析結果を例示する。図から圧力に対応した塗膜厚範囲があることがわかる。圧力に対する膜厚の変動は高速化にともない鈍くなっていき、基材線速が高くなるにつれて制御範囲は狭くなる。目標の塗布条件に合わせた長さの上流平坦部を持つダイスを使用する必要がある。また図から実際の塗布を想定した本図の条件で μ m レベルでの塗膜厚制御を行うためには、圧力変動を数 10Pa 程度に抑える必要があることがわかった。これを実現するため、溶液搬送装置として低圧対応のレギュレータ(日本アスコ、電空レギュレータ 833-354 0 010 40)を導入し、装置において 10Pa オーダーでの調整を可能とした。

次に、塗膜形成部のモデル解析について記す。基材表面に形成される塗膜の厚さは基材による溶液の持ち出し量、すなわちダイス出口境界での溶液の総流量か

ら求められる。この流量を知るためにダイス内における溶液の流れを解析した。塗布ヘッドのモデルを図③-(2)-1.7 に示す。連続的に搬送される長尺リボン状基材はステージダイおよびこれに対向して配置された塗布ダイの間に位置し、搬送時の張力などを利用してステージの表面に押し当てられながら進行する。塗布ダイには材料溶液の供給経路が設けられており、基材表面に向けて開放された空洞(キャビティ)へとつながっている。キャビティは基材進行方向に向かうにつれて狭くなるテーパ形状を成している。基材出口側のテーパ端(キャビティ終端)と基材表面とのギャップの大きさに応じた量の溶液が基材表面に付着して持ち出され、塗膜が形成される。このキャビティのテーパ形状からダイ内部の溶液の状態をシミュレーションした。図③-(2)-1.7 において y 方向への流れはないものとし、各パラメータは x 方向すなわち基材進行方向にのみ変化するものとする。境界条件はダイス内壁面で速度 0、基材表面で速度 U 、入口圧(溶液供給圧) P_{in} 、出口圧 P_{out} とし、流体は非圧縮、定常なニュートン流としたとき、塗布厚 t 、ダイス内の圧力分布 P_x はそれぞれ次式で与えられる^{5,6)}。

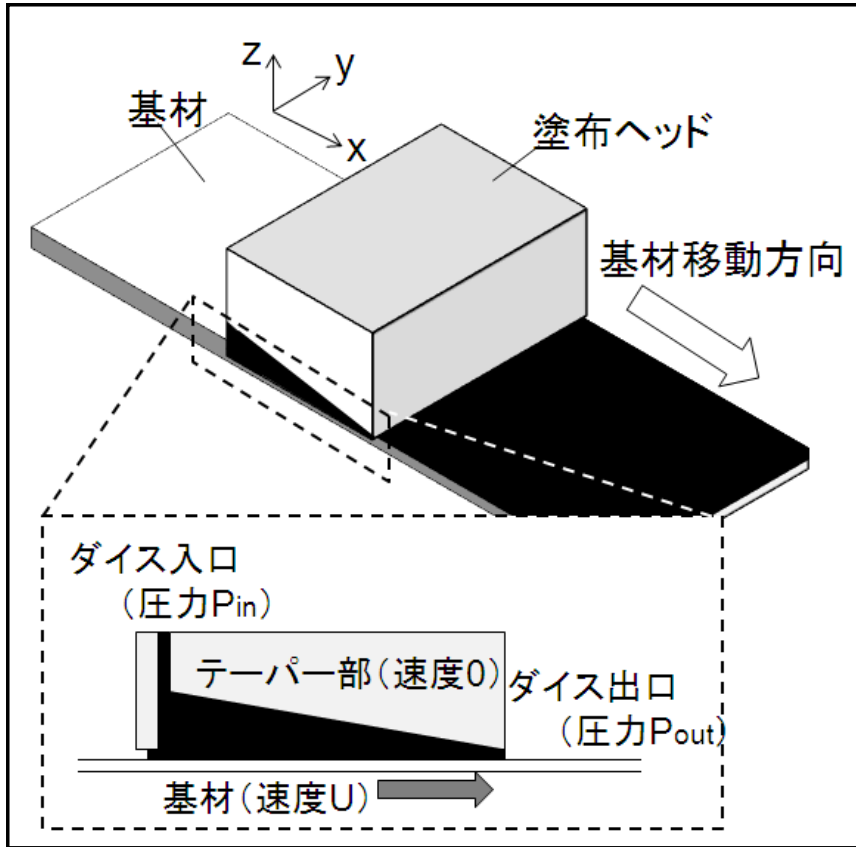
$$t = \frac{h_{in} h_{out}}{h_{in} + h_{out}} \left[\frac{1 - (P_{out} - P_{in}) h_{in} h_{out}}{6\mu LV} \right] \quad (\text{式③-(2)-2})$$

$$P_x = \frac{1}{h_x^2 (h_{in} + h_{out})} [6\mu V x (h_{in} - h_{out})(L - x) + P_{in} h_{in}^2 (L - x)(h_x + h_{out}) + P_{out} h_{out}^2 x (h_x + h_{in})] \quad (\text{式③-(2)-3})$$

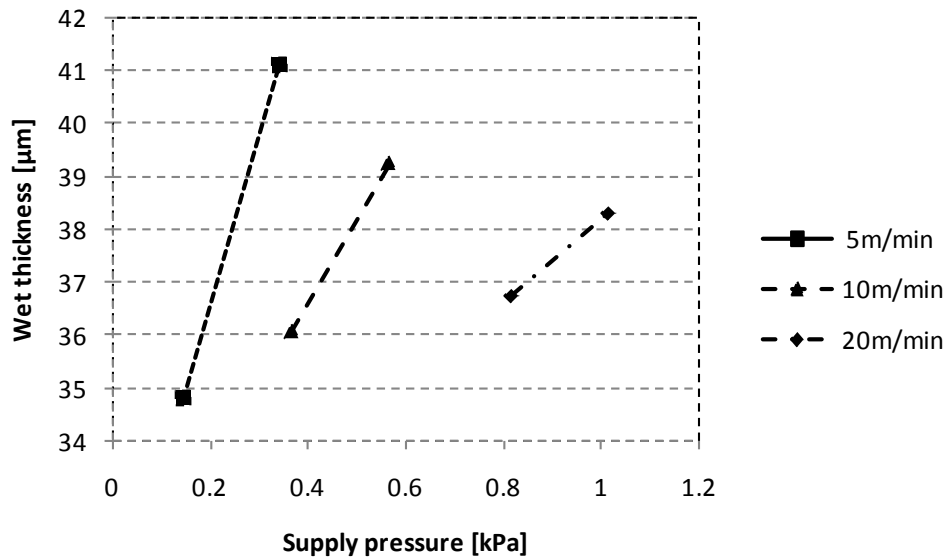
ここで μ は溶液粘度、 L はテーパ長、 U は線速、 h_{in} 、 h_{out} はキャビティ入口、出口のギャップ、 h_x は位置 x におけるギャップ($h_x = h_{in} + (h_{out} - h_{in})x/L$)をそれぞれあらわす。シミュレーションから、塗膜厚はギャップやテーパ角といったダイス構造、および溶液の供給圧や線速といったプロセスパラメータにより決定されることがわかった。図③-(2)-1.8 に塗布成膜時のダイス内溶液圧についての解析結果の一例を示す。解析は溶液として太陽電池の P3HT : PCBM 活性層の溶媒となり得るトルエンを考え、ダイの形状は $x = 0$ から 10mm までが 20° の角度をもって、 $x = 10$ mm から 20mm までが 1° の角度でテーパ状に細くなり $x = 20$ から 23mm まではランドと呼ばれる平坦部としている。基材線速は 20m/min とした。図のように

各ギャップでダイス内の液圧が変化している様子がわかり、これを利用して内圧からギャップのモニタが可能となることが示唆された。

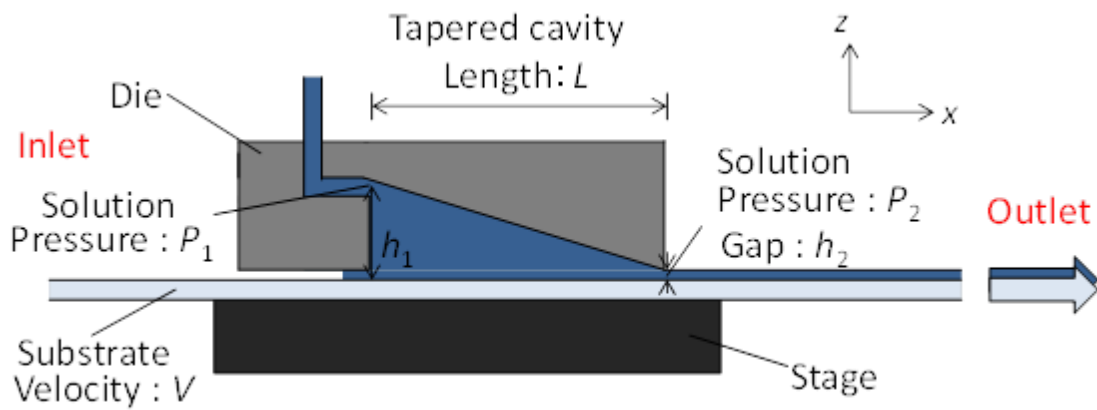
上記の内圧とギャップの関係の解析結果を検証するためにトルエンを塗布材料とした塗布実験を行った。図③-(2)-1.9 に実験系を示す。基材として幅 10mm、厚さ約 100 μ m のリボン状 PET を用いた。この基材を図のステージダイの表面に沿うように基材搬送装置にて連続的に搬送した。塗布ダイは基材を挟んでステージダイと対向するように設置した。塗布ダイ中のキャビティは解析例で記した形状と同様の断面形状で作製した。塗布ダイの出口付近、角度 1° のテーパーと平坦部との間からダイの外へと ϕ 1.0mm の穴を開け、そこからテーパー端での溶液圧力を測定した。圧力測定時、この穴は材料溶液で満たした状態とし、この液を圧力計(長野計器, KL-60-173)で測定した。測定は塗布ダイの位置を上下させて基材とのギャップを変更しながら行った。このために塗布ダイを図中の y 軸に沿って手動で位置を変えられるよう一軸ステージに取り付け、y 軸方向の変位はレーザー変位計(キーエンス, LK-H008W, LK-G5000)で確認した。各ギャップ時の塗膜厚塗布後直後の塗膜厚さについては塗膜形成面側からもう一つのレーザー変位計(キーエンス, LK-H008W, LK-G5000)で測定した。ギャップの原点は塗布ダイの平坦部を基材表面に押し当てた位置に定めた。結果を図③-(2)-1.10 に示す。図から、ダイと基材のギャップを狭くしていくにしたがって溶液の圧力が高まり、同時に塗膜厚が薄くなっていく様子が確認できた。狭ギャップ領域では実際の塗膜厚と計算値にはずれが見られ、解析式で考慮されていない要因があると考えられる。こうした要因として基材の厚さ変動による凹部での溶液の持ち出し量増加などが考えられる。しかし、圧力値と膜厚の変化には確かな相関が見られ、例えば本実験のテーパー形状、溶液では膜厚 10 μ m 程度以下でギャップ変化に対する溶圧力の応答性が高く、こうした関係が膜厚制御に有効と考えられる。こうした実験の結果、モデル解析で可能性が示唆されたキャビティ内圧によるギャップ制御について、適切な装置構成を用いることで実現可能であると判断した。



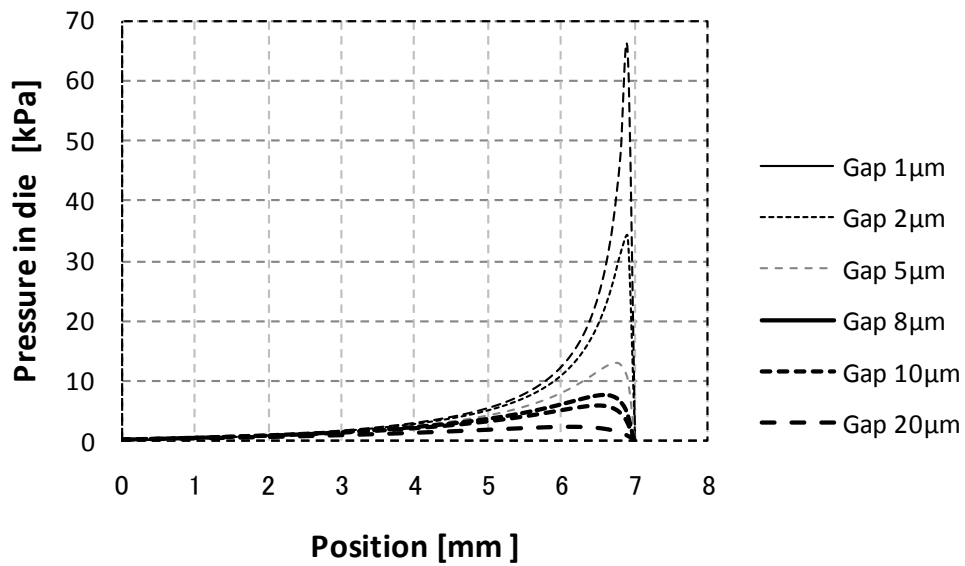
図③-(2)-1.5 塗布ヘッドの基本構成



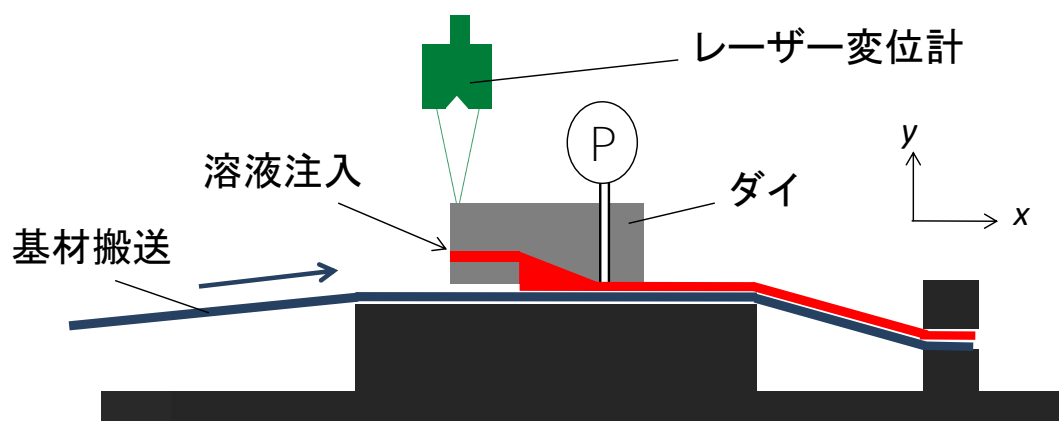
図③-(2)-1.6 塗布上流端における気液界面の保持条件



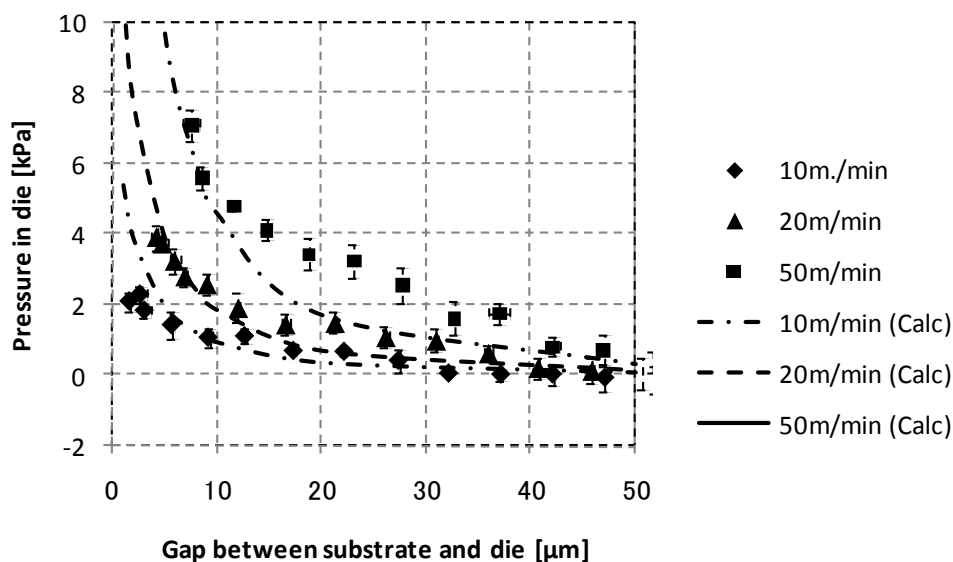
図③-(2)-1.7 溶液流解析モデル



図③-(2)-1.8 溶液圧のギャップ依存性解析結果



図③-(2)-1.9 解析結果検証実験の装置構成

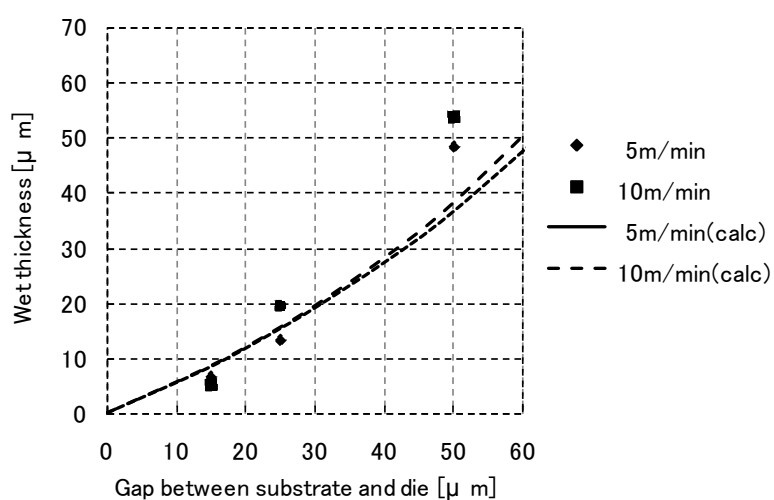


図③-(2)-1.10 溶液圧のギャップ依存性解析結果

ここまでの結果をもとに、まずトルエンを用いて連続塗布および塗膜厚測定をおこなった。基材は幅 5mm、厚さ 100 μ m の PET フィルムを用い、ダイスはギャップの異なるものを 3 種類使用した。また塗膜厚についてはレーザー変位計にて測定した。線速は 5m/min、10m/min で、溶液供給圧はそれぞれ 200Pa、500Pa とした。塗布厚測定結果を図③-(2)-1.11 に示す。解析結果と同様、ギャップの広がりとともに厚膜化していく様子がわかる。

次にギャップ 15 μ m、供給圧 200Pa のもとで有機半導体薄膜 (P3HT)、導電膜 (PEDOT)、絶縁薄膜 (PMMA) をそれぞれ連続形成し 50m 程度の長尺サンプル

を試作した。また圧電膜については厚膜化するためギャップを $50\mu\text{m}$ 、供給圧 25kPa にて同様の試作をおこなった。使用溶液および結果について表③-(2)-1.1 に示す。有機半導体、導体、絶縁体については厚さ 100nm オーダー、圧電体については厚さ μ オーダーの各種機能膜が連続形成された。塗布後の熱処理として赤外線加熱炉 1 台から構成する処理装置を用いた。熱処理部の詳細は(2)-1-3-2 の連続成膜装置システムの構築にて記す。基材線速 $10\text{m}/\text{min}$ での各膜種の長尺成膜は実現したが、P3HT、PEDOT の成膜結果を見ると膜厚制御には課題が残り、実証段階にてさらなる改良を行った。



図③-(2)-1.11 基材-ダイス間ギャップと塗膜厚の関係

表③-(2)-1.1 連続形成した各種機能膜

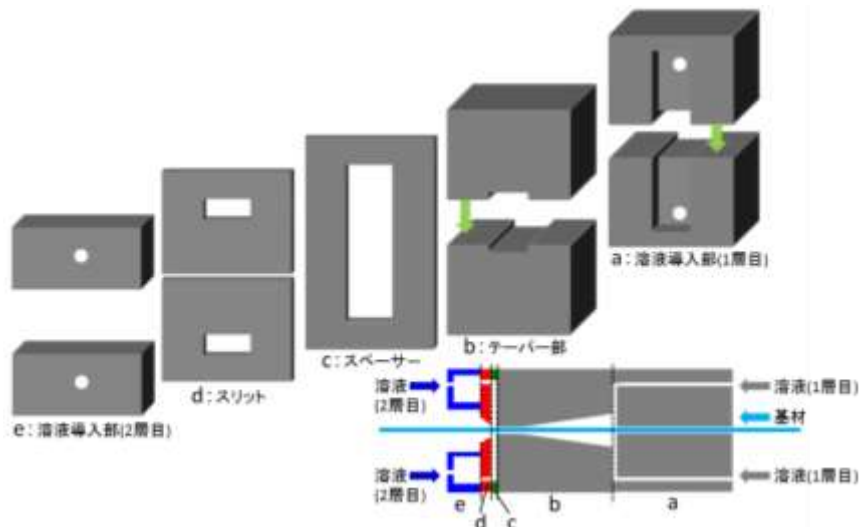
膜種	有機半導体	圧電体	導体	絶縁体
材料	P3HT	PVDF	PEDOT:PSS	PMMA
溶媒	トルエン	MEK	水	トルエン
濃度 [wt%]	0.25	5	1	5
粘度 [cP]	0.9	23	24	0.9
想定膜厚[nm]	80	1500	80	160
測定膜厚[nm]	170	1350	220	200

(2)-1-2-2 多層同時塗布成膜の検討

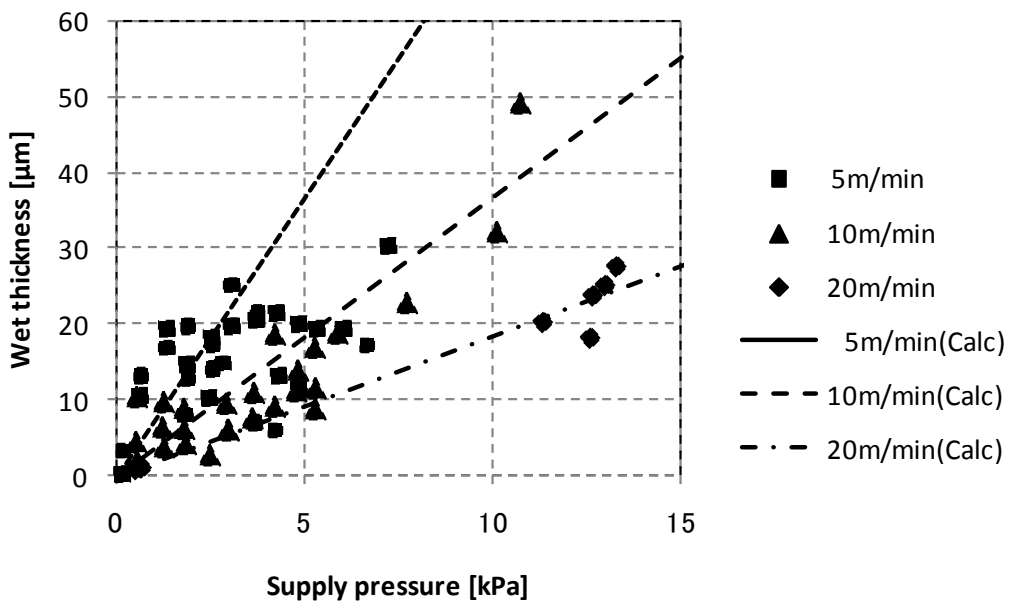
一般的なデバイスにおいて、単層膜のみで機能を発現するものは皆無であり、多層膜形成はデバイス形成上重要な要素である。塗布プロセスにおいて積層構造は単層膜形成の繰り返しにより実現できるが、装置スペースや乾燥における環境負荷の増大、積層塗布時の下地層の溶解や界面における汚染といった問題がある。複数層の塗膜を同時形成・固化できればこれらの問題の解消につながる。

積層塗布において必要なのは下の塗膜を乱さないことであり、ダイコートで用いるダイスに関してはせん断を小さく抑える構造とする必要がある。これを実現するため、2層の積層塗布で上段となる層の形成積についてはテーパ型ではなくスリット型のキャビティで塗布を行うことを考えた。スリット型の塗布ヘッドはFPDのカラーレジスト等における平板ダイコーターで広く用いられており、定量吐出により塗膜厚をコントロールしやすい利点を持つ。この反面、高速塗布時には上流からの空気の巻き込みにより不安定化しやすい。これを回避するため今回の手法では基材搬送上流側にテーパ型のダイスを配した。ここで下層の塗膜を形成する。これにより随伴流の影響を排除した塗布を可能とした。

本研究で試作した多層同時塗布のためのダイスの模式図を図③-(2)-1.12に示す。スリット部の幅は塗布する液の粘度に応じて2種類(50 μm 、200 μm)とした。図③-(2)-1.13に50 μm のスリット幅でトルエンを単層塗布した結果を示す。実験より、高速化による薄膜化、高圧供給による厚膜化が確認できた。低速時(5m/min)において解析結果との乖離が見られるが、これは供給圧の不安定性や上流側ダイスへの逆流などによるものと考えており、それぞれ溶液供給部の高精度化(手動バルブ調整→装置化)や下層ダイスからの加圧などで改善が見込める。また、スリットダイスを用いてPVDF溶液塗膜上にトルエンの塗布をおこない5m/min程度の低速では積層によるPVDF膜の乱れが小さいことを確認した。積層する溶液を適切に選択することで本手法による2層同時塗布が可能と考えられる。考案した溶液圧力による膜厚調整を積層する2つの層に同時に適用することを考えた場合、前段塗布のテーパ形状と後段塗布のスリット幅の形状は固定であるとする、それぞれの溶液の供給圧とダイ-基材間のギャップを調節する必要がある。単層の膜厚制御と比べて複雑となるが、こうした手法の可能性が示せた。



図③-(2)-1.12 スリットダイスの概略図

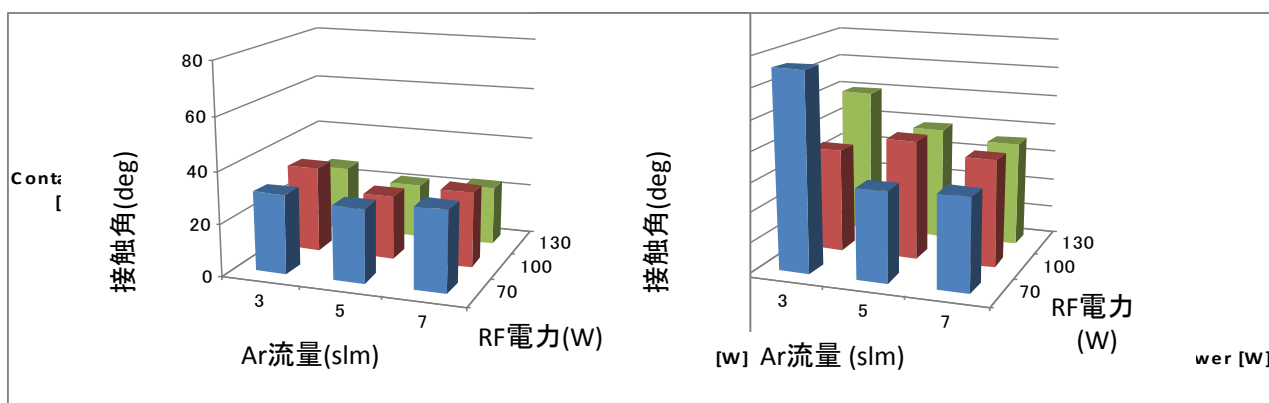


図③-(2)-1.13 塗膜厚の液供給圧、線速依存性

(2)-1-2-3 基材前処理プロセスの検討

構築する連続成膜プロセスの中の前処理工程の一つとして基材表面の親水化を考えた。例えば PET 基材などに水系の溶液を塗布する際、表面の撥水性が高いとダイコートによる塗膜が乾燥される前に液が凝集し膜の均一性が損なわれる。これを改善するため、プラズマ照射による表面改質を行うこととし、この効果について調べた。処理に用いたのは平行流型プラズマヘッドである。ヘッドの電極形状は幅 30mm、スリットは幅 2mm とし、電極にはマッチングボックス(MB) (東京

ハイパワー, MB-300)を介して高周波電源(東京ハイパワー, RF50-450)を接続した。スリット部に導入するガスには酸素を 1%混合したアルゴンを用いている。図③-(2)-1.14 にガス流量、RF 出力、基材速度を変更しながらプラズマを照射した幅 5mm のリボン状 PET 基材のプラズマ照射面における水接触角の測定結果を示す。接触角は未照射で 80° 程度であるのに対し、プラズマ照射によりおよそ 20° ~40° に低減しており、均一な塗工に寄与する改善を確認することができた。ただし、基材表面親水化の効果は装置の基材搬送速度によって決定するプラズマ照射時間に依存して変化し、基材線速を 10m/min から 50m/min まで高速化するとこれに従って効果の低下が見られたため、成膜速度によっては電源の高出力化や処理長の延長などが必要となる。また、親水化の効果は数日で劣化することが確認されており塗工直前での処理が望ましい。構築するリールツーリール成膜システムにおいては親水化処理の後速やかに塗布部へ導かれ、この問題は低減される。



(a) 基材線速 10 m/min

(b) 基材線速 50m/min

図③-(2)-1.14 PET 表面のプラズマ処理による親水化

(2)-1-2-4 中間成果のまとめ

中間成果として、まず、搬送装置にて走行させた繊維状基材表面に連続的に塗布するプロセスを開発した。本プロセスを有機半導体、圧電体、導体、絶縁体に対し適用し、それぞれの薄膜について連続形成を実現した。50m 程度の長尺基材を試作しこれを実証した。また、膜厚、せん断力の高精度な制御法として、ダイス内の圧力モニタによるギャップ制御を提案し、その有効性を示した。多層一括塗布に適したスリット型のダイスを設計・製作し、線速・溶液供給圧による塗膜厚変化を測定した。連続成膜システムの基材前処理システムとしてプラズマ処理による親水化を導入し、その有効性を示した。

(2)-1-3 実証/基盤技術研究

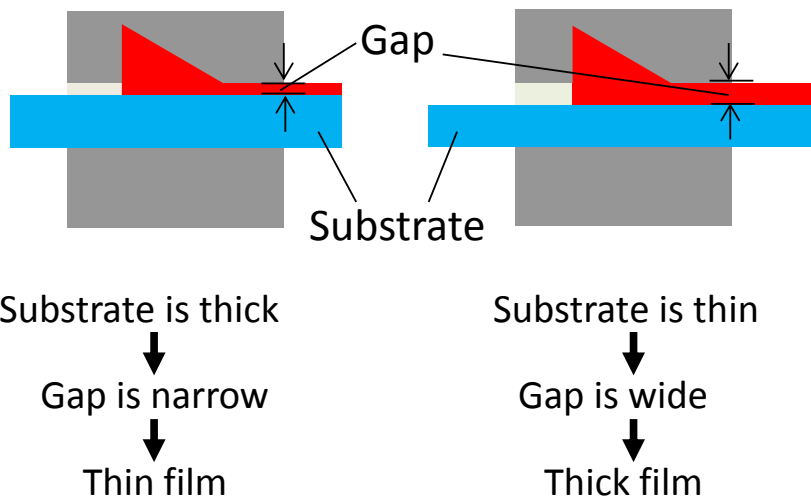
技術の実証期間となるプロジェクト後半の研究では、最終目標を次のように定めた。①繊維状基材上に、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に 50m/min 以上の線速にて形成するプロセスを実現する。②ダイコーティングによる薄膜形成を含む連続プロセスによって繊維状光電変換デバイスを作製し、繊維状デバイスを 50m/min で連続形成することが可能なプロセスを開発する。これらの達成のためのプロセス開発、デバイス試作について記す。

(2)-1-3-1 ダイコート成膜の膜厚制御の精密化

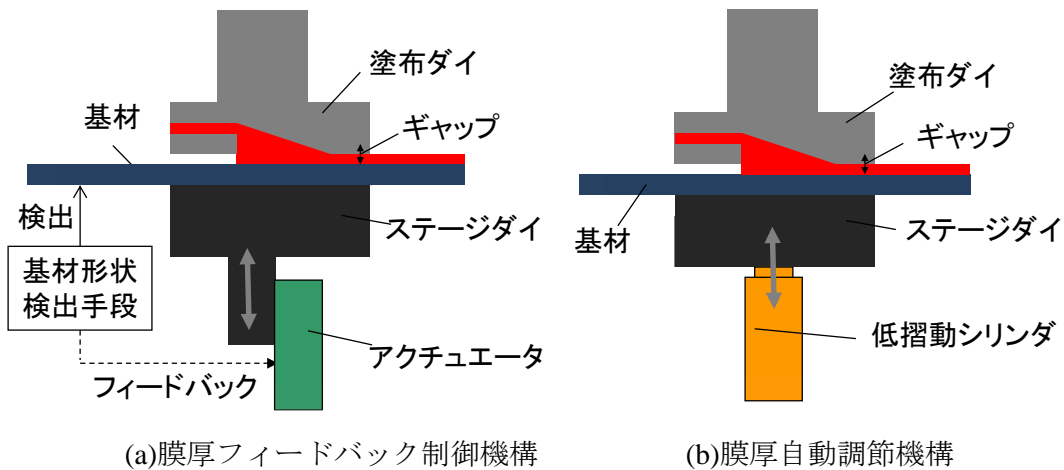
(2)-1-2 で記した通り塗膜厚は溶液供給圧や線速などのプロセスパラメータ、および基材とダイスのギャップやテーパ角といったダイス構造により決定される。要素研究では特に溶液圧力とギャップの関係性に着目し、これを膜厚制御に利用することを考えた。精密塗布を実証するための実施内容を順に説明する。膜厚制御の課題となったのは基材の長さ方向での厚さ変動であり、本研究でも PET 基材を用い、塗膜厚数十 μm の成膜を行う場合には問題が生じる。式③-(2)-2,③-(2)-3 で各パラメータが一定の時、ギャップは基本的には不変だが、主に使用した PET をベースとする基材は市販のフィルム材を加工したものであり、その厚さは $100 \pm 5\mu\text{m}$ 程度である。従来のダイコートではこの基材の厚さ変動がキャビティの形状とその終端の基材表面と塗布ダイの間隔、すなわち本研究でギャップと呼ぶ部分の値を直接変更してしまう (図③-(2)-1.15)。本研究で目指すような塗膜厚数十 μm 以下、乾燥膜厚数百 nm 以下の成膜において膜厚変動が数%以内に収まる高精度の成膜を実現するためには、このような基材の厚さ変動は無視できない。そこで、塗布ヘッドにギャップを積極的に制御する機構を取り入れることを考えた。具体的な手法として、まず基材の塗布面側と非塗布面側で分割されたダイスのそれぞれもしくは一方の位置を基材の厚さ変動に合わせて移動させる構成を検討した。塗布ヘッド部の構成例を図③-(2)-1.16 に示す。ダイスの一方は成膜面と垂直な方向に可動し、溶液供給側に位置する塗布ダイと基材のパスラインを決定するステージダイは基材を挟み込むように対向して配置している。この分割によりダイ内のテーパ形状を維持したままギャップを変化させることができ、シミュレーションや検証実験の結果を反映させながらギャップ調整を行うことを容易とする。基材の厚さ変動に応じてダイス間隔を変化させる方法としては、塗布機構の前段で基材の厚さを検知したり圧力計で溶液の圧力を検出したりした後、この検出値

から塗布部でのダイスの変位量を決定し、駆動手段によってダイスを動かすフィードバック方式が考えられる(図③-(2)-1.16(a))。しかし、フィードバック制御においては基材厚の検出からダイス駆動までにタイムラグが生じるため、基材長さ方向における厚さ検出範囲とそれに対応するギャップ制御範囲を一致させるには、例えば厚さを検出する方法では膜厚検出部からダイスまでの距離を十分確保することなどが必要となる。これは装置の大型化につながる。また、実際の膜厚変動検出手段としては CCD での観察などが挙げられるが、検出精度の確保と画像処理の煩雑さが欠点となる。さらに、いずれのフィードバック手法においても基材搬送速度に応じて膜厚検出と駆動制御の間隔を同期させる必要があり、プロセスが高速化するほどこの問題が顕在化する。こうした問題を解決するため、我々は塗工と同時に基材の厚さ変化に応じて膜厚調整を行う、真のリアルタイムでの膜厚制御法を考案した⁷⁾。

考案した膜厚制御方法はダイス内の液圧を基準とするギャップ制御を中心としたものである。③-(2)-1-2-1 で述べた通り、キャビティ形状や溶液、基材の条件が一定の時、ダイス内での材料液の圧力はキャップの値にと一対一で対応しているため、基材線速などを一定に保った状態でこの液圧を制御することでギャップ調整できる。材料液の圧力を直接ダイスの駆動に用いる自動調整の構成を図③-(2)-1.16(b)に示す。調節を行いながらの塗工の基本動作について詳細を説明する。ステージダイはエアーによって摺動を抑えた低摺動シリンダ(CKD, LBC-05)によって一定の持ち上げ力を持って保持した。この時、ステージダイにはシリンダによる鉛直上向きの持ち上げ力と対向する力として、ステージダイの自重、搬送中の基材張力の鉛直方向の分解成分、キャビティ内の圧力溶液が基材に与える負荷をあわせたものが加わる。これらの力とシリンダによる持ち上げ力が釣り合う位置が自動的にステージダイの定常位置として決定される。従って、基材搬送条件およびシリンダによる持ち上げ力を一定に値にしたとき、溶液の圧力が一定に保たれるようにステージダイが変位する。この平衡状態から例えば基材の厚さが増してギャップが小さくなった際には溶液の圧力増加を解消するようにステージダイは自動的に下方へと移動し、また基材厚が減少し際にはステージダイは上方へと移動して、変化前と同じ溶液圧力となる位置に常に動作する。溶液圧力の安定化がすなわちキャップの安定化を意味することは③-(2)-1-2-1 の解析及び確認実験で示した通りである。



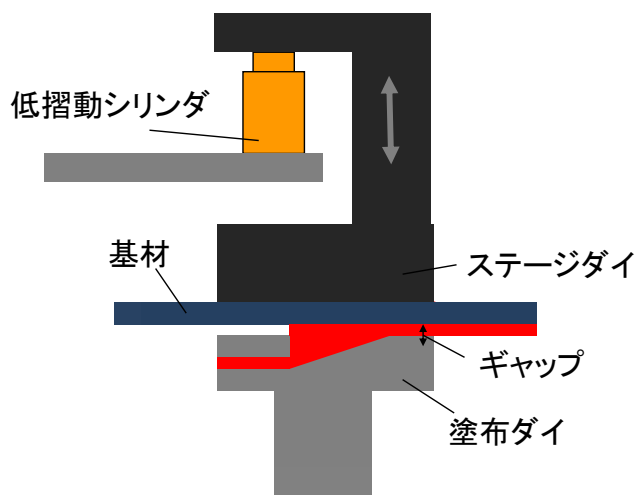
図③-(2)-1.15 従来手法でのコーティングにおける膜厚への基材厚変動の影響



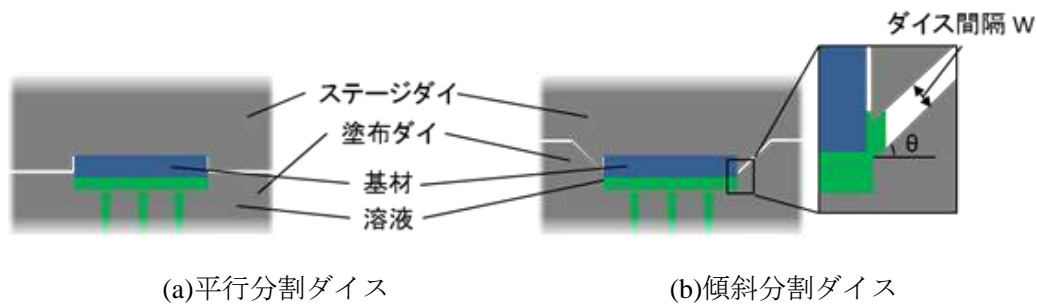
図③-(2)-1.16 ギャップ調節機構の構成

塗布ヘッドの構成については、単純に解析用の断面モデルを立体化するだけでなく制御精密化のためのいくつかの改良を加えた。これらについて記す。まず、駆動させる部分をステージダイとした。基材の塗布面側に位置する塗布ダイにはダイス内部に材料液を送り込む必要があり、液供給は多くの場合は接続した管などから行う。配管の接続は塗布材料の圧送や揮発防止、大気との隔絶などのために行われるが、塗布ダイを可動とした場合、この接続部から受ける応力がダイの動作の妨げとなる。そのため、精密なギャップ制御が困難となり、また液交換時などの配管の接続毎にダイスの動作が変化することも懸念される。そこでダイスのうち溶液供給を行わないステージダイのみを可動ダイとすることで、ダイス終端のギャップは純粹にガイド側ダイ部品の荷重、基材からガイド部が受ける荷

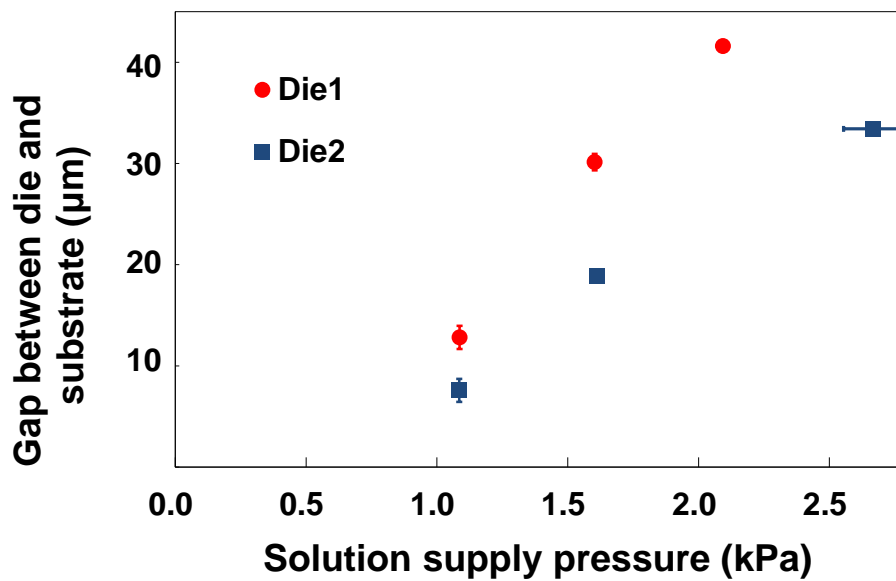
重、基材が塗布ダイス内の溶液圧力に応じて受ける荷重のみに依存して変動するようにした。装置構成によっては塗膜形成面が基材の鉛直下側となる場合もあるが、この場合も基材の上方に位置するステージ側のダイが位置を変えるように構成することで同様の効果が得られる(図③-(2)-1.17)。次に、ダイス部品の分割面の取り方についても改善を施した。考案したステージダイの上下動作でギャップ調整を行うためには、基材通過部以外の塗布を行わない部分においても塗布ダイとステージダイが数 μm の間隔をもって接近、離反を繰り返す必要がある。この隙間はダイス内部からの溶液漏れにつながり液圧を減少させる。さらにギャップ調整の際には隙間の開閉に応じて溶液の漏れ量も変動し、安定した塗布の妨げとなる。これを低減するためのダイスの分割を検討し、その効果を検証した。図③-(2)-1.18 に変更前後のダイスの分割を示す。図は基材進行方向断面を表している。塗布成膜部以外の分割面が基材面に対して角度を持つほど、ダイスが離れることにより発生する隙間の間隔は小さくなる。ただし、 $\theta = 90^\circ$ 以上ではダイの上下動を妨げることとなる。 $\theta = 0^\circ$ および $\theta = 45^\circ$ で作成したダイそれぞれを用いて PEDOT:PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)による成膜を行った結果を図③-(2)-1.19 に示す。分割面に角度をつけたダイスは角度無しのダイスと比べて同一の溶液供給圧でのギャップが大となり、キャビティ内での液圧の保持に寄与していることが確認できた。図③-(2)-1.18(b)において角度 θ が大きいほど上下のダイが膜厚方向に離れた時のダイス間隔 w は小さくなり、ダイス内からの溶液漏れが抑制できることがわかった。以上のような改善を施し自動膜厚調整手段をもつ塗布ヘッドを完成させ、後述の成膜実験に用いた。



図③-(2)-1.17 基材下面に成膜する場合の装置構成例



図③-(2)-1.18 ダイスの基材進行方向断面形状概略



図③-(2)-1.19 ダイス分割形状の変更によるギャップ変化

Die1:ダイス分割面の塗布面に対する傾斜 45° ,

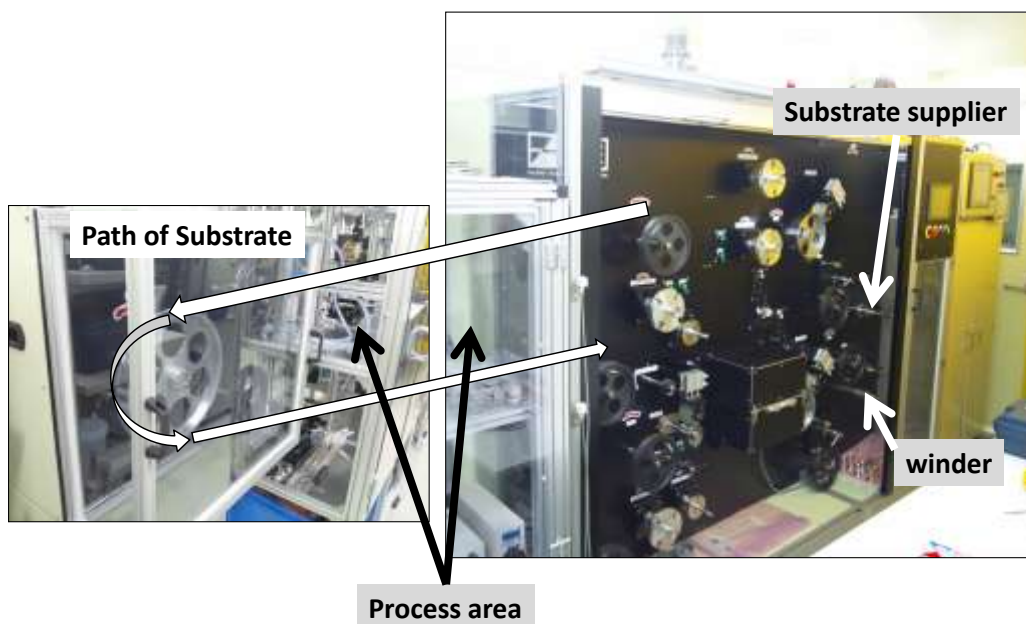
Die2:ダイス分割面の塗布面に対する傾斜 0°

(2)-1-3-2 リールツーリール成膜システムの構築による高速成膜の実証

考案した長尺フレキシブル基材への塗布成膜技術について連続プロセス下での試験を行うためには図③-(2)-1.2 に示したようなリールツーリールプロセスの構築が必要となる。また、特に塗膜の乾燥を行う熱処理部は成膜速度を制限する重要な部分である。そこで、開発の中でダイコーティングを含む成膜に必要な一連の工程を一つのパッケージとしたリールツーリール成膜システムを構築し、これを用いて各成膜種について高速成膜実験を行った。以下、作製した成膜装置に導入した各構成要素と、高速成膜実験の結果を記す。

基材搬送部を構成する搬送装置は繊維状基材の巻き出し・巻き取り機構を備え、これら巻き出しの後段から巻き取りの前段に渡って一定のパスラインで基材を搬送す

る(図③-(2)-1.20)。搬送装置の仕様決定にあたっては汎用性を考慮し、また塗布成膜プロセスについて実際のデバイス製造での利用に近い状態で連続的動作の実証、課題抽出が行えるよう、産業用に近い形態で検討した。具体的な仕様として基材線速は 1~200m/min、張力は 1~10N とし、断面が円状のファイバ材料($\phi 125\mu\text{m}$) および幅 2mm、5mm、10mm、20mm のテープ状フレキシブル基材を搬送可能とした。搬送材料の変更は各部ローラーの交換で行う。また、装置の特徴として巻き出し・巻き取り部を同一の筐体に収め、キャプスタンでの折り返しを行うことでプロセス全体の省スペース化を図った点、基材が掛かる各部ローラーの直径を 200 mm 以上とし、フレキシブル基材上の ITO 層や成膜後の薄膜に過度の曲げを加えないよう配慮した点にも特徴を持つ。また、基材線速信号については出力を可能とし、塗布成膜および熱処理プロセスにおいてこの信号を基に各装置の動作を基材線速と連動させた。

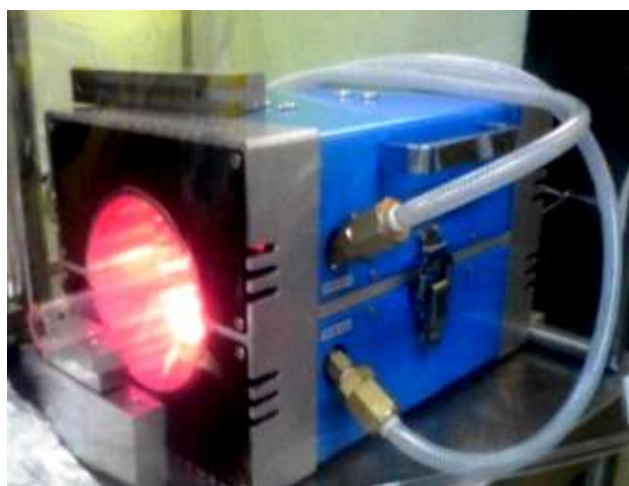
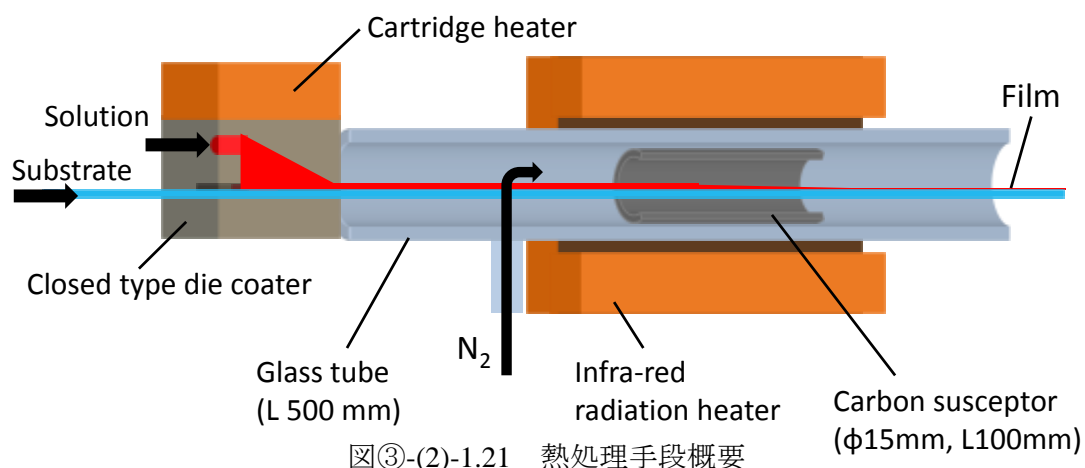


図③-(2)-1.20 基材搬送装置

基材前処理部としては搬送される基材の成膜面に対して洗浄、親水化の処理を順に行う。具体的な装置としては基材表面のパーティクルの除去を目的とする流水式洗浄機(本多電子, W-357-1MPD)、基材表面の親水性向上を目的とした大気圧プラズマ照射装置(平行流型プラズマヘッド、東京ハイパワー、高周波電源 RF50-450)、を塗布ヘッドの前段に導入した。

熱処理部は高温雰囲気もしくは基材の直接加熱などにより塗膜を乾燥する部分

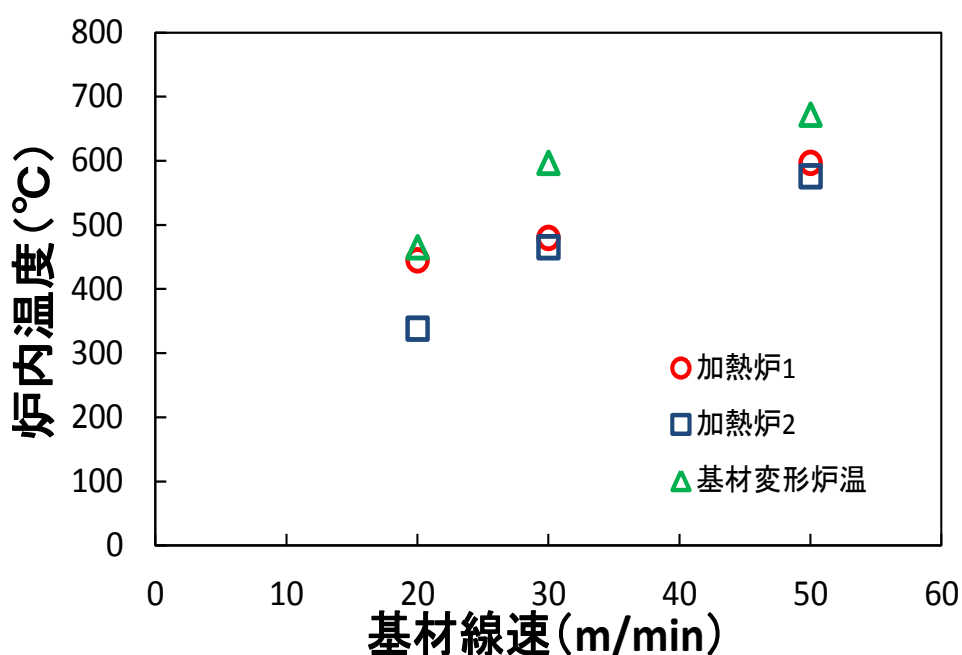
であり、可能な加工速度を決定する要素の一つとなる。図③-(2)-1.21 に熱処理部の概略を示す。基本は塗布溶液の予備加熱と塗膜形成後基材の雰囲気加熱を 1 組としている。予備加熱は塗布ダイのキャビティ内で材料溶液を加熱するもので、熱源としてカートリッジヒータ(ミスミ, MCHK: $\phi 6\text{mm} \times L 50\text{mm}$, 100V, 100W)を用い、固定具により塗布ダイ上面に固定した。予備加熱の温度は溶液圧力による塗膜厚制御の妨げとならないように溶媒の沸点以下に設定する。また、塗布材料に応じた加熱による劣化や変性を考慮した温度とする必要がある。キャビティ内での予備加熱の効果としては、後の乾燥の助けとなる他に塗布前の溶液温度を一定に保つことで塗膜厚制御の精度が向上できると考えられる。材料溶液の温度管理が無い状態では粘度が温度に依存して変化し、塗膜厚 t と溶液圧力 P の相関は一定のものではなくなくなってしまうため、溶液圧力を基準とした塗膜厚の制御が困難となるからである。熱風加熱の熱源として図③-(2)-1.22 に示すライン加熱用の赤外線ゴールドイメージ炉(アルバック理工, RHL-P68C)およびコントローラ(アルバック理工, TPC5000-62-1)を用いた。この炉の中央に石英ガラス管(長さ 500mm、内径 21mm、外径 24mm)を配置した。基材のパスラインを石英管で覆うことで溶剤等のランプへの付着を防ぐとともに、管内にサセプタを配置してランプより放射される近赤外線吸収させる。サセプタにはカーボン製の筒(長さ 100mm、内径 15mm、外径 20mm)を用い、炉の加熱長の中央に位置するよう配置した。また、ガラス管の基材導入側から 50mm の位置からは基材進行方向と垂直に内径 4mm の枝管が伸びており、ここから窒素などの不活性ガスを導入する。熱処理時、まずゴールドイメージ炉からの赤外線によってカーボンサセプタが加熱され、サセプタからの伝熱により管内に流れるガスが加熱される。この熱風中を基材が通過することで、基材および塗膜が熱を受け、塗膜表面から溶媒が蒸発する。不活性ガスの導入は熱風による基材への伝熱の他にカーボンサセプタの劣化防止の役割も持つ。熱風加熱は塗布された溶液の溶媒を蒸発させて固体の薄膜を得るために用いる他、成膜後の薄膜に対してアニール処理を行う際にも用いることができる。成膜システム内には、赤外線イメージ炉を用いた熱処理部を溶液塗布部と対を成すように 4 組設けた。これらの熱処理部はそれぞれ塗布部と独立して使用することが可能であり、例えば 1 層の塗布成膜のための熱処理を 2 段階で行って加熱距離を伸ばすことや、乾燥後の薄膜について次段の熱処理部を用いてアニール処理することなどが可能である。



図③-(2)-1.22 赤外線ゴールドイメージ炉

以上のような各プロセス部とダイコーティング成膜を一連のプロセスとして、基材線速 50m/min まで高速連続成膜を試験した。フレキシブル性と光透過性を備える PET をベースとする基材を用い、幅約 5mm の細幅にスリット処理を施しリボン状とした。成膜種は PEDOT:PSS 水分散液、P3HT:PCBM トルエン溶液、PVDF メチルエチルケトン溶液、PMMA メチルエチルケトン溶液である。まず、500mm、1 段の熱処理部を用いて基材のみでの熱処理試験を行った。基材には ITO/PET(幅 5mm, 厚さ約 125 μ m)を用いた。基材の耐熱温度は約 150 $^{\circ}$ C であり、リールツーリール装置による搬送下でこの温度を超えると基材の変形が始まって長さ方向で受けている張力によって引き伸ばされ最終的には断裂してしまう。ガラス管内には上流側の枝管より窒素ガスを 12slm の流量で導入した。炉内ガスの温度測定は基材パライン上、赤外線加熱炉の加熱長終端部で熱電対を用いて行った。このとき、基材搬送を行いながらの温度測定は困難だったため、基材が変形を開始した時点

の温度コントローラ上での加熱炉の出力を記録し、別途温度測定のみを行った。図③-(2)-1.23 に ITO/PET 基材が軟化を開始する条件を△シンボルで示す。この結果から、本構成で各基材線速において設定可能な炉内ガス温度(加熱炉出力)が判明した。基材上に溶液が塗布され他状態においては基材が変形することなく搬送可能な雰囲気ガス温度は基材のみの場合と比較して高温であると考えられる。しかし、溶液の供給が途切れるなどした場合の基材の断線防止を考え雰囲気ガス温度は図の△で示した温度で示した以下であることが望ましい。これらの条件に合致する溶液種、塗膜厚の選定が必要である。次に、PEDOT:PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)を塗布溶液とした膜を行った。PEDOT:PSS は使用した溶液の中で最も熱処理にエネルギーを要する材料であり、この溶液の熱処理条件が見出せれば他の成膜種についても同様の基材線速での成膜が可能と考えられた。基材としては基材のみでの加熱試験と同様のものを用い、乾燥後の膜厚が約 100nm となるように PEDOT:PSS 水分散液を塗布した。結果、熱処理部を二段通過させ、一段目のガス温度を図③-(2)-1.23 中の○シンボル、二段目のガス温度を同図中の□シンボルの値としたとき、基材は断線することなく十分に溶媒が蒸発した状態で薄膜が得られた。続いて P3HT:PCBM トルエン溶液(P3HT:PSBM 重量比 1:0:8、3wt.%)、PVDF メチルエチルケトン溶液(2wt.%)、PMMA メチルエチルケトン溶液(2wt.%)について同様の熱処理条件で成膜を行い、それぞれ 180nm、670nm、79nm の膜厚で成膜に成功した。予想膜厚との差を表③-(2)-1.2 に示す。以上のようにして、目標とした各成膜種について基材線速 50m/min での成膜が実現できた。現状の装置構成では多段の熱処理を行った場合熱処理部間の雰囲気制御が十分に行われておらず、乾燥中の膜が大気にさらされることで酸化などを伴う可能性がある。そのため、デバイス作成への利用を前提とした成膜では1段の加熱部で熱処理が可能な基材線速を調べてこの線速で薄膜を形成した。



図③-(2)-1.23 ITO/PET 基材及び PEDOT:PSS 成膜基材の熱処理実験

表③-(2)-1.2 成膜実験結果

膜種	有機半導体	圧電体	導体	絶縁体
材料	P3HT:PCBM (1:0:8)	PVDF	PEDOT:PSS	PMMA
溶媒	トルエン	MEK	水	MEK
濃度 [wt%]	3	2	1	2
粘度 [cP]	0.9	23	24	23
想定膜厚 [nm]	150	301	100	454
測定膜厚 [nm]	146	310	92	440

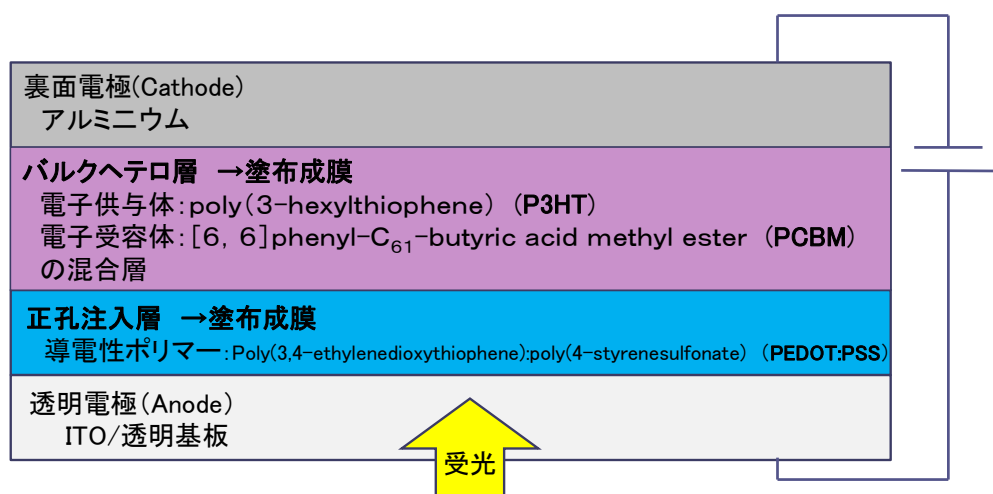
(2)-1-3-3 電子デバイス向け成膜における長手方向膜厚制御性の確認

基板技術として開発してきた手法・装置がデバイスの構成要素を形成するのに十分な能力を有することを実証するために、有機半導体膜および導電膜について、実際の素子作成の一部として成膜を行い、これらの膜について膜厚制御性を確認した。デバイス向け成膜の具体例として成膜条件詳細と共に結果を記す。

手法適用の対象としたデバイスは有機薄膜太陽電池である。有機薄膜太陽電池は、材料としてポリマー系半導体材料やフラーレンなどが用いられ塗布プロセスによる作成可能で、塗布成膜による低コストでの製造が可能とされる。塗布成膜

の手法としてはスピコートなどによるバッチプロセスの他、低コストで形成のための成膜技術として、インクジェット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、スプレーコート、スロットダイコーティング、ブラシプリントなどが研究されており^{8,9)}、これらを用いた Roll to Roll での素子作成についても数十 cm/min～数 m/min での成膜などが報告されている。また、軽量性やフレキシブル性といった付加価値を付与しやすい特長をもつ。本研究では有機薄膜太陽電池の形成においてスピコート法を用いて塗布成膜が行われている工程について、ダイコート法に置き換えた成膜を試みた。

作成した有機薄膜太陽電池の構成概略を図③-(2)-1.24 に示す。発電領域は、透明基板、透明電極層、正孔注入層、バルクヘテロ活性層、裏面電極の積層構造となっている。発電時、まず透明電極側より入射した光が活性層で吸収され、光励起によって励起子が発生する。pn 接合の界面へと拡散して電荷が解離した後、正孔と電子が両面の電極層へと導かれる。本研究では基板として表面に透明導電膜である Indium tin oxide (ITO) が成膜された Polyethylene terephthalate (PET)材料を用いた。この基材の ITO 側に塗布成膜によって正孔注入層となる poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)層を形成し、さらに積層して活性層の塗布成膜を行った。活性層は p 型有機半導体の Regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型有機半導体の [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM)を混合して形成され、P3HT および PCBM はナノレベルで相分離したバルクヘテロ構造となっている。P3HT と PCBM はそれぞれ p 型、n 型半導体として代表的かつ入手しやすい材料で、有機薄膜太陽電池等に広く用いられる。以下、このデバイスへの適用を目指した具体的な成膜手順を記す。



図③-(2)-1.24 作製した太陽電池の膜積層構造概略

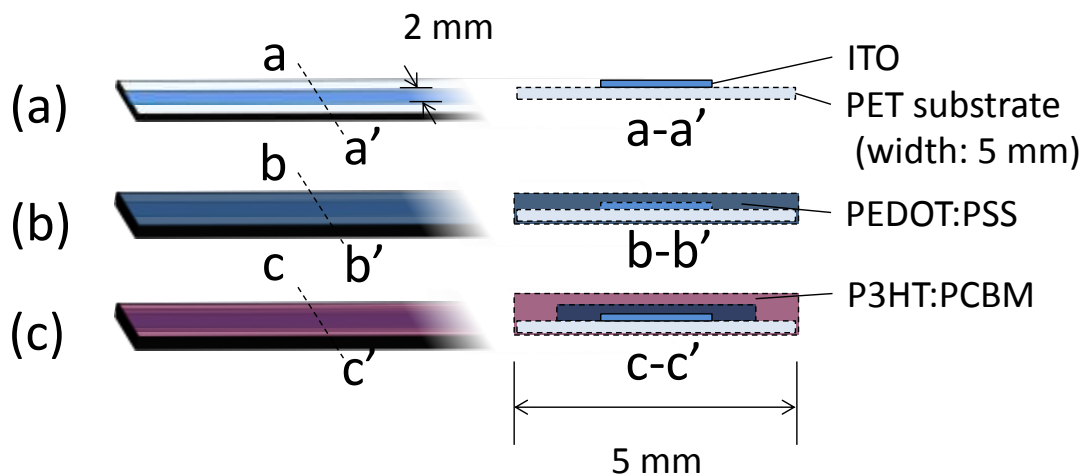
使用した ITO/PET 基材はフィルム状の PET(厚さ $100\pm 5\mu\text{m}$)の表面に ITO 膜を形成したもの(帝人化成, $500\Omega/\square$ 規格サンプル品)を材料とし、幅 5mm のスリット加工を施したものである。塗膜乾燥後の各ダイコート層の膜厚が数百 nm 以下となることから、基材表面の ITO 層の平坦性が形成後のデバイス特性に大きく影響する可能性がある。そこで、幅 5mm のスリット加工を施した ITO/PET 基材の表面状態について走査型電子顕微鏡(SEM) (日立, S-4800)で観察したところ、基材の長さ方向全てにおいて基材端から幅 $10\mu\text{m}$ 程度の範囲では ITO 層にクラックが生じていた。基材幅方向全面にわたる観察の結果、こうしたクラックは基材端部のみに存在することがわかった。これは基材のスリット加工によるものと考えられる。PET フィルム上に ITO 層が形成された後にフィルム裁断の加工が施されることから、裁断が鋭い刃などで行われる場合には切断部の ITO がダメージを受けることとなる。デバイス向け薄膜の作成にあたっては、このクラックによる影響を避けるために基材端部の ITO は事前にエッチングによって除去することとした。

基材中央付近の ITO 層表面についての原子間力顕微鏡(AFM) (SII ナノテクノロジー, L-Trace)による観察を行った結果、洗浄後の基材の表面粗さ Ra は約 2.4nm であり、試作に十分利用可能とわかった。

バルクヘテロ活性層の材料となる P3HT:PCBM 溶液の調合として P3HT (MERCK, Lisicon SP001)と PCBM (Luminescence Technology, LT-S905)を電子天秤で質量比が 1:0.8 の割合となるように秤量し、P3HT:PCBM の濃度は 3.0wt.%となるようにトルエンを加えてスクリー管瓶で攪拌した(80°C 、500 rpm、15 h)。成膜を行う基材としては ITO が成膜された PET 基材(幅 5mm、厚さ $100\pm 5\mu\text{m}$) (帝人化成, $500\Omega/\square$ 規格サンプル品)を用いた。基材の幅方向両端については ITO 層のエッチング処理を行い、基材の中央に幅 2mm の ITO 層を得た(図③-(2)-1.25(a))。エッチング液(佐々木化学薬品, エスクリン IS-3)による処理をお得た基材に対して純水で 5分×3回の洗浄を行った。さらにこの後、デバイス形成部とする前後の約 20cm をビーカーに入れ、2-プロパノールおよびアセトンで超音波洗浄を行った。さらに 30 分間の UV オゾン洗浄(エム・ディ・エキシマ, MEIRH-S-1-110-H)を行った。これらの洗浄工程は後にスピコート成膜によって作成したサンプルとデバイス性能面での比較を行う際に条件を揃えるためのものである。

ダイコート成膜は基材搬送装置、フロート式の膜厚自動調整機構および塗布ダイの予備加熱機構を備えたダイコーティング装置、IR 加熱炉を熱源とする雰囲気加熱装置を用いて行った。ダイのキャビティ形状は $x=0$ (テーパー始端)から 10mm までが角度 20° のテーパーをもって、 $x=10\text{mm}$ から 20mm までが角度 1° のテーパー

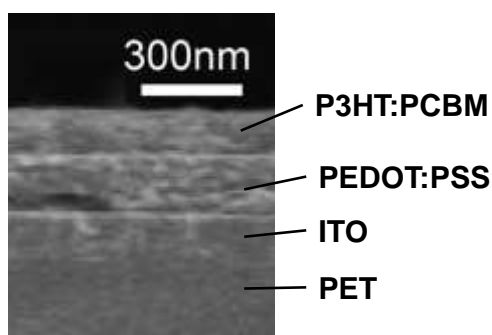
一となり、 $x=20$ から 23mm までが基材進行方向に平行な平坦部となるよう作成した。成膜時の基材搬送速度は主に熱処理部の出力により決定される。本試作では作成後のデバイス性能を考え塗膜乾燥までに十分な雰囲気制御が行える 500mm の熱処理部 1 段で成膜可能な基材搬送速度を採用した。まず、ITO/PET 基材を基材搬送装置の巻出し側ロールにセットし、プロセス(ダイコーティング、熱処理)部を通過させて巻取りロールまでの初期配置を行った後、正孔注入層形成のため PEDOT : PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)のダイコーティングを行った(図③-(2)-1.25(b))。このとき成膜条件は基材線速 5m/min、塗布ダイス温度 80°C、窒素雰囲気加熱、目標膜厚 150nm とした。熱処理工程後、搬送される基材両端約 1mm について純水を含ませたベンコットで成膜層を除去した。次に、同じく基材連続搬送下で P3HT : PCBM 溶液を供給しダイコーティングを行った。このときの条件は基材線速 20m/min、塗布ダイス温度 80°C、窒素雰囲気加熱、目標膜厚は 150nm とした。



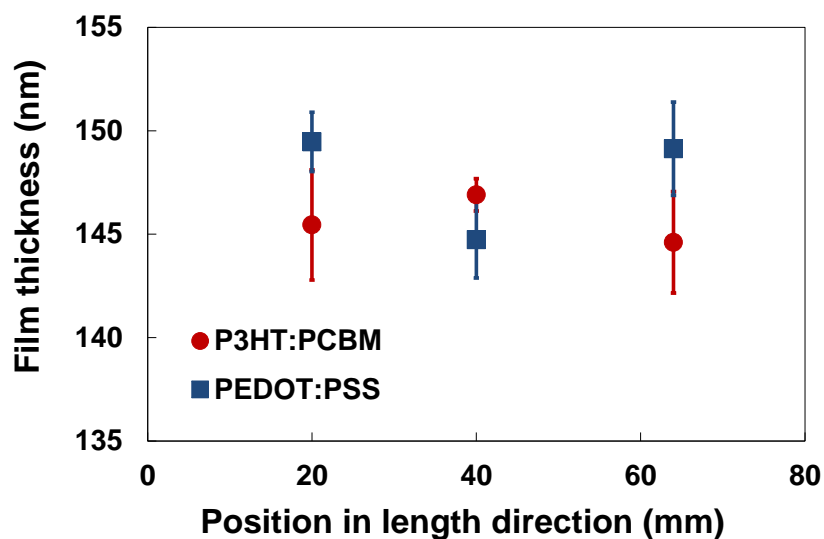
図③-(2)-1.25 ダイコートサンプル作成手順

上記の方法で作製した P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/ITO/PET サンプルの断面を SEM(日立, S-4800)により観察した。基材の幅方向中央部での観察断面の例を図③-(2)-1.26 に示す。ITO 層上に PEDOT:PSS 層および P3HT:PCBM 層が積層して形成されている様子がわかり、PEDOT:PSS /ITO 界面および P3HT:PCBM/PEDOT:PSS 界面の位置がそれぞれ判別できる。観察画像から各ダイコート成膜層の厚さを求めた結果を図③-(2)-1.27 に示す。膜厚測定箇所は切り出した基材の端から約 20mm、40mm、64mm の 3 つの断面(図③-(2)-1.28)であり、それぞれの断面の幅方向 5 ヶ所

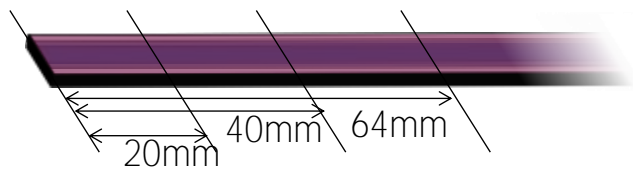
での膜厚値を平均化して示している。観察から、PEDOT:PSS の平均膜厚は 146nm、P3HT:PCBM の平均膜厚は 148nm であり、目標とした膜厚より若干薄い膜となっている。ずれの原因としてはダイス分割部の隙間などからの溶液の流出が考えられる。これはテーパー角度変更による圧力制御範囲の調整や制御動作時に成膜部以外で塗布ダイとステージの間に生じる隙間のシーリングで解決可能と考えられ今後調査が必要である。しかしいずれの測定位置においても、測定した膜厚の目標膜厚からのずれは約±5%(±7.5nm)以内に収まっていた。以上のように、本実験のダイコート成膜において基材長さ方向の十分な膜厚均一性が確認できた。



図③-(2)-1.26 サンプル断面 SEM 画像



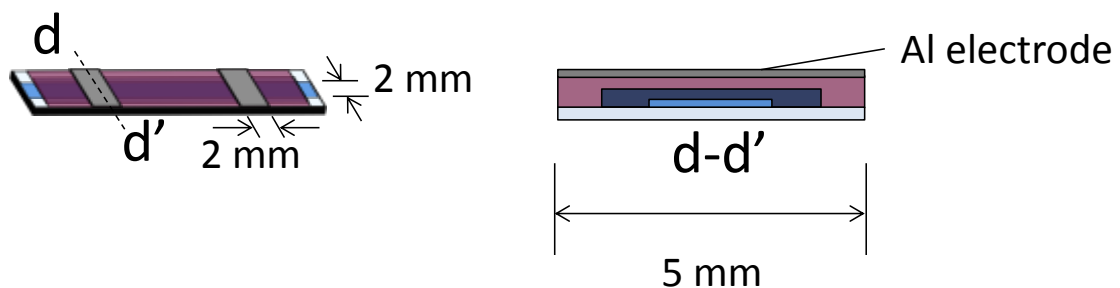
図③-(2)-1.27 ダイコート層膜厚測定結果



図③-(2)-1.28 断面観察位置

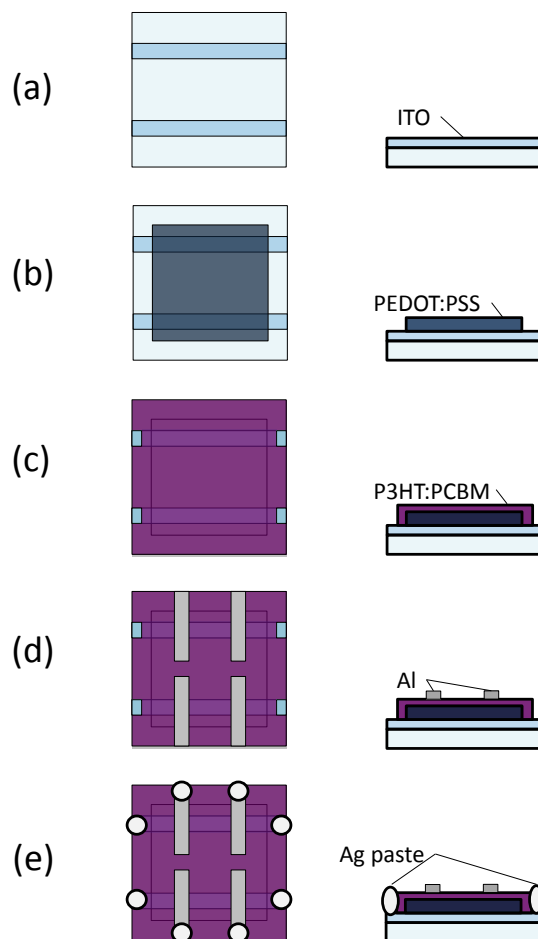
(2)-1-3-4 ダイコート膜を適用した有機薄膜太陽電池の試作

有機薄膜太陽電池のための活性層および正孔注入層の成膜を利用し、実際の光電変換素子を形成してその性能を評価した。評価したデバイスの形状概略を図③-(2)-1.29 に示す。P3HT:PCBM 活性層形成までは断面観察時と同じ手順で作製した。ただし P3HT:PCBM についてはスピコートサンプルとの比較のため溶媒としてトルエンおよびオルト-ジクロロベンゼンを用いた。オルト-ジクロロベンゼン溶液は P3HT:PCBM 重量比 1:0.8 を濃度 1.0wt.% で混ぜたもので、成膜前にマグネティックホットスティーラーで 40°C、500rpm、15 時間の攪拌をした。裏面電極の形成はアルミの真空蒸着により行った。ダイコート後のサンプルから基材長さ方向 20mm 切り出し、蒸着マスクにセットする。電極パターンは図のような幅 2 mm のラインが基材の幅方向に渡って成膜されるものであり、ITO 層が存在する部分と交差する 2 mm × 2 mm の部分が動作部となる。Al 電極の成膜レートは電極膜厚約 20nm までは 0.1~0.5 Å/sec、それ以降は 1.5 Å/sec 以下の成膜速度とした。続いて、窒素置換したグローブボックス内でアニール処理を行った(遮光、140°C、10min)。特性評価時の接点として、銀ペースト(Tamura, Arzerite VL-10)を基材端約 3mm の端子接続部に塗布し、常温乾燥にて固化させた。端子接続部は Al 電極の基材端部分およびコーティング層の拭き取り除去によって露出させた ITO 膜の表面とした。



図③-(2)-1.29 ダイコート膜を適用した有機薄膜太陽電池

既存の成膜手法を用いた比較サンプルとして、塗布成膜をスピコートによって行ったサンプルも作成した。基材としてはダイコート法と同じ ITO/PET の他、20mm ×20mm の ITO/ガラス(フォトプレシジョン: ITO 基板 10Ω NA 材)を用いた。(図③-(2)-1.30(a))コーティング成膜はスピコータ(押鐘, SC-150)で行い、PEDOT:PSS 層を 5000rpm, 1.5min でコートした後、130°C、10min の熱処理を加え、これに積層して P3HT:PCBM を窒素雰囲気、800rpm、120sec の条件で成膜した(図③-(2)-1.30(b), (c))。基材の洗浄工程および Al 電極蒸着以降の工程はダイコート適用サンプルと同様のプロセスで行った(図③-(2)-1.30(d),(e))。以上のようにして基材上それぞれ面積 0.04cm² の発電部を持つ有機薄膜太陽電池を形成した。

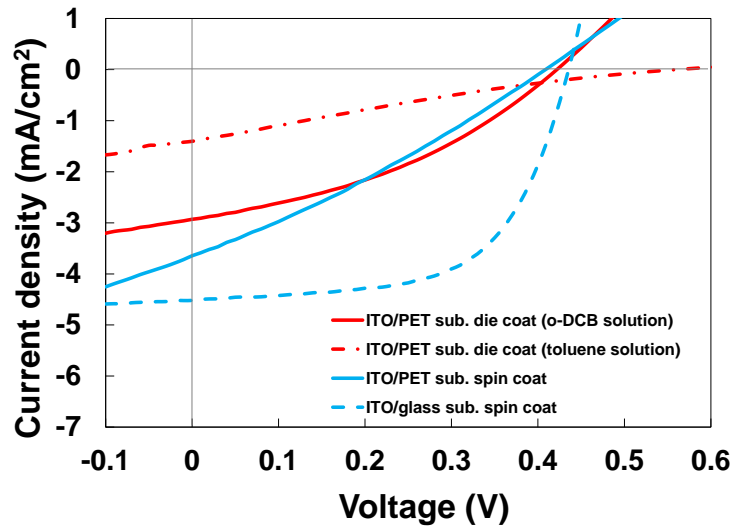


図③-(2)-1.30 スピコート法を用いた比較用太陽電池の作成手順

作製した太陽電池について光電変換特性を測定方法するため、光源 (YAMASHITA DENSO, YSS-E40)からの疑似太陽光を太陽電池の基板側から照射し、I-V データ収集装置(Agilent Technologies, B1500A)によって電流-電圧特性を測定し

た。このとき、受光面での光強度は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ とし測定エリア以外は黒色の紙で覆った。測定時の電圧範囲は $-100\sim 700\text{mV}$ 、 10mV 間隔とした。作製した素子の J-V 特性を図③-(2)-1.31 示す。まず、ITO/PET 基材上へのダイコートおよびスピコートを行ったサンプルに着目して比較した。ITO/PET 基材とオルト-ジクロロベンゼン溶液を使用し、塗布成膜の手法をダイコートに置き換えたサンプルでは、変換効率 0.49% が得られ、これは同じ材料によるスピコートサンプルの 0.43% に近い値である。測定結果詳細を見るとダイコートサンプルで短絡電流 $J_{\text{sc}} = 2.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、開放電圧 $V_{\text{oc}} = 0.48\text{V}$ 、曲線因子 $\text{FF} = 0.4$ であるのに対し、スピコートサンプルでは $J_{\text{sc}} = 3.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{\text{oc}} = 0.40\text{V}$ 、 $\text{FF} = 0.29$ と違いはあるもののダイコート膜を用いたデバイスで正常な動作が確認できた例と言える。一方、同じ膜厚に設定してダイコートを行い、活性層塗布時の溶媒をトルエンとした際には効率の著しい低下 ($0.49\% \rightarrow 0.13\%$) が見られた。この原因の一つとして、ダイコート時に膜が受ける熱履歴の差が挙げられる。トルエン溶液はもともと揮発性が高く、オルト-ジクロロベンゼンと比較してかなり短時間で固体膜となるため、P3HT:PCBM のマイクロ相分離ができていないなどが考えられる。基材の違いによる特性の変化を見ると、ITO/ガラス基材、スピコート成膜によって形成した素子では変換効率 1.19% ($J_{\text{sc}} = 4.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{\text{oc}} = 0.44\text{V}$ 、 $\text{FF} = 0.61$) が得られたのに対し、同様のスピコートによる成膜で ITO/PET 基材を用いた場合には変換効率は上記の 0.43% まで低下している。ITO/PET 適用サンプルでは FF 値の大きな低下が見られ、効率に大きな差が出た。他の各材料、工程を同様として作成したことから、この極端なデバイス性能の差は基材の種類に依存したものであることは明らかである。ITO/PET 基材においてはベースとなる PET の耐熱性が低く低温での成膜を強いられるため ITO/ガラスと比較して導電性が低くなる傾向にあり、今回用いた ITO/PET 基材においてもその表面抵抗は $500\Omega/\square$ と ITO/ガラス基板の 10Ω と比較して高い値となっている。これが素子の直列抵抗を大きくする要因となると考えられる。

上記の試作でダイコートによる薄膜がデバイス構成要素として適用可能であることを実証した。今回作成した構造の有機薄膜太陽電池については、より低い表面抵抗の基材の使用、ダイコート層の目標膜厚の最適化、バルクヘテロ活性層の組成の最適化の他、ダイコーティング時の熱履歴も考慮したアニール条件を求めることで光電変換特性の向上が見込める¹⁰⁻¹²⁾。



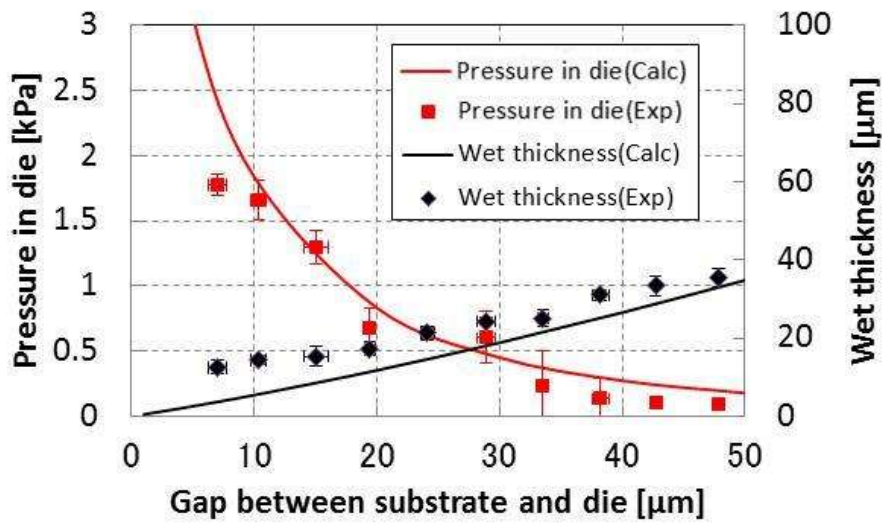
図③-(2)-1.31 有機薄膜太陽電池 J - V 特性測定結果

(2)-1-4 まとめ

本研究では繊維状基材に電子デバイス構成要素としての機能を付加させるための連続成膜技術の開発に取り組んだ。結果として、有機半導体薄膜、圧電薄膜、電極薄膜(導電薄膜)、絶縁薄膜のそれぞれについて基材搬送速度 50m/min の下での高速成膜を行うことができた。また、本手法の電子デバイス形成への適用例として導電薄膜と有機半導体薄膜と導電薄膜の積層膜を用いて有機薄膜太陽電池を試作することに成功した。

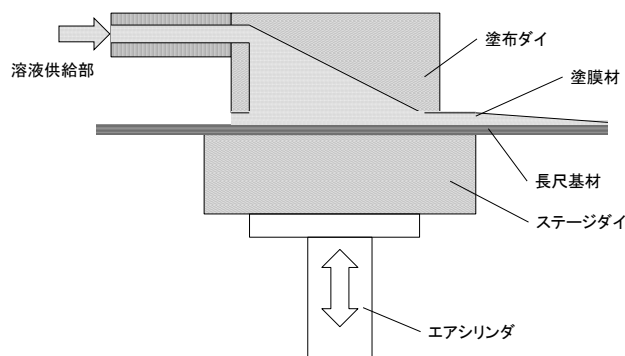
開発した成膜手法の最大の特徴はダイコート法を応用した点である。ダイコート法を選択した理由は、細幅長尺基材の表面に高速・連続の塗布を行う従来の電子デバイス向けの成膜とは異なる形態のプロセスに対応するためであり、光ファイバ製造などにおける実績から高速成膜のポテンシャルを有すると判断した。一方、目的の電子デバイス構成要素としての成膜では従来のダイコーティング法では問題とならなかった基材の数 μm の厚さ変動を考慮した精密な塗布が必要となり、従来のコーティングと比較して 10~100 倍の精度での膜厚制御が求められた。

このプロセス範囲の拡大を実現するために、我々は溶液の塗布を行うダイスと呼ばれる部品の中での溶液の状態を調査し、溶液の圧力を調整することで形成される塗膜の厚さを制御する手法を見出した。溶液の圧力と塗膜厚との関係はダイス部品の形状、基材線速、溶液粘度といったパラメータを用いて表され(式③-(2)-2、式③-(2)-3)、この解析から液圧と膜厚の値が一对一の関係をもつ成膜の可能性を示した。さらに実際にコーティング装置を作製し、成膜実験によって上記の相関関係を確かめた(図③-(2)-1.32)。



図③-(2)-1.32 連続塗布成膜中のギャップ調整による塗膜厚の変化

このコーティング装置について、実際の成膜において膜厚制御法を行うためには、数十 m/min の高速成膜においても制御にタイムラグの生じない、真のリアルタイムでの膜厚制御が求められた。これを解決するため、考案した膜厚制御の手段である液圧調整が塗工中の基材の厚さに応じて随時行われる塗布ヘッドの機構を開発した(図③-(2)-1.33)。この機構の中で溶液の圧力はエアシリンダによって常に一定に保たれており、その圧力に対応した膜厚でのコーティングが行われる。塗布ヘッドの構成については成膜手法実証の段階まで改善を重ね、溶液の漏れによる液圧の低下を防ぐダイの分割形状の模索や、配管が圧力調整に干渉しないようにするといった改善を施し、実用可能な塗布ヘッドとして完成させた。



図③-(2)-1.33 塗布ヘッド構成概略

高速、連続での成膜をより実用に近い形で実証するためには、開発した塗布装置を含む成膜に必要な基材搬送、前処理、溶液塗布、熱処理の一連のプロセスをパッケージングした成膜システムの構築が必要であり、これについても取り組んだ。成膜システムは長尺基材をプロセス領域へと連続的に搬送するリールツーリール方式のものとした。基材搬送装置は種々の成膜に対応するために基材線速 1~200m/min、搬送張力 1~10N とし、 ϕ 125 μ m のファイバおよび幅 2mm、5mm、10mm、20mm のテープ状基材に対応する仕様とした。また、基材パスラインの折り返しによりプロセス部を上下 2 段に配置するなど装置小型化の工夫も行った。溶液塗布工程、熱処理工程のそれぞれの装置の動作は基材搬送装置から得た信号をもとに基材線速に連動して動作させることが可能である。基材前処理部では流水洗浄の後プラズマ照射による親水化処理を行う。親水化の効果については PET 基材に対する水系溶液(PEDOT:PSS)の塗布でその有効性を確認した。溶液塗布部は前述の膜厚制御手段を含むダイコート装置を用いた。熱処理部はダイスの加熱による溶液の予備昇温と塗布後の膜に対する熱風乾燥によって行った。ダイスの加熱にはカートリッジヒータを、熱風の熱源としては出力応答性の良い赤外線加熱炉を用いた。一連のシステムにおいて特に成膜速度を制限するのは熱処理工程であった。本研究では雰囲気制御下での温風による熱処理として長さ 500mm 管内での塗膜乾燥を行い、また、プロセス高速化のために 1 間隔で設置した 2 段の熱処理部を通過させる形での成膜についても試験した。PET 製の基材に対して実施可能な加熱の範囲を調査し、これを上限とした加熱出力で各種溶媒による塗布成膜を行った。IR 加熱の熱を伝えるカービンサセプタなどを適切な配置とした結果、2 段の熱処理部を用いた成膜で導電体である PEDOT:PSS の水分散液、有機半導体 P3HT:PCBM のトルエン溶液、圧電材料 PDVF のメチルエチルケトン溶液、絶縁体である PMMA のメチルエチルケトン溶液それぞれについて基材線速 50m/min での成膜を実現した(表③-(2)-1.3)。

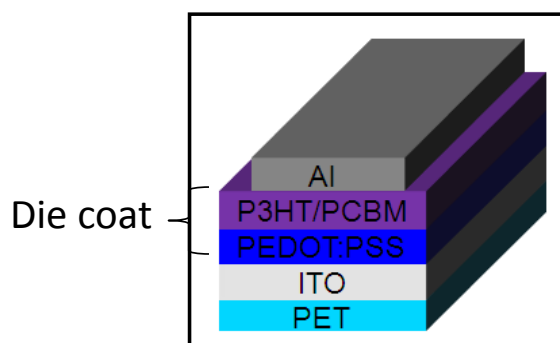
表③-(2)-1.3 連続成膜した各種薄膜

膜種	有機半導体	圧電体	導体	絶縁体
材料	P3HT:PCBM (1:0:8)	PVDF	PEDOT:PSS	PMMA
溶媒	トルエン	MEK	水	MEK
想定膜厚 [nm]	150	301	100	454
測定膜厚 [nm]	146	310	92	440

成膜プロセスの電子デバイス構成要素への適用を実証するために、有機薄膜太陽電池の正孔注入層を PEDOT:PSS のダイコートで、バルクヘテロ活性層を P3HT:PCBM のダイコートで、それぞれ製膜し(図③-(2)-1.34)、積層膜について膜厚の均一性を確認すると共にデバイスとしての光電変換特性を確認した。選択した構成の有機薄膜太陽電池の塗布成膜による作成については多数報告されているが、今回のようなスロット型でないダイコート法による成膜は新しい手法となる。

長尺基材として ITO 層が製膜された PET フィルム(厚さ $125 \pm 5\mu\text{m}$)を幅 5mm にスリットしたものをを用いた。スリット加工によって ITO 層にクラックが生じるため、基材幅方向の中央 2mm を残す形で ITO 層をエッチングした後、この表面に PEDOT:PSS 層、P3PH:PCBM 層の順に形成した。雰囲気制御のため成膜は 1 段の熱処理で行い、膜厚の設定はそれぞれ 150nm とした。成膜後のサンプルについて断面 SEM 像から膜厚を測定した結果、PEDOT:PSS の平均膜厚は 146nm、P3HT:PCBM の平均膜厚は 148nm であり、各観察箇所での膜厚は設定値からのずれは $\pm 5\%$ (7.5nm)に収まるものとわかった。これにより本実験のダイコート成膜において十分な膜厚均一性が確認できた。

光電変換特性の確認は、ダイコートサンプルにアルミ裏面電極を形成して太陽電池としての積層構造を完成させて行った。性能比較のためにダイコート部分をスピコート法によって成膜したサンプルを評価した。ダイコートサンプルにおいて得られた効率は活性層をオルト-ジクロロベンゼン溶液で作製したサンプルで 0.49% であり、スピコートサンプルの 0.43% に近い効率が確認できた(表③-(2)-1.4)。活性層をトルエン溶液で作製した場合には低下した効率(0.13%)となり、成膜時の熱処理条件(温度、処理長)を溶液の揮発性に合わせたものとするなど、材料に合わせた調整が必要であることが示唆される。また、スピコートサンプルで ITO/ガラス基板を用いた試作から上記の特性は基材の改善により向上できることがわかった(発電効率 0.43% \rightarrow 1.19%、FF 値 0.29 \rightarrow 0.61)。基材の特性としては表面抵抗が ITO/PET で $500\Omega/\square$ 、ITO/ガラスで $10\Omega/\square$ と大きく異なり、これが寄与しているものと考えられる。以上の結果から、ダイコートによる連続成膜によって得られる均一な薄膜はデバイスに適用可能であり、作成した成膜装置での各層の成膜速度は熱処理時の雰囲気制御を改善することでそれぞれ 50m/min とすることが可能である。ただし、太陽電池の高い効率を実現するためには膜厚制御以外の材料選定、アニール条件などについてさらなる研究が必須である。



図③-(2)-1.34 試作有機薄膜太陽電池構造概略

表③-(2)-1.4 試作太陽電池の特性

sample	FF	Eff (%)
ITO/PET sub. die coat (o-DCB solution)	0.41	0.49
ITO/PET sub. die coat (toluene solution)	0.20	0.13
ITO/PET sub. spin coat	0.29	0.43
ITO/glass sub. spin coat	0.61	1.19

本成膜手法の特徴として細幅長尺基材への高速成膜に特化している点、液体材料の塗布に広く用いることができる点が挙げられる。精密塗布の要となる膜厚制御手段についても、そのダイス形状や液圧制御の力を変更することで様々な目的膜厚、粘度のニュートン流体に対して液圧を基準とした塗膜厚制御が可能となる。本研究の中では成膜種として PEDOT:PSS 導電膜、P3HT:PCBM 有機半導体膜、PVDF 圧電膜、PMMA 絶縁膜と、各種機能を有する代表的な薄膜を選択し、デバイスとしては有機薄膜太陽電池に焦点をあてたが、近年タッチパネルや有機 EL といった電子デバイス向けの塗布材料が盛んに開発されており、今後の展開としてこうした分野への利用も考えられる。太陽電池の試作でも示したように膜厚制御以外にもそれぞれのデバイス、塗布材料に必要な処理条件を加味した成膜を行うことで本手法は非常に有効な高速・連続の薄膜形成手段となる。

<参考文献>

- 12) D. Briand, F. Molina-Lopez, A. Vasquez, C. Ataman, J. Courbat, and N. F. de Rooij: *Procedia Engineering* **25** (2011) 8.
- 13) C. Ataman, T. Kinkeldei, A. Vasquez-Quintero, F. Molina-Lopez, J. Courbat, K. Cherenack, D. Briand, G. Troster, and N.F. de Rooij: *Procedia Engineering* **25** (2011) 136.
- 14) K. Y. Lee and T. J. Liu: *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 1703.
- 15) B. G. Higgins and L. E. Scriven: *Chem. Eng. Sci.* **35** (1980) 673.
- 16) N. Shibayama and T. Itoh: *Proceeding of the 26th sensor symposium* (2009) 168.
- 17) N. Shibayama, S. Takamatsu, and T. Itoh: *Proc. of IEEE International Conference on Electronics Packaging 2011* (2011) TD3-3.
- 18) 特開 2010-274241、 “薄膜形成方法及び薄膜形成装置”
- 19) L. Wengeler et al., *Chemical Engineering and Processing Process Intensification* **50** (2011) 478.
- 20) F. C. Krebs, T. Tromholt and M. Jørgensen: *Nanoscale* **2** (2010) 873.
- 21) J.Nakamura, K.Murata, K.Takahashi, *Appl.Phys.Lett.*, **87** , 132105 (2005).
- 22) M.R-Reyes, K.Kim, D.L.Carroll, *Appl.Phys.Lett.*, **87** , 083506 (2005).
- 23) W.Ma et al., *Adv. Funct. Mater.*, **15** , 1617 (2005).

(2)-2 3次元ナノ構造高速連続加工技術

(2)-2-1 繊維状基材表面への立体インプリント技術開発

(2)-2-1-1 はじめに

a. 背景

ソレノイド型微小コイルやカテーテル等のようにデバイス形状自体が平板形状ではなく、円筒形状や繊維形状である場合、プロセスを展開する基板表面も平面ではなく、曲面のような立体形状である場合がある。このような立体表面上にマイクロからナノサイズの微細構造を加工する技術は、その表面にセンサやアクチュエータ等の MEMS 構造を有し、個々の構造が電氣的に接続されているスマートファイバーを作製する際に必要不可欠な技術になる。特にパターンニング技術は、その転写精度が MEMS 構造の形状や電気回路の線幅を規定することから、非常に重要なコア技術であると言える。一方、製造コストの制約も無視できない。我々は、高いスループットによる商業的実用性が期待できるホットエンボッシングやナノインプリント技術をスマートファイバーの作製に応用することを考えた。長さに制限がない繊維状基材の表面にナノ/マイクロ構造を連続作製する方法として、多種類のナノインプリント技術の中でも円筒モールドを利用したローラー熱インプリント技術が、成形材料の多様性の観点からも非常に有効な手法であると考えた。

b. 従来技術

ホットエンボッシングによる繊維状基材表面への微細パターンの転写法として、円筒モールドを繊維状基材上に押し付ける手法¹⁾や、繊維状基材を平板モールド上で転がす手法²⁾が提案されている。また、紫外線露光法においては、平板マスクのパターンを繊維状基材上に投影し、その表面に塗布された紫外線感光性樹脂をパターンニングする手法³⁻⁵⁾が報告されている。しかし、いずれの手法も、繊維状基材の全円筒方向へのパターン転写と、長さに制限のない繊維状基材表面への連続転写は行えない。引用文献 1 では円筒モールドが接触した繊維状基材の一部が平らに押し潰されて、その部分に回折格子パターンが転写されており、繊維状基材表面の全円周に渡ってパターンが加工されているわけではない。また上記の他の先行事例では、いずれも短尺の円筒基材が成形対象となっており、繊維状基材を対象とした連続的な加工は想定していない。従って、既存技術ではスマートファイバーを安価に量産することができず、短尺の円筒型デバイスでは応用分野が限られており、大面積 MEMS デバイス製造を想定

とした産業上の汎用性は低い。これらの現状を踏まえ、本研究の目的は、長さに制限のない繊維状基材の表面に連続的、もしくは断続的に微細パターンが転写可能な熱インプリント技術の開発と定めた。

c. 要素研究での取り組み

平成 20 年度は繊維状基材表面に加工するパターン仕様に関して調査を行い、3 種類の繊維状基材に対して平板型モールドを用いたインプリント実験を実施した。4 種類の平板型モールドを製作し、テフロン PFA 中空チューブ^{6,7)}、石英ファイバ^{8,9)}の表面には配線パターンを、ナイロンファイバー^{10,11)}には製織ガイド構造の加工に成功した。平成 21 年度は平板モールドを利用したスライド式ローラーインプリント機構を組み込んだリールツール成形装置を開発した。この装置の特徴は、成形中の繊維状基材の捩れを防止するために、繊維状基材を中心軸としてリールステーション自体を半回転させる機能が組み込まれている。また、精密機械加工と光リソグラフィ、電鍍を組み合わせた製作方法による平板モールドを試作し、モールドパターンの形状観察と、熱インプリントによる繊維状基材表面の成形パターンの観察結果から、十分なパターン転写精度が得られることを確認した。これらの基礎検討を参考にして、円筒モールドを利用したリールツール熱インプリントシステムを開発した。平成 22 年度は総型バイトで加工した円筒モールドを利用して、断面形状が円弧状の 3 次元微細構造を直径 250 μm のプラスチック製光ファイバ上に連続成形することに成功した。また、平板モールドを用いたスライド式熱ローラーインプリントによる基礎実験の結果から、繊維状基材表面の加工には基材コア部の弾性特性に配慮した加熱温度と成形荷重の制御が重要であることが判明した。このように基礎実験で得られた知見を基に、本プロジェクトの中間目標である送り速度: 5m/min での高速・連続インプリント加工を達成した。

d. 実証／基盤技術研究の狙い

本プロジェクトでは、繊維状デバイスを製織することにより、柔軟性のある大面積の織物状デバイスの完成を目指している。大面積の織物状デバイスを作成するためには大量の繊維状デバイスが必要である。プロセス速度の向上は、大量のデバイス供給を可能にする。同時に、大量に生産することにより、デバイスを安価に提供できる可能性も生じる。これは、繊維状デバイスを製織せずに使用する場合においても有利である。また、繊維状デバイスは、特に製織し

て使用する場合には、相当な長さを一括して使用するため、その中に存在する多数のデバイスが欠陥なく並んでいる必要がある。即ち、相当区間に渡って個々のデバイスの品質を安定させる必要がある。そのためには、プロセスが高速であると同時に安定していることが必須である。そこで我々は、要素研究段階で得られた 5 m/min での高速・連続インプリントプロセス技術をさらに高速化かつ安定化することを試みた。プロセス速度の最終目標は 20 m/min とした。

e. ここで報告する内容

次項からは、先に述べた要素研究で実施した内容についてその概要をまとめる。続いて、最終目標の達成に向けての取り組みを報告する。はじめに、連続インプリントプロセスの対象としたプラスチック製光ファイバー（POF）の成形特性を調査した。次に、プロセス速度を 5 m/min から 20 m/min へ引き上げる時の問題点の抽出と原因の分析、およびプロセスの改良を行った。続いて、改良したプロセスを用いて高速・連続インプリントを実施し、その効果を確認した。さらに、長時間に渡る高速・連続プロセスを実施し、その安定性を検証した。また、連続インプリントにより製作する 3 次元立体構造を用いたデバイスの高機能化を想定して、大きさ数 100 μm 、段差数 10 μm オーダーの矩形状製織ガイド構造とその上に形成した大きさ数 10 μm 、段差数 μm オーダーのミクロ構造との同時成形プロセスの検討を行った。さらに、連続インプリントプロセスにより作成した製織ガイド構造の機能検証を行った。

(2)-2-1-2 要素研究の概要 (H20-H22)

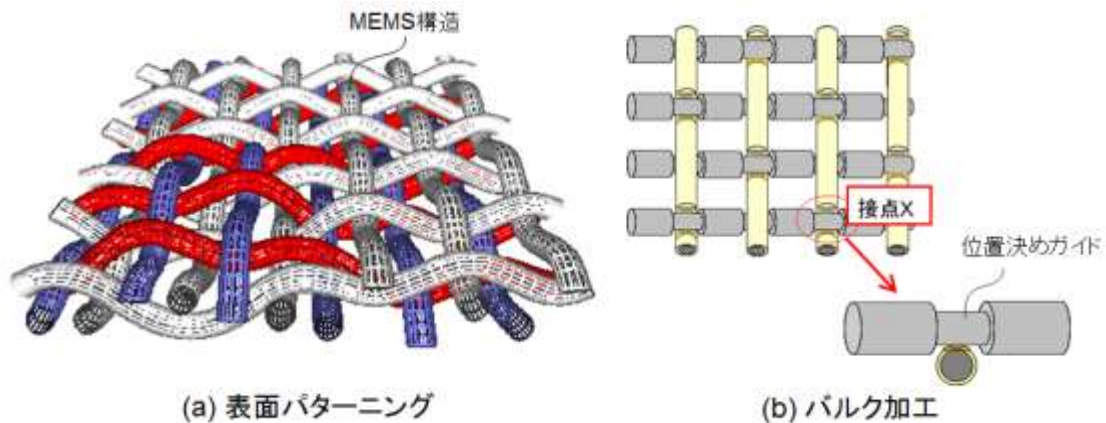
a. 中間目標

繊維状基材上に 3 次元ナノ構造を形成するプロセスとして、製織用接点支持機能を有するガイド溝構造を繊維状基材上にインプリント形成する技術を開発するとともに、送り速度が 5m/min 以上の高速リールツーリールインプリント技術を確立する。

b. 中間成果のまとめ

図③-(2)-2-1.1 は電子織物デバイスを作製するにあたり、我々が想定している繊維状基材の加工例を示している。ファイバ表面に MEMS 構造を形成する場合には、ファイバの断面形状を変形させずに円筒表面だけにパターンを転写しなければならない (図③-(2)-2-1.1(a))。一方、製織ガイドを加工する場合には、

図③-(2)-2-1.1(b)に示したように繊維状基材上に大きな凹型構造を成形するために、繊維状基材の断面形状を大きく変形しなければならない。このように、ひとえに繊維状基材をインプリント加工すると言っても、基材を潰すことなく、その表面だけを加工する場合と、繊維状基材自体を大きく変形させる場合では、自ずと異なる成形手法や条件を選択する必要がある。



図③-(2)-2-1.1 (a) 表面に MEMS 構造を形成したスマートファイバーと(b) 接点構造を有する製織ガイド構造の模式図

そこで、2つの異なる加工要求に応えるために、図③-(2)-2-1.2 に示した2種類の熱インプリント装置を開発した。両装置とも送り出しリール、巻き取りリール、張力制御機構から構成される繊維状基材の搬送機構が備わっているが、インプリント機構は異なっており、表面パターニングでは平板モールドを利用し、バルク加工では円筒モールドを利用して繊維状基材を加工する。



ST300N-REEL-1

・ システムの全体サイズ	W3.60 × D1.00 × H1.80 m ³
・ 装着可能な平板モールドの表面サイズ	15 × 15 mm ²
・ 最高加熱温度	250 °C
・ 最大荷重	300 N
・ 最高送り速度	40 m/min

(a) 平面-to-ファイバーインプリントシステム
(表面パターンニング)



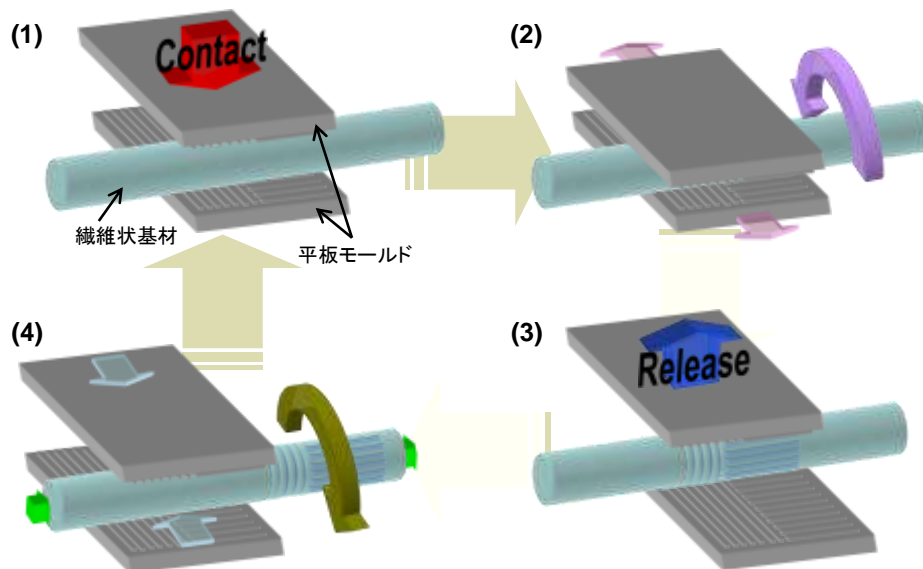
ST300N-REEL-2

・ システムの全体サイズ	W2.95 × D3.87 × H1.90 m ³
・ 装着可能な円筒モールドの直径	100 mm
・ 最高加熱温度	250 °C
・ 最大荷重	300 N
・ 最高送り速度	30 m/min

(b) 円筒-to-ファイバーインプリントシステム
(バルク加工)

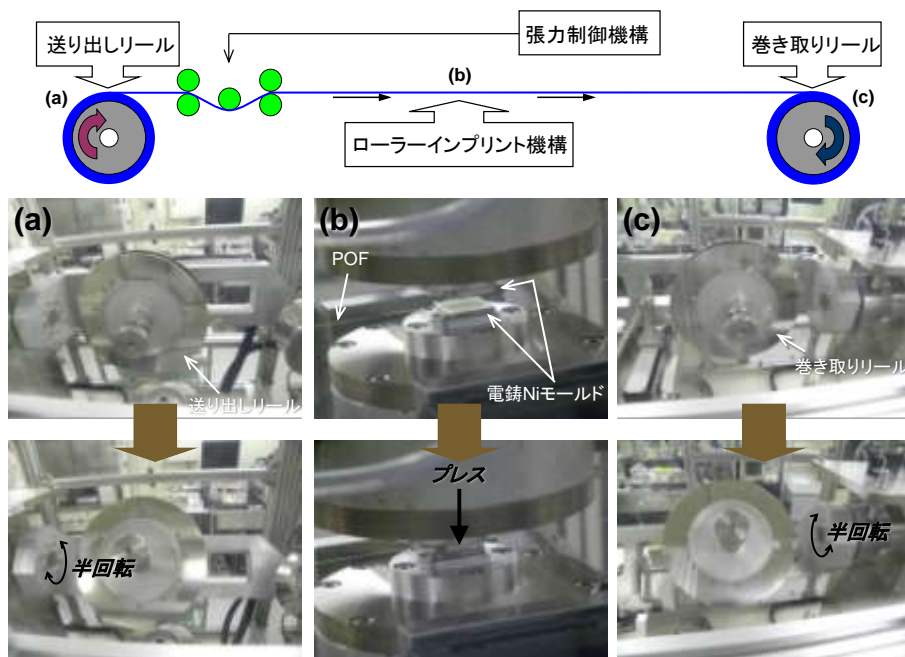
図③-(2)-2-1.2 本プロジェクトで開発したリールツーリール熱インプリント装置

図③-(2)-2-1.3 は図③-(2)-2-1.2(a)の装置¹²⁻¹⁴⁾を用いて、繊維状基材の表面にパターンニングする手順を示している。繊維状基材は上下それぞれの荷重ステージに固定された平板モールドに挟まれている。適度な荷重の下、上下のモールドを異なる方向にスライド運動させることにより、繊維状基材が平板モールドのパターン面上を転がる。次に成形後の繊維状基材から平板モールドを離型する。



図③-(2)-2-1.3 スライド式ローラー熱インプリントによる繊維状基材の加工方法

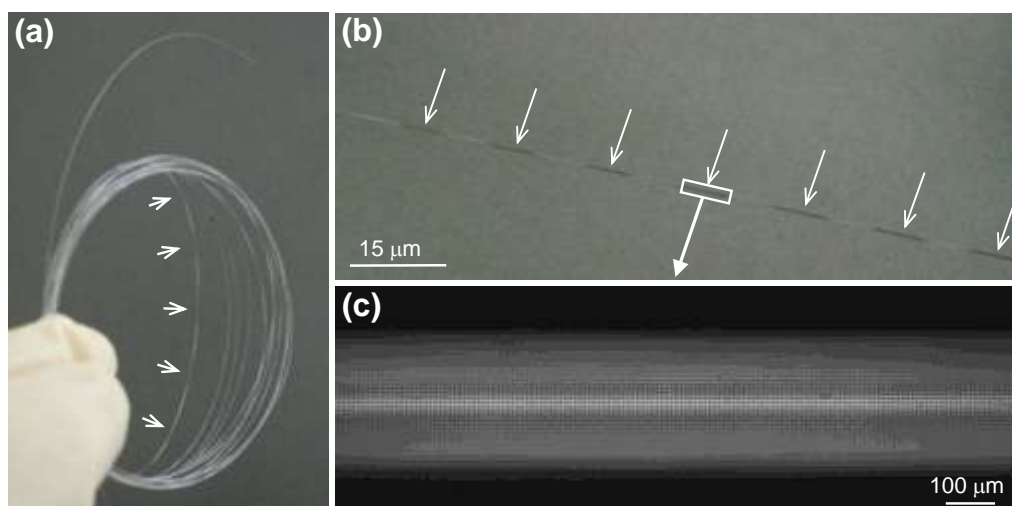
最後に平板モールドを逆方向に動かし、繊維状基材を逆回転させて元の開始位置に戻した後、リールを回転させて繊維状基材を所定の距離だけ移動させる。これらのプロセスを順番に繰り返すことにより、繊維状基材の送り方向に繋ぎ目が生じるものの、繊維状基材の全周に微細パターンを連続的に加工することができる。この一連の動作の中で重要な問題は、平板モールドが互い違いに平行移動している間に、繊維状基材が回転運動によって捩れることである。そこで我々は、リール送り機構自体がダイナミックに回転するようにシステムを設計した。図③-(2)-2-1.4 上図はシステム全体の概略図を示す。当該システムは主に、送り出しリール、ローラーインプリント機構、巻き取りリール、張力制御機構で構成されている。図③-(2)-2-1.4 下図は各部の写真である。リールの最大直径は 300mm で、平板モールドの平行移動に合わせて 180°回転し、成形中の繊維状基材が捻れるのを防ぐ。Al 製荷重ステージには $15 \times 15 \times 2 \text{mm}^3$ のサイズの電鍍 Ni モールドが固定されており、モールドの中央部に成形対象である繊維状基材が張られている。印加可能な最大荷重は 300N で、モールドの最高加熱温度は 250°C である。張力制御機構では様々な重さの錘を用いて、張力を 0-100N 間で調整でき、設計上は最高送り速度 40m/min で搬送可能である。



図③-(2)-2-1.4 リールツーリールインプリントシステムの概略図と写真: (a) 回転前と回転中の送り出しリール、(b) プレス前と後のローラーインプリント機構、(c) 回転前と回転中の巻き取りリール

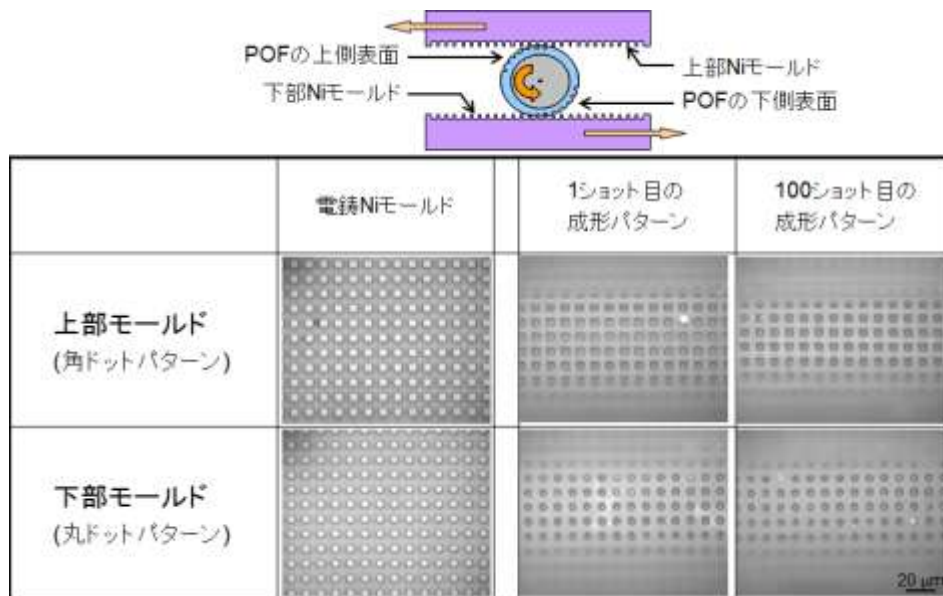
本実験では、直径 $240\mu\text{m}$ のポリメタクリル酸メチル (PMMA) をコアとし、クラッド材として厚さ $5\mu\text{m}$ のフッ素系樹脂で被覆されたプラスチック製光ファイバ (POF) CK-10 (三菱レイヨン) を成形材料に使用した。コア材とクラッド材の其々のガラス転移温度は約 110°C と室温以下である。成形実験では、荷重、モールド加熱温度、接触時間をそれぞれ、 12N 、 50°C 、 0.5 秒に設定した。モールドのスライド幅は 0.4mm であった。上下のモールドを合わせると、 0.8mm のエリアが成形可能となる。POF の直径が $250\mu\text{m}$ なので、その円周長さはおよそ $785\mu\text{m}$ となる。従って、POF 全周のパターニングが可能である。送り長さを 16mm に設定して、スライド式ローラーインプリントを連続 100 回実施した。図③-(2)-2-1.5(a)は成形後の POF を示している。POF 表面の一部を拡大した写真が図③-(2)-2-1.5(b)である。図中の白い矢印で示した黒く変色した箇所はインプリントによってパターンが転写された箇所である。さらに成形された部分をコンフォーカル顕微鏡 Optelics S130 (レーザーテック) で観察した結果を図③-(2)-2-1.5(c)に示す。微細なパターンが POF の表面に高密度で転写されていることが確認できる。

インプリント実験では上下モールドにおいてモールドパターンを変化させ、幅 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ の角ドットパターン (上) と直径 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ 丸ドットパターン (下) を選択した。図③-(2)-2-1.6 は其々のモールドパターンと 1 回目と 100 回目の成形後の POF 表面の光学顕微鏡写真を示している。



図③-(2)-2-1.5 (a) スライド式ローラーインプリント後の直径 $250\mu\text{m}$ の POF の写真、(b) POF 表面の拡大写真、(c) POF 表面の直径 $5\mu\text{m}$ ドットパターンの光学顕微鏡写真

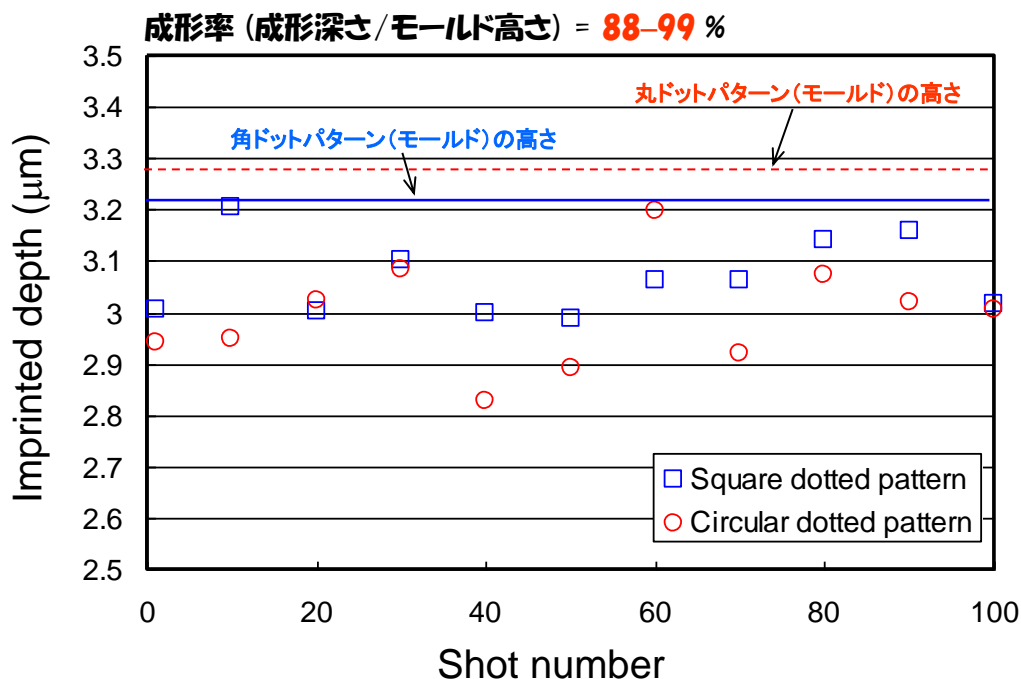
インプリント実験では上下モールドにおいてモールドパターンを変化させ、幅 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ の角ドットパターン（上）と直径 $5\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ 丸ドットパターン（下）を選択した。図③-(2)-2-1.6 は其々のモールドパターンと 1 回目と 100 回目の成形後の POF 表面の光学顕微鏡写真を示している。



図③-(2)-2-1.6 スライド式ローラーインプリントの断面概略図（上図）と 1 ショット目と 100 ショット目の POF 上の成形パターンの光学顕微鏡写真（下図）

該図より、パターンの種類やショット回数に因らず、角/丸ドットパターンが明瞭に転写されていることが確認できる。成形された部分を 1 回から 100 回まで 10 ショットごとにコンフォーカル顕微鏡で測定した結果を図③-(2)-2-1.7 示す。モールドパターンは凸型で、角ドットパターンの高さは $3.22\mu\text{m}$ であった。一方、丸ドットパターンの高さは $3.28\mu\text{m}$ と計測された。POF 表面に成形された凹型の角ドットパターンから抽出した 11 エリアの成形深さを比較すると、最小値が $2.99\mu\text{m}$ (50 ショット目)、最大値が $3.20\mu\text{m}$ (10 ショット目) であった。一方、凹型丸ドットパターンの深さの最小値は $2.83\mu\text{m}$ (40 ショット目) で最大値は $3.20\mu\text{m}$ (60 ショット目) であった。凸型モールドパターンの高さを考慮すると、成形率 (= 成形深さ/モールド高さ) はおよそ 86-99%となる。両パターンの最小値と最大値の差はそれぞれ $0.21\mu\text{m}$ と $0.37\mu\text{m}$ である。元々存在する、インプリント加工前の POF 表面の凸凹も加味すると、これらの差はかなり均一な連続成形が実行できたことを示している。一回のスライド式ローラー熱インプリントに要した時間は 14.2 秒であり、この工程を 16mm のピッチで

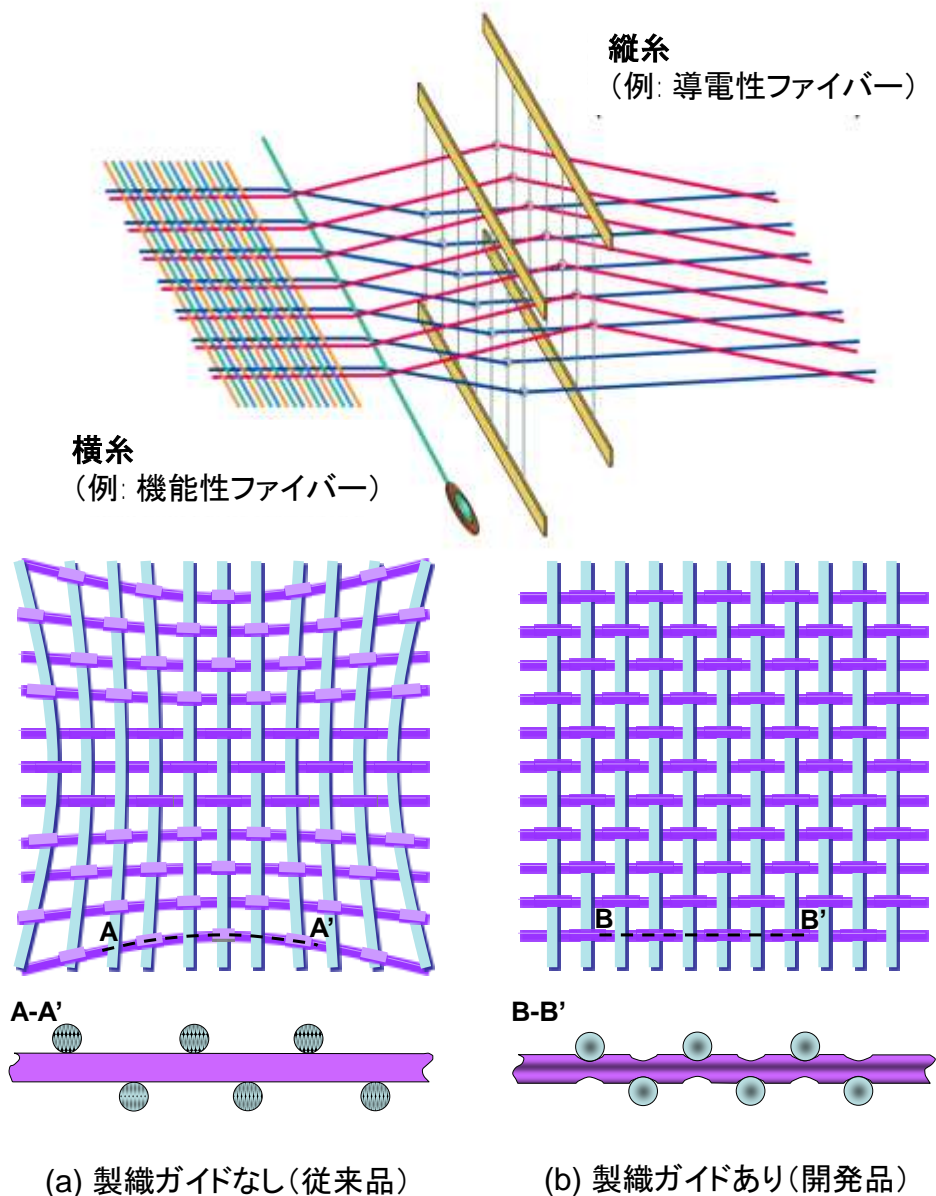
長さ 1.6m の POF 表面上で繰り返した。抜き出した 11 ショットの成形パターンの形状を光学顕微鏡で観察し比較したが、大きな違いは観察されなかった。このように、我々はスライド式ローラーインプリント技術により、繊維状基材を潰すことなく、その表面だけをパターンニングすることに成功した。



図③-(2)-2-1.7 スライド式ローラー熱インプリントのショット回数と POF 表面の成形パターンの深さの関係

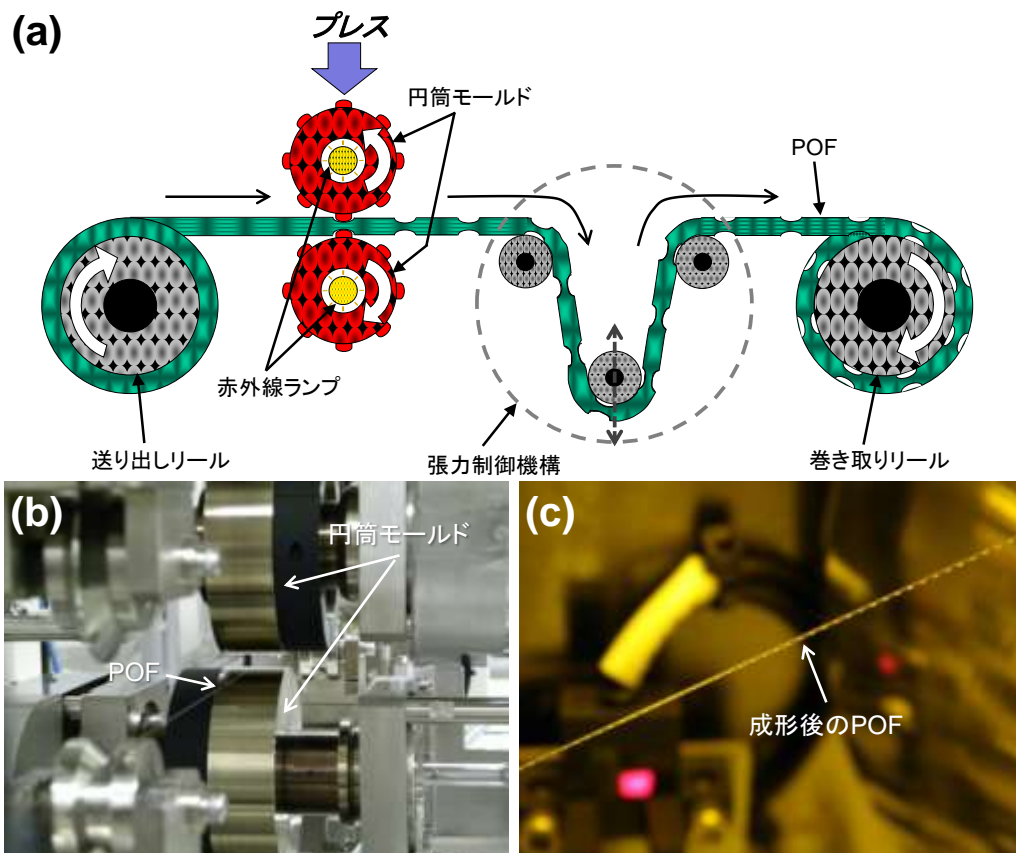
次に、円筒モールドを利用したリールツーリールインプリント装置^{15,16)}によって繊維状基材をバルク加工し、製織ガイドを加工した結果について報告する。電子織物デバイスには、縦糸と横糸が交差する織り目は機械的、または電氣的接点として機能することが求められるため、織り込み密度の均一性はかなり重要である。長方形の断面形状を有するリボン状繊維状基材を織り込んで電子織物デバイスを製作する場合には、リボン状繊維状基材自体が振じれ難いので位置決めが容易である利点がある。しかし、繊維状基材の断面形状が円形だと、位置決めは途端に難しくなる。また、従来の製織で用いられている繊維状基材は、織り込み時の縦糸と横糸の相対位置を固定する構造はほとんど有していない。通常の繊維状基材を用いた製織の場合は、電子織物デバイスの中心部と周辺部で縦糸・横糸にかかる張力や差し込み力が異なるために、接点位置がずれる。この僅かな位置ずれは製織サイズが広がるにつれて蓄積され、図③

(2)-2-1.8(a)で示したように周辺部では織物構造を維持できないほど変形してしまい、中心部と周辺部で織り込みの密度を均一にすることが困難となる。そこで我々は、図③-(2)-2-1.8(b)のように繊維状基材の上下両表面に製織ガイドを形成することで縦糸と横糸の相対位置を固定し、緻密で密度が均一な織物構造を形成することを考えた。この製織ガイド構造を繊維状基材表面に当間隔で高速に加工する手法として、熱ナノインプリント技術を選択した。既に我々は、凸型パターンを有する平板モールドで繊維状基材表面をプレスして、製織ガイドを加工した実績を持つ^{10,11)}。しかし旧手法はパッチ処理のために、長いファイバを連続加工することには不向きである。そこで我々は、長さに制限がない繊維状基材を成形対象とした円筒モールドを使用した熱インプリント技術を選択し、均一な密度での製織を可能にする位置決めガイド構造を形成することを考えた。



図③-(2)-2-1.8 製織工程と電子織物デバイスの上面と側面概念図: (a) 製織ガイドが無い従来の電子織物デバイスと(b) 開発対象の製織ガイドを有する電子織物デバイス

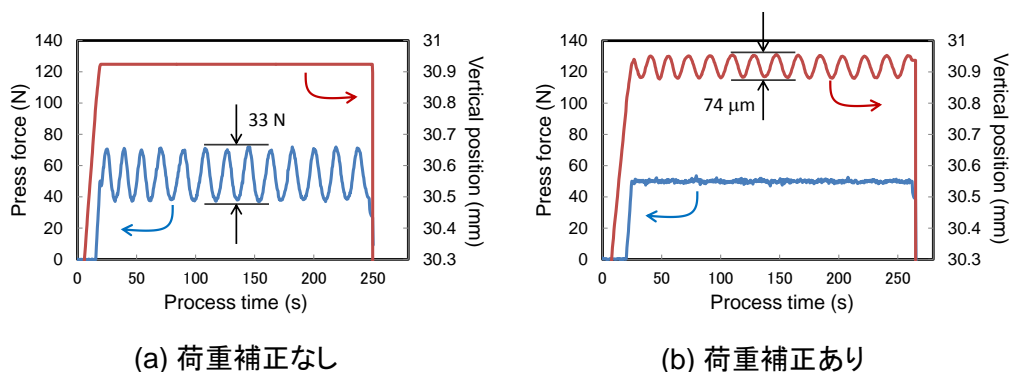
図③-(2)-2-1.9 はリールツーリール搬送機構とローラーインプリント機構を組み合わせた、繊維状基材の成形に対応すべく開発された特殊なシステムを示している。繊維状基材は送り出しリールから搬出され、送り速度と同期した速度で回転する2個の円筒モールドでプレスされた後、巻き取りリールに巻き取られる。搬送中の切断を防ぐために、繊維状基材は2個の固定プーリと1個の稼働プーリで構成された張力制御機構を通過する。本システムの最大送り速度は30m/minで、円筒モールドはその中心部分に装着された赤外線ランプによって最高250℃まで加熱することができる。



図③-(2)-2-1.9 (a) リールツーリールインプリント装置の概略図、(b) 円筒モールドによるローラーインプリント機構と、(c) 巻き取り前の成形された POF の写真

円筒モールドは、直径 100mm で幅 30mm の円筒母材の表面に、厚み数 100 μ m の Ni-P 合金めっき層を形成し、総型バイトで精密研削によって加工することで断面形状の幅が 260 μ m、高さ 46 μ m で凸型の矩形型と円弧型凸構造をピッチ 1mm で配列した。円弧構造の曲率半径は 145 μ m で設計した。この円筒モールドで直径 250 μ m の繊維状基材を成形すると、図③-(2)-2-1.9(c)に示したような製織ガイド構造が形成される。成形された POF を縦糸にして、同じ直径の繊維状基材を横糸として製織すると、垂直な側壁の矩形ガイドに入った POF は堅く固定され、曲がった側壁の円弧ガイドに入った繊維状基材は比較的自由に動ける。矩形の製織ガイドは電子織物デバイスの格子構造を維持する固定接点として利用し、円弧の製織ガイドは電子織物デバイスの柔軟性を担保する可動接点として機能させる。上部の円筒モールドはサーボモータにより垂直方向に移動でき、円筒モールド固定用ステージはロードセルと接続されている。円筒モールド

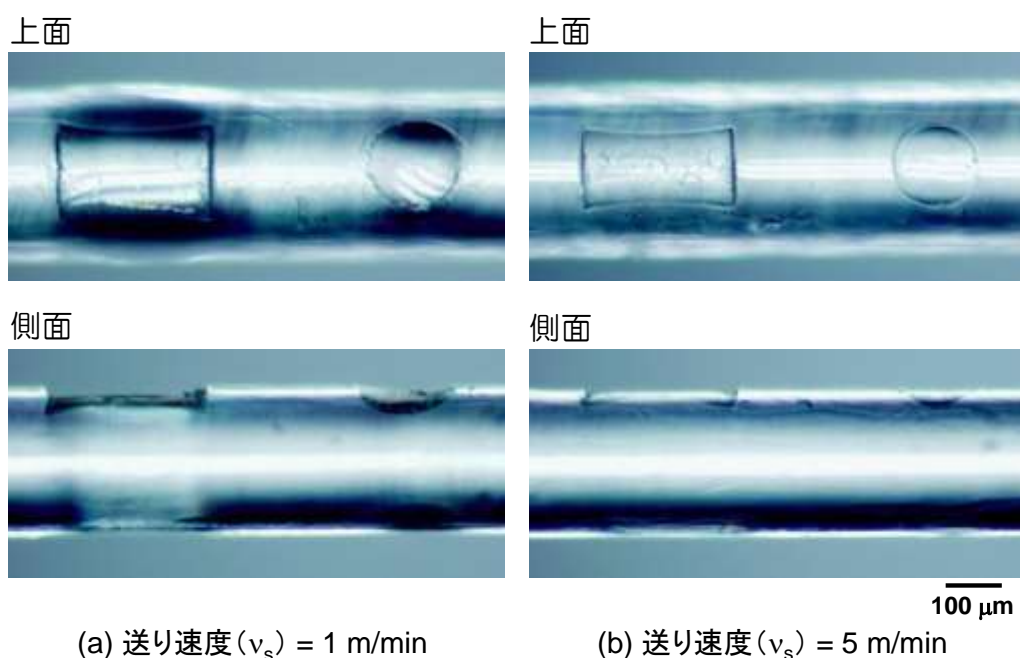
ドは回転用ステージに取り付ける際に複数のボルトで固定された。ボルト直径と円筒モールドの貫通穴径の隙間は数 $100\mu\text{m}$ あり、取り付け時には多少の組み付け誤差が生じる。この誤差は繊維状基材を連続成形する上で弊害となるため、本システムのプレス駆動部に荷重補正機構を付与した。ロードセルによって測定された荷重は瞬時に設定荷重値と比較され、その差に応じて上部円筒モールドの垂直位置が微調整される。図③-(2)-2-1.10 はその表面に凹凸構造を有しない円筒モールドを上下ステージに固定した後、送り速度が $1\text{m}/\text{min}$ の時の荷重の変動を測定した結果を示している。図③-(2)-2-1.10 (a)が補正機構を使用しない場合で、図③-(2)-2-1.10 (b)が補正機構を使用した結果である。未補正時の荷重は最大 33N の振れ幅で周期的に変動しており、円筒モールドの回転角度に同期していることが分かる。しかし、補正機構を使用した場合には円筒モールドの垂直位置を中心位置から $\pm 37\mu\text{m}$ 変動させることによって、荷重変動を 3N 未満に抑制できた。この結果は荷重補正機構によって荷重変動幅を $1/11$ まで低減できたことを意味する。この機能により、一定の荷重での繊維状基材のプレス加工が可能になった。



図③-(2)-2-1.10 プロセス時間とプレス荷重/円筒モールドの垂直位置の関係:

(a) 荷重補正なしと(b) 荷重補正ありの場合

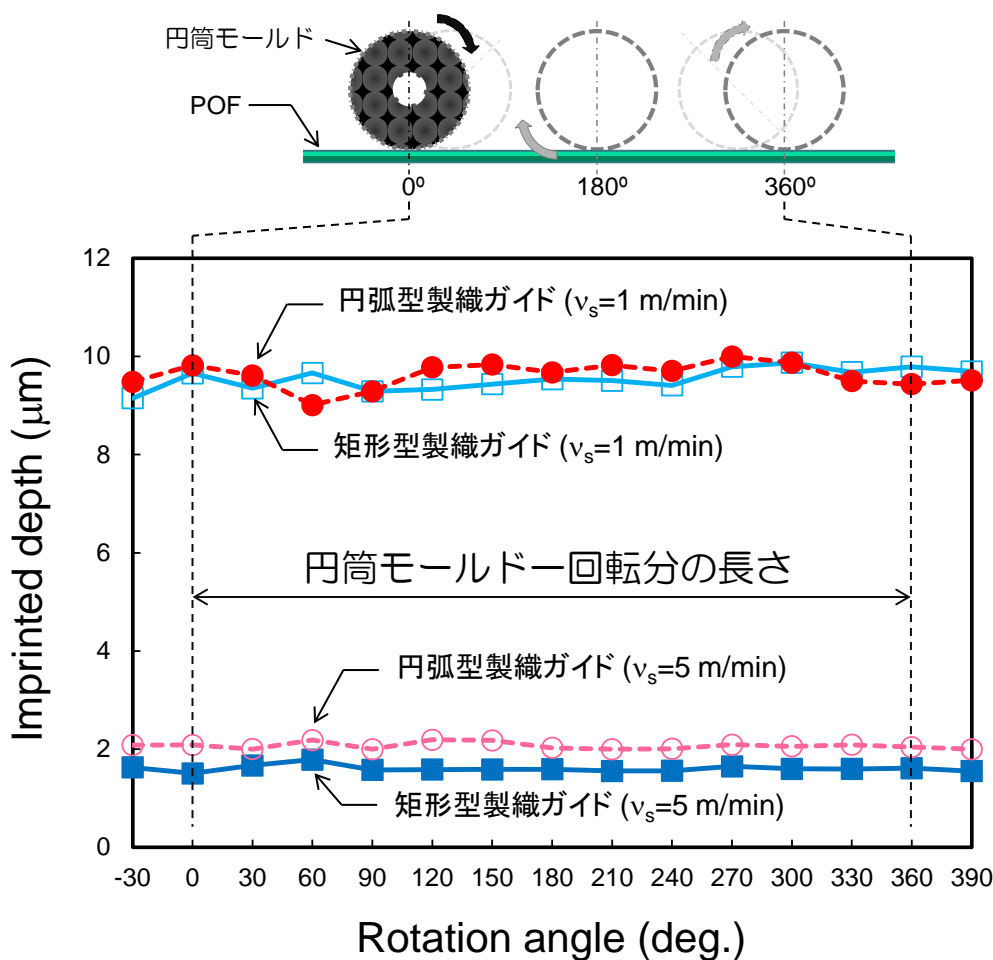
次の段階として、開発したリールツールインプリント装置の機能を確認すべく、直径 $250\mu\text{m}$ の POF の表面に加工した製織ガイド構造を観察した。図③-(2)-2-1.11 には、円筒モールドを 50°C に加熱し、2種類の送り速度と 20N の荷重で成形された凹型矩形と円弧製織ガイドの上面と側面の光学顕微鏡写真を示す。左図が送り速度 ($=v_s$) $1\text{m}/\text{min}$ で成形した結果を示し、右図は送り速度を $5\text{m}/\text{min}$ まで速めてローラー熱インプリントした結果である。いずれの製織ガイドも明瞭に POF の表面に転写されたことが確認できる。



図③-(2)-2-1.11 POE 表面の成形パターンの光学顕微鏡写真: (a) 送り速度 (v_s) 1m/min と (b) 5m/min

成形パターンの深さをコンフォーカル顕微鏡で測定した結果を図③-(2)-2-1.12 に示す。送り速度による成形深さの違いを比較すると、送り速度が遅い方がより深く製織ガイドを加工できた。円筒モールドが一回転する間に、約 314mm の長さの POE が搬送される。この長さの POE を 12 等分して、それぞれの位置での成形深さを測定した。これは、円筒モールドが 30°回転するごとに POE 上にプリントされた製織ガイドの深さを調査したことを意味する。送り速度が 1m/min の場合には、矩形型、及び円弧型製織ガイドの最大深さは共に 9.87 μm であった。一方、成形深さの最小値は矩形型製織ガイドで 9.29 μm 、円弧型製織ガイドで 9.01 μm となっており、最大値との差はそれぞれ、0.58 μm と 0.86 μm と見積もられた。この結果は POE 上に成形した製織ガイドの成形深さのばらつきが 6-9%で抑えられたことを示している。また、送り速度を 5m/min まで上昇させた場合では、矩形型製織ガイドの最大深さは 1.79 μm 、最小深さは 1.51 μm と測定された。一方、円弧型製織ガイドの最大深さは 2.19 μm 、最小深さ 2.00 μm と測定された。これらの値は送り速度 1m/min の結果と比べて 1/6-1/4 の値であり、著しく成形深さが浅くなったことが分かる。この現象は、POE の送り速度が速いと加熱された円筒モールドから室温の POE に十分な熱が伝わる前にプレス工程が終了し、不十分な熱変形後に離型されることに起因する。

成形深さの最大値と最小値の差は矩形型で $0.28\mu\text{m}$ 、円弧型製織ガイドで $0.19\mu\text{m}$ であり、成形深さのばらつきは 9-16%と大きくなっている。POF CK-10 の直径は $227\text{-}273\mu\text{m}$ でばらついていたため、17-20%の誤差は必然的に生じてしまう。従って、16%以下の成形深さのばらつきは良好な転写精度が実現されたことを意味する。勿論、送り速度の高速化に伴うインプリントシステムの荷重補正機構の改良も必要である。我々は、高速成形時の技術的課題は、制御システムの応答速度の向上によって解決できると考えた。



図③-(2)-2-1.12 円筒モールドの回転角度と POF 表面の成形パターンの深さの関係:
 図中の“ v_s ”は POF の送り速度を示す

(2)-2-1-3 実証／基盤技術研究 (H23-H24)

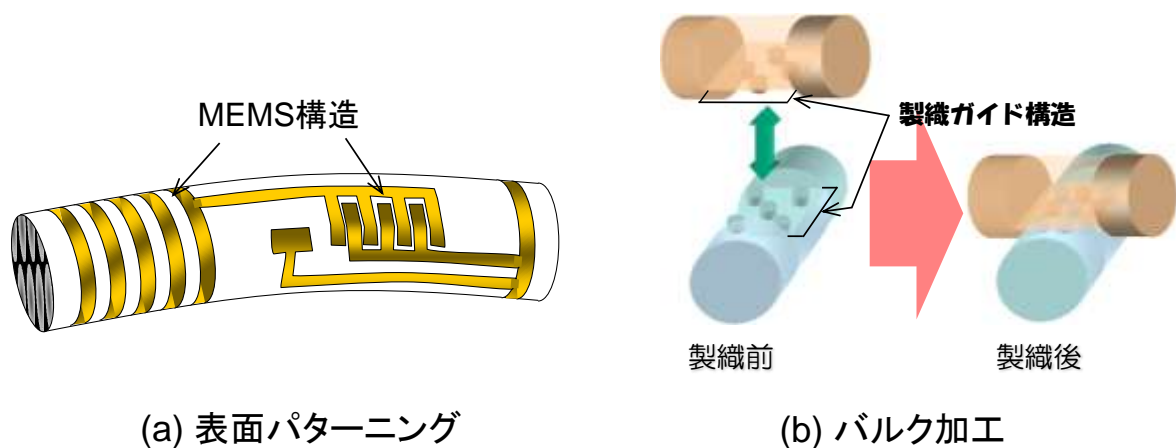
a. 最終目標

実証／基板技術研究においては、中間目標で実現した、円筒モールドを使用したリールツーリール熱ローラーインプリントによる繊維状基材への連続イ

ンプリント加工を送り速度 5 m/min の高速プロセス技術を発展・改良すること
を目標とした。具体的には、繊維状基材表面に、送り速度 20 m/min の高速度で
製織ガイド構造などのパターンを安定形成するプロセスを確立することを最
終目標とする。

b. 成形材料としての POF の特性評価

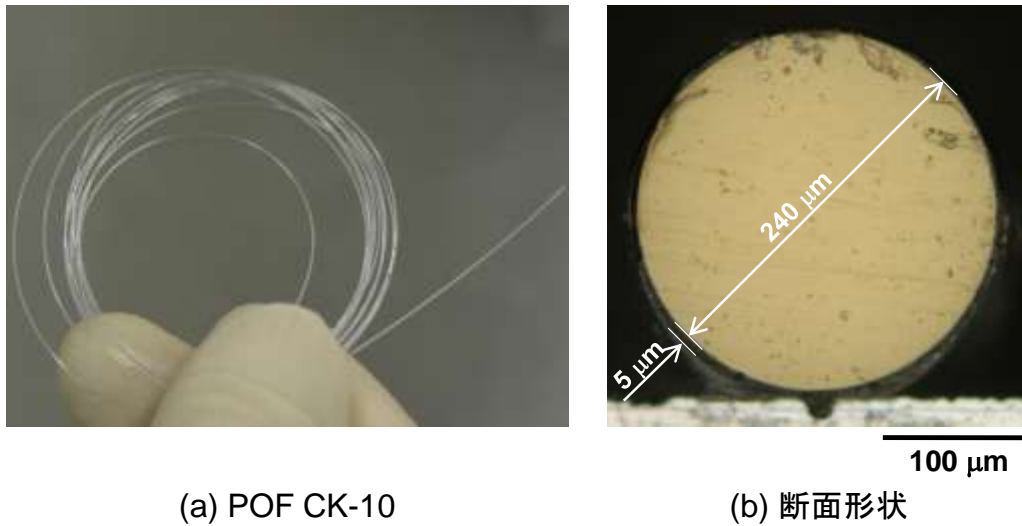
図③-(2)-2-1.13 は BEANS プロジェクトにおいて熱インプリント加工に求め
られている繊維状基材の加工例を示している。繊維状基材表面に MEMS 構造
を形成する場合には、繊維状基材の断面形状を変形させずに円筒表面だけにパ
ターンを転写しなければならない (図(a))。一方、製織ガイド構造を成形する
場合には図 (b)に示したように繊維状基材上に大きな凹型構造を加工しなければ
ならず、繊維状基材の断面形状は大きく変形する。このように、ひとえに繊
維状基材を成形すると言っても、その表面のみを加工する場合とバルク内部も
大きく変形させる場合とでは、おのずと成形条件は異なってくる。



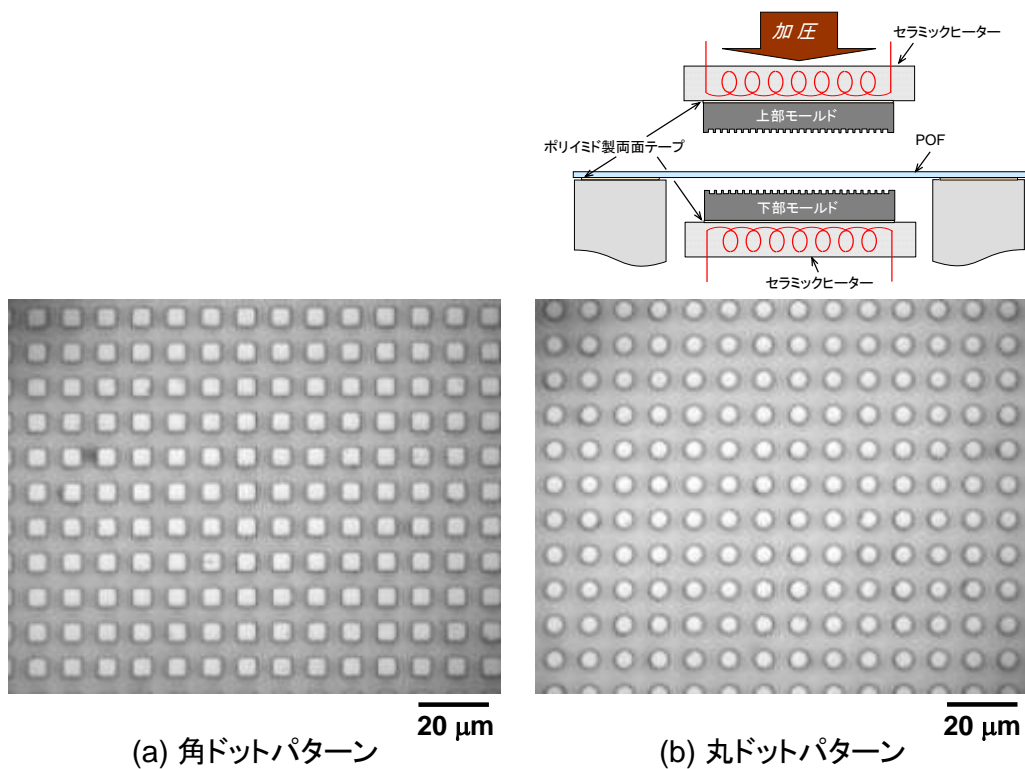
図③-(2)-2-1.13 (a)繊維状基材表面に MEMS 構造を加工したスマートファイバーと
(b)製織ガイドによるスマートファイバー同士の位置合わせのイメージ図

一方、熱インプリントやホットエンボッシングに用いられる成形材料の形状
は一般的に平板基材である。そのため、円筒表面を有するような繊維状基材を
成形した事例が少なく、その成形特性も把握されていないのが実情である。そ
こで我々は、MEMS 分野でも利用頻度が高いプラスチック製光ファイバ (POF)
を成形実験の評価基材として用いることにし、熱インプリントにおける基礎デ
ータとしてプレス深さと成形深さの関係を調査した¹⁸⁾。この調査では、成形材

料として図③-(2)-2-1.14 に示した三菱レイヨン（株）製の POF CK-10 を使用した。POF CK-10 は直径 240 μm のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 製のコアに、クラッド材として厚み 5 μm のフッ素樹脂がコーティングされている。PMMA のガラス転移温度は 105 $^{\circ}\text{C}$ であり、フッ素樹脂のガラス転移温度は室温以下である。



図③-(2)-2-1.14 (a)直径 250 μm の POF CK-10 と(b)ダイシングで切断した POF 断面写真



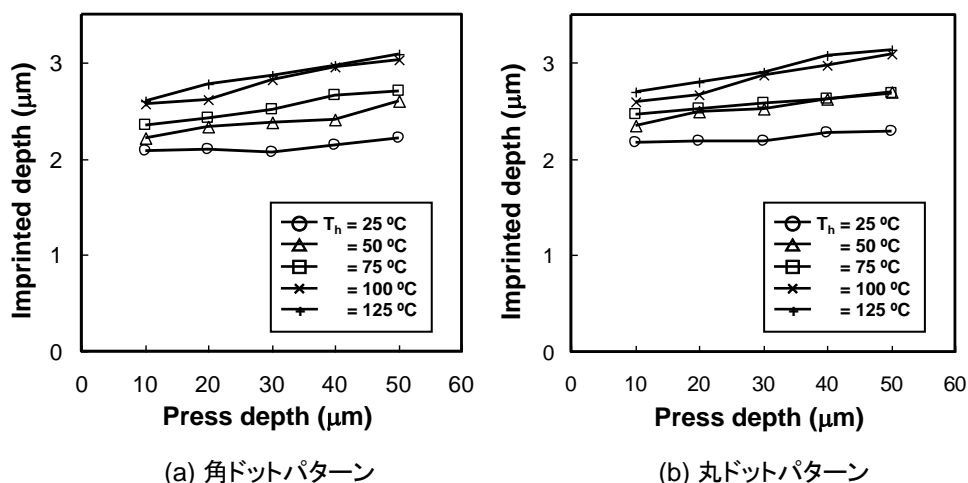
図③-(2)-2-1.15 (a)上部モールドの角ドットパターンと(b)下部モールドの丸ドットパターンの光学顕微鏡写真。挿入図は熱インプリント実験時のセットアップ断面図

成形実験はデスクトップ型熱ナノインプリントシステム NI-1075 (ナノクラフトテクノロジーズ (株)) を用いて行った。セラミックヒーターを併用した上部ステージには、図③-(2)-2-1.15 (a)に示したような幅 $10\mu\text{m}$ 、ピッチ $10\mu\text{m}$ 、高さ $3.2\mu\text{m}$ の凸型角ドットパターンを有する電鍍 Ni モールドをポリイミド製両面テープで固定した。対面する下部ステージには、図 (b)に示した直径 $10\mu\text{m}$ 、ピッチ $20\mu\text{m}$ 、高さ $3.3\mu\text{m}$ の凸型丸ドットパターンを有する電鍍 Ni モールドを配置した。両電鍍 Ni モールドの表面には、離型剤 HD-2101TH (ダイキン工業 (株)) がディッピング法によって塗布された。図③-(2)-2-1.15 の挿入図のように、POF は下部ステージを格納しているベローズ型チェンバーのフランジ面に両面テープを介して適度な張力を加えた状態で固定した。

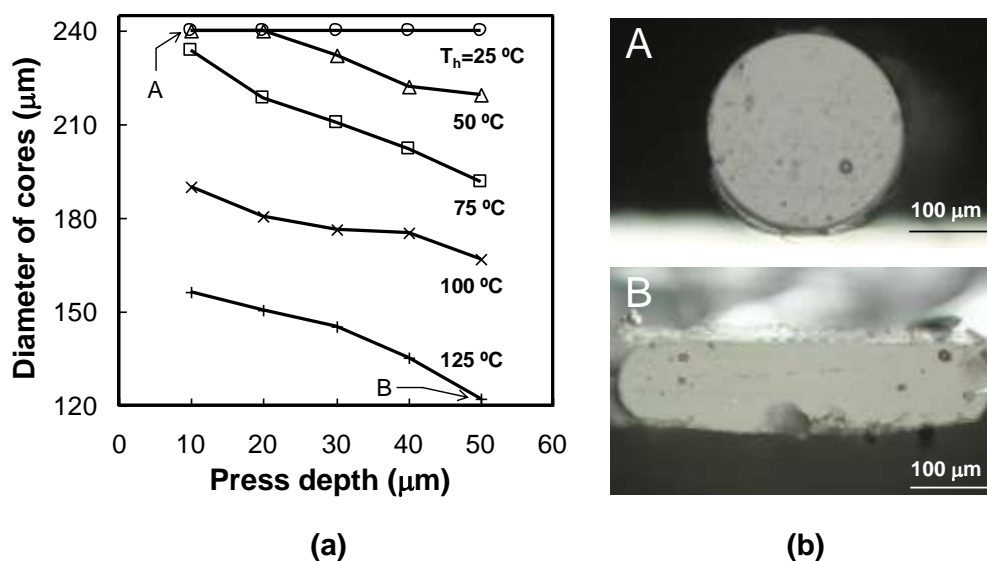
セットアップが完了した後、サーボモータで位置制御された上部ステージをゆっくり下降させて、ロードセルによる荷重の測定により上部ステージが POF と接触する位置をプレス開始位置と定めた。そのプレス開始位置を基準にして、 10 から $50\mu\text{m}$ までの間を $10\mu\text{m}$ 刻みで分割し、 10 、 20 、 30 、 40 、 $50\mu\text{m}$ の 5 種類のプレス深さで POF を熱インプリントした。また、成形深さと伴に成形温度

の条件も変化させた。両モールドは室温（25℃）から 125℃ までの間を 25℃ 刻みで 5 つに分けた、25、50、75、100、125℃ の温度で加熱された。図③-(2)-2-1.16 (a)は POF の上部に転写された角ドットパターンの深さをコンフォーカル顕微鏡 S130（レーザーテック（株））で測定した結果である。モールドの加熱温度が上昇すると、POF 上の成形パターンの深さも深くなった。また、全ての加熱温度において、成形パターンの深さはプレス深さに正比例していることが確認できる。これらの傾向は図③-(2)-2-1.16 (b)に示した丸ドットパターンでも同様に確認された。

次に成形後の POF をダイシングによって切断し、その断面を光学顕微鏡によって観察することによって PMMA コアの直径を測定した。測定結果を図③-(2)-2-1.17 (a)に示す。比較的高い加熱温度と大きなプレス深さでは PMMA コアの直径は劇的に小さくなった。この理由は、図③-(2)-2-1.17 (b)に示したように、PMMA コアが潰れて断面形状が円形からリボン形状に変化したためである。図 A はモールドの加熱温度とプレス深さがそれぞれ 25℃ と 10 μ m の結果であり、図 B は加熱温度が 125℃ でプレス深さが 50 μ m で熱インプリントした場合の PMMA コアの断面写真を示している。これらの結果から、PMMA コアを変形させずに POF の円筒表面のみのパターンニングする場合には、PMMA コアの変形が観察されなかった成形条件である加熱温度=50℃ とプレス深さ=20 μ m を選択すれば良いことが分かる。一方、PMMA コアを含めたバルク加工を行う場合には、高い加熱温度と大きなプレス深さの選択が有効であることが明確になった。このように、今回の POF の成形特性調査実験の結果より、PMMA コアを変形させることなくモールドパターンを POF 表面に深く転写するためと、PMMA コアを含めて POF を大きく加工するための 2 種類の最適条件が導き出された。



図③-(2)-2-1.16 熱インプリント時のプレス深さと(a)POFの上面に成形された角ドットパターンの深さと(b)POFの下面に成形された丸ドットパターンの深さの関係。図中のT_hはモールドの加熱温度を意味する。

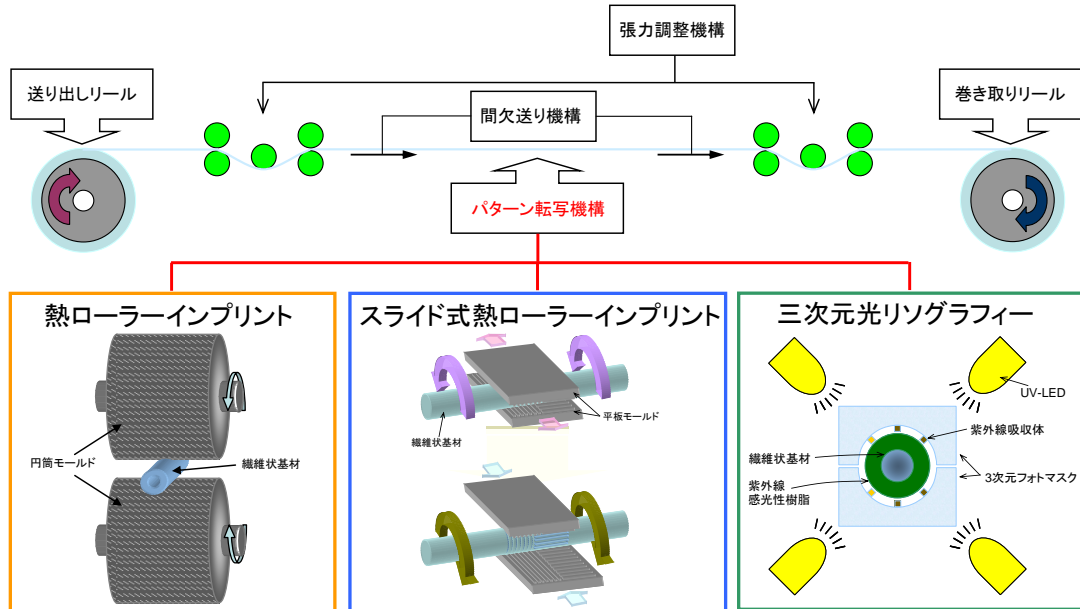


図③-(2)-2-1.17 (a)様々な加熱温度下でのプレス深さとPOFのPMMAコアの直径の関係と(b)ダイシングで切断した成形後のPOF断面写真。図中のT_hはモールドの加熱温度を意味し、AとBの表示は図(b)Aと図(b)Bに対応している。

c. リールツーリール熱インプリントプロセスの高速化

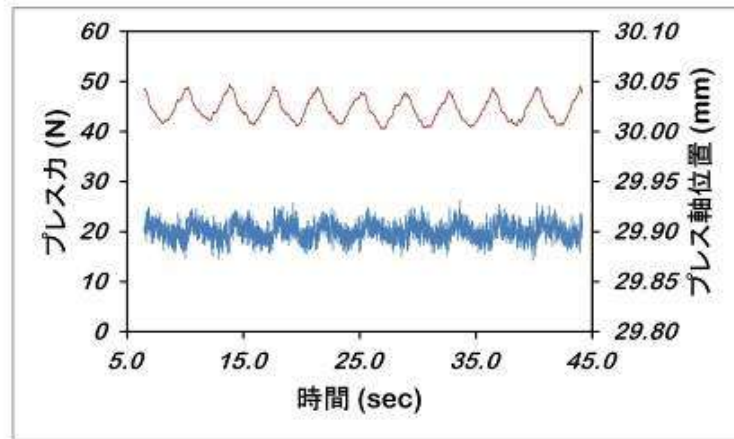
平成 22 年度には、開発した複合型リールツーリールインプリントシステム (図③-(2)-2-1.18) の熱ローラーインプリント機能において、モニタリングしたプレス中の荷重を基に、1組の円筒モールドの中心軸距離を変動させるフィ

ードバック制御（＝プレス力制御）を適用することで、繊維状基材を送り速度 5 m/min で安定してインプリントすることに成功した。



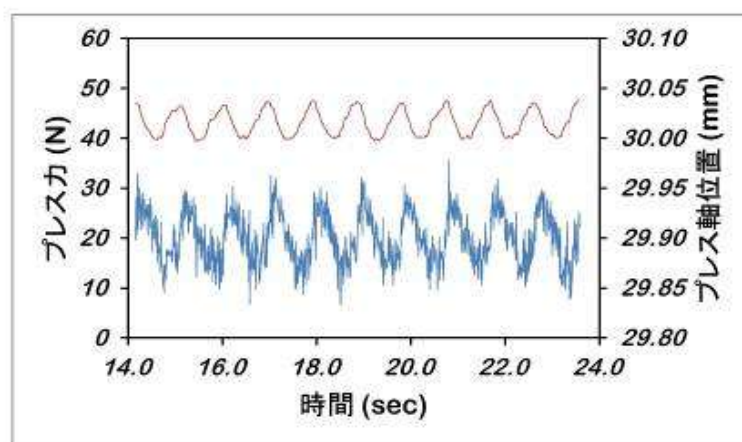
図③-(2)-2-1.18 複合型リールツールインプリントシステムの主要機能（平成 21 年度に開発したスライド式熱ローラーインプリント機能を含む）

図③-(2)-2-1.19 にプレス力制御を適用した場合の送り速度 5 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力とプレス軸位置の変動を示す。青い線がプレス力、赤い線がプレス軸位置を示すが、プレス力の変動は少なく安定している。



図③-(2)-2-1.19 プレス力制御下で、送り速度 5 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力、プレス軸位置変動

図③-(2)-2-1.20 にプレス力制御を行った場合で、送り速度 20 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力とプレス軸位置の変動を示すが、送り速度 20 m/min では、プレス力の変動が大きくなっており、送り速度 5 m/min を超えると安定したプレス力制御が難しくなることがわかった。また、プレス力の変動が大きくなると、同時にインプリントしたパターンの深さの変動も大きくなる。



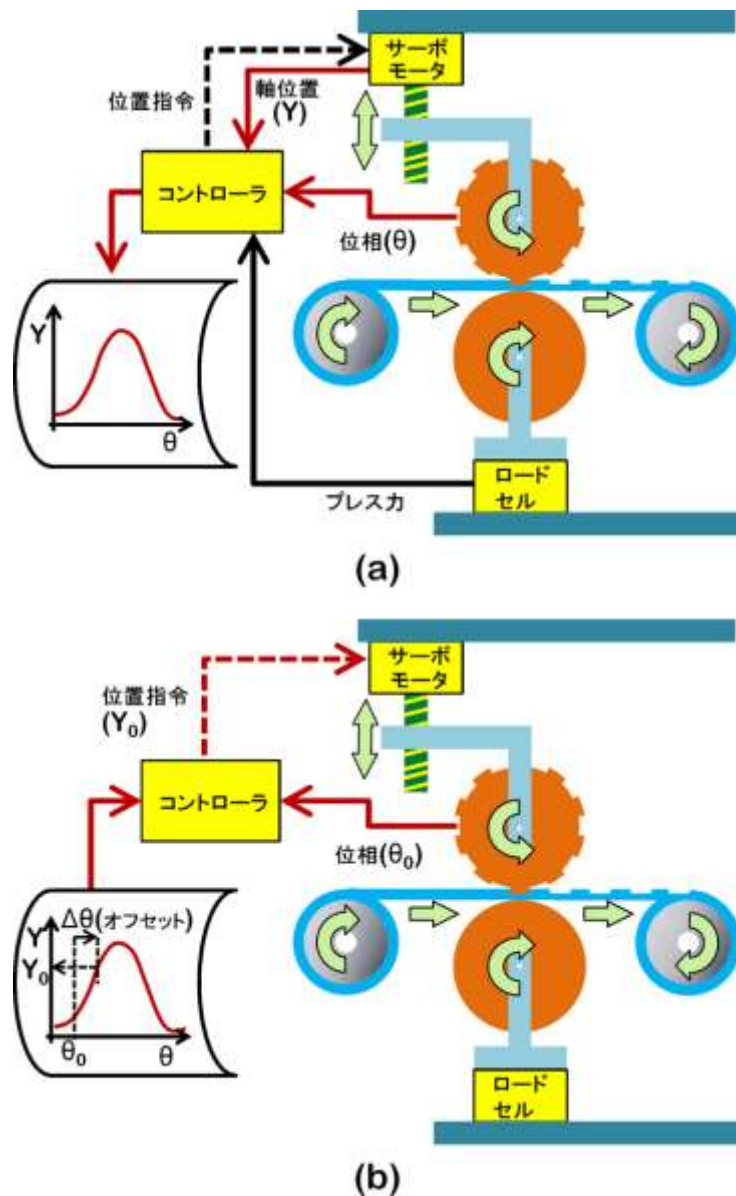
図③-(2)-2-1.20 プレス力制御下で、送り速度 20 m/min、プレス力 20 N におけるプレス力、プレス軸位置変動

図③-(2)-2-1.19、20 は、新規導入した高速データロギングユニットにより計測したものである。以前の長いサンプリング周期のロガーによる計測データでは不分明であったプレス力の変動がより詳細に捉えられており、プレス力がモールドの回転に同期して周期変動している様子が明らかになった。プレス力制御では、プレス軸に取り付けたロードセルの荷重データを監視し、目標プレス力との差に応じて差が減少する方向にプレス軸を動かすことによりプレス力を制御しているが、プレス力を検知して、目標値とのずれを修正する方向へのプレス軸位置指令を出すまでの演算時間や、位置指令が出た後に、実際にプレス軸が動き始めて、所定の位置に移動完了するための時間による遅れが生じるため、プレス力が変動していると考えられる。演算時間に関しては制御系の制御周期が最短でも 11 msec であり、送り速度 20 m/min で動かした場合、この間に円筒モールドは約 3.6° 回転することになる。さらに、実際には前述のように位置指令が出てからプレス軸の移動が完了するまでの時間が加わるため、空転角度はさらに大きくなる。従って、速度 5 m/min を超える領域で、安定したプレス力変動を達成するためにはプロセスを改良する必要がある。

図③-(2)-2-1.19 を見ると、低い送り速度で比較的安定したプレス力制御が行われている場合には、プレス軸位置が明確な周期変動を行っていることがわかる。このときの変動周期は約 3.8 sec であり、送り速度 5 m/min に同期させて回転する円筒モールドの回転周期と一致している。改良する制御方法は、プレス

軸位置変動が高い周期変動性を持つことを利用するものである。

図③-(2)-2-1.21 に改良する制御方法^{17,19)}の構成例の概略を示す。装置の構成要件は、(1) プレス軸位置の制御が可能なこと、(2) プレス力のモニタリングが可能であること、(3) 円筒モールドの回転位相のモニタリングが可能であることである。図ではプレス軸を駆動するサーボモータが(1)の機能を、プレス軸上に配置したロードセルが(2)の機能を、円筒モールドを駆動するモータが(3)の機能を担っている。方法は、(1) 低い送り速度で安定したプレス力制御が可能な状態におけるプレス軸位置の変動を円筒モールドの回転位相に対応させて記憶する。(図(a)) (2) 次に運転中の円筒モールドの位相を検知して(図(b))、(3) その位相に対応したプレス軸位置を(1)で記憶したデータを参照、演算して移動指令を出す(図(b))。



図③-(2)-2-1.21 新制御法の概略構成

次に、安定したプレス力制御が行われている場合のプレス軸位置の周期変動の要因を考える。繊維状基材の両側を円筒モールドで挟む構造になっており、2つの円筒モールドの隙間が小さくなるとプレス力が増し、隙間が大きくなるとプレス力が減少することになる。ここで、個々の円筒モールドについて考えると、モールド自身の形状精度、および回転軸に組み付けるときの偏心などによりモールドの回転中心と円筒モールド表面の距離の変動が必ず存在することになる。一方プレス力は、繊維状基材にモールドを押しつける量によって変動するので、円筒モールドを回転させながらプレス力を一定にするためには、モールドの回転中心と円筒モールド表面との距離変動に対応してプレス軸位

置を上下させ円筒モールドの隙間を一定にすれば良いと考えられる。モールドの距離変動は2つの円筒モールドそれぞれに有り、プレス力がほぼ一定に制御されている状態では、プレス軸の変動パターンは2つの円筒モールドの距離変動を合成したものと一致すると考えられる。

確認のため、予め装置に取り付けた状態の上下それぞれの円筒モールドの距離変動を、梃子式ダイヤルゲージにより測定し、その後上下の円筒モールドの位相の組み合わせを変えて、低い送り速度でプレス力制御を行い、そのときのプレス軸位置変動を記録した。表③-(2)-2-1.1、2 に上下円筒モールドの距離変動測定結果を示す。測定は位相45°毎に繰り返し5回行い、測定値を平均した。また、数値は1回目の位相0°の値に対する相対値であり、+側が、相対的に距離が長い。

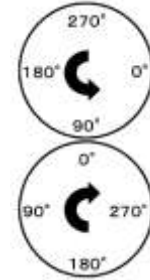
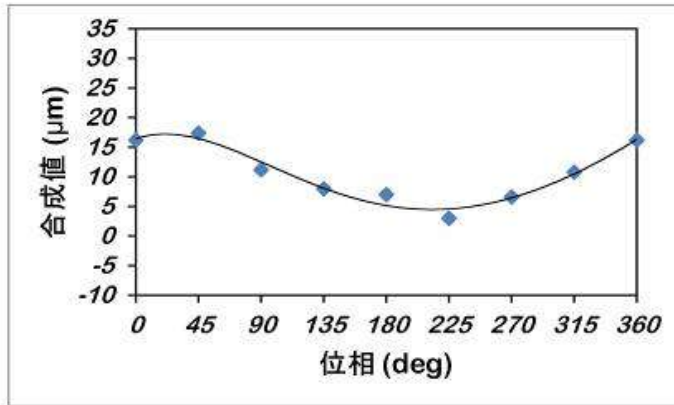
表③-(2)-2-1.1 上円筒モールドの距離変動測定値

位相(deg)	0	45	90	135	180	225	270	315	360
距離変動(μm)	2.6	10.4	17.0	14.8	6.8	-2.0	-6.2	-4.4	2.6

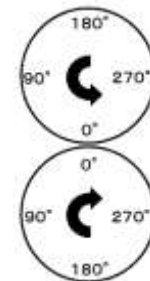
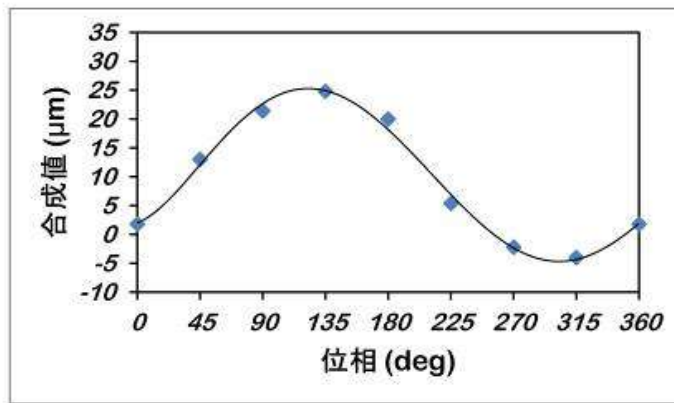
表③-(2)-2-1.2 下円筒モールドの距離変動測定値

位相(deg)	0	45	90	135	180	225	270	315	360
距離変動(μm)	-0.8	2.6	4.4	10.0	13.2	7.4	4.0	0.4	-0.8

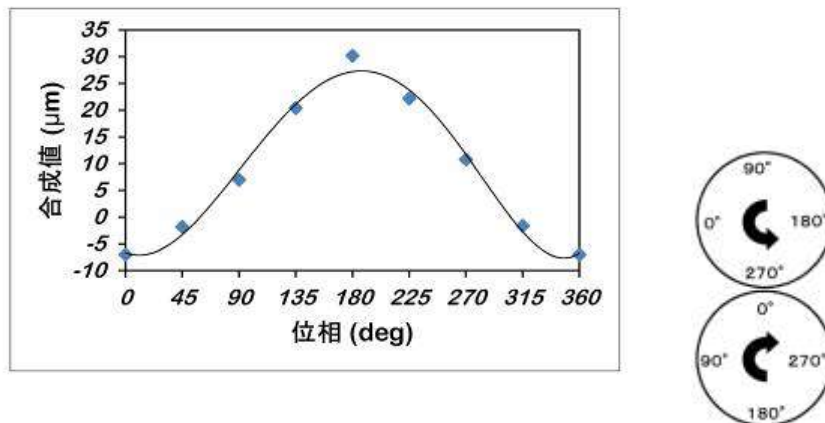
測定結果を基に、3種類の上円筒モールドの位相の組み合わせについてその距離変動を合成したものを図③-(2)-2-1.22～24 に示す。横軸は、下側円筒モールドの位相を示し、縦軸は対応する位相の上下円筒モールドの距離変動測定値の合成である。図中、点が測定値、実線は近似曲線である。また、右側の図は上下円筒モールドの位相の組み合わせを模式的に示している。位相の組み合わせにより距離変動パターンが変わるが、何れの場合もモールド1回転で1周期の変動パターンとなっている。



図③-(2)-2-1.22 上下円筒モールドの距離変動合成結果
(上側の位相 90° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

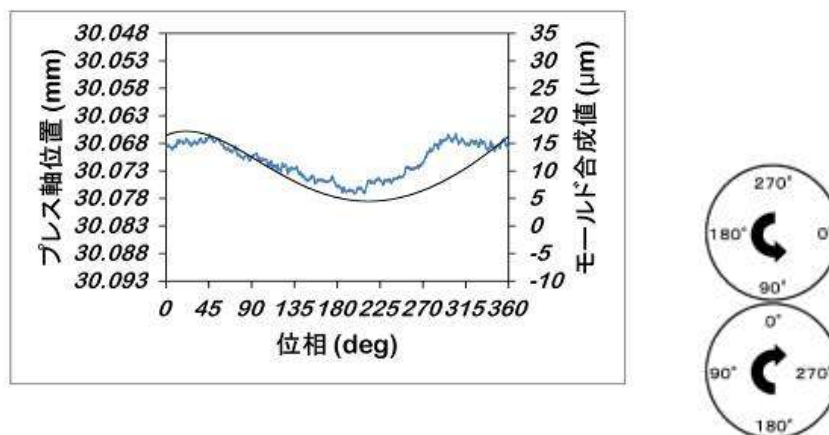


図③-(2)-2-1.23 上下円筒モールドの距離変動合成結果
(上側の位相 0° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

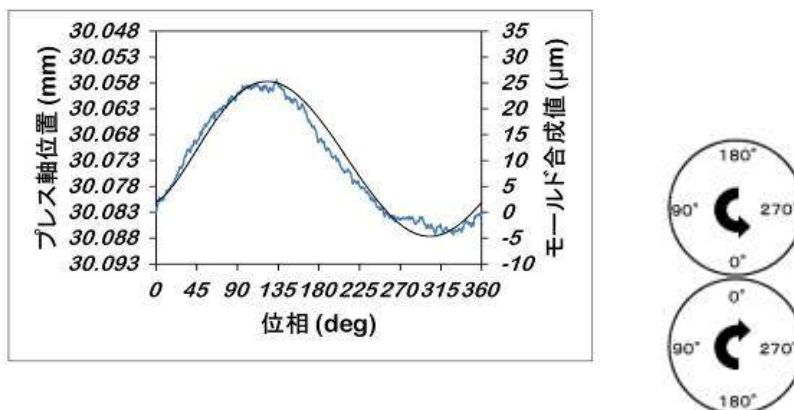


図③-(2)-2-1.24 上下円筒モールドの距離変動合成結果
(上側の位相 270° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

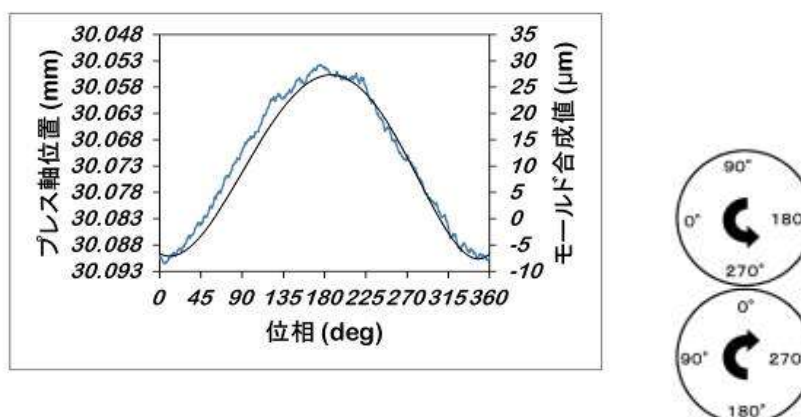
次に比較のために、低い送り速度で安定したプレス力制御を行っている状態のプレス軸位置の測定結果と距離変動の合成値を重ね合わせる。図③-(2)-2-1.25～27 がその結果である。距離変動の合成値が大きくなる場合には隙間を広げる方向にプレス軸を動かす必要があり、本装置では隙間を広げる方向がプレス軸位置の減少する方向になるので、お互いの変動傾向を合わせるためにプレス軸位置は図の上側の数値が小さくなるようにプロットした。青い線がプレス軸位置の測定値、黒い線が距離変動の合成値であるが、3種類の組み合わせの何れにおいても両者はよく一致した。



図③-(2)-2-1.25 上下円筒モールドの距離変動とプレス軸位置変動の比較
(上側の位相 90° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)



図③-(2)-2-1.26 上下円筒モールドの距離変動とプレス軸位置変動の比較
(上側の位相 0° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)



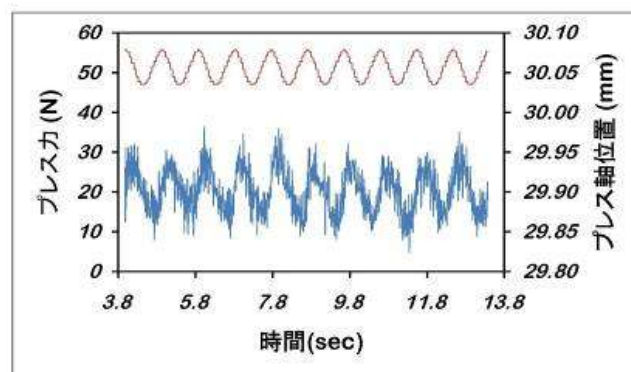
図③-(2)-2-1.27 上下円筒モールドの距離変動とプレス軸位置変動の比較
(上側の位相 270° と下側の位相 0° が接触するように組み合わせた場合)

以上より、安定したプレス力制御が行われているときのプレス軸位置の周期変動は、主に上下円筒モールドの距離変動に依存することが確認できた。これは、負荷するプレス荷重を変えた場合でもプレス軸位置の周期変動が変わらないことを示唆しており、新制御法では、一度任意のプレス力設定におけるプレス軸位置変動を測定しておけば、プレス荷重を変えた場合にその測定結果が使えることを示唆している。また、この方法では、円筒モールドの距離変動を直接測定するための測定系が不要であり、測定後に結果を合成して軸位置の変動に換算する演算も不要で、測定したプレス軸位置変動をそのまま指令値として使用できる特徴を持つ。さらに、距離変動を接触式の変位計で測定する場合に

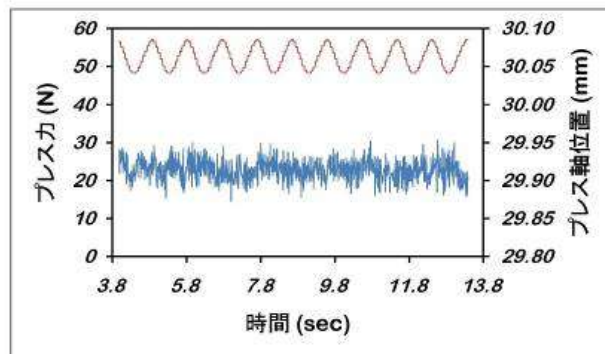
懸念される接触子によるモールド表面パターン破壊のリスクも回避できる。

このように、プレス軸位置の変動パターンを計測できるようになると、プレス力制御のときに遅れの原因となっていた空転角度を解消できると考えられる。予め変動パターンがわかっているため、空転角度に相当する角度分の未来の軸位置を指令値として用いれば、遅れは解消されると考えられる。どの程度未来の軸位置を指令するかの度合いをオフセットと呼ぶことにすると、例えばオフセット量を 30° とした場合には、回転位相 200° を検知した場合に $200+30=230^\circ$ のときのプレス軸位置を移動目標値として指令する。

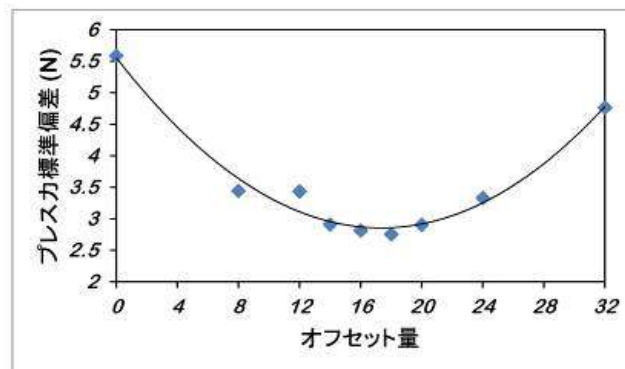
図③-(2)-2-1.28、29 は新制御方式を適用した場合に、送り速度 20 m/min でのオフセット量の違いによるプレス力、プレス軸位置の変動を計測したものである。青い線がプレス力、赤い線がプレス軸位置を示している。図③-(2)-2-1.28 はオフセットなし、図③-(2)-2-1.29 はオフセット量 22.5° の結果である。このようにオフセット量を適切に設定することでプレス力の変動を抑えることが可能である。図③-(2)-2-1.30 は送り速度 20 m/min でオフセット量を変化させたときのプレス力の標準偏差との関係をプロットしたものである。なおこのときのオフセット量 1 は、 360° を 256 等分した量であり、 1.40625° に相当する。図のようにオフセット量の増加に従い標準偏差は減少し、その後再び増加する様子が分かる。標準偏差が小さくなる部分がプレス力の安定する部分に相当し、送り速度 20 m/min の場合にはオフセット量 16 即ち 22.5° 付近が最小となった。



図③-(2)-2-1.28 新制御法適用、送り速度 20 m/min 、オフセットなしのときのプレス力、プレス軸位置変動

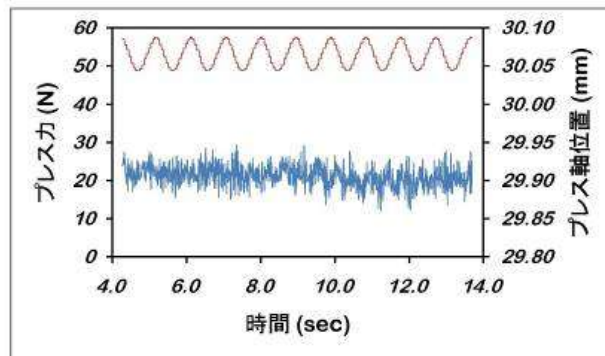


図③-(2)-2-1.29 新制御法適用、送り速度 20 m/min、オフセット量 22.5° のときのプレス力、プレス軸位置変動

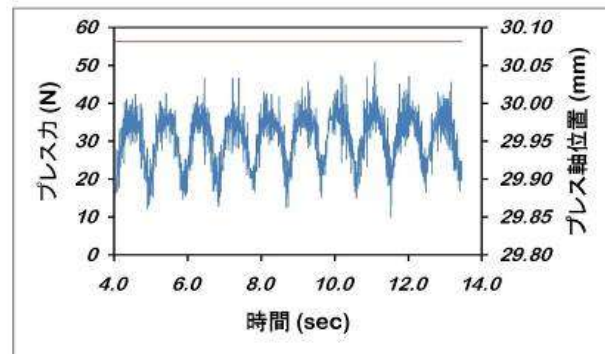


図③-(2)-2-1.30 新制御法適用、送り速度 20 m/min のときのオフセット量とプレス力標準偏差との関係

次に、新制御法を適用した場合の結果を示す。図③-(2)-2-1.31 に送り速度 20 m/min にて、新制御法を適用した場合のプレス力とプレス軸位置の変化を示す。図③-(2)-2-1.32 は比較として、同じく送り速度 20 m/min にて、プレス軸位置を固定した場合のプレス力とプレス軸位置の変化を示す。図を見ると両者のプレス力変動の違いが明白に出ており、新制御法を適用するとプレス力変動が大幅に抑えられる結果となった。なお、プレス力の標準偏差はプレス軸位置を固定した場合に 6.86 N であったのに対し、新制御法を適用した場合には 2.80 N に低下した。



図③-(2)-2-1.31 送り速度 20 m/min で新制御法を適用したときのプレス力、プレス軸位置変動

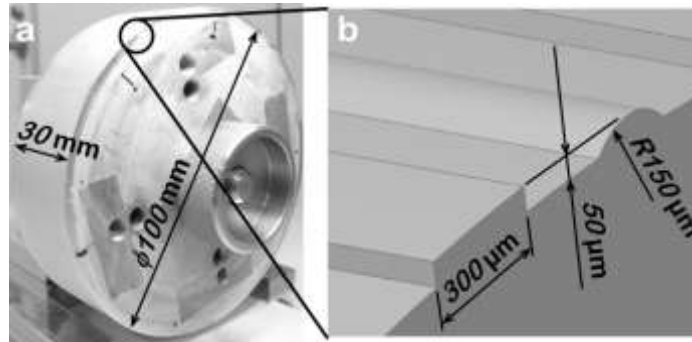


図③-(2)-2-1.32 送り速度 20 m/min でプレス軸位置を固定したときのプレス力、プレス軸位置変動

d. 製織ガイド構造の高速連続成形

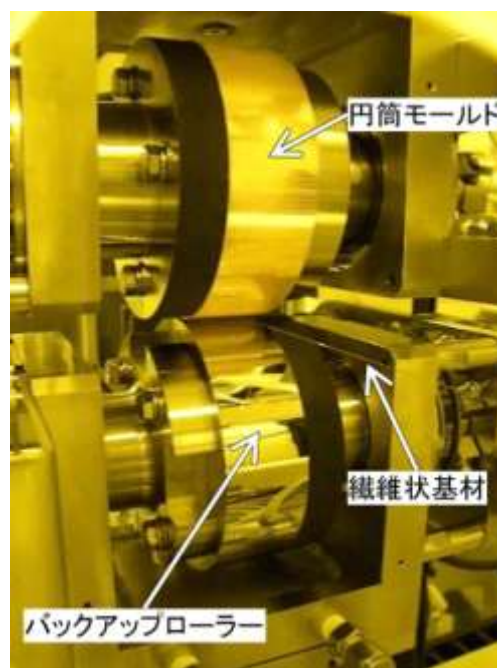
前項で改良した、プレス軸の新規制御方法を用いて、本プロジェクトの最終目標である送り速度 20 m/min にてプラスチック光ファイバ上への製織ガイドの連続インプリントを行った。成形対象には POF (CK-10、三菱レイヨン) を用いた。

連続インプリントには要素研究の段階で製作した円筒モールドを使用した。製織ガイド構造を含む円筒モールドの概略を図③-(2)-2-1.33 に示す。円筒モールドの直径は 100 mm である。また、製織ガイド構造は矩形状のガイド構造と円弧状のガイド構造が交互に配置されており、矩形状ガイド構造は幅 300 μm 、高さ 50 μm であり、円弧状ガイド構造は半径 150 μm 、高さ 50 μm である。



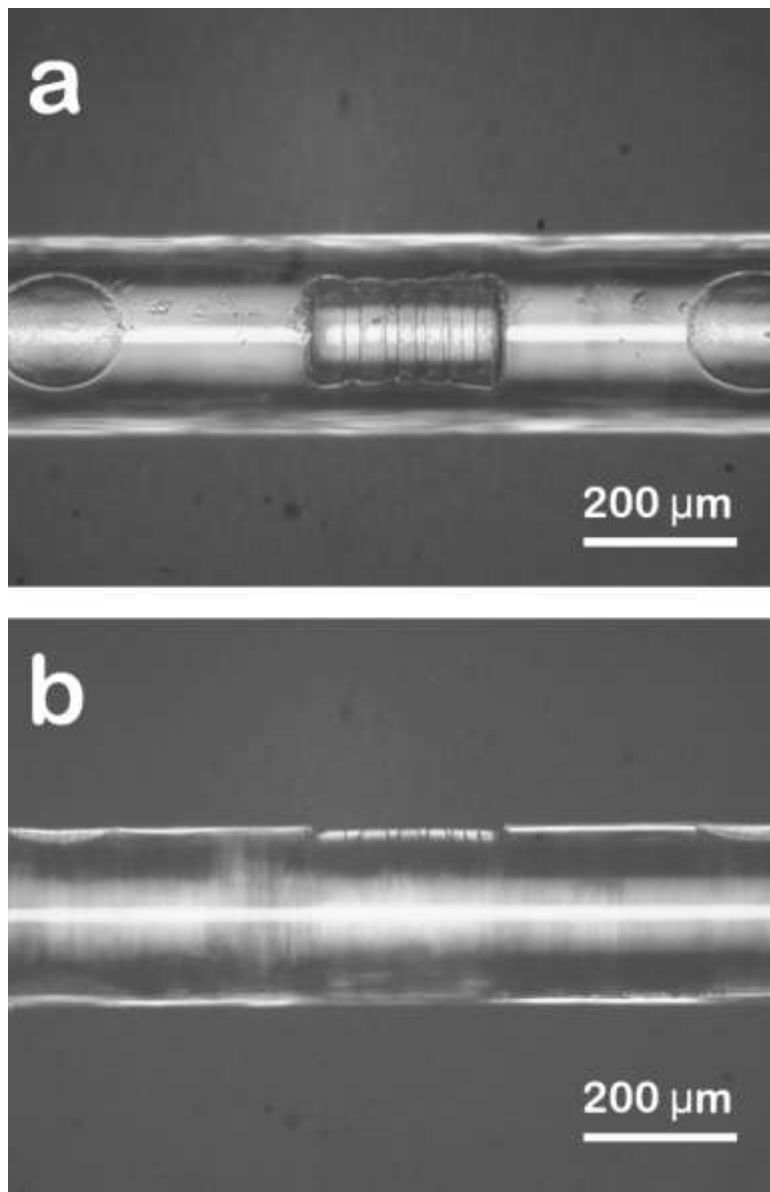
図③-(2)-2-1.33 製織ガイド形成用円筒モールド

連続インプリントは上側に製織ガイドパターンが形成された円筒モールドを、下側に製織ガイドパターンのない単純円筒形状のバックアップローラーを組み合わせ、両者の間にPOFを挟んで成形した。インプリント時の送り速度、モールド温度（円筒モールドおよびバックアップローラーそれぞれを加熱温調）、平均プレス力はそれぞれ 20 m/min、50°C、30 N である。比較のため、新制御方法を適用した場合とプレス軸位置を固定した場合の2条件で連続インプリントを実施した。新制御方法を適用した場合には、運転時のオフセット角度を 22.5° とした。図③-(2)-2-1.34 に送り速度 20 m/min で連続インプリント中のインプリント部を示す。



図③-(2)-2-1.34 製織ガイドパターンの連続インプリント状況

図③-(2)-2-1.35 にインプリント後の POF の光学顕微鏡像を示す。上側がインプリントされた製織ガイド構造を正面から見た像、下側が同じく側面から見た像である。また、写真中央部がインプリントされた矩形製織ガイド構造であり、その両隣に円弧状の製織ガイド構造が明確に形成されている。



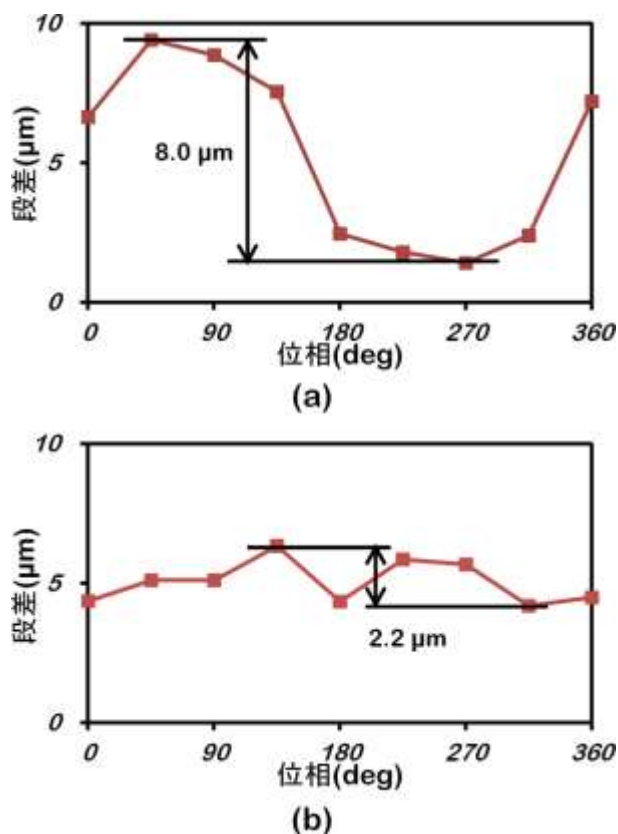
図③-(2)-2-1.35 インプリント後の POF の光学顕微鏡像

インプリントプロセスの安定性を評価するためにインプリントされた矩形製織ガイド構造の段差の測定を行った。インプリントされた POF から、円筒モールド 1 周に相当する部分を切り出し、円筒モールドの 1/8 周、角度にして 45° に相当する長さ約 40 mm 毎に連続して 9 箇所の矩形製織ガイド構造の測

定を行った。測定にはコンフォーカル顕微鏡（Optelics S130、レーザーテック）を用いた。段差の定義を、矩形ガイド構造の中央部と周辺の成形されていないPOFの外周との高さの差とし、両者が測定領域に収まりかつできるだけ画素分解能が高くなるように、対物レンズ 50 倍にて測定を行った。

図③-(2)-2-1.36 に結果を示す。横軸はサンプリングした POF の長さを、対応する円筒モールドの角度に換算した値であり、縦軸が測定した矩形製織ガイド構造の段差である。図③-(2)-2-1.36 (a)が比較のためにプレス軸位置を固定した場合の結果であり、(b)が新制御方法を適用した場合の結果である。

図③-(2)-2-1.36 (a)に示すようにプレス軸位置を固定した場合には円筒モールド 1 周の周期と等しい周期の変動が明確にあらわれており、段差の変動幅は $8.0 \mu\text{m}$ であった。これに対して図(b)に示すように、新制御方法を適用した場合には、円筒モールド 1 周に対応した周期変動は不明確になり、段差の変動幅も $2.2 \mu\text{m}$ へと大幅に減少した。

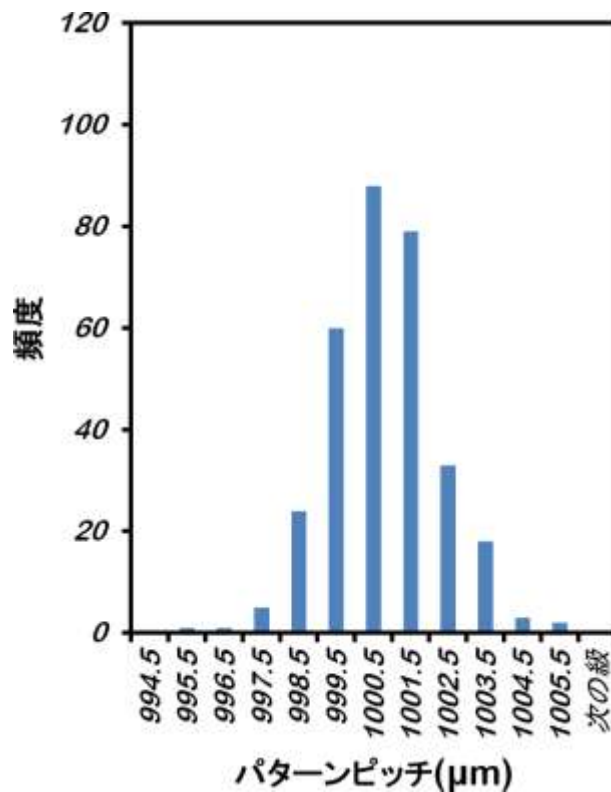


図③-(2)-2-1.36 円筒モールド 1 周相当区間のパターン段差変動 (a)はプレス軸位置を固定した場合、(b)は新制御方法を適用した場合。

e. プロセス安定性

製織ガイドの高速・連続インプリントを行うプロセスについて、その安定性の評価を行った。隣り合う矩形形状の製織ガイド構造のピッチについて、インプリントの元になる円筒モールド上のピッチを基準とし、送り速度 20 m/min にて高速連続インプリントを行った時の、インプリントされた製織ガイド構造のピッチ変動を計測した。(1) 円筒モールド 1 周分、(2) 1 日 (6 時間) 連続運転の 2 種類について行った。プロセスが安定しない場合には、基準となる円筒モールド上のパターンピッチの平均値、ばらつき (標準偏差) に対して、変化が現れると予想される。円筒モールド 1 周分については、ばらつきが増大し、1 日連続運転においては平均値の時間変動が現れることが予想される。

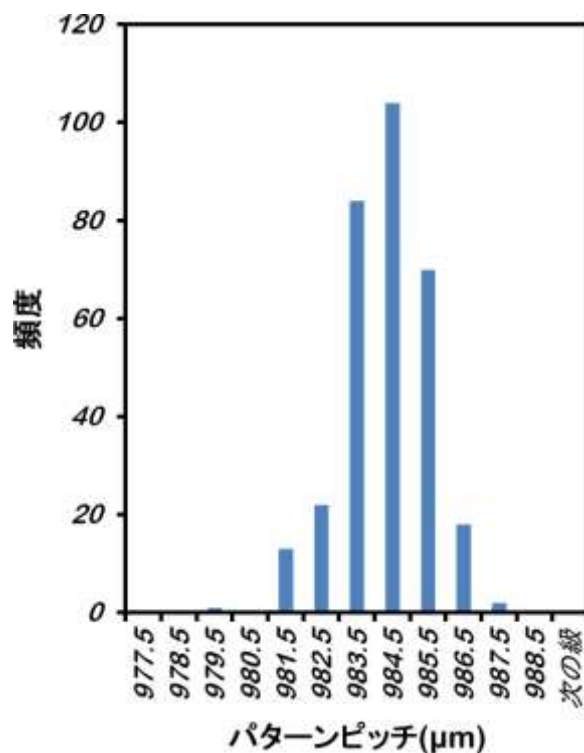
最初に基準となる円筒モールドのパターンピッチの測定を行った。測定は測定顕微鏡 (HISOMET II、ユニオン光学) で行った。隣り合う矩形形状製織ガイドパターン (凸部) の左端同士および右端同士の距離を測定した。これらの平均値が矩形形状製織ガイドパターンのピッチに相当する。なお、測定顕微鏡付属の測長ユニットの表示分解能は 0.1 μm である。シームレス円筒モールドを用いた連続インプリントでは、モールドとインプリントされた繊維状基材のパターンを 1 対 1 に対応させることが難しいため、測定はモールド 1 周分合計 314 個の矩形形状製織ガイドパターン全てについて行い比較した。図③-(2)-2-1.37 に測定したパターンピッチのヒストグラムを示す。図のようにピッチは正規分布状であり、極端にピッチの異なる箇所は存在せず、円筒モールド上にシームレスにパターンが形成されていることが確認できた。円筒モールド上の矩形形状製織ガイドのパターンピッチの平均値は、1000.29 μm であり、設計値 1000 μm と一致している。また、パターンピッチの標準偏差は 1.44 μm であった。



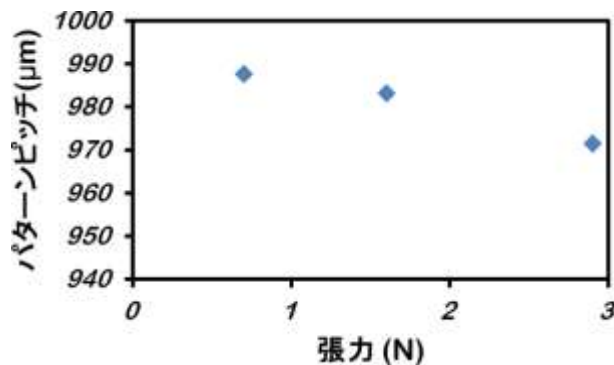
図③-(2)-2-1.37 円筒モールド上の矩形製織ガイドパターンピッチのヒストグラム

次に、上記円筒モールドを用いて、POF（CK-10、三菱レイヨン）に送り速度 20 m/min にて連続インプリントを行った。その他の成形条件は、モールド温度 50°C、プレス力 30 N とした。その後インプリントされた POF の円筒モールド 1 周に相当する区間の矩形製織ガイドパターンのピッチをコンフォーカル顕微鏡（Optelics S130、レーザーテック）の計測機能を用いて、円筒モールドのピッチ計測と同様に、隣り合う矩形製織ガイドパターンの左端同士および右端同士の距離を測定し、その平均値を求めた。計測は円筒モールド 1 周分に相当する、連続する 314 パターンについて行った。図③-(2)-2-1.38 に計測したパターンピッチのヒストグラムを示す。計測したパターンピッチの標準偏差および平均値はそれぞれ、1.24 μm、 983.78 μm であった。得られた標準偏差は円筒モールドとほぼ一致している。これは、モールド 1 周の間に短期的な変動がなく、安定したプロセスが実現できていることを示している。一方、パターンピッチの平均値は円筒モールドよりも短くなっている。これは、インプリント中に繊維状基材に印加する張力が一因であると推察される。図③-(2)-2-1.39 に張力を 0.7、1.6、2.9 N にしたときのインプリントされた矩形製織ガイドパターンピッチの変化を示すが、張力が増すにつれてパターンピッチは短くなった。

張力は送り出しリールとインプリント部との間で制御しており、張力が増すと繊維状基材は長手方向に引っ張られた状態でインプリント部に進入すると考えられ、インプリント終了後に、弾性変形により繊維状基材が引っ張られた状態から元の状態に戻ると推測される。このために、張力が大きいほど、元の円筒モールドのパターンピッチに比較すると、インプリントされたパターンのピッチが短くなると考えられる。

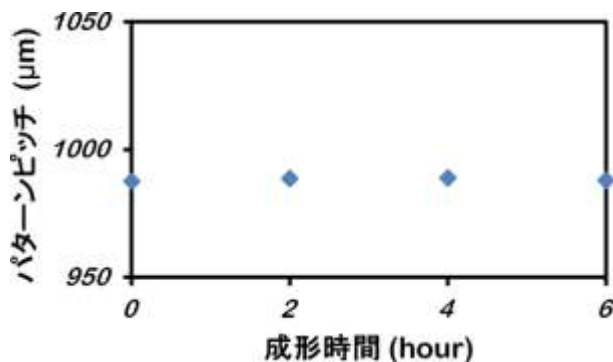


図③-(2)-2-1.38 円筒モールド1周相当区間のインプリントされた矩形状製織ガイドパターンピッチのヒストグラム



図③-(2)-2-1.39 インプリント中に印加する張力とインプリントされたパターンピッチとの関係

次に、送り速度 20 m/min にて、1 日（6 時間）連続運転を行い、プロセス安定性の評価を行った。その他の成形条件は、プレス力 30 N、モールド温度 50 °C とした。サンプルを採取するため、運転開始直後およびその後 2 時間毎に装置を一時停止し、サンプル採取後に連続運転を再開した。採取したサンプルは、任意の場所から連続する矩形形状製織ガイドパターン 30 ピッチ分をコンフォーカル顕微鏡により測定し、パターンピッチの平均値を求めた。結果を図③-(2)-2-1.40 に示す。平均パターンピッチの変動幅は 1.25 μm であり、平均パターンピッチ 988.33 μm に対して 0.13% に収まっており、極めて変動の小さい、安定した結果が得られた。このように、確立したプロセスでは、送り速度 20 m/min の高速度にて、短期的変動、日変動ともに極めて少ない安定した成形が可能であることが示された。



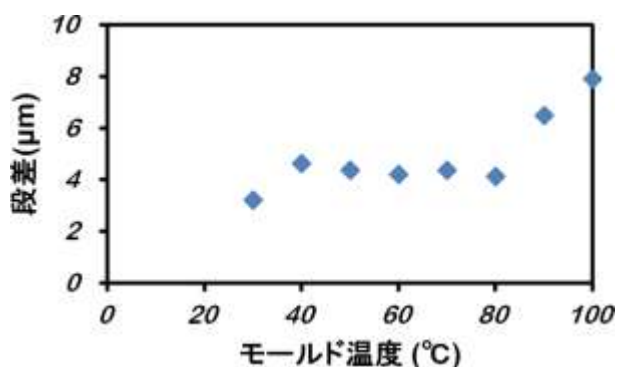
図③-(2)-2-1.40 1 日（6 時間）連続運転時のパターンピッチ変動

f. マクロパターンとマイクロパターンの同時高速連続成形

大きさ数 100 μm 、段差数 10 μm オーダーの矩形形状製織ガイド構造とその上に形成した大きさ数 10 μm 、段差数 μm オーダーのマイクロ構造との同時成形プロセスの検討を行った。これは製織ガイド構造上に微小な接点構造を形成する場合など、連続インプリントにより製作する 3 次元立体構造を用いたデバイスの高機能化を想定したものである。

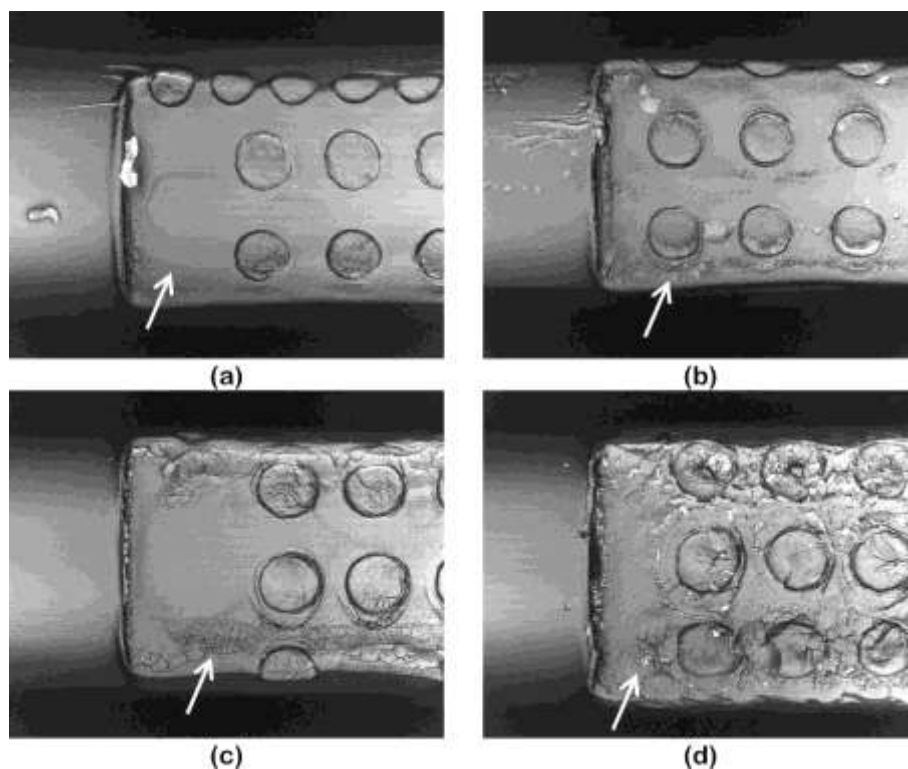
送り速度 20 m/min で連続運転する場合、プレス時間は非常に短い。段差 50 μm のマクロパターンをパターンの段差分成形するには少なくとも 50 μm の押し込み量が必要である。円筒モールドの直径が 100 mm の場合、押し込み量 50 μm でのプレス時間はわずか 13 msec である。この短い時間の中に繊維状基材を数 10 μm 永久変形させる必要がある。一般的には温度を高くすると繊維状基材の粘性が低下するために流動性が高まり変形量が多くなる。そこで、モールドの

温度を 30~100°C まで変化させた時のインプリント深さの変化を測定した。モールド温度以外の成形条件は、送り速度 20 m/min、プレス力 30 N に固定した。なお、本実験で使用した円筒モールドは図③-(2)-2-1.33 に示した製織ガイドパターンを有する円筒モールドの表面に、フレキシブルフォトマスクとポジレジストでパターンニングを行い、その後銅の電気めっきを行うことによりマイクロ構造を形成したものである^{17,19,20)}。インプリント後の矩形製織ガイドパターンの深さは、コンフォーカル顕微鏡 (Optelics S130、レーザーテック) で測定した。図③-(2)-2-1.41 に結果を示す。



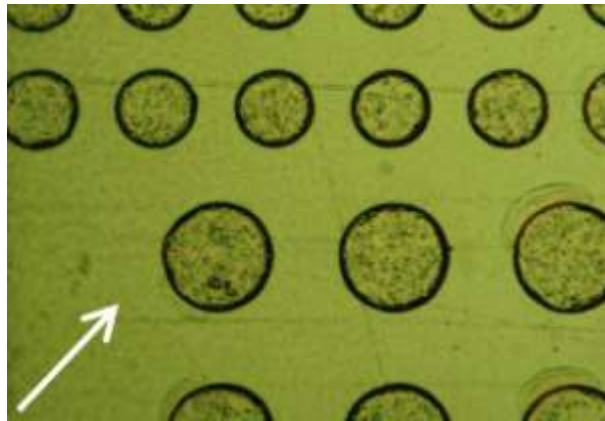
図③-(2)-2-1.41 モールド温度によるパターン段差の変化

このように、モールド温度が上昇するとインプリントされたパターンの段差が増大することがわかった。次にインプリントされたパターンの状態を見る。図③-(2)-2-1.42 にモールド温度を 40、60、80、100°C にしたときのインプリントパターンの光学顕微鏡像を示す。



図③-(2)-2-1.42 インプリントパターンの表面状態 モールド温度は、(a) 40°C、(b) 60°C、(c) 80°C、(d) 100°C

モールド温度が 60°C 以上になると矩形状パターンの平坦部（図③-(2)-2-1.42 の矢印で示した部分）の表面粗さが悪化し、温度が高くなるほど悪化する。図③-(2)-2-1.43 に連続インプリントに使用した円筒モールドの代表的な表面拡大写真を示す。図の矢印部分が図③-(2)-2-1.42 で示した矢印のパターン平坦部に相当するが、図③-(2)-2-1.42 のような表面の荒れは元のモールドには存在しない。この表面の荒れは、モールド温度が高い場合に、POF 表面の樹脂が柔らかい状態で離型するために、離型時または離型後に樹脂の変形により発生したものと考えられる。従ってマイクロパターンおよび成形パターンの表面を荒らすことなくインプリントを行うためにはモールド温度を 40°C 以下にする必要がある。



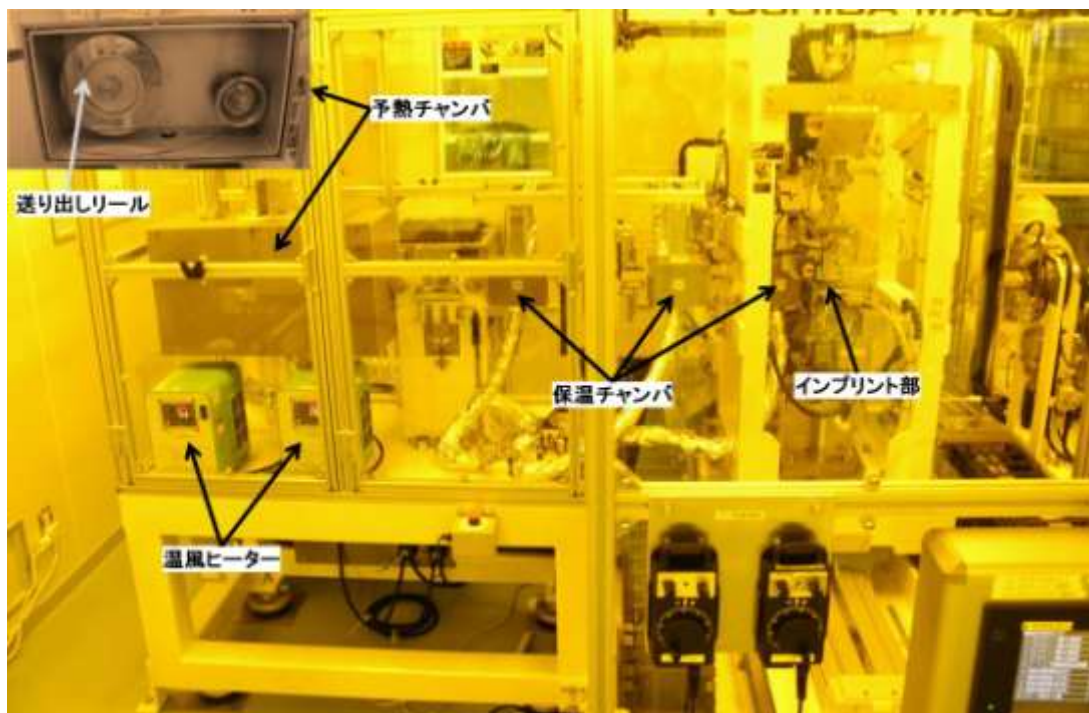
図③-(2)-2-1.43 円筒モールドの表面状態

しかるに、前述のとおり、モールド温度を低くすると変形量が少なくなり、大きな段差を作ることができなくなる。そこで、モールド温度が低い状態でも変形量を大きくするために、インプリント部に進入する繊維状基材の温度を上げる機構を検討した。

繊維状基材を加熱する方法の一つとして、移動する繊維状基材の周囲にヒータを配置して加熱する方法が考えられる。この場合、輻射が支配的になるため、繊維状基材を所望の温度（室温からの温度差で数 10°C から 100°C 程度）まで加熱するには長い加熱区間が必要になる。これは、装置の接地面積の増大につながり望ましくない。逆に、短い距離で温度を上昇させようとする場合には、ヒータの温度を所望の温度よりも遥かに高く設定する必要がある。この場合は、大きなエネルギーが必要になる。また、このとき、繊維状基材は熱バランスのとれた定常状態まで温度が上昇する前に加熱区間を通過する場合がほとんどになる。単純化するとヒータから繊維状基材へ移動する熱量は繊維状基材が加熱する時間即ち基材が加熱部を通過する時間に比例するため、ヒータ温度を一定にした場合、高速な送り速度で所望の温度になるようにヒータ温度を設定すると、停止時および高速送りに達するまでの低速送り時には過熱状態になり、基材が熔融、切断するおそれがある。送り速度に応じてヒータ温度を順次変化させることで基材の熔融、切断を回避することも可能であるが、この場合には停止状態から運転を開始し、所定の送り速度に達して温度が安定するまでの間の繊維状基材が無駄になる。

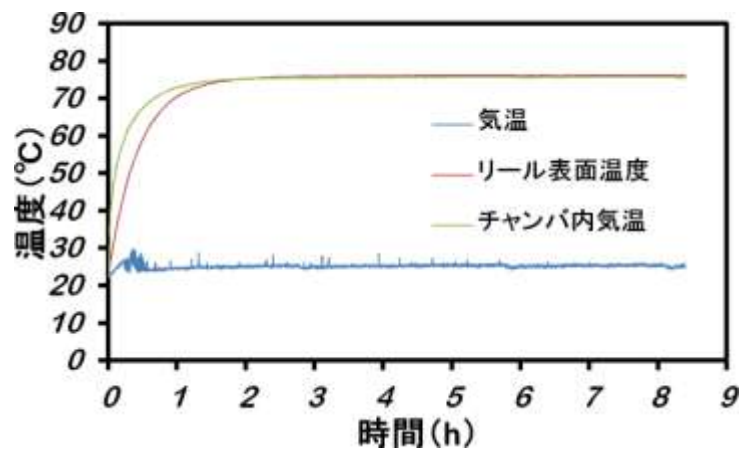
これらの点を回避するために、図③-(2)-2-1.44 に示す機構を導入した。繊維状基材は、送り出しリールから繰り出されてインプリント部に送られていくが、この部分を断熱性の高いチャンバで取り囲み、加熱温調した空気を供給するこ

とで、繊維状基材を加熱する。繊維状基材が加熱され定常状態に達した後では繊維状基材の温度が一定になるために、運転開始から所望の安定成形状態に達するまでの時間を最小限にすることが可能となり、繊維状基材の無駄を最小限にすることができる。また、既存の送り出しリールおよび送り出しリールからインプリント部までの経路上にチャンバを設けるので、装置の設置スペースの増大を回避することも可能である。チャンバは送り出しリールを加熱する予熱チャンバと、送り出しリールからインプリント部に至る経路の繊維状基材の温度低下を緩和する保温チャンバの2系統に分け、独立して温度設定が可能な構造とした。本機構の最高加熱温度は 100°C である。これは既存の送り出しリール駆動系の温度制限によるものであり、駆動系の耐熱温度を高めればさらに高温にすることも可能である。



図③-(2)-2-1.44 予備加熱機構

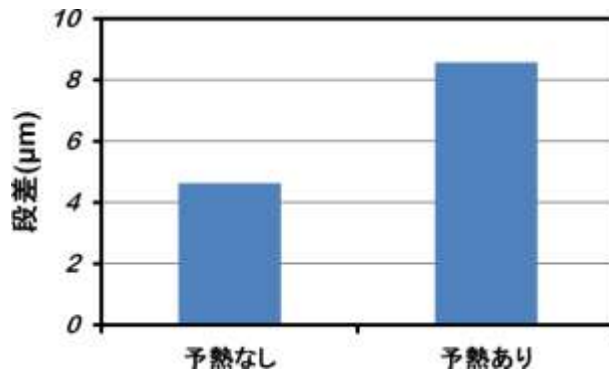
作成した予備加熱機構の温度特性を測定した。温風ヒータから供給する熱風の温度を 100°C に制御した時の、予熱チャンバ内気温、送り出しリール表面温度、装置周辺の気温を加熱開始から連続約 8 時間測定した結果を図③-(2)-2-1.45 に示す。リール表面温度が送り出しリールに巻きつけられた繊維状基材の温度に相当する。



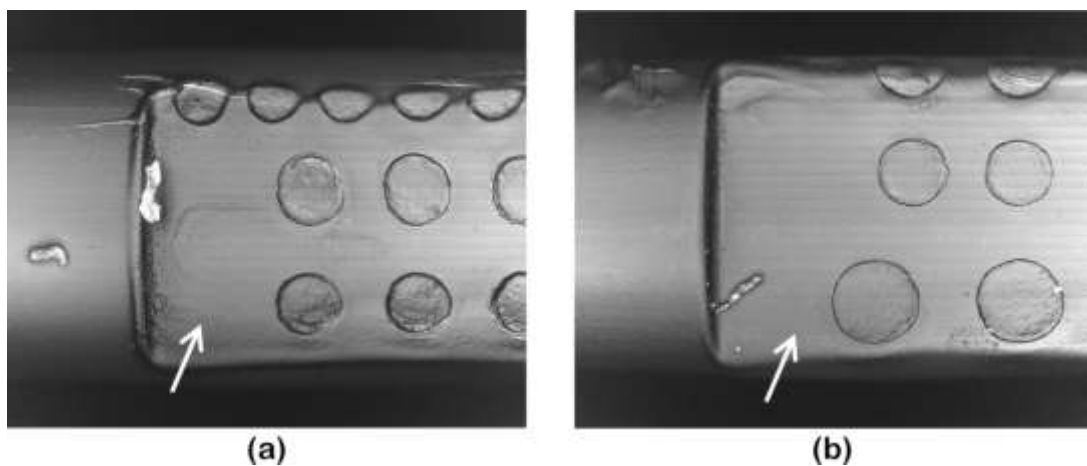
図③-(2)-2-1.45 予熱チャンバの温度特性

加熱開始後約 1 時間で予熱チャンバ内の気温が定常状態になり、加熱開始後約 2 時間で送り出しリール表面温度が予熱チャンバ内気温とほぼ同一の温度で定常状態になり、その後は安定した。また、その間装置周辺の気温はほぼ一定であった。この結果から、本機構により、送り出しリールに巻きつけられた繊維状基材を一定の温度に加熱、保持することが可能であることがわかった。また、加熱開始から、繊維状基材の温度が安定するまでの時間は約 2 時間であった。

次に、実際に送り速度 20 m/min にてインプリントを行った。その他の成形条件は、モールド温度 40°C、プレス力 30 N、予熱温度 100°C、保温温度 50°C である。インプリントされたパターンの段差および表面状態をコンフォーカル顕微鏡で測定、記録した。図③-(2)-2-1.46 に段差測定結果を示す。予熱なしは比較条件（予熱、保温なしでそれ以外は同じ）の結果である。パターン段差は 4.6 μm から 8.6 μm に増大し、予熱機構により変形量の増大が可能であることがわかった。この段差量は、予熱なしで、円筒モールド温度を 100°C にしたときと同等である。図③-(2)-2-1.47 にインプリントされたパターンの表面状態を示す。予熱ありの場合でも、予熱なしと同等の良好な表面状態が得られた。

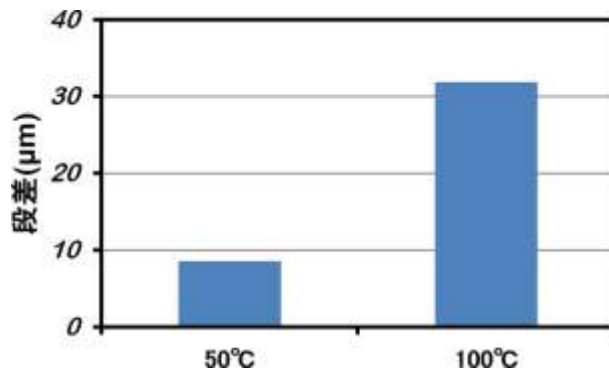


図③-(2)-2-1.46 予熱有無によるパターン段差の変化

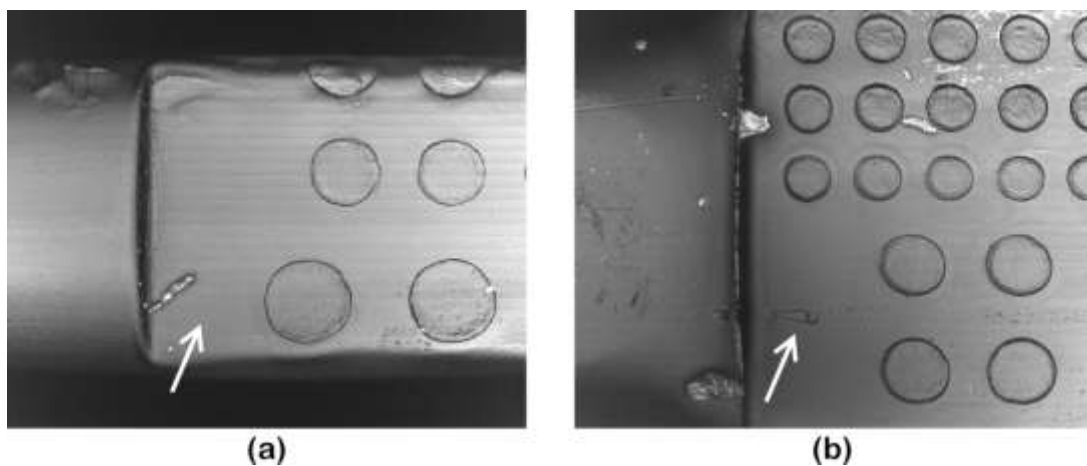


図③-(2)-2-1.47 インプリントパターンの表面状態 (a)予熱なし、(b) 予熱あり

次に、保温温度について検討した。成形条件を送り速度 20 m/min、モールド温度 40°C、プレス力 30 N、予熱温度 100°C に固定し、保温温度 50 および 100°C の 2 条件にて連続成形を行い、インプリントされたパターンの段差測定および表面状態の観察を行った。図③-(2)-2-1.48 にパターン段差測定の結果を、図③-(2)-2-1.49 に表面状態を示す。パターン段差は 8.6 μm から 31.9 μm へと大幅に増大した。また、表面状態に変化は見られず、良好な表面状態を呈した。保温温度を高めることにより、予熱チャンバで加熱された繊維状基材がインプリント部に至るまでの間の温度低下が小さくなり、インプリント部に入ってくる繊維状基材の温度が高くなった結果繊維状基材の成形性が向上したためと考えられる。繊維状基材が保温チャンバ内を通過する距離はわずか 0.5 m 程度であるが、繊維状基材をチャンバで囲い、その周りに温風を充満させることで、保温効果が大幅に高まり、繊維状基材の成形性が向上することがわかった。



図③-(2)-2-1.48 保温温度によるパターン段差の変化



図③-(2)-2-1.49 インプリントパターンの表面状態 (a)保温温度 50°C、(b) 100°C

このように、繊維状基材を予熱、保温する機構により繊維状基材を予め加熱し、低いモールド温度で成形をすることにより、成形されたパターン表面の粗さを増すことなく表面の微細形状の良好な転写が可能になり、かつ、同時に 30 μm を超える大きな段差形状の成形を、送り速度 20 m/min の高速で達成することができた。

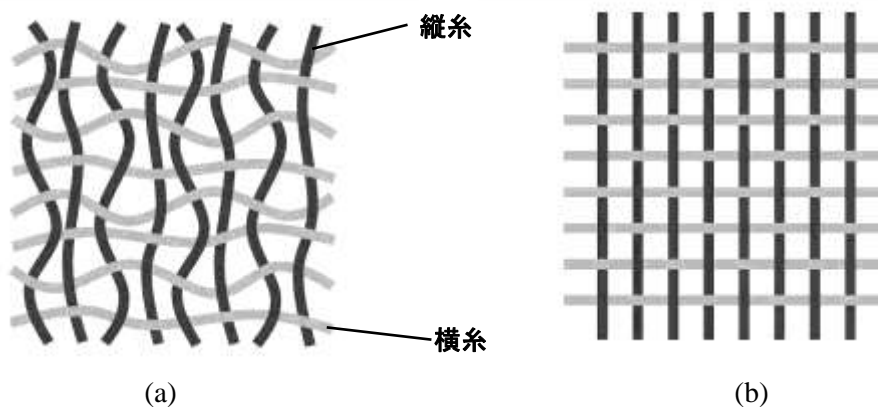
g. デバイス応用への試み

リールツーリール熱インプリントプロセスにより作成が可能な 3 次元構造をデバイスへ応用するための試みとして、製織ガイド構造の機能評価を実施した。

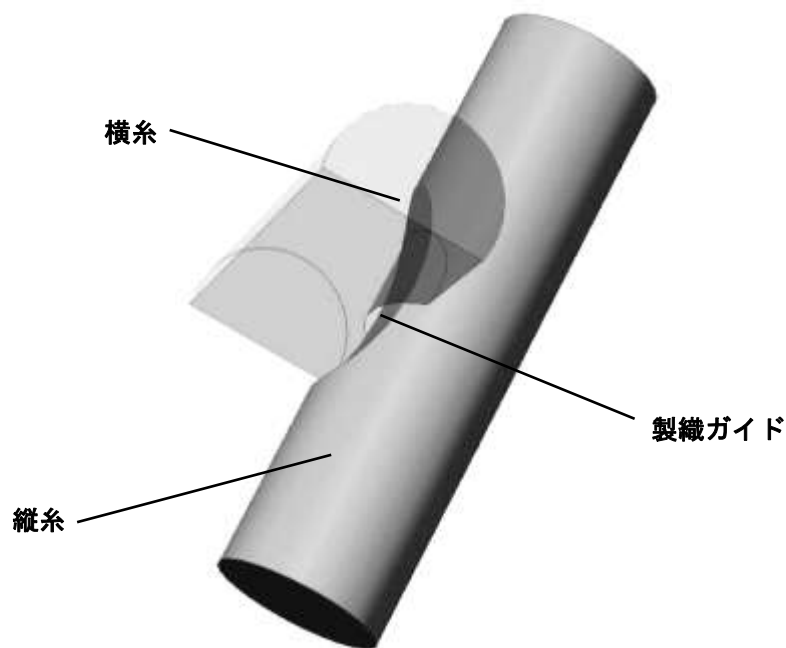
繊維状デバイスを縦糸、横糸としてそれらを製織することによりフレキシブルなシート状デバイスの実現が期待されるが、なかでもディスプレイや、ロボットの感覚器などに用いられる圧力センサをはじめとするマトリクス型センサについては、デバイスの平面上の位置がずれることにより、像に歪みを生

じ、また、正確な位置情報が得られなくなるため、織物を形成する繊維状デバイスの相対位置が拘束されていることが望ましい。しかるに、従来の織物では、縦糸と横糸の交点における横ずれ方向の拘束が弱いため、曲げを繰り返すと図③-(2)-2-1.50 (a)に示すように横ずれが発生し易い。これに対して、図③-(2)-2-1.51 に示すように、繊維状基材の側面に窪み形状（製織ガイド）を形成し、製織ガイド同士が対向するように縦糸と横糸を重ね合わせれば横ずれ方向の拘束力が高まり、図③-(2)-2-1.50 (b)に示すように縦糸と横糸の位置関係を一定に保つことが可能になると考えた。

機能の検証を行うため、製織ガイドを有する繊維状基材を製作する。モールドは図③-(2)-2-1.33 に示したものを使用し、繊維状基材には、POF（CK-10、三菱レイヨン）を用いた。製織ガイドの形成は、繊維状基材の送り速度 5 m/min にて実施した。また、このとき、円筒モールドおよびバックアップローラーの温度を 50°C とした。



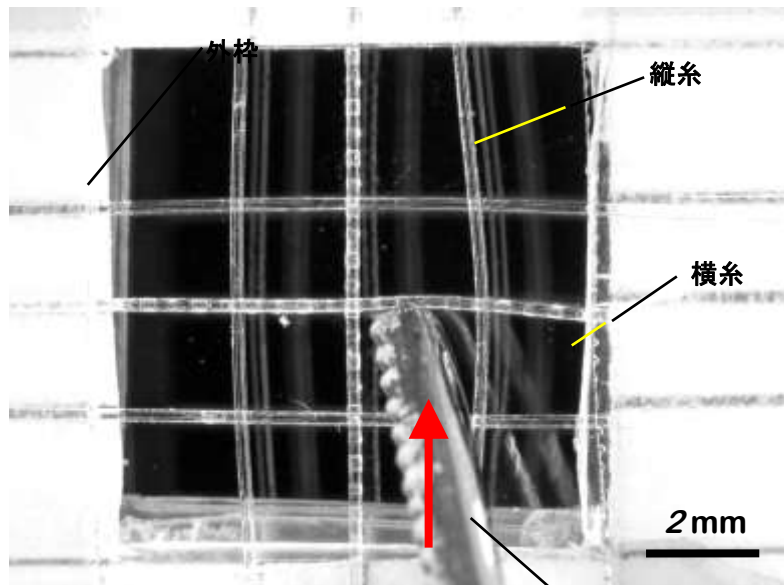
図③-(2)-2-1.50 繰り返し曲げを行った後の織物のイメージ図。(a)製織ガイドなし
(b)製織ガイドあり



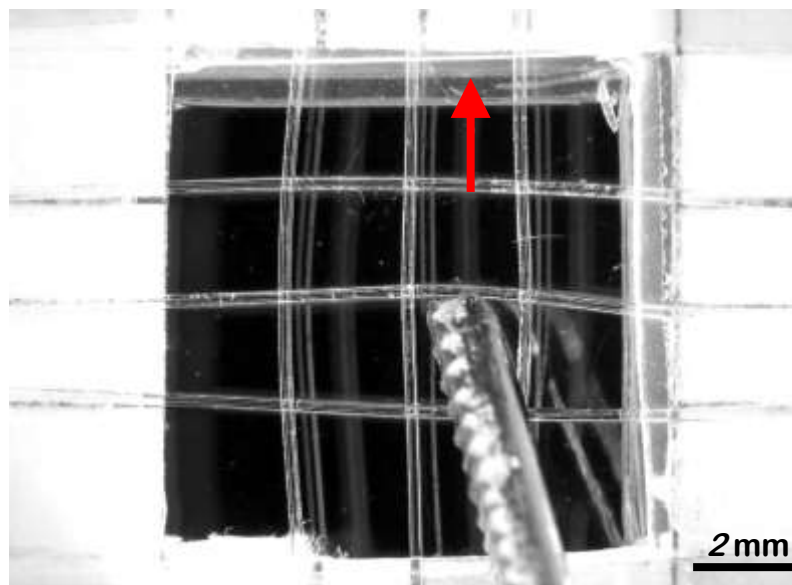
図③-(2)-2-1.51 製織ガイド構造の模式図

次に、製織ガイドの有効性を確認するために、織物として成り立つ最低単位である 3×3 本の繊維状基材の組み合わせで、平織りにて 2 種類の製織サンプルを製作した。図③-(2)-2-1.52 に製織したサンプルを示す。縦糸および横糸のピッチを 2 mm とし、各々の繊維状基材の両端部分を、□10 mm の穴が開いたプラスチックシート製の外枠に、粘着テープにより固定している。中央部の縦糸と横糸について、製織ガイドを有する繊維状基材を使用して、製織ガイド同士がお互いに重なり合うようにしたものを製織ガイドあり (a)とし、比較のために、中央部の縦糸と横糸に製織ガイドのない繊維状基材を用いたものを製織ガイドなし (b)とした。なお、中央部以外の縦糸、横糸に用いる繊維状基材は全て製織ガイドのないものを用いて、中央部だけ条件を変えるようにした。比較は作製したサンプルの中央部付近を、ピンセットを用いて横糸に横ずれが生じる方向 (図の矢印方向) へ力を加えることにより行った。なお、ピンセットに加える力は出来る限り一定となるように留意している。製織ガイドのある(a)では、ピンセットで力を加えた横糸が中央の製織ガイドの交点部分が角になるように「く」の字に折れ曲がるようになった。これは、製織ガイドの窪み構造同士が組み合わせられたことにより、図の矢印方向の糸の移動に対して抵抗力が発生しているためと考えられる。一方製織ガイドのない (b)では、交点部付近の横糸が滑らかな弧状を呈した。これは、製織ガイドがない場合には図の矢印

方向に対する抵抗が小さく、そのため横糸に力を加えると、糸が交点部で滑り、交点部を跨いで移動してしまうためと考えられる。以上の結果から、製織時に製織ガイド構造を向かい合わせるように織り上げることにより、繊維状基材同士の横ずれに対する抵抗力が増大し、縦糸、横糸の相対位置関係を維持するのに有効であることを定性的に示した。



(a) ピンセット



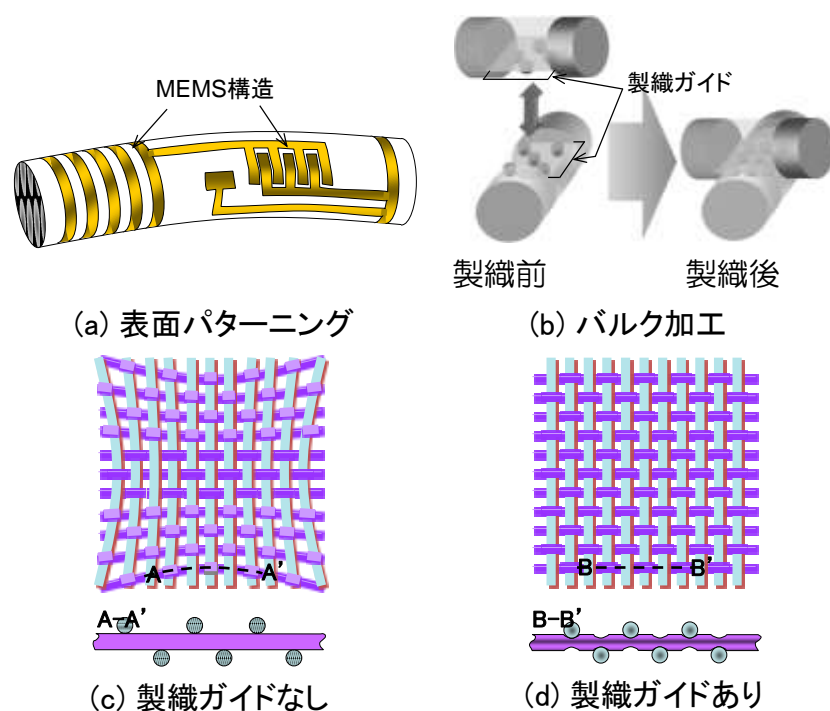
(b)

図③-(2)-2-1.52 製織サンプルによる製織ガイドの効果確認結果 (a) 製織ガイド構造あり、(b) 製織ガイド構造なし

(2)-2-1-4 まとめ

a. 最終成果

電子織物デバイスに使用する繊維状基材の加工に関し、我々は2つの成形プロセスを検討した。図③-(2)-2-1.53(a)のように、ファイバの円筒表面に MEMS 等の微細構造を形成する場合には、ファイバの断面形状を変形させずに表面だけにパターンを転写するプロセスが必要となる。一方、図③-(2)-2- 1.53(b)に示すような製織ガイドを加工する場合には、繊維状基材の断面形状を大きく変形するプロセスが必要となる。製織ガイドは図-(2)-2-1.53(c,d)に示す様に、織物デバイスの縦糸と横糸の相対位置を設計位置に拘束するとともに、縦糸と横糸の間の電機接点構造としての機能を提供する。

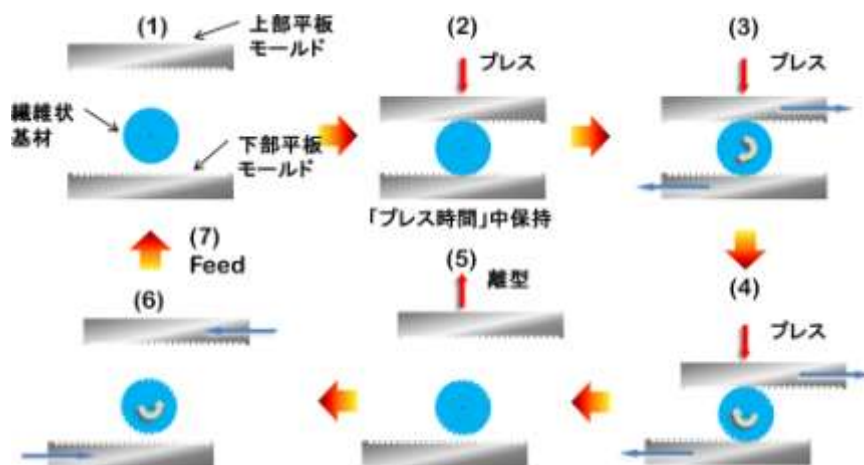


図③-(2)-2-1.53 (a) 表面に微細パターン機能構造を形成したスマートファイバー、(b) 接点構造を有する製織ガイド構造の模式図、(c)(d)製織ガイドの効果

スライド式ローラー熱インプリントプロセスの開発

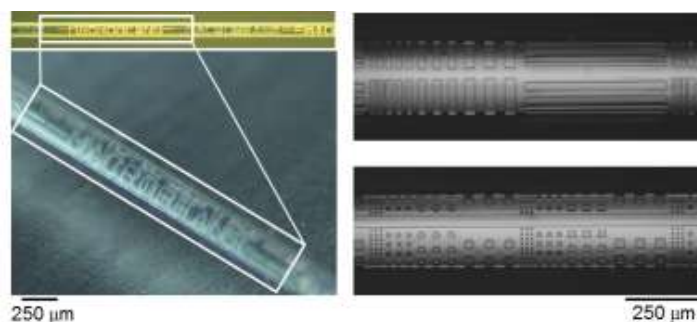
表面パターンニングのためのスライド式ローラー熱インプリントプロセスを、図③-(2)-2-1.54 に示す。繊維状基材を上下の平板モールドにより挟み、荷重を負荷した状態で上下のモールドを反対方向にスライド運動させることにより、繊維状基材が平板モールドのパターン面上を転がり、パターンが転写される。転

写後、繊維状基材から平板モールドを離型し、繊維基材を一定距離送ることで、繰り返しパターン成形を行う。



図③-(2)-2-1.54 スライド式ローラー熱インプリントによる繊維状基材の表面パターンニングプロセス

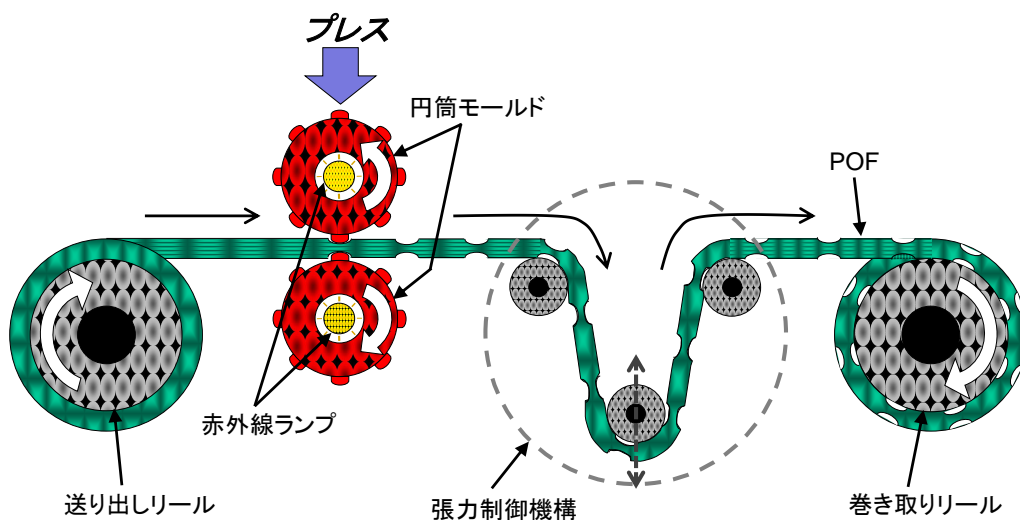
成形実験には、直径 $240\mu\text{m}$ のポリメタクリル酸メチル (PMMA) をコアとし、厚さ $5\mu\text{m}$ のフッ素系樹脂のクラッド層で被覆された、プラスチック製光ファイバ (POF) CK-10 (三菱レイヨン) を使用した。コア材とクラッド材のガラス転移温度は、それぞれ約 110°C と室温以下である。成形時の荷重、モールド加熱温度、モールドと繊維状基材の接触時間、およびモールドのスライド速度などの条件を最適化することにより、図③-(2)-2-1.55 に示す様な表面パターンニングを実現した。ライン&スペース、ドット、回折格子による文字パターンなどが円筒面に転写されている。連続 100 回の成形実験を行い、再現性の高い成形が可能であることを確認した。以上により、繊維状基材の円筒表面のほぼ全面に、微細パターンを形成する技術を確認した。



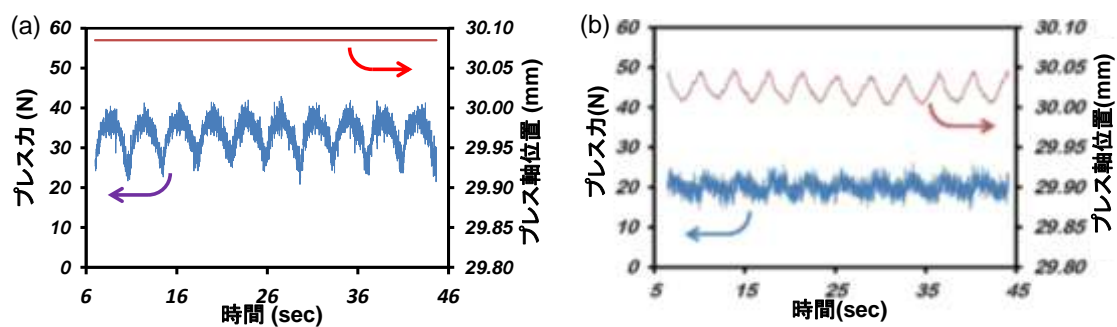
図③-(2)-2-1.55 表面パターンニング加工例

円筒モードによる高速ローラーインプリントプロセスの開発

製織ガイド構造は、ファイバに連続して高密度等間隔に作製する必要があるため、円筒モードを用いたリールツーリール連続成形プロセスを開発した。ファイバ断面を変形させる必要があるため、熱インプリントプロセスによる成形を利用した。図③-(2)-2-1.56 に、開発したリールツーリールインプリント装置の基本構成を示す。下側の円筒モードはインプリント成形時のプレス力の測定用のロードセルに接続され、上側の円筒モードをサーボモータにより垂直方向に移動することでプレス力を制御する。



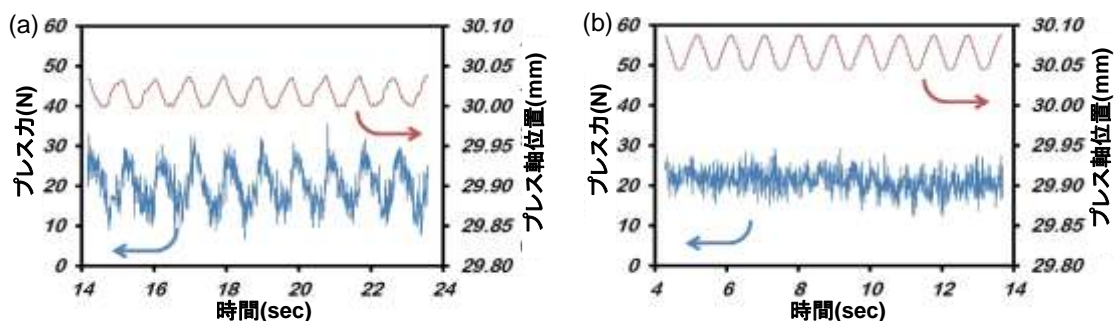
図③-(2)-2-1.56 リールツーリールインプリント装置の概略図



図③-(2)-2-1.57 繊維状基材送り速度 5m/min でのローラーナノインプリント時のプレス力とプレス軸位置。(a)制御無し、(b) フィードバックプレス力制御有り

図③-(2)-2-1.57 に、繊維状基材の送り速度 5m/min でローラーナノインプリントを行った場合の、プレス力の変動を示す。図③-(2)-2-1.57(a)に示す様に、制御を行わない場合にはプレス力が周期的に変動した。熱ナノインプリントではプレス力は成形深さに大きく影響するため、プレス力を一定に保持することは重要である。ロードセルにより測定されたプレス力をフィードバックして、上側ローラーの位置を制御することにより、図③-(2)-2-1.57(b)に示す様にプレス力の変動を低減した。これにより、成形深さのばらつきが平均値に対して±8%以下のプロセスを確立した。

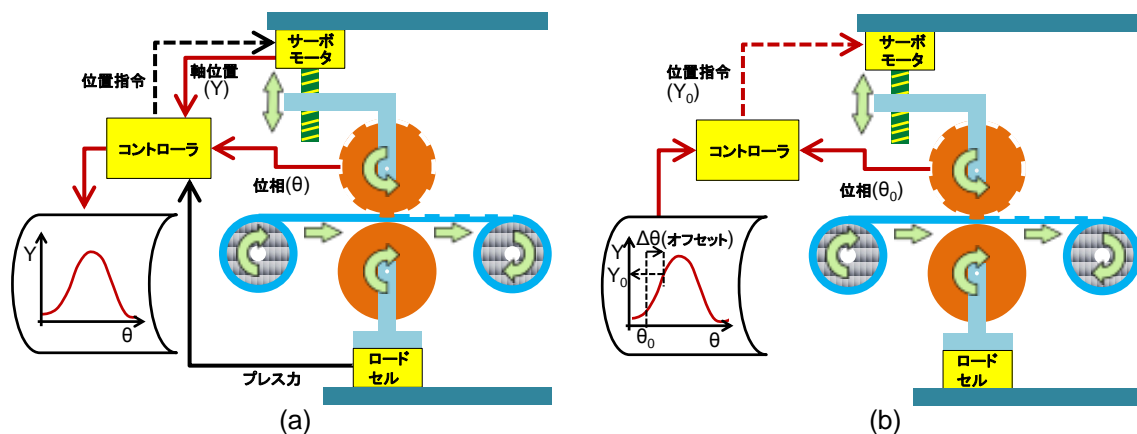
製織プロセスにより大面積デバイスを作製するには、非常に長い繊維状基材が要求されるため、20m/min の加工速度を目標にローラーインプリント成形のさらなる高速化について検討した。図③-(2)-2-1.58(a)はフィードバックによる荷重制御により、繊維状基材の送り速度 20m/min で成形を行った場合のプレス力とプレス軸位置の変化であり、送り速度 5m/min の場合に比べてプレス力の変動が大幅に増大している。フィードバックゲインを大きくしても変動を抑えることは出来ず、加工速度の増大に伴いフィードバック制御の応答が追いつかなくなったと考えられる。



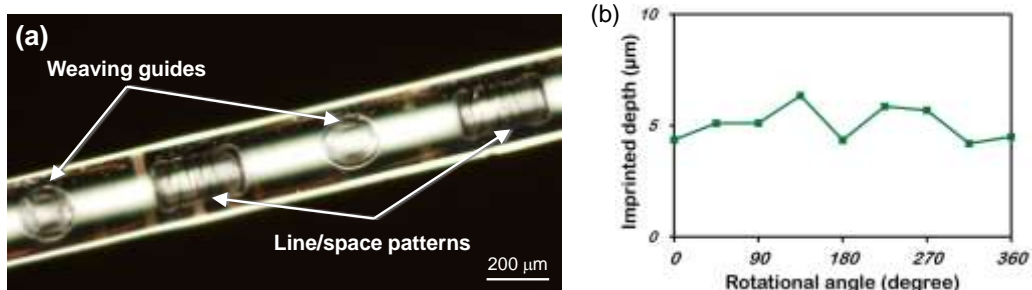
図③-(2)-2-1.58 送り速度 20m/min でのローラーナノインプリント時のプレス力とプレス軸位置。(a) プレス力フィードバック制御、(b)円筒モールド位相角による制御。

我々は、図③-(2)-2-1.58(a)において、プレス力が周期的に変動していることに着目し、荷重制御方式の改善に取り組んだ。プレス力の変動周期が円筒モールドの回転周期とほぼ一致していることから、原因が円筒モールドと回転軸の偏心であると推測した。これに対し、図③-(2)-2-1.59 に示す円筒モールドの位相角情報を用いたプレス力制御方法を開発した。この方法では、低速の繊維状基材送りにおいてフィードバック制御によりプレス力を一定に保ちながら、モ

ールドの位相角とプレス軸位置との関係のデータを取得する。高速での成形を行う際には、取得したデータに基づき円筒モールドの回転角に応じたプレス軸位置の指令値を与えることにより、プレス力の制御を行う。本方式は、フィードバック制御に比べ荷重測定およびデータ処理に伴う制御の時間遅れが生じないこと、円筒モールドの位相角に対してオフセットを設定してプレス軸位置の指令値を先行して与えることで、プレス軸位置の制御に要する時間遅れを保障出来ること、などのメリットを有している。開発した制御方式を用いて、オフセットを最適化することにより図③-(2)-2-1.58(b)に示す様に、20m/min の送り速度においてもプレス力変動を大幅に減少させることに成功した。高速成形を実現するためには、制御方法の改善以外にも機構部分の高剛性化など様々な手法が考えられるが、開発した制御方法はそれらの場合にも有効であり、円筒モールドを用いた連続成形のさらなる高速化に貢献すると考える。



図③-(2)-2-1.59 円筒モールド位相角情報を用いたプレス力制御方法。



図③-(2)-2-1.60 送り速度 20m/min で成形したガイド構造。

以上の成果をもとに、円筒モールドを用いて作製したガイド構造を図③

-(2)-2-1.60(a)に、円筒モールド一周分の成形深さの変動を図③-(2)-2-1.60(b)に示す。プレス力制御方法の改善により、20m/min の高速送りにおいても成形深さの変動を±1μm に抑えることに成功した。また、転写特性として成形パターンの間隔の均一性、6 時間までの長時間連続運転におけるプロセス安定性などについても評価を行い、繊維状基材の高速微細パターン形成としての有用性を確認した。以上により、加工速度 20m/min で繊維状基材に微細構造を連続転写するプロセスの開発に成功した。開発した技術とその過程で得られた様々な知見は、様々な曲面への微細パターン形成や、ロール成形による高速パターン形成全般に対して、有用なものであると考える。

b. 今後の展開

今後は、本プロジェクトにより得られた高速熱インプリントプロセス技術を、光学デバイスなどへ適用することが期待されると共に、類似性のあるフレキシブル基材への電子印刷分野などへの応用展開が考えられる。

<参考文献>

- 1) H. Schiff, M. Halbeisen, U. Schütz, B. Delahoche, K. Vogelsang, J. Gobrecht: “Surface structuring of textile fibers using roll embossing”, *Microelectron. Eng.*, 83, 855 (2006)
- 2) 中村、檜山、前田、高橋: “ナノインプリントによる極小径円筒面へのパターン溝形成”、精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、645 (2008)
- 3) 特許 4003164、“形状記憶合金パイプ型アクチュエータ及びその作製方法”
- 4) 特開 2000-207120、“ポインティングスティック装置及びその製造方法”
- 5) 特開 2009-247191、“円筒状コイル、円筒型マイクロモータ及び円筒状コイルの製造方法”
- 6) 銘苺、福島、檜山、高橋: “Thermal roller imprint on surface of Teflon perfluoroalkoxy inlet tube”, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 27, 2814 (2009)
- 7) 銘苺、小泉、上野、高橋: “Inclination of mold pattern’s sidewalls by combined technique with photolithography at defocus-positions and electroforming”, *Microsyst. Technol.*, 16, 1323 (2010)
- 8) 銘苺、奥山、上野、高橋: “Thermal imprinting on quartz fiber using glasslike carbon mold”, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 27, 2820 (2009)

- 9) 銘苺: “石英ガラスファイバへの微細パターン転写 =次世代 MEMS デバイス開発に向けた熱インプリント加工=”, 光アライアンス, 22, 54 (2010)
- 10) 銘苺、小泉、上野、高橋: “Guide structure with pole arrays imprinted on nylon fiber”, *Microelectron. Eng.*, 87, 922 (2010)
- 11) 銘苺、高橋: “Imprinting of guide structure to weave nylon fibers”, *J. Vac. Sci. Technol., A* 28, 706 (2010)
- 12) 銘苺、大友、高木、小久保、後藤: “Development of reel-to-reel process system for roller-imprint on plastic fibers”, *Microelectron. Eng.*, 88, 2059 (2011)
- 13) 大友、銘苺、高木、小久保、後藤: “スライドプレス型リールツール熱インプリントシステムの開発”, 電気学会論文誌 E センサ・マイクロマシン, 131, 240 (2011)
- 14) 銘苺、高木、大友、小久保、後藤: “Soft patterning on cylindrical surface of plastic optical fiber”, *J. Vac. Sci. Technol., B* 29, 06FC07 (2011)
- 15) 銘苺、大友、高木、小久保、後藤: “Reel-to-reel imprint system to form weaving guides on fibers”, *Microelectron. Eng.*, 98, 171 (2012)
- 16) 大友、銘苺、高木、小久保、後藤: “リールツール熱ローラーインプリントによる製織ガイド連続成形”, 電気学会論文誌 E センサ・マイクロマシン, 132, 37 (2012)
- 17) 大友、小久保、後藤、銘苺、高木: “Fast and continuous patterning on the surface of plastic fiber by using thermal roller imprint”, *J. Vac. Sci. Technol., B* 30, 06FB01 (2012)
- 18) 銘苺、大友、高木: “Effect of buffer materials on thermal imprint on plastic optical fiber”, *Microsyst. Technol.*, 19, 325 (2013)
- 19) 高木、大友、銘苺、小久保、後藤: “大面積デバイスのための繊維状基材への連続微細パターン高速成形”, 電気学会論文誌 E センサ・マイクロマシン, (2013) *in press*
- 20) 銘苺、大友、高木、小久保、後藤: “High-speed imprinting on plastic optical fibers using cylindrical mold with hybrid microstructures”, *Microelectron. Eng.*, (2013) *in press*

(2)-2-2 繊維状基材の連続高速露光技術

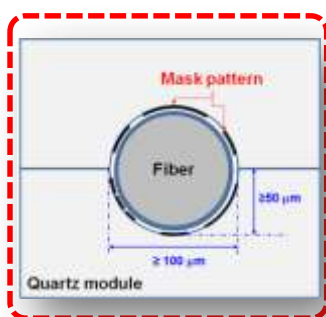
(2)-2-2-1 はじめに

最近、通信、エネルギー、ヘルスケア、環境モニタリングおよび他のさまざまな分野に魅力的なアプリケーションが提案され、繊維状マイクロデバイスへの関心が高まっている²¹⁻²⁷⁾。従来の半導体ウェハに比べて、繊維状基材は安価で製造が容易である。繊維状マイクロデバイスは、“スマートウィスカー”として単一のもので使用することができるだけでなく、ほかの繊維状マイクロデバイス及び基材と一緒に組み立てて高機能なシート製品にもできる。ただし、伝統的なバッチ処理は、繊維状基材(特に外径 1mm 以下)には適していないので、繊維状マイクロデバイスを安価に製造するために、高解像度の連続的なマイクロパターニング技術が必要である。

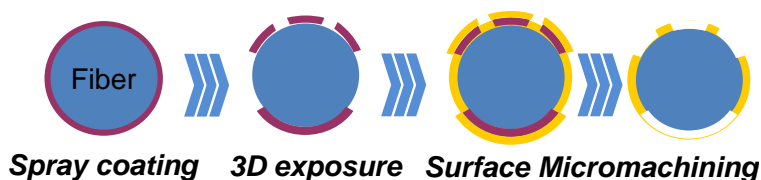
繊維状基材は、大きな曲率を持っていることを除いて他の曲面基板と比べて、本質的な違いはない。曲面基板へのマイクロパターニングには、従来のフォトリソグラフィ、ソフトリソグラフィと直接描画技術が報告されているが、ソフト露光法とマスクレス露光プロセスが注目されている^{24,28)}。ソフト露光法は、フレキシブルマスクが要点となる。フレキシブルマスクを曲面にセットすることで高解像度を可能とする。フレキシブルマスクは、優れた光学特性と取扱い易さのある、PDMS 材料で作製する。半径が 2 mm の曲面で良好な加工プロセスが可能であることが報告されている。この手法で高解像度は可能であるが、個別のパターンサイクルで位置合わせ作業が必要であるため、連続露光プロセスには向かない。さらに、PDMS のマスクは、本質的に機械的強度に限界があり、繰り返し使用が難しい。また、ソフト露光法でのアライメント技術に関する報告はほとんどないが、微細構造の応用に関連する報告が多い。DMD を使う露光法は、半径が 0.5mm 程度の球面に高解像度のパターンを形成できる点で、非常に注目されている²⁸⁾。しかし、文献から得られるわずかな実験結果の情報しかないため、この手法が本研究にすぐ応用可能か判断が難しい。非平面基板に高解像パターンを実現するため、回転するホルダを付け、従来の露光装置を改造した例がある。この方法では、基板かマスクが回転するように改造されている。従って、これらは連続露光にそのまま応用できない。

そこで、本研究では、連続高速位置決め及び露光のために MEMS 技術を使った露光モジュールを開発した²⁹⁻³³⁾。図③-(2)-2-2.1 に提案した新しい露光モジュールの概略構造を示す。ファイバは一對のマスク基板に挟んでセットする。ファイバを保持し狭い露光ギャップを実現するため、マスク基板には半円形の溝構造を形

成してある。溝内には露光パターンが形成してある。位置決めした後、UV 光または他の光学系で露光する。露光後、ファイバを前進させ、次の露光を行う。こうして、連続な露光が実現できる。本研究では、より高解像度のパターン転写及びその先の加工を可能とするために、繊維状基材へのフォトリソ塗布技術および薄膜の高精度マイクロマシニング技術も開発した。図③-(2)-2-2.2 に本研究で開発した技術を示す。



図③-(2)-2-2.1 MEMS 型の露光モジュールの概略構造



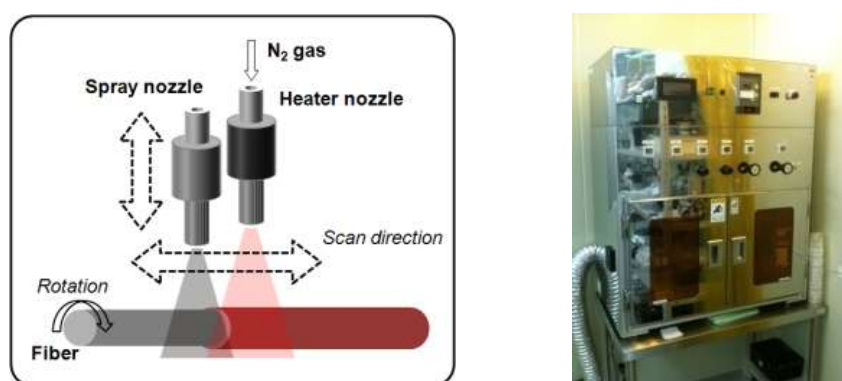
図③-(2)-2-2.2 提案した繊維状基材の連続高速露光プロセス

(2)-2-2-2 要素研究

フォトリソ塗布に関しては、近年の MEMS 技術の 3D 立体形状への展開に伴い、数十~数百 μm の段差を持つ非平面の基板への塗布技術が数多く研究されている。3D 立体形状に薄く均一なフォトリソ膜を塗布できる代表的な方法として、電着レジストコーティングとスプレーコーティングがある。電着レジストコーティングは、3D 立体形状に短時間で薄く均一にフォトリソを塗布することが可能である。しかしながら、この技術は導電性を持つ面に対してのみ適用可能であり、また、表面の前処理に細心の配慮をしなければならないといった問題点がある。一方スプレーコーティングは、塗布前の基板表面の状態に関係なく直接フォトリソを塗布することが可能である。従って、高スループットを実現す

るためには、作業工程が少ないスプレーコーティングが適していると考えられる。

スプレーコーティングは、多くの塗布条件を最適化する必要があり、その条件出しは容易ではない。具体的には、ノズル/基材間の距離、走査速度、塗布回数、基材の温度、フォトレジストの粘度、希釈液の揮発性などのパラメータがフォトレジスト膜の膜厚や表面状態に大きく影響を及ぼす。しかしながら、微小円筒基材をデバイスの素材として使用した前例がないため、円筒面へのスプレーコーティングは未知の領域である。今後、微小円筒基材ベースのデバイス開発を行うにあたり、微小円筒基材へのフォトレジスト塗布の技術的知見を蓄積しておくことは必要不可欠である。そのために、本研究で新たに微小円筒基材用スプレーコーティングシステムを開発した。図③-(2)-2-2.3 に微小円筒基材用スプレーコーティングシステムの概略図および全体像を示す。

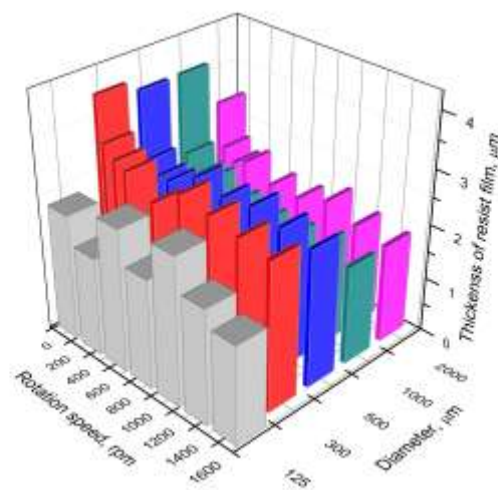


図③-(2)-2-2.3 微小円筒基材用スプレーコーティングシステム

本研究では、S1830(Shibley Company LLC 製)と AZP4210(AZ Electronic Materials 製)の2種類のポジ型フォトレジストを使用した。前者は、Si基板やガラス基板などに対して最も頻繁に使用されているフォトレジストであり、スピコーティングによって塗布されることが多い。後者は、スプレーコーティングによるフォトレジスト塗布の際によく使用されるフォトレジストである。また希釈液にはAZ5200(AZ Electronic Materials 製)とアセトンを使用した。前者はPGMEA(Propylene glycol monomethyl ether acetate)を主成分としており、スプレーコーティングの際、一般的に使用される希釈液である。後者は粘度が非常に低く、さらに沸点が低く、高い揮発性を有している。

実験結果によると、熱処理を行うことでフォトレジスト膜表面の状態が改善されることが判明し、特にノズル/基材間の距離が50-70mmで塗布を行うと、より滑

らかで、膜厚も均一なフォトレジスト膜が形成されることがわかった。また、直径 125 μm 基材の場合では、他の直径の基材の場合よりも熱処理による膜厚への影響が顕著であった。例えば、回転操作による影響に関して、直径 300~2000 μm の基材では共通して、0-250rpm にかけて膜厚が急激に減少し、その後、回転数が上がるにつれて少しずつ減少していく傾向がみられた。また、基材直径が大きくなっていくにつれ、フォトレジスト膜厚が薄くなっていく傾向がみられた。これらの原因としては、回転数や基材直径が大きくなることに伴って増加する遠心力による影響であると考えられる。しかしながら、直径 125 μm 基材を使用した場合には、フォトレジスト膜厚は回転数とは無関係であるという結果となり、他の基材とは異なった傾向を示した。

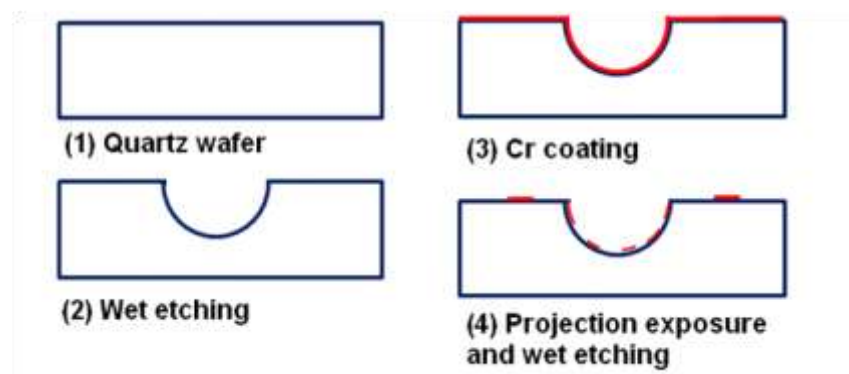


図③-(2)-2-2.3 レジスト膜厚と基材直径、回転速度の関係

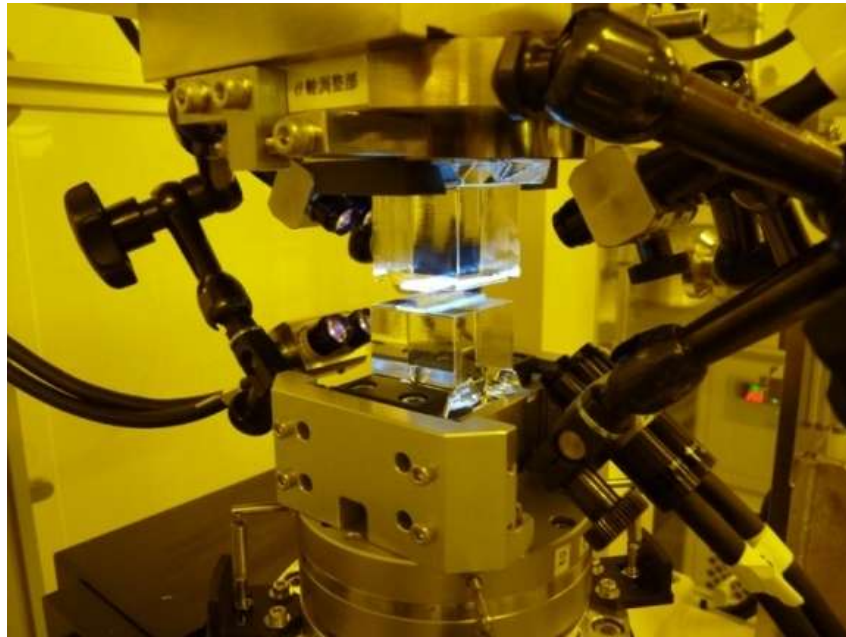
本研究の結果より、我々は、直径 125 μm 基材へのスプレーコーティングプロセスにおいては、他の要因が影響を及ぼしているという結論に至った。他の要因の詳細は未だ解明できてないが、基材の寸法・形状や熱容量が主に関係していると推測している。直径 125 μm 基材の場合、フォトレジスト液滴の大きさと基材直径が極端に違わないため、容易に基材全面をカバーできる。本実験で使用したスプレーコーティングシステムで生成されるフォトレジスト液滴サイズは、直径 5~20 μm 程であった。また、直径 125 μm 基材の場合、Si ウェハや他の直径の基材に比べ、熱容量がかなり小さくなる。そのため、希釈液の蒸発速度が早まると考えられる。以上より、未だ解明されていない部分はあるものの、フォトレジスト

膜表面の状態を改善し、信頼性向上と知見の蓄積に成功した。直径 125-2000 μm の微小円筒基材へ滑らかで均一なフォトリソ膜を形成することが可能となった。

解像度の良い露光プロセスを実現するには、マスクの溝内に形状の良いパターンを形成する必要がある。また、ファイバ基材と 3 次元露光モジュールのギャップをできるだけ狭くする必要がある。投影露光法は、モジュールの溝の中に高精細のパターンを形成する手段として有効である。投影露光法は、主としてパッケージ加工プロセスへの適用を目的としているが、焦点深度が深く ($\pm 50\mu\text{m}$)、最近、特に厚いレジストを用いる MEMS 応用に使われている。この解像度は従来のコンタクト法や他の半導体用リソグラフィ法より劣るが、多くの MEMS の要求に対応できる線幅 6 μm の形成が可能である。露光モジュールの作製に投影露光法を用いた。ファイバには、丸、角、多面体など種々の形状がある。当初の実験には、機械的強度と化学的安定性のある石英製で、直径 125 μm の通信用光ファイバを選択した。図③-(2)-2-2.4 は、開発中の石英製の露光モジュールの概略構造を示す。メタル層の露光には投影露光法 (ウシオ、UPL-58EX) を使った。現像後 (NMD-3)、Cr/Cr₂O₃ を Cr エッチング液で加工した。光通信用石英ファイバを H₂SO₄/H₂O₂ で 15 分処理し (115 °C) で保護有機膜を除去後、純水で洗浄した。スプレイコータで膜厚約 3 μm のレジストを室温で塗布した。塗布時ファイバをホルダにセットし 1000rpm で回転した。120°C で 20 分ベイキング後、レジスト付きファイバを、準備した露光モジュールにセットし、コンタクトアライナ (ユニオン光学 : PEM 800) で露光した後、NMD-3 で現像した。図③-(2)-2-2.5 に、作成した露光モジュールおよび開発した露光装置を示す。



図③-(2)-2-2.4 露光モジュールの製作工程

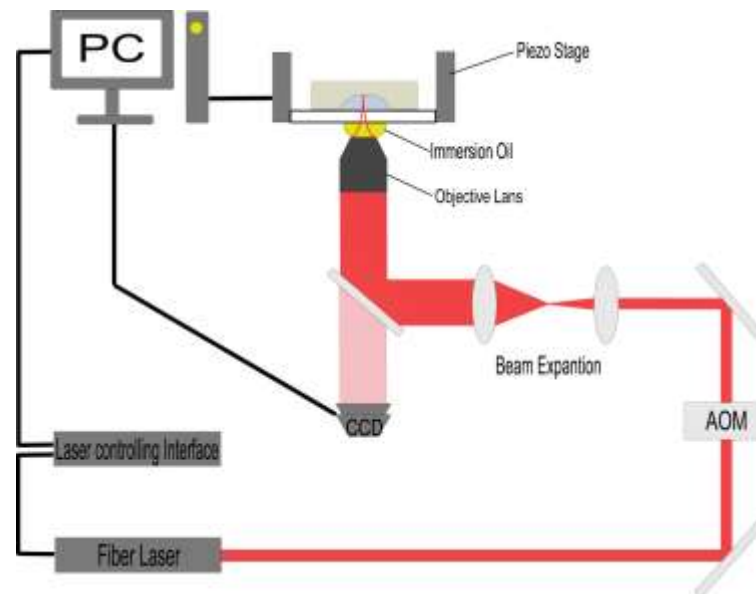


図③-(2)-2-2.5 露光モジュールおよび開発した露光装置

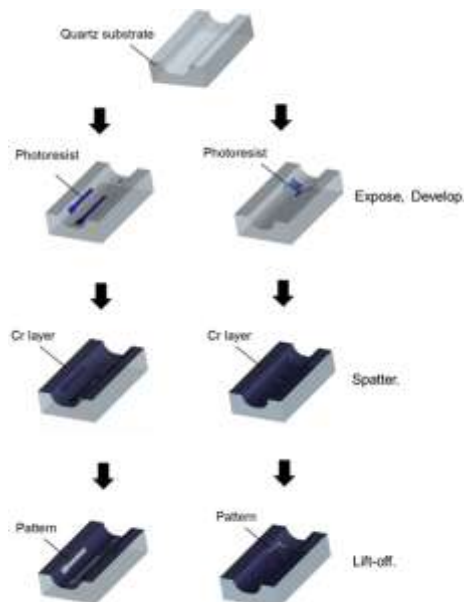
(2)-2-2-3 実証/基盤技術研究

投影露光技術を用いて繊維状基材向けの 3D 露光モジュールの開発に成功したが、ハーフパイプ溝内に $6\mu\text{m}$ よりも細い線幅のパターンが形成できないという問題があった。そこで、本研究ではこれらの問題を解決すべく、2光子吸収を用いたリソグラフィ装置を使用した三次元構造物表面への新しいパターンニングプロセスを提案し、従来の加工分解能を越える 3D 露光モジュールの開発を行った。本研究で従来広く使われてきた 1光子吸収によるものではなく 2光子吸収を利用したものをを使う理由は、本研究で使用する基板は表面がウェハのような二次元平面ではなく、基板に断面が半円状の溝が掘られた三次元構造を持っており、その溝内にリソグラフィを行うためである（以下ハーフパイプ基板）。1光子吸収を利用したリソグラフィではフォトリソの硬化がレーザー光の通った軌跡で起こるのに対し、2光子吸収を利用したリソグラフィではレーザーの焦点付近でのみフォトリソが硬化する。そのためハーフパイプ溝内へのリソグラフィには 2光子吸収を利用した露光方法の方が適している。また、2光子吸収を利用した露光では焦点付近でのみ硬化が起こりやすいという特性上、1光子に比べて非常に狭い範囲で硬化が起こり、回折限界を超えた加工分解能でフォトリソを硬化することができる。図③-(2)-2-2.6 に本研究でを使用した 3D レーザリソグラフィシステム装置の概略図を示す。本研究でを使用した 3次元露光装置では波長が 780nm の近赤外線を

照射し、前項で説明した 2 光子吸収の原理を用いてフォトレジストを硬化し、ハーフパイプ基板表面に固定された自立構造を形成する。この装置にはガラス基板とフォトレジストとの界面を正確に測定するオートフォーカス機能がついており、測定した場所を基準に $100 \times 100 \text{mm}^2$ 、深さ $300 \mu\text{m}$ の範囲で描画することができる。



図③-(2)-2-2.6 3D レーザリソグラフィシステム装置の概略図

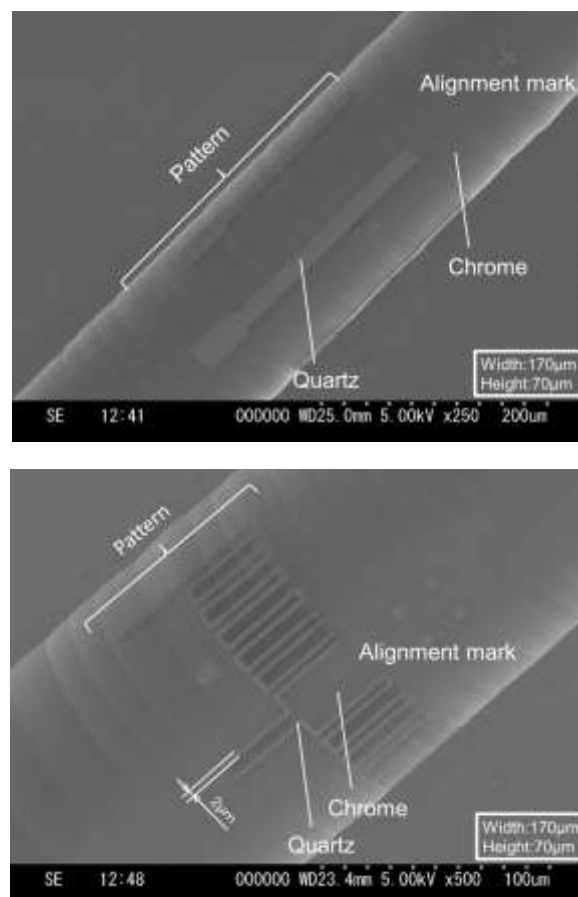


図③-(2)-2-2.7 3D 露光モジュール製作プロセス

以下のような製造プロセスのもと、繊維状基材向け 3D 露光モジュールの製造を

行う。またそのプロセスフローを図③-(2)-2-2.7 に示す

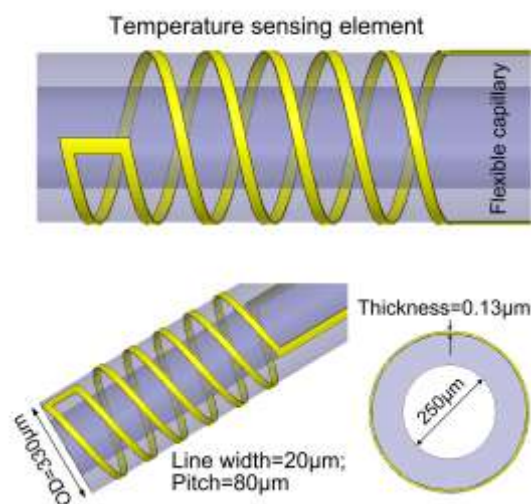
- ・ 使用するハーフパイプ基板のダイシングおよび表面処理
- ・ レジストの塗布および装置ガラス基板との接着
- ・ 3D レーザリソグラフィシステムによる露光および現像
- ・ クロムのスパッタリング
- ・ リフトオフ
- ・ O₂プラズマによる、残渣レジスト、ゴミの除去



図③-(2)-2-2.8 3D 露光モジュール

投影露光による繊維状基材向け 3D 露光モジュールではハーフパイプ基板溝内に最少線幅 6μm のパターニングが行えたのに対し、本研究により提案された 3D 露光モジュール製作プロセスでは最小線幅 2μm のパターニングを行うことに成功した。図③-(2)-2-2.8 に完成した 3D 露光モジュールの SEM 画像写真を示す。SEM 画

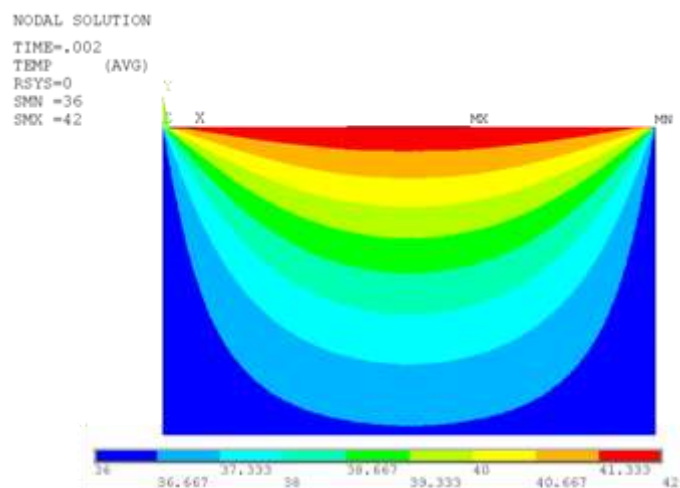
像写真を観ると分かるように溝中央のパターンはほぼ目標とする大きさ、形に形成できているのに対し溝の淵付近に形成したパターンは目標とするパターンの大きさ、形状からずれてしまった。その原因として前記のレジストと基板との密着性の問題のほかに CAD データと実際の基板の溝の形状が一致していなかったことが挙げられる。実際の基板の溝の形状と CAD データとを一致させるためには、基板の溝形状の正確な測定が求められる。本研究では共焦点顕微鏡を用いて基板の溝の形状を測定したデータを参考に CAD データを作成した。しかし、実験結果から実際の形状と測定結果との間に差があるということが示唆され、別の方法を用いた正確な形状の測定が今後精度良くパターンニングを行う上での課題である。図③-(2)-2-2.8 にその後、実験結果と比較し、修正を行ったプログラムで製作した 3D 露光モジュールの SEM 画像写真を示す。プログラムの修正により目標としたクロムパターンに近いものを作ることに成功した。



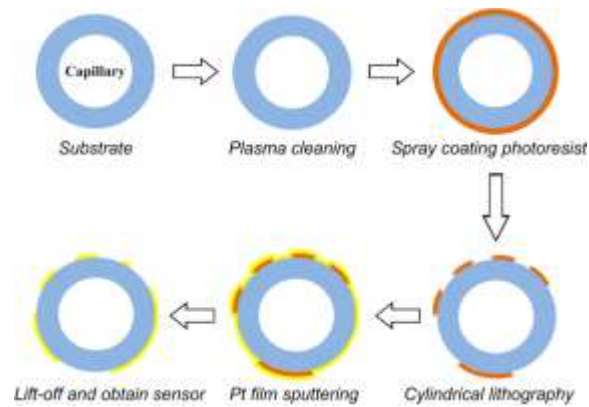
図③-(2)-2-2.9 繊維状温度センサの構造。

図③-(2)-2-2.2 に示すように、表面マイクロマシニング技術は、繊維状基材にマイクロデバイスを製造するための一つの大きな課題となっている。従来の半導体ウェハとは異なり、繊維状基材は、3次元表面形状を持っているので、従来の半導体ウェハ向けに確立されたマイクロマシニングプロセスは適用できない。本研究では、繊維状基材上への表面マイクロマシニング技術を確立し、抵抗型温度センサを作成した。図③-(2)-2-2.9 に示すように、温度センサの検出構造は白金 (Pt) のコイル数ターンが含まれる。Pt が良好な抵抗温度効果を持っており、高感度を実現するために、検出構造の材料として使用されることはよく知られている。

温度センサは、外部の測定回路に接続するために、2つのパッドがある。キャピラリー表面上に作製されるので、内部に流れる流体の温度をリアルタイムで測定することができる。キャピラリーの外径 (OD) は $330\mu\text{m}$ であり、内径 (ID) は $250\mu\text{m}$ である。コイルの線幅は $20\mu\text{m}$ であり、ピッチは $80\mu\text{m}$ である。Pt 膜は、マグネトロンスパッタ法により形成した。設計膜厚は約 $0.12\mu\text{m}$ である。有限要素ソフトウェア ANSYS によって検出コイルの温度分布をシミュレーションした。Pt 膜の厚さはキャピラリー基材の直径より十分薄いことを考慮して、迅速かつ正確に解析するために、Pt 膜と近い部分だけで2次元モデルを構築し、PLANE77 でメッシュ分割を行った。シミュレーション結果により、センサは迅速な応答特性を有し、例えば Pt 膜 ($0.12\mu\text{m}$ 厚み) の温度は、約 0.013ms で環境温度と同じになるといった特性を示すことがわかった。図③(2)-2-2.10 は、約 2ms で安定状態を実現したときの温度分布のシミュレーション結果を示す。

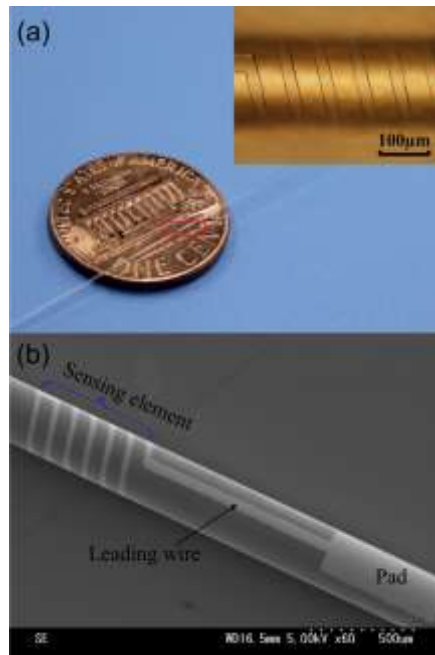


図③(2)-2-2.10 Pt抵抗型温度センサの温度分布:約 2ms で安定状態を実現した。

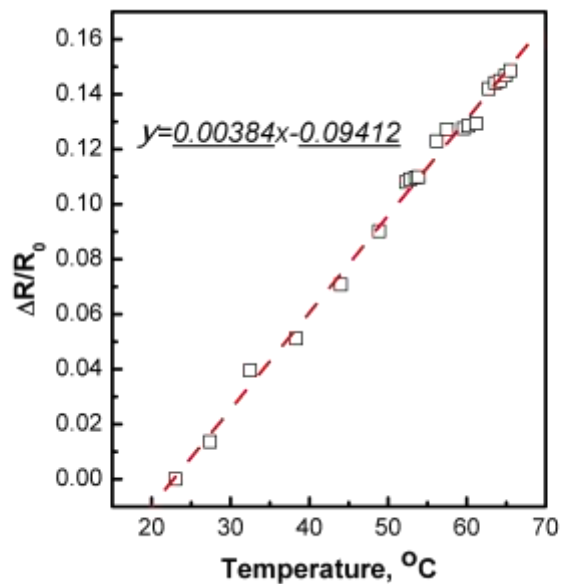


図③-(2)-2-2.11 マイクロ温度センサの基本的な製造プロセス

図③-(2)-2-2.11 はマイクロ温度センサの基本的な製造プロセスを示す。スプレー塗布した後、レジスト膜を 20 分間 120℃で熱処理した。立体投影リソグラフィでレジスト膜をパターンニングした。その後、Pt 膜スパッタリングおよびリフトオフ工程を順次実施した。上記微細加工プロセスでは、使用されるフォトレジストは、前出の、スピンコート法で最も一般的に使用されるレジストの一つである Shipley S1830 である。Pt 膜のスパッタプロセスについては、特殊な回転治具でキャピラリーを回しながら、スパッタをした。

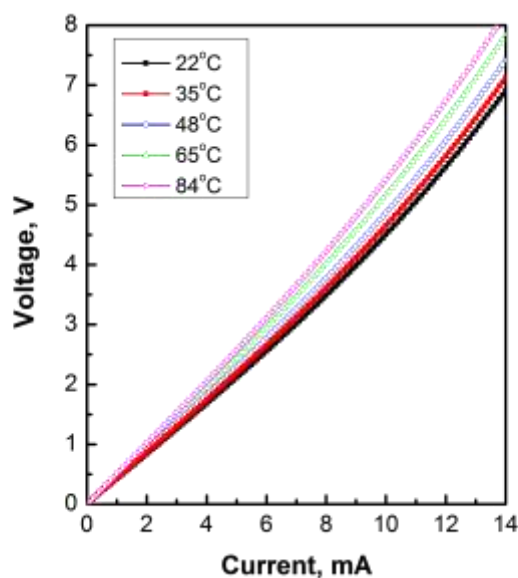


図③-(2)-2-2.12 作製した温度センサの写真。



図③-(2)-2-2.13 温度変化による温度センサの抵抗変化。

次に、リフトオフプロセスで図③-(2)-2-2.12 に示すように、最終的に、キャピラリーの表面にマイクロ温度センサを作成した。図③-(2)-2-2.12(a)に示すように、参照用コインの上に作成した温度センサを載せている。挿入図は温度センサの拡大図である。図③-(2)-2-2.12(b)は、キャピラリー表面上の検出コイル構造を示す。コイル構造の線幅は 20µm であり、ピッチは 80µm である。



図③-(2)-2-2.14 温度センサの電流 - 電圧 (IV) の関係曲線。

白金膜の抵抗による温度検出は、以下の数式に従って環境温度による抵抗値の変化を利用する：

$$R_t = R_0 (1 + \alpha (T - T_0))$$

R_t は温度 T におけるコイル構造の抵抗である。 R_0 は基準温度 T_0 におけるコイル構造の抵抗である。 α は抵抗温度係数 (TCR) である。図③-(2)-2-2.13 は、環境温度による温度センサの抵抗変化を示す。抵抗温度係数が図③-(2)-2-2.13 の結果により測定された。線形近似による膜厚 $0.12\mu\text{m}$ の Pt 膜の TCR は $0.00384 / ^\circ\text{C}$ の高い感度を示した。但し、この数値はバルクなプラチナの理論値 ($0.00385 / ^\circ\text{C}$) よりも少し低いが、他の MEMS 技術による温度センサと比べて、高いことが分かった。バルクなプラチナの理論値との違いは、おそらく Pt 膜のプロセス条件から予測した膜厚と実際に出来上がった膜厚との相違によるものである。図③-(2)-2-4.13 に示すようにスパッタ白金膜の熱的性質を特徴づけるために、作製した微小温度センサの電流 - 電圧 (IV) の関係曲線を試験した。それは明らかに得られた IV 曲線は徐々に増加する電流と直線から外れていることが分かる。また、直線からの IV 曲線の偏差が高い温度でより顕著であることがわかる。

(2)-2-2-4 まとめ

本研究では、繊維状基材へ連続露光するために、MEMS 技術を使った露光モジュールを開発し、繊維状基材へのフォトリソ塗布技術および薄膜の高精度マイクロマシニング技術を実現した。具体的には、以下の結果が得られた。

- ① 微小円筒基材へのスプレーコーティングにおいて、リアルタイムで熱処理を行うことでフォトリソ膜表面の欠陥を抑制できることを実証した。
- ② 微小円筒基材へのスプレーコーティングにおいて、直径 125 μm の微小円筒基材は、他の基材とは異なる特性を示すことを発見した。
- ③ 石英マスク溝内に投影露光法で 6-10 μm パターンを形成することにより、MEMS 露光モジュールを作製した。このモジュール技術で、従来の MEMS と新規露光技術の組み合わせによる、繊維状基材への立体露光プロセスが可能になる。
- ④ 3D レーザリソグラフィシステムを用いた三次元構造物表面への任意のパターニングプロセスを提案し、繊維状基材に対して 3D マスク投影リソグラフィを行うことを目的とした 3D 露光モジュールの開発を行った。3次元形状表面に最小線幅 2 μm のクロムパターンを任意に形成することが可能であることを実証した。
- ⑤ 連続リソグラフィプロセスのための新たな UV 露光装置の開発にも成功した。
- ⑥ 繊維状基材への温度センサの開発にも成功した。

今後、本研究により開発した MEMS 露光モジュールの作製技術、繊維状基材へのフォトリソ塗布および薄膜の高精度マイクロマシニング技術をナノ・バイオ技術に集積することによって、革新的な繊維状デバイスを開発する予定である

<参考文献>

- 21) C. A. P. Muller, G. R. Fox, "Lead titanate coatings on optical fibers deposited by reactive magnetron sputtering", *J. Phys. IV France* 8, 179-182(1998)
- 22) G. R. Fox, N. Setter, H. G. Limberger, "Fabrication and structural analysis of ZnO coated fiber optic phase modulators", *J. Mater. Res.*, 11, 2051-2061(1996)
- 23) H. C. Ko, M. P. Stoykovich, J. Song, V. Malyarchuk, W. M. Choi, C. Yu, J. B. Geddes III, J. Xiao, S. Wang, Y. Huang, J. A. Rogers, "A hemispherical electronic eye camera based on compressible silicon optoelectronics", *Nature*, 454, 748-753(2008)
- 24) J. G. Kim, N. Takama, B. J. Kim, H. Fujita, "Optical-softlithographic technology for patterning on curved surfaces", *J. Micromech. Microeng.*, 19, 055017(2009)
- 25) X. Zhang, X. N. Jiang, C. Sun, "Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures", *Sensors and Actuators*, 77, 149-156(1999)
- 26) T. Kanatake, "Exposure apparatus for a ball shaped substrate", US patent 6130742
- 27) R. A. Hines, "Cylindrical photolithography exposure process and apparatus", US 6274294B1
- 28) T. Katoh, N. Nishi, M. Fukagawa, H. Ueno, S. Sugiyama: "Direct writing for three-dimensional microfabrication using synchrotron radiation etching", *Sensors and actuators A: Physical*, 89 (1-2), 10-15 (2001)
- 29) <http://www.ball.co.jp/>
- 30) Y. Zhang, J. Lu, A. Mimura, S. Matsumoto, T. Itoh, "MEMS-based exposure module for continuous lithography process on fiber substrates", *Proceeding of IEEE MEMS 2010, Hong Kong, Jan. 24-28*, 380-383, (2010).
- 31) Y. Lu, Yi Zhang, J. Lu, A. Mimura, S. Matsumoto and T. Itoh "Three-dimensional photolithography for a fiber substrate using a microfabricated exposure module" *J. Micromech. Microeng.*, 20, 125013(10pp), (2010).
- 32) Y. Lu, Y. Zhang, J. Lu, A. Mimura, S. Matsumoto and T. Itoh "Spray coating technology of thin and uniform photo-resist layer on fiber substrate" , *Proceeding of 27th Sensor Symposium, Shimane, October 14 - 15, 2010*, pp.196-199

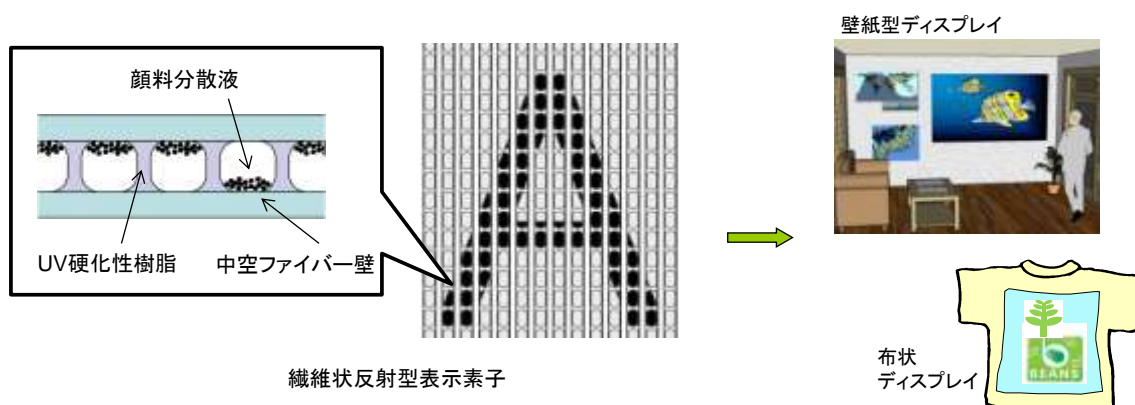
- 33) Yi Zhang, Jian Lu, H. Mekar, A. Ohtomo and T. Itoh, "Continuous photolithography system and technology for fiber substrate", Proceedings of Transducers 2011, pp.370-373

(2)-2-3 中空繊維状基材内への微細構造作製プロセス

(2)-2-3-1 はじめに

本項の研究開発では、中空の繊維状基材を利用する表示デバイス等の作製に必要な細管内への微小構造作製プロセスを開発し、あわせて試作するシート型表示デバイスによりその有効性を検証する。

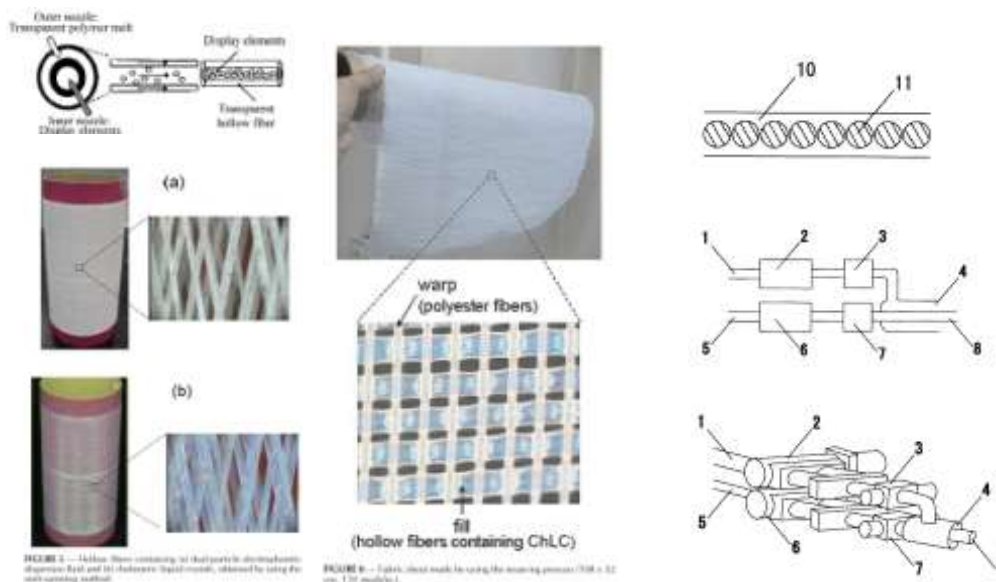
本節で報告する繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術開発においては、繊維状基材への微細加工による大面積かつ柔軟な布状デバイス製造にむけたプロセス技術を開発している。こうした布状デバイスに対する潜在的需要が大きいと考えられる各種ウェアラブル機器、または建物内装と一体化する壁紙型機器などの応用分野において、布状表示デバイスは特に実現が期待されるデバイスの一つである。繊維状の基材を集積する形式の表示デバイスの例としては、篠田プラズマ株式会社によるプラズマチューブアレイが実用化され、主にデジタルサイネージ用途への採用が進んでいる。この他、有機 EL ディスプレイを繊維状基材により製造する技術の開発事例がある。これらの表示デバイスはいずれも自発光型であり、カラー化・暗所での視認性・動画表示などの利点がある。しかし、衣類や壁紙と一体化した表示デバイスの特性としては、常時表示された状態を維持可能であることが特に重要と考えられる。そのため、低消費電力の反射型表示デバイス（いわゆる電子ペーパー）を繊維状基材により実現することは意義が大きいといえる（図③-(2)-2-3.1）。



図③-(2)-2-3.1 繊維状機材による反射型表示素子

中空の繊維状基材により反射型表示素子を実現することは過去にも試みられている（図③-(2)-2-3.2）。例えば、王子製紙株式会社による研究開発として、電気泳動粒子分散流体またはコレステリック液晶を封入した中空ファイバの量産可能な

製造プロセス（溶融紡糸法）およびウィービングによる布状集積化の事例が報告されている³⁴⁾。課題の一つとして、電気泳動インク等を用いる場合、顔料微粒子の拡散を防ぐ構造を繊維状基材内部に作成する必要があることが挙げられる。王子製紙の例では、中空ファイバ中には構造を設けず、ウィービングの際に交差する糸によりファイバが変形することで形成される区画を利用している。この方法ではファイバ壁の変形が大きく、シート状に集積した際の厚さ不均一につながる。このことが表示デバイス用途としては問題となったと考えられる。他のアプローチとして、東洋インキ株式会社による特許出願では、ファイバ形成時に管壁となる材料に機械的脈動を与えることによりインク液をカプセル状に分離する手法が提案されている³⁵⁾。こうした方法は、内径 100 μm 前後およびそれ以下の細管では精度等の観点から実現が困難と考えられる。



図③-(2)-2-3.2 繊維状機材による反射型表示素子の先行研究例

(左：王子製紙³⁴⁾、右：東洋インキ³⁵⁾)

本項の研究開発では、内径 100 μm 前後の長尺繊維状基材内部への構造作成を可能とするため、流体の自己組織化的挙動を利用するプロセスを検討した。具体的には、紫外線硬化樹脂等、硬化して固相となる流動性材料と、これに不溶で気相または液相のまま残る流体材料を微細管内で混合し、大きさと間隔が均一な気泡または液泡が連続して流れる状態を実現するパターン形成プロセス、およびこの状態から樹脂を硬化させることにより、均一な連続微細セル状構造を得るプロセスの開発を行った。こうしたセル状構造を持つ繊維状基材に対し、電極形成、ウ

イービングによる集積化等の技術を組み合わせることで、スケーラブル生産可能な特徴を持つ表示デバイス等の実現を目指した。

平成 22 年度までに、中空繊維状基材内に流体材料を内包するセル状構造を作製するための基本技術を開発した。主要な取り組みおよび成果として、第 1 に、マイクロスケール混相流を応用する中空繊維状基材内均一パターン形成の基本プロセス提案とモデル流体によるコンセプト実証を行った。この中では、各種物性の中空繊維状基材および多相を含む流体の組合せにより、目的とする構造形成が可能性であることを示した。第 2 に、T 型マイクロミキサーを用いるパターン形成のプロセス制御に必要な素過程の詳細計測と流体シミュレーション技術の開発を行った。これにより、流動条件とパターン形状の関係に関する基礎データの蓄積、流路断面形状およびぬれ性等がパターン形成挙動に及ぼす影響に関する新たな事実の確認とパターン均一性向上への応用、表面張力支配が強い場合の自由界面挙動を高精度に予測可能な流体シミュレーション用界面モデルおよび数値解法の構築、等の成果を得た。

平成 23～24 年度は、中空繊維状基材内パターン形成技術を利用し 20mm 角以上にわたって 100dpi 相当の均一構造を持つシート型表示デバイスの実現を目標に、セル状構造内包ファイバによるシート型デバイス試作に関する技術開発に取り組んだ。具体的には、シート型集積化に必要な構造形成ファイバの長尺化、均一性向上、シート型集積化プロセスの検討、機能性材料を用いた光学的変化の実証等を行った。また、さらなるパターン精度向上への取り組みとして、T 型マイクロ流路におけるスラグ流形成に関して、スラグ長さの変動状況を詳細評価する実験系を構築し、変動抑制の試みを行った。これと並行して、構築した流体シミュレーション手法を T 型マイクロ流路によるスラグ流形成過程の問題に適用し、実験と比較することで、現象の物理的説明とプロセス条件の定量的検討を試みた。さらに、混合部下流の長尺ファイバ領域を含むプロセス全体の数値シミュレーションを可能にするため、多量の流体スラグを含むマイクロ流路内スラグ流の流動を効率よく計算する数値モデルを検討した。

本項では、これらの研究開発における主要な成果に関して報告する。要素研究（平成 22 年度まで）の内容に関しては、多相内包セル状構造を実現するまでの基本プロセス開発と、T 型マイクロミキサーによるスラグ流形成への各種影響評価およびシミュレーション手法開発等の成果を要約する。実証／基盤技術研究（平成 23～24 年度）の内容に関しては、硬化プロセス改善によるデバイス試作と磁気駆動による動作実証、T 型マイクロ流路によるパターン均一性向上の達成、高精度流

体シミュレーションによるパターンの定量的予測等の成果を中心に報告する。

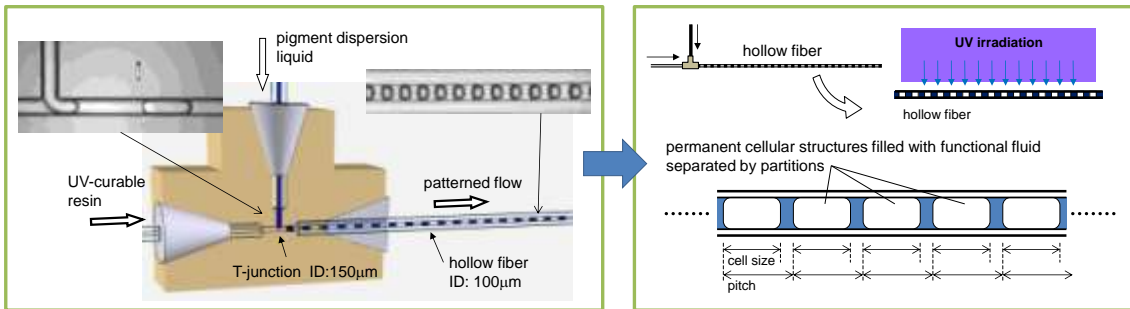
(2)-2-3-2 要素研究の概要 (H20～H22)

平成 20～22 年度の成果の要約として、中空繊維状基材内に流体材料を内包するセル状構造を作製するための基本プロセスの開発に関して記述する。

マイクロスケール混相流を応用する中空繊維状基材内均一パターン形成の基本プロセス提案とモデル流体によるコンセプト実証に関しては、内包液体の多相化を含むプロセス実証と構造ピッチ 250 μm 以下の達成を目標として研究開発を実施した。そもそも中空繊維状基材内部のような狭隘空間への加工を行う方法は限られており、基本プロセスの検討と実証は要素研究段階における中心的な課題といえる。本研究で提案するプロセスの特徴は、先行研究例に見られるような機械的制御により寸法が直接的に与えられる方法と異なり、マイクロスケールの流体现象を応用して規則的パターンを形成することにある。内径 100 μm オーダーのマイクロ流路内で互いに不溶な流体を混合させることで微小な気泡や液滴を形成する手法は、均一性の高いマイクロバブルやエマルション生成のプロセスとして有用であり、微小な固体ビーズ作成等への応用も図られている。混合に用いられるマイクロ流路構造として、連続相に対し分散相が垂直に合流する T 型マイクロ流路は基本的な構成の一つとなっている。T 型マイクロ流路による混合では、表面張力が支配的となることから、連続相と分散相がそれぞれ流路断面の全体または大半を占める柱状の流体領域（流体スラグ）となって交互に規則的に流れるスラグ流の状態となる傾向が強く、この性質が均一パターン形成に利用可能である。基本プロセス概念図を図③-(2)-2-3.3 に示す。プロセスは流体パターン形成と樹脂硬化の 2 つのステップに大きく分けられる。流体パターン形成のステップでは、T 型流路の直進側（連続相）には紫外線硬化性樹脂等の、硬化して固相となる樹脂材料、合流側（分散相）には電気泳動インク等の機能性流体材料を供給し、下流の中空繊維状基材内に所定の均一スラグ流パターンを形成する。樹脂硬化のステップでは、パターンが形成された中空繊維状基材を T 型マイクロ流路から切り離し、流体材料が停止した状態で紫外線照射等により樹脂側の相のみ硬化する。このとき他方の機能性流体材料は流動状態を保ったまま封止される必要がある。

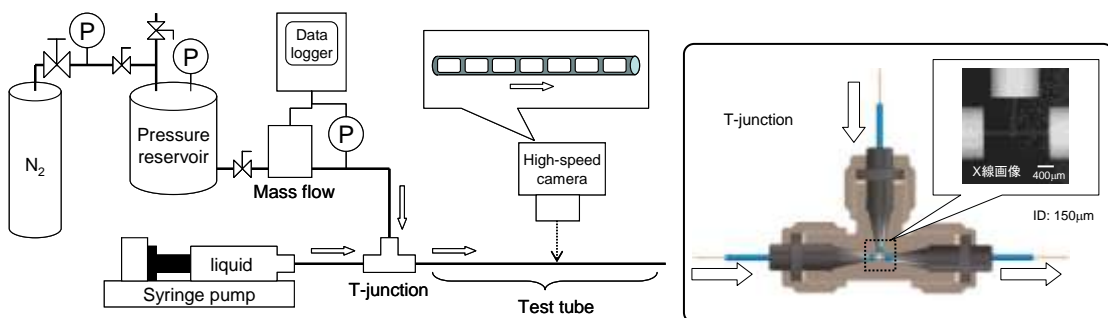
プロセス実証を進めるにあたり、封止される流体として単相の気体および液体（水系、油系）、多相の流体（固液、気液）での構造形成の可能性を検討した。多相の流体は、電場または磁場で駆動可能な顔料分散液や、界面の変形を利用する光学素子を想定したものである。なお構造ピッチ 250 μm の数値目標は、100dpi 相

当の素子密度を根拠としている。



図③-(2)-2-3.3 中空繊維状基材内均一パターン形成の基本プロセス

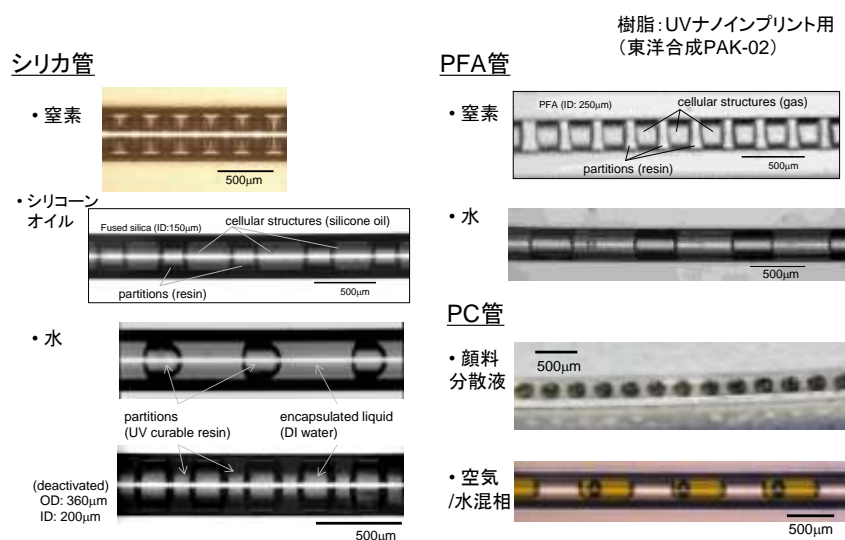
実験に用いる流体等の材料選定に関しては以下のように行った。硬化性樹脂材料としては、無溶剤で適度な粘性を持ち、微細加工に適した特性を有する UV ナノインプリント用樹脂（東洋合成 PAK-02）を採用した。封止される流体材料には、単相の気体として窒素、液体として純水およびシリコンオイル、多相（固液）の流体として顔料粒子分散液（イソパラフィン系溶媒）を使用した。中空繊維状基材としては、熔融シリカ管（不活性処理有/無）、樹脂細管（PFA、PC、PET）を使用した。中空繊維状基材の内径は 100~250 μm の範囲とし、外径は各材質とも 360 μm とした。パターン形成ステップで使用する T 型マイクロミキサーとしては、PEEK 製で内径 150 μm の円形断面を有するものを使用し、中空繊維状基材との接続は HPLC（高圧液体クロマトグラフィー）用のフィッティングにより行った。図③-(2)-2-3.4 にプロセスの構成要素（単相気体の場合）を示す。



図③-(2)-2-3.4 中空繊維状基材内均一パターン形成プロセスの構成要素

プロセス実証実験では、以下の事項について検討した³⁶⁾。第 1 に、選定した樹脂と各流体材料と各中空繊維状基材の組み合わせで、均一スラグ流が形成される条件が存在することを確認した。これには、流体材料が安定な界面を保持して流動

可能であることが必要であり、各材料の物性に加え、材料の組み合わせによる界面張力やぬれ性が関係する。互いに不溶であっても、界面張力が小さい場合はパターンが維持できないことが考えられる。結果として、選定した樹脂材料と上述した各流体材料の組み合わせは、いずれも安定な界面が維持され、均一スラグ流形成可能な流動条件を確認することができた。ただし、ここでいう均一スラグ流とは目視での判定であり、この時点で定量的な均一性評価は行っていない。第2に、形成されたスラグ流パターンを維持したまま樹脂を硬化させ、セル状構造内に各流体材料を封止することが可能であることを確認した。これに関しては、マイクロミキサーから中空繊維状基材を切り離し、紫外線を照射する過程でのパターン劣化の有無と、硬化後の流体材料の状態を評価した。結果として、中空繊維状基材のハンドリングに起因するパターン劣化や、少なくとも1時間程度のオーダーでの経時変化は認められず、これらがプロセス上の問題となる可能性は低いことを確認した。ただし、硬化プロセス中には樹脂の体積変化（収縮）があり、このことによるパターンの変形や劣化が生じる場合があることがわかった。また、流体材料と中空繊維状基材のぬれ性が高い場合には特にパターンの劣化が起りやすく、本プロセスには適さないという結果となった。構造ピッチに関しては、単相の気体および液体の場合に複数の条件下で250 μm をほぼ達成した。以上のプロセス実証実験で得られた各種材料による構造の例を図③-(2)-2-3.5に示す。

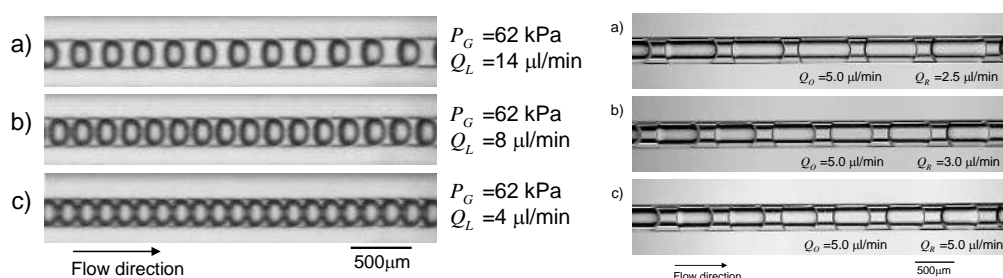


図③-(2)-2-3.5 プロセス実証実験で得られた各種材料による構造の例

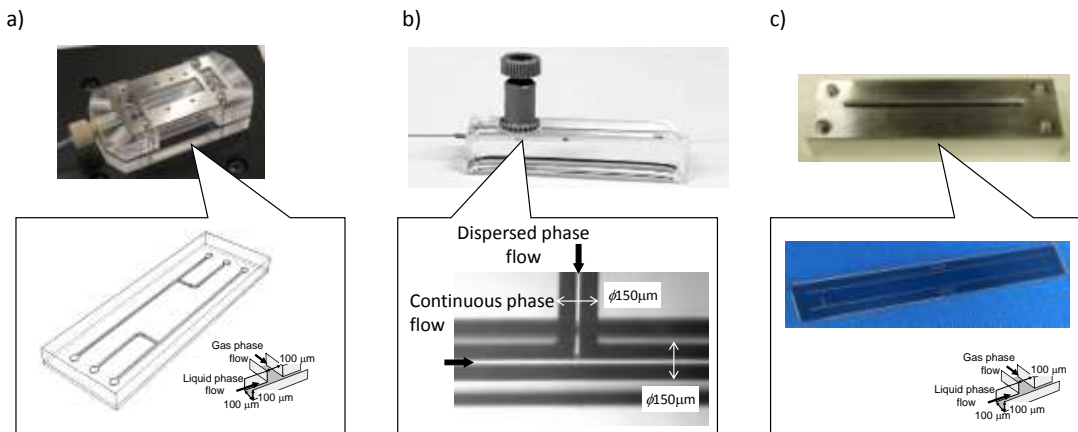
T 型マイクロミキサーを用いるパターン形成のプロセス制御に必要な素過程の詳細計測と流体シミュレーション技術の開発に関しては、スラグ流パターンによる構造寸法を調整可能とするプロセス制御手法の確立、パターン形成過程の数値計算を可能とする流体シミュレーション手法の確立を目標とした。固体ビーズ作成等のプロセスと比較した場合の本プロセスの特徴は、分散相ではなく連続相側の流体を硬化させて構造を得る点にある。このため、流体パターンの計測と制御においては、分散相だけでなく連続相の寸法評価も重要となった。また、マイクロ流路内混相流に関する近年の研究によると、流速が比較的小さく表面張力が支配的となる場合には、形成されるスラグ流のスラグ長さは各相流体の流量比と流路寸法に依存し、流量の絶対値や流体物性値の影響は小さいとされる³⁷⁾。しかし、文献で報告されているスラグ流形成挙動は評価に用いられるマイクロ流路の材質や加工方法等によってばらつきがあり、信頼性の高い評価系と評価方法を構築する必要があった。

以上を踏まえ、スラグ流形成過程の詳細計測では以下の事項について検討した^{38,39)}。第 1 に、高速度動画の直接観察に基づくパターン計測手法を構築し、材料供給流量とパターンの関係に関する基礎データの蓄積を行った。流量制御によるスラグ流パターン変化の例を図③-(2)-2-3.6 に示す。本研究で得られた結果では、図に示すようにスラグ長さの制御は流量比により可能であったが、スラグ長さが流量の絶対値や流体物性値の影響を受ける傾向も観察された。これについては、実証/基盤技術研究の段階で詳細に検討した。第 2 に、T 型マイクロミキサーの流路断面形状や表面状態がスラグ流パターン形成に及ぼす影響を調べた。このために、図③-(2)-2-3.7 に示すように内径 100 μm オーダーで断面形状および壁面ぬれ性が異なる 3 種類のマイクロ T 型流路を作成し、分散相スラグ形成過程の観察を行った。矩形断面流路としては PDMS 材料の成型と接合によるもの、および Si 基板への DRIE 加工と Pyrex 基板との陽極接合によるものの 2 種類を作成した。円形断面流路は透明エポキシ樹脂で保護した熔融シリカ管の側面に機械加工による穴あけを行うことで作成した。PDMS 流路は酸素プラズマ処理の有無により親水性または疎水性表面とした。Si 矩形断面流路および熔融シリカ管は親水性の表面となり、また接触角ヒステリシス（前進・後退接触角の差）が大きいという特徴がある。実験の結果、酸素プラズマ処理の有無による親水性または疎水性 PDMS 流路（矩形断面）を用いたぬれ性の影響の検討では、接触角が大きく異なるにも関わらず、スラグ形成過程への影響は小さいことがわかった（図③-(2)-2-3.8）。一方、親水性

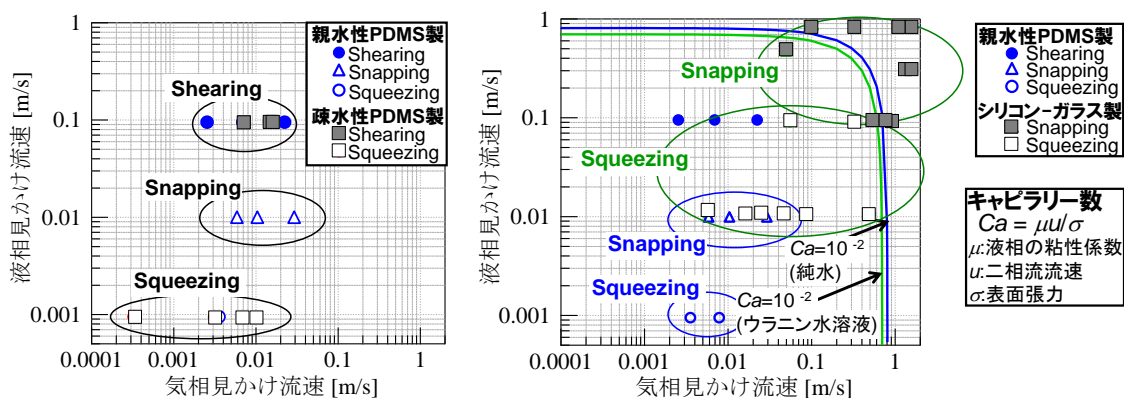
表面を持つ Si-Pyrex 流路（矩形断面）では、図③-(2)-2-3.9 に示すように明らかに PDMS 流路とは異なるスラグ形成過程を示した。この違いが生じる原因として、PDMS では接触角ヒステリシスが小さいため移動しやすい三相接触界線が形成されるのに対して、Si ではヒステリシスが大きいため三相接触界線は変化に追従できず液膜が形成され、その結果かえってスラグ形成は接触界線の影響を受けにくくなるという機構が考えられる⁴⁰⁾。このようにスラグ形成過程にはぬれ性（接触角）に加え接触角ヒステリシスが強く影響していると結論できる。また、パターン均一性を高めるためには、接触角ヒステリシスが大きい材料を用いることが有効であるといえる。断面形状の影響に関しては、矩形断面と円形断面では分散相による流路のブロックのしやすさに違いがあることからスラグ形成過程に影響があると考えられる。矩形および円形断面 T 型流路による実験の結果、矩形断面流路では円形断面流路に比べ壁面に沿って分散相が成長しやすい傾向が見られた。このことから低流量域ではスラグ形成機構に大きな違いはなく、高流量域では矩形断面流路の方がより粘性力や慣性力の影響を受けやすいと考えられる。



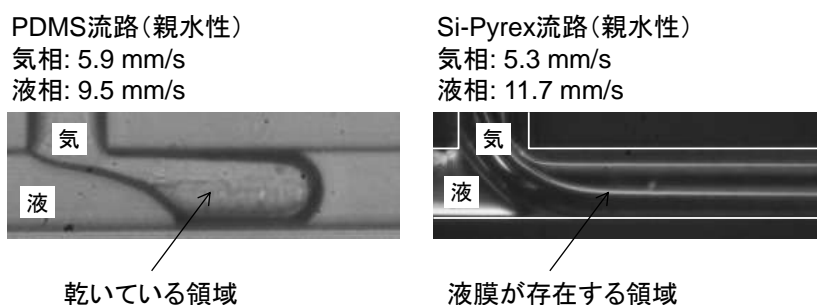
図③-(2)-2-3.6 窒素(左)およびシリコーンオイル (右) 分散スラグ流における流動パターン制御の例



図③-(2)-2-3.7 T型マイクロミキサー試験流路。a) PDMS (矩形断面、親水性・疎水性)、
b) 熔融シリカ管 (円形断面、親水性)、c) Si-Pyrex (矩形断面、親水性)



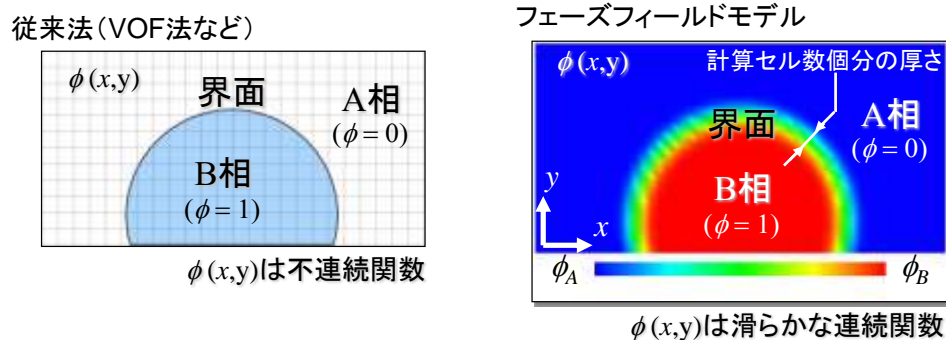
図③-(2)-2-3.8 スラグ形成過程に対するぬれ性および接触角ヒステリシスの影響



図③-(2)-2-3.9 T型マイクロミキサーにおけるスラグ流形成過程 (ぬれ性の影響)

流体シミュレーション技術に関しては、T型マイクロ流路によるスラグ流形成メカニズムの把握を目的として、以下の開発を実施した。マイクロスケール流体で

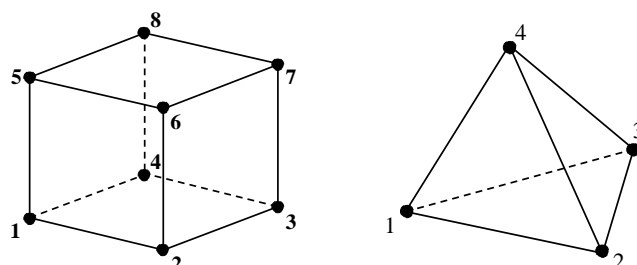
は、数 cm～数 m といったスケールの現象に比べ、表面張力が現象に大きく影響を及ぼす特徴がある。一般的に、スラグ流れのような流体が大きく変形し分裂するような現象を解析する場合には、二相流の扱いとして A 相を 0、B 相を 1 といった界面関数を導入した数値シミュレーションが行われ、界面曲率に基づく表面張力の表現により、効果が考慮される。ここで、数 cm～数 m のスケールでは、界面曲率がそれほど大きくなるため現象に及ぼす影響が少ない。しかしながら、マイクロスケールでは、界面曲率が非常に大きくなる場合が多く、コンピュータ上での数値が増幅してしまう数値不安定性の問題が生じる。界面曲率に関する数値不安定性は、もともとマイクロスケールでは数 cm～数 m スケールに比べて界面曲率が大きくなるために生じるが、それに加え、数値計算上、不連続な値で定義された界面関数は A 相と B 相の界面で値の変化が急激となり、不連続な界面での曲率が無限大に近い値になるため、大きな数値不安定性を生む原因になっている。また、界面における大きな曲率の値は、数値不安定性を生じさせるとともに、A 相と B 相の体積保存性を乱させるという悪影響を与える大きな要因になっている。本研究では、A 相と B 相の界面が不連続とならず、連続的な変化を定義でき、かつ連続的な変化の度合いを一定に保ちながら計算を行うことのできる Phase-Field 界面モデルを用いた二相流れ数値解法^{41,42)}について検討した (図③-(2)-2-3.10)。



図③-(2)-2-3.10 Phase-Field 界面モデル概要

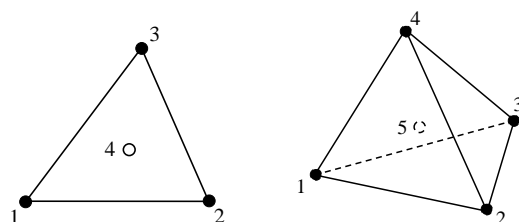
T 型マイクロ流路を数値計算上、分割するための格子形状は、図③-(2)-2-3.11 に示す正六面体および四面体を採用した。正六面体要素は、適用可能な計算モデル形状に制約はあるが、規則的な分割および規則性を利用した数値計算上の理論展開が可能のため、計算の効率化および界面における評価が扱い易く、界面曲率の数値不安定性による体積保存性の乱れも四面体要素に比べて少ない。本研究では、正六面体要素に対しては、フラックス量のつり合いにより離散方程式を形成

する体積の保存性に優れた有限体積法を適用した。四面体要素に対しては、任意の計算モデル形状への適用性に優れた気泡関数要素 (図③-(2)-2-3.12) による有限要素法⁴³⁻⁴⁶⁾を用いた。



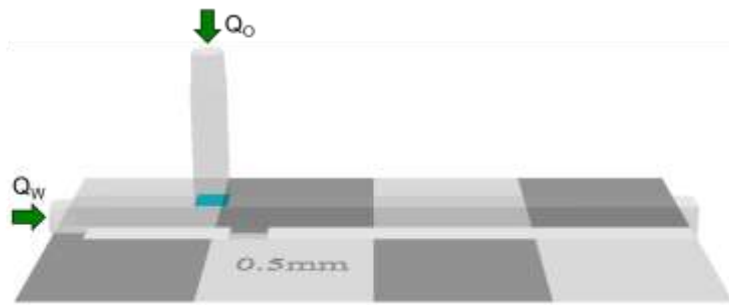
図③-(2)-2-3.11 正六面体要素と四面体要素

ここでは、四面体要素における界面曲率の数値不安定性を克服するための陰的有限要素法⁴⁷⁻⁴⁹⁾、および体積保存性の乱れの問題の解決として、気泡関数要素による体積補正法^{50,51)}を開発した。A相とB相における体積補正を行う場合には、一般的に、用いる要素の頂点の界面値補正が考えられるが、これらの頂点は、要素ごとに独立しておらず、特に任意分割の場合には、不規則に各一つの頂点に多くの要素が隣接しているため、全体の要素のバランスを考慮した頂点での補正は困難である。このことから、本研究では、各要素で独立の節点となる重心点の値を有する気泡関数要素を採用し、この重心点を用いて体積補正法を行う手法を検討した。



図③-(2)-2-3.12 各要素で独立の節点を有する2次元と3次元の気泡関数要素

表面張力による現象の影響および開発した体積補正法の効果の検証として、図③-(2)-2-3.13に示す矩形幅 $100\mu\text{m}$ のスラグ流れ計算を行った。 Q_0 には分散相、 Q_w には連続相を流入させている。流入量はそれぞれ $6\mu\text{l}/\text{min}$ である。



図③-(2)-2-3.13 矩形幅 100 μm のスラグ流れ計算モデル

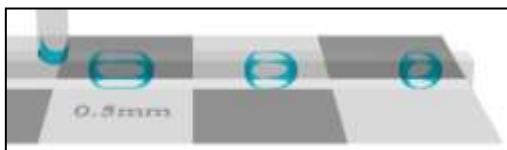
分散相にシリコンオイル、連続相に水の密度および粘性係数を用い、表面張力係数 σ (mN/m) を 0 (表面張力の効果なし), 10 (実際の表面張力の約 1/4), 20 (実際の表面張力の約 1/2) とした場合のスラグ流の計算結果を図③-(2)-2-3.14 に示す。同図(a),(c),(e)は体積補正法なし、(b),(d),(f)は体積補正法ありの結果である。表面張力なし場合は、計算結果に大きな違いはみられないが、スラグが形成されていない。一方、表面張力の効果を考慮した場合は、体積補正法なしでは、体積の保存性の乱れによりスラグの形成後に時間の経過とともにスラグの大きさが小さくなっているのに対し、体積補正法ありでは、スラグの形成後に時間が経過してもスラグの大きさが保たれていることがわかる。



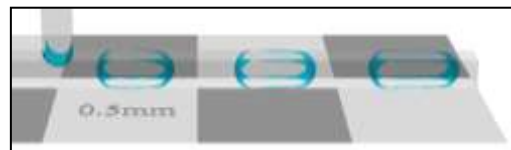
(a) $\sigma = 0\text{mN/m}$, 体積補正なし



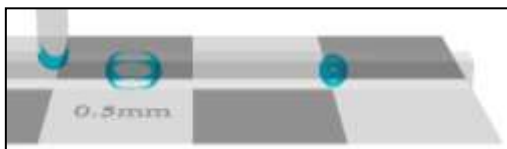
(b) $\sigma = 0\text{mN/m}$, 体積補正あり



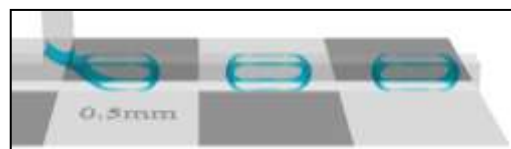
(c) $\sigma = 10\text{mN/m}$, 体積補正なし



(d) $\sigma = 10\text{mN/m}$, 体積補正あり



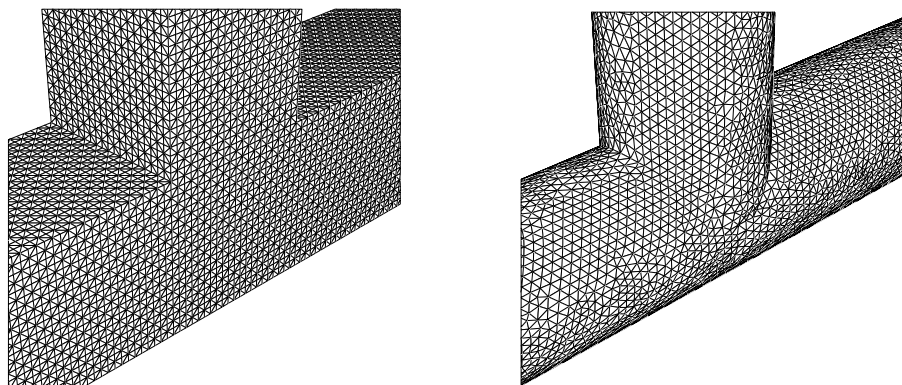
(e) $\sigma = 20\text{mN/m}$, 体積補正なし



(f) $\sigma = 20\text{mN/m}$, 体積補正あり

図③-(2)-2-3.14 表面張力による現象の影響および開発した体積補正法の効果

次に、図③-(2)-2-3.15 の規則分割を用いた矩形、不規則分割を用いた円形断面 T 型流路での計算結果を図③-(2)-2-3.16 に示す。 Q_0 、 Q_w の条件は図③-(2)-2-3.14 と同様であり、実際の表面張力係数を用いた。いずれも安定したスラグ流が形成されていることから、開発した解法の有効性が示された。



図③-(2)-2-3.15 規則分割を用いた矩形および不規則分割を用いた円形断面 T 型流路



図③-(2)-2-3.16 矩形および円形断面 T 型流路の計算結果

(2)-2-3-3 実証・基盤技術研究 (H23~H24)

平成 23~24 年度は、実証／基盤技術研究として、前年度までに基本プロセスを開発した中空繊維状基材内パターン形成技術を適用し、セル状構造内包ファイバによるシート型デバイスを試作することでプロセスの有効性を実証する技術開発、およびそれに関連する T 型マイクロ流路スラグ流パターン均一性向上等の基盤技術開発に関する取り組みを実施した。

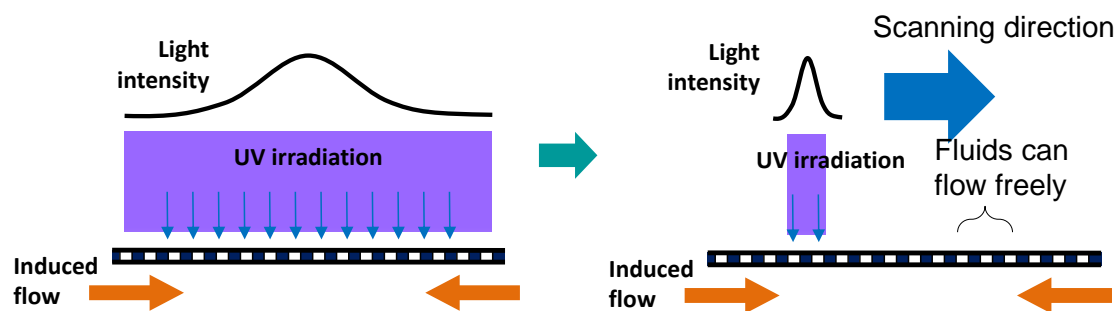
デバイス試作に関しては、20mm 角以上にわたって 100dpi 相当の均一構造を持つシート型表示デバイスの実現を目標とした。具体的には以下の各課題への取り組みを実施した。

第 1 に、シートを構成するために必要な量の長尺基材の加工を実現するため、前年度までに開発した中空繊維状基材内構造形成プロセスの改良・拡張を行った。前述したように、紫外線硬化性樹脂と各種材料流体の組み合わせにより均一スラグ流パターン形成とセル状構造作成が可能であることは実証済みであったが、この時点では長さ 100mm を超えるような区間では均一性が低くなる課題があった。

均一性低下の要因としては、T型マイクロミキサーによるスラグ流形成時の長さ変動、中空繊維状基材中をスラグ流が流動中に生じるパターンの劣化、および樹脂硬化時の体積変化（収縮）が考えられた。このうちスラグ流形成時の長さ変動と流動中のパターン劣化については、分散相のぬれ性が十分小さくない場合を除いて、回避可能な流量条件が実験的に得られ、長さ 500mm 程度の中空繊維状基材の全長に渡って均一性の高いスラグ流パターンを形成することは可能であった。これに対して、樹脂硬化時の体積変化に伴う変形については、硬化プロセスの改善が必要と考えられた。図③-(2)-2-3.17 に樹脂硬化時に変形したセル状構造の例を示す。中空繊維状基材の中心軸付近が図中右方向に力を受けたと見られる変形を示しており、その度合いは場所によって異なっている。こうした変形が生じる原因として考えられる機構を図③-(2)-2-3.18（左側）に模式的に示す。通常、樹脂硬化プロセスはスラグ流パターンが形成された中空繊維状基材に波長 365nm の UV ランプによる紫外線を照射して行う。このとき、照射される紫外線強度に分布があると、強度が大きい領域の樹脂が早く硬化するため、その領域の体積収縮が周囲より早く進行し、負圧が生じる。この結果、硬化の進行が遅い領域内の樹脂および流体材料には、先に硬化が進んだ領域に向かって力が働く。また硬化の際は半径方向外側が中心付近より早く進行するため、中心付近のみが軸方向に変形して図③-(2)-2-3.17 のような非対称形状となると推定される。この対策として、一つには中空繊維状基材の全長に渡って均一な強度の紫外線照射を行うことが考えられる。しかし、この方法は大型の光源が必要となることに加え、全体が負圧状態となることが予想されるなどの問題がある。他の方法として、図③-(2)-2-3.18（右側）に示すように、紫外光の局所的な照射を軸方向に走査することで未硬化の領域の樹脂および流体材料が変形することなく流動可能とするスキャン硬化プロセスが考えられる。この方法では、収縮による寸法変化が避けられないこと、高速化が困難であることなどが問題となるが、残留応力の少ないセル状構造を小型の光源で作成可能という利点がある。そこで、本研究では後者の方法により硬化プロセスの改善を図った⁵²⁾。

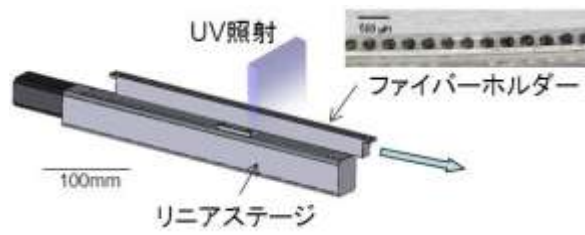


図③-(2)-2-3.17 樹脂硬化時に変形したセル状構造の例

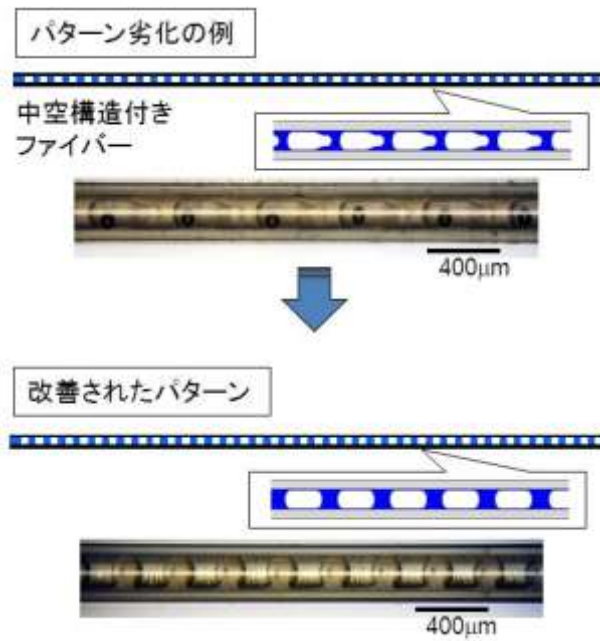


図③-(2)-2-3.18 露光プロセス改善方法の概念図

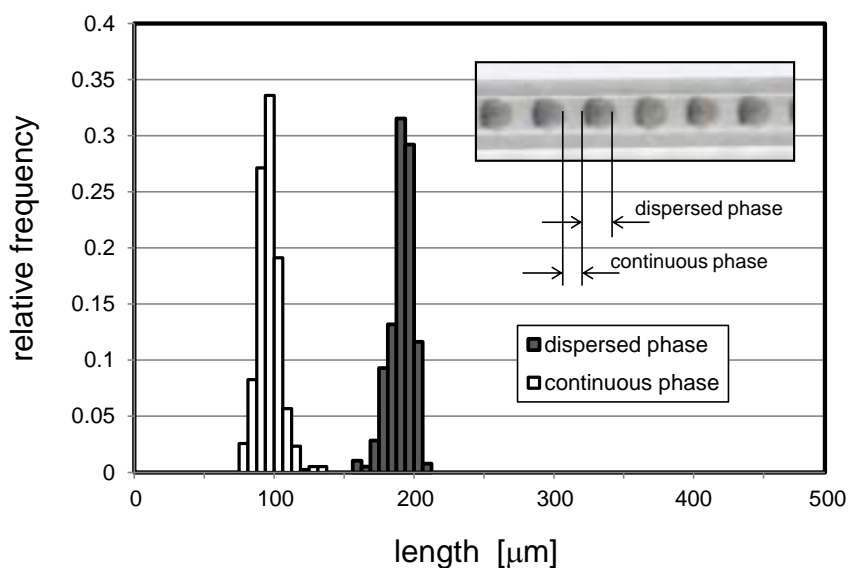
スキャン露光機構は、図③-(2)-2-3.19 に示すように、スラグ流パターンが形成されたファイバをホルダに固定し、電動リニアステージにより一定速度で移動させながらスリット状の紫外光を照射する構成とした。紫外線光源としては、波長 365nm、放射強度 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ の LED 光源を使用した。この機構の採用により、図③-(2)-2-3.20 に示す例のように露光後のセル状構造の形状および寸法の均一性が向上した。図中の構造は、内径 $100\mu\text{m}$ の PC 中空ファイバを基材とし、流体材料として顔料粒子分散液（イソパラフィン系溶媒）を使用したスラグ流パターンに対して、送り速度 $2\text{mm}/\text{s}$ で露光を行った結果を示している。従来は長さ 100mm を超えるような長尺のファイバではセル状構造の形状が一定とならず均一性の評価が困難であったのに対して、改善後は長さ 300mm 超のファイバにおいて、構造の寸法計測により統計値が取得可能となった。寸法計測は流動中のスラグ長さ計測と同様の画像処理により行った。同じサンプルに対して、各相長さのヒストグラムを評価した結果を図③-(2)-2-3.21 に示す。セル状構造寸法の変動係数（標準偏差／平均値）の値は数%のオーダーであり、流動中のスラグ長さ計測で得られる値より大きい傾向がある。その意味では、硬化プロセスの均一性維持に関してはまだ改善の余地があるといえる。図③-(2)-2-3.22 に露光時の送り速度がセル状構造の形状に及ぼす影響の評価を行った結果を示す。送り速度が大きくなると形状の非対称性が増す傾向が見られる。こうした傾向を利用することで、送り速度と紫外線強度の組合せによるセル状構造の形状制御等の応用も考えられる。



図③-(2)-2-3.19 セル状構造内包ファイバ連続硬化用露光機構の構成図

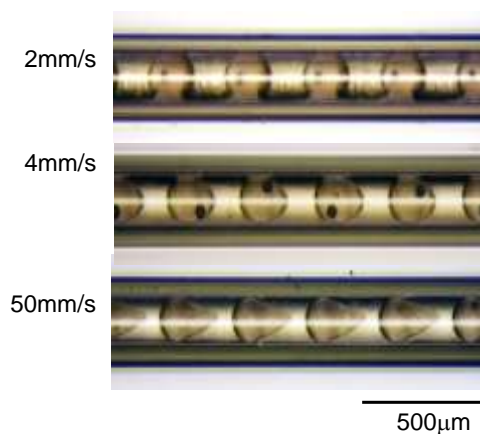


図③-(2)-2-3.20 セル状構造内包ファイバ硬化プロセスの改善結果。この例における改善されたパターンではセル状構造の長さおよびピッチの平均値はそれぞれ 190 μm 、280 μm 、変動係数はそれぞれ 4.6%、3.5% (変動係数=標準偏差/平均値)



図③-(2)-2-3.21 液相・固相長さのヒストグラム (300mm サンプル)

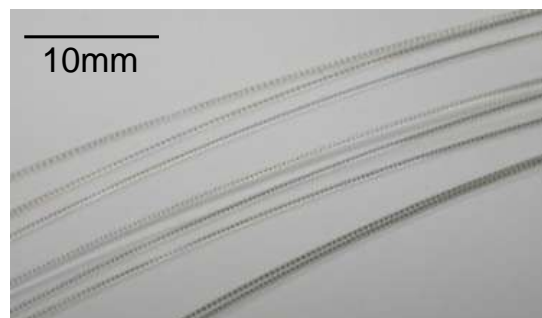
変動係数 : 4.6% (液相)、9.2% (固相)



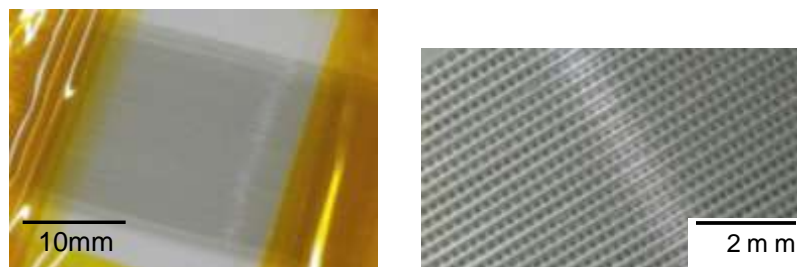
図③-(2)-2-3.22 セル状構造内包ファイバ露光硬化時の送り速度の影響

デバイス試作の取り組みの第 2 として、シート型集積化プロセスの検討を行った。硬化プロセス改善により長さ 300mm 以上のセル状構造内包ファイバ作成における歩留まりが向上したことを受け、平面型デバイス試作に必要な量のファイバの作成が可能となった。そこで、電気泳動による反射型表示素子を想定し、透明電極付き基板で構造内包ファイバのリボン状バンドルをはさむ構成のデバイスを試作した。使用した中空ファイバは PC の線引加工による外径 360 μ m、内径 100 μ m の細管であり、材料流体としては光インプリント用の紫外線硬化性樹脂とカーボンブラックを炭化水素系溶媒に分散した顔料分散液を用いた。セル状構造

のピッチを表示素子の一つの画素寸法として、約 90dpi に相当する構造内包ファイバを約 1500mm 使用し、22mm×20mm の領域を形成した。作成した構造内包ファイバを図③-(2)-2-3.23 に、シート型集積化したデバイス試作例を図③-(2)-2-3.24 に示す。今回採用した構成は、ファイバの反りを抑えるため ITO 膜付きガラス基板を使用したため、電極を含めた柔軟性は有していないものの、ファイバ状の柔軟素材で形成された新しい形式のシート型表示デバイスの主要部分として初めて試作されたものである。



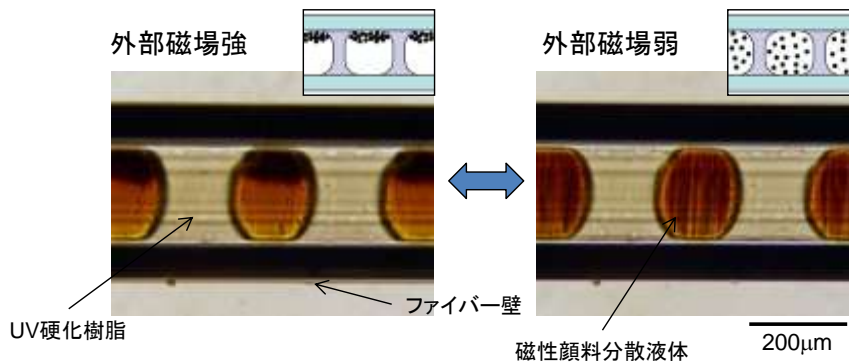
図③-(2)-2-3.23 試作されたセル状構造内包ファイバ



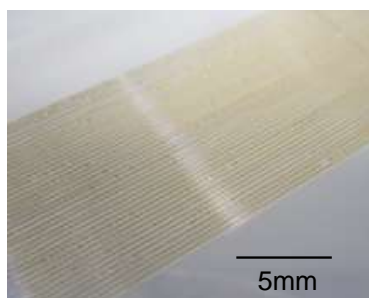
図③-(2)-2-3.24 セル状構造内包ファイバによるシート型デバイスの試作例

デバイス試作の取り組みの第 3 として、機能性材料を用いた光学的変化の実証等を行った。上記試作デバイスは、顔料分散液中の帯電したカーボンブラック粒子に対する電場印加による電気泳動効果を利用することを想定している。しかし、現状ではファイバの管壁が約 130 μm と厚さが大きいため、効果の発現に高電圧が必要となる点が問題となる。そこで、磁性コロイド溶液を用いた磁気泳動による表示方式を検討した。磁性コロイド溶液としては、イソパラフィン系溶媒にマグネタイト微粒子を分散したものを使用した。図③-(2)-2-3.25 にセル状構造内で外部磁場に応じて磁性粒子の分布が変化の様子を示す。これにより濃淡の光学的変化が生じることから、試作した構造で表示素子を構成することの可能性が示された。磁性コロイド内包ファイバに関して長尺加工を行い、シート型デバイス形状に集積化した結果を図③-(2)-2-3.26 に示す。表示素子としてコントラストを高

めるには、磁性コロイド溶液溶媒の無色化・不透明化など、流体材料の特性改善が必要となる。また、電場による駆動方式を可能にするためには、セル状構造内部の流体材料と電極との距離が課題であり、中空繊維状基材内部への電極形成や、ファイバ壁を介して電気伝導可能な材料・構造などの検討が必要となる。



図③-(2)-2-3.25 磁性コロイド溶液を用いたファイバ型表示素子の駆動の様子

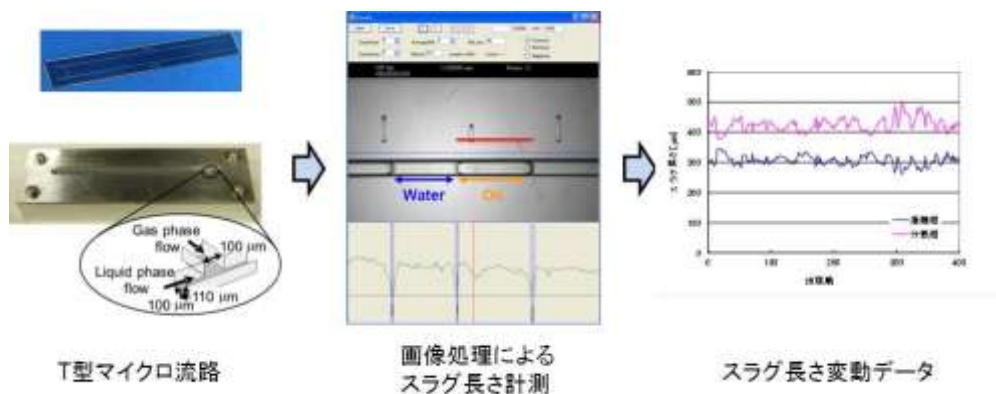


図③-(2)-2-3.26 磁性コロイド溶液内包ファイバによるシート型デバイスの試作例

基盤技術開発の取り組みとして、さらなるパターン精度向上を目的に T 型マイクロ流路スラグ流パターン形成過程における均一性向上に関する検討を行った。具体的には、T 型マイクロ流路におけるスラグ流形成に関して、スラグ長さの変動状況を詳細評価する実験系を構築し、変動抑制の試みを行った。これと並行して、構築した流体シミュレーション手法を T 型マイクロ流路によるスラグ流形成過程の問題に適用し、実験と比較することで、現象の物理的説明とプロセス条件の定量的検討を試みた。さらに、混合部下流の長尺ファイバ領域を含むプロセス全体の数値シミュレーションを可能にするため、多量の流体スラグを含むマイクロ流路内スラグ流の流動を効率よく計算する数値モデルを検討した。

T 型マイクロ流路におけるスラグ流変動低減に関する取り組みでは、流体パターン形成時のスラグ長さ変動と圧力変動を詳細に計測することで変動の特徴抽出と、

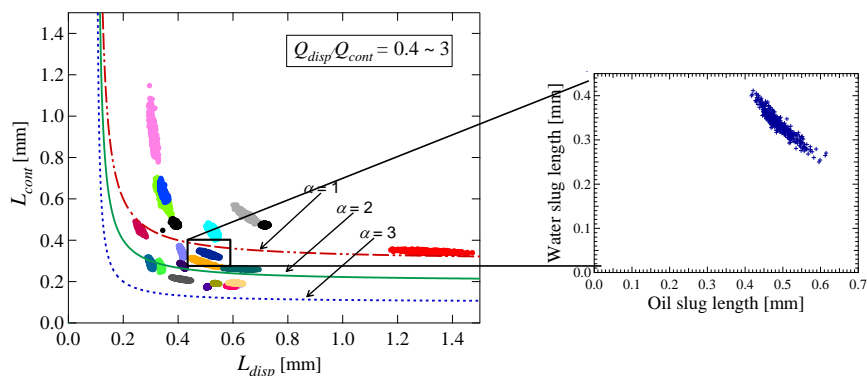
変動要因の推定ならびにその影響の抑制を図った⁵³⁾。シリコンの DRIE 加工とガラス陽極接合による 100×100 μm 矩形断面マイクロ流路チップを使用し、高速度カメラによる流動パターンの観察から、図③-(2)-2-3.27 に示すような画像処理により個々の流体スラグ長さを計測する手法を構築した。



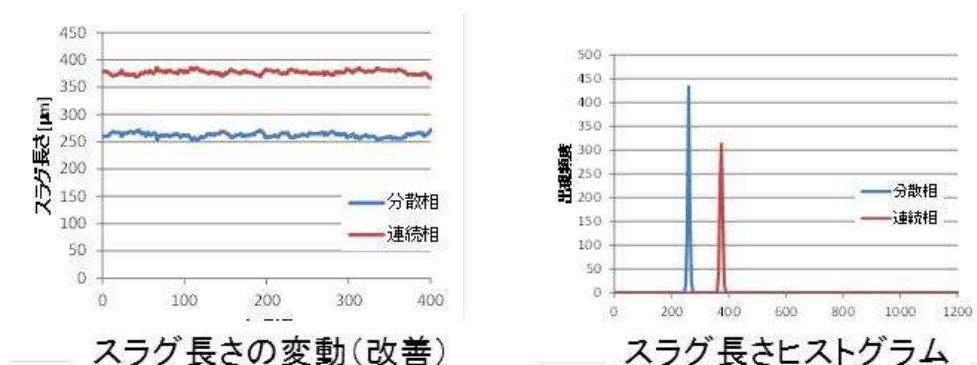
図③-(2)-2-3.27 T型マイクロ流路によるスラグ長さ変動の計測

壁面ぬれ性の影響を評価した前年度までの結果を踏まえ、ここでは連続相の固液接触角がゼロ（壁面が常にぬれている状態）とみなせる状況に限定して実験を行った。モデル流体として、連続相には純水、分散相にはシリコンオイルを使用した。この場合にスラグ長さが変動する要因としては、材料流体供給系の変動による影響、混合部および下流流路における圧力変動の影響等が考えられる。計測されたスラグ長さの時系列データは、ほとんどの場合に連続相と分散相のスラグ長さ変動の主要成分が図③-(2)-2-3.27 および図③-(2)-2-3.28 のように逆の相関を示す結果となった。各相の流体供給系は独立しているため、この変動はポンプの脈動等、材料流体供給系の上流部での変動を直接反映したものとは考えにくく、混合部以降の圧力変動と流体供給系配管部の圧縮性が関係していることが示唆された。圧力変動に関しては、光ファイバ型圧力センサを分散相の合流部直前に設置することで高時間分解能計測に成功したが、その結果によると、実際にスラグ流形成時には大小の周期で圧力変動があることが示されている。材料流体供給系の変動に関しては、ポンプ（シリンジポンプ）と流路を接続する配管のうち、上流側に内径が大きい樹脂管、下流側に内径が小さいガラス管を使用することで、短周期の流量変動の低減を図った。さらに、各相の流量を変化させた際のスラグ長さとその変動挙動を調べたところ、一般に流量が大きく混合部圧力が高い場合にスラグ長さ変動の振幅が小さく、均一性が高い傾向が見られた。特に連続相の

流速（みかけ流速）が $3 \times 10^{-2} \text{m/s}$ を超える条件では、図③-(2)-2-3.29 に示すように各相の変動係数が 1% 台となる高い均一性のパターン形成が実現された。



図③-(2)-2-3.28 T型マイクロ流路による各相スラグ長さの相関



図③-(2)-2-3.29 T型マイクロ流路によるスラグ長さ変動の計測

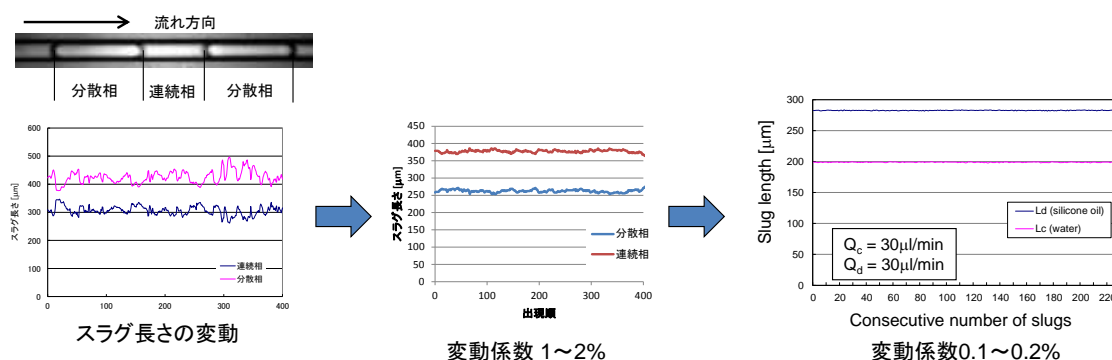
混合部および下流流路における圧力変動の影響に関しては、後述する二次元二流体シミュレーションによる検討から、形成されたスラグ流パターンの時間的な変動が合流部における圧力に影響を与え、その結果スラグ流形成に影響を与えるという変動機構が示唆された。この影響は下流流路が短い場合ほど顕著であり、流路を長くすることで抑制可能と考えられる。これらの知見を踏まえて、スラグ長さ変動の抑制に有効な対策を検討した。即ち、T型合流部の上流側に関しては、流体供給側の短周期変動を低減する高抵抗流路を設け、その後は剛性の高い流路のみで構成し、下流側に関しては、出口配管接続部までの流路長が長い構造とする。これらの対策を行った改良 T 型マイクロ流路を図③-(2)-2-3.30 に示す。この流路を用いたスラグ長さ計測の結果、図③-(2)-2-3.31 に示すように変動係数 0.1~0.2% という高い均一性のパターン形成を達成した。

上流変動抑制部



改良T型流路

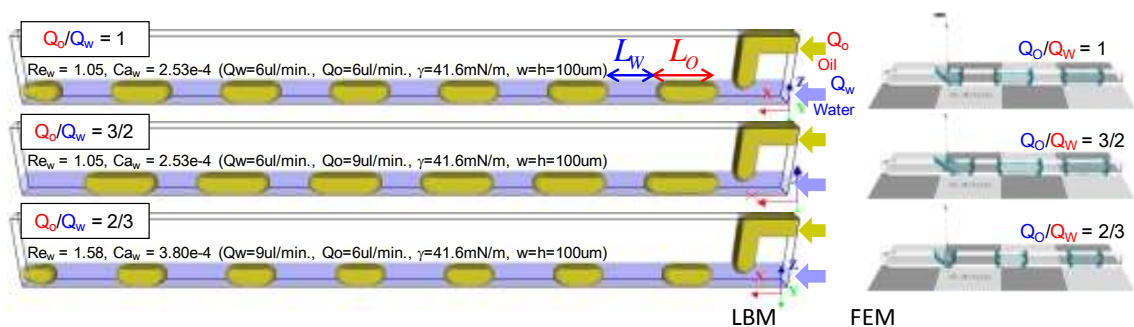
図③-(2)-2-3.30 変動抑制部を備えた改良 T 型マイクロ流路



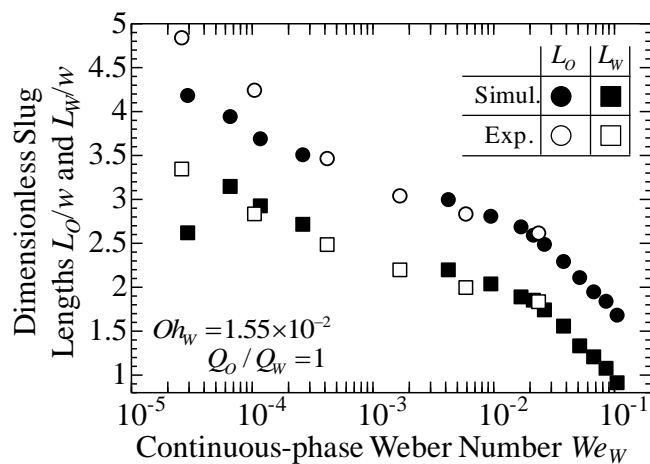
図③-(2)-2-3.31 T 型マイクロ流路によるスラグ長さ均一性の向上

T 型マイクロ流路によるスラグ流形成過程のシミュレーションに関する取り組みでは、マイクロスケールの流体スラグ形成メカニズムを詳細解明するため、要素技術として開発したフェーズフィールドモデル⁵⁴⁾に基づく有限要素法 (FEM) 及び格子ボルツマン法 (LBM) 及びとそれら数値解析コード⁵⁵⁻⁵⁷⁾を用いた。空気-水気液系二相流数値シミュレーションで前年度までに得た知見⁵⁸⁾も踏まえ、ここでは T 型ミキサを持つマイクロ流路内シリコンオイル-水系二相流の数値シミュレーションを様々な流量条件下で実施した。まずオイル・水流量比 Q_o/Q_w を変化させた場合 FEM・LBM で良好に一致する数値結果を得た (図③-(2)-2-3.32)。また、 $Q_o/Q_w=1$ で流量を増した場合、オイル・水両スラグとも長さはほぼ一定差で減少し、その数値結果は実験と定量的に良く一致した (図③-(2)-2-3.33)。さらに、実験計測困難な 3 次元界面形状と圧力分布の時間変化から、オイルと水が交互にミキサ部の流路を占有することによる圧力上昇と界面変形、オイル分裂後の圧力急降下、及び界面曲率に応じたラプラス圧力の変化を把握し、ミキサ部のオイル浸入・変形・分裂による周期的スラグ形成過程を圧力の時間変化と関連付けた (図

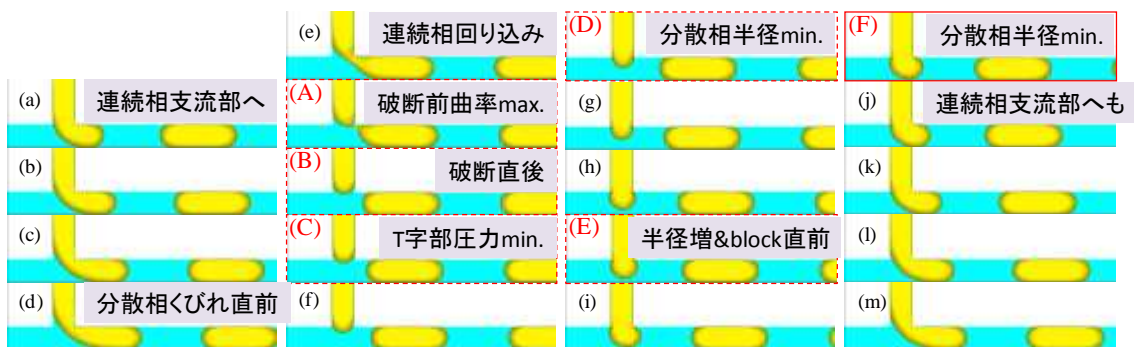
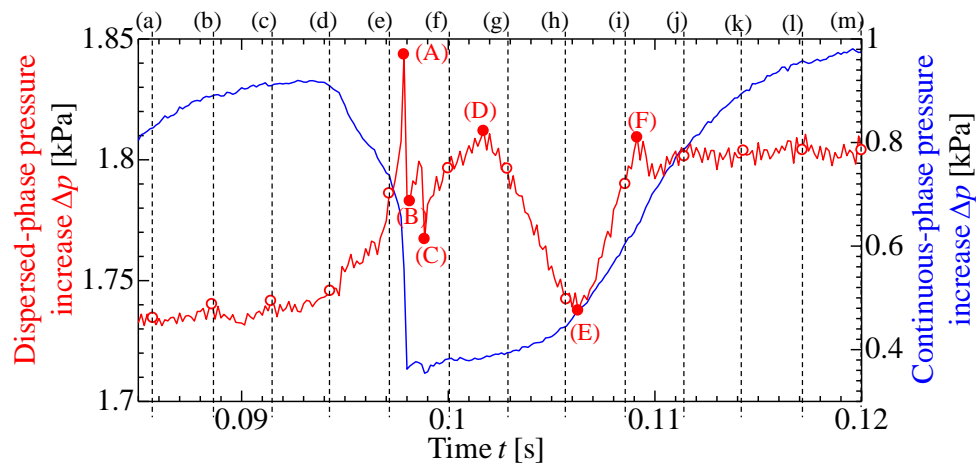
③-(2)-2-3.34)。以上の結果から、(1) スラグ長は、ミキサ部へのオイル・水各流量とその比及び界面形状（界面張力）に依存すること、(2) 流動を支配する慣性力・粘性力・表面力の相対的大きさを表す無次元数（Reynolds 数、Capillary 数、Weber 数、Ohnesorge 数等）で数値・実験結果を系統的に整理することで様々な流量や物性条件の各スラグ長さ（形成周期）と 3 次元形状を予測（構成方程式を高精度化）できること、等を確認した。



図③-(2)-2-3.32 格子ボルツマン法（LBM）及び有限要素法（FEM）のシミュレーションの比較

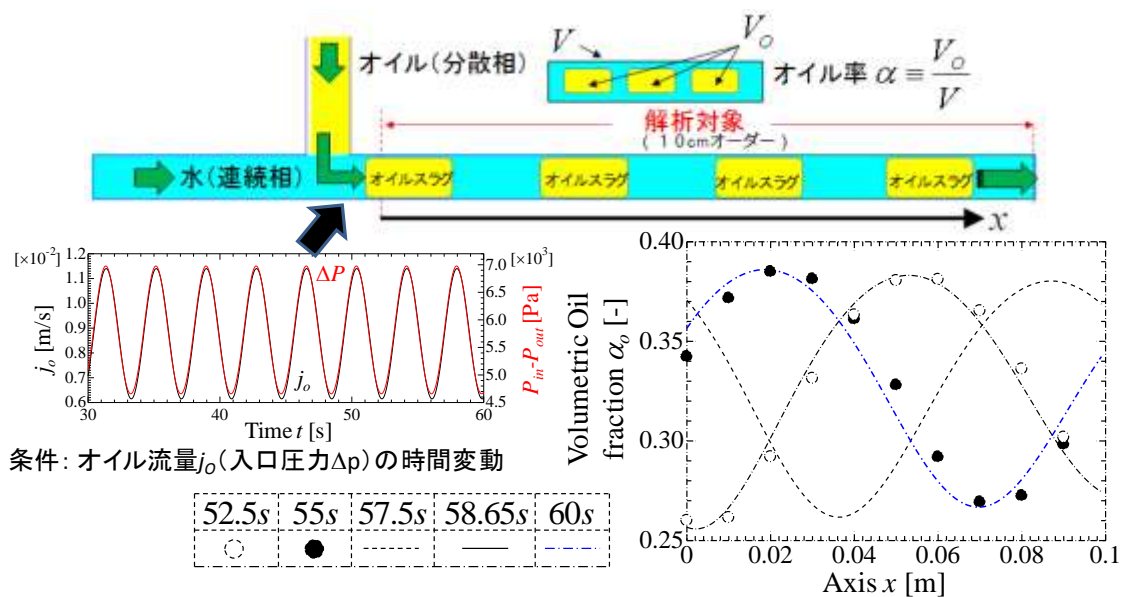


図③-(2)-2-3.33 シミュレーションと実験における Weber 数（流量）に対するオイル・水スラグ長 L_0 及び L_w の変化（流量比 $Q_o/Q_w=1$ ）



図③-(2)-2-3.34 スラグ形成中の上流側圧力（オイル：赤線、水：青線）の時間変動（流量比 1、オイル・水各流量 6 μ l/min.）

さらに、本プロセスの流動条件の効率的設定・評価のため、上記の高解像度シミュレーションや実験の詳細なデータを利用して空間・時間平均化された流体力学方程式^{59,60)}を解いて流路全体の流動を簡便で高速に予測する数値解析が不可欠である。そこで本年度は、前年度構築した流路方向 1 次元の二流体モデル⁶¹⁾を用いて、長さ 0.1m、水力学等価直径 $D = 100\mu\text{m}$ の矩形流路内で単分散スラグ流条件下のオイル-水系二相流の数値解析を実施した(図③-(2)-2-3.35)。流入境界圧力(流動抵抗)と流路に占めるオイル体積の割合は、オイル流入量に比例して空間的・時間的に変動することから、オイルスラグ長変動の一因は流量の不安定性であり得ることを数値的に確認した。また、別の解析では実験結果と良好に一致するスラグ移動速度が再現されたことから、構築した二流体モデルは流路全体の単分散スラグ流について妥当な数値結果を与えることも実証した。



図③-(2)-2-3.35 1次元数値解析による流量の時間変動に対する流路内オイル体積率 α の空間分布

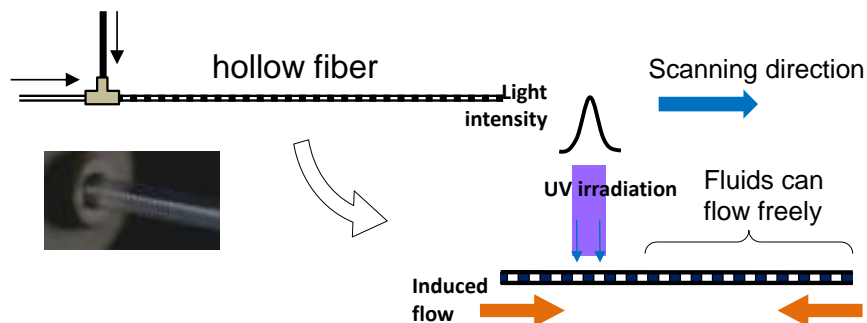
(2)-2-3-4 まとめ

本項の研究開発を通じて得られた主要な成果は以下の通りである。

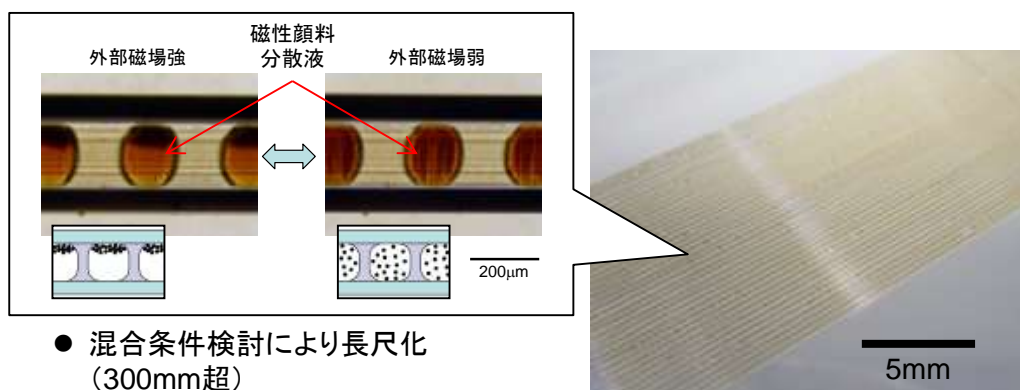
布状ディスプレイ等を可能とする繊維状反射型表示素子に必要な中空繊維状基材内流体内包均一セル状構造の作成技術として、マイクロ流路内混相流特に T 型マイクロミキサーを用いる均一スラグ流形成現象を応用する基本プロセスを提案し、表示デバイス試作によりその有効性を実証した。

基本プロセスの提案・実証に関しては、T 型マイクロミキサーと熔融シリカ・樹脂製 (PFA、PC、PET) 等の中空繊維状基材を使用し、紫外線硬化性樹脂と空気・水・シリコンオイル・イソパラフィン系溶媒等各種流体 (単相・多相) の組合せにより、適当な条件下で均一スラグ流形成が可能であること、スラグ流パターンを維持したまま樹脂硬化し、流体材料の封止が可能であることを示した。長尺ファイバに対して構造形成する際に問題となる樹脂硬化時の体積変化に伴うパターン劣化に関しては、スキャン露光プロセスを導入することで改善した。これにより、シート状集積化に必要な量のファイバ型素子を高い再現性で作成することが可能となった (図③-(2)-2-3.36)。表示素子の試作に関しては、電子ペーパーで一般的に用いられる電気泳動インクと同様の帯電顔料とイソパラフィン系溶媒による分散液、および磁性コロイド溶液により PC 中空ファイバ中にセル状構造を形成し、磁性コロイド溶液を使用する素子に関して外部磁場による駆動を確認した。

また、これらのファイバ型素子をバンドルにより集積化したシート型デバイスの試作を行った（図③-(2)-2-3.37）。



図③-(2)-2-3.36 中空繊維状基材内構造形成の基本プロセス

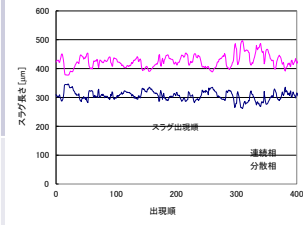

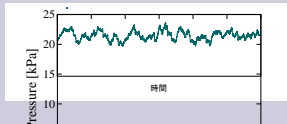
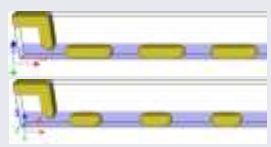
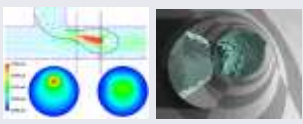



図③-(2)-2-3.37 試作したファイバ型表示素子とシート

形成されるパターンの均一性向上のため、T型マイクロミキサーによるスラグ流形成機構に関する基盤技術開発を進めた（図③-(2)-2-3.38）。MEMS加工や機械加工技術を用いて、ぬれ性や断面形状が異なる各種T型マイクロ流路を作成し、高速度画像計測等を行うことで、各種パラメータがスラグ流形成に及ぼす影響を整理した。その結果、均一性の高いスラグ流形成には連続相が高いぬれ性を維持することが重要であること、スラグ長さ変動の生じる要因が複数存在し、それぞれ対策可能であることなどの知見が得られ、それらを応用したT型マイクロ流路により変動係数0.1%台の高い均一性を達成した。

パターン形成の数値的予測を目的とした流体シミュレーション技術に関しては、自由界面を表現するPhase Fieldモデルの改良、解法である有限要素法・格子ボルツマン法の数値安定性向上等の改善を進めた結果、界面張力が主要な駆動力とな

る条件下での高精度計算が実現した。これにより、実際の系とシミュレーションの定量的比較が可能となっただけでなく、実際の計測が困難なスラグ形成過程での圧力変動等の詳細が得られたことで、現象の物理的理解が飛躍的に進んだ。

	上流部（流体供給系）	合流部（T型ミキサー）	下流部（中空基材）
実験の成果	<ul style="list-style-type: none"> スラグ長さ変動計測 短周期変動→流体供給系変動の影響 	<ul style="list-style-type: none"> ぬれ性がパターン形成に及ぼす影響 連続相液膜→変動の少ない形成機構 	<ul style="list-style-type: none"> 圧力変動計測 長周期変動→スラグ長さの長周期変動に対応 
シミュレーションの成果		<ul style="list-style-type: none"> パターン形成時の界面形状3次元可視化 ぬれ性の影響評価 	<ul style="list-style-type: none"> 一次元二流体モデル 圧力損失のパターン密度依存性を確認 

図③-(2)-2-3.38 T型マイクロミキサーによるスラグ流形成機構に関する成果

加工手段が限られる細管内に、反射型表示素子として使用可能な機能構造を実現するプロセスを開発したことは意義が大きいと考えられる。またその過程で、マイクロスケール混相流における均一スラグ流形成の現象理解に大きく貢献する実験事実の発見があった。特に T 型混合部ぬれ性がスラグ流形成挙動にどのように影響するかを明らかにしたこと、主要な変動要因の発生源とその対策を提示したこと等により、流体供給方法（シリンジポンプ）の変更無しに大幅な均一性向上を達成したことは有用な結果といえる。さらに、従来表面張力の影響が支配的であるため正確な計算が困難であったマイクロ流路内混相流の現象を高精度に数値解析可能な界面モデルおよび数値解法を実現したことで、実際の現象把握とプロセス条件予測が可能となった。この成果は、マイクロスケール混相流の多くの課題に適用可能であり、波及効果が大きいと期待される。

<参考文献>

- 34) M. Nakata, M. Sato, Y. Matsuo, S. Maeda and S. Hayashi: "Hollow fibers containing various display elements: A novel structure for electronic paper", *J. Soc. Information Display*, 14, 8, pp.723-728 (2006)
- 35) 特開 2004-177902, "帯電泳動粒子分散液内蔵細管の作成方法"
- 36) 松本, 高田, 松本: "中空繊維状基材内微細セル状構造作成プロセス", *機論 C*, 76-768, pp.1911-1913 (2010)
- 37) P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone and G. M. Whitesides: "Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction -- scaling and mechanism of break-up", *Lab on a Chip*, 6, pp.437-446 (2006)
- 38) 板橋, 松本, 金子, 阿部: "T型微細混合部内スラグ流形成に対する流路断面形状の影響", *日本混相流学会年会講演会 2010 講演論文集*, pp.322-323 (2010)
- 39) 松本, 松本, 高田, 板橋, 金子, "T型マイクロ流路混合部における均一スラグ流形成過程", *第2回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集*, pp.197-198 (2010)
- 40) 松本, 板橋, 松本, 高田, 金子, "T型マイクロ流路内スラグ流形成に対する接触角ヒステリシスの影響", *第48回日本伝熱シンポジウム講演論文集*, pp.223-224 (2011)
- 41) T. Biben and C. Misbah: "Tumbling of vesicles under shear flow within an advected-field approach", *Physical Review E*, 67, pp.031908(1-5) (2003)
- 42) J. Beaucourt, T. Biben, A. Leyrat and C. Verdier: "Modeling breakup and relaxation of Newtonian droplets using the advected phase-field approach", *Physical Review E*, 75, pp.021405(1-8) (2007)
- 43) 松本, 高田: "Phase-Field モデルを用いた自由表面流れ直交基底気泡関数有限要素解析", *第22回数値流体力学シンポジウム*, 講演 No.C9-2, (2008)
- 44) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: "Two-phase flow analysis based on a phase-field model using implicit bubble function finite element method", *15th International Conference on Finite Elements in Flow Problems (FEF09)*, No.MS7-2-6, (2009)
- 45) 松本, 高田, 松本: "Phase-Field モデル自由表面問題における Cahn-Hilliard 方程式の陰的混合有限要素法の検討", *第23回数値流体力学シンポジウム*, 講演 No.G9-6, (2009)
- 46) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: "Implicit mixed finite element method for phase-field model free surface flow", *2nd International Workshops*

- on Advances in Computational Mechanics (IWACOM-II), No.OW-3-4-3, (2010)
- 47) 松本, 高田, 松本: “陰的混合有限要素法による Phase-Field 界面モデル気液二相流解析”, 第 15 回計算工学講演会, 講演 No.E-9-1, (2010)
 - 48) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: “One hundred million DOF two-phase flow analysis based on a phase-field model using implicit finite element method”, 11th US National Congress on Computational Mechanics, No.10.4-4-5, (2011)
 - 49) 松本, 高田, 松本: “Phase-Field モデルを用いた陰的混合有限要素法による一億自由度気液二相流解析”, 第 16 回計算工学講演会, 講演 No.C-5-3, (2011)
 - 50) J. Matsumoto, N. Takada and S. Matsumoto: “Two-phase flow analysis based on a phase-field model using mixed finite element method”, 17th International Conference on Finite Elements in Flow Problems (FEF2013), No.WeA08-3, (2013)
 - 51) 松本, 高田, 松本: “Phase-Field モデルを用いた二相流有限要素解析における体積補正法の検討”, 第 62 回理論応用力学講演会, 講演 No.OS19-05, (2013)
 - 52) 松本, 高田, 松本: “繊維状表示素子のための細管内均一セル状構造形成プロセス”, 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, pp.115-116 (2012)
 - 53) 三鬼, 松本, 金子, 阿部: “T 字微細管内二相スラグ流形成挙動と圧力変動”, 日本混相流学会年会講演会 2012 講演論文集, pp.136-137 (2012)
 - 54) D. M. Anderson, G. B. McFadden and A. A. Wheeler: “Diffuse-interface methods in fluid mechanics”, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 30, pp.139-165 (1998)
 - 55) J. Matsumoto and N. Takada: “Two-phase flow analysis based on a phase-field model using orthogonal basis bubble function finite element method”, *Int. J. Comput. Fluid Dyn.*, 22-8, pp.555-568 (2008)
 - 56) N. Takada, J. Matsumoto, S. Matsumoto and N. Ichikawa: “Application of a phase-field method to the numerical analysis of motions of a two-phase fluid with high density ratio on a solid surface”, *J. Computational Science and Technology*, 2-2, pp.318-329 (2008)
 - 57) 高田, 松本, 松本: “保存形拡散界面モデルに基づく二相流体移流方程式の数値解法”, 第 26 回数値流体力学シンポジウム, 講演 No.B03-2 (2012)
 - 58) 松本, 松本, 高田: “Phase-Field モデルを用いた一億自由度気液二相流有限要素解析”, 第 60 回理論応用力学講演会, 講演 No. GS03-04 (2011)
 - 59) 日本原子力学会熱流動部会 編, “気液二相流の数値解析”, 朝倉出版, (1993)

- 60) 秋山, 有富, 他 14 名: “新しい気液二相流数値解析-多次元流動解析-”, コロナ社, (2002)
- 61) 高田, 松本, 松本: “マイクロ中空繊維基材内二相流に対する一次元二流体モデルの適用”, 日本混相流学会年会講演会 2012, 講演 No.A231 (2012)

(2)-3 異種繊維状基材の製織技術の開発

(2)-3-1 フレキシブルデバイス用接点構造の形成技術

(2)-3-1-1 はじめに

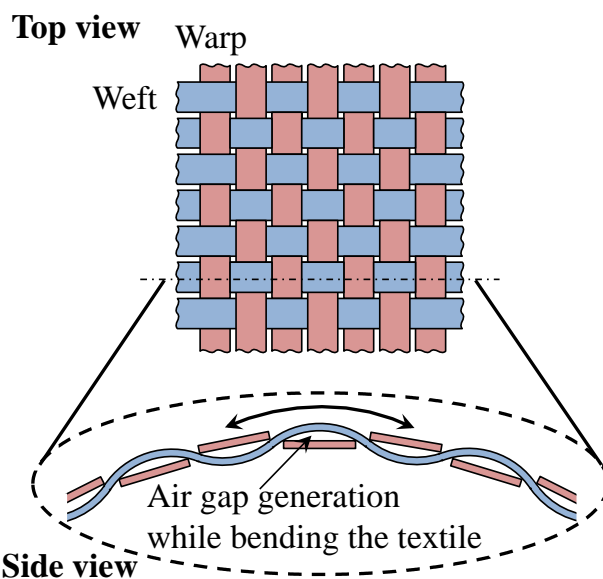
本研究開発で目標としている、繊維状基材の製織によるシート状の大面积フレキシブル電子デバイスを作製するにあたり、図③-(2)-3-1.1 に示すように製織シートは曲げ変形時に縦横基材間に曲げの曲率半径に応じた空隙が生じる問題がある。そのため、基材間をまたいだ電流経路が形成されている場合、その箇所では電流の遮断や接触抵抗の著しい上昇が発生し、デバイスの動作不良に繋がるため、その高品質な実用化のためには機能性繊維状基材と送電用繊維状基材間の高い信頼性を維持した電氣的接点が必要となる。フレキシブルシートデバイスの製造プロセスや、デバイスの曲げ変形が発生する実用条件を考慮すると、接点は柔軟な可動性を備えたものであり、その信頼性を確保することが非常に重要となる。基材間に発生する空隙の最大距離を考えてみると、製織シートの曲げにより発生する変形を完全な円形と仮定する場合、図③-(2)-3-1.2 に示した模式図より、次式によって計算できる。

$$D = R - \sqrt{R^2 - \frac{w^2}{2\theta}} \quad \text{式③-(2)-4}$$

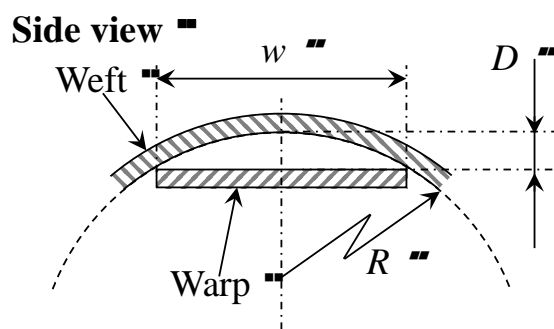
ここで、 D は製織シートにおける縦横基材間の最大空隙距離、 R は製織シートに加えられた曲げ変形の曲率半径、 w は基材の幅となる。この式を用いて、基材幅 1mm, 5mm, 10mm のときの最大空隙距離を、製織シートに与えられた曲げの曲率半径の関数として図③-(2)-3-1.3 に示すが、曲率半径が 1cm 程度まで小さくなると縦横基材間には数百 μm もの空隙が発生することがわかる。この曲率半径 1cm という値は我々の指の径と同程度であるため、製織シートを手に装着するウェアラブルデバイスなどに加工した場合、縦横基材間に十分発生し得る空隙距離である。従って、実用的なことを考慮すると、数百 μm から 1mm 程度の可動性を持った接点構造の開発が必須である。

そこで、本研究では平成 20 年度から平成 22 年度までに、可動接点として導電性ポリマーを被覆したカンチレバーアレイ構造を開発した。また、実使用条件下における繊維状基材や接点構造の機械的・電氣的特性の評価が可能で、調湿チャンバを備えた広範囲の荷重(1nN~100 μN)を負荷できる実験装置を構築し、作製した

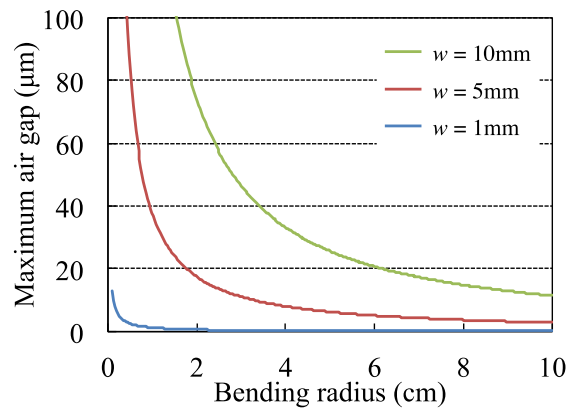
接点構造について、基材接触時の抵抗や比摩耗量を検証した。その後、それらの結果を基に平成23年度から平成24年度までに、より実用レベルでの耐久性を備えた可動接点として、導電性ポリマーを被覆したエラストマー構造を開発し、 10^6 回の繰り返し接触時における抵抗や比摩耗量を測定した。また、同接点構造を備えたメートル級の製織シートを作製し、実使用条件下における構造の有効性を確認した。



図③-(2)-3-1.1 製織シートにおける曲げ変形時の模式図。



図③-(2)-3-1.2 製織シートの曲げにより発生する変形を完全な円形と仮定した場合の任意の幅を持った基材間の空隙模式図。



図③-(2)-3-1.3 製織シートに与えられた曲げの曲率半径の関数として表した基材幅 1mm, 5mm, 10mm のときの最大空隙距離。

(2)-3-1-2 要素研究の概要(H20-H22)

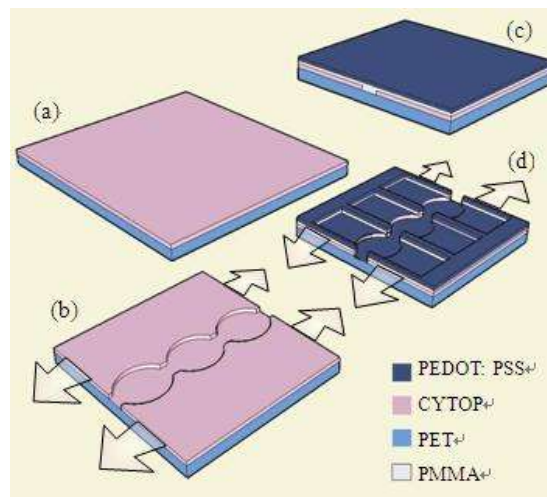
本項では、平成 20 年度から H22 年度にかけて行った、「単一接触条件において、接触圧力 1MPa のもとで、比摩耗量が 10^{-3} mm/N·m 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点材料、構造を提案する」とした中間目標に対する研究の内容、およびその成果を記す。

a. PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ 接点構造の開発

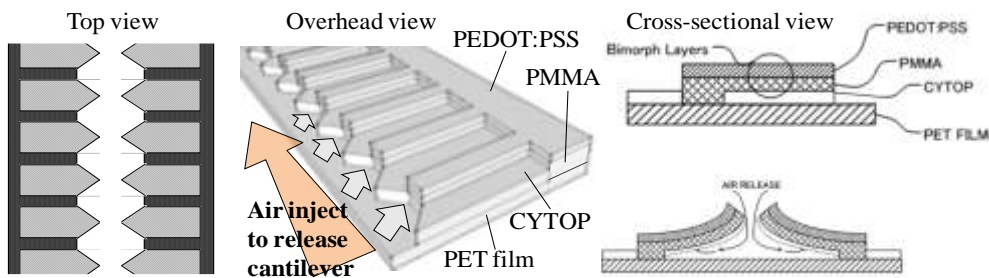
上記中間目標を達成し得る接点構造として、導電性ポリマーである poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)を被覆したカンチレバーアレイ構造を、繊維状基材であるポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate, PET)上に作製することを提案した¹⁾。まず、厚さ 100 μ m の平板状 PET 基材上にサイトップ(CYTOP, 旭硝子株式会社)を熱硬化後に膜厚が 1 μ m となるようにスピコートし、100 $^{\circ}$ C で 1 時間熱硬化させた後に 135 $^{\circ}$ C に加熱したシリコンモールドを用いてプレス力 80kgf で 10 秒間熱インプリントを行い、CYTOP 膜にパターンを形成する。なお、CYTOP と PET は接着性が悪く、プレスを行った箇所は離型時にモールドに付随してくるため、容易に除去できる。次に、ポリメタクリル酸メチル樹脂(poly(methyl methacrylate), PMMA)を熱硬化後に膜厚が 1~2 μ m となるように塗布し、100 $^{\circ}$ C で 1 分間熱硬化させた後に、同様に PEDOT:PSS を熱硬化後に膜厚が 1~2 μ m となるように塗布し、100 $^{\circ}$ C で 1 分間熱硬化させた後、120 $^{\circ}$ C に加熱したシリコンモールドを用いてプレス力 100kgf で 5 秒間熱インプリントを行い、カンチレバー形状をパターンニングする。このインプリント工程では、PMMA と PEDOT:PSS の膜厚の

合計よりも大きい、深さ約 $5\mu\text{m}$ のパターンが形成されるようにプレス時の押し込み量を制御することにより、プレスを行った箇所とそうでない箇所における PMMA と PEDOT:PSS 層の切り離しを行った。以上の工程で、図③-(2)-3-1.4 に示す、PEDOT:PSS-PMMA のバイモルフ構造が形成される。最後に、図③-(2)-3-1.5 に示すように、内径 $500\mu\text{m}$ のエアノズルにより 150kPa の圧力で乾燥空気を吹き付けて CYTOP を取り除き、バイモルフカンチレバー構造を完成させた。

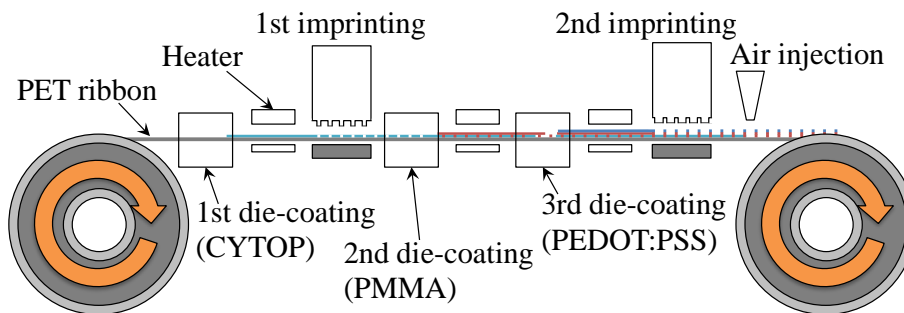
上記カンチレバー型接点構造を連続的に形成するため、リールツーリールシステムを用いた繊維状基材連続加工プロセスへの適用を実施した。図③-(2)-3-1.6 にリールツーリールシステムによるカンチレバー構造形成プロセスを模式的に示すが、連続加工とするために液体材料の塗布は全てダイコーティングによって行った。図③-(2)-3-1.7 に、実際に幅 3mm 、厚さ $200\mu\text{m}$ の長尺の PET 基材上に連続的に作製したカンチレバーアレイ構造を示す²⁾。カンチレバーの長さとは幅は、それぞれ 1mm 、 $50\mu\text{m}$ であり、 0.5mm 間隔で並んでいる構成とした。写真で確認する限り、各カンチレバーは全てリリースされていることから、リールツーリールシステムによる繊維状基材連続加工プロセスを用いることで、PET 基材上にカンチレバー接点構造を連続形成できることが示された。



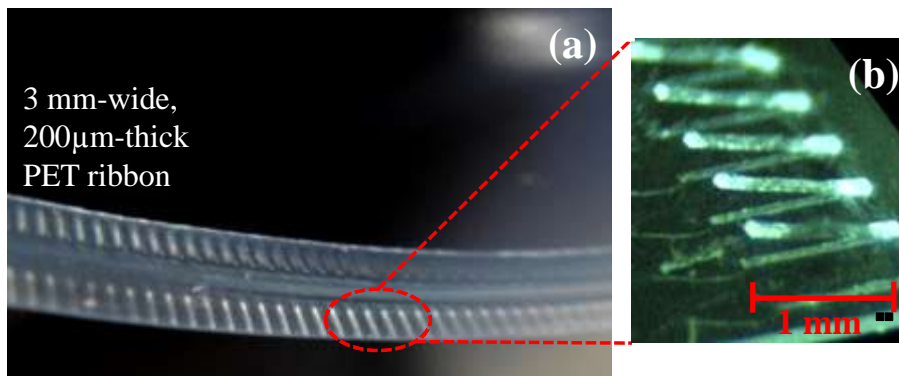
図③-(2)-3-1.4 PEDOT:PSS-PMMA バイモルフ構造の形成工程。



図③-(2)-3-1.5 空気の吹き付けによるカンチレバー接点構造のリリース工程。



図③-(2)-3-1.6 リールツーリールシステムによる PEDOT:PSS 被覆カンチレバー接点構造形成工程。



図③-(2)-3-1.7 リールツーリールシステムを用いて幅 3mm, 厚さ 200 μ m の長尺 PET 基材上に連続的に作製した PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ接点構造。(a)基材上に連続的に形成された接点構造の全体像, (b)接点構造の拡大像。

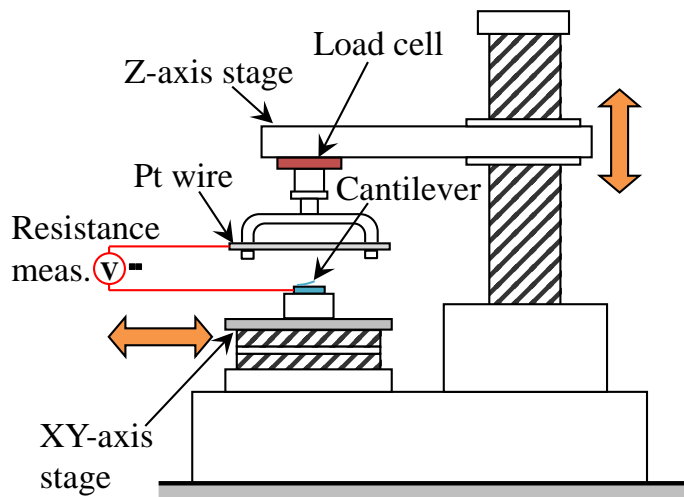
b. カンチレバーアレイ接点構造の特性評価

リールツーリールプロセスにより作製を行ったカンチレバーアレイ接点構造の特性を評価するため、精密自動位置決めステージ(TA.XT plus Texture Analyser, Stable Micro Systems Ltd.)を使用して、抵抗の測定を行った³⁾。実験構成の概略図を図③-(2)-3-1.8 に示す。カンチレバー構造が形成された PET 基材

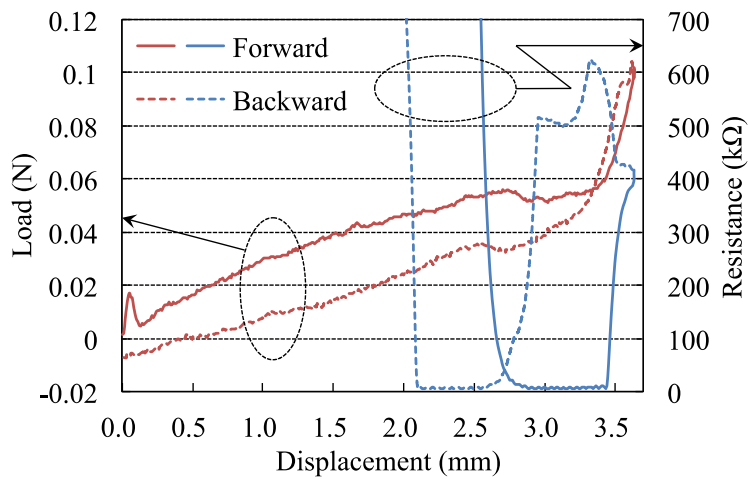
を下部ステージに固定し、z 軸方向に駆動可能な上部ステージに取り付けた直径 250 μ m の白金ワイヤを基材上方から押し当てていき、基材に加わる荷重を計測しながら、二端子法による抵抗を測定する。500 回の繰り返し測定における代表的な結果を図③-(2)-3-1.9 に示す。基材に加わった荷重と抵抗値をステージの移動量の関数として表した。得られた結果より、繰り返し回数に依存せず、荷重が 0.05N 程度まで増加すると抵抗値は急激に減少し、約 480 Ω となった。その後、荷重の増加に伴い抵抗も一旦増加しているが、これは白金ワイヤがカンチレバー構造の最表面層である PEDOT:PSS 膜を突き抜けて、下層の絶縁性である PMMA 膜と接触したためと考えられる。しかしながら、荷重が減少すると抵抗も再び減少していること、また、測定を連続的に繰り返した場合も同様の荷重と抵抗の挙動が得られたことから、0.1N の荷重による 500 回程度の繰り返し接触であれば PEDOT:PSS 膜は完全に破壊されることはなく、除荷により元の層状に戻る事が窺える。

次に、同装置を用いて、カンチレバー構造が形成された長さ約 10cm の PET 基材同士を繰り返し接触させて抵抗を測定した。また、結果の比較のため、PEDOT:PSS の成膜のみを行った、カンチレバー構造を持たない PET 基材同士の接触における抵抗の測定も行った。図③-(2)-3-1.10 にそれぞれの基材の繰り返し測定における初期 10 回の結果を示す。なお、測定時の実験室内の温度と湿度はそれぞれ 20 $^{\circ}$ C、30%であった。

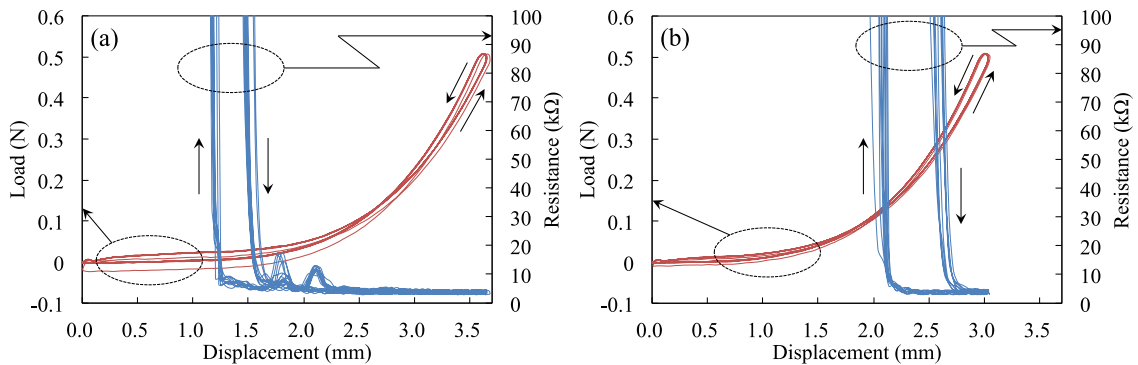
まず、カンチレバー構造を持った基材同士の接触試験では、図③-(2)-3-1.9 に示した白金ワイヤを用いた試験の場合と同様に、荷重が約 0.05N まで増加すると、抵抗は約 5k Ω まで急激に減少する結果となった。一方、カンチレバー構造を持たない基材では、前者と比べてステージ移動に伴う荷重の増加率は大きいにも関わらず、荷重が約 0.15N まで増加しないと接触抵抗の急激な減少は始まらなかった。この結果より、カンチレバー構造はその可動性により基材の接触時における緩衝作用を備えており、さらに、アレイ状の構成となっていることにより、低荷重の接触においてもカンチレバー構造を持たない場合と比べて真実接触面積は安定的に増加することが分かった。



図③-(2)-3-1.8 カンチレバーアレイ接点構造の特性評価実験構成



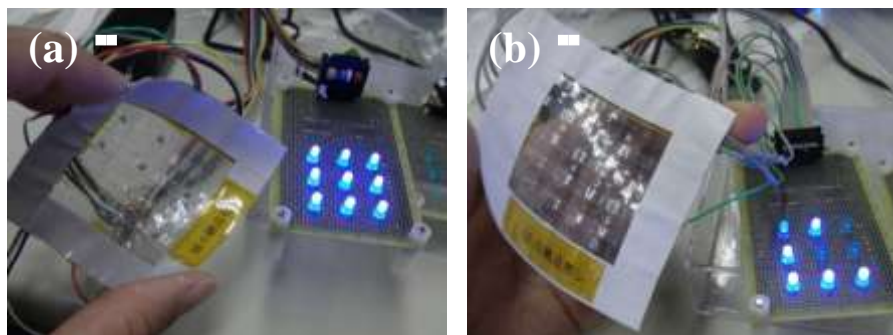
図③-(2)-3-1.9 ステージ移動量の関数として表したカンチレバー接点構造に白金ワイヤを接触させた際の基材に加わった荷重と抵抗値。



図③-(2)-3-1.10 長さ 10cm の PEDOT:PSS 被覆 PET 基材同士を繰り返し接触させた際の抵抗値。(a)カンチレバー接点構造有り, (b)接点構造無し。

c. 製織シートによるカンチレバーアレイ接点構造の評価

カンチレバーアレイ構造による接点の安定性向上における有効性を実際の製織シートで調査するため、同構造を有する幅 3mm の PET リボン基材を製織することで大きさ約 5cm×5cm のシートデバイスを作製し、9 箇所の基材接点部に LED を接続して、その点灯の挙動からシート曲げ変形時の基材接点部における接触の安定性を評価した。また、結果の比較のため、PEDOT:PSS の成膜のみを行った、カンチレバー構造を持たない PET リボン基材による同型の製織シートデバイスも作製した。この 2 つのデバイスにおけるシート曲げ変形時の LED の点灯挙動を図③-(2)-3-1.11 に示すが、カンチレバー構造を備えた接点を有するデバイスでは、シートに曲率半径 10cm 程度の曲げ変形を繰り返し 10³ 回程度加えても LED は良好な点灯を維持し続けたことから、接点部の安定的な接触が確認された。また、LED 接続点間(縦横の基材端間)の抵抗値を測定したところ、各箇所が 3k Ω であった。この値はシートに曲げ変形を加える前後でほとんど変化しなかったため、カンチレバー構造により空隙の発生を防止できることが示された。なお、b 項の抵抗測定試験で得られた結果よりも小さな抵抗値となった理由としては、シートデバイス作製に用いた基材の長さが約 5cm と短かったことが挙げられる。一方、カンチレバー構造を持たない PET リボン基材によるデバイスでは、同様の曲げ変形により LED の点滅や消灯が発生した。よって、本構造を用いることによる基材間の接触の安定性向上が、実際の製織シートを用いた実験によっても確認された。なお、現状のシート状電子デバイスにおいては、基材間の接触抵抗が 1M Ω を超えるまで使用が可能とする報告があるため⁴⁾、上記の縦横基材端間の抵抗値 3k Ω という値は、実用を考えた上でも十分低い値と言える。



図③-(2)-3-1.11 5cm×5cm の製織シートデバイスにおけるシート曲げ変形時の LED の点灯挙動。(a)カンチレバー接点構造有り、(b)接点構造無し。

d. 中間成果のまとめ

平成 20 年度から H22 年度は、リールツーリールシステムを用いて繊維状基材上に接点構造を連続的に作製するプロセスを検討するとともに、実際に作製したカンチレバーアレイ接点構造について、その接触の安定性や、構造の耐久性(耐摩耗性、信頼性)について検討した。カンチレバーアレイを接点構造として利用することにより、耐摩耗性の高い接触が得られることが分かった。一方、対向基材との接触時の抵抗変化については、カンチレバー構造では比較的低い値が得られた。得られた抵抗値は $5\text{k}\Omega$ であるが、この値は測定に用いた基材試料表面の PEDOT:PSS 膜のシート抵抗と同程度(数 $\text{k}\Omega$)であるので、実際の接触抵抗は非常に低いものと推察される。現状の測定システムでは、数 $\text{k}\Omega$ のシート抵抗から、数 $\text{m}\Omega$ 程度の接触抵抗変化(ダイナミックレンジで 6 桁程度の差)を評価する難しいため、測定手法も含めて改善する必要がある。

これらの評価結果を当初の目標である「単一接触条件において、接触圧力 1MPa のもとで、比摩耗量が $10^{-3}\text{mm}/\text{N}\cdot\text{m}$ 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点材料、構造を提案する」と比較すると、摩耗量については目標値以下となっており、接触抵抗値については、推定ではあるが目標値と同程度であると考えられる。以上の結果より、当初の目標は達成できたと考えている。

(2)-3-1-3 実証基盤技術研究(H23-H24)

本項では、平成 23 年度から平成 24 年度にかけて行った、「10 本×10 本の模擬シートにおいて、接触圧力 100MPa のもとで、比摩耗量が $10^{-4}\text{mm}/\text{N}\cdot\text{m}$ 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する」とした最終目標に対する研究の内容、およびその成果を記す。

平成 22 年度までに開発したカンチレバーアレイによる可動接点構造は、リールツーリールプロセスによる連続形成や、縦横基材間の接触における安定性向上の点において一定の成果を挙げたが、一方で、カンチレバー構造を作製するためには複数回の熱インプリント工程が必須であり、インプリント加工時に繊維状基材を 120°C まで加熱する必要があったため最低でも 5 秒を必要としており、幅 20mm のモールドを用いて基材上に切れ目なくカンチレバー構造を作製する場合、基材の送り速度は $24\text{cm}/\text{min}$ と非常に遅いものとなる問題があった。そこで平成 23 年度から平成 24 年度にかけては、より簡便なプロセスで構造の高速形成が可能な新

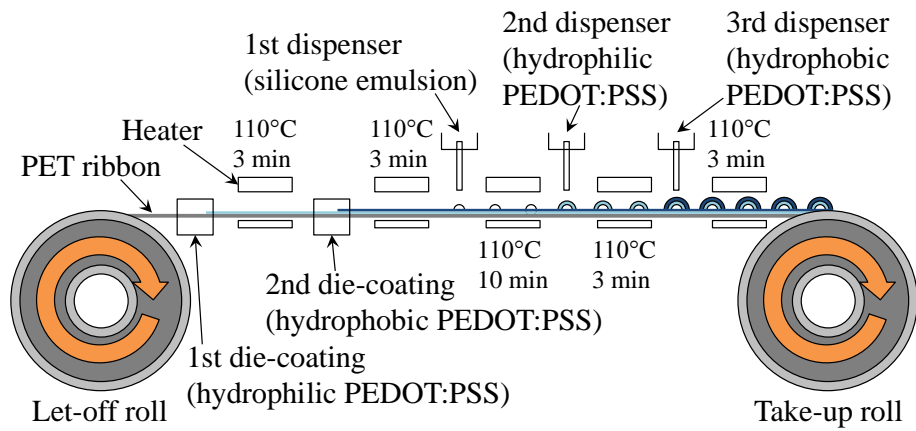
規フレキシブル接点構造の開発を目的とし、導電性ポリマーを被覆したゴム状のシリコーンエラストマーによる構造を提案した⁵⁾。以下、繊維状基材として幅5mm、厚さ200 μ mの長尺PETリボン基材を対象に、PEDOT:PSSを被覆したシリコーンエラストマー接点構造の作製技術について開発を行った結果をまとめる。

a. PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の開発

接点構造の材料としては、熱を加えることでゴム状のエラストマーとなる、シリコーンエマルジョン(KM-2002T, 信越化学工業株式会社)を用いた。このシリコーンエマルジョンは増粘材が加えられており、粘度は約5,500mPa/sと比較的高く、より立体的な構造を維持し易いと判断し、本構造の作製材料として選定した。なお、エマルジョンとは界面活性剤を用いて不溶性のシリコーンを水中に均一に分散させた液体材料であり、加熱などにより水分を揮発させることでシリコーンエラストマーとなる。

実際の構造作製では、まずPETリボン基材にPEDOT:PSSを成膜するが、PET基材表面は通常疎水性であり、濡れ広がり性の悪い液体材料は均一な成膜とならない。そこで、最初に濡れ広がり性の良いPEDOT:PSS(Denatron PT-400MF, ナガセケムテックス株式会社)を熱硬化後に1 μ mとなるようにダイコーティング法を用いて成膜し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させた後、高導電性のPEDOT:PSS(Clevios PH 1000, H.C. Starck GmbH)を同様に熱硬化後に1 μ mとなるように成膜し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させた。次に、ディスペンサ(ACCURA DX8, 岩下エンジニアリング株式会社)により上記シリコーンエマルジョンを10 μ l滴下し、110 $^{\circ}$ Cで10分間熱硬化させてエラストマー構造を形成した。上述の通り、本エマルジョンは高粘度であるためにPETリボン基材表面に濡れ広がることは無く、約90 $^{\circ}$ の接触角を備えた半球形状を維持したまま熱硬化させることができた。その後、エラストマー表面を導電性とするため、再度ディスペンサによりPEDOT:PSSをエラストマー表面に成膜するが、本研究で使用したシリコーンエラストマーは表面が疎水性であったため、PETリボン基材表面にPEDOT:PSSを成膜する際と同様に、均一な成膜のため最初に濡れ広がり性の良いPEDOT:PSSであるDenatron PT-400MFを滴下し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させた後に高導電性のPEDOT:PSSであるClevios PH 1000を滴下し、110 $^{\circ}$ Cで5分間熱硬化させ、構造を完成させた。これら一連の構造作製プロセスを、リールツーリールシステムを用いて連続的に行う場合の模式図を図③-(2)-3-1.12に、また、実際にエラストマー接点構造が形成された長尺PETリボン基材を図③

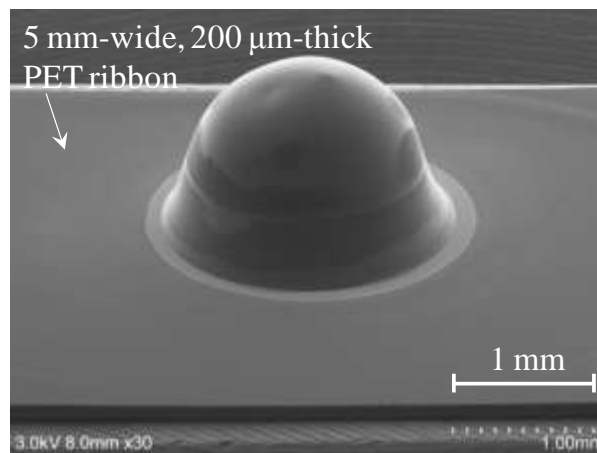
- (2)-3-1.13 に、構造の SEM 像を図③-(2)-3-1.14 に示す⁶⁾。



図③-(2)-3-1.12 リールツーリールシステムによる PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造形成工程。



図③-(2)-3-1.13 リールツーリールシステムを用いて幅 5mm の長尺 PET リボン基材に連続的に形成した PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造。



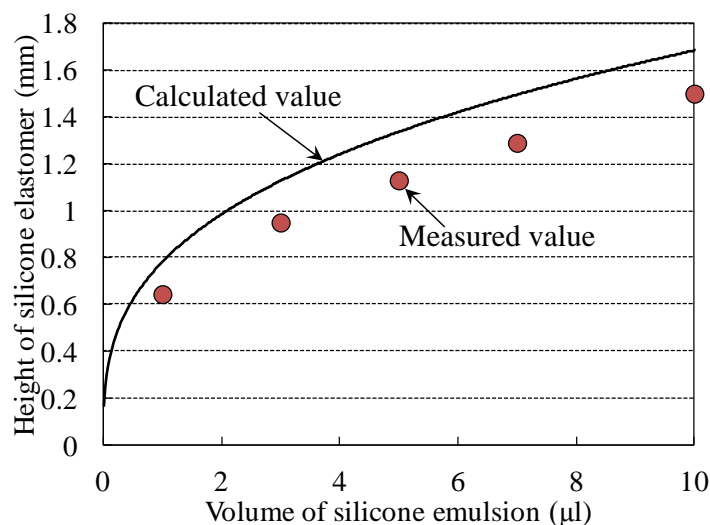
図③-(2)-3-1.14 PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の SEM 像。

次に、接点構造を適用させるデバイスや条件ごとに構造の最適な大きさは異なるものとなるため、エラストマー接点構造の大きさの制御について検討を行

った。このエラストマー構造が完全な半球形状であると仮定すると、構造の高さは滴下したエマルジョンの体積を用いて、次の式より推定することができる。

$$V = \frac{2}{3}\rho r^3 \quad \text{式③-(2)-5}$$

ここで、 V は液滴の体積、 r は半球の半径であり、構造の高さと見なすことができる。そこで、PET リボン基材上に体積を 1~10 μ l まで様々に変化させたシリコーンエマルジョンの滴下を行い、110 $^{\circ}$ C で 15 分間熱硬化させたエラストマー構造を側面から SEM を用いて観察することで、その高さを測定した⁷⁾。SEM 観察から求めた構造の高さを、式③-(2)-6 から算出された半球の半径の理論値と共に、シリコーンエマルジョンの体積の関数として図③-(2)-3-1.15 に示すが、実際の構造の高さは半球の半径の約 8 割程度となった。この原因としては、図③-(2)-3-1.14 に示した接点構造の SEM 像より、構造が PET 基材と接触している箇所では僅かに濡れ広がっていること、およびエマルジョンは水分分散溶液であるため加熱乾燥時に溶液中の水分が揮発し体積が減少することが挙げられる。しかしながら、半球の式を用いることで、シリコーンエマルジョンの滴下体積が既知であればおよそその構造の高さを推察することができ、また、滴下量を調整することで構造の大きさを容易に制御できることが明らかとなった。



図③-(2)-3-1.15 シリコンエマルジョンの体積の関数として表した SEM 観察から求めたエラストマー接点構造の高さと半球の半径の理論値の比較。

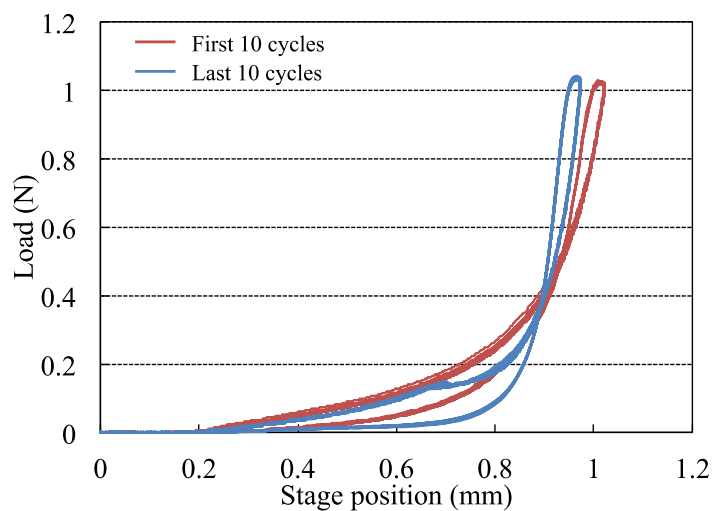
b. PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の特性評価

まず、ゴム特性を持ったエラストマー構造の実用時における長期的な耐久性を評価するため、図③-(2)-3-1.8 で示した精密自動位置決めステージに取り付けた半径 5mm の球形ステンレスを PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー接点構造に繰り返し押し付け、ステージの移動量と荷重の曲線をプロットした。製織シートデバイスの実用時における最大接触圧力を 100MPa 程度と仮定し、本実験においてもその値に類似した接触圧力での押し付け機構とするため、式③-(2)-6 に示す 2 つの球体が接触する際の接触面積を算出できるヘルツの式より⁸⁾、本実験機構における半球形状の PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー構造と球形ステンレスの接触半径を算出し、約 100MPa の接触圧力となるように荷重値を設定した。

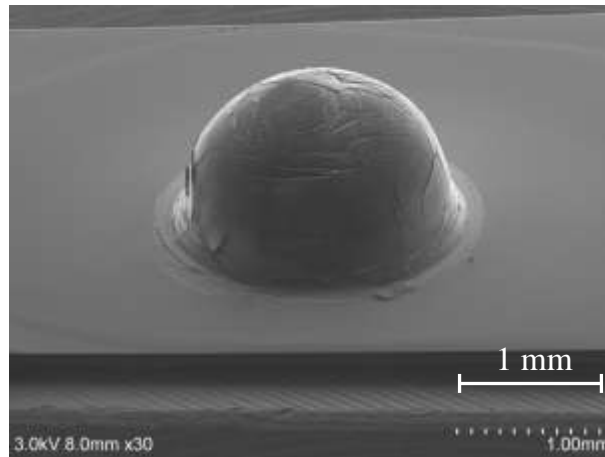
$$a = \sqrt[3]{\frac{3F \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}}{4 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}} \quad \text{式③-(2)-6}$$

ここで、 a は 2 つの球体の接触半径、 F は荷重、 ν_1 、 ν_2 、及び E_1 、 E_2 はそれぞれ 2 つの球体を構成する材料 1、2 のポアソン比と縦弾性係数、 R_1 、 R_2 はそれ

ぞれ 2 つの球体の半径である。ステンレスと接点構造表面の PEDOT:PSS 薄膜のポアソン比と縦弾性係数をそれぞれ 0.3, 200GPa, 及び 0.34, 1.9GPa とし⁹⁾, また, R_1 と R_2 はそれぞれ 5mm, 0.64mm とし, さらに, 接触圧力は単位面積当たりの荷重量であり, 接触面が円形の場合, 接触圧力は $F/(a^2\pi)$ で表されることから, F を 1N と設定した(このとき接触圧力は約 93MPa と算出される)。以上の条件で構造への荷重の負荷と除荷を 10^6 回繰り返し行った。図③-(2)-3-1.16 に 10^6 回の繰り返し荷重試験における最初と最後の 10 回の荷重負荷, 及び除荷の際の, 球形ステンレスを取り付けたステージの移動量と荷重の関係図を示す。図中の赤線が最初の 10 回, 青線が最後の 10 回の結果となるが, 両者の挙動はほぼ一致している。また, 図③-(2)-3-1.17 に 10^6 回の繰り返し荷重試験後の PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー構造の鳥瞰 SEM 像を示すが, PEDOT:PSS 薄膜上に細かなクラックは観察されるが, エラストマー構造そのものに大きな損傷は見られない。以上の結果から, PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー構造は 100MPa の負荷環境において, 少なくとも 10^6 回の繰り返し荷重が加えられてもそのゴム特性が大きく劣化することは無く, 製織シートデバイスの接点構造として十分適用可能な耐久性を備えていることを確認した。



図③-(2)-3-1.16 10^6 回の繰り返し荷重試験におけるステージ移動量と荷重の関係図。

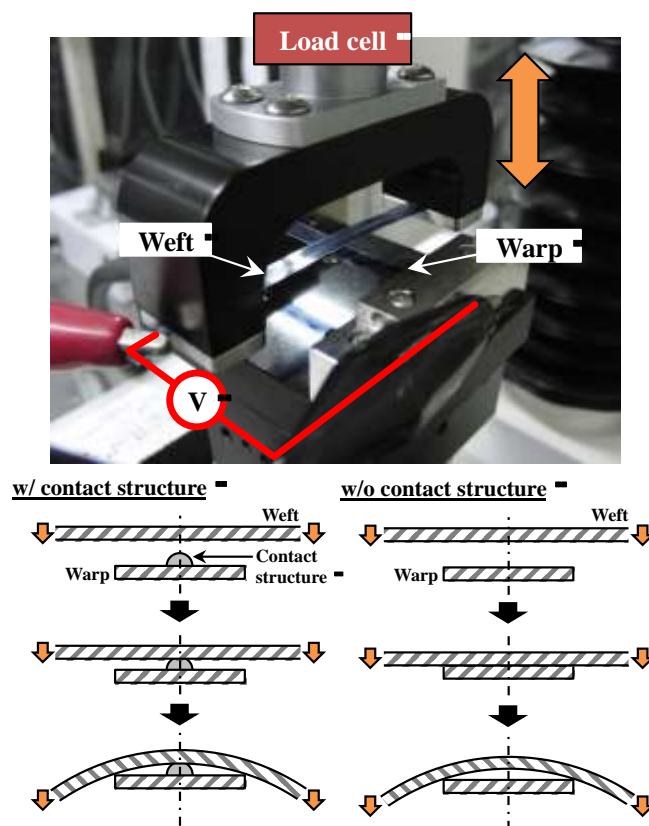


図③-(2)-3-1.17 10^6 回の繰り返し荷重試験後の PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の SEM 像。

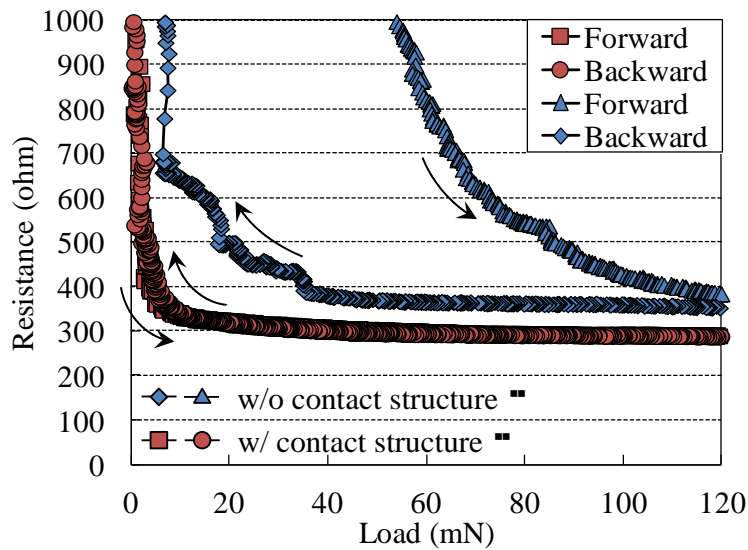
次に、接点構造表面の PEDOT:PSS 薄膜の繰り返し荷重に対する耐久性や、電氣的接触を繰り返す場合の接触抵抗変化を評価するため、前段落と同様の精密自動位置決め装置を用いて、ステージに取り付けた長さ 5cm の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材を、PEDOT:PSS 被覆シリコンエラストマー接点構造が形成された長さ 5cm の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材に繰り返し接触させ、荷重と電気抵抗の測定実験を行った。また、結果の比較のため、接点構造の無い長さ 5cm の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の繰り返し接触実験も行った。図③-(2)-3-1.18 に実験機構全体の写真と、接点構造の有無による基材同士の接触形態の違いを表した模式図を示す。抵抗は、接触させる 2 つの PEDOT:PSS 被覆 PET リボン端に電圧計(2114H デジタル・マルチ温度計, 株式会社エーディーシー)の電極を取り付け、2 端子法により測定した。この測定においても、接触圧力が 100MPa 程度となるよう、再度ヘルツの式から適切な荷重値を求めた。本実験は PEDOT:PSS を被覆した平板形状の PET リボンと球形のシリコンエラストマーとの接触となるため、式③-(2)-5 に示したヘルツの式において $R_1 = \infty$ とし、両構造共ポアソン比と縦弾性係数を 0.34, 1.9GPa とし、 R_2 は実験で使用したエラストマー接点構造の SEM 像から 0.51mm として、 F を 4N と設定した(このとき接触圧力は約 101MPa と算出される)。

まず、図③-(2)-3-1.19 に繰り返し接触回数が初期段階における、代表的な荷重の関数として表した抵抗の結果を示す。赤マーカで示したプロット点が接点構造を有する実験における結果であり、□が 2 つの基材を押し付けていった際、○のプロット点が離していった際の測定となるが、どちらも荷重 1mN 程度で

抵抗は急激に減少、あるいは増加していることから、PEDOT:PSS 被覆シリコーンエラストマー接点構造では荷重約 1mN で安定的な接触に至ると判断される。一方、青マーカで示したプロット点が接点構造の無い実験における結果であり、△が2つの基材を押し付けていった際、◇のプロット点が離していった際の測定となるが、安定的な接触に至るまでに 100mN 程度の荷重が必要となっていることが分かる。さらに、平成 22 年度までのカンチレバーアレイによる接点構造では、安定的な導通が始まるまでに約 50mN の荷重が必要であったことから、PEDOT:PSS 被覆シリコーンエラストマー接点構造は接触の安定性の点においても従来技術と比較して優位性を備えていると言える。また、接点構造を有する実験において、安定的な接触後の抵抗値は約 280Ωとなったが、本研究で使用している PEDOT:PSS のシート抵抗が 34Ω/SQ であり、長さ 5cm、幅 0.5cm のリボン基材では基材全体の抵抗値が 340Ωと算出されることから、その値の大部分は PEDOT:PSS 薄膜の抵抗であり、基材と接点構造の接触抵抗は 1Ω以下であると推察できる。



図③-(2)-3-1.18 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の繰り返し接触実験における実験機構全体の写真と接点構造の有無による基材接触形態の違いを表した模式図。



図③-(2)-3-1.19 繰り返し接触回数が初期段階における荷重の関数として表した抵抗値。

次に、 10^6 回の繰り返し接触実験を行い、荷重と抵抗を測定した。繰り返し周波数は、荷重の負荷が安定的に行われる範囲とする必要があるため、3Hz とした。この実験においても、前項と同様に結果の比較のため、接点構造の無い PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の繰り返し接触も行った¹⁰⁾。

まず、接点構造を有する接触実験では、約 2.2×10^4 回の繰り返し接触で抵抗は $1\text{k}\Omega$ 以下となることは無くなった。図③-(2)-3-1.20 に、時間の関数として構造に加わった荷重とそのときの抵抗の値を示す。図③-(2)-3-1.20(a)は最初の 10 サイクルの結果、図③-(2)-3-1.20(b)は抵抗が最後に $1\text{k}\Omega$ 以下の値となった前後の 10 サイクルの結果であり、青線が荷重、赤線が抵抗となる。これらのグラフから、接触回数が初期の段階では、荷重が加わり出した直後に導通が始まり、抵抗も約 280Ω まで急激に減少しているが、接触回数が増えると、本実験で加えている負荷の最大値である 4N 程度まで荷重が増加しなければ導通は始まらず、また、抵抗も初期段階のように減少せず、徐々に高い値となった。一方で、荷重の挙動は接触回数が増えてもそれほど大きな変化は生じていないことから、接点構造のゴム特性は接触回数が増加してもその性能を維持しているが、表面の PEDOT:PSS 薄膜が繰り返し接触によるクラックの発生などにより損傷したと推察される。また、図③-(2)-3-1.21 に接触回数の関数として表した導通の始まる荷重値と抵抗の関係図を示すが、導通の始まる荷重値は接触回数が増えるに従い徐々に増加していることから、接触回数の増加に伴い PEDOT:PSS

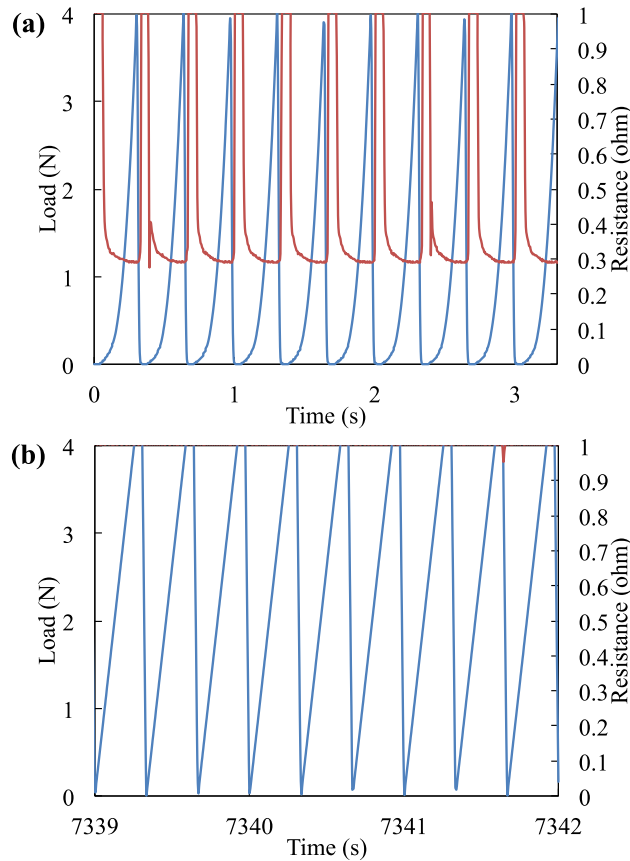
薄膜表面のクラック数も増加、あるいは大きく広がっていくことで、接触時に荷重が増加し接触面積が大きくなるまで導通が始まらなくなっていると考えられる。一方で、接触抵抗は約 2.2×10^4 回の接触回数まで同程度の値となっていることから、数万回の接触までは PEDOT:PSS 薄膜表面に細かなクラックなどは発生するが、致命的な損傷には至らないことが示唆される。繰り返し接触実験後のエラストマー接点構造の SEM 像を図③-(2)-3-1.22 に示すが、エラストマー構造そのものに大きな損傷は見られないことが確認できた。

また、図③-(2)-3-1.21 から、接点構造の無い接触実験では約 4.5×10^3 回の繰り返し接触で抵抗は $1k\Omega$ 以下となることは無くなっている。従って、一日に 10 回程度の繰り返し接触が加えられる実用条件を想定すると、接点構造の無い場合は約 1.5 年でデバイスの導電不良に至るが、エラストマー接点構造を有する場合は約 6 年間導電の著しい不良には至らないと言える。

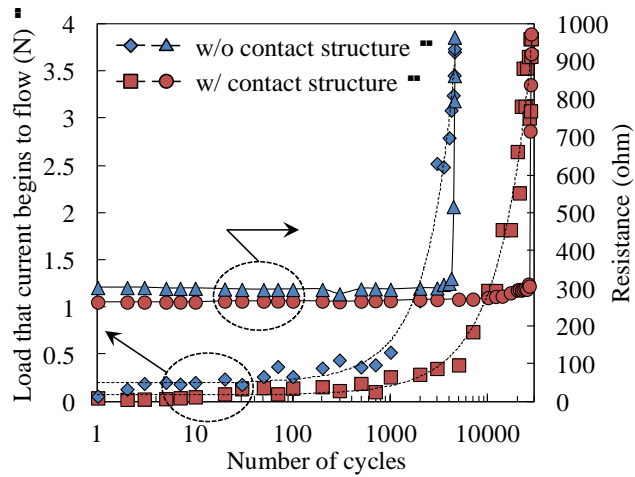
上記のエラストマー接点構造を有する接触実験結果を従来技術と比較すると、平成 22 年度までのカンチレバーアレイ構造では、PET リボン基材表面、及びカンチレバー構造裏面の PMMA が共に絶縁性材料であることから、1,000 回程度の繰り返し接触で PET 表面、あるいはカンチレバー裏面のチャージアップに起因する静電気力によりスティクション(静電気力などの表面間力により、可動構造が対向基板や隣り合う構造体に固着し動作不良となる現象)が発生することが報告されているため、本構造はその機械的な特性の長期的な信頼性の点において優位性を備えていると言える。また、この繰り返し接触試験では、基材同士を接触させて設定された荷重(4N)を負荷した後は、基材同士を完全にはく離させ、その後再び接触させるという実験構成で行っているが、実際の製織シートデバイスでは、一旦基材同士が製織された後はシートに極端に大きな曲げ変形が加わらない限り接点の完全なはく離は発生せず、基本的に接点構造は対向基材に接触を保ったまま外部から荷重が加えられたり除荷されたりすると考えられる。そのため、実用時には構造の接触とはく離の繰り返しによるクラックの発生よりも、接点が接触を維持したまま負荷や除荷が行われた際の微小な擦れによる摩耗が大きな問題となると予想される。そこで、上記 10^6 回の繰り返し接触実験前後の対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の表面について SEM を用いて観察したが、実験後表面の PEDOT:PSS 薄膜に若干のクラックは確認されたものの、摩耗の発生はほとんど見られなかった(図③-(2)-3-1.23)。一方、接点構造の無い基材同士での繰り返し接触実験後の対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の表面では大きな摩耗が観察され、

PEDOT:PSS 膜の完全なはく離が発生していた(図③-(2)-3-1.24)。

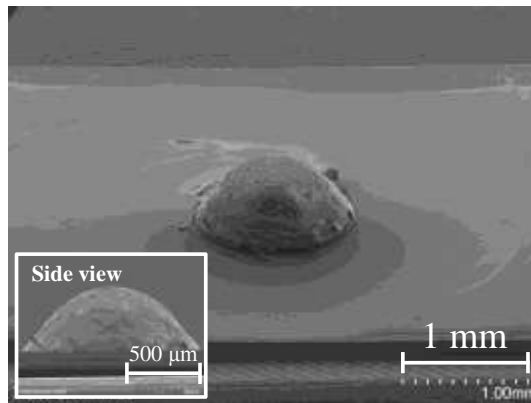
以上の結果から, PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造の製織シート実用時における縦横基材接点部への適用について, 十分高い耐久性や信頼性を備えていることが示された。



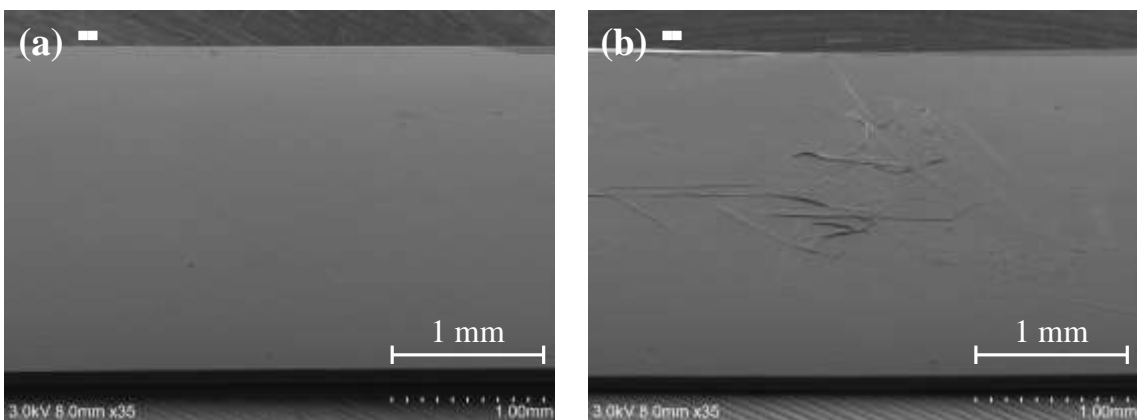
図③-(2)-3-1.20 エラストマー接点構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の 10⁶回の繰り返し接触実験における荷重と抵抗値。(a)最初の 10 サイクルの結果, (b)抵抗が最後に 1kΩ以下の値となった前後の 10 サイクルの結果。



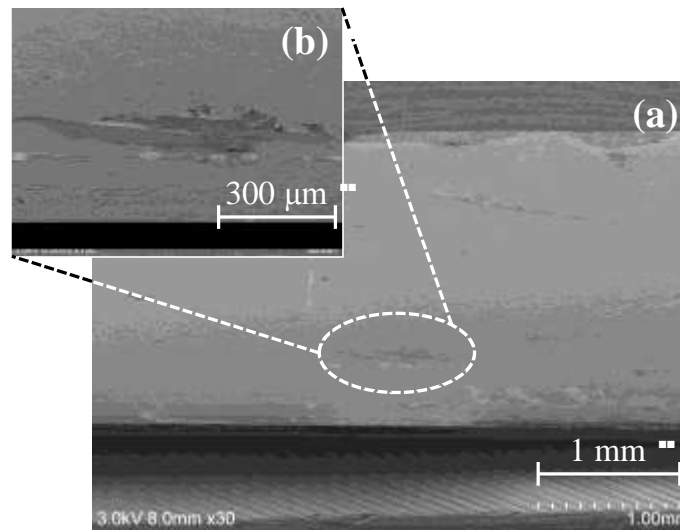
図③-(2)-3-1.21 エラストマー接点構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材の 10^6 回の繰り返し接触実験における接触回数の関数として表した導通の始まる荷重値と抵抗の関係図。



図③-(2)-3-1.22 10^6 回の繰り返し接触実験後のエラストマー接点構造の SEM 像。



図③-(2)-3-1.23 10^6 回の繰り返し接触実験前後の対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボンの表面 SEM 像。(a)実験前, (b)実験後。



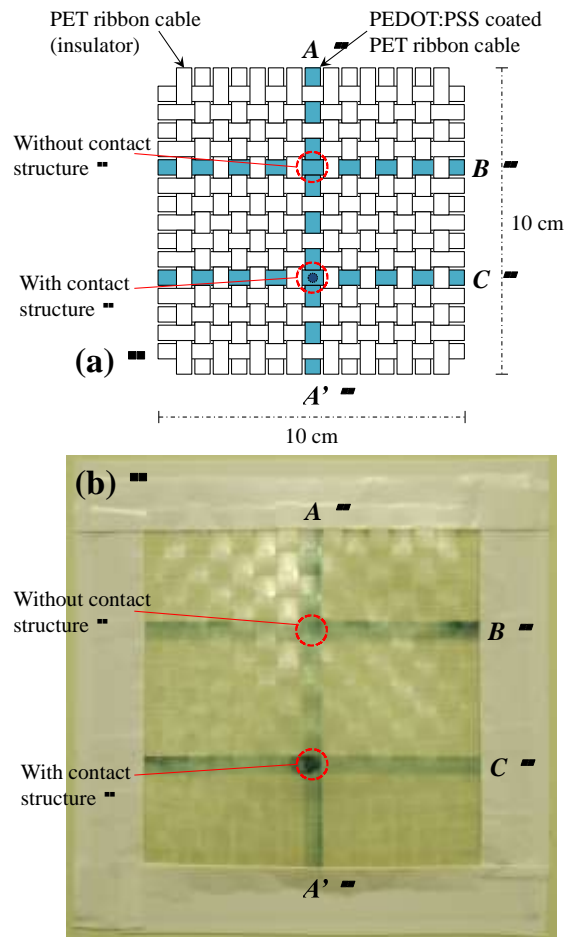
図③-(2)-3-1.24 接点構造の無い PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材同士の 10^6 回繰り返し接触実験後における基材表面 SEM 像。(a)基材全体像，(b)摩耗部分の拡大像。

c. 製織シートによるエラストマー接点構造の評価

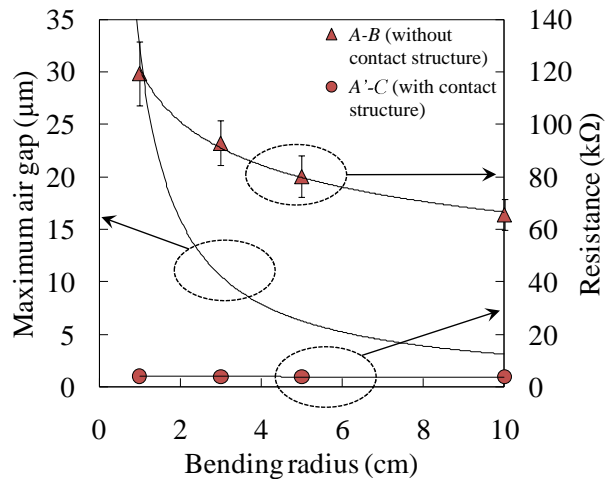
エラストマー構造による接点の安定性向上における有効性を実際の製織シートで調査するため、長さ 10cm の PET リボン基材を用いて、図③-(2)-3-1.25 に示すような同一の PEDOT:PSS 被覆 PET リボン上に接点構造を有する縦横基材間接点と接点構造の無い縦横基材間接点の 2 接点を備えた製織シートを作製した¹¹⁾。

抵抗測定では、電極接続間の基材長の違いによるシート抵抗の影響が生じないように、接点構造を有する基材間の測定は $A'-C$ 間で、一方、接点構造の無い基材間の測定は $A-B$ 間で行うこととした。抵抗測定結果を、シートに加えた曲げ変形の曲率半径の関数として図③-(2)-3-1.26 に示す。また、式③-(2)-5 から求めた、幅 0.5cm の基材による製織シートにおける縦横基材間の最大空隙距離(計算値)も同時に示す。接点構造の無い $A-B$ 間では、シートに与える曲げ変形の曲率半径が小さくなるに従って抵抗は約 $65\text{k}\Omega$ から $120\text{k}\Omega$ まで指数関数的に増加する結果となったが、接点構造を有する $A'-C$ 間では曲げ変形の曲率半径が 1~10cm の範囲では抵抗は約 $3\text{k}\Omega$ からほとんど変化しなかった。また、シートに曲げ変形を与えない状態で $A-B$ 間、および $A'-C$ 間の抵抗を測定したが、その結果はそれぞれ約 $18\text{k}\Omega$ 、および約 $3\text{k}\Omega$ であった。このことから、接点構造の無い基材間ではシートに曲げ変形を与えていない状態でも完全に接触はしておらず空隙が生じており、抵抗は著しく高くなることが明らかとなった。一方、基材間に PEDOT:PSS 被覆エラストマー接点構造を備えることで、幅 5mm

の繊維状基材により製織されたシートデバイスにおいては、シートに少なくとも曲率半径 1cm までの曲げ変形を与えても、基材間の接触は柔軟に維持され空隙の発生を防止できることが確認された。



図③-(2)-3-1.25 エラストマー接点構造を有する箇所と無い箇所の 2 接点を備えた 15 本×15 本の基材による製織シート。(a)シート構成模式図，(b)実際に作製した製織シートの写真。

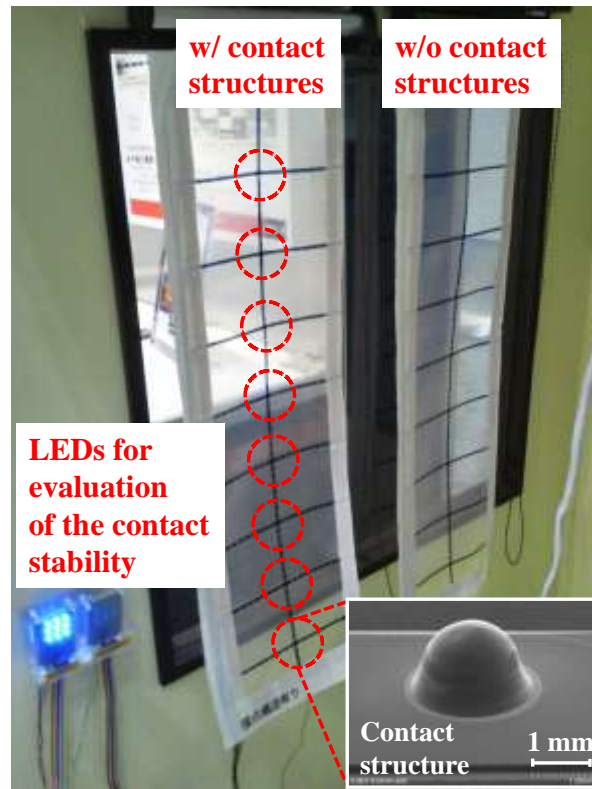


図③-(2)-3-1.26 製織シートに加えた曲げ変形の曲率半径の関数として表した縦横基材間の最大空隙距離(計算値)と抵抗測定値。

d. メートル級製織シートによるエラストマー接点構造の評価

また、エラストマー接点構造による接点の安定性向上における有効性をメートル級の製織シートで調査するため、ロールカーテン状に加工した高さ 100cm、幅 30cm の製織シートを作製した。図③-(2)-3-1.27 に示すように、縦中央の基材と 9 つの横基材に PEDOT:PSS が被覆してあり、それぞれの基材端間に接点の接触評価用 LED が接続されている。LED 点灯挙動の比較のため、基材間にエラストマー接点構造を備えたものと、接点構造の無いものの 2 種類を準備した。

まず、接点構造の無い製織シートでは、シートに曲げ変形を与えていない状態でも LED はほとんど点灯することはなかった。このことから、メートルサイズの製織シートとなると、通常の状態であっても基材間には多くの空隙が生じており、基材端間の抵抗値は非常に高いものとなることが明らかとなった。一方、接点構造を有する製織シートでは、曲率半径が 2~3cm となる巻き上げ動作を数百回繰り返し行っても LED は点滅や消灯すること無く、点灯を維持し続けた。この結果から、より実用時に近い曲げ動作が発生する条件下においても、エラストマー接点構造を用いることによる基材間接点部の接触安定性向上効果が明らかとなった。



図③-(2)-3-1.27 ロールカーテン状に加工したメートル級(100cm×30cm)の接点評価用製織シートデバイス。

(2)-3-1-4 まとめ

本研究項目では、「10本×10本の模擬シートにおいて、接触圧力 100MPaのもとで、比摩耗量が 10^{-4} mm/N·m 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下(初期値)を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立する」とした最終目標を達成するため、リールツーリールシステムを用いて繊維状基材上に連続的に形成できる可動接点構造の開発を行い、平成 20 年度から平成 22 年度にかけては PEDOT:PSS 被覆カンチレバーアレイ接点構造を、平成 23 年度から平成 24 年度にかけては PEDOT:PSS 被覆エラストマー構造を提案し、その接触の安定性や、構造の耐久性(耐摩耗性、信頼性)について検討した。

平成 22 年度までに開発したカンチレバーアレイによる可動接点構造は、幅 3mm、厚さ 200 μ m の長尺の PET 基材上で、CTYOP、PMMA、および PEDOT:PSS のダイコーティングと熱インプリントを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行うことで作製した。同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との繰り返し接触実験を行ったところ、約 0.05N の荷重で安定的な導通に至ることが確

認できた。カンチレバー接点構造を持たない基材との接触実験では、荷重が約 0.15N まで増加しないと安定的な導通には至らなかったため、カンチレバー構造はその可動性とアレイ状の構成により、低荷重の接触においてもカンチレバー構造を持たない場合と比べて真実接触面積は安定的に増加することが示された。また、約 5cm×5cm の製織シートデバイスを作製し、9 箇所の基材接点部に LED を接続して、その点灯の挙動からシート曲げ変形時の基材接点部における接触の安定性を評価したところ、カンチレバー構造を備えた接点を有するデバイスでは、シートに曲率半径 10cm 程度の曲げ変形を繰り返し 10^3 回程度加えても LED は良好な点灯を維持し続けたことから、実際の製織シートにおいてもカンチレバー接点構造を用いることによる接触の安定性向上効果が示された。

一方で、カンチレバー構造を作製するためには複数回の熱インプリント工程が必須であり、インプリント加工時に繊維状基材を 120°C まで加熱する必要があったため最低でも 5 秒を必要としており、幅 20 mm のモールドを用いて基材上に切れ目なくカンチレバー構造を作製する場合、基材の送り速度は 24cm/min と非常に遅いものとなる問題があった。そこで、平成 23 年度から平成 24 年度にかけては、より簡便なプロセスで構造の高速形成が可能な新規フレキシブル接点構造の開発を目的とし、導電性ポリマーを被覆したゴム状のシリコーンエラストマーによる構造を提案した。同構造は、幅 5mm、厚さ 100 μ m の長尺の PET 基材上で、PEDOT:PSS とシリコーンエマルジョンのダイコーティングとディスペンシングを用いた加工を、リールツーリールプロセスにより連続的に行うことで作製した。同構造と PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材との接触実験を行ったところ、約 1mN の荷重で安定的な導通に至ることが確認できた。抵抗値は約 280 Ω となったが、本研究で使用している PEDOT:PSS のシート抵抗が 34 Ω /SQ であり、接触実験に使用した長さ 5cm、幅 0.5cm のリボン基材では基材全体の抵抗値が 340 Ω と算出されることから、その値の大部分は PEDOT:PSS 薄膜の抵抗であり、基材と接点構造の接触抵抗は 1 Ω 以下であると推察できる。また、100MPa の荷重で 10^6 回の繰り返し接触実験を行った後に、対向 PEDOT:PSS 被覆 PET リボン基材表面を SEM により観察したが、PEDOT:PSS 薄膜に摩耗の発生は確認されなかった。さらに、PET 基材 15 本×15 本(大きさ約 10cm×10cm)の製織シートデバイスを作製し、シートに曲げ変形を与えながら縦横基材間の抵抗を測定したが、エラストマー接点構造を有する基材間では、シートに少なくとも曲率半径 1cm までの曲げ変形を与えても抵抗の変化は発生しなかった。

以上の結果を表③-(2)-3-1.1 にまとめる。この結果により、当初の目標を十分に

満足できる可動接点構造の開発を達成することができた。本研究で示した新規技術や評価結果が、フレキシブルデバイスの更なる実用化や、長期的な信頼性向上への有益なツールとなることを期待する。

表③-(2)-3-1.1 接点構造の特性評価結果のまとめ

接点構造	無し	カンチレバーアレイ	エラストマー
作製方法	ダイコーティング	ダイコーティングと 熱インプリント	ダイコーティングと ディスペンシング
RtoRでの作製速度	50m/min (ダイコーティング速度に律速)	0.24m/min (熱インプリント速度に律速)	20m/min (ディスペンシング速度に律速)
可動範囲	0	数十 μ m~数百 μ m	数十 μ m~数 mm
構造の耐久性	N/A	約 10^3 回の接触でカンチレバー裏面が基材に固着	約 2×10^4 回の接触で PEDOT:PSS 膜のクラックにより導通不良
耐摩耗性	約 5×10^3 回の接触で PEDOT:PSS 膜が完全に摩耗	少なくとも 10^3 回の接触までは摩耗無し	10^6 回の接触後も摩耗無し
安定接触となる荷重	150mN	50mN	1mN

<参考文献>

- 1) S. Khumpuang, A. Ohtomo, N. Shibayama, K. Miyake and T. Itoh, "Novel conductive polymer micro-spring contact array for large area woven electronic textile", Tech. Dig. 24th IEEE Int'l. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2011), pp.296-299, 2011.
- 2) S. Khumpuang, A. Ohtomo, K. Miyake and T. Itoh, "Fabrication and evaluation of a microspring contact array using a reel-to-reel continuous fiber process", J. Micromech. Microeng., vol.21, no.10, 105019, 2011.
- 3) 山下崇博, Khumpuang Somawan, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "マイクロカンチレバーアレイを用いたフレキシブルデバイス用接点構造の特性評価", 電学論 E, vol.132, no.4, pp.66-70, 2012.
- 4) L. Buechley and M. Eisenberg, "Fabric PCBs, electronic sequins, and socket buttons: Techniques for e-textile craft", Pers. Ubiquit. Comput., vol.13, no.2, pp.133-150, 2009.

- 5) T. Yamashita, K. Miyake, T. Itoh, "Conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile", Tech. Dig. 25th IEEE Int'l. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2012), pp.408-411, 2012.
- 6) T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake and T. Itoh, "Fabrication of conductive polymer coated elastomer contact structures using a reel-to-reel continuous fiber process", IEICE Electronics Express, vol.9, no.17, pp.1442-1447, 2012.
- 7) 山下崇博, 高松誠一, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "シリコーンエラストマーを用いた製織シートデバイス用接点構造の開発とその特性評価", エレクトロニクス実装学会誌, vol.15, no.7, pp.558-564, 2012.
- 8) K. L. Johnson, "Contact mechanics", Cambridge University Press, 1985.
- 9) U. Lang, N. Naujoks and J. Dual, "Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films", Synthetic Met., vol.159, no.5-6, pp.473-479, 2009.
- 10) T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake and T. Itoh, "Improvement of electrical contact reliability by conductive polymer coated elastomer structure in woven electronic textile", Jpn. J. Appl. Phys., vol.51, no.12, 120204, 2012.
- 11) T. Yamashita, S. Takamatsu, K. Miyake, T. Itoh, "Fabrication and evaluation of a conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile", Sens. Actuators A (in press).

(2)-3-2 異種繊維状基材の製織技術の開発

(2)-3-2-1 はじめに

異種繊維状基材の製織技術開発においては、その電子デバイスの接点構造製造技術と製織技術の2点が必要な技術としてあげられる。

研究背景として、少子高齢化や情報化に伴って人の状態を部屋の中でセンシングし、情報やサービスの提供をするニーズの高まりがある。特に、介護分野での老人の見守りや省エネのために人の動きをセンシングしエアコンや照明を管理する技術が必要とされている。このようなアプリケーションの実現には、数メートル単位の大きさを持つ部屋のサイズでのセンサ技術がキーとなる。

従来技術として、現在の MEMS を中心とするセンサ技術では、そのウェハサイズである 30cm 程度までの大きさのセンサを製造する技術はある。また、センサを実装するプリント基板技術があり、そのサイズは一般的に用いられる中型で 30cm 程度までである。また、超大面積の電子デバイス製造技術としては TFT 液晶技術があげられるが製造可能なデバイスとしては TFT と液晶だけでありセンサには難しいことと、加工装置が巨大化するため数百億円の設備が必要なため 1m 当たり数万円程度とカーペットとして敷いたりカーテンや壁紙として部屋中に貼って用いたりするにはコストが高い。そのため、目的を達成するために必要な技術的な課題は、1.センサアレイはメートル級の大きさのものが製造可能となること、2.大面積なデバイスであってもコストが低いこと、があげられる。

本研究においては、上にあげた課題を解決するために、繊維状基材への機能性薄膜形成、スクリーン印刷技術、チップ部品実装技術など機能を持つ異種繊維状基材の製作技術とそれを自動織機により織ることで幅 1.2 m で連続的にデバイスを製造する技術を提案し、開発した。

本研究においては、上にあげた課題を要素研究(H20-22)における取組みにおいては、手動による機能性薄膜の形成、機能性繊維の手織り機による製織試験を行い、要素技術について検討した。第一段階として、ナイロン繊維上に導電性高分子膜 PEDOT:PSS、絶縁膜パリレンを形成した機能性繊維のウィービングによるフレキシブルタッチセンサの製造プロセスを開発し、自動製織装置の基本仕様を決定した。第二段階として、導電性ポリマーや紫外線硬化樹脂などをダイコーティングした異種繊維状基材を製織する自動織機（ウィービング装置）を試作し、製織集積化基本プロセスの開発を完了した。開発したプロセスにより横幅 1.2m、長さ 3 m のシート型タッチセンサを試作した。

さらに、実証/基盤技術研究(H23-24)として、タッチセンサ以外に機能を持つ 5

種類のデバイスを繊維状基材上に製作し、製織によりメートル級デバイスを試作した。製織集積化基本プロセスをもとに、1.繊維状基材上への導電性高分子 PEDOT:PSS と紫外線硬化樹脂の連続成膜技術の開発、2.繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装としてチップ LED のリールツーリール実装技術の開発、3.繊維状基材上への有機機能材料として PEDOT:PSS, 銀ペースト, スペーサー用紫外線硬化ペーストのスクリーン印刷技術の開発、4.繊維状基材の低摩擦, アライメント製織によるシート化技術の開発の 4 点について開発を行った。これらの開発を行うことで、タッチセンサ以外に有機光電変換素子, 有機圧電素子, LED 実装素子, 有機圧力センシング素子, 温度検出デバイスの 5 種類のデバイスを繊維状基材上へ試作し, 1 x 1m のサイズで製織した。

(2)-3-2-2 要素研究の概要(H20-H22)

中間目標は、メーター級のフレキシブルシートデバイスを実現する一連の基本製造プロセスとして、繊維状基材の連続高品位機能膜被覆基本プロセス、3次元ナノ構造高速連続形成基本加工プロセス、異種繊維上基材の基本製織集積化プロセスの開発のうち、異種繊維状基材の基本製織集積化プロセスの開発であった。特に、異種繊維上基材の製織集積化プロセスについては、接点構造としての有機導電膜 (PEDOT : PSS) カンチレバー構造の摩耗特性を評価し、良好な摩耗特性を示すことを明らかにするとともに、異種繊維状基材を製織する自動織機 (ウィービング装置) を試作し、横幅 1.2m 長さ 3m のシート型タッチセンサを試作することで目標である異種繊維状基材の基本製織集積化プロセスの開発を行った。

中間成果においては、ダイコーティングにより有機導電膜を成膜した糸を製織してタッチセンサ試作を例として基本製織集積化プロセスを開発した。

a. はじめに

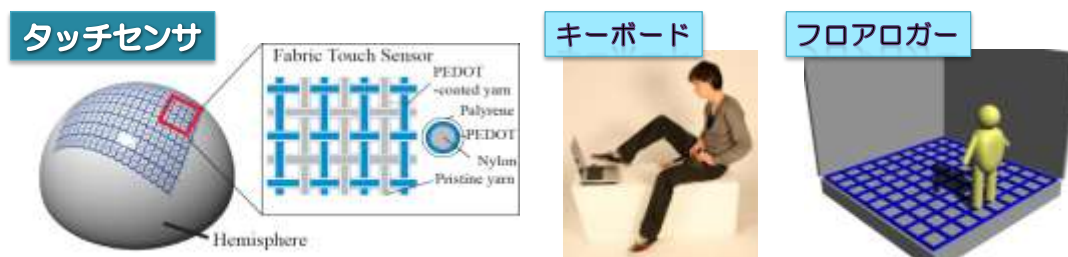
タッチセンサはウェアラブルコンピュータ用の柔らかいキーボード、ロボットに皮膚感覚を与える接触力の検出、ベッドや床に設置して人の見守りセンサなどに応用される¹²⁻¹⁴⁾。このような目的には人を覆うだけのメートル級の大面积と人間のような複雑な形状に添うほどの高い柔軟性、人が触るため 100-1000mN 程度の力の検出範囲が要求される。これまでに MEMS 技術を活用したフレキシブルタッチセンサが複数の研究グループから報告されている¹⁴⁻¹⁸⁾。これまでに名古屋大学が、金属電極膜と絶縁膜を形成したシリコンチューブをウィービングすることで、高い柔軟性を持つ容量変化検出型のフレキシブル

タッチセンサを発表している。しかしながら現在のセンサのサイズは、3cm 角にとどまっている。これは、大面積化に必要な長さの繊維を作ることが難しいためである。例えば、1cm 角の領域に圧力によって容量が変化するセンサ部を設けようとする、3cm 角のフレキシブルタッチセンサでは $3\text{cm} \times 3 \text{本} \times 2 = 18\text{cm}$ の機能性繊維が必要であるが、100cm 角となると $100\text{cm} \times 100 \text{本} \times 2 = 20\text{m}$ もの機能性繊維が必要である。また、縦糸の仕掛けには、3m 程度必要であるため、 $3\text{m} \times 100 \text{本} = 300\text{m}$ である。そのため、計 500m 必要である。名古屋大学が発表した機能性繊維作製方法では、スパッタで三次元形状の繊維に回転ジグを使って金属電極膜を形成しているため、チャンバサイズの制約上 30cm 程度の長さしか作れない。絶縁膜パリレンは繊維を CVD のチャンバに入れて形成しているため、金属薄膜に比べれば一括形成が可能であるが、巻いた状態で繊維を設置するため膜厚のムラが懸念される。このような作製方法では 1m 角のセンサをつくるには、何時間もかかるスパッタを何十回も行う必要がありスルーポイントの点で問題がある。実際にメートル級の面積化には 100m 以上の機能性繊維を少なくとも 3m/min 以上で効率よく作製できるプロセスの開発が必要不可欠である。また、機能性繊維を製織するプロセスの開発も必要となる。そこで本研究では、光ファイバ上への保護膜形成に用いられているダイコーティングによる電極薄膜形成、絶縁膜形成プロセスを開発し、数百メートルオーダーで機能性繊維を高速形成すること、さらにこれを自動織機で製織し、メートル級の面積タッチセンサを実現することを目的とした。ナイロン繊維上に電極薄膜として PEDOT:PSS 導電性高分子膜をダイコーティングで形成し、その上に絶縁膜紫外線硬化樹脂を形成した。また、機能性繊維を製織する自動織機を開発し、試作した自動織機により製織することで、1m 角以上のフレキシブルタッチセンサを試作した¹⁸⁾。

b. タッチセンサの構造と検出原理

ウィービングによるフレキシブルタッチセンサの構造は図③-(2)-3-2.1 のようにナイロン繊維上に電極膜と絶縁膜を形成した機能性繊維を縦糸、横糸として製織したものである。機能性繊維同士の交点ではキャパシタが形成されており、これが容量変化型のセンサとして機能する。交点に圧力が加わると接触面積が変わり、結果として圧力に応じてキャパシタの容量が変化する。すなわち、容量変化を測定することにより、機能性繊維同士の交点の圧力計測が可能である。

今回の試作には直径 470 μm のナイロン繊維を用いた。電極には導電性高分子である PEDOT:PSS を用いた。絶縁膜にはパリレンを用いた。交点の配置密度としては、人の指の大きさ (2cm 程度) を考え、その半分の 1cm 間隔に配置することとした。機能性繊維以外の部分は、電極が形成されていない直径 205 μm ナイロン繊維を用いた。



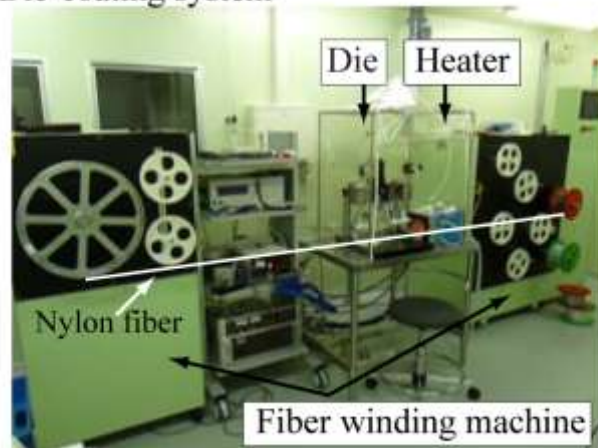
図③-(2)-3-2.1 フレキシブルタッチセンサの構造と応用デバイス

c. ダイコーティングによるナイロン繊維上への PEDOT:PSS の形成

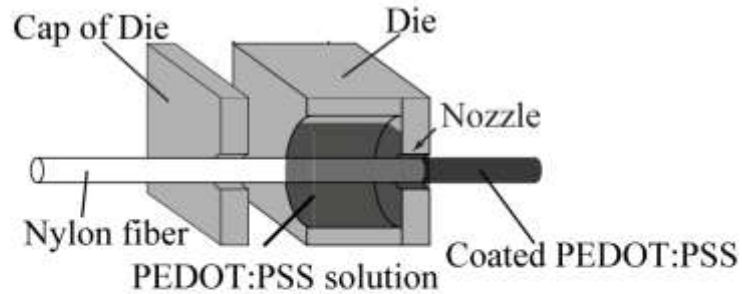
ダイコーティングには「(2)-1 連続的高品位機能膜被覆プロセスの開発」で開発中の装置を活用した。図③-(2)-3-2.2(a)は装置の全体写真である。両側にあるボビンが付いている装置が搬送装置である。ボビンに力センサが付いており、繊維のテンションをコントロールしながら搬送することができる。搬送速度は 2-1000m/min でコントロールすることができる。中心に図③-(2)-3-2.2(b)に示したようなダイスが設置されている。ダイスは溶液を溜める部分とノズルの部分からなり、左の穴から入れて、溶液を溜めた部分を通り、ノズル部分からウェット状態の PEDOT:PSS が形成されたナイロン繊維が出てくる。ウェット状態の PEDOT:PSS の膜厚は、ノズルの径とナイロン繊維径の差により決まる。今回はナイロンファイバーの径 470 μm より大きい 540 μm のものを用いた。ダイスの横には管状の赤外線加熱炉が設置されており、ウェット状態の PEDOT:PSS が乾燥される。

数百メートルオーダーで機能性繊維を形成するには、少なくとも数 m/min 程度で搬送する必要がある。そこで、PEDOT:PSS が形成可能な搬送速度の上限を実験的に求めた。搬送速度は溶液がむらなく均一に成膜できるか、成膜した溶液の乾燥に十分な時間があるかの二点により決まる。

(a) Die-coating system



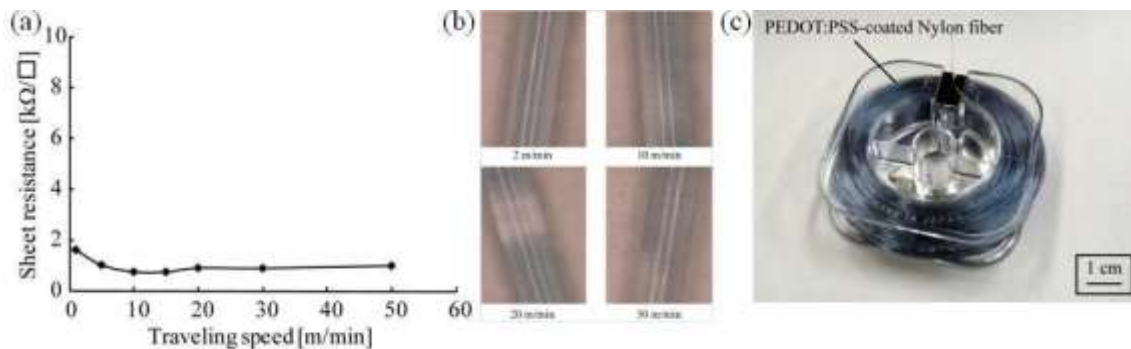
(b) Schematic view of coating with die



Photograph of coating with dies



図③-(2)-3-2.2 (a)ダイコーティング装置の外観、(b)ダイスの模式図



図③-(2)-3-2.3 (a) ナイロン繊維の搬送速度と PEDOT:PSS のシート抵抗の関係 (b) 速度と成膜した膜の写真 (c) 100m 巻いたリールの写真

まず、均一に成膜可能かを評価した。ダイコーティングにおいては、搬送に溶液が追従可能な速度と不可能な速度がある。速すぎると溶液がついていけないためむらが大きくなりかつ膜厚も薄くなるのでシート抵抗が大きくなる。実験として 540 μm の径のダイスを用いて成膜を行い、搬送速度を変化させた。搬送速度は目的の範囲である 2-50m/min の範囲で変化させた。図③-(2)-3-2.3(a)に搬送速度とシート抵抗の関係を、図(b)に様残な搬送速度で形成した PEDOT:PSS の写真を示す。シート抵抗値は、ほぼ 1 $\text{k}\Omega/\square$ 以下程度であった。速度を上げる場合にはむらが発生するという問題がある。製作したダイコーティングシステムを用いて製織するために図③-(2)-3-2.3(c)のように 100m 程度試作した。

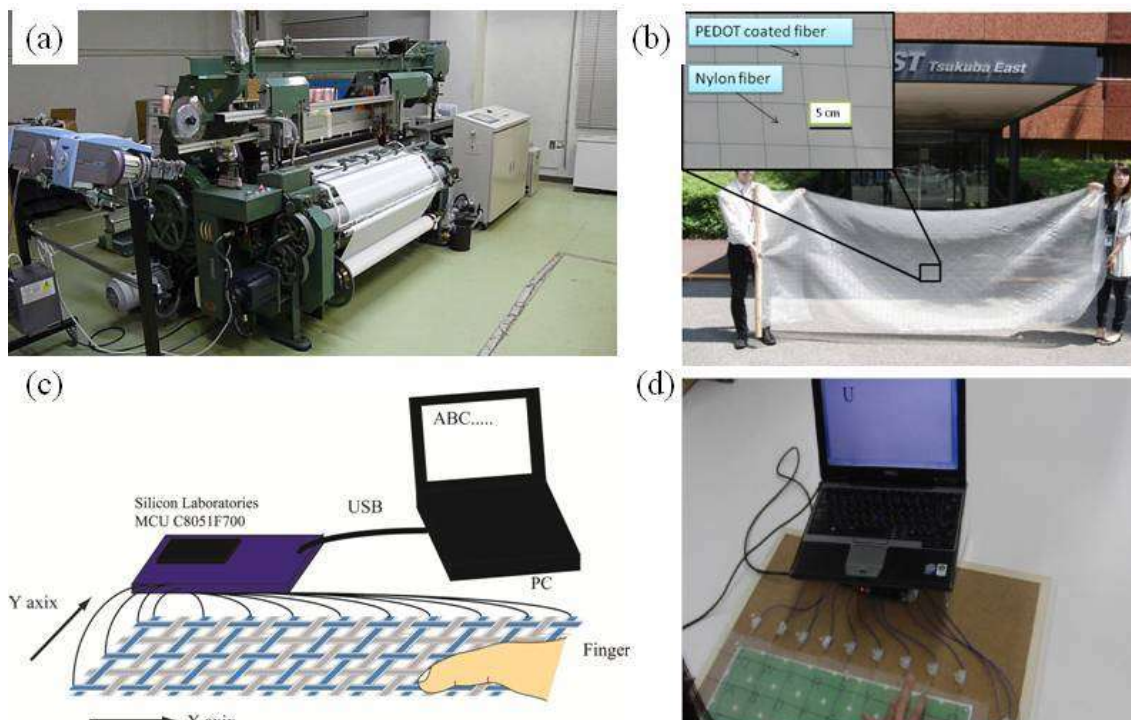
d. 自動織機の試作とフレキシブルタッチセンサの試作

横幅 1.2m のタッチセンサ布を製織可能な自動織機を試作した。図③-(2)-3-2.4(a)に導入した自動織機を示す。タッチセンサは、センサとなる機能性繊維が 5cm おきに一本入っており、他の部分は通常のナイロン繊維である。試作した自動織機には、縦糸には、5cm 間隔に一本機能性繊維を仕掛けられる巻きだし装置を備えている。また、横糸は通常のナイロン繊維を織り込む横入れ装置だけでなく、機能性繊維を織り込む横入れ装置を備えている。機能性繊維を織り込む横入れ装置には、機能性繊維を摩擦や静電気から守るため、糸をつかんで縦糸と接触しないように平行に横入れするリニアアクチュエータを用いた。これらの機能によりタッチセンサを布に織り込むことが可能となった。作製したフレキシブルセンサーを図③-(2)-3-2.4(b)に示す。図のように、1.2m x 3m でありメートル級であることが分かる。

このようにして作製したフレキシブルタッチセンサの感度を評価した。検出原理は、図③-(2)-3-2.4(c)に示すような指と糸の間の静電容量を計測するものであり、ファイバ上の電極が静電容量計付きの組み込みマイコン (silicon laboratories C8051F700) に接続されている。静電容量を計測し、X 軸方向、Y 軸方向の糸のうちどの糸を触っているかを計測することで場所を検知している。検知した場所に応じたアルファベットをワードに文字入力する。図③-(2)-3-2.4(d)のように U の位置を押したときに PC に U が入力されていることが分かる。

このように、ダイコーティングによるナイロン繊維上への導電性高分子 PEDOT:PSS と紫外線硬化樹脂形成プロセスを確立し、実用的な速度で 100m ものタッチセンサ用機能性繊維の形成を実現した^{19,20)}。

また、製作した機能性繊維を織り込む自動織機を試作し、縦 1.2m 横 3m というメートル級フレキシブルタッチセンサの試作織に成功した。製作したセンサは、人の指で押すことで 2pF 程度の静電容量変化し、タッチパネル用のマイコンで計測が可能であることが分かった。さらに、キーボードを試作し文字入力を実現した。



図③-(2)-3-2.4 (a) 導入した自動織機、(b) 実際に製織した 1.2 m x 3 m の布、(c) タッチセンサを用いたキーボードの構成図 (d) タッチセンサによるキーボード入力実験の様子

(2)-3-2-3 実証/基盤技術研究(H23-H24)

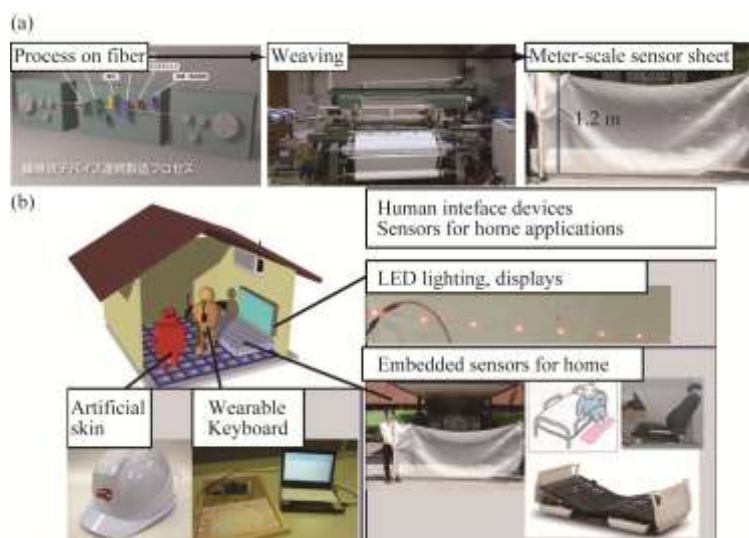
最終目標は、10本×10本の模擬シートにおいて、接触圧力 100MPa のもとで、比摩耗量が 10^{-4} mm/N・m 以下、導電性繊維間の抵抗値は 1Ω 以下 (初期値) を実現できる可動接点構造を提案し、ミニシートの許容曲率半径を 1cm にできる繊維基板を実現する製造プロセスを確立することと、メートル級布状デバイスとして、タッチセンサ以外に、光電変換デバイス、有機圧電デバイス、LED や MEMS センサ実装デバイス、圧力検出デバイス、温度検出デバイスの繊維状基材への素子製作、実装技術と製織技術を開発し、デバイス面積 1m x 1m 以上で 5 種類以上の素子が集積されたセンサアレイを実現するプロセスを構築することであった。

実施内容として、最終目標を実現するために以下 1.接点構造、2.製織プロセスについて構築を行った。

2つ目の製織プロセスとしては、繊維状基材への加工方法として、ダイコーティングだけでなくリールツーリールチップ実装技術、スクリーン印刷技術を開発した。さらに、製織プロセスとして低摩擦、アライメント、ファイバの変形防止機能を持つ自動織機を開発し、5種類のデバイスを試作した。

a. はじめに

さまざまなセンサや電子デバイスを布に集積化した e-textile 分野の研究が盛んにおこなわれている。本研究では、エネルギーを多くとるために広い面積が必要となる有機太陽電池や人の位置を検知したりすることを目的とするため部屋のサイズであるメートル級が必要となる有機圧電素子と有機圧力センサ、ベッドなどに敷いて人の健康管理をするために大面積が必要な温度センサ、照明として天井などに貼るため大面積が必要な LED など部屋の中で人をセンシングしたり、照明として人の生活を支えるメートル級デバイスを扱う。従来の製造技術においては、e-textile 技術により実現されるメートル級センサアレイを製作が難しい問題がある。この技術的な課題を、繊維状基材への高速加工プロセスの開発と製織によるシート化により解決する方法を提案し、開発を行ってきた(図③-(2)-3-2.5)。



図③-(2)-3-2.5 製織集積化プロセスの概要とアプリケーション

b. 繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装技術の開発

繊維状基材へ有機電子デバイス以外にもシリコン系のチップ状 LED や MEMS センサや信号処理用 IC などを集積するために、リールツーリール連続実装装置と実装プロセスの開発を行った。繊維状基材としては 5mm 幅の長尺のフレキシブルプリント基板と布にした場合に柔らかい金属巻き線を織りこんだリボン状基材の 2 種類について実装方法を検討し、実装実験、さらにリールツーリール実装プロセス開発を行った。



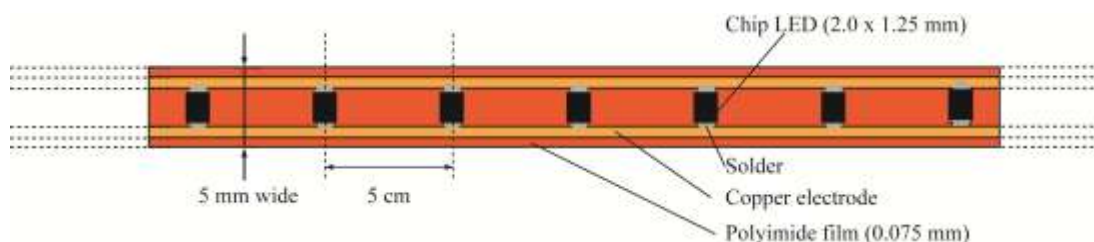
図③-(2)-3-2.6 自動実装装置

ア. 長尺フレキシブル基板への実装

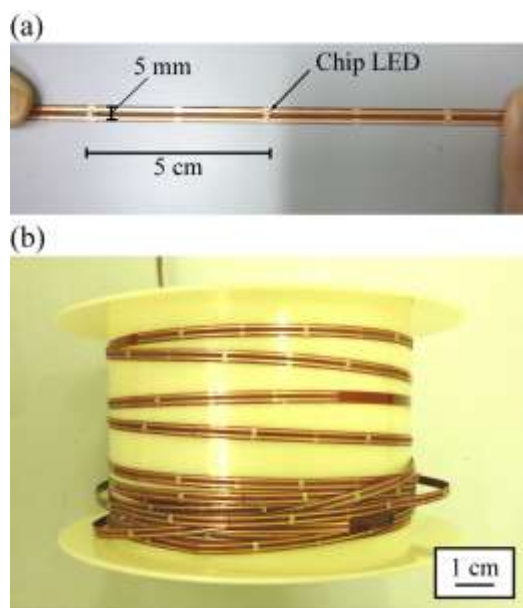
平成 22 年度に導入した自動実装装置(図③-(2)-3-2.6)を用いてフレキシブル基板上への LED チップを連続的に実装するための技術を開発した。チップとして 2.0mm x 1.25mm 角の LED を用いて、長尺のフレキシブル基板への実装試験を行った。長尺のフレキシブル基板は、幅 5mm で 75 μ m 厚のポリイミド基板上に銅はくがエッチングされたものを、長尺(100 m)の 5mm 幅ポリイミドフィルム上に貼りつけたものである。基板上に、クリームハンダ[®](Sn-Ag-Cu 3 元系)を塗布し、チップを実装後、260 $^{\circ}$ に加熱したホットプレート上でリフローすることで実装を行った(図③-(2)-3-2.7)。実際に実装されたものの写真が、図③-(2)-3-2.8 である。長尺で行う場合には、一つずつの工程にかかる時間を短くし、速度を稼ぐ必要があり、基板をリールツーリールで送りながら連続実装する必要がある。後の項であるリールツーリール実装装置の開発の項で詳細を述べる。

イ. リボン状基材への実装

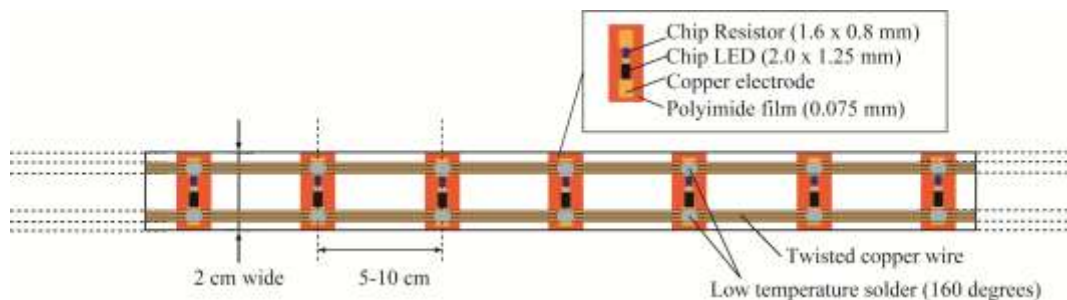
リボン状基材は、構造が布構造であるため、曲げにより伸びが発生するクリンプなどによりポリイミドを基材とするフレキシブル基板よりさらに柔らかい布状デバイスが可能となる。ただし、リボン状基材は、非常に柔らかいが細かなパターンを銅線で作りこむことが難しいため、細かなパターンをフレキシブル基板で製作し、細かく切ったフレキシブル基板を電源線や信号線など大きなパターンでより配線部分と接続する構造を提案する（図③-(2)-3-2.9）²¹⁾。この構造を、前項の 5mm 幅のフレキシブル基板へのセンサ連続実装技術とともに開発を行った。リボン状基材は、ガラス繊維の芯線の周りにらせん状に直径 0.2mm 程度の細い銅線を巻きつけた線を配線とし、両側に 5 本ずつ入れて幅 2cm で織ったリボンである。リボンは、ハンダのリフロー時の高温に耐えるため消防用の耐熱糸により織られている。リボンへ接続するフレキシブル基板は、22 年度に導入した自動実装機を用いて、チップ LED と電流調整用チップ抵抗を実装した。実装した基板は、図③-(2)-3-2.10 に示す。この基板を、一つ一つの LED 用に切断し、試作したリボン状基材に低温ハンダ(Sn-Bi 共晶合金系)で 160° で実装を行った。この時、実装するハンダが通常の高温度ハンダ(250°)である場合には、一度実装した LED を接続したハンダが溶けてしまうため、融点の低い低融点ハンダが必要となる。低融点ハンダで接続した LED リボン状基材を図③-(2)-3-2.11 に示す。電圧をかけて点灯させたとき、ほぼすべての LED が点灯しており、リボン状基材への接続時に、LED のハンダが溶けて接続がはずれていないことが分かった。



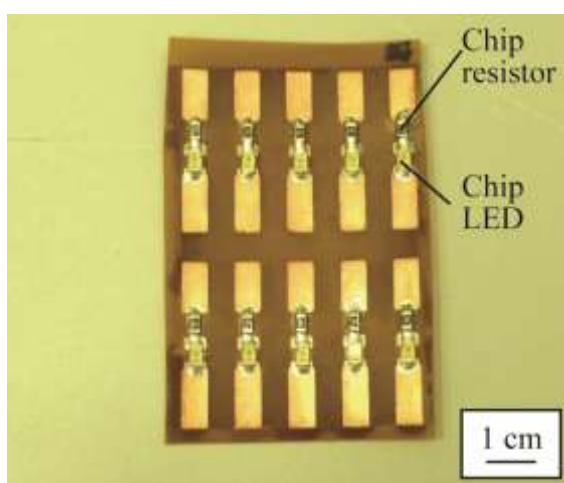
図③-(2)-3-2.7 LED のフレキシブル基板への実装の構造



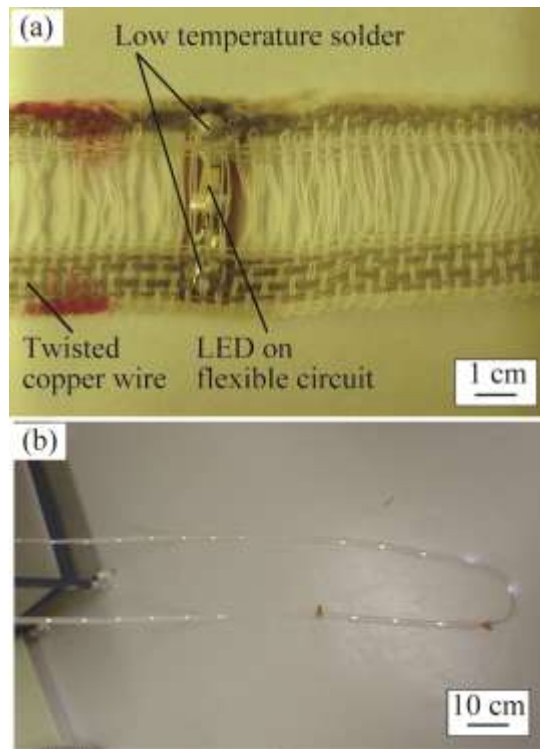
図③-(2)-3-2.8 フレキシブル基板への LED の実装 (a) チップが 5cm おきに実装されている様子 (b) リールに巻き取った実装したフレキシブル基板



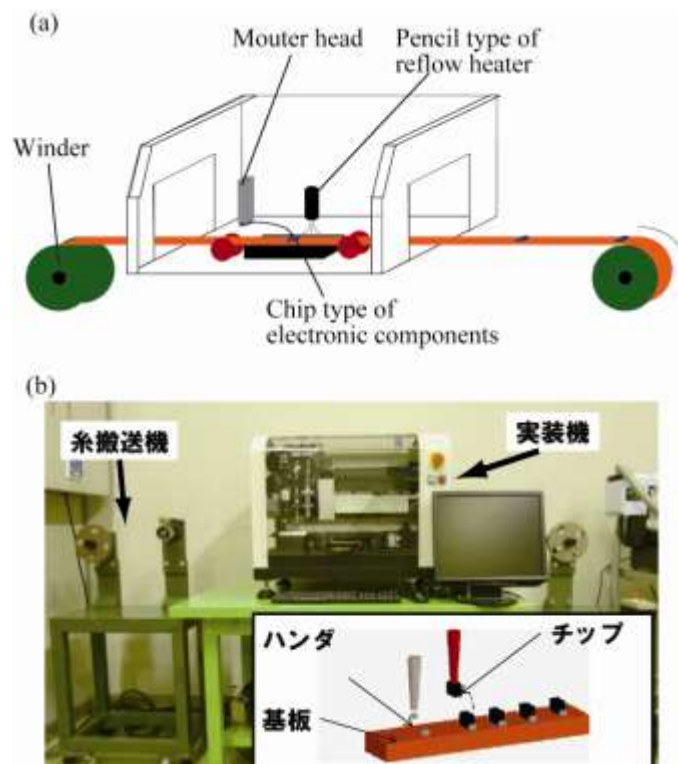
図③-(2)-3-2.9 リボン状基板を用いた LED の実装



図③-(2)-3-2.10 チップ LED のフレキシブル基板への実装



図③-(2)-3-2.11 リボン状基材へ実装した LED アレイ



図③-(2)-3-2.12 リールツーリールチップ実装装置

ウ. リール to リール実装装置の開発

長尺のフレキシブル基板、リボン状基材へのチップ実装を自動的に行うため、22年度に導入した自動実装機を改造し、長尺基板を巻き出し、移動、巻き取りを行いながらリールツーリールで実装を行う装置を開発した(図③-(2)-3-2.12)。装置の特徴としては、以下の点があげられる。

- ・実装装置本体左右に、基板の巻き出し、巻き取り装置を設置
- ・一定量の距離の搬送を実装作業と連携して動作
- ・実装機カメラにより、基板パターンを認識し自動実装

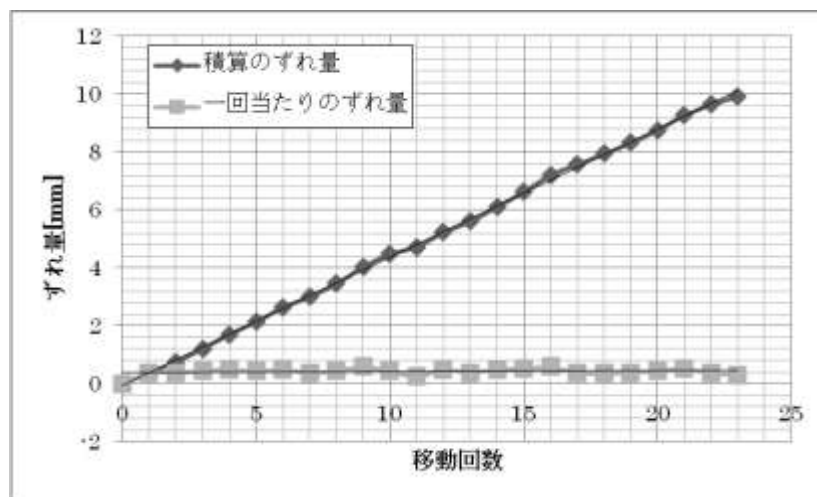
連続的に実装するために、繰り返しの配線パターンをそのインターバル分、巻き出し巻き取り装置で搬送長さを測長しながら搬送を行う。搬送後、1-2mm程度の搬送誤差が生じるため、カメラにより基板上のパターンを自動認識し位置を正確に検出する。

本開発において重要な部分は、a.搬送により基板が移動することにより移動ごとに実装位置を確認するアライメントが必要である。また、b.リフローについても移動しながらであるため、小型のシステムでその場でリフローをする必要がある。

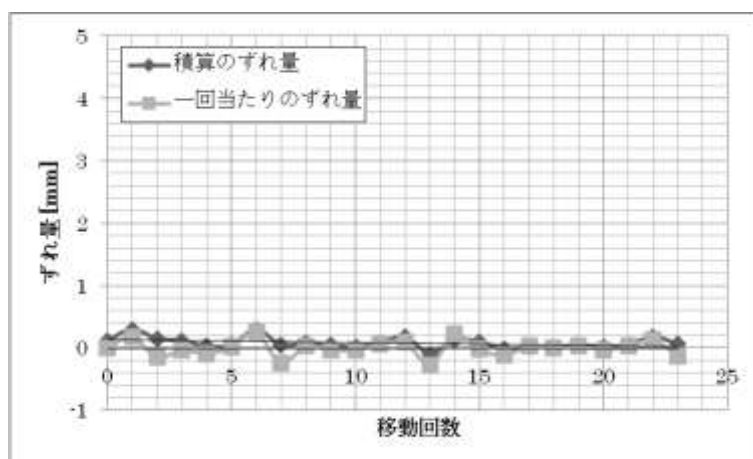
この2点の課題を解決するように装置を改造しリールツーリールで実装を行った。aについては、移動する距離ごとにフレキシブル基板へアライメントマークを付けて移動ごとにカメラで位置を検出する。また、移動量も位置ずれを考慮して補正するようにプログラムしている。

図③-(2)-3-2.13のように移動についてアライメントを行わない場合には、位置ずれが移動回数をかさねるごとに大きくなっていく。ずれは、リールでの送り量制御が百ミクロン程度以下と小さくすることは非常に難しいために発生する。リールツーリール搬送装置では、ずれは1mm程度以下程度となる。ずれについての測定は、リールツーリールの実装機内で1回目の実装時にアライメントマークの位置を検出し、カメラの中心をその位置に固定する。カメラの中心点から移動させたときに、アライメントマークがカメラの中心からずれた量で計測する。このずれ量は、積算では、5cm移動させたときには20回と1m進んだ場合には、8.76mm程度とずれてしまっている。LEDは縦0.8mm横1.25mmであるため、完全に異なる位置に実装されてしまう。また、カメラの視野が6.6mm幅でアライメントマークのサイズが3mm幅の十字形状となる。

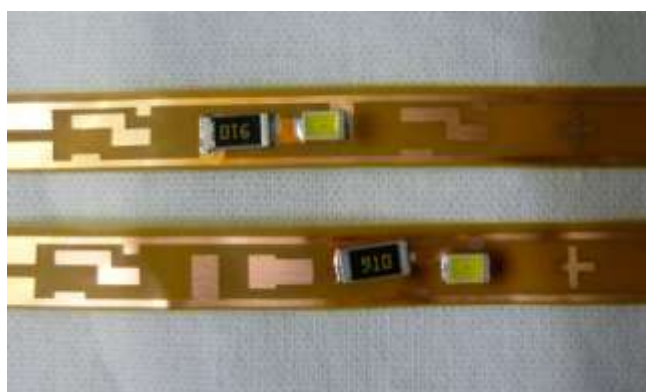
1.5mm 程度位置がずれるとアライメントマークを形状マッチングで計測ができなくなる。そのため、実装のずれを最低でも LED の電極パッド幅である 500 μm 以下にする必要がある。本研究では、2つの改良を行った。一つは、移動のずれ量が一回当たり 0.41mm であるため 5 回分で 2mm ずれるのでそのずれ分を 3 回目と 5 回目で 1mm ずつ減らすことで調整を行った。3 回目に 1mm ずれを戻すことで 3 回分のずれ 1.23mm を 0.23mm のずれにできるため 1.5mm 以下にずれがおさえられる。また、5 回目も 1mm ずれを戻すことほぼずれが 0 になる。2つ目としてカメラによりアライメントマークの位置を十字型の形状をマッチングしてその重心を調べることにより、カメラ内でどの位置が実装における原点かを調べる方法を用いた。これによりカメラの中心位置から基板がずれているが、実装する場合の原点がアライメントマークによりわかる。この位置を原点に実装することで LED を正確な位置に配置することができる。図③-(2)-3-2.14 のようにずれが最大でも 0.29mm でありパッドより小さいため十分に位置を決めて実装が可能となった。図③-(2)-3-2.15 には 20 回実装した場合にアライメントをした場合としない場合の LED 基板の実装されたものであり、アライメントしない場合には配線ではないところに実装されている。そのずれは、0.02mm のずれでありほぼ正確な位置に実装されているといえる。



図③-(2)-3-2.13 アライメントを行わない場合の移動回数に対する位置のずれ量



図③-(2)-3-2.14 アライメントを行った場合の移動回数に対する位置のずれ量



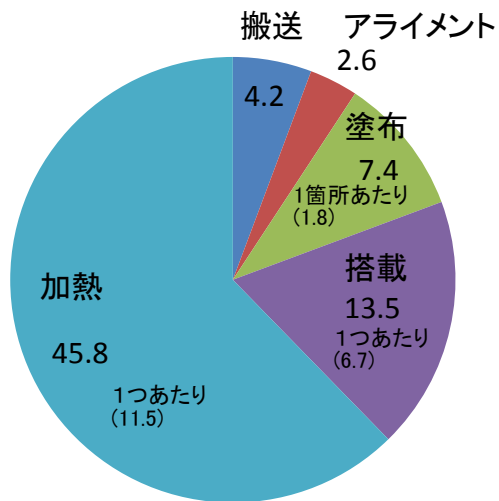
図③-(2)-3-2.15 アライメントをした場合とアライメントをしないで位置がずれて実装された LED 実装基板の様子

b については、ペンシル型リフロー用ヒータにより実装を行った。図③-(2)-3-2.12(b)のように大きなリフロー炉を必要とせず小型ヒータによるホットエアによりリフローを行った。必要となったリフロー時間は 1 つのハンダ付け部分に 11.5s 程度である(図③-(2)-3-2.16)。リフロー部分は LED と電流調整用抵抗の 4 つの端子分必要となる。そのため、LED 実装部分一か所のリフロー時間は 45.8s 程度かかる。搬送、ハンダ塗布などの時間を表に示す。図③-(2)-3-2.16 のように一か所当たり 73.5s 程度かかる。リフロー時間が半分以上をしめているため、リフロー時のホットエアの当て方や 2 か所を一回にリフローするなどにより時間を短縮する必要がある。

リールツーリールで実装を行う方法について、位置ずれなしに実装することができるようになった。図③-(2)-3-2.17 にはリボン状に連続的に実装された写

真を示す。また、メートル級であり大きさが蛍光灯のサイズ（1.2m）以上と長いものが可能であることが分かる。

同様に、ファイバーと金属線から構築されるリボン状の基材への実装を実装機により実装し布として織りこんだ。



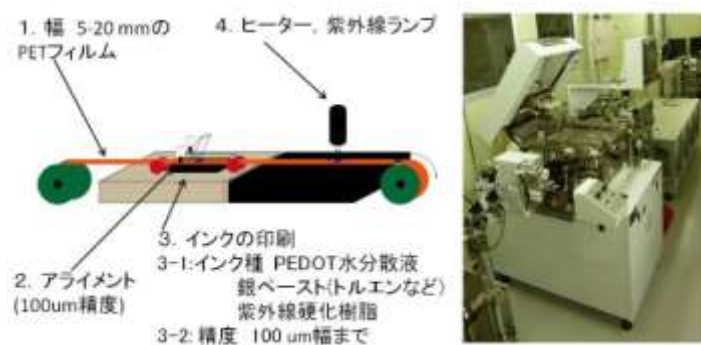
図③-(2)-3-2.16 リールツールールによる実装とその実装にかかる時間(秒)



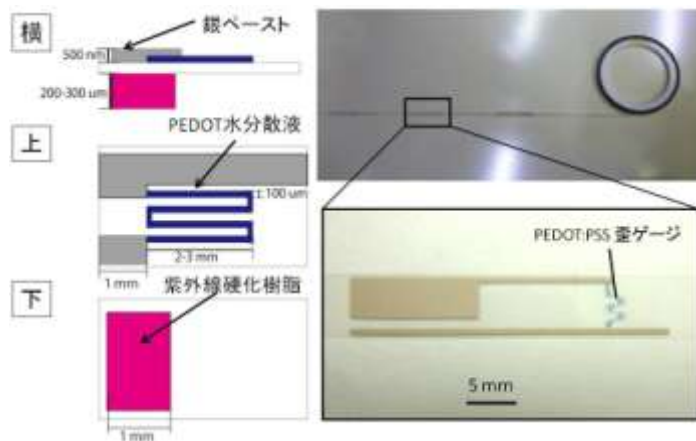
図③-(2)-3-2.17 フレキシブルプリント基板へ実装された LED 基板とその発光の様子

エ. リール to リール圧力センサ形成装置の開発

長尺のPET基材上へのPEDOT:PSSを用いた圧力センサを形成する装置を導入した。センサをリールツーリール型スクリーン印刷機により、センサとなるPEDOT:PSS層の印刷、配線である銀ペーストの印刷について条件だしを行い連続的に印刷した。リールツーリール型の印刷機については、図③-(2)-3-2.18に示す。図のように、印刷機の両側にリールの巻き出しと巻き取り機構を付けたものである。幅5-20mm程度のPETフィルムをスリットしたリボン上に印刷を行う。デバイスとしては図③-(2)-3-2.19に示すような導電性ポリマーPEDOT:PSS歪ゲージと銀ペーストの配線と紫外線硬化樹脂の構造から構成される。センサにかかる圧力をPETフィルムの変形に変え、変形による歪をPEDOT:PSSの歪ゲージにより検出する仕組みである。写真のように300umの線幅でPEDOT:PSSの歪ゲージが形成されている。また、このセンサを5cmおきに連続的に形成し、30m程度形成し、リールに巻き取った。巻き取ったセンサは、開発した自動織機により横入れを行い布とした。製織した布によりメートル級圧力センサアレイを試作した。



図③-(2)-3-2.18 リールツーリール圧力センサ形成装置の構成と装置の写真



図③-(2)-3-2.19 印刷により形成する PEDOT:PSS を用いた圧力センサの構造と幅 5mm 幅の PET リボン上に試作した写真

c. 繊維状基材の自動織機による製織によるシートデバイス化技術の開発

繊維状基材上へ電子機能膜の連続成膜やデバイスのパターニング、チップ状デバイスの連続実装など様々な加工方法で製作した繊維状デバイスを自動織機により製織しメートル級大面積シート化する技術の開発を行った。メートル級大面積デバイスの製作には、自動織機による機能を持つ繊維状基材の製織は、横幅 1.2m 程度の布を連続的に製作可能である点において利点がある。

解決すべき技術的な課題として、1.製織時の摩擦による機能膜の剥離、静電気による破壊の防止、2.配線などのために繊維状のデバイスと縦糸の配線を位置決めするアライメント、3.横入れ時の機能性繊維状基材の箆うち時の糸の変形防止がある。

ただし、これらの技術的課題を解決するために、摩擦とそれに伴う静電気を防ぐために、横入れ用リニアアクチュエータ、セルベージグリッパー、アライメント機構を持つ自動織機を開発し、5種類の機能性繊維状基材を製織した。

ア. リニアアクチュエータによる横入れ機構を持つ自動織機の開発

本自動織機は、製織において横糸を横入れする場合に、縦糸の開口機構での縦糸の隙間を滑らせながら横糸を入れるのではなく、隙間の中をアクチュエータで縦糸と接触せず横入れすることで、摩擦や静電気などを防ぐ。図③-(2)-3-2.20 に示すように、通常の綿などの糸を横糸に入れる横入れ機構の他に、織機の横に長さ 1.5m のリニアアクチュエータと糸をつかむアクチュエータを備えている。図③-(2)-3-2.20 においてリニアアクチュエータは黒の軸に銀色の

糸つかみを備えた部分であり、下の平らな部分に通常の横入れ機構があり綿などの糸を高速で製織する。また、図③-(2)-3-2.20 のリニアアクチュエータ部分の下側の写真のように、アクチュエータが縦糸と縦糸の隙間を糸と接触せずに真ん中を横入れする動作が確認できる。また、図③-(2)-3-2.20 の給糸機構部分においても、デバイス機能を持つ繊維状基材が摩擦により破壊されないように、通常の摩擦給糸ではなくとは転がし取り給糸機構となっている。基材はローラーにより搬送されるため、摩擦が生じない。さらに、電子機能を持つ糸を縦糸にも入れられるように、5 cm おきに縦糸を入れられる張力制御可能な糸送り出し機構も備えている。自動織機の織り幅は、一般的な 1.2m であり、電子機能性デバイスは水に弱く、重いため現在のエアジェットやウォータージェット型の織り機では織ることができず、レピア型自動織機を基準として開発した。

イ. 開発した自動織機を用いた有機導電膜付き繊維状基材の低損傷自動連続製織

縦糸、横糸に有機導電性ポリマーをダイコーティングにより塗布した繊維状基材を前項で開発した自動織機を用いて製織し、メートル級タッチセンサの試作を行った。

タッチセンサは、センサとなる機能性繊維が 5cm おきに一本入っており、他の部分は通常の綿繊維である。機能性繊維には、直径 485 μ m のナイロンファイバー上へ厚さ 1 μ m 導電性ポリマー PEDOT:PSS と 10 μ m 厚で絶縁膜の紫外線硬化樹脂がダイコーティング法により成膜されている。機能性繊維を織り込む横入れ装置には、機能性繊維を摩擦や静電気から守るため、糸をつかんで縦糸と接触しないように平行に横入れするリニアアクチュエータを用いたため、破壊せずに織りこむことが可能となった。図③-(2)-3-2.21 に試作したタッチセンサを示す。幅 1.2m で 5m 程度の長さがありメートル級のデバイスの試作が可能なプロセスであることが示された。

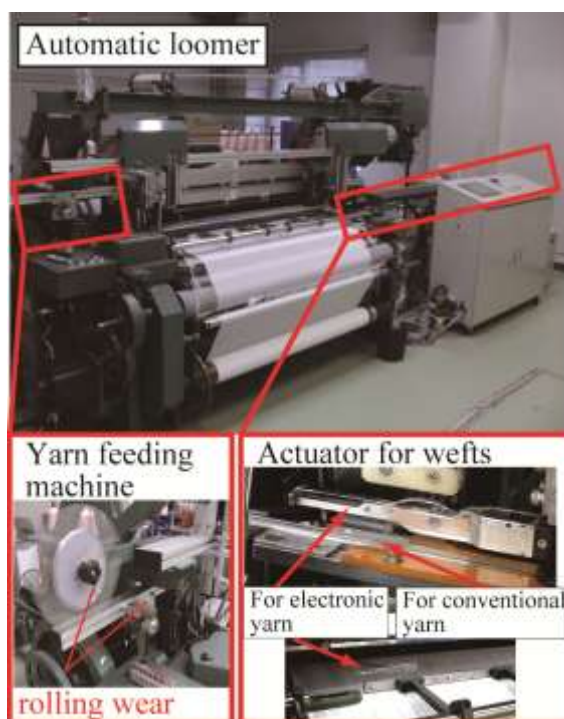
ウ. 横入れ時アライメント機能付き自動織機の開発

本自動織機は、チップ状デバイスを実装した繊維状基材を横糸として製織する場合に、チップの位置を位置決めしながら織りこむアライメント装置を持つ。LED を実装したフレキシブル基板、リボン状基材を横糸として織りこむ場合に、横糸を入れる場合にアライメントをしなければ、LED がばらばらの位置にある布が製織される。そのため、繊維状基材に図③-(2)-3-2.23(a)にあるような幅 1mm の十字のアライメントマークを付加し、織機の右端部分でカメラに

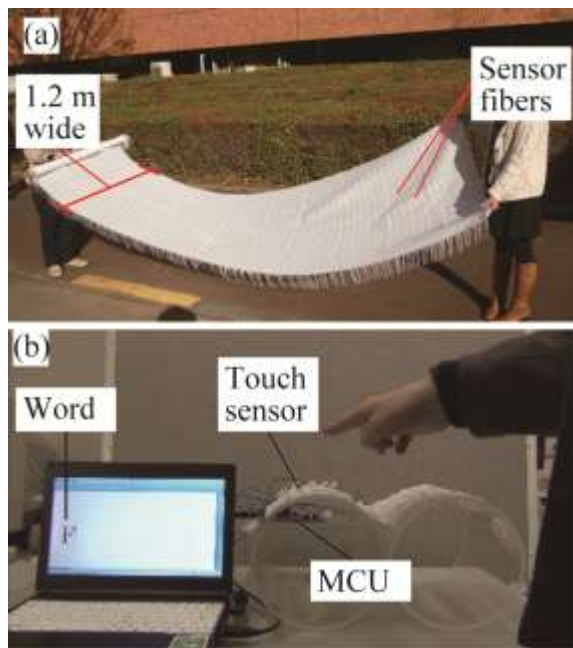
より認識してリニアアクチュエータによる横入れを制御することで位置を決める。図③-(2)-3-2.22のようにカメラが設置され、カメラ画像により十字の形状認識をしながら、製作したコントロール基板によりリニアアクチュエータを1mmごとに移動させ、十字のアライメントマークを認識した時点で停止し、セルバージカッターで横糸を切断する。

エ. アライメント機能を用いたチップ状デバイス実装繊維状基材の自動製織

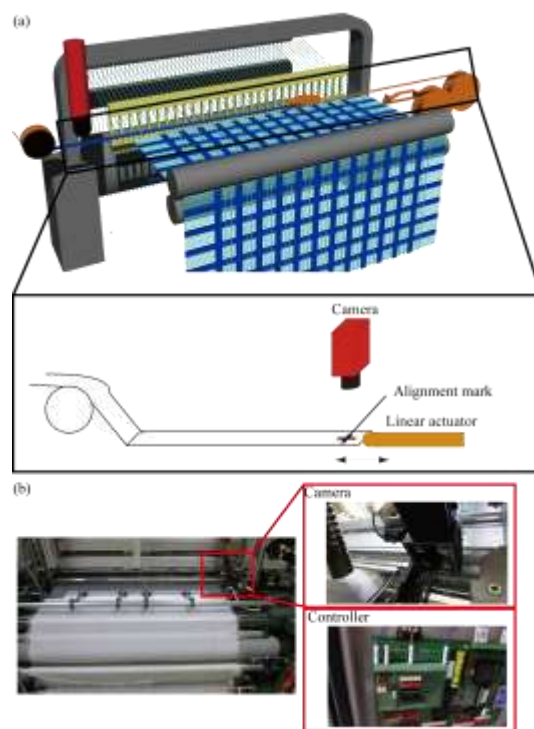
アライメント機能付き自動織機を用いて、前項で試作したチップLEDを実装した基板の自動製織を行った。図③-(2)-3-2.23に示すように、アライメントマークに合わせて繊維状基材が織りこまれている。また、1m幅でLEDが実装されたリボン状基材についても織りこみを行った。



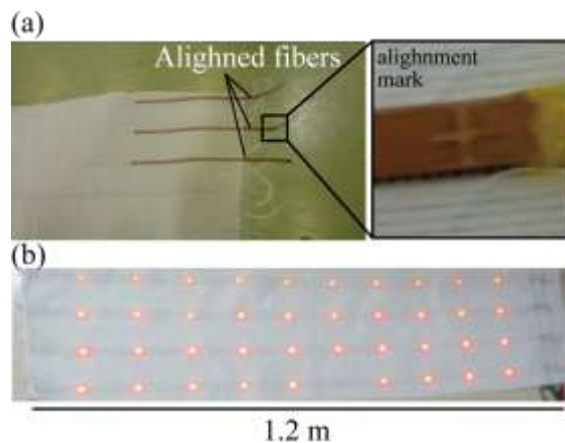
図③-(2)-3-2.20 リニアアクチュエータ付き自動織機



図③-(2)-3-2.21 試作したメートル級タッチセンサとフレキシブルキーボードとしての応用例



図③-(2)-3-2.22 アライメント機能付き自動織機

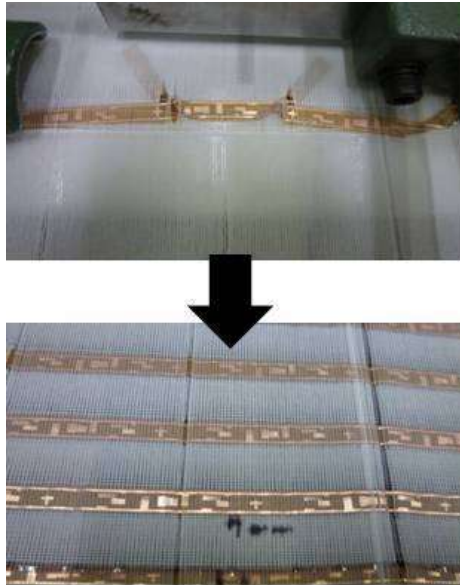


図③-(2)-3-2.23 アライメント機能を用いた製織デバイスと 1.2 m 幅の LED 実装デバイス

オ. セルベージグリッパーによる変形防止自動製織

本自動織機は、LED チップなどを実装した薄型フレキシブル基板を横入れにより織りこむ。この場合には、基板が 35 μm 程度と薄いため縦糸内に横入れしたときに変形し位置がずれる問題がある。他の直径 0.5mm の円筒形の糸や厚み 100 μm 程度の PET フィルムの場合には、形を保持するため横糸として縦糸内に入れた後にカッターで切り、箆うちしても形を保持する。したがって、変形しやすい薄型基材が最も製織が困難である。この問題を解決するために、セルベージグリッパーによる糸の縦糸内へ横入れと持った状態での 3 回程度の通常の糸の横入れによる固定により変形を防いだ。

図のように横入れ時に、箆うちにより糸を入れた場合には図③-(2)-3-2.24 上のように糸が固定される前に変形し、一部縮むことにより変形する。一方で、図③-(2)-3-2.24 下のように糸が固定されるまでセルベージグリッパーで持ち通常のポリエステル糸を横入れすることで変形せずに機能性繊維状基材を織りこむことができる。



図③-(2)-3-2.24 基材切断後箆により箆うちした場合とセルベージグripperにより糸を横入れし固定した場合の製織の違い

d. 自動織機による5種類のセンサアレイの製織

開発した自動織機を用いてタッチセンサ以外にも5種類のセンサアレイについて自動製織を行った。図③-(2)-3-2.25 に試作した5種類のセンサについて示す。

1 つめのデバイスとして、有機光電変換デバイスを製織した。ダイコーティング法により有機太陽電池材料(P3HT/PCBM)をITO付きPETフィルム(5mm幅)に200nm程度の膜厚で連続成膜したものである。2cmおきに光電変換デバイスが成膜されたPETフィルムを織りこんだ。太陽電池は発電量を稼ぐために大面積が必要であるため、製織によりメートル級のデバイスを実現できることは意味がある。

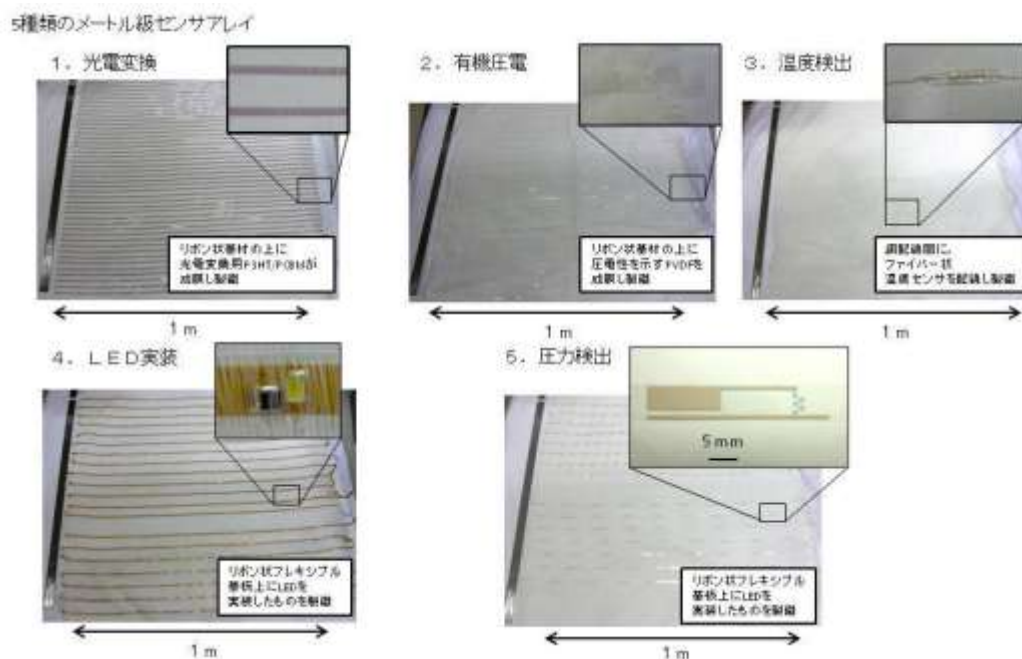
2 つ目のデバイスとして、有機圧電デバイスを製織した。ダイコーティング法により有機圧電材料(PVDF/TRFE)を5 μ m程度の厚みでITO付きPETフィルムに成膜したものである。5cmおきに成膜したPETフィルムを織りこんだ。曲げにより電圧が発生するため圧力センサや曲げによる発電デバイスとして用いることが可能となる。

3 つ目のデバイスとして温度検出デバイスを製織した。ファイバ上への3次元露光技術によりパターンニングにより、ポリイミドファイバの上に温度センサを形成した。製作したファイバ状温度センサの両側を銅巻き線で配線し紫外線硬化樹脂で封止した。この配線付き温度センサを20cmおきに布に織りこんだ。

メートル級で温度を計測できるため、シーツなどとして用いて人の体温などを検知するなどに用いることが考えられる。

4つ目のデバイスとして LED 実装デバイスを製織した。リールツーリール型実装装置により LED を実装したフレキシブル基板を 5cm メートルおきに織りこんだ。大面積の照明として用いることが考えられる。また、膜天井などの照明などフレキシブルで軽量という特性を持つ照明にも用いることができる。

5つ目のデバイスとして圧力センサアレイを製織した。リールツーリール型印刷機により製作した圧力センサを 5cm おきに布に織りこんだ。カーペットなどとして床に敷くことで人の動きや圧力分布などを計測するデバイスとして用いることが考えられる。



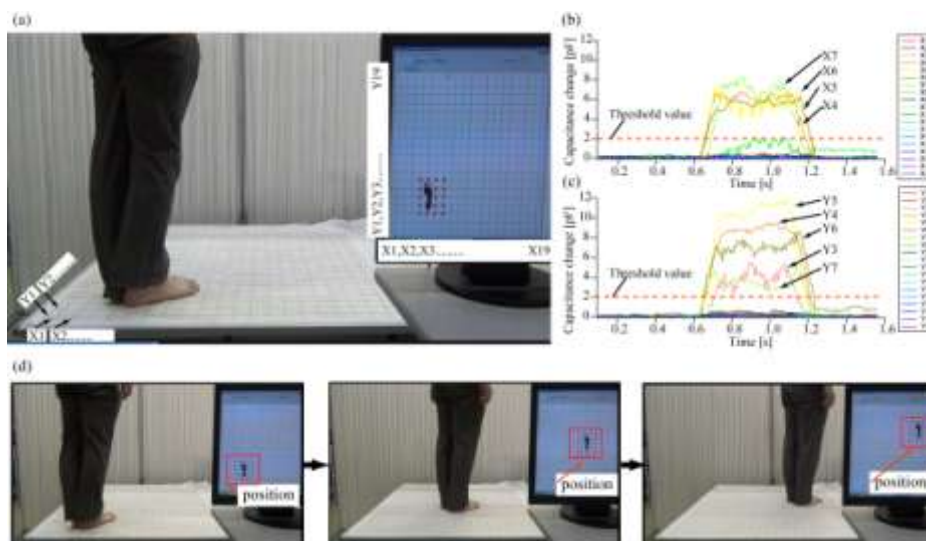
図③-(2)-3-2.25 製織した5種類のセンサアレイ（光電変換、有機圧電、温度検出、LED実装、圧力検出センサアレイ）

本研究で開発してきた製織型デバイスのうち、タッチセンサ、LEDアレイの性能を評価しそのデモンストレーションを示す。

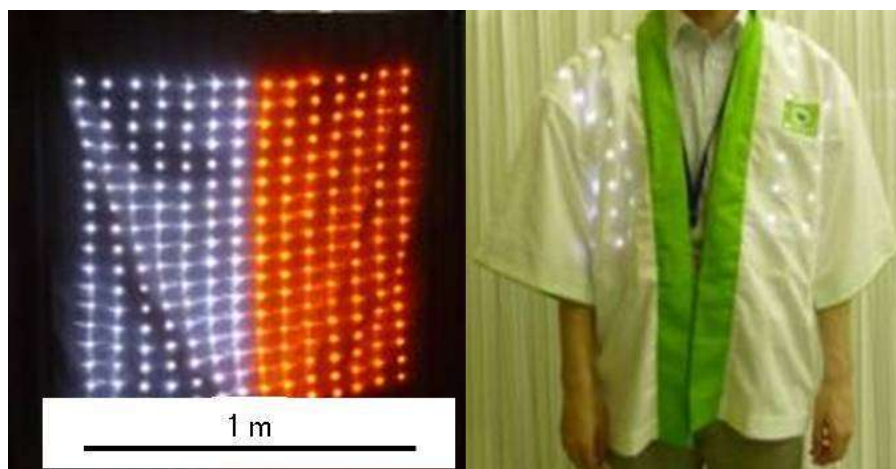
タッチセンサは、図③-(2)-3-2.26に示すようにメートル級で人の位置を検出することができる。センサシステムはキーボードシステムと同様に静電容量型である。タッチセンサを人の足で踏んだ時の静電容量の増加を検出し、PCの画面上に位置を表示する。グラフのように1pF以上の静電容量の増加を人が触

ったと認識させることで、X、Y 軸のうちのどのファイバ上に人がいるかを検知する。X、Y 軸の両方に接触が検知されたところに人がいるとして PC 上に位置が表示されている。また、人が歩くことにより検知されている位置が移動していることが分かる。これにより、人の位置をタッチセンサにより検知できることが分かる。

LED アレイについて、図③-(2)-3-2.27 のように横幅 1m で高さ 1m の LED アレイの点灯を確認した。これによりメートル級の大面積で照明として用いることができることが分かった。また、ハッピーの中に LED アレイを入れることをおこなった。これにより布を使った複雑な形状の場所に照明機能を付加することができることが分かる。



図③-(2)-3-2.26 タッチセンサシステムによる人検知の様子



図③-(2)-3-2.27 LED アレイとその点灯の様子

(2)-3-2-4 まとめ

最終成果として、メートル級布状センサアレイを実現するために、製織集積化基本プロセスをもとに、1.繊維状基材上への有機導電膜、絶縁膜の連続成膜技術の開発、2.繊維状基材へのセンサ等チップ状デバイスの連続実装技術の開発、3.繊維状基材状へ連続印刷技術の開発、4.繊維状機材の製織によるシート化技術の開発の4点について開発を行った。1.においては、メートル級タッチセンサのための有機導電膜 PEDOT:PSS のコーティング技術を開発した。3.においては、チップ状デバイスとして 2 x 1.25mm のチップ LED のフレキシブル基板への実装、リボン状基材への実装技術を開発した。また、連続実装のためにリールツーリール実装装置を開発し、LED のパッドサイズ以下の 0.29mm 以下のずれで実装を実現した。3.においては、リールツーリール型スクリーン印刷機を導入し、PEDOT:PSS を用いた圧力センサアレイの連続形成を実現した。4.においては、アライメント機能やセルベージグripperにより変形防止機能を持つ自動織機を開発した。開発した自動織機を用いて、幅 1.2m で連続製織を行い、光電変換、有機圧電、温度検出、LED、圧力検出の 5 種類のメートル級センサアレイを試作した。また、タッチセンサによるメートル級での人検知や LED 点灯による照明としての機能の確認を行い、プロセスの有効性を確認した。

今後の展開、開発したリールツーリールチップ状デバイス実装装置による連続実装とアライメント機能を持つ自動織機を用いたデバイス製造プロセスの有効性をしめすために、様々なセンサや回路を実装したメートル級デバイスへの展開を行う。また、繊維状基材上へ導電性ポリマー以外にも機能性材料を印刷することでさまざまな機能を持つパターンニングがされたデバイスをファイバへの加工と製織により実現し、メートル級で必要とされるさまざまなデバイスへの展開を行う。

さらに、開発したメートル級センサシート製作プロセスの有効性を示すために、タッチセンサや LED 照明や有機圧電デバイスなどについて、メートル級で使用するアプリケーションの開発を行う必要がある。従来のセンチメートル級で機能するアプリケーションではなく、床や壁など大面積で貼って機能するセキュリティや介護などのアプリケーションを開発したい。また、他のセンサについてもベッドなどへ付けて人の健康状態の管理などさまざまなアプリケーションについても開発していく必要がある。これらのアプリケーションを開発することで、必要となる製作プロセスが明確となり、より実用性の高い製作プロセスの開発が可能となる。

<参考文献>

- 12) D. MARCULESCU, R. MARCULESCU, N. ZAMORA, P. STANLEY-MARBELL, P. KHOSLA, S. PARK, S. JAYARAMAN, S. JUNG, C. LAUTERBACH, W. WEBER, T. KIRSTEIN, D. COTTET, J. GRZYB, G. TROSTER, M. JONES, T. MARTIN, Z. NAKAD, ELECTRONIC TEXTILES: A PLATFORM FOR PERVASIVE COMPUTING, PROC. IEEE 91 (2003) 1995-2017.
- 13) E. POST, M. ORTH, P. RUSSO, N. GERSHENFELD, E-BROIDERY: DESIGN AND FABRICATION OF TEXTILE-BASED COMPUTING, IBM SYSTEM JOURNAL 30 (2000) 840-860.
- 14) P. GOULD, TEXTILES GAIN INTELLIGENCE, MATERIALS TODAY (2003) 38-43.
- 15) M. CATRYSSSE, R. PUERS, C. HERTLEER, L. VAN LANGENHOVE, H. VAN EGMOND, D. MATTHYS, TOWARDS THE INTEGRATION OF TEXTILE SENSORS IN A WIRELESS MONITORING SUIT, SENSORS AND ACTUATORS A 114 (2004) 302-311.
- 16) A. F. ABOURADDY, O. SHAPIRA, M. BAYINDIR, J. ARNOLD, F. SORIN, D. S. HINCHZEWSKI, J. HOANNOPOULOS, Y. FINK, LARGE-SCALE OPTICAL-FIELD MEASUREMENTS WITH GEOMETRIC FIBER CONSTRUCTS, NATURE MATERIALS 5 (2006) 532-536.
- 17) J. LUMELSKY, M. S. SHUR, S. WAGNER, SENSITIVE SKIN, IEEE SENSORS J. 1 (2001) 41-51.
- 18) S. TAKAMATSU, T. KOBAYASHI, N. SHIBAYAMA, K. MIYAKE, T. ITOH, "FABRIC PRESSURE SENSOR ARRAY FABRICATED WITH DIE-COATING AND WEAVING TECHNIQUES," SENS. & ACTUATORS A 184, 57(2012)
- 19) 高松: "センサになる服への挑戦", 日本機会学会誌 VOL. 115, No. 1129,822(2012).
- 20) S. TAKAMATSU, T. ITOH, "NOVEL MEMS DEVICES BASED ON CONDUCTIVE POLYMERS," ECS INTERFACE, VOL. 21, 63(2012).
- 21) 特願 2012-009054, "電子部品実装用織地、電子部品実装体及びそれを用いた布帛"

(2)-4 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査(H23-24)

(2)-4-1 平成 23 年度

(2)-4-1-1 国際学会 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS(DTIP2011)

フランスの Aix en provance において、2011 年 5 月 11 日～5 月 13 日の日程で行われた国際学会である。

DTIP は、ヨーロッパの MEMS 研究者を中心に、日本や台湾などの研究者が参加し、MEMS 技術、特に設計とパッケージングについて発表、討論を行う学会である。今回は、e-textile のセッションがあり、MACRO BEANS センターで行われている繊維状基材を用いたデバイスと関連する研究内容の最新の動向を調査することができた。具体的には、Philips の LED を組み込んだ布や、フラウンホーファー研究所の RFID を組み込んだ布製タグなどの発表が注目を集め、今後本分野において重要な技術になることが考えられる。

テクニカルプログラムは、以下の通りであり、MEMS の設計や製作、センサやアプリケーションまでをカバーしている。

- Compact and Behavioural Modelling
- Model Order Reduction
- Modelling and Validation
- Applications (I & II)
- Fabrication and Packaging
- Energy Harvesting
- Sensors and Actuators
- Embossing and Mould
- Reliability, Testing and Measurement

(2)-4-1-2 國際学会(Transducers2011)

Transducers conference is the largest conference on microsystem technology. It is for the first time held in China mainland so that more than 1000 attendees came from not only academic organizations but also industry.

I gave one poster presentation on our recent progress of three-dimensional photolithography technology for fibers. During the three-hour poster session, deeply and extensively discussed with many visitors of different research fields including optical, energy, conventional transducing and biotechnology.

I have also attended many interesting talks including all the plenary presentations (“New Trends of MEMS/NEMS based on Heterogeneous Process Integration - Towards Life/Green Innovation” by Professor Fujita); the sessions of materials, fabrication and packaging technologies; biosensor and bio-microsystems; medical microsystems; energy and Power MEMS.

The poster sessions supplied a good platform for information exchange and discussion. Through discussion with researchers particularly from the session of medical Microsystems (for example, the paper A WIRELESS AND BATTERYLESS MICROSYSTEM WITH IMPLANTABLE GRID ELECTRODE/3-DIMENSIONAL PROBE ARRAY FOR ECOG AND EXTRACELLULAR NEURAL RECORDING ON RAT and the paper TEMPERATURE SENSING PROBE INTEGRATED WITH AN SU-8 FLEXIBLE RIBBON CABLE FOR HEART SURGERY APPLICATION), the targets and applications of our BEANS sub-project were broadened.

The conference also showed that large-area flexible sensors (tactile sensors) are becoming more attractive for many applications including display and robots.

(2)-4-1-3 国際学会 4th Asian Nanoimprint Lithography Symposium (ASNIL2011)

ICMAT は the Material Research Society of Singapore (MRS-S)が主催する材料を主体とする国際会議である。2001 年に第一回目が開催され、その後は隔年で開催されており、今年で 6 回目となる。今回は SUNTEC (International Convention & Exhibition Centre) をメイン会場として 6/27 から 7/1 までの五日間の日程で開催された。会議は 40 のシンポジウムに分かれて行われ、参加者は終了前日 (6/30) の実績で約 3300 人に上る非常に大規模な会議である。また、Opening Ceremony ではシンガポールの貿易産業大臣 (Minister for Trade and Industry) Lim Hng Kiang がスピーチを行うなど、大変力が入った運営であった。BEANS からは、張研究員と私が参加し、Symposium C “4th Asian Nanoimprint Lithography Symposium (ASNIL)”においてそれぞれ「繊維状基材上への 3 次元光リソグラフィ」と「スライドインプリント型リールツールシステムのプロセス最適化」についてポスター発表を行った。

BEANS 特に Macro BEANS に関連する繊維状デバイス、繊維状基材へのパターンニング関連の研究発表としては少ないながらも以下に挙げる 3 件があった。Hiroyuki HAMADA が繊維強化プラスチックを射出成型する場合に、天然繊維にガラス繊維を混合することで天然繊維の配向率が高まり強度が向上したとの報告を行った。Z. L. WANG は、自己発電するセンサ用のナノジェネレーターを、圧電効果を有する酸化亜鉛のナノワイヤーで実現した。Georgi KOSTOVSKI は直径 125 μ m の光ファイバー端面にインプリントによりサイズ 15nm のパターンニングに成功した。

(2)-4-1-4 国際学会(Euroensors2011)

EUROSENSORS2011(9/4～9/7, ギリシャ・アテネ・Megaron Atens International Conference Centre)に参加し, BEANS プロジェクト成果についての発表及び繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の研究動向調査を行った。

EUROSENSORS2011 は MEMS センサに関する主要な国際学会の一つであり, 第 25 回目となる今回は発表者として 46 カ国よりオーラル 185 名, ポスター 249 名の参加があった。

会議のポスターセッションにおいて “All polymer piezoelectric film for the application to low resonance frequency energy harvester” のタイトルで発表を行い, プロジェクトにより得られた塗布型フレキシブル圧電素子の試作, 評価に関する成果を発信した。発表においてはサンプル形成プロセスなどに関する質問を受け, 繊維状基材の微細加工および製織型大面積デバイスへの高い関心を確認した。

他者発表ではフレキシブル平面デバイス, 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術に関連のある発表が複数見受けられ, 設備の縮小, 工程数の減少及びプロセスの低温化による生産コストの削減などの可能性について強い期待が感じられた。例として, Plenary Session の Briand D らによる “Why Going Towards Plastic and Flexible Sensors?” ではポリマー(PET, ポリエチレン, ポリイミドなど)を基材としたセンサに関して触れられ, トレーサビリティなどへの利用を想定したセンサチップや湿度センサ, ガスセンサといったデバイスの作成事例が紹介された。また, Ataman C らの発表, “Humidity and Temperature Sensors on Plastic Foil for Textile Integration” では幅 2mm, 長さ 6cm のポリイミド基材を用いた温度・湿度センサについて製織を用いた平面化と評価結果が示され, 既製のセンサに劣らぬ感度が得られるなど製織型デバイス開発の進展をうかがわせる内容が示された。こうした内容から, 繊維状基材を用いたプロセスや製織型デバイスの研究・開発が盛んに行われていることが確認できた。

(2)-4-1-5 国際学会 37th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2011)

37th International Conference on Micro and Nano Engineering (9/19~9/23, ドイツ・ベルリン・bcc Berliner Congress Center) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

Micro and Nano Engineering (MNE) はリソグラフィやナノパターニング、それらに関連したテクニックを利用したマイクロ/ナノファブリケーションに関する国際会議である。この会議は世界中の科学者や技術者がマイクロ/ナノ構造体の製造やデバイス応用についての最近の進捗や将来の傾向について議論する場である。MNE 会議の平均参加者は 600-700 人であるが、MNE2010 での参加者総数は 788 名であった。MNE の開催期間は昨年まで 4 日間であったが、発表者数と参加者数の著しい増加に対応するために今年より 5 日間に延長された。

BEANS プロジェクトでの担当分野に関連して「ロールツーロールインプリント」と「ファイバ」をキーワードに調査した。まず「ロールツーロールインプリント」では、熱式と UV 式のロールツーロールインプリント技術に関する発表がそれぞれ 1 件と 4 件あった。フィンランド技術研究センターの J. Teisseire らは、熱式ロールツーロールインプリントによる 30mm×30mm サイズの PMMA 製バックライティングのパイロット生産結果を報告した。一方、Paul Scherrer 研究所の H. Schift らは、ナノインプリントと EB 描画によって作製したハイブリッド構造を OrmoStamp に移植し、湾曲可能なスタンプとしてロールに巻き付けた。オランダ応用科学研究機構の P. Giesen らは、ドラムに巻き付けたテンプレートをを用いたロールツーロール UV ナノインプリントとプリント技術を組み合わせて、光線管理構造、導波管、金属グリッド、トランジスターを試作した。韓国機械研究院の H. Lim らは、フレキシブルスタンプを巻き付けたロールと成形フィルムの接触エリアが幅の狭い線状であることに注目して、UV 光源から照射された光を線状に集光して紫外線硬化効率を向上させた。台湾国立清華大学の C. Wu らは、2 層構造のハイブリッド回折格子構造をロールツーロールインプリントとリフトオフプロセスを組み合わせて作製した。また、円筒モールドの作製手法としては 3 件発表があり、旭化成エンジニアリング社の阿部誠之らは回転機構を組み込んだ SEM 装置によって EB 描画によるシームレス円筒モールドの開発に成功していた。東京理科大学の丸山寛樹らも回転機構を備えた EB 描画装置と金属層リフトオフプロセスによって、ナノパターンを有するシームレス円筒モールドを作製した。韓国機械研究院の S.Chang

らは、永久磁石製ロールに強磁性マイクロビーズを練り込んだフレキシブルスタンプを張り付ける手法を提案した。なお、「ファイバ」に関しては、光通信デバイスに接続する際の低損失な端面処理方法やナノチューブに代表されるナノファイバーに関連した発表のみで、繊維状基材そのものの加工に関する発表は我々を除いて皆無であった。以上のように、「ロールツーロールインプリント」と「ファイバ」を直接結びつけた報告は無かったものの、ロールツーロールインプリント技術の実用化研究が加速度的に進んでいることが分かった。

(2)-4-1-6 国際学会(Sensors2011)

アイルランドのリムリックにおいて、2011年10月28日～10月31日の日程で行われた国際学会である。

SENSORS はMEMSセンサを含むさまざまなセンサに関する研究に関して、発表、討論を行う学会である。Flexible sensor のセッションがあり、MACRO BEANS センターで行われている繊維状基材を用いたフレキシブルキーボードデバイスと関連する研究内容の最新の動向を調査することができた。具体的には、フレキシブルなシアーストレス検知センサや、プラスチックを用いた温度センサなどの発表が注目を集め、今後本分野において重要な技術になることが考えられる。

テクニカルプログラムは以下の通りであり、光学、化学などを含むセンサの原理と構造に関する研究だけでなく、センサネットワークやアプリケーションといった応用研究センサやアプリケーションまでをカバーしている。

- Phenomena, Modeling, and Evaluation
- Chemical and Gas Sensors
- Optical Sensors
- Mechanical and Physical Sensors
- Sensor/Actuator Systems
- Sensor Networks
- Applications

フラウンホーファー研

ドイツのベルリン、ドレスデンに MEMS,e-textile に関する研究室がある。このうち、ベルリンにある e-textile に関する研究室では、stretchable electronics を用いた LED やセンサを MCU により制御した回路基板の製造と実装技術について研究を行っていた。このとき、配線方法として刺繍などの技法やポリウレタンによる実装などの技術の開発がおこなわれていることが分かった。また、ドレスデンでは MEMS の研究、特にウェハの接合と TSV 配線についての研究室を見学した。

(2)-4-7 国際学会 The 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2012)

MEMS2012 は MEMS 関連の最も重要な国際学会の 1 つであり、2012 年 1 月 29 日～2 月 2 日を会期としてフランス・パリで開催された。今回で 25 回目となり、約 1,000 件の発表申し込みに対し、発表件数は口頭 45 件、ポスター 298 件であり、採択率は 3 割弱という非常に厳しい数字の中、BEANS プロジェクトからは 4 件採択されたことから、本プロジェクトに対する国内外からの高い注目が感じられた。

選ばれる論文は従来からの研究よりも新規な内容を重視しているため、今後の MEMS 分野の動向を映す鏡である。採択される論文数はアメリカが最も多く、アジア、ヨーロッパの順で多い。論文内容としては、バイオ分野への MEMS 技術を応用する研究が増えている。細胞やたんぱく質などをシリコンニードルやマイクロチップにより計測するものが多いまた、研究内容がシリコンを用いたものだけでなくポリマーを基板に用いたフレキシブルデバイスに関するものも増えている。ポリマーを基板に用いたデバイスは、MACRO BEANS センターの繊維状基材を用いたデバイスに近い研究テーマである。そのため、さまざまなフレキシブルデバイスを繊維状基材上に展開することが可能である。

<テクニカルプログラム>

以下のようなオーラルセッションがあり、MEMS の設計や製作、センサやアプリケーションまでをカバーしていた。

- Optical MEMS
- RF MEMS
- POWER MEMS
- FABRICATION
- ACTUATORS
- BIO&CHEMICAL MICROSYSTEMS
- MEDICAL MICROSYSTEMS
- SENSORS
- MIROFLUIDIC COMPONENTS AND SYSTEMS
- GYROSCOPES
- NANO & MATERIALS

近年の傾向としては、マイクロビーズやマイクロタス技術によるバイオ関連のセッションが多いことが特徴である。研究者は大学関係者が多くバイオ応用を目指したデバイス開発が多い。具体的な技術としては、細胞などをゲルビーズで包む技術や磁性体で配列させる方法などがあげられる。また、細胞に刺激を与えたり、力を計測するためにシリコンの静電アクチュエータや磁気アクチュエータ、光ピンセットを用いた方法などについて発表があった。

従来からのシリコン MEMS に関しては、RF レゾネーターやジャイロスコープに関する研究が応用を目指して研究がおこなわれていた。さらに、カンチレバーを用いた圧力だけでなく滑り力も計測できるデバイスの研究も多く発表される内容となってきた。

学会全体としては、バイオ関連のデバイスを大学の研究者が行っており、サイエンティフィックな内容が多い。現在産業となっている振動子やジャイロなどの研究もおこなわれている。MEMS における加工技術、システム化技術に関しては、年々大幅な進化が見られており発表されているデバイスの完成度が上がっているため産業応用可能な学術分野となってきたことは確実である。センサ等を小型、高機能、高集積するデバイス化技術を何に应用するのかについてのアイデアが最も求められており、次に産業になるようなキーデバイスについての模索が続いている。

<発表内容とその反応>

MBCからは2本の論文を発表した。一つは、この学会のポスターセッションにおいて「Conductive polymer coated elastomer contact structure for woven electronic textile」のタイトルで、繊維状基材の製織デバイスで発生する基材間空隙の防止を目的としたシリコンエラストマーと導電性ポリマーである PEDOT:PSS から成るフレキシブル接点に関する発表を行い、プロジェクトにより得られた筆者の研究成果を広く発信することができた。また、重要な国際学会ということもあり聴講者の数も非常に多く、筆者のポスターに関しても時間帯によっては多くの人だかりができるほどであった。本成果の目標アプリケーションとしているウェアラブルデバイスが、洗濯機による強い負荷や濡れ環境での洗浄にも耐えうるものかという質問が多く寄せられたため、プロジェクトの実用化に対する高い関心が窺えた。本学会で見られた、筆者の研究に関係のある他の研究機関による発表としては、主として生体用デバイス開発に向けたフレキシブル MEMS に関する総括的な

内容の基調講演「J. A. Rogers, Semiconductor devices inspired by and integrated with biology」や、圧電体の PVDF と導電体の PEDOT:PSS によるポリマー材料のみで作製された重量測定センサに関する報告である「J. R. Busch, et al. Inkjet printed all-polymer flexural plate wave sensors」、導電性液体による流路チャンネルとシリコーンゴムによる、透明でフレキシブルなタッチパネルに関する報告である「K. Asano, Flexible transparent touch panel mounted on round surface」などが挙げられ、これらの研究内容について情報を収集し、筆者の研究に対する知見を得ることができた。

また、もう一つはナノインプリントによるプラスチック基板上の選択的親水化技術とセカンドドーピング技術を用いた導電性ポリマー PEDOT:PSS のパターンニング技術についてポスター発表を行った。発表は初日であったこともあり、多くの参加者がポスターに集まり質問を受けた。具体的には、以下のような質問があった。

1. 他の技術でできない機能は何なのか。
2. どこまでプロジェクトの完成予想図のような複雑なシステムができるのか？
3. 他の方法と違うからオリジナルはあるけど、社会でこれでないといけない必然性はあるのか？
4. マスクのナノスケールのパターンはオーバースペックな装置で作っているのでは？EBでダメな理由は何か？コストなのか時間なのか何なのか？何がリソと違うのか？
5. ピラーをもう少し小さくすると今度は、疎水になってそういうものになるのでは？
6. 疎水の材料でナノインプリントをすればもっと親水と疎水の差が大きくなるのでは。
7. ナノピラーの部分に、レジストとかけると入った後でとれなくなったり、レジストがつかないのではないのか。
8. ナノピラーなので何かセンサにしたときに機能を持ったりしないのか？面積が広いので感度が上がることや曲げの影響が変わる。

特に、ナノピラーに関する加工、特性に関する質問が多く、今後加工を簡易化することや親水や疎水などの機能をうまく用いることに関して改良していくことが必要であることが分かった。

(2)-4-2 平成 24 年度

(2)-4-2-1 国際学会 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP2012)

Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)は 1999 年よりフランス近傍の都市で毎年開催されている MEMS 関連の国際学会である。2012 年度の本学会において自身の BEANS プロジェクトにおける成果について発表を行うと共に、関連情報の収集を行った。

DTIP 2012 は主にフランス近郊の都市で毎年開催される MEMS、及び MOEMS 関連の国際学会であり、本年は 2012 年 4 月 25 日～4 月 27 日を会期としてフランス・カンヌで行われた。本学会は 1999 年より行われており、今回で 14 回目となる。発表件数は口頭発表が 62 件であり、BEANS プロジェクトからは自身、及び Macro BEANS センター内藤研究員の発表の、合計 2 件が採択された。発表件数の地域別内訳は、アジア 36%(内日本 16%)、ヨーロッパ 58%、北米 6%であった。自身は、この学会の MEMS on flexible substrate and fabric セッションにおいて「Characterization of Conductive Polymer Coated Silicone Elastomer Contact Structure for Woven Electronic Textile」のタイトルで、繊維状基材の製織デバイスで発生する基材間空隙を防止する、導電性ポリマーの PEDOT:PSS とシリコーンエラストマーによるゴム状のフレキシブル電気接点に関する口頭発表を行い、プロジェクトにより得られた自身の研究成果を広く発信した。また、本学会は通常ダブルセッションによる進行であったが、本セッションと Polymer MEMS セッションのみシングルセッションによる進行であったため、ポリマー材料によるフレキシブル MEMS が現在の MEMS 関連研究における世界的なトレンドであると感じ取れた。発表後、本成果の目標アプリケーションとしてどのようなものがあるか、という質問が寄せられたため、プロジェクトの実用化に対する高い関心が窺えた。本学会で見られた自身の研究に関係のある他の研究機関による発表としては、主としてウェアラブルデバイスでの使用を想定した、カプトン基材上に導電性材料として銀インク、絶縁性材料としてフォトレジストである SU-8 を用いたインクジェットプリンティング工程のみで作製したフレキシブルキャパシタに関する報告である「Y. Li, et al., An all-inkjet printed flexible capacitor for wearable applications」や、化学薬品や水に対する低い耐性のために一般的な MEMS プロセスによるパターンニングが困難な PEDOT:PSS 薄膜における、PDMS の骨組みを用いたキャストイング、シャドウマスクを用いたエッチングプロセス、リフトオフや保護膜を利用したり

ソグラフィなどによる新規パターニング法に関する報告である「B. Charlot, et al., Micropatterning and casting PEDOT-PSS/DMSO layers」などが挙げられ、これらの研究内容について情報を収集し、自身の研究に対する知見を得ることができた。

(2)-4-2-2 国際学会 The 56th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology & Nanofabrication(EIPBN2012)

EIPBN2012 (The 56th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology & Nanofabrication)は、リソグラフィのための、電子・イオン・光ビームおよびマイクロ・ナノファブリケーション応用に関する歴史のある国際会議であり、本年で56回目を迎える。今回は、2012年5月29日(火)から2012年6月1日(金)までの4日間にわたって米国ハワイ諸島中最大の島であるハワイ島の西部に位置するHilton Waikoloa Villageにて開催された。会議は、参加者が一堂に会して行われた3件のプレナリーセッションから始まり、その後3つのセッションを同時並行して行うパラレル方式にて延べ30のオーラルセッションが行われ、また、それとは別にポスターセッションが行なわれた。オーラルセッションの内訳を以下に示す。括弧内の数値は各セッションの発表件数である。

- 3DIC (3)
- EUV (8)
- Metrology & Imaging (5)
- Optical Litho (4)
- Tip-Based Nanofabrication (4)
- Graphene (9)
- Nanoimprint (10)
- Resists (5)
- Emerging Technologies (5)
- Maskless Lithography (5)
- Ebeam(10)
- Bit Patterned Media (2)
- Grating Based Lithography (5)
- Nanostructures & Processing(8)
- NanoPhotonics (10)
- NanoBiology (5)
- NanoElectronics (5)
- Self-Assembly (10)
- Electron or Ion Sources & Systems (5)

- Nanostructured Solar Cells (5)
- MEMs/NEMs (5)
- Nonconventional Electron & Ion Sources (4)
- Microfluidics (5)

初日のアナウンスによると発表件数は 405 件であり、発表者の地域別内訳はアジア地区約 25%、ヨーロッパ地区約 25%、アメリカ地区約 50%であった。本会議はアメリカ真空学会の共催であり、伝統的にアメリカ国内で開催されていることから、この地域別内訳は妥当なものと考えられる。一方で、我々の研究テーマである「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」に関連するナノインプリントに関わる発表は、オーラル 16 件、ポスター47 件で計 63 件であった。総発表数に対する割合は 16%であり、延べセッション数が 30 であることを考えると割合は高く、ナノインプリントが活発に研究・開発が行われていることが伺えた。

研究成果の発表については、リールツーリールプロセスと熱ローラーインプリントプロセスを組み合わせることで繊維状基材表面へのパターンニングを連続的に行うことを可能にするプロセスについて、従来の圧力制御方式を改良することにより、今まで不安定だった高速送り時のプレス力変動の抑性に成功し、実際に成形を行ったパターンの深さ変動を少なくさせた結果を紹介したが、作成した繊維状デバイスの用途について質問が出るなどしており、関心を持たれたと考える。

また、我々の研究テーマと特に関連が深いと思われる、ロールツーロール方式を適用した連続プロセスや、フレキシブルデバイスの製造プロセスについては、有機薄膜太陽電池のドナー、アクセプター境界に、ロールツーロールナノインプリントにより立体的なパターンを形成して、変換効率を向上させた太陽電池を大量生産するプロセスの提案や、光リソグラフィに用いるマスクを透明な石英の中空円筒にフィルム状マスクを巻きつけることによりシームレス化し、ロールツーロールプロセスと組み合わせることによって光リソグラフィプロセスの高速化を行う提案などがなされており、件数は少ないながらも、生産効率の向上を目的としたプロセスの研究・開発が世の中のニーズに適合したものであることを改めて感じさせられた。

(2)-4-2-3 国際学会 4th International Conference SMART MATERIALS, STRUCTURES AND SYSTEMS(CIMTEC2012)

The 4th International Conference "Smart Materials, Structures and Systems" (CIMTEC2012) は、2年に一度イタリアで開催されている“スマート”をキーワードにした国際会議であり、今年の会議は10のシンポジウムA~Jで構成されている。それぞれのシンポジウムにはそれぞれの分野の著名な研究者の招待講演もあり、出張者が参加したシンポジウムE-Next Generation Micro/Nano Systemsには、東北大学・江刺教授、愛知工業大学・佐藤教授（名古屋大名誉教授）など我が国を代表してきたMEMS研究者が招聘されている。本シンポジウムにおいて、次世代MEMSデバイス製造技術についての情報収集を行う。

(1)6月11日(月)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。全体での3件の基調講演、セッションE-9「Emerging MEMS/NEMS Technologies」、セッションE-1「Physical MEMS/NEMS」において興味ある報告があった。

(2)6月12日(火)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。セッションE-2「Chemical Micro/Nano-sensors and Systems」、セッションE-5「Radio Frequency MEMS」、セッションE-8「Flexible MEMS Technology」において興味ある報告があった。

(3)6月13日(水)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。セッションE-6「Energy Harvesting and Power Supply MEMS」(午前&午後)、セッションE-2「Chemical Micro/Nano-sensors and Systems」、
「Smart Micro- nano Systems and Components Integration」、セッションE-3「MOEMS/NOEMS」において興味ある報告があった。

(4)6月14日(木)CIMTEC2012出席

関連情報の収集を行った。セッションE-7「Micro(nano)fluidics/Lab on Chip/Bio-MEMS」、セッションE-8「Flexible MEMS Technology」、ポスターセッションにおいて興味ある報告があった。

2番目の基調講演は、STマイクロのMURARI氏による「MEMS Sensors and Actuators: From Actual Market Explosion to New Frontiers」であったが、大変印象的であったのは、講演後の議論において、ポリマーMEMSに関し、MURARI氏がきつ

ぱりと「信頼性において Si-MEMS とは比較にならず、今のところ ST マイクロとしてはポリマーMEMS の開発は考えていない」と述べたことである。Macro BEANS においても、“繊維状”のテーマに関しては基本的にポリマーベースのデバイス製造技術開発であり、接点構造を含め、信頼性の観点での検討の必要性を改めて強く感じた。

Symposium E (Next Generation Micro/Nano Systems) では、特にセッション E-8 「Flexible MEMS Technology」の2件の招待講演「The Potential and Challenges of Printing Sensors and MEMS on Flexible Foil」(スイス・ローザンヌ工科大学、D. Briand 氏) および「Smart Tubes for Smart Systems (ドイツ・IFW ドレスデン、O.G. Schmidt 氏)、ポスター講演「Flexible Thermoelectric Generator with High Thermal Efficiency Kapton/PDMS Package」(イタリア・マイクロシステム研究所) などから有益な情報が得られた。出張者は、Symposium E において招待講演「Continuous Process for Large-area Flexible MEMS」において、Macro BEANS における繊維状基材微細加工集積化プロセス、特に大面積タッチセンサ製造プロセスおよびエラストマー可動接点構造製造プロセスについて紹介したが、前者については大面積デバイスと処理回路間のインターフェースの問題などが質問されるとともに、後者については接点構造の連続製造プロセスなどについて質問がなされ、有意義な討論を行うことができた。

なお、今回は聴講ができなかったが、CIMTEC には Symposium D (Smart & Interactive Textiles) や Symposium I (Progress in Wearable/Wireless and Implantable Body Sensor Networks for Healthcare Applications) など、繊維状基材加工技術の応用に関連深いと思われるセッションがあった。我が国に比べ、欧州においてはテキスタイル関係あるいはウェアラブル関係の研究開発が盛んであることを改めて認識するとともに、このようなセッションにおいて調査を行うためには、複数の調査委員が出席する必要があると反省する。

(2)-4-2-4 国際学会 EUROSENSORS2012

EUROSENSORS2012 は MEMS センサに関する学会である。本会議において BEANS プロジェクトの成果についての発表を行うとともに、関連情報の収集を行った。

EUROSENSORS は MEMS センサに関する主要な国際学会の一つであり、第 26 回目となる本年は 2012 年 9 月 9 日～9 月 12 日に開催された(9 日は専門家らによる講義が行われた)。本会議においては 41 カ国より 375 件の発表が採択され、欧州、アジア、アメリカ、中東各国からの参加があった。

本会議のポスターセッションで「Photovoltaic Textiles Manufactured with Precision Die Coating」のタイトルで発表を行い、長尺基材への薄膜連続形成とこれを用いた光電変換デバイスの形成について成果を発信した。これに関して成膜時の成膜精度、有効な膜厚・基材幅や材料効率などについて質問を受け、成膜手法に関する高い関心を感じた。また、太陽電池試作についてアクティブ層塗布時の材料改善に関する意見があり、今後試作を進めるための参考となった。有機薄膜太陽電池については類似の形状で産業化に苦戦しているが、本開発のような低コスト化や長尺細幅・フレキシブルの特長を有効に活用できれば需要も考えられるといった議論もあり、今後もこうした点をアピールしていきたい。

会議の発表では印刷技術を用いたフレキシブル平面デバイスの形成(B. Andò et al. A Nonlinear Energy Harvester by Direct Printing Technology など)が複数見られ、本プロジェクトの R to R 成膜と同調する低コストプロセスへのアプローチが盛んであることが確認できた。

(2)-4-2-5 国際学会 38th International Conference on Micro and Nano Engineering(MNE2012)

38th International Conference on Micro and Nano Engineering (9/16~9/20、フランス・トゥールーズ・Pierre Baudis Congress Centre)に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

Micro and Nano Engineering (MNE) はリソグラフィやナノパターニング、それらに関連したテクニックを利用したマイクロ/ナノファブリケーションに関する国際会議である。この会議は世界中の科学者や技術者がマイクロ/ナノ構造体の製造やデバイス応用についての最近の進捗や将来の傾向について議論する場である。平均参加者数は600~700名で、MNE2012の参加者総数は650名を超えた。本国際会議はヨーロッパにて毎年開催され、今回で38回目を数える。

BEANS プロジェクトでの担当分野に関連して「ロールツーロールナノインプリント」と「ファイバ」をキーワードに調査したところ、それぞれ5件と4件の発表があった。まず「ロールツーロールナノインプリント」では、韓国機械研究院(KIMM)のH. Parkらは、パターニングしたポリシラザンフィルムを石英円筒に巻き付けPET基板上に塗布したポリウレタンアクリレート層に直径500nmの丸ドットパターンを500mm/minの送り速度で成形した。東芝の稲浪らは、ハーフピッチ35nm、深さ80nmのライン/スペースパターンを、Niフィルムモールドを用いてPETフィルム上に転写した。台湾の国立精華大学のC. Wuらは、PET基板上に成形した線幅49nmの回折格子構造をAr+O₂プラズマで線幅20nmまで狭めた後、2回のAl傾斜蒸着によって幅57nm、高さ230nmのワイヤーグリッドポラライザーを作製した。また同研究グループのC. Liuらは、フィンランド国立技術研究センター(VTT)と共同で、レーザー干渉リソグラフィで加工したNi-Cテンプレート上の直径300nm、高さ130nmの丸ドットパターンをPET基板上に塗布した紫外線硬化性樹脂PAK-02を用いて転写した。東京理科大の吉川らは、PET基板上にUV硬化性樹脂の構造体を形成し、離型処理を施した後に銅円筒表面に両面テープで巻き付けて接着し、線幅100nm、深さ500nmのライン/スペースパターンを18m/minの送り速度で転写することに成功した。一方、「ファイバ」に関しては、韓国ポリテクニック大学のT. H. Jeongらがフォーカス機能や走査駆動機構を組み込んだ電界紡糸法で、ポリカプロラクトン製の直径300-500nmのナノファイバーや、直径5-10umのマイクロファイバーを作製し、ファイバーで形成された格子構造を試作した。立命館大学の田口耕造らは、細胞捕縛や分離に使用するために、トルエン

と HF の二層液中にシングルモードファイバを漬け込み、化学エッチングによって頂角が 55° の鋭利な先端に加工した。また、バファード HF による選択的エッチングによってファイバの先端にアキシコンマイクロレンズを加工し、マイクロ流体デバイスの中に組み込んで、 $1.3\mu\text{m}$ と 980nm の半導体レーザーによる光ピンセットとして利用し、実際に細胞の捕縛と分離に成功している。さらに同研究グループでは、ファイバ端面でのアキシコンマイクロレンズによる光干渉断層イメージを実験と理論の両面から調査し、最適な化学エッチング時間を導出した。しかし、いずれの場合でも、ファイバ自体の製造や、ファイバ端面の加工に関する内容であり、我々のファイバ表面に微細構造を形成する技術とは異なっている。以上のように、「ロールツーロールナノインプリント」と「ファイバ」を直接結びつけた報告は無かった。

(2)-4-2-6 国際学会 IEEE Sensors 2012

IEEE Sensors conferences is the flagship conference of the IEEE Sensors Council. In this year, 480 papers including 266 oral and 314 poster presentations were given.

I gave one poster presentation on our recent progress of three-dimensional photolithography technology for fibers (Title: Development of an implantable micro temperature sensor fabricated on the capillary for biomedical and microfluidic monitoring). During the poster session, deeply and extensively discussed with many visitors of different research fields including optical, energy, conventional transducing and biotechnology. In particular, the audiences showed great interests in our new BEANS facilities.

I have also attended many interesting talks including all the keynote presentations (“Biochemical sensors for mimicking gustatory and olfactory senses” by Professor Toko); the sessions of biosensor, chemical and gas sensors and etc. Professor Toko gave an interesting talk particularly on his success to developing “to measure the taste” and commercial prototype. His work demonstrated that “to integrate” is much more important than ever.

It was worthy to note that bendable/stretchable sensors and systems are becoming more attractive than ever. Although many researchers are still working on silicon substrates, more efforts are shifted to “transparent” devices and bendable organic devices. For example, European scientist (oral presentation: Bendable Ultra-thin Silicon Chips on Foil) successfully fabricated 15 μm -thick silicon chip that can be bended down to a curvature of 9 mm, so that those emerging thin-film and organic semiconductor technologies can be combined with well-formed silicon chip technology for more applications. Other groups of European scientist focused on fabricating flexible devices, for example by using inkjet-printing technology (Oral presentation: Fully Inkjet-Printed Parallel-Plate Capacitive Gas Sensors on Flexible Substrate). Although those new flexible devices still have limited performance, it indicated that as mentioned by Professor Toko, “to integrate” could result into great innovation. Our 3D photolithography technology could be expected more application in the near future.

(2)-4-2-7 国際学会 11th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2012)

The 11th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology

(10/24～10/26、アメリカ・ナパ・Silverado Resort and Spa) に参加し、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最新動向について調査した。

NNT はナノインプリントに関する最新の科学技術の成果が紹介される場で、次世代の半導体製造技術として現時点での到達技術水準や、幅広い応用展開について議論される。参加者数の平均は 100～200 名で、NNT2012 の参加者数は 150 名を超えた。NNT は毎年、北米、欧州、アジアの 3 つの地域で順番に開催され、今回は 11 回目の開催にあたる。

BEANS プロジェクトでの担当分野に関連して「ロールツーロールインプリント」をキーワードに調査したところ、10 件の発表が目をつけた。ヒューレット・パッカード (アメリカ) 社の C. Taussing はキーノートスピーチにおいて、自社で開発したロールツーロール自己整合技術によって可能になったプラスチック製ディスプレイのバックパネル製造技術を紹介した。モリキュラーインプリント社 (アメリカ) の J. Choi は、ガラスやポリカーボネート基板上にジェットコーティングした UV 硬化性樹脂 mr-XNIL26SF に UV ナノインプリントを行い、送り速度 0.6m/min で解像度 100nm を実現し、従来のパターンドメディアの製造コスト (25,000\$/m²) を 25\$/m² までカットできることに示した。カタランナノテクノロジー研究所 (スペイン) の N. Kehagias らは複数枚のモールドを使用することなく、1 枚の多層構造モールドで一括熱ナノインプリントを行い、解像度 50nm を実現した。南洋理工大学 (シンガポール) の H. Taylor は、円筒モールドの凹凸両パターンによって平板状の成形材料を熱ナノインプリントする際の挙動をシミュレーションし、その成形深さがニュートン粘性モデルよりもフォークモデルの方が実験値と良く一致することを報告した。ミシガン大学 (アメリカ) の M. K. Kwak らは、ロール型の位相シフトマスクを用いたロール式光リソグラフィーによって ITO 塗布基板上に LCD やタッチセンサー用の Al 電極や金属メッシュを作製した。国立台湾大学の C. Lin らは、ガラス転移温度が 510°C と 423°C のソーダ石灰ガラス基板上に、SKD61 スチール母材を 0.5mm 厚の Ni-Co 層で被覆した円筒モールドをホットプレート、赤外線ランプ、伝熱ヒータを使って最高 700°C まで加熱し、送り速度 0.07mm/s でローラー熱インプリントを行った。さらに、表面がポーラスアルミナで構成された円筒モールドも作製し、ドットパターンの平均複製率 95.2% を実現した。ヨアン

ノイム・リサーチ（オーストリア）の D. Nees らは、ポリウレタン・アクリル酸塩をベースとした UV 硬化性樹脂を幅 25cm の PET 基板にリールツーリールプロセスで塗布し、Ni スタンプの線幅 10-80 μm のリブレット構造をロールツーロール UV インプリントによって転写することで、水滴の接触角が 100° から 145° まで表面の疎水性が制御されたフォイルを加工した。ポールシェーレ研究所（スイス）の H. Schiff らは、韓国の機械金属研究所と共同で、ローラー熱インプリントにおける凹型パターン内の充填メカニズムにおいて、基材の送り方向（=円筒モールドの回転方法）よりもモールドパターン側壁の傾斜角度が完全充填のために重要な要素であることを報告した。サイモンフレーザー大学（カナダ）の J. Kim らは、二重楕型電極パターンをフレキシブルモールド内に形成し、銀のナノ粒子を含んだインクでキャビティ内を充填した後、紙上に印刷してタッチパネルを作製した。この際、印刷前にインクの過剰層をナノ移植で取り除いておくことがポイントであるようだ。彼らはモールドの柔軟性を活かして、ロール to ロールプロセスに展開することも計画している。日立研究所の荻野らは、平板 Ni モールドを特殊な接着剤で金属シートに張り付けたベルト型ナノモールドを作製し、樹脂シートに直径 2 μm 弱の丸ドットパターンを熱ナノインプリントした。通常はモールド表面に離型剤としてフッ素系材料を化学的に修飾するのだが、離型層が成形の再現性を劣化させる虞があるとして、成形ごとに毎回離型剤を滴下する機能を成形装置に付与した。その結果、成形パターンの高さに関する標準偏差値を 0.03 μm まで低減させることに成功した。いずれの発表でも、送り速度だけを比較すれば、我々の成果である 20m/min が最も高速であった。このように、当該プロジェクトでのスマートファイバーの実現に向けたリールツーリールインプリント技術の開発推進に役立つ技術情報を収集することができた。

(2)-4-2-8 国際学会 MRS 2012 Fall Meeting

MRS 2012 Fall Meeting は、アメリカ材料学会 MRS (Materials Research Society) の主催する国際会議で、毎年ボストンの Hynes Convention Center において開催されており、幅広い材料をカバーした国際学会である。具体的には、材料に関する網羅する内容でセッションの数が 52 あり、以下のような大分類として 5 分類に分けられていた。

Materials for Energy Technologies 11

Soft Materials and Biomaterials 10

Functional materials and Nanomaterials 11

Structural and Advanced Materials 9

General 2

近年のエネルギー分野への注目が集まっており、太陽電池や蓄電池系の新規材料について多くの研究がおこなわれ発表が行われた。

Macro BEANS センターにおいて取り組んでいる大面積タッチセンサに用いている有機材料やその加工技術について、functional materials and nanomaterials 内の roll to roll processing of electronic and advanced functionalities において発表を行った。

学会における調査としては、プロジェクトに関係する roll to roll processing of electronic and advanced functionalities というセッションについて 4 日間 91 件の発表について調査を行った。3 点ほど注目すべき研究について以下に紹介する。

1. PEDOT:PSS による印刷による電子ペーパーの開発 (Acreo, Sweden)

銀ペースト電極と色変化の特性を持つ PEDOT:PSS の印刷し、電解液についても印刷を行うことでプラスチック上に連続的に低コストで電子ペーパーを製作できる。

2. 薄膜ガラス基板上への T F T の連続製造 (Corning, America)

耐熱温度が高いガラスを使うことで、プラスチックでは難しい通常の熱処理 (1000°C) 以上を行ってディスプレイを作る。薄いガラスを使うことにより、ロール to ロールで作ることができる。

3. Electronic skin (UC Berkley America)

印刷により、電極、カーボンナノチューブによる T F T をプラスチック上

に製作、センサ等をスイッチングすることで人工皮膚にする。
プロジェクト研究成果の学会発表とその反応

Meter-scale Large Area Touch Sensor with Conductive Polymer based Fabric for Human Motion Monitoring という題名で、MacroBEANS センターで開発してきた大面積タッチセンサについてポスター発表を行った。発表に対して、使っている材料(PEDOT)の導電性、アプリケーション、どのような回路を使って計測しているかなどの質問があった。他の roll to roll による製造方法で作られたものとしてはデバイス面積が最も大きいという部分が他の発表との大きな差であり、優位性であることが分かった。

(2)-4-2-9 国際学会 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems(MEMS2013)

Attended MEMS 2013 and gave a poster presentation to our recent progress on three-dimensional surface micromachining technology of fiber substrate and applications.

The number of attendees of MEMS 2013 is much smaller than ever. In addition, few attendees are from industry. However, as the most important event of MEMS society, many high-quality papers and results were reported at MEMS 2013. 3D micromachining process is a very important topic. Its applications are mainly related to bio and medical devices. For example, in this conference, several Europe and US group reported their latest progress on integration of optical devices and structures into implantable probes. They are very interested in our work of 3D photolithography on fibers. In addition, one group from Nagoya University presented one prototype sensor that is in the flow channel.

In MEMS2013, parallel session was used for accommodating more presentations. However, the schedule is very tight so that it is not easy for audience to move between the two sessions. But, bio- and medical-related presentations attracted much more audience than traditionally physical sensors and devices.

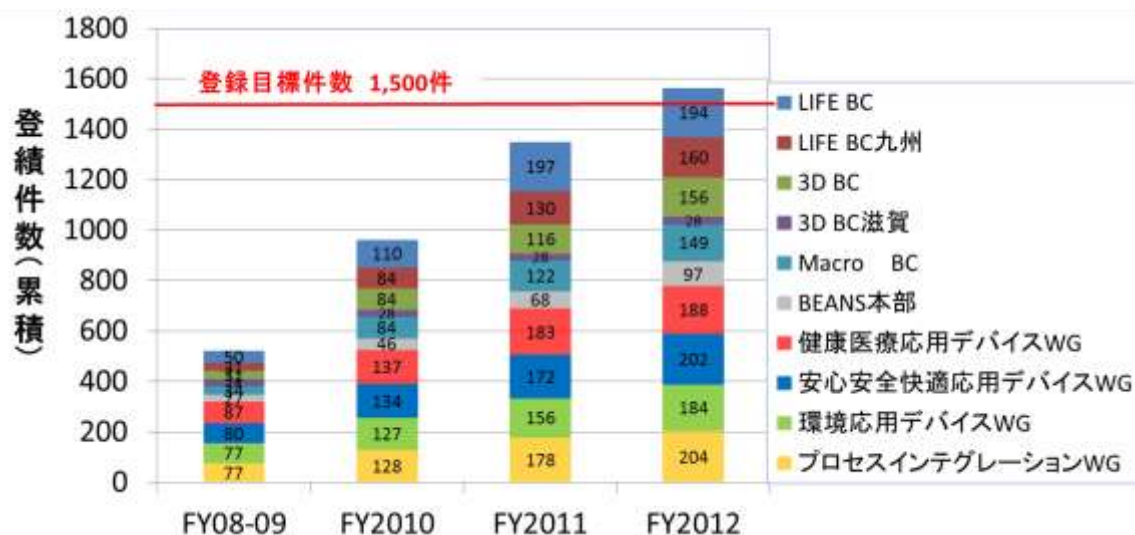
④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

(1) はじめに

(1)-1 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの概要

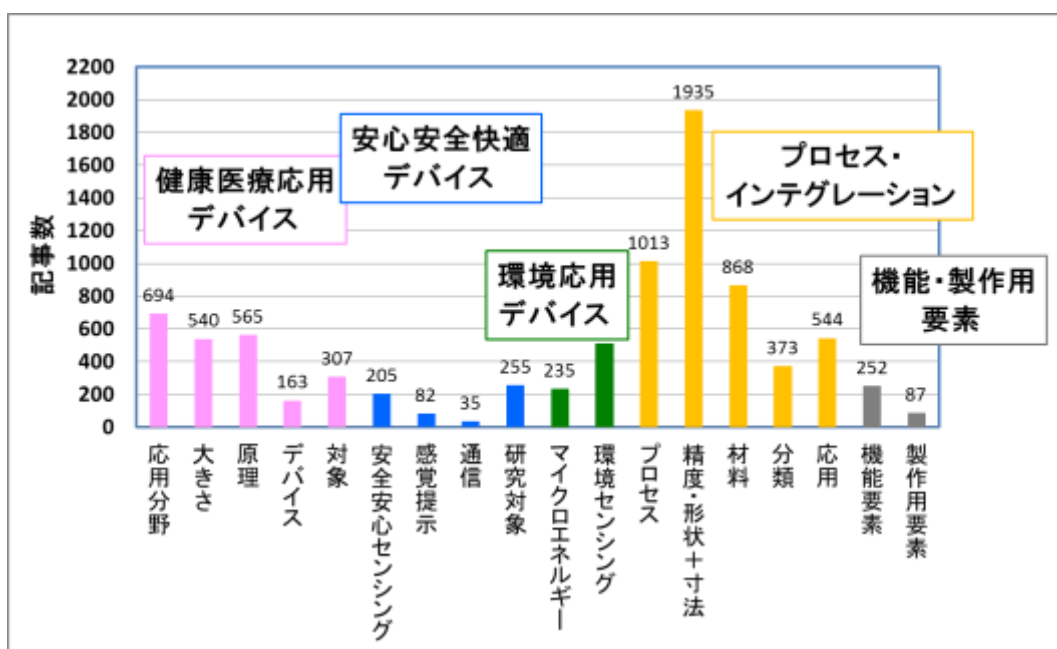
異分野融合型次世代デバイス製造技術の開発の成果、及びこれに関連する新たな知見については、革新的 MEMS の開発を目指す企業研究者・技術者が容易に利用できるようにすることにより、新製品開発・実用化や新たな産業の創造に資することが期待される。そこで、本研究開発項目では、異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目に関わる成果やこれに関連する新たな知見（文献情報等）を系統的に蓄積して、データベース化するとともに、異分野融合型次世代デバイス製造技術関連技術者が容易に利用、閲覧可能なデータベース・システムを構築した。更に、これまでの MEMS 関連プロジェクトで開発されたデータベースとの一元的な情報提供を行えるようにすることで、相互のデータベースの付加価値を高めた。

図④-(1)-1-1.1 に示すように、本知識データベースには、プロジェクトが開始された平成 20 年度から 5 年間の間に得られた様々な知見が蓄積されている。各年度、400 件程度（平成 20 年度から平成 21 年度(FY08-09)は 2 年間で 500 件程度）の知識データの収集が行われており、異分野融合型次世代デバイス製造技術の進展も伺い知ることができるものとなっている。



図④-(1)-1-1.1 各 BEANS 研究センター・WG のデータ蓄積件数の推移（再掲）

また、異分野融合型次世代デバイス製造技術で得られた知見を広く世の中に普及していく上では、個別の技術や研究開発の内容だけでなく、「異分野融合」の技術体系等、研究開発がターゲットとする分野の全体像を示していくことが重要となる。そのため、本知識データベースの構築にあたっては、関連する概念やプロセスやデバイスに関する要素技術と応用との対応等を分かりやすく整理・分類して示した。本知識データベースでは、異分野融合型次世代デバイス製造技術が応用分野として想定する「健康医療応用デバイス」、「安全安心快適デバイス」、「環境応用デバイス」の3つの応用分野と「プロセス・インテグレーション」、「機能・製作用要素」という2つの基盤技術についてカテゴリが整理され、図④-(1)-1-1.2に示すように、各カテゴリに知識データを分類することで、技術分野全体の中での知識データの位置付けを明確化している。

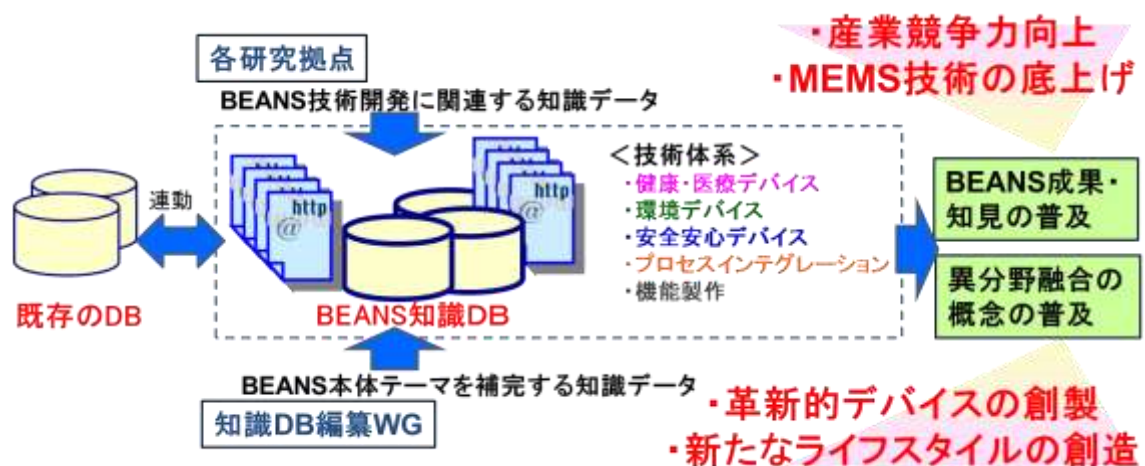


図④-(1)-1-1.2 各分野における知識データのカテゴリ登録件数

(1)-2 取り組みの位置付け

プロジェクトでの研究開発の成果を産業・社会に還元する方法としては、勿論、個々の技術開発で得られた成果を参画した企業が持ち帰り製品化に繋げる、知財化された成果の展開により新たな産業・サービスを生むといった方法があるが、これはある程度、具体的な製品やそれを実現する技術が絞り込まれた段階のものであり、その成果を利用できる対象者は限定される。一方、具体的な製品や有用

な技術が明確になっていない研究者・技術者にとっては、個別の技術に対する詳細で精度の高い情報よりも、要素技術や応用分野について幅広く情報を収集できることが重要であると思われる。特に、異分野技術の融合により、新たな機能・性能を実現しようと試みる場合には、専門外の分野の知見も含めて横断的に技術を俯瞰することが必要となってくる。したがって、異分野融合技術というテーマに沿ってデータを蓄積し、それらを容易に検索・抽出可能とするような仕組みを構築することは、これから異分野融合技術を導入しようとする研究者や技術者にとって利用価値が高く、このような仕組みを用いて情報収集が効率的に行われることにより、結果的に、新製品開発・実用化や新たな産業へと繋がっていくものと考えられる。また、過去の成功事例や失敗事例の提供等を通して、研究開発の課題解決のためのヒントを与えるものとなることが期待される。



図④-(1)-2.1 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの構築の位置付け

(1)-3 要素研究での取り組み

要素研究として位置づけられる中間評価までの研究開発期間においては、データベースの基盤整備として、知識データベースの技術体系の構築、システム的设计及び運用体制の構築を行った。また、構築したデータベースのプロジェクト内部での運用において顕在化した利用上の課題を整理・検討し、システムの機能の向上を図った。また、各 BEANS 研究センターにより 436 件、BEANS 知識データベース編纂委員会の 4 つのワーキンググループ (以下、WG という) により 526 件の知識データの登録が行われ、合わせて 962 件のデータが蓄積された。

(1)-4 実証基盤技術研究の狙い

中間評価においては、異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースが広く社会に利用され、BEANS プロジェクトの成果が国民へ還元されるという視点で評価が行われ、データベースが提供する情報の整理、付加価値付与のためのシステム機能追加、公開後の長期・安定的な運用に関する提言がなされた。したがって、中間評価後の二年間は、知識データの蓄積を引き続きすすめるとともに、これらの提言を踏まえて、公開後の利用・運用を見据えた知識データベース・システム、知識データの整備を行った。

以下では、中間評価までの研究開発を「データベースの基盤整備」、中間評価以後プロジェクト終了までの研究開発を「データベースの公開に向けた整備」と位置付け報告を行う。(2)節では、中間目標、及び中間成果のまとめとして、「データベースの基盤整備」におけるシステムの設計・構築、知識データの蓄積、充実化と編纂の成果の概要を報告する。また、(3)節の「データベースの公開に向けた整備」では、公開に向けたデータベース・システムの整備、知識データベースの利用価値向上に向けた各種の検討内容、及び公開後の活用の見通しに関する検討内容を報告した後、本研究開発項目の最終成果として得られた異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースによって提供される情報の内容とシステムの機能により実現される付加的情報を説明する。

(2) データベースの基盤整備

(2)-1 中間目標

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見（文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて）を系統的に蓄積するとともに、MEMS 用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合 MEMS 製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベース・システムを開発する。また、蓄積するデータは 500 件以上とし、この知識情報を MEMS 用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

(2)-2 中間成果のまとめ

(2)-2-1 概要

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース・システムの機能構築においては、平成 20 年度に実施した概念設計及び詳細設計に基づき、異分野融合型次世代デバイス製造技術データベース・システム、及び運用体制を構築した。また、構築したデータベースのプロジェクト内部での運用において顕在化した利用上の課題を整理・検討し、知識データの入力支援や表示・検索方法といった機能の向上を図った。更に、データベース・システムの拡充に対応できるように、データベース・システムの設備増強を実施した。

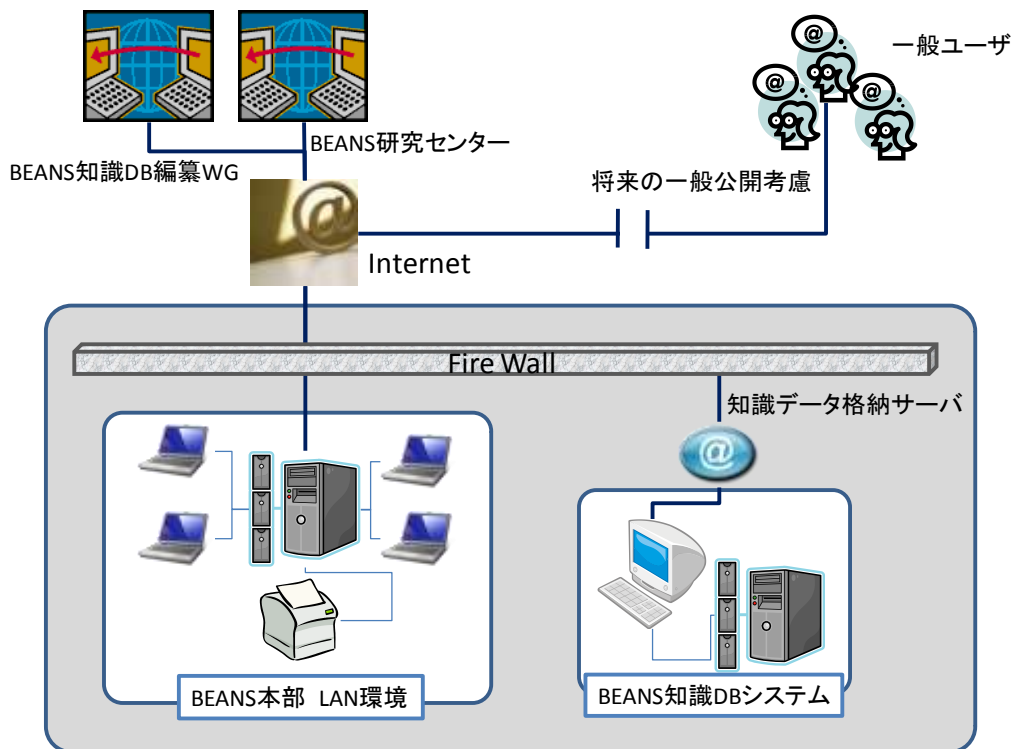
BEANS 知識データの蓄積、充実化と編纂では、本研究開発事業の各 BEANS 研究センターにおける各研究内容に関する成果、関連する国内外学会や技術雑誌等からの文献情報を収集し、436 件の知識データを登録した。また、知識データを補完するため編成された BEANS 知識データベース編纂委員会の 4 つのワーキンググループ（以下、WG という）により、異分野融合分野で新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データを 526 件登録し、各 BEANS センターの登録するデータと合わせて 962 件のデータが蓄積された。更に、異分野融合型次世代デバイス製造技術を体系化するため、知識データのカテゴリ分類を構築し、この分類に従って知識データの整理を行った。

(2)-2-2 BEANS 知識データベース・システムの機能構築

(2)-2-2-1 運用体系

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの構築においては、知識データの充実化のために、複数の参画機関が入力した知識データを共有化する

必要があった。また、将来的に、蓄積された知識データを広く一般に公開する必要がでてくることが予想された。これらの理由により、知識データベース・システムは、一元的に知識データを入力・閲覧・管理することが可能となるように、インターネット経由で接続可能なサーバに構築した。なお、知識データベース・システム、及び知識データを格納するサーバについては、将来的な運用を考慮し、技術研究組合 BEANS 研究所本部（以下、BEANS 本部）に設置することとした。知識データの運用体系を図④-(2)-2-2.1 に示す。



図④-(2)-2-2.1 知識データベース・システムの運用体系

(2)-2-2-2 データ構造設計

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの構築では、知識データの入力・表示に関して表④-(2)-2-2.1 に示す機能要件を定義した。この機能要件を満たすため、知識データベース・システムの基本パッケージとして Media Wiki を使用し、必要に応じて不足する形で開発を進めた。

表④-(1)-2-2.1 知識データの入力・表示プログラムの機能要件

- ・インターネット経由で複数ユーザによる同時編集・参照が可能なこと。
- ・写真等の画像ファイルが格納可能であり、説明文書と同時表示が可能なこと。
- ・事例の登録ユーザの把握、ユーザ毎の登録事例一覧表示が可能なこと。
- ・分野別の事例一覧表示が可能なこと。

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース・システムのデータ構造は、Media Wiki システムでデータテーブルに、異分野融合型次世代デバイス製造技術の技術体系の整理のために構築したカテゴリ分類の構造情報を保持するデータテーブル、及び知識データへのカテゴリ付加情報を保持するテーブルテーブルを付加することにより構築した。

なお、知識データのカテゴリ分類については、知識データベース編纂委員会における検討により、「健康医療応用デバイス」、「安全安心快適デバイス」、「環境応用デバイス」の3つの応用分野、及び「プロセス・インテグレーション」、「機能・製作用要素」という2つの基盤技術分野に関する技術分類が設定された。

(2)-2-2-3 システム設計

システム設計としては、ネットワーク構成、ハードウェア構成、ソフトウェアの構成、バックアップ体制についての検討結果に基づき、システムの構成を行った。

ネットワーク構成では、知識データベースの構築に参画する機関がインターネット上から接続可能となるように、BEANS 本部に存在する既存の外部公開用の DeMilitarized Zone (DMZ) に設置し、インターネット上のグローバルな IP アドレス、及びドメイン名 (<http://beanskdb.mmc.or.jp/beans/>) を設定した。ハードウェア構成では、知識データの入力・閲覧・管理に必要な機能の整理を行った上、機器の選定、ハードウェアの構築を行った。ソフトウェアの構成では、基本パッケージとして Media Wiki システムを用い、カテゴリ分類等の拡張機能の独自開発を行う設計とした。また、ハードウェアのトラブルや火災等の事態が起こった場合に備えて、知識データベース・システム、及び知識データの保護を行う体制を構築した。具体的には、BEANS 本部に設置しているサーバに USB により接続されたハードディスクへの自動バックアップを一日一回行うことに加えて、システムの開発を担当したみずほ情報総研株式会社のオフィス内のサーバへのバックアップ

を週一回の頻度で行うようにした。

(2)-2-2-4 データベースへの機能実装

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース・システム の概念設計及び詳細設計に基づき、データベースへの機能実装を行った。本知識データベース・システム独自に実装された主な機能を表④-(1)-2-2.2 に示す

表④-(1)-2-2.2 中間評価時点で実装された知識データベース・システムの主な機能

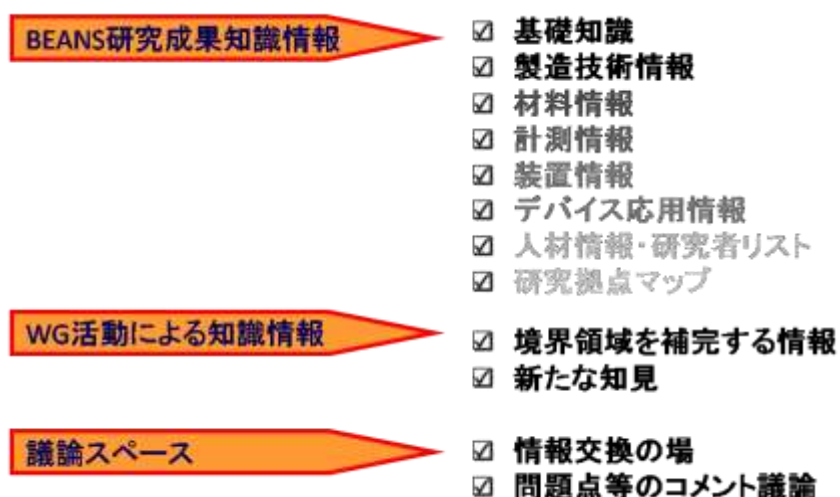
項目	実装機能内容
ユーザ認証	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データベースへのアクセス後、ID とパスワードの入力画面を表示することで、知識データベースの閲覧を関係者のみに制限 ・閲覧とは別に、知識データの編集のためのユーザ権限を設定し、編集権限ユーザのためのログイン画面を表示
新規事例入力	<ul style="list-style-type: none"> ・入力が想定される知識データの内容に応じて、4 つのテンプレートを用意し、システム上で表示 ・「Help : 編集の仕方」というページを用意し、入力・編集方法のマニュアルを整備
画像等の表示	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データのタイトルの変更、TEX による数式入力、画像・動画・音声の入力への対応
カテゴリ設定	<ul style="list-style-type: none"> ・編集ユーザへのカテゴリ編集・登録支援
知識データ集計	<ul style="list-style-type: none"> ・ユーザ毎の入力記事数、及びタイトルの表示 ・カテゴリ毎の入力記事数、及びタイトルの表示 ・閲覧回数のランキングの表示 ・多事例からのリンク数ランキング
知識データ検索	<ul style="list-style-type: none"> ・完全一致検索（検索語句が知識データのタイトル、または内容に完全一致する知識データを表示） ・Wiki 検索（Media Wiki に標準実装されている「あいまい検索」アルゴリズムにより、知識データのタイトルまたは内容を検索） ・ファイン MEMS 知識データベースサイト内検索 (Google サイト内での知識データの検索)

(2)-2-3 BEANS 知識データの蓄積、充実化と編纂

(2)-2-3-1 BEANS 知識データの蓄積

本研究開発事業の各 BEANS 研究センターにおけるバイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、およびマイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発の各研究内容に関する成果（研究データや科学技術的知見）としての知識データを収集した。また、国内外の学会等における発表論文や技術文献等から収集する当該知識データベースに有用な知識データについても収集、整理した。知識データの蓄積件数は、平成 21 年度末時点で 201 件、平成 22 年度末時点で 436 件であった。

図④-(2)-2-3.1 に本知識データベースで収集される情報コンテンツを示す。これらの情報コンテンツは技術紹介や論文情報の記事の形式で登録された。



図④-(2)-2-3.1 知識データの情報コンテンツ

(2)-2-3-2 BEANS 知識データの充実化

知識データを補完するため、BEANS 知識データベース編纂委員会の 4 つの WG を編成し、異分野融合分野で新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データをデータベースに蓄積し、充実化を図った。以下に、各 WGL(ワーキング・グループリーダー)を示す。

- 健康・医療応用デバイス WG：東京大学 生産技術研究所 竹内昌治 准教授
- 環境応用デバイス WG：慶應義塾大学理工学部 三木則尚 専任講師

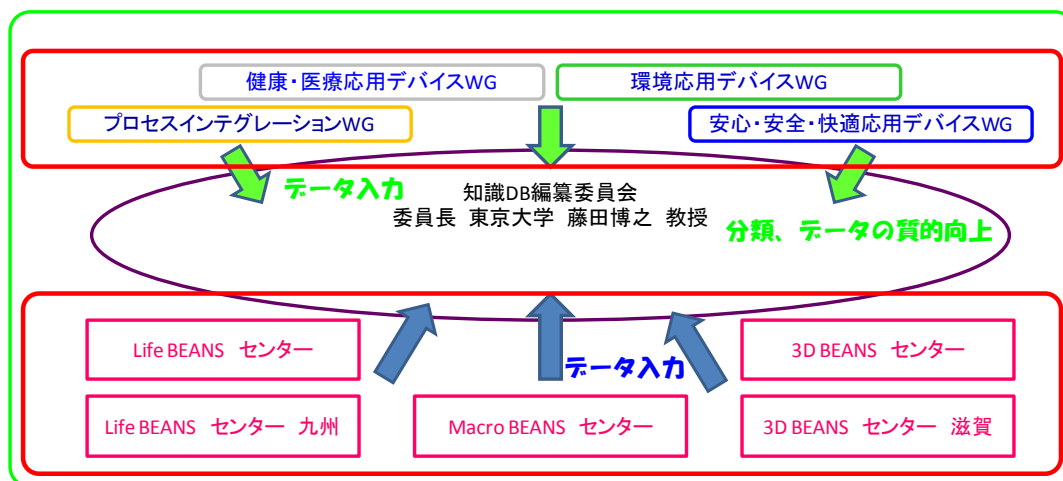
- 安心・安全・快適デバイス WG：東京大学 工学系研究科 杉山正和 准教授
- プロセス・インテグレーションWG:首都大学東京 システムデザイン学部 諸貫信行 教授

WG としての登録件数は、平成 21 年度末時点で 321 件、平成 22 年度末時点で 526 件であり、BEANS 研究センターが実施している知識データの登録と合わせて、522 件（平成 21 年度末）、962 件（平成 22 年度末）の蓄積となった。

(2)-2-3-3 知識データの編纂

知識データベース編纂委員会および 4 つの WG により、BEANS 知識データのカテゴリ分類の変更・追加、知識データの質的向上、BEANS 知識データベース・システムの機能向上のための検討を行った(図④-(2)-3-3.1)。検討結果は BEANS 知識データベース編纂委員会にて、BEANS 知識データベース・システム構築担当に報告、検討の上実現した。

上記の検討内容のうち、平成 20 年度から平成 21 年度は、カテゴリ分離の作成や見直し、及び知識データベースの基本機能の検討に重心が置かれた。平成 22 年度以降はカテゴリ間の登録知識データ数のバランスの評価を中心に行われた。



図④-(2)-3-3.1 知識データベース編纂委員会による検討

(3) データベースの公開に向けた整備

(3)-1 最終目標

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見（文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて）を系統的に蓄積するとともに、MEMS 用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合 MEMS 製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベース・システムを開発する。また、蓄積するデータは 1,500 件以上とし、この知識情報を MEMS 用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

(3)-2 実施内容

(3)-2-1 概要

中間評価においては、異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースが広く社会に利用され、BEANS プロジェクトの成果が国民へ還元されるという視点で評価が行われ、データベースが提供する情報の整理、データベースへの付加価値付与のための機能追加、公開後の長期・安定的な運用に関する提言がなされた。したがって、中間評価後の二年間は、知識データの蓄積を引き続きすすめるとともに、これらの提言を踏まえて、公開後の利用・運用を見据えた知識データベース・システム、知識データの整備を行った。

知識データベース・システムにおいては、知識データへのコメントの書き込みやユーザ間の情報交換のためのノート機能や類似記事検索・表示機能といった、個々の知識データに付加価値を与える機能の設計・実装を行った。更に、公開後の利用・運用を見据えたシステムの整備を行った。

知識データの整備においては、利用者への価値提供という観点での知識データの内容の見直しを行った。また、異分野融合型次世代デバイス製造技術分野全体を網羅したバランスの良いデータベースとなるようにカテゴリ分類間のデータ・バランスの向上を図った。

(3)-2-2 BEANS 知識データベース・システムの機能構築

以下では、中間評価以後に知識データベース・システムに実装した機能、及び公開システムについて報告する。

(3)-2-2-1 ノート更新の強化

知識データへのコメントを行うノート機能を強化した。具体的には、コメントが記入された場合の更新の通知機能やノート記入のランキング表示を行うようにした。ランキング表示は、編集者へノート記入のインセンティブを与えることを狙ったものである。

機能要件を以下に示す。また、ノートによる記事データの更新依頼の例を図④-(3)-2-2.1 に示す。

- ①閲覧者が記事のノートを編集して保存
- ②記事本文の作者の「マイトーク」ページに表示
- ③記事本文の作者に電子メール送信(作者が希望すれば)



図④-(3)-2-2.1 ノート更新の依頼例

図④-(3)-2-2.2 にノート作成数のランキング表示機能を示す。ユーザ毎のノート記入数をランキング化して、表示する。

ユーザID	ユーザ名	書用数	クラブ
Utsuki	一水正和	4	■■■■
Waka	二田吉典	4	■■■■
T. Esaki	鈴木隆夫	4	■■■■
Yonaka	金子勲	3	■■■■
Waki	三木孝樹	3	■■■■
Fujio	渡辺裕典	3	■■■■
Taniguchi	山口洋	3	■■■■
Sato	佐藤悠一	2	■■■
Watanabe	Nashi Watanabe	1	■
Citeira	チッヂリチタニエル	0	
Watanabe	誠貴隆行	0	
T. Esaki	鈴木隆二	0	
Adachi	安達千波美	0	
Watanabe	森島空花	0	
Fukui	藤田博之	0	
Haga	花井洋一	0	
Araiya	荒井比呂	0	
Ichi	伊藤尚志	0	
Witara	三原冠一朗	0	

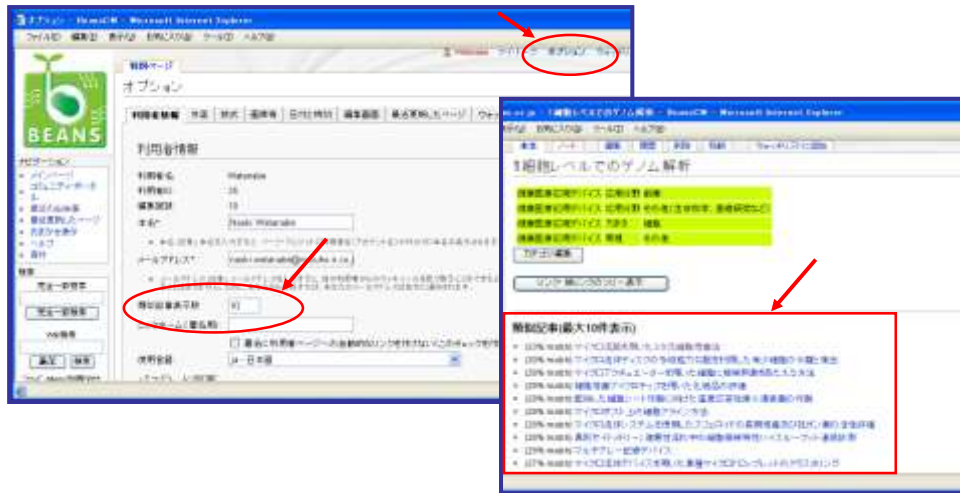
図④-(3)-2-2.2 ランキングの表示例

(3)-2-2-2 類似記事へのリンク機能

本機能は、類似度の高い記事へリンクを作成する機能である。以下の手順で類似度の評価を更新する。

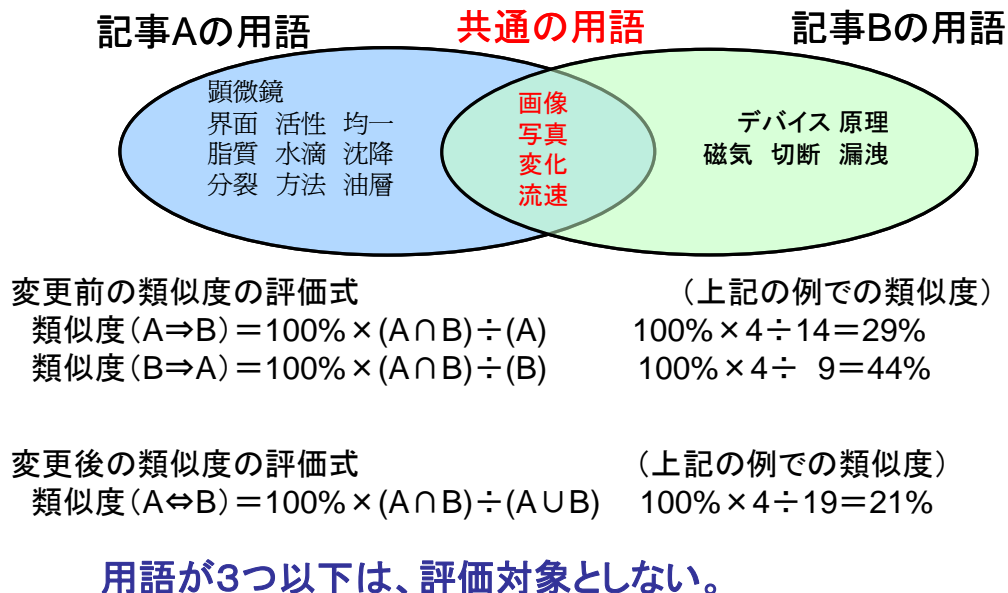
1. 各記事から名詞を抽出して全記事の名詞を収集
2. 収集した名詞から既に登録された用語と非用語を除去
3. 残った名詞から用語を選別（テキストエディタで手作業）
4. 選抜された用語と脱落した非用語をそれぞれ追加登録
5. 各記事の名詞から登録された用語を抽出
6. 記事間の用語の一致を比較して類似度を評価
7. 類似記事へのリンクの表示（MediaWiki）

また、表示件数は、図④-(3)-2-2.3 に示すオプション設定で変更することができる。



図④-(3)-2-2.3 類似記事リンクの表示件数の指定

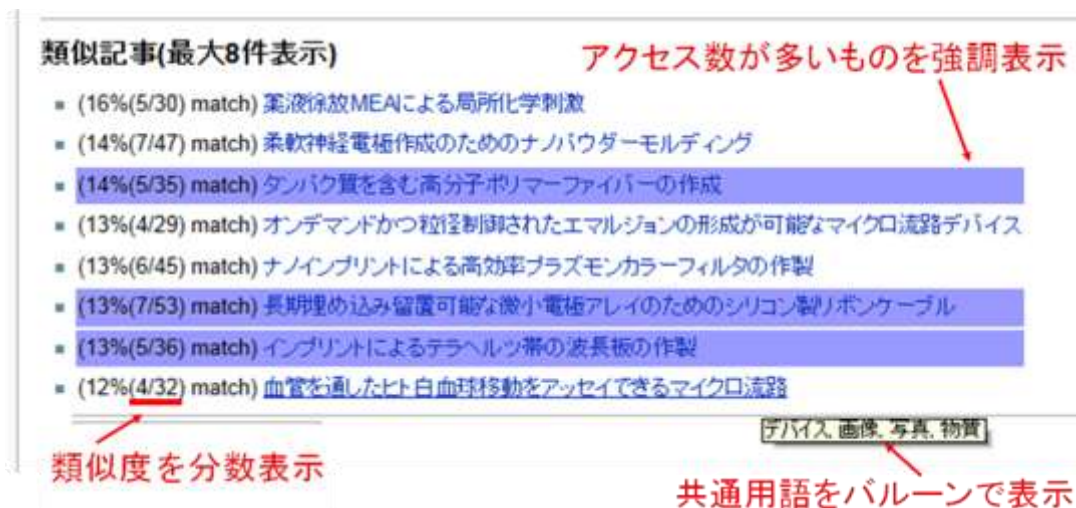
類似度の評価は、図④-(3)-2-2.4 に示す手法を採用した。



図④-(3)-2-2.4 記事の類似度の評価方法

類似度の表示方法は、以下の3点を特長とした。

1. ユーザの利用状況を基にした類似記事の表示 (図④-(3)-2-2.5)
 - ・アクセスが多い記事を強調して表示
 - ・類似度評価データの更新ツールを整備
 - ・新規登録記事に対する類似度評価の実施を定期的に自動実施
2. 類似度の表示方法
 - ・類似記事のリスト表示における類似度の表示単位を分数表示へ変更
(共通 MEMS 関連用語/全 MEMS 関連用語)
3. 共通 MEMS 関連用語の表示 (図④-(3)-2-2.6)
 - ・類似記事の評価に使った共通 MEMS 関連用語を表示



図④-(3)-2-2.5 類似記事の表示例

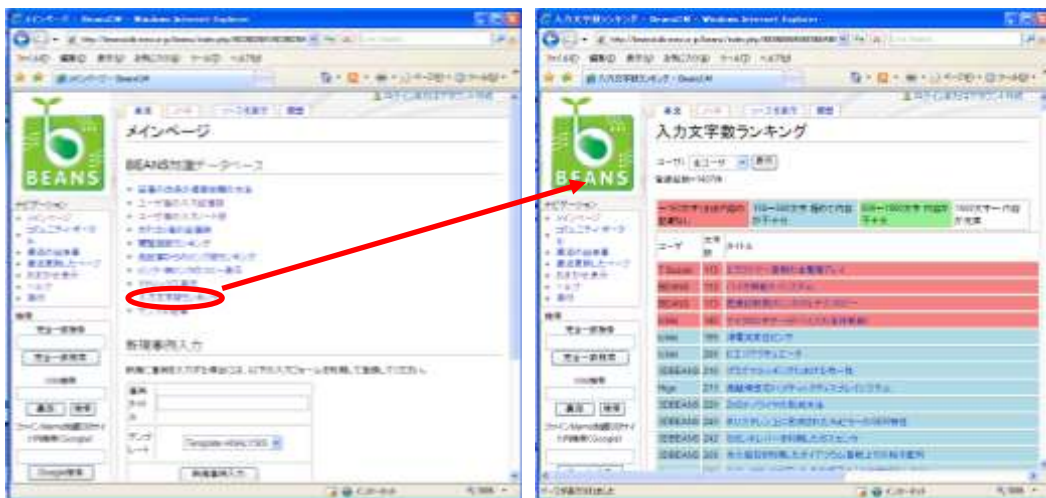


図④-(3)-2-2.6 MEMS 関連用語登録画面

(3)-2-2-3 記事の文字数ランキング

知識データの質向上のための施策として追加した機能である。ランキング表示の主な機能は、以下の通りである。

1. 各知識データに含まれる情報量（文字数）をシステム上に表示
2. 一覧表表示 ⇄ ユーザごとの表示の切り換え機能
3. 文字数が少ないものほど目立つ色で表示



図④-(3)-2-2.7 文字数ランキングの表示例

(3)-2-2-4 知識データベースの公開に向けた整備

a. メインページの内容

公開用メインページの項目とその内容は以下の通りとした。

表④-(1)-2-2.3 公開用メインページの内容

項目	内容
BEANS 知識 DB へようこそ	DB の背景などの解説
お知らせ	サーバのメンテナンス情報等の連絡事項の掲載
ランキング	「読者投票ランキング」、「閲覧回数ランキング」、「他記事からのリンク数ランキング」
カテゴリによる分類	カテゴリ毎の記事一覧へのリンク
今日の事例	日変わりでランダムに事例を 3 件表示
新着事例	新しくタイトルが作成された事例を 3 件表示
新規事例入力	新規事例の入力フォーム
カウンタ	アクセス回数の表示



図④-(3)-2-2.8 公開用メインページの画面

b. BEANS 知識データベースの概要説明

公開当初にようこそとして表示する内容は以下のとおりとした。

「わが国における産学の総力を結集して、MEMS 技術とナノテクノロジー、バイオテクノロジー等の異分野技術を融合させ、革新的次世代デバイス創出に必要な基盤的プロセス技術群を開発し、次なるイノベーションのためのプラットフォームを確立することを目指して、異分野融合型次世代デバイス (BEANS : Bio Electoro-mechanical Autonomous Nano Systems) 製造技術開発プロジェクトを平成 20 年度～平成 24 年度の 5 年間実施しました。

BEANS 知識 DB は、登録すれば自由に閲覧・編集できる、MEMS に関するオンライン知識 DB システムであり、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の支援による「BEANS プロジェクト」(事業期間：平成 20 年度～平成 24 年度)の一環として整備されたものです。」

c. お知らせ

サーバのメンテナンス情報等の連絡事項を掲載する。

d. ランキング

■ 読者投票ランキング

記事の「参考になった」ボタンによる読者投票をカウントし、投票数の多い順にランキング表示する。

読者投票ランキング

50 件ずつ表示 再表示

全件数=3件 (■=1件 / ■=10件 / ■=50件 / ■=100件)

事例タイトル	投票数	グラフ
磁場によるマイクロ磁性体の応答を利用したアクチュエータ	1	■
非焦点露光によるモールド抜き勾配の形成	1	■
カリックスアレンレジストへのSPMリソグラフィ	1	■

図④-(3)-2-2.9 読者投票ランキング表示画面

■閲覧回数ランキング

各記事の閲覧回数をカウントし、件数の多い順にランキング表示する。

閲覧回数ランキング

全件数=59755件 (■=1件 / ■=10件 / ■=50件 / ■=100件)

タイトル	閲覧回数	グラフ
ナノポーラスアルミナテンプレートへの高分子有機半導体の溶融充填を用いた光電変換素子	1618	
3ω法を用いた薄膜の膜厚方向熱伝導率測定	1297	
2光子吸収による3次元造形	444	
集束超音波によるミストジェットプリンター	305	
BODセンサー(環境応用デバイス)	288	

図④-(3)-2-2.10 閲覧回数ランキング表示画面

■他記事からのリンク数ランキング

各記事が他記事からのリンクされている件数をカウントし、件数が多い順にランキング表示する。

他記事からのリンク数ランキング

全件数=145件 (■=1件 / ■=10件 / ■=50件 / ■=100件)

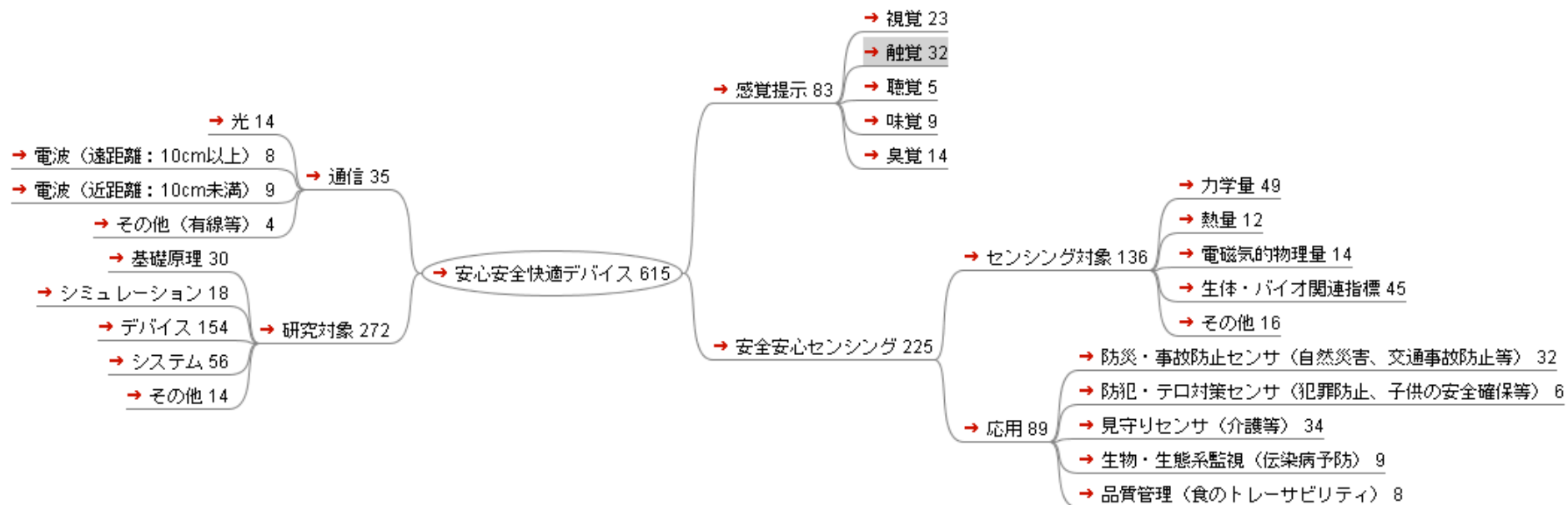
タイトル	リンク数	グラフ
パルスプラズマ中の負イオンを用いた高効率低エネルギー中性粒子ビーム	18	
エレクトレット発電器	10	
エレクトレット膜	10	
速度比例ダンピング共振発電器(VDRG)	6	

図④-(3)-2-2.11 他記事からのリンク数ランキング表示画面

e. カテゴリによる分類

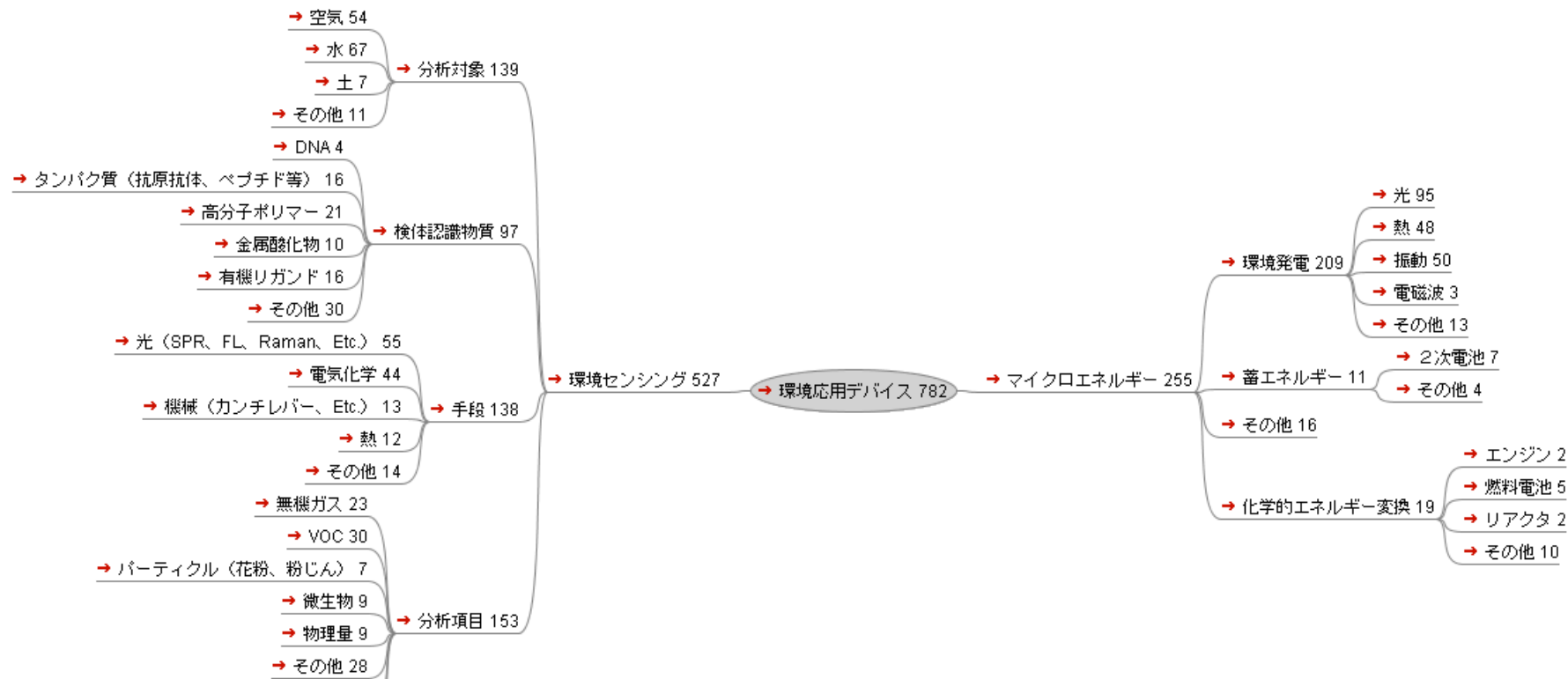
異分野融合型次世代デバイス製造技術の体系を示すには、関連する概念、プロセスやデバイスに関する知識と応用との対応等を分かりやすく整理・分類して示すことが重要である。このため知識データベース編纂委員会にて知識データのカテゴリ分類について検討が行われ、「健康医療応用デバイス」「安全安心快適デバイス」「環境応用デバイス」「プロセス・インテグレーション」「機能・製作用要素」の5つカテゴリ群が決定された。以下の①～⑤のカテゴリに記事を分類して登録した。

①安心安全快適デバイスのカテゴリ



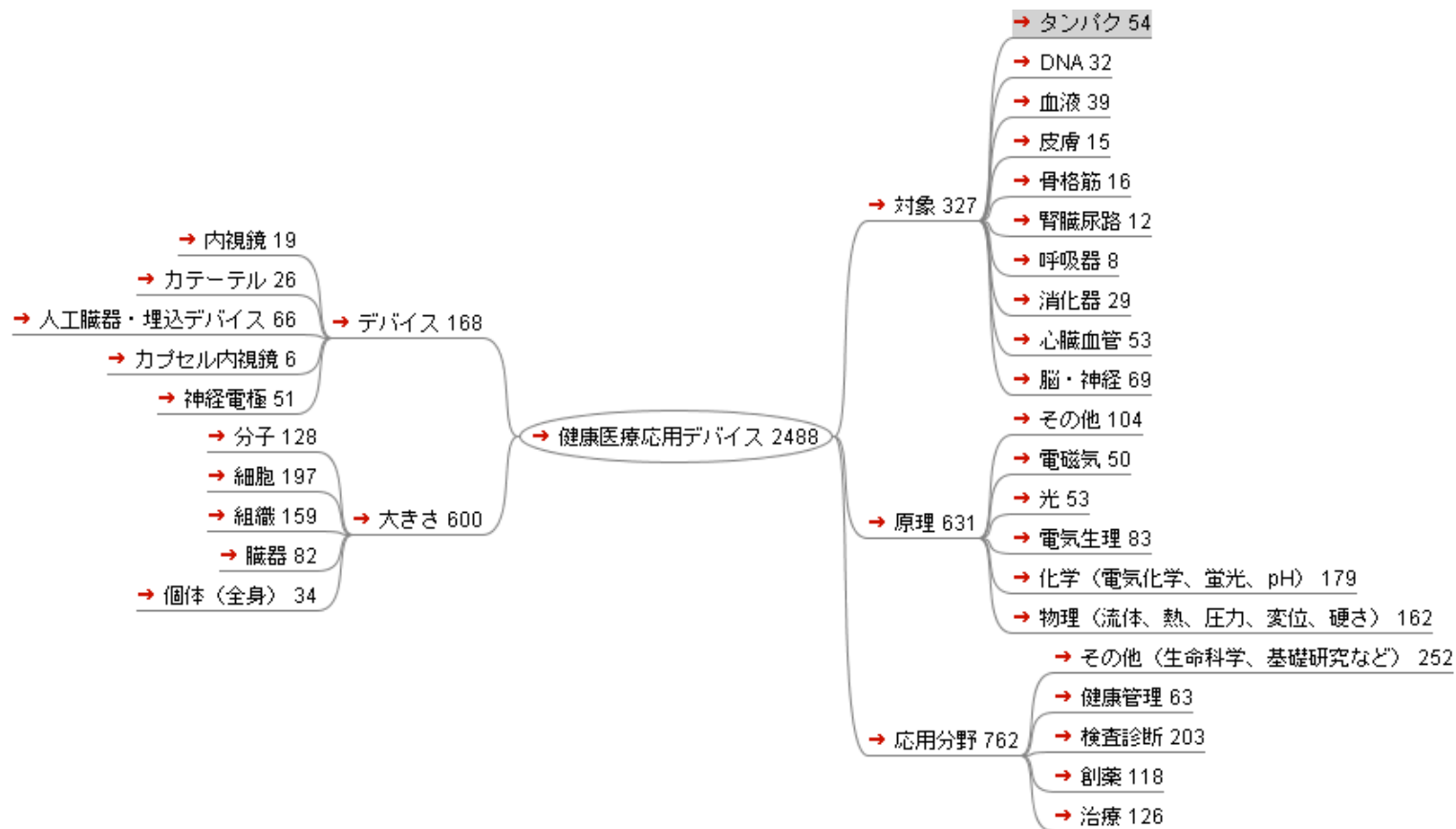
図④-(3)-2-2.12 安全安心快適デバイスのカテゴリ

②環境応用デバイスのカテゴリ



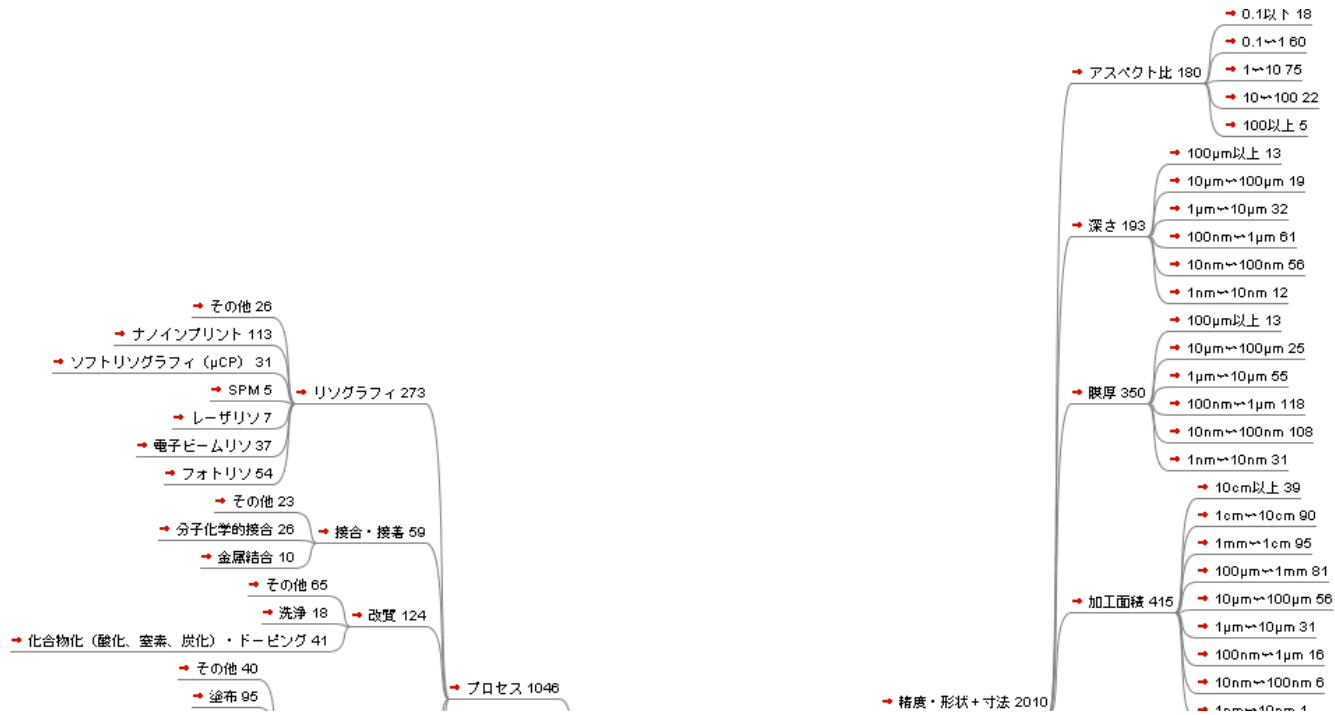
図④-(3)-2-2.13 環境応用デバイスのカテゴリ

③健康医療応用デバイスカテゴリ

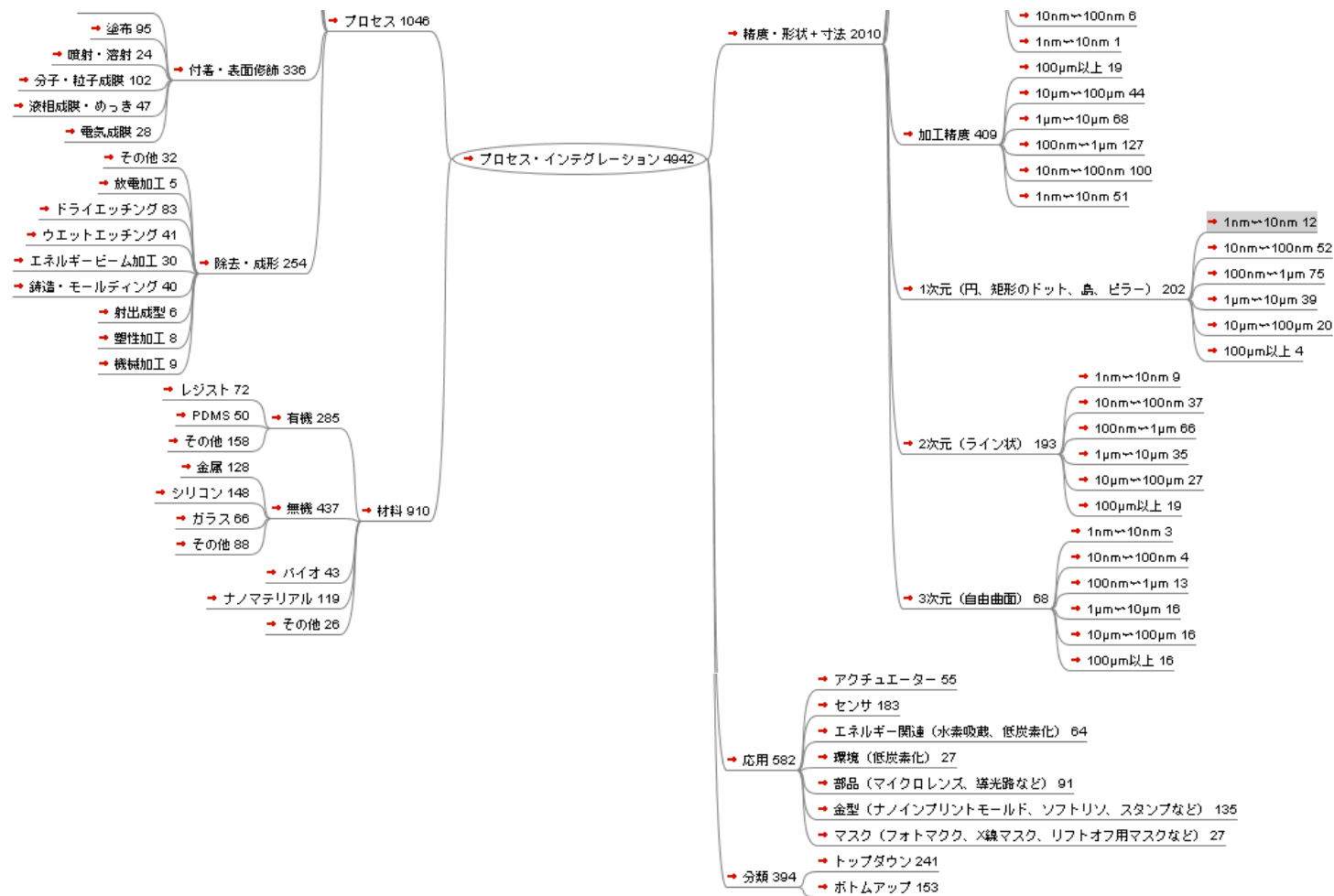


図④-(3)-2-2.14 環境応用デバイスのカテゴリ

④プロセス・インテグレーションカテゴリ

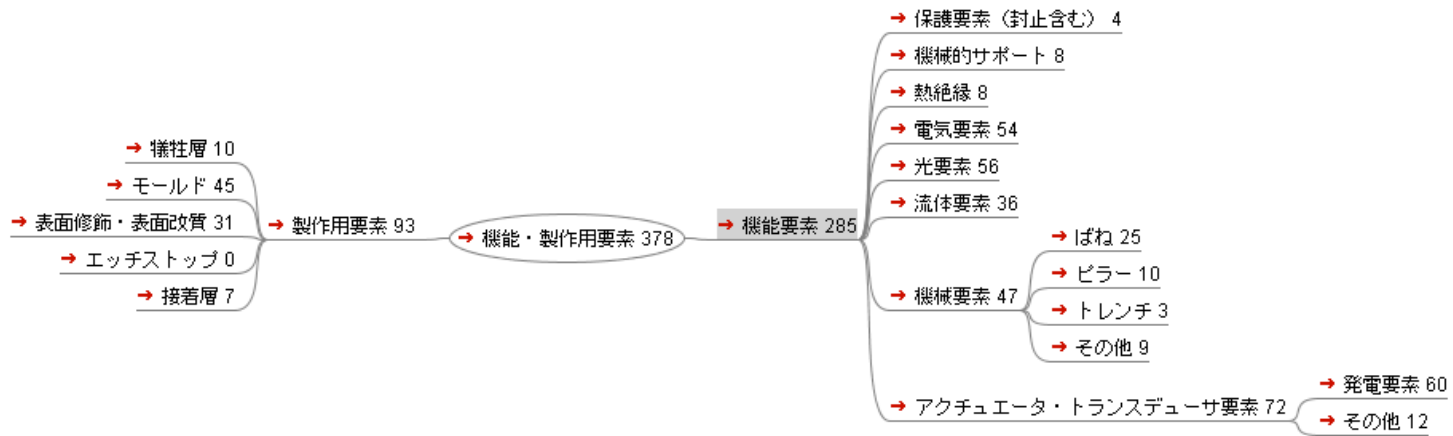


図④-(3)-2-2.15 プロセス・インテグレーションのカテゴリ (その1)



図④-(3)-2-2.15 プロセス・インテグレーションのカテゴリ (その2)

⑤機能・製作用要素カテゴリ



図④-(3)-2-2.16 機能・製作要素のカテゴリ

f. 今日の事例

日変わりでランダムに記事を3件表示する。

今日の事例

(日変わりで登録事例の中からランダムに表示しています。)

- 非接触充電パッド
ワイヤレス給電の業界団体であるWireless Power Consortium(WPC)は、ワイヤレス給電方式の業界標準化を目指して、2008年12月に設立された。WPCがワイヤレス給電技術として ……
- マイクロ回路を利用したリッドチューブの作製
- 見守りセンサー

図④-(3)-2-2.17 「今日の事例」表示画面

g. 新着事例

新しくタイトルが作成された記事を3件表示する。

新着事例

- カリックスアレンレジストへのSPMリソグラフィ
原子間力顕微鏡(AFM)や、走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope SPM)は、ナノオーダーのパターンを作製するのに ……
- 機械圧着によるナノ金器形状変化
ナノ構造を有する金属構造体は特異な物理的、化学的、光学的特性を示すため、次世代デバイスへの応用が期待されている。ナノ構造作成手法として、自己組織化、転写手法やリソグラフィ、そしてこれらを組み合わせ ……
- プラスチックレプリカモールドを用いたナノトランスファープリント手法
軽い、透明、安価といった特徴を持つプラスチック基板上にデバイスを形成するプリンティッドエレクトロニクス(PE)が次世代技術として期待されている。PEデバイスを実現するため、プラスチック基板上におい ……

図④-(3)-2-2.18 「新着事例」表示画面

h. 新規事例の入力フォーム

メインページに、新規事例の入力フォームを用意する。

新規事例入力

新規に事例を入力する場合には、以下の入力フォームを利用して登録してください。

事例タイトル	<input type="text"/>
テンプレート	Template:ANALYSIS ▾
<input type="button" value="新規事例入力"/>	

図④-(3)-2-2.19 「新規事例入力」 表示画面

i. カウンタ

BEANS データベースの訪問者のカウンタを設ける。

あなたは、本データベース **0017627** 人目の訪問者です。

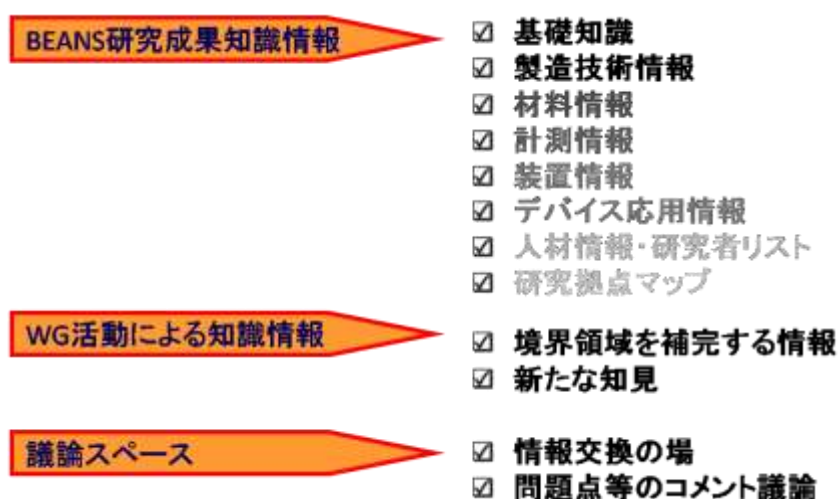
図④-(3)-2-2.20 「カウンタ」 表示画面

(3)-2-3 BEANS 知識データの蓄積、充実化と編纂

(3)-2-3-1 BEANS 知識データの蓄積

本研究開発事業の各 BEANS 研究センターにおけるバイオ・有機材料融合プロセス技術の開発、3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発、およびマイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発の各研究内容に関する成果（研究データや科学技術的知見）としての知識データを収集した。また、国内外の学会等における発表論文や技術文献等から収集する当該知識データベースに有用な知識データについても収集、整理した。知識データの蓄積件数は、平成 23 年度末時点で 661 件、平成 24 年度末時点で 784 件であった。

図④-(2)-2-3.1 に本知識データベースで収集される情報コンテンツを再掲する。これらの情報コンテンツは技術紹介や論文情報の記事の形式で登録された。



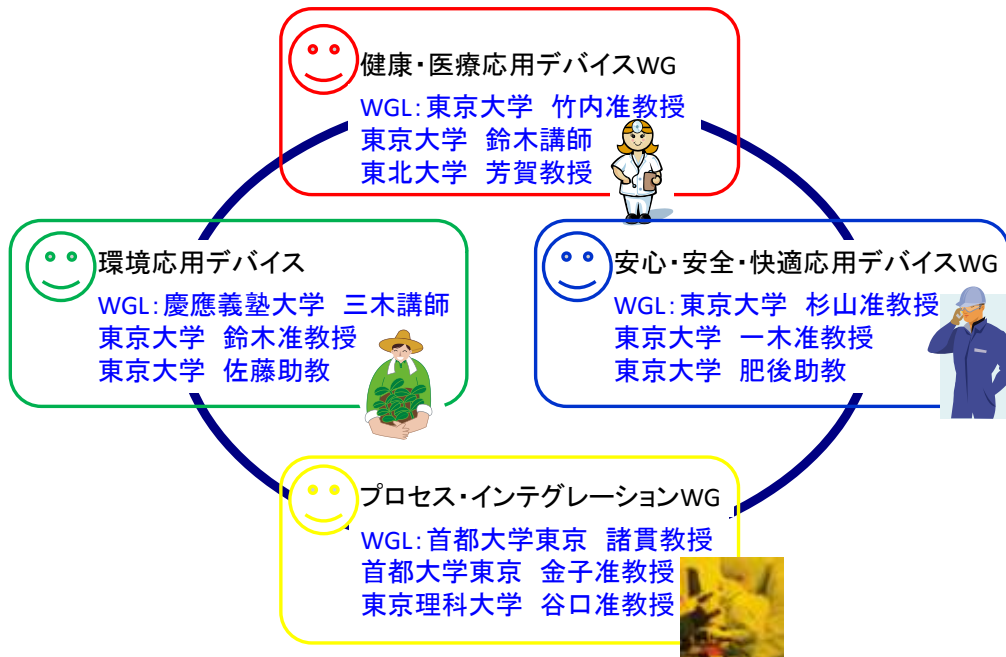
図④-(3)-2-3.1 知識データの情報コンテンツ（再掲）

(3)-2-3-2 知識データベースの充実化

知識データを補完するため、BEANS 知識データベース編纂委員会の4つのワーキンググループ（以下、WG という）を編成し、異分野融合分野で新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データをデータベースに蓄積し、充実化を図った。

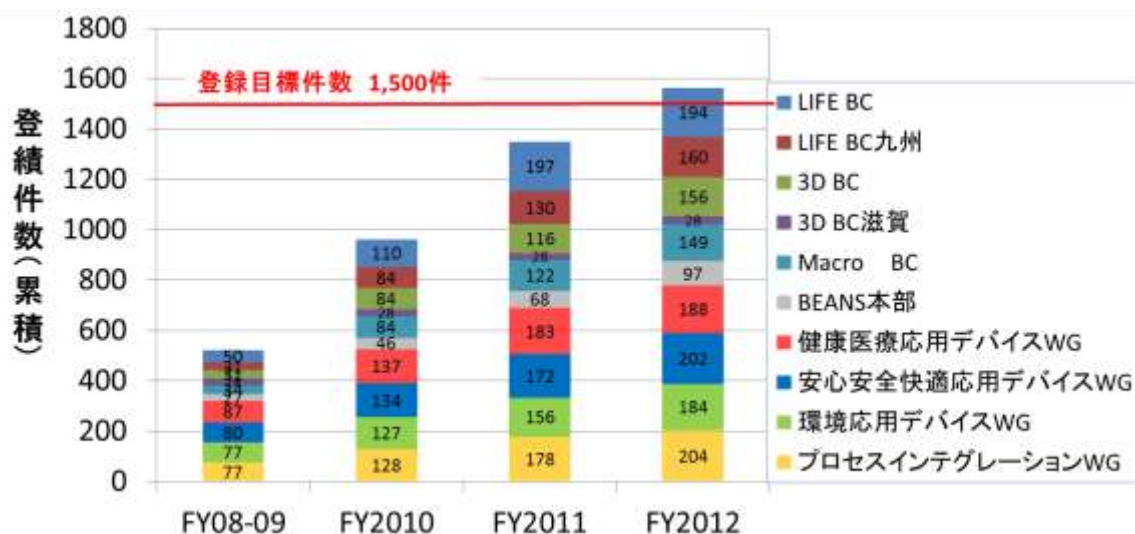
以下に、各 WGL(ワーキング・グループリーダー)を、図④-(3)-2-3.2 に今年度の知識データベース編纂 WG の構成を示す。

- 健康・医療応用デバイス WG：東京大学 生産技術研究所 竹内昌治 准教授
- 環境応用デバイス WG：慶應義塾大学理工学部 三木則尚 専任講師
- 安心・安全・快適デバイス WG：東京大学 工学系研究科 杉山正和 准教授
- プロセス・インテグレーション WG: 首都大学東京 システムデザイン学部 諸貫信行 教授



図④-(3)-2-3.2 BEANS 知識データベース編纂委員会 WG

WGとしての登録件数は、平成23年度末時点689件、平成22年度末時点で778件であり、BEANS研究センターが実施している知識データの登録と合わせて、1,350件（平成23年度末）、1,562件（平成24年度末）の蓄積となり、プロジェクトの最終目標である1,500件を達成した。図④-(3)-2-3.3に、各BEANS研究センター、及び各WGの蓄積件数の年度毎の推移を示す。



図④-(3)-2-3.3 各BEANS研究センター・WGのデータ蓄積件数の推移

以下に、各WGのテーマを示す。これらのテーマに基づき、異分野融合分野における新しいライフスタイルを創出する次世代デバイス、製造技術関連の知識データの充実化が行われた。

健康医療応用デバイスWG：

次世代の医療・健康分野を支える異分野融合型次世代デバイスについて検討する。ここでは、プロジェクトで取り組むプロセス技術の成果を上記分野と関連付けデータベース化する。さらに、プロジェクトでは直接取り組むことのない、生体機械インタフェースの研究や自律型体内治療デバイス、バイオ素材を利用したシステムに関する以下のような研究開発を行うほか、関連する分野を幅広く調査し、データベース化する。

- ・神経インターフェースデバイスをはじめとした、生体機械インターフェースデバイスに関する研究開発

- ・微細加工技術を用いた低侵襲医療機器、ヘルスケアデバイスを中心としたバイオ・医療デバイスに関する研究開発

環境応用デバイス WG :

次世代の環境・エネルギー分野を支える異分野融合型次世代デバイスについて検討する。機能性材料のナノ加工、バイオ材料の利用、ナノ粒子構造製作など環境・エネルギー分野への応用が期待されるプロセス技術に関して Life BEANS、3D BEANS、における研究を通じ関連知識を集積するとともに、以下のようなエネルギーハーベスティングと超高感度環境センシングに関する研究開発、及びその他環境応用デバイス WG に関する知識の収集を行い、要素技術とデバイスの両側面から体系的なデータベース編纂を行う。

- ・排熱、環境光、環境振動等、環境からエネルギーを取り入れて自立デバイスを駆動するための発電技術、及びエネルギー蓄積技術
- ・大気中の揮発性有機化合物（VOC）や土壌水圏中の重金属をはじめとする環境汚染物質等に対する分析技術

安心・安全・快適応用デバイス WG :

安全・安心・快適な日常生活を支える未来の異分野融合型次世代デバイスである。プロジェクトで開発する製造技術は、これらのデバイスを実現するために不可欠な要素技術であるが、安全・安心・快適デバイスを実現するために必要な要素技術は何であるか、個別の要素技術がどのように安全・安心・快適デバイス実現に貢献するのかは必ずしも自明ではない。したがって、安全・安心・快適デバイスに必要な要素（高感度センシング、履歴管理、壁紙 MEMS、五感コミュニケーション等）を効果的なインデックス項目として選定し、プロジェクトの成果として入力される要素技術情報を精査、個別の要素技術にブルーデバイスの串を刺すインデックス付けを行う。また、プロジェクトでカバーされない研究成果についてもデータベースとして整備する。

プロセス・インテグレーション WG :

異分野融合型次世代デバイスを支える各種プロセスを統合化し、多様なデバイス製作の要求に応えるための情報提供を行えるようなデータベース構築を目指す。すなわち、個々の技術解説だけでなく、これらの逆引きが行えるように各プロセ

スで対応可能な仕様等のデータ追加を行うとともに、インデックス付けと逆引きのメカニズムをつくる。これにより汎用性があり、有用なデータベースを構築できる。なお、知識データの登録は、以下のような分野を中心に行う。

- ・パターン基板上での選択的自己組織化構造作製等、ボトムアッププロセスの制御方法
- ・DNA、タンパク質、細胞等を用いたデバイス構造作製技術
- ・マイクロコンタクトプリント、ナノインプリント、ナノプリント等のマイクロオーダーからナノオーダーの転写技術

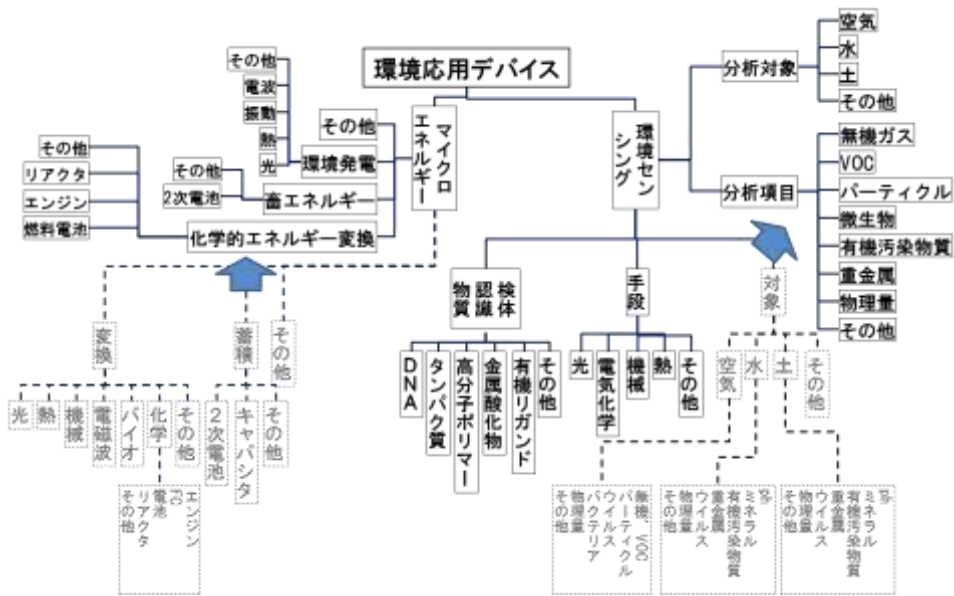
(3)-2-3-3 知識データの編纂

知識データベース編纂委員会、及び4つのWGにより、BEANS 知識データのカテゴリ分類におけるバランス向上や知識データの質向上のための検討、及び具体的な施策の実施を行った。

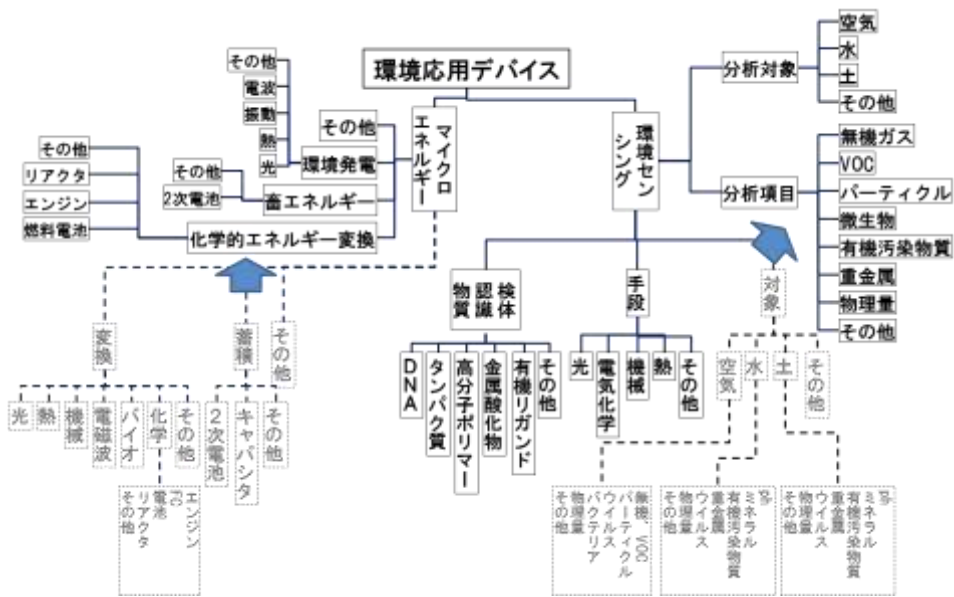
a. カテゴリ分類におけるバランス向上

カテゴリ分類におけるバランス向上では、各分野のカテゴリに登録されている知識データ件数を図④-(3)-2-3.4 から図④-(3)-2-3.9 のように可視化した上で、カテゴリ分類の統合・分割、及び各知識データで付与されているカテゴリの見直しを行った。

カテゴリ分類の統合・分割の状況を図④-(3)-2-3.3 に示す。環境応用デバイス分野とプロセス・インテグレーション分野で、知識データの登録件数に応じたカテゴリの統合・分割、技術分類の重複解消のためのカテゴリの再構成が行われた。



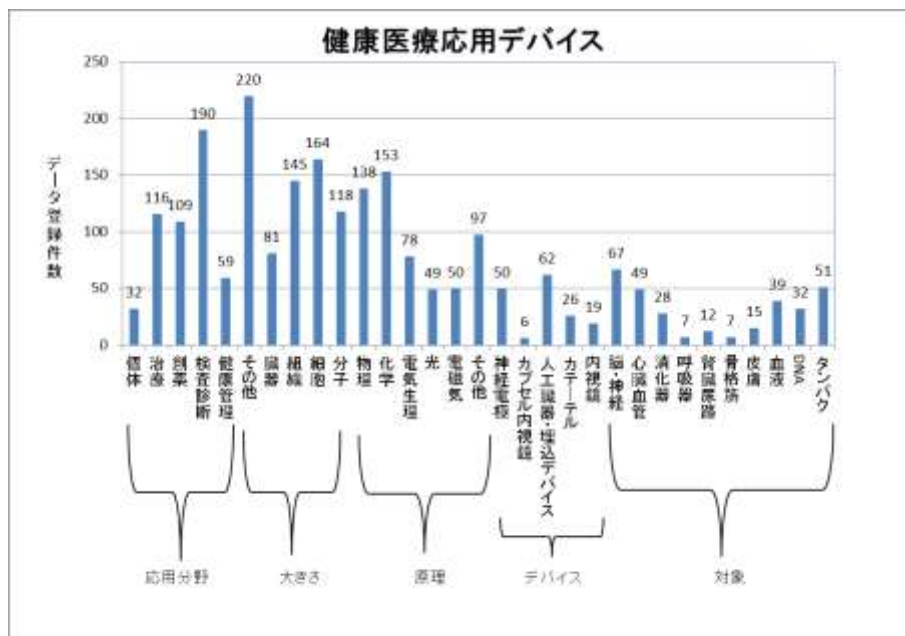
(a)環境応用デバイス



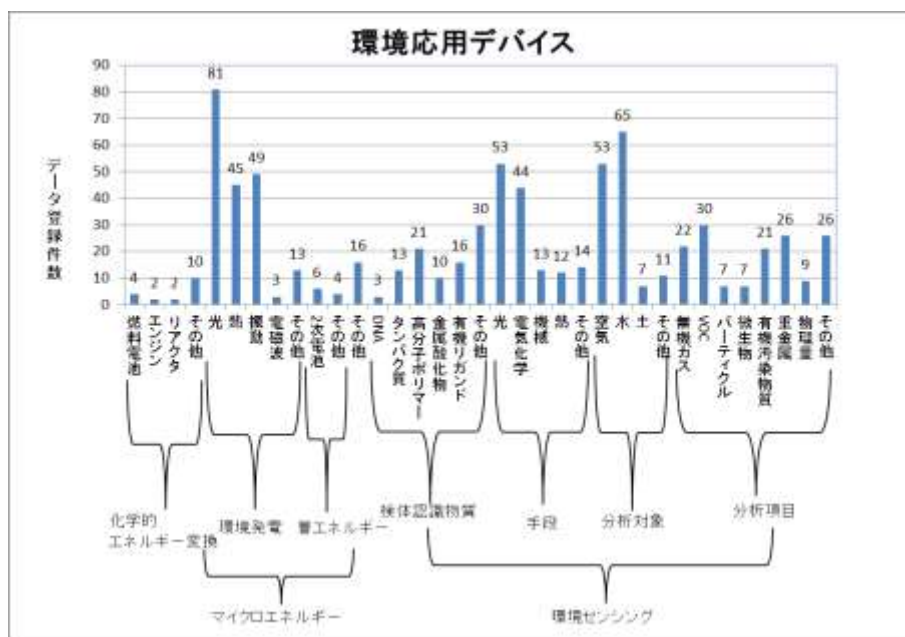
(b)プロセス・インテグレーション

図④-(3)-2-3.4 カテゴリ分類の見直し結果

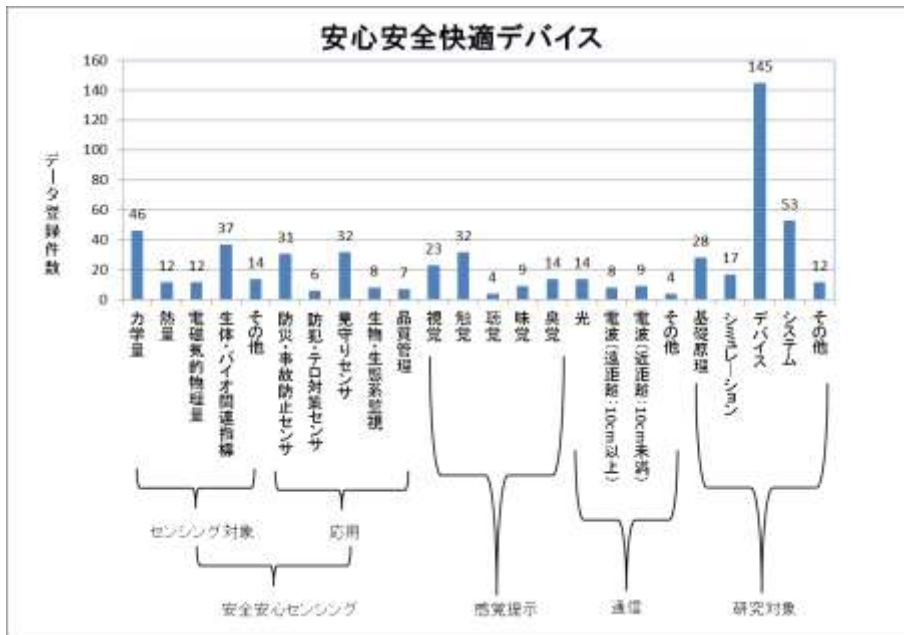
カテゴリ分類の再構成、各知識データの付与カテゴリの見直し後の各分野のカテゴリ登録分布を図④-(3)-2-3.4 から図④-(3)-2-3.8 に示す。各分野のカテゴリ登録数には、疎密があるものの、全てのカテゴリにデータが登録されている。技術体系へのカテゴリへのデータ分布をみることで、各分野の技術分類の重要度やこれまでの取り組みの重み等を推察することが可能となる。



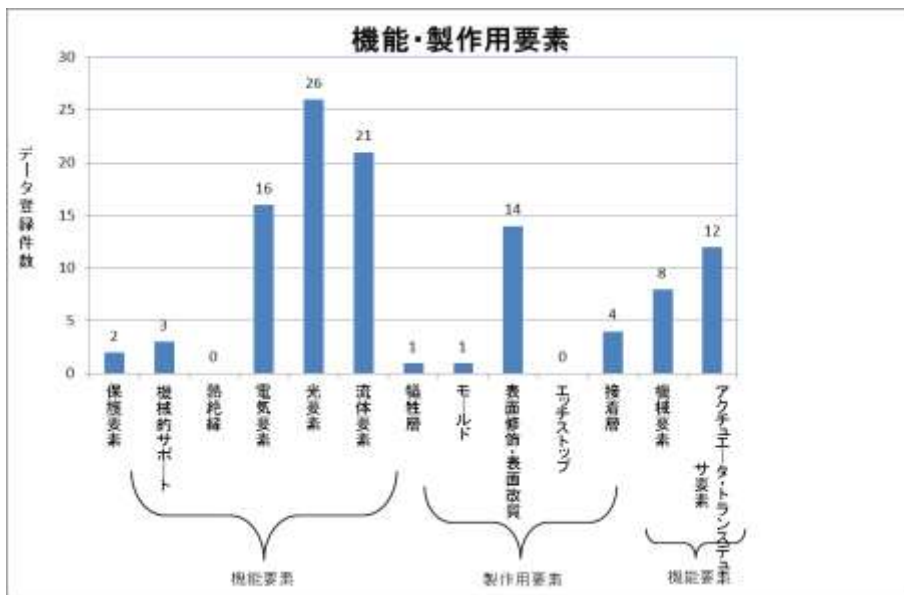
図④-(3)-2-3.5 健康医療応用デバイス分野のカテゴリ登録分布



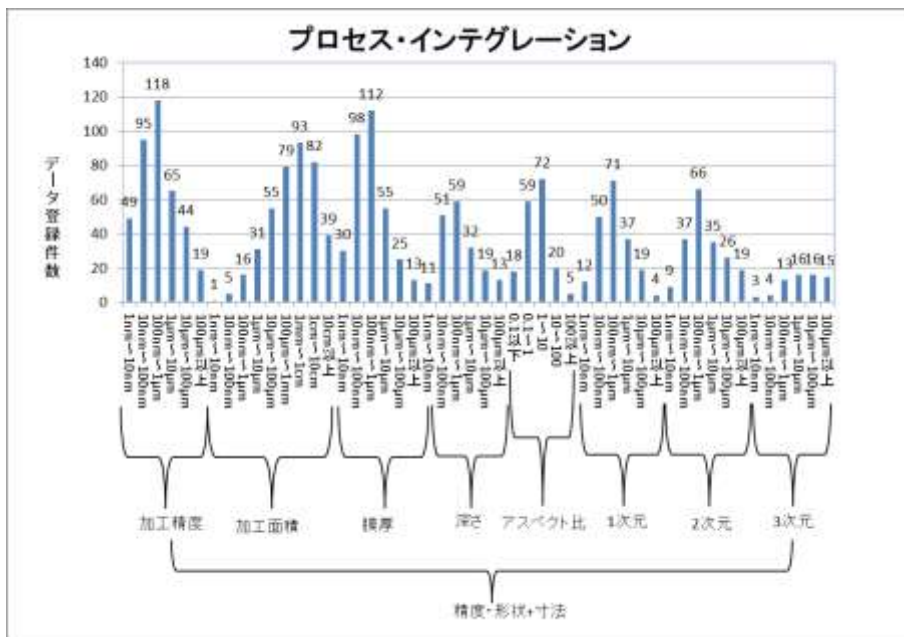
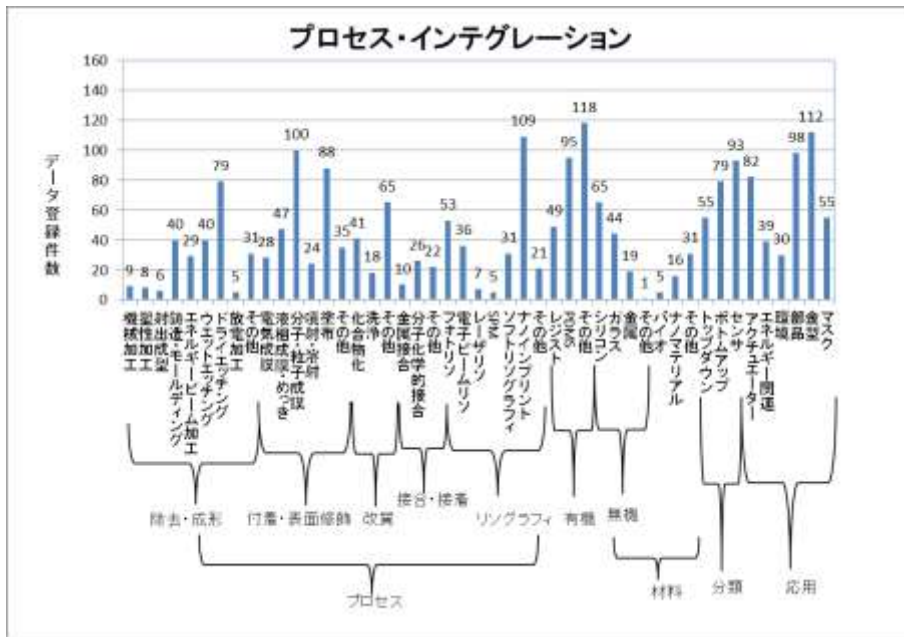
図④-(3)-2-3.6 環境応用デバイス分野のカテゴリ登録分布



図④-(3)-2-3.7 安心安全快適応用デバイス分野のカテゴリ登録分布



図④-(3)-2-3.8 機能製作用要素分野のカテゴリ登録分布



図④-(3)-2-3.9 プロセス・インテグレーション分野のカテゴリ登録分布

b. 知識データの質向上

国内の MEMS 分野を中心とした技術者・研究者が、異分野融合技術を利用した新製品開発や研究開発の課題解決のための先行研究事例や技術動向の調査にデータベースを利用すると想定した上で、個々の知識データが提供する情報の見直しを質・量双方の視点で見直した。知識データの内容の見直し項目を表④-(3)-2-3.1 に示す。

国内の技術者・研究者の利用を想定しているため、タイトル・本文は日本語で記載することとした。利用者が知識データで紹介している技術の内容を俯瞰的にみることができるよう、冒頭の「項目の説明/概要」で研究背景、技術内容・方式（動作原理や方式、特性）、他の技術との優位性、波及効果といった内容をなるべく簡潔にまとめ、その後に必要に応じて詳細な情報を記載するような形にした。このような構成の見直しと同時に、カテゴリ登録、図の配置、誤字脱字、文章の読みやすさ、参考文献の提示といった内容も確認した。

知識データの内容の見直しは、以下の手順で行った。まず、個々の知識データが提供している情報が表④-(3)-2-3.1 に示されている基準を満たすように、知識データの執筆者自身が見直しを行うようにした。その後、各分野での専門的知見をもった外部評価者による査読を実施し、査読での指摘事項を基に執筆者が、再度、知識データの修正を行うことにした。最終的には、査読での指摘内容に対応した知識データのみを公開データとして残し、対応できなかった知識データについては、公開の基準を満たしていないものとして、削除した。(3)-2-3-1、及び(3)-2-3-2 で示した平成 24 年度末時点での知識データ累積登録件数は、削除した後のデータ件数となっている。

表④-(3)-2-3.1 知識データの内容の見直し項目

項目	確認内容
タイトル	タイトルは記事の内容を反映しているか
	タイトルは日本語となっているか
カテゴリ	カテゴリは登録されているか
	登録されているカテゴリの中で、記事の内容と無関係なものはないか
項目の説明 /概要	記事の分類(文献紹介/研究成果紹介/用語の解説など)が記載されているか
	<p>以下に示すような項目が、簡潔に記載されているか</p> <p><文献紹介/研究成果紹介></p> <ul style="list-style-type: none"> ・研究背景(何故、当該技術が必要なのか) ・技術の概要(動作原理や方式、特性等について) ・優位性(既存の技術と比べて、どのような点に優位性があるのか) ・波及効果(アプリケーション創出や他の技術への波及効果) <p><用語の解説></p> <ul style="list-style-type: none"> ・定義:用語がどのような技術を示しているのかが読み取れるか ・技術体系に関する記述はあるか
章・節等	記事の分量が多い場合には、内容に応じて、章節に分けて記載されているか
図/表	本文の内容に沿った図表が示されているか
	図表に対応する説明が本文中でされているか
	図表の配置は適当か(説明している本文の近くに配置されることが望ましい)
	図表番号/キャプションはあるか
	図表の解像度は十分か。解像度が低く、必要な情報が読み取れない場合は補足説明がされているか。
参考文献	参考文献は示されているか
	読者が参考文献に辿り着けるか(巻号頁、タイトル、年、著者名は必須。)
その他	誤字脱字はないか
	内容に明らかな誤りはないか
	分かりにくい文章がないか(本文は読みやすい日本語で記述)
	未記入の項目(章節)はないか

(3)-2-4 公開後の活用の見通しに関する検討

知識データベース公開後の活用の見通し、及び活用の促進のための施策を検討するため、先行事例であるファイン MEMS 知識データベースの利用状況を調べた。閲覧ユーザ数は国内企業の技術者を中心に 444 名、閲覧回数も平成 21 年の公開後、3 年を経て訪問者数が延べ約 52,000 人、閲覧回数も知識データ 1 件あたり 400 回近くに上っており、十分に利用されている。このようなことから、活用に関しては、ファイン MEMS 知識データベースと同様に進めていけるものと考えた。一方、公開後の継続的な情報量の追加に関しては、ファイン MEMS 知識データベースでは、1 名の編集ユーザで進めている状況である。雑誌やメディアの記事の紹介等の入力により公開後も情報量を増やしてはいるが、研究開発の最新動向等、より付加価値の高い情報を登録していくためには、複数の専門家の協力が不可欠である。したがって、本知識データベースでは、公開後も知識データベース編纂委員会の 4 つ WG の有識者を編集ユーザとして引き続き協力頂ける仕組みを残した。

表④-(3)-2-4.1 ファイン MEMS 知識データベースの利用状況

<p><基本情報></p> <ul style="list-style-type: none">● 運営・管理：マイクロマシンセンター● ユーザ登録：Web 上から自動作成（メールアドレスの登録、ユーザの職種・業種等のアンケートへの回答、利用規約の承認が必要） <p><利用状況（平成 24 年 2 月 14 日時点）></p> <ul style="list-style-type: none">● ユーザ数<ul style="list-style-type: none">➢ 閲覧ユーザ：444 名➢ 編集ユーザ：1 名● 記事数：6092 件● 訪問者数<ul style="list-style-type: none">➢ 延べ 52681 人➢ ユーザー一人あたりのアクセス回数：118 回● 閲覧回数<ul style="list-style-type: none">➢ 全閲覧回数：2406848 回➢ トップ記事の閲覧回数：26648 回、記事平均：約 395 回
--

(4) まとめ

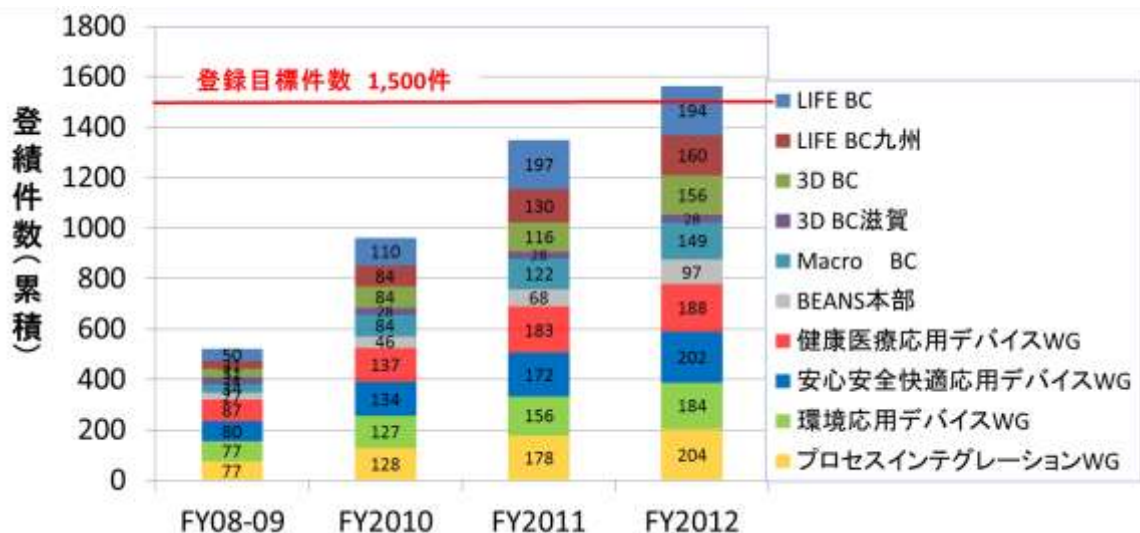
(4)-1 最終成果

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備では、「電子、機械、情報、及び医療等の様々な産業分野において、革新的次世代デバイスの開発を目指す国内の研究者・技術者に利用され、新製品開発、ひいては新たな産業の創出に向けて社会利用されること」を実用化の定義として、知識データベース公開に向けた整備を進めてきた。このような実用化の定義を満たすためには、知識データベースに含まれる情報の量・質の充実に加えて、知識データへのアクセスのし易さやユーザの利用状況、フィードバック情報の提供等、データベース自体の付加価値を高める機能も重要となる。

以下では、本研究開発項目の最終成果として得られた異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースが提供する情報の内容やシステム機能により付加される情報について説明する。

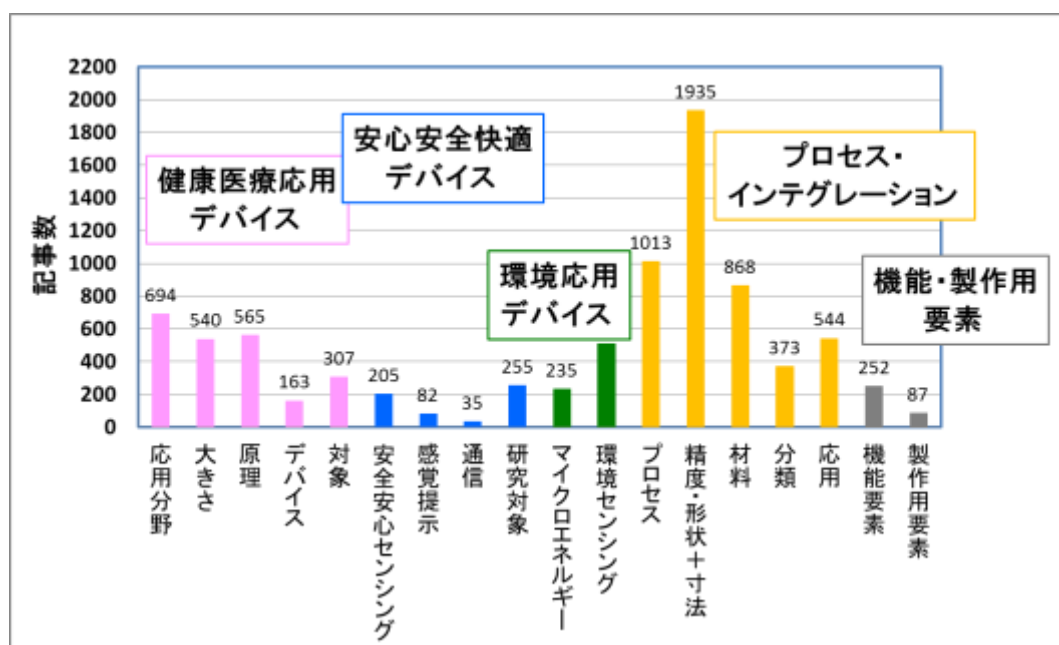
(4)-1-1 知識データ（蓄積件数・分野・内容）

図④-(4)-1-1.1 に知識データベースの登録件数の推移を示す。プロジェクトが開催された平成 20 年度から 5 年間かけて、計 1,562 件のデータが蓄積されている。各年度とも同様の知識データベースの登録件数となっており、異分野融合型次世代デバイス製造技術の 5 年間の研究状況を時系列でみることも可能となっている。



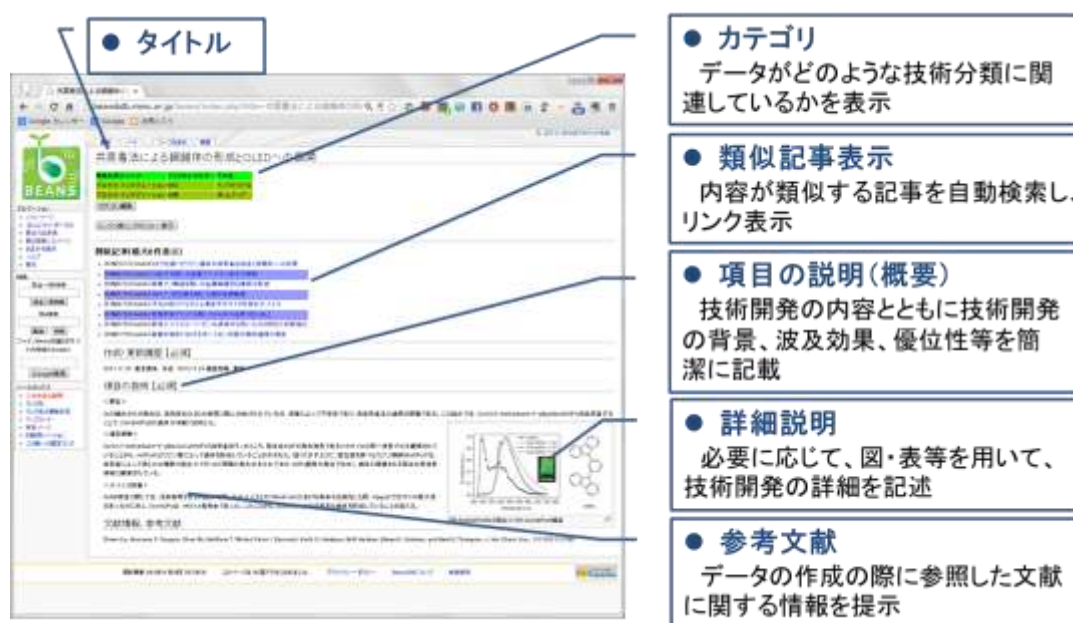
図④-(4)-1-1.1 各 BEANS 研究センター・WG のデータ蓄積件数の推移（再掲）

異分野融合型次世代デバイス製造技術の体系化のために構築した知識データベースのカテゴリ分類への知識データの登録状況を図④-(4)-1-1.2 に示す。健康医療応用デバイス、「安心安全快適デバイス」、「環境応用デバイス」の3つの応用分野、及び「プロセス・インテグレーション」、「機能・製作用要素」という2つの基盤技術のカテゴリ分類によって収集した知識データが整理され、システムの機能により、カテゴリ分類から知識データを検索できる形となっている。また、各技術分野・カテゴリ分類における登録データ件数についても提示される。このような情報から、利用者は技術開発の重要度やこれまでの取り組みの重点度を推察することが可能となる。



図④-(4)-1-1.2 各分野における知識データのカテゴリ登録件数

個々の知識データで利用者に提供する情報の内容を図④-(4)-1-1.3 に示す。利用者が知識データの概要を比較的簡単に把握することができるように、知識データに付与されている。技術分類を示す「カテゴリ」や「項目の説明（概要）」を冒頭部分に表示・記載するようにした。「項目の説明（概要）」では、技術開発の内容（原理や方式、特性）の他、技術開発の背景や応用展開等の波及効果、優位性を簡潔に述べている。より詳細な情報を求めている利用者に対しては、図・表等を用いた説明を記載することや参考文献を示すことで対応している。更に、利用者が興味をもっている内容の記事を見つけやすくするため、閲覧している知識データ（記事）と内容が類似している記事のリンクを示すようにした。



図④-(4)-1-1.3 知識データの記載内容

(4)-1-2 知識データベース・システムの機能

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの主な機能を表④-(4)-1-2.1 にまとめる。

本知識データベース・システムの知識データを閲覧・編集するためには、それぞれに権限に応じた利用者登録が必要であるとした。閲覧利用者登録では、利用者のメールアドレスや職種・業種を入力してもらうことで、利用者の情報収集・分析を可能とし、知識データベースの改善に役立てることができる。また、知識データを編集可能な利用者は、知識データを一定の質を保つため、知識データベ

ース編纂委員会の WG の有識者の他、運営機関が選定した有識者の推薦を受けた利用者に限定する。システムでは、このような利用者登録・認証に関わる機能が実装されており、閲覧ユーザに関しては、利用者の自動登録が可能となっている。

利用者が目的の知識データにアクセスするための検索機能としては、カテゴリ分類に基づく検索、キーワード検索を用意している。キーワード検索においては、ファイン MEMS 知識データベースとの連動検索により、一元的に技術情報の提供を可能としている。また、その他、各種ランキング表示に基づくおすすめ記事の表示や類似記事検索・表示等、利用者の検索目的に応じた機能を用意した。なお、ランキング表示においては、読者投票ランキングや閲覧回数ランキングといった、利用者の評価や利用状況のフィードバックを行うようにした。このような情報は、利用者が、どの記事がより価値が高いかということを判断するための指標を与えるものとなる。

新規知識データの作成・登録支援のための入力フォームや入力マニュアル、知識データのカテゴリ編集・登録機能を用意することで、最新の情報の追加蓄積が比較的簡単に行えるようにしている。また、知識データの付加価値向上を図るため、編集権限利用者が知識データにコメントを付与する機能を実装している。

その他、新規事例やアト・ランダムに選択された事例をポータルページに表示する機能を実装した。これらの事例の表示は、利用者の新たな知識データの発掘を促すものと考えられる。

表④-(4)-1-2.1 知識データベース・システムの主な機能

項目	機能説明
ユーザ登録	<ul style="list-style-type: none"> ・ユーザ登録フォームの表示 ・ファイブ MEMS 知識 DB とのユーザ登録共通化
ユーザ認証	<ul style="list-style-type: none"> ・ユーザ ID、パスワードによる認証 ・閲覧ユーザの設定による未登録者の閲覧制限 ・編集ユーザの設定による未登録者の編集制限
データ検索	<ul style="list-style-type: none"> ・カテゴリ分類による検索 ・キーワード検索（完全一致検索、あいまい検索、ファイブ MEMS 知識データベースとの同時検索）
データ入力支援	<ul style="list-style-type: none"> ・新規事例の入力フォームの出力 ・入力マニュアルの用意 ・カテゴリ編集・登録支援
ランキング表示	<ul style="list-style-type: none"> ・読者投票ランキング ・閲覧回数ランキング ・他記事からのリンク数ランキング
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データへのコメント付与機能 ・類似記事表示 ・新着事例表示 ・今日の事例の表示（日替わりでランダムに表示） ・ポータルページへのアクセスカウンタ

(4)-2 今後の展開

本知識データベースは、プロジェクト終了後のなるべく早い時期に、国内の技術者・研究者に向けて広く公開し、BEANS プロジェクトの成果の社会への還元を行っていく。公開後の運用に関しては、管理・運営を一般財団法人マイクロマシンセンター (<http://www.mmc.or.jp/>) に移管し、MEMS 関連機関、技術者・研究者への利用案内を進めていく予定である。運用ルールに関しては、先行する知識データベースである、ファイブ MEMS 知識データベースに準拠する形とする。利用者登録の際には、業種・職種等のアンケートを実施し、利用者分析への利用していく予定となっている。

(5) 海外動向調査（ μ TAS2011/2012）

異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備において、MEMS 関連技術の最新情報の収集を目的として、平成 23 年度及び平成 24 年度は、国際会議 International Conference On Miniaturized Systems For Chemistry and Life Sciences（ μ TAS）に参加した。以下に、これらの学会参加に基づいて収集・分析された技術動向の報告を行う。

(5)-1 学会概要

micro-TAS 国際会議は、細胞や DNA をはじめとする生化学分析に必要な機能を、微細加工技術を用いて微小なチップ上に集約したデバイスである μ TAS（Micro-Total Analysis Systems）に関連する技術を中心として、最新の研究成果が報告に基づき、各国の研究者の間で議論が行われる場となっている。要素技術としては、材料・プロセス・デバイス・分析手法・応用デバイス等、多岐に亘り、基礎技術から実用化・製品化を見据えたものまで、幅広い研究フェーズが議論の対象となっている。

本会議全体の印象としては、会議名に“ μ TAS”と入っているため、当然ではあるが、Microfluidics 技術を用いた診断デバイスの集積化というテーマが大きな柱となり、報告・議論が行われたように感じられた。中でも、遺伝子解析、タンパク質分析といったテーマに即したものが大きな流れであったが、個々の具体的な病気の診断といった臨床応用に向けたテーマも散見され、疾患に対する適切な手法・デバイスが検討されているようであった。Plenary セッション、Oral セッションでのプレゼンテーションは技術内容だけでなく、作製したデバイスのデモンストレーション動画等を披露する等、応用を意識したものが目立っていた。但し、デバイス作製の要素技術である、材料・プロセスについては、まだまだ最適なものを探索しているといった状況であり、BEANS プロジェクトでの異分野融合をキーワードとした技術開発が本分野でも鍵となり得るという所感を持った。

(5)-2 参加者動向

学会参加者（事前登録者から集計）は、平成 23 年度は 967 名、平成 24 年度は会議事務局からの詳細な数字の報告はないが、「1,000 以上の参加者を見込んでいる」との記載が会議のウェブページ上に見られたことから、平成 23 年度と同程度であったと思われる。以下に、平成 23 年度の参加者名簿から分析した地域別・国

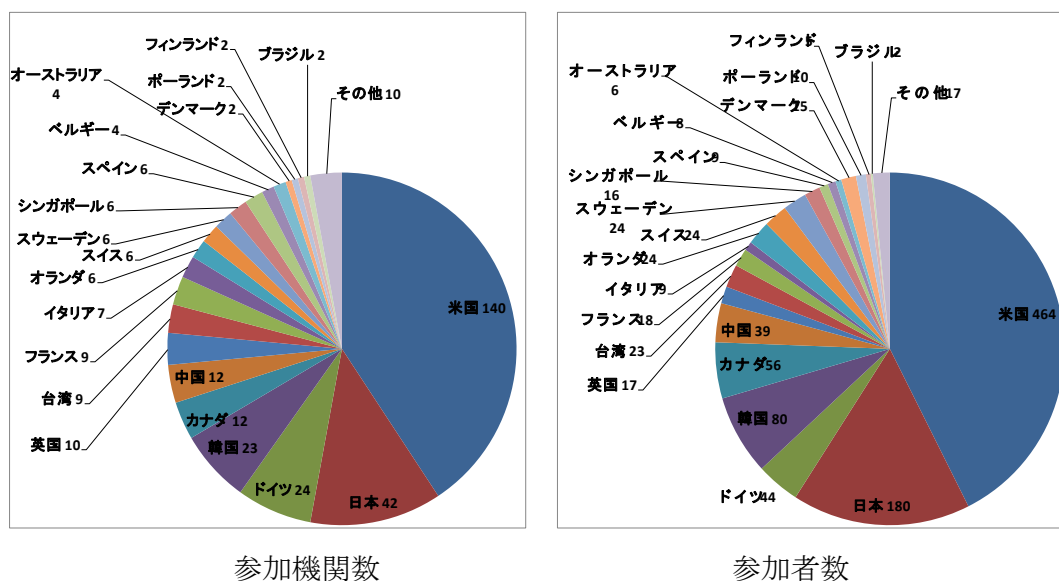
別・機関別の動向を報告する。なお、平成 24 年度は、会議事務局から参加者名簿の提供がなかったため、分析はできていないが、開催国が日本ということもあり、日本を中心としてアジアの参加者が多くなったかと思われる。

表④-(5)-2.1 に地域別の参加機関数、及び参加者数を示す。機関数・参加者ともに北米がトップ、2 位がアジア、3 位が欧州となっており、上位 3 位で全体の 95% 以上を占めている。

図④-(5)-2.1 に国別の参加機関数・参加者数を示す。国別では、開催国である米国がトップとなっており、それに大きく引き離される形で日本、ドイツと続いている。

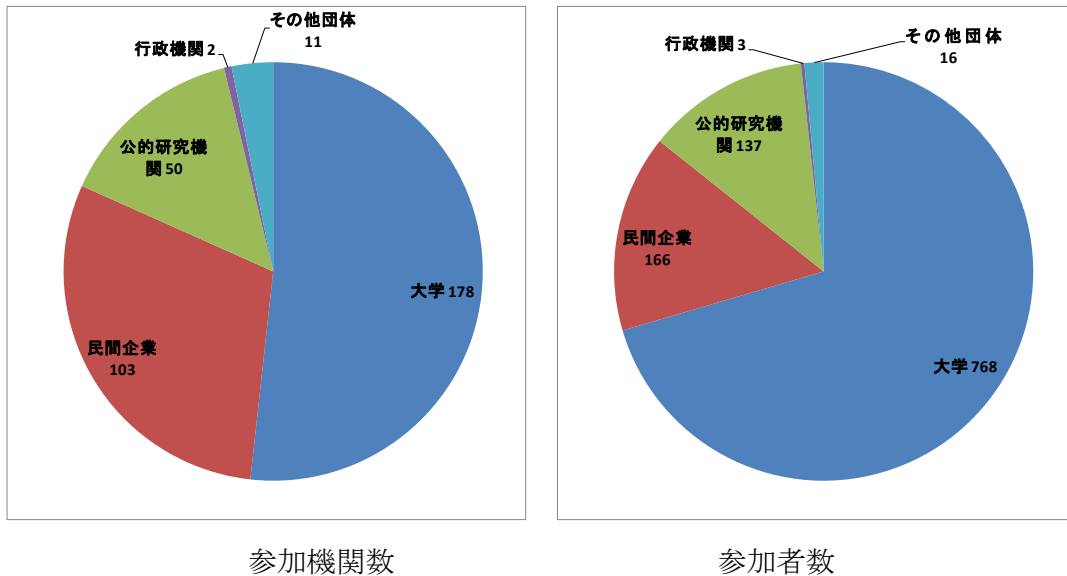
表④-(5)-2.1 地域別参加機関数・参加者数

地域	参加機関数	参加者数
北米	152 (44.2%)	520 (47.7%)
アジア	94 (27.3%)	340 (31.2%)
欧州	87 (25.3%)	217 (19.9%)
オセアニア	5 (1.5%)	7 (0.6%)
南米	3 (0.9%)	3 (0.3%)
中東	2 (0.6%)	2 (0.2%)
アフリカ	1 (0.3%)	1 (0.1%)



図④-(5)-2.1 国別の参加機関数・参加者数

図④-(5)-2.2 に機関種別の参加機関数・参加者数を示す。参加機関数・参加者数ともに大学が最も多く、参加者数では一層その傾向が強くなっている。大学では、一機関あたり 4.3 人の参加者数となっており、公的研究機関の 2.7 人/機関、民間企業の 1.6 人/機関と比較して、機関あたりの参加者数が多くなっている。



図④-(5)-2.2 機関種別の参加機関数・参加者数

表④-(5)-2.2 と表④-(5)-2.3 に、各地域の機関種別参加機関数、及び機関種別参加人数を示す。どの地域でも大学が参加機関の半数を超え、大勢を占めているが、アジアは比較的大学の参加割合が高く、北米・欧州は企業の参加割合が他の地域に比べて高くなっている。また、公的研究機関の参加割合は、欧州・アジアが高く、日本と北米が低い。この結果から、各国とも本分野の技術開発自体は、大学等のアカデミックな機関で基礎的な研究が主流であると考えられる。しかしながら、北米や欧州では、技術の製品化や事業化へ向けた企業の関心も強く、民間の研究資源が投入されている様子が伺える。一方、アジア全体では、大学・公的研究機関の参加割合が高く、研究開発の推進に対し公的な研究資源の役割が大きくなっていることが示唆される。なお、日本の参加機関の傾向は、アジアと北米の中間的な状況である。大学が技術開発に対して大きな役割を果たす一方で、アジアの他の国に比べて、製品化・事業化に向けた取り組みも活発である傾向が伺える。

表④-(5)-2.2 各地域の機関種別参加機関数とその割合

機関種別	日本	北米	欧州	アジア	全体
大学	23 (54.8%)	77 (50.7%)	37 (42.5%)	56 (59.6%)	178 (51.7%)
民間企業	12 (28.6%)	57 (37.5%)	27 (31.0%)	16 (17.0%)	103 (29.9%)
公的研究機関	5 (11.9%)	11 (7.2%)	19 (21.8%)	20 (21.3%)	50 (14.5%)
行政機関	1 (2.4%)	1 (0.7%)	0 (0.0%)	1 (1.1%)	2 (0.6%)
その他団体	1 (2.4%)	6 (3.9%)	4 (4.6%)	1 (1.1%)	11 (3.2%)

表④-(5)-2.3 各地域の機関種別参加者数とその割合

機関種別	日本	北米	欧州	アジア	全体
大学	136 (75.6%)	387 (74.4%)	124 (57.1%)	248 (72.9%)	768 (70.5%)
民間企業	20 (11.1%)	93 (17.9%)	44 (20.3%)	25 (7.4%)	166 (15.2%)
公的研究機関	21 (11.7%)	31 (6.0%)	42 (19.4%)	64 (18.8%)	137 (12.6%)
行政機関	1 (0.6%)	2 (0.4%)	0 (0.0%)	1 (0.3%)	3 (0.3%)
その他団体	2 (1.1%)	7 (1.3%)	7 (3.2%)	2 (0.6%)	16 (1.5%)

(5)-3 μ TAS2011 の収集情報

以下に、 μ TAS2011 の各セッションで収集した情報の概要を報告する。

【Plenary セッション】

Plenary セッションでは、会議全体を通して 6 つの講演が行われた。遺伝子やたんぱく質の分析手法、デバイス開発、及び今後の本分野の展望等、様々な視点での講演が行われた。以下に、各講演の概要を示す。

■ 米国スタンフォード大学, S.R. Quake 氏

単一細胞レベルでの遺伝子の培養制御・分析に関する研究成果についての紹介が行われた。従来の遺伝子検査 (qPCR) では一度に分析が行える反応数が限られていたが、Microfluidics を用いることにより、何千もの化学反応を並列的に実行できるようにしたこと、開発した技術の製品化を行ったとの報告があった。

■ インペリアルカレッジ・ロンドン, M.M. Stevens 氏

光ダイオードが組み込まれた MEMS Fabry-Perot 干渉計をもとにした、Label-Free なたんぱく質センサの開発についての講演が行われ、その中で干渉計の膜材料に

parylene を用いることで高い透過性と低いヤング率を同時に実現し、従来のピエゾ抵抗型のセンサより S/N 比が 2 桁程度高い高感度 MEMS センサを実現したとの報告がなされた。

■ 大阪大学, T. Yomo 氏

コンパートメント中での RNA 複製に関する研究結果について報告がなされた。RNA が遺伝子情報を自己複製するためには、単一の遺伝子分子を含む μ メートルサイズのコンパートメントが必要であることが示された。この結果は、人工的な複製条件に関する情報を与えるだけでなく、生命の起源が μ メートル程度の環境で解明できる可能性があることを示唆するものであることが強調された。

■ ルンド大学, T. T. Laurell 氏

音響定常波を用いて、Microfluidics 中でのターゲット粒子の制御・分析を行う技術の原理、開発デバイス及びその応用事例についての報告が行われた。応用例のデモンストレーションとして、裁判の証拠として用いる検体の精製について紹介がなされた。また、サブマイクロリットルの微小な検体で細胞間や細胞に対する薬品の影響を詳細に調べるためのシンプルな毛細管システムを開発したとの報告がなされた。

■ UNITT (韓国), Y.-K. Cho

診断・検査における一連のプロセスを、Microfluidics を用いて一つのチップ上で行うためのデバイス開発について、その状況が報告された。デバイスへの流体注入のためのポンピングや攪拌、流速の制御、検査といった各プロセスに対する要素技術が、実際に試作されたデバイスの動作の様子とともに紹介された。

■ Institute for Systems Biology(USA), L. Hood

遺伝子解析を用いた診断、創薬についての必要性やメリット、市場効果、米国を中心とした研究開発プロジェクトの最新動向について紹介がなされた。更に、IT・情報化社会が実現した 20 世紀に対して、21 世紀は生体情報が鍵を握る世紀と位置付け、今後の生命工学・医療分野についての技術の進展、病気の診断等に関する未来像が示された。

【Oral セッション】

Oral セッションでは、会議全体を通して 11 のパラレル・セッション（33 の小セッション）が行われた。以下に、これらのセッションの参加したセッションの概要をまとめる。

■ Point-of-Care Testing (Session 1C1)

患者に近いところで行われる診断・治療への応用技術に関する報告、及び議論が行われた。遺伝子起源のドライアイの判定を極めて少ないサンプル量で簡易に行う手法 (University of California, Berkeley) や生体試薬入りのビーズの分離する技術開発 (University of Tokyo 他)、患者から採取した血液サンプルを用いてその場で診断を行えるカードの開発 (University of Washington 他) の 3 件について、その研究成果が報告された。

■ Gradients & Dynamics (Session 1B2)

拡散勾配を用いたマイクロ流体の制御、及びその動的挙動の観測に関する報告、議論が行われた。層流を用いた新規デバイスによる細胞中の分子の動的な挙動を観測 (NIST)、脳の回路形成や皮質ニューロンの移動に対して重要な活動と考えられる自発同調の測定デバイスの開発・評価 (University of Washington) 等の 3 件について、その研究成果が報告された。

■ Nano- & Microchannel Separations (Session 1C2)

微小な分子や DNA からの検出信号等の分離・検出に関する報告、議論が行われた。ナノウォール・アレイ構造から得られる回折光を用いて、Label-Free で微小な分子、及び DNA の検出・分離する技術の開発 (Nagoya University 他) 等に関する 3 件の研究成果が報告された。

■ Advance Fabrication Techniques at Micro- & Nano-Scale (Session 1C3)

生体デバイス応用のための微小構造形成の技術開発に関する報告、議論が行われた。熱ナノインプリントを用いた生体分子のセンシング応用のための高集積デバイスの作製 (National Research Council)、細胞の培養等への応用に向けた超薄型・超高弾性 PDMS 膜の作製 (Korea University)、生体足場構造として用いるバクテリア・セルロース・マイクロチューブの作製プロセス開発 (University of Tokyo 他) の 3 件について、その研究成果が報告された。

■ Optics (Session2B1)

計測・評価のための光学的な計測手法やデバイスの開発に関する報告、議論が行われた。マイクロ液滴の光学共鳴性を用いた液滴サイズの同定や液滴中のナノ粒子の検知を行う手法 (Stanford University)、Alternately Segmented Multiphase Liquid ストリング形成を用いた欠陥の少ないマイクロレンズの作製 (Tokyo Instituted of Technology)、水中でのプロトゾア粒子のサイズや形状、屈折率を測定するためのデバイス開発 (Nanyang Technological University) の3件について、その研究成果が報告された。

■ Controlling Fluidics Circuits (Session 2C2)

微小流体の制御手法、及びデバイス開発に関する報告、議論が行われた。圧力波の周波数を変えることにより、従来よりも簡易に流速を制御する技術の開発 (University of Virginia 他)、流路・攪拌室・分析室や制御に関わる論理回路を Microfluidics によって形成したデバイスの開発 (University of California, Irvine) 等、3件の研究成果が報告された。

■ Micro-Probing Worm & Files (Session 2A2)

μm オーダーでの虫等の生体内の観測に関する手法・デバイス開発に関する報告、議論が行われた。ショウジョウバエの幼虫の動きを束縛し生体内の様子を観測するための Microfluidics を用いたチップの開発 (University of Michigan) 等、3件の研究成果が報告された。

■ Protein Biomarker (Session 2C3)

たんぱく質分析のための酵素や磁性材料等、新たなバイオマーカーの開発、及びそれらを用いたマイクロデバイス開発に関する報告、議論が行われた。冒頭に、OptimiserTM による次世代のマイクロプレートが紹介された (Soloam Bioscience) 後、デジタル Microfluidics とハイドリゲル中での酵素の制止技術の融合によるたんぱく質分析プロセスの開発 (University of Tronto)、微小流体中での磁性ビーズによるたんぱく質バイオマーカーの補足・検出技術 (Ecole Polytechnique Federal de Lausanne) についての研究成果が報告された。

■ Bilayers/Vesicles/Liposomes (Session3C1)

脂質二重膜や小胞体、リポソームといった生体構造を利用した、たんぱく質等の生体材料の計測、検知技術についての報告、議論が行われた。脂質二重膜を用いた高スループット膜特性分析技術の開発 (MESA+, University of Twente) 等、3件の研究成果が報告された。

■ Robots & Microscopy (Session 3C2)

生体観測の自動化、観測データ可視化等の要素技術、及びデバイス・システム開発に関する報告、議論が行われた。観測のための生体の捕捉するためのマイクロサイズのロボットの開発 (Nagoya University 他)、三次元 CT を用いたトモグラフィ技術 (University of California, Los Angeles)、フォトニック結晶を用いたレーザー光源の開発 (Yokohama National University) の3件の研究成果が報告された。マイクロサイズのロボット開発では、ロボットの捕捉スピードの向上を図った。今後は、捕捉精度の向上、ロボットのアーム材料の検討が課題ということであった。また、フォトニック結晶では、高感度・高分解能・生体応用性・低コスト・集積化容易性が期待され、今後は、イメージング範囲の拡張等が課題ということであった。

■ Nanoscale Particle & Interaction (Session 3C3)

ナノスケールの粒子の捕捉・分離等に関する研究結果の報告、及び議論がなされた。2本のマイクロ流路を交差させて流速を制御することにより、たんぱく質中で一分子を捕捉する技術 (University of Illinois, Urbana-Champaign)、蛍光発光の観測によって DNA の分離ダイナミクスを観測する技術 (Nagoya University 他) 等、3件の研究成果が報告された。なお、University of Illinois の一分子捕捉技術では流速を制御することにより分子をトラップする位置も変えることが可能で、マイクロマニピュレーションへの応用も可能ということであった。

【Poster セッション】

Poster セッションは、3回に亘り開催され、合計 588 件の報告が行われた。Poster セッションは大きく、表④-(5)-3.1 に示すような 9 つのセッションに分類され、2 時間を超える十分な時間の中で熱心な議論が交わされていた。

表④-(5)-3.1 Poster セッションの分類とキーワード

A. Life Science Application	B. Microreaction Application	C. Microreaction Fundamentals
Genomics & Proteomics Drug Development Cell Culture/Handling/Analysis Others	Flow Chemistry/Synthesis In-Line Analysis/Process Control Integrated Synthesis & Work-up Others	Fluid Mechanics & Modeling Micro Liquid Handling Multi-Phase & Digital Microfluidics Multiscale/Integrative Microfluidics Others
D. Integrated Micro- and Nanotechnologies	E. Nanotechnologies	F. MEMS & NEMS Technologies
Genetics Analysis Systems Proteomic Analysis Single or Multi-Cell Analysis Forensics Others	Nanofluidics Nanoengineering Nanobiotechnology Nanoassembly Nanostructured Materials Others	Micro- & Nanomachining Microfluidic Components/Packaging Integration Strategies New Chip Materials Surface Modification Others
G. Bench-to-Bedside	H. Imaging & Detection Technologies	I. Other Applications
Point-of-Care Testing Cell Sorting Cell Analysis Genomics Proteomics Others	Flow Visualization Optical Electrochemical Mass Spectrometry Optofluidics Others	Environment Agriculture Separation Science Food & Nutrition Fuel Cell Others

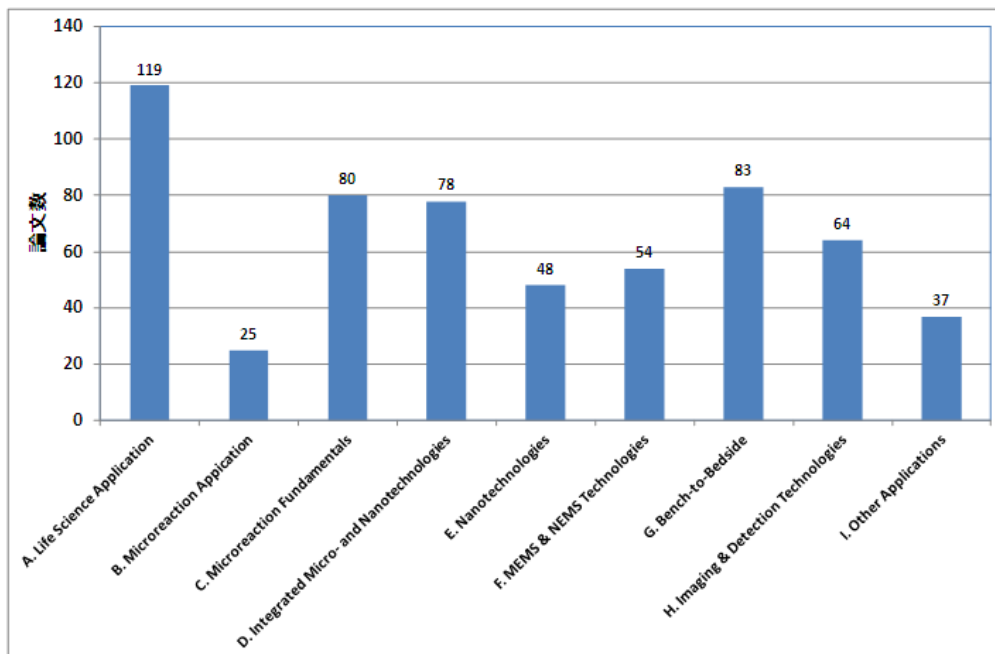
Poster セッション分類に対する論文数の分布を図④-(5)-3.1 に、キーワードに対する論文数の分布を図④-(5)-3.2 に示す。

セッションとしては、Life Science Application の論文数が 119 件と最も多く、Bench-to-Bedside (83 件)、Microreaction Fundamentals (80 件)、Integrated Micro- and Nano-technologies (78 件) と続いている。キーワードでは、Cell Culture/Handling/Analysis の 73 件に次いで Single- and Multi-Cell Analysis が 47 件と、細胞の培養・処理・分析といったライフサイエンス分野の応用に関連したものが目立っている。また、Bench-to-Bedside セッション中の Point-of-Care Testing も 43 件となっており、研究室の成果を直接、臨床検査へ応用することを目指したものが数多く発表されていた。

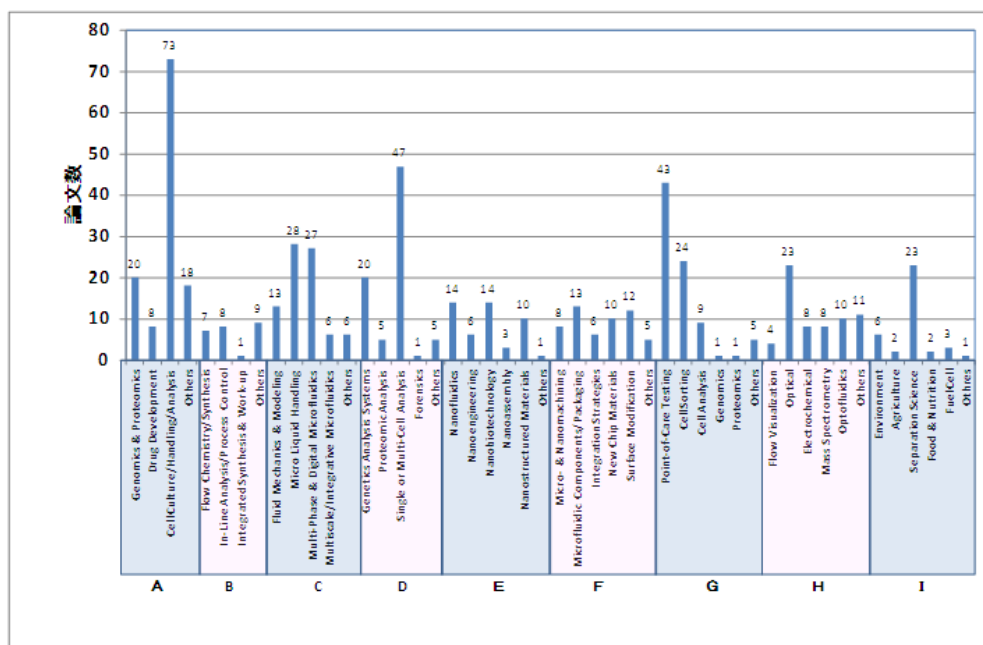
基盤技術については、マイクロ反応機構の解明等に関連した Microreaction Fundamentals、Integrated Micro- and Nanotechnologies (マイクロ・ナノ集積技術) が多くなっていた。Microreaction Fundamentals では、微小流体の取り扱いに関連したキーワードに多くの論文が分布し、マイクロ・ナノ集積技術では、細胞の分析に関連したキーワードに論文が集中していた。

この他、Nanotechnology (ナノテクノロジー)、MEMS&NEMS Technologies (MEMS&NEMS テクノロジー) セッションでは、設定されたキーワードにほぼ満遍なく論文が分布していた。ナノテクノロジーでは、ナノ流体、ナノ・バイオ技術、ナノ構造材料といったキーワードに関連した論文が発表され、MEMS&NEMS

テクノロジーでは、Microfluidics のためのデバイスやパッケージ化、チップ用の材料、表面改質といったキーワードに関連した論文が多く報告されていた。



図④-(5)-3.1 Poster セッションに対する論文数の分布



図④-(5)-3.2 キーワードに対する論文数の分布

(5)-4 μ TAS2012 の収集情報

以下に、 μ TAS2012 の各セッションで収集した情報の概要を報告する。

【Plenary セッション】

Plenary セッションでは、会議全体を通して 6 つの講演が行われた。遺伝子やたんぱく質の分析手法、デバイス開発、及び今後の本分野の展望等、様々な視点での講演が行われた。以下に、各講演の概要を示す。

■ 公立はこだて未来大学（日本）、T. Nakagaki 氏

モデル生物をモジホコリカビの原虫とした、アメーバ生物で情報処理の行動予測に関する研究報告が行われた。複数の場所で餌があるとき、それらを捕食する最短経路を見つけ出すための数学的なアルゴリズムが提案された。また、最短経路の発見だけでなく、過去に経験した気候変動から次の変動を予測したり、不快な化学物質に遭遇した場合に、ある種、どっちつかずの行動をとったりすることがあるが、これらの行動についても数学的なモデルを用いた説明されることが示された。

■ ノバルティス バイオメディカル研究所(USA)、E. Pecho-Vrieseling 氏他

ニューラルネットワークが誤って折り畳まれたタンパク質の伝播が寄与していると考えられる神経変異疾患のメカニズム解明に関する研究報告が行われた。筆者らは、野生型ヒト胚性幹細胞の新規の共培養系（た hESC）由来器官のニューロンを使用することによって、変異ハンチンチン凝集体が神経ニューロンに伝播することを実証した。このような研究結果から、病気の進行との機構解明による標的治療のための新しい手手法に繋がる可能性が示唆された。

■ Monterey Bay Aquarium Research Institute(USA)他、J. Birch 氏他

海底で動作するセンサ、自動環境サンプル分析装置を用いた海洋微生物の検知に関する研究報告が行われた。マイクロ流体技術の出現は、海洋学の分野でも海内の微生物集団におけるゲノムまたは遺伝子産物の研究を進展させるものであるが、試料を収集することが課題であった。ここでは、環境サンプルプロセッサ (ESP) は、サンプル収集、処理、および分析の詳細が報告された。

■ ミシガン大学(USA), S. Takayama 氏

化学物質の挙動を空間的・時間的な制御し *in vitro* と *in vivo* での生体反応分析の差異を埋めるマイクロ流路システムの提案が行われた。多くの生物学的研究や薬理学的なアッセイでは、細胞を生体環境の外で培養することを必要とするが、細胞の薬品のスクリーニングから適切な反応を得るためには、細胞、本来の生体環境に近い状況に置く必要がある。多くの *in vitro* 環境は巨視的、平面的で、静的であるのに対して、*in vivo* 環境は微視的、立体的、動的である。このような背景をもとに、化学物質や細胞、流体の力学環境の時空間制御を可能にするマイクロ流体システムへの取り組みに対する概念が報告された。更に、医学的応用へのトピックとして、チップ上での体外受精、チップ上の肺モデル、癌、細菌群集、およびナノ流体のクロマチン分析のマイクロ流体モデルが紹介された。

■ ソウル大学校 (韓国), S. Kwon 氏

ピコ・ナノリットル程度の容積をもつ、非常に不均質な液体のハンドリングの鍵となる技術開発に関して報告が行われた。DNA やタンパク質が、液体ベースのアッセイの多重化などの表面に多数結合した分子のための多くの多重配列が必要であるが、その決定的な方法は未だ提示されていない。本講演では、その一つの方法として、マイクロウェルに異なる液体の多数を配分する "partipetting" という方法が提案された。更に、これまで検討されてきた partipetting の応用事例が紹介された。

■ Institut für Mikro- und Informationstechnik (Germany), R. Zengerle

μ TAS 分野は、近年、論文数の増加に見られるように盛んに研究されている分野ではあるが、製品化という面では MEMS に遅れをとっている立場から、 μ TAS でどのようなことを考えていかなければいけないかということを提案する内容の講演であった。製品化・産業化を進める鍵としては、携帯電話やスマートフォン等の広く普及している機器との親和性、簡単な操作、オープンプラットフォームが提示され、その一つの方策として標準的な実験室に装備されている遠心分離機、リアルタイム PCR サイ클ラーや第二世代シーケンサー等に取り付けて、その機能を拡張するチップの創製という新しい考え方が提案された。更に、このような考え方に見合うマイルストーン的なデバイスが事例として紹介された。

【Oral セッション】

Oral セッションでは、会議全体を通して 10 のパラレル・セッション（29 の小セッション）が行われた。以下に、これらのセッションの参加したセッションの概要をまとめる。

■ Single Cell Analysis (Session 1B1)

単細胞に対する検知や動的な挙動といった分析技術についての報告が行われた。「液滴中のセルのラベルフリーで高いスループットの電気的な検知」(Univ. of Twente)、「マイクロ流体技術を用いたワクチニアウイルス粒子の融着の動的挙動・速度論的研究」(ETH Zurich)、「単細胞におけるシグナル伝達経路のデジタル検出」(Univ. of Toronto) が講演された。

■ Optics (Session 1C2)

光学的な手法を用いた測定手法に関する報告があった。「高分解能顕微鏡のためのマイクロ流体オイルイマージョン・レンズ」(Univ. of Michigan)、「デジタルホログラフィを用いたマイクロ液滴のリアルタイム 3 次元測定」(Ushio INC.)、「カルデラ型新規光学ミラーを用いた集積角度分解分光」(Univ. of Tokyo) が講演された。

■ Microfluidic Component (Session 1A3)

マイクロ流路における各種制御やデバイスの高機能化を行うためのコンポーネントに関する研究の報告が行われた。「超低レイノルズ数でのダイオードの特性向上を高める円形マイクロチャネル」(Univ. of California, Berkeley)、「高速液滴操作のための MEMS ピラー化表面」(Univ. of Tokyo)、「プログラミングされたピラーによる交差流路の工学設計」(UCLA)、「アナログ圧力生成ポンプのための連続デジタル・アナログ変換」(Stanford Univ.) が講演された。

■ Polymer Material (Session 2B1)

重合体材料、及び重合体材料を利用した生体反応評価に関する報告が行われた。「液体中に閉じ込められたマイクロカプセルの符号化、及び多種同時測定のための異種アセンブリ」(Seoul National Univ.)、「三次元マイクロゲル形成のためのデジタルマイクロ流体技術と心筋組織アッセイ」(Univ. of Toronto)、「マルチスケール・ソフト・マテリアルの形成の第一歩としてのモザイクハイドロゲル」(Univ. of Toronto) が講演された。

■ Nano Materials (Session2C2)

マイクロ流体技術を用いたナノ構造の形成やナノ構造による電気化学的特性の向上を目指した研究について報告が行われた。「三次元流体力学フォーカシング手法によるハイブリッド構造の形状制御」(The Pennsylvania State Univ.他)、「高効率な電気化学的な水分解のための階層的 TiO₂ ブラシ型ナノ構造」(Univ. of Tokyo 他)、「液滴を用いた三次元構造グラフェン合成」(KAIST) が講演された。

■ Microfluidics for Ocean Application (2SS, Special Session)

本国際会議の特別企画セッションとして、海洋調査での生化学分析に関する各種報告が行われた。「サンゴ礁のマイクロ生態系の生物・化学的な分析」(Shizuoka Univ. 他)、「海洋資源調査へのマイクロ流路デバイスの利用」(JAMSTEC 他)、「レーザ誘発ブレイクダウン分光を用いた海底環境での化合物分析」(Univ. of Tokyo)、「海底採掘による長期地球内部調査」(JAMSTEC)が講演された。

■ Biomedical Application (Session 3A1)

マイクロ流路技術の生物医学応用に関する研究が報告された。「パルス放電マイクロ電気ナイフによる単分散マイクロ気泡を用いた単細胞手術」(Nagoya Univ.他)、「表面プラズマ共鳴によるバイオマーカーの検出のための血液の高速検査」(Kanagawa Univ.他)、「薬品かん流機能を持つインプラント型マイクロ流路デバイス」(Univ. of Tokyo 他) が講演された。

■ Cell Deformability (Session 4A1)

細胞の変形分析、及びその生化学分析の利用に関する研究が報告された。「単細胞マイクロチャンバアレイチップを用いた大量の血液細胞の変形分析」(Univ. of California, Berkeley)、「変形サイトメトリーによる白血球の機械的遺伝子検査」(UCLA 他)、「非同期論理回路を用いた粒子の大きさ、および変形ベースの並び替え」(MIT) が講演された。

■ Robots & Microscopy (Session 3C2)

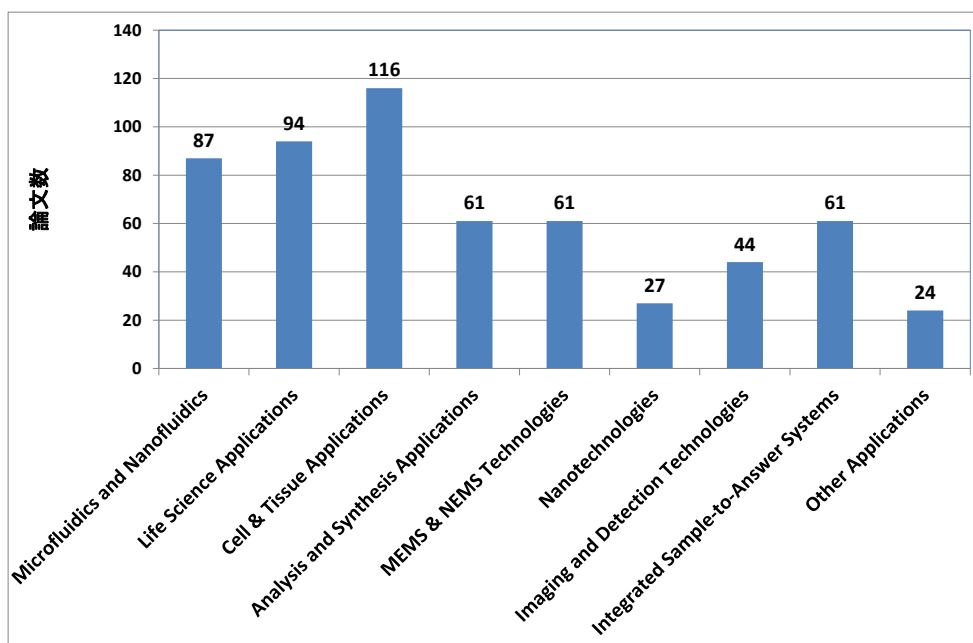
遠心分離技術をマイクロ流路デバイスによる生化学分析に関する研究報告が行われた。「In-situ 環境分析のための光学スイッチング可能なマイクロバルブを備えた Lab-on-a-Disk」(Dublin City Univ.)、「医学診断のためのチップ上での DNA フェ

イバのセットアップ」(KAST 他)、「マイクロ流路デバイスを用いた分離・沈降による精子の質分析」(National Taiwan Univ.) が講演された。

【Poster セッション】

Poster セッションは、3 回に亘り開催され、合計 600 件の報告が行われた。図④-(5)-4.1 に示すような 9 つのセッションに分類され、2 時間を超える十分な時間の中で熱心な議論が交わされていた。

本会議の分野全体の動向をみるため、ポスターに採択された論文のカテゴリ別の件数を図④-(3)-2.6 にまとめる。ここで、論文のカテゴリ分けは、 μ TAS2012 のプログラムに掲載されている情報に従っている。論文数が最も多いカテゴリは、細胞や組織の培養、分析といった応用に関する研究である”Cell & Tissue Application”であり、医療・ヘルスケア分野の検査・診断といった応用に関する”Life Science Application”、マイクロ・ナノ流路技術による粒子の操作やデバイスの作製に関する”Microfluidics and Nanofluidics”が続いている。 μ TAS2011 とは、カテゴリが異なっているため、一概には比較できないが、マイクロ流路技術や医療・ヘルスケアへの応用に向けた研究が多い傾向は変わっていないようである。



図④-(5)-4.1 Poster セッションに対する論文数の分布

⑥ プロジェクト推進及び研究支援業務

(1) 委員会活動

この他、本プロジェクトの目的・目標達成に向けてプロジェクトの円滑な推進を図るため、進捗管理・調整、技術的課題の検討・対策、知財の有効的な取得ならびにその成果展開等を目的として、プロジェクトリーダーの下、「BEANSプロジェクト推進連絡会」（推進連絡会）を開催する。また、推進連絡会のもと「技術研究委員会」、「知識データベース編纂委員会」、「シミュレーション委員会」、「標準化委員会」、「知財委員会」委員会を設置し、当該委員会活動の企画・サポート、プロジェクト参画企業・大学・研究所間の技術調整、成果・知財の普及、標準化に関する業務を行った。

表⑥-(1)-1.1 に、プロジェクト期間における各委員会の開催状況をまとめる。中間評価以後 2 年間の各委員会での活動の詳細については、次節以降で報告する。なお、中間評価以前の活動状況の詳細については、中間評価報告書にて報告済みであるため、割愛する。

表⑥-(1)-1.1 BEANS プロジェクトにおける委員会開催状況

	H20 年度	H21 年度	H22 年度	H23 年度	H24 年度
プロジェクト推進連絡会	H20.08.22	H21.07.06	H22.04.22	H23.05.16	H24.04.24
	H20.10.20	H21.09.29	H22.07.12	H23.07.29	H24.07.25
	H21.01.19	H22.01.08	H22.10.28	H23.10.24	H24.10.25
	H21.03.03	H22.03.02	H23.01.20	H24.01.26	H25.01.28
技術研究委員会	H20.10.14	H21.05.20	H22.06.16	H23.05.16	H24.04.16
	H21.01.16	H21.07.30	H22.10.12	H23.07.22	H24.07.19
	H21.03.17	H21.09.24	H23.01.12	H23.10.11	H24.10.01
		H21.12.16		H24.01.16	H25.01.18
	H22.02.25				
知識データベース編纂委員会	H20.10.17	H21.07.31	H22.10.26	H23.09.13	H24.04.24
	H20.11.26	H21.09.25	H23.01.17	H23.11.14	H24.07.17
	H21.02.23	H21.12.08	H23.03.02	H24.02.09	H24.10.17
		H22.02.10			H25.01.11
シミュレーション委員会	H20.10.17	H21.07.03	H22.07.21	H23.09.22	H24.05.28
	H21.01.16	H21.09.03	H22.10.20	H23.12.13	H24.09.03
	H21.03.11	H21.12.09	H23.02.03	H24.02.29	H24.12.10
		H22.02.24			H25.02.01
標準化委員会	H20.10.16	H21.06.30	H22.12.25	H23.07.26	H24.09.19
	H21.01.14	H22.04.24	(測定評価分科会)	H23.09.13	H24.12.12
	H21.03.16				
知財委員会	H20.10.16	H21.07.02	H22.05.11	H23.09.28	H24.06.27
	H21.02.05	H21.12.24	H22.10.21	H24.02.23	H24.09.27
		H22.02.25	H23.02.18		H25.02.08
BEANS 成果展開検討分科会 (知財委員会の分科会として設置)			分化会を設置	H23.06.30	H24.04.23
				H29.09.06	H24.05.23
				H23.10.07	H24.06.21
				H23.12.14	H24.09.12
				H24.02.15	H25.01.29

(1)-1 BEANS プロジェクト推進連絡会

プロジェクト最高会議として、参画機関の研究開発責任者から構成され、プロジェクトの目標達成に向けて円滑な事業推進を図ることを目的として、四半期に1回の頻度で、研究開発項目毎の進捗状況の確認、研究開発項目間の調整、及び本連絡会の下に設置する以下各委員会の運営状況の把握と決議事項の承認等を行った。平成23年度は5月16日、7月29日、10月24日、1月26日の4回、平成24年度は4月24日、7月25日、10月25日、1月28日の4回開催した。

(1)-2 技術研究委員会

プロジェクトへ出向研究員を派遣している企業の研究管理者とプロジェクト推進責任者（PL, SPL, 各センター長等）から構成し、企業ニーズを踏まえた研究の推進を目的として、四半期に1回の頻度で、研究センター長からの研究計画・進捗状況の報告、それを受けて企業委員からの要望やコメントを得る形で率直な討議を行った。平成23年度は、5月16日、7月22日、10月11日、1月18日の4回、平成24年度は、4月16日、7月19日、10月1日、1月18日の4回開催した。特に最終年度の平成24年度は、プロジェクト終了後の実用化構想などについて議論し、多くの企業がBEANS成果に期待していることを確認した。

(1)-3 知識DB編纂委員会

研究開発項目④異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備のため、プロジェクトの外部有識者とプロジェクトの研究開発責任者から構成し、知識データの登録・編纂状況の確認、知識データベースの付加価値向上に向けた具体的方策の検討、知識データシステムの開発者の進捗報告に基づく評価・議論、及び登録知識データに関する委員会の情報交換を行った。知識データベース編纂委員会の開催状況を表⑥-(1)-3.1に示す。

平成23年度は、平成23年9月13日、平成23年11月14日、平成24年2月9日の3回開催し、知識データのカテゴリ登録バランス向上に向けた対応と知識データの質向上に向けた施策の検討を行った。また、システム開発において、知識データに第三者がコメントすることで質向上を図ることを支援するノート機能や類似記事検索機能について利用者の立場から評価し、改善に向けた助言を行った。

平成24年度は、平成24年4月24日、平成24年7月17日、平成24年10月17日、平成25年1月11日の4回開催し、知識データの質向上に向けた具体的手順

の確認、及び作業の進捗状況の確認を行った。また、システム開発において、知識データの類似記事表示方法や公開に向けた機能の整理に対して、利用者の立場から評価し、改善に向けた助言を行った。

以上のような議論に基づき、研究開発項目④の最終成果である異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースが構築された。

表⑥-(1)-3.1 知識データベース編纂委員会の開催状況

委員会	日時	検討内容
FYH23 第1回	H23.9.13	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データの登録・編纂年度計画の議論・承認 ・カテゴリ登録バランス向上に向けた議論 ・システム開発年度計画の議論・承認
FYH23 第2回	H23.11.14	<ul style="list-style-type: none"> ・カテゴリ登録バランス改善状況確認 ・知識データ質向上に向けた施策の検討 ・システム開発進捗の報告、及び検討（ノート機能）
FYH23 第3回	H24.2.9	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データ質向上に向けた施策の決定 ・システム開発進捗の報告、及び検討（類似記事検索機能）
FYH24 第1回	H24.4.24	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データの登録・編纂年度計画の議論・承認 ・システム開発年度計画の議論・承認
FYH24 第2回	H24.7.17	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データ査読実施に向けた具体的手順の検討、確認 ・システム開発進捗の報告、及び検討（情報量評価機能）
FYH24 第3回	H24.10.17	<ul style="list-style-type: none"> ・知識データ査読対応状況の確認 ・システム開発進捗の報告、及び検討（類似記事表示方法改良、DB公開に向けた機能整理）
FYH24 第4回	H25.1.11	<ul style="list-style-type: none"> ・登録・編纂完了報告、公開に向けた残作業の確認 ・システム開発進捗報告・確認（公開システムの機能紹介） ・終了に向けた各WG・センターの残作業の確認、総括

(1)-4 シミュレーション委員会

本プロジェクトの各センター（3D、Macro、Life）で遂行される研究開発に関するシミュレーションの進捗状況の報告をもとにした議論とともに、シミュレーションを共通のプラットフォームとして各研究テーマ間の連携や各テーマを主導する若手研究者の議論・交流を進めることを目的として、各研究テーマを主導する

研究者、及びシミュレーション担当者等によって委員会を構成した。

平成 23 年度は、平成 23 年 9 月 22 日、平成 23 年 12 月 13 日、平成 24 年 2 月 29 日の 3 回開催し、実験だけでは困難な機構解明や特性予測、デバイス設計へのシミュレーションの適用を見据えた議論が交わされた。また、シミュレーション成果の各種学会・学術雑誌への論文投稿等、対外発信に関しても議論が進められた。

平成 24 年度は、平成 24 年 5 月 28 日、平成 24 年 9 月 3 日、平成 24 年 12 月 10 日、平成 24 年 2 月 1 日の 4 回開催された。計算モデルが高精度化し、事後検証型から事前提案型のシミュレーションが実施されるようになる中で、プロセスやデバイスの特性改善に向けた具体的な方策が議論された。また、検討結果から得られた特性評価方法やプロセス条件、構造・材料に関する知財や標準化まで議論が及んだ。

本委員会は、理論的モデルを基礎におくシミュレーションをベースにして、若手研究者間でシミュレーションやプロセスの研究開発の枠にとらわれない議論・意見交換が自由に行われた。このような議論を通して、研究テーマ間の融合が進んだものと思われる。

(1)-5 標準化委員会

本委員会は異分野融合の先端技術領域における国際標準化の方向性、進め方等について検討するために設置され、平成 20 年度 3 回、平成 21 年度 2 回の委員会会合を開催した。平成 22 年度以降、用語の標準化検討はマイクロマシンセンターに設置した「MEMS 用語標準化委員会」に承継し、平成 22 年度 2 回、平成 23 年度 2 回、及び平成 24 年度 2 回の委員会会合を開催した。この間、用語の絞り込みや IEC への規格案作成等の具体的な作業を行う分科会を各年度 2 回ないし 3 回開催した。用語の他、計測評価法の標準化については、①技術的重要性、②国際的普及性、③方法の明確性及び④提案分野適合性の観点から、測定項目・測定対象を抽出した。今後、各対象のプライオリティ付けを行い、事業動向及び知財戦略を考慮しながら標準化検討を進めていく必要がある。測定項目・測定対象の例として抽出された項目は、血糖値、有機 EL 素子の外部量子効率、エッチングダメージによるカンチレバーの機械的エネルギーロス、繊維状基材及びその接点構造などが挙げられる。

(1)-6 知財委員会

参画企業の知財担当者、技術管理者、及びプロジェクト推進責任者等から構成

し、BEANS プロジェクトの成果である知財の成果展開に向けた制度構築を目的として、以下の活動を行った。

BEANS 特許等の管理・利活用方式は、産学官連携の国家プロジェクトのなかでも知財創出を最重要課題に掲げ、企業開発マインドの色彩を強めたマネジメントのもとでの知財の取り組みである。その成果の利活用についても、個々の特許権者に分散している BEANS プロジェクトの成果である特許権等を一元的に管理する組織（以下、「ライセンス機関」という）を設置し、ライセンス機関が各特許権者から第三者にライセンスを許諾する権利（再実施許諾権）の授与を受け、国内の企業にサブライセンスできる体制を構築するという、知財の創出から利活用まで一貫した知財マネジメントの取り組みである。このような考え方に基づく知財マネジメントは今までの NEDO プロジェクトにはなく、平成 24 年 8 月には日経産業新聞第 1 面に紹介されるなど、各方面から注目されるに至っている。

平成 23 年度の知財委員会は、平成 23 年 9 月 28 日、平成 23 年 2 月 23 日の 2 回開催であるが、この間、知財委員会傘下の BEANS 成果展開検討分科会を平成 23 年 6 月 30 日、平成 23 年 9 月 6 日、平成 23 年 10 月 7 日、平成 23 年 12 月 14 日、平成 24 年 2 月 15 日の 5 回開催した。

分科会では、国有特許権をはじめとした種々の実施料率の算定方式の調査、実施料率の実態調査、業界別ライセンス交渉の実態調査を行った。その結果を踏まえ、BEANS 特許等の管理・利活用方式を構築するための課題及び論点整理を行い、BEANS プロジェクト知財活用の基本方針、成果管理・ライセンス機関の在り方、技術移転（サブライセンス業務）の流れ、成果管理・ライセンス機関とプロジェクト参加者である特許等権利者が行うライセンスの比較など、BEANS 特許等の管理・利活用方式の基本的内容をまとめた。

平成 24 年度の知財委員会は、平成 24 年 6 月 27 日、平成 24 年 9 月 27 日、平成 25 年 2 月 8 日の 3 回開催し、BEANS 成果展開検討分科会は、平成 24 年 4 月 23 日、平成 24 年 5 月 23 日、平成 24 年 6 月 21 日、平成 24 年 9 月 12 日、平成 25 年 1 月 29 日の 5 回開催した。

平成 24 年度は、平成 23 年度にまとめられた基本的内容を具体的な業務処理指針として展開し、BEANS 成果展開検討分科会にて 6 度の改訂を重ねた結果、サブライセンス方式、サブライセンス情報管理、実施料算定方法、実施料の優遇措置、実施料の配分方法、特許権等実施契約書（サブライセンス契約）のモデル契約書及び解説など、サブライセンス業務を行う際の基準となる BEANS 成果利用ガイドラインを策定した。

なお、平成 23 年度の知財審査会は 15 回（7/25、8/30、10/25、12/27、1/6、1/13、1/20、2/10、2/16、2/23、2/28、3/2、3/13、3/23、3/26）開催し、特許出願は 23 件完了した。平成 24 年度の知財審査会は 15 回（6/6、6/27、7/5、8/3、8/13、10/3、10/30、12/6、12/11、12/17、12/28、1/8、1/30、2/5、2/13、）開催し、特許出願は 23 件完了した。

(2) 広報普及活動

(2)-1 広報活動

関係機関との技術交流を積極的に進めるとともに、展示会への出展や種々の講演会、発表会、セミナー、ホームページ、ブログ、広報誌等での発表を通じて BEANS 技術の普及・広報を図った。主な広報活動に関して、以下に述べる。(ただし学会発表および学術論文投稿関係は含まない)

<FYH23>

■第 22 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS ブース展示

H23/7/13-15@東京ビッグサイト東 1・2 ホールにて、BEANS プロジェクトの全貌および研究成果と応用を紹介した。図⑥-(2)-1.1 に、展示ブースの様子を示す。



図⑥-(2)-1.1 第 22 回マイクロマシン MEMS 展 BEANS 展示ブースの様子

■第5回 BEANS プロジェクトセミナー 講演会開催

H23/7/14@東京ビッグサイト東1・2ホール特設会場にて、第5回 BEAN プロジェクトセミナーを開催した。遊佐 PL からの講演に続き、各センター長からの報告が行われた後、藤田 SPL より、総括が行われた。図⑥-(2)-1.2 に藤田 SPL による講演の様子を示す。



図⑥-(2)-1.2 第5回 BEANS プロジェクトセミナーでの藤田 SPL の講演の様子

■プレス発表/メディア報道 H23/8/2 【東京大学 竹内昌治准教授】

- ① 日本経済新聞/朝刊 34 面：「血糖値、続けて計測 東大など、センサ使い 4 カ月 糖尿病の治療に活用へ」
- ② 日本経済新聞/電子版 「血糖値、続けて計測 東大など、センサ使い 4 カ月」
- ③ 日経産業新聞 10 面：「東大・テルモ 血糖値に応じ光る 繊維状センサ 4 ヶ月後も正確」
- ④ 毎日新聞/朝刊 6 面 「管の光で血糖値を測定 東大が開発 耳に埋め採血不要」
- ⑤ 毎日新聞/電子版「血糖値：管が光って測定 マウスの耳に埋め採血不要 東大」
- ⑥ NHK/TV 【おはよう日本】 「高血糖で光るセンサを開発」
- ⑦ NHK/NEWS WEB 「高血糖で光るセンサを開発」
- ⑧ 共同通信 「光るマウスの耳で血糖値分かる 糖尿病患者に朗報か

- 「日経 Tech-On!」に WEB 掲載 H23/8/3 【東京大学 竹内昌治准教授】
 「耳が光って血糖値の変化が分かる、東大生産研などがマウスでのセンサ長期埋め込みに成功」
- 「東京大学HP」に WEB 掲載 H23/8/10 【東京大学 竹内昌治准教授】
 「～耳が光って血糖値をお知らせ～4か月以上長期埋め込み計測に成功～」
- プレス発表/メディア報道 H23/8/2 【東京大学 竹内昌治准教授】

 - ①TV・CNN ニュース
 - ②TV・ワールドビジネスサテライト

「マウスの光る耳、血糖値センサ 4か月連続測定可能」
- プレス発表/メディア報道 H23/8/12 【東京大学 竹内昌治准教授】
 産経新聞 H23.8.12 朝刊 12 版 「光る耳で血糖値を測定」
- プレス発表/メディア報道 H23/10/2 【東京大学 竹内昌治准教授】
 読売新聞 H23.10.2 朝刊 12 版 くらし、教育「高血糖を光ってお知らせ 耳に埋め込み可能な繊維」
- 専門誌記事掲載 H23/11 月 【東京大学 竹内昌治准教授】
 月刊へるすあっぷ 21 12 月号 (株)法研 新潮流インタビュー
 「血糖値を光センサでお知らせ」
- 専門誌記事掲載 H24/3 月 【東京大学 竹内昌治准教授】
 化学と工業 vol.65 (2012). 3 月号 pp.173-177
 OVERVIEW : 血糖値コントロールが治療の鍵、進歩する糖尿病治療と新たな課題
- 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム@東京タワーホール船堀 H23/9/26
 BEANS プロジェクト全体の紹介 パネル展示
- 技術研究組合 50 周年シンポジウム H24/3/27 @ベルサール半蔵門

技術研究組合としての BEANS プロジェクト全体を紹介 パネル展示

<FYH24>

■第 23 回マイクロマシン/MEMS 展 BEANS ブース展示

H24/7/11-13 @東京ビッグサイト東 2 ホールにて、BEANS プロジェクトの全貌および研究成果と応用を紹介した。図⑥-(2)-1.1 に、展示ブースの様子を示す。

■第 6 回 BEANS プロジェクトセミナー 講演会開催

H24/7/13 @東京ビッグサイト東 2 ホール特設会場Aにて、第 6 回 BEAN プロジェクトセミナーを開催した。遊佐 PL からの BEANS プロジェクトの概要説明の後、各センター長から研究成果を今後の応用の見通しを含めて報告を行った。最後に、藤田 SPL より、総括が行われた。図⑥-(2)-1.3 に遊佐 PL による講演の様子を示す。



図⑥-(2)-1.3 第 6 回 BEANS プロジェクトセミナーでの遊佐 PL の講演の様子

■プレス発表/メディア報道 H24/7/8-10 【東芝 李永芳ほか】

- ①日刊工業新聞 平成 24 年 7 月 10 日 23 面
- ②セミコンポータル：平成 24 年 7 月 8 日
- ③Electronics Weekly 平成 24 年 7 月 9 日

「次世代以降向けマスク描画・修正技術を開発～50nm 線幅プローブリソで

数百倍の描画耐久性向上を実現～」耐摩耗プローブに関して、庇付き耐摩耗プローブの構造、作製及びそれを用いた 2メートル描画の結果を報告

■産総研「日本を元気にする産業技術会議」H24/7/25@日経カンファレンスルーム東京大手町

「日本の競争力を創造する化学産業の将来展望」シンポジウムでのパネル展示

■専門誌記事掲載 H24/9月 【Life BEANS 九州】

月刊マテリアルステージ Vol.12, No6

ナノポーラスによる従来の熱電変換材料の効率改善

■第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム@北九州国際会議場および西日本総合展示場 H24/10/22-24

BEANS プロジェクト全体の紹介 パネル展示

■I N P I Tシンポジウム@ホテルグランドアーク半蔵門4階「富士」H24/12/7

日本産業を元気にするための産学官連携プロジェクト～課題と将来展望～

BEANS プロジェクトの研究開発体制および知財マネジメントの仕組み

■機関紙掲載 特許行政年次報告書（特許庁発行）コラム掲載 H24/4月予定

知財PD：小野寺徳郎 「BEANS プロジェクトを振り返って」

■BEANS パンフレット作製と配布

毎年7月のマイクロマシン/MEMS 展に合わせてパンフレットを作製（計4回）し、来場者に配布してプロジェクトをアピールした。

(2)-2 海外動向調査

(2)-2-1 MEMSH24/2013 報告

BEANS 関連技術の最新技術動向を直に調査することを目的として、IEEE/MEMS (IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems)に参加した。本国際会議は、マイクロ・ナノテクノロジー分野では、隔年開催の Transducers(The International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems)と並び、最も重要な国際会議と位置付けられ、アメリカ、ヨーロッパ/アフリカ、及びアジア/オセアニアの 3 つの地域が持ち回りで毎年開催されている。以下に、参加した MEMS 2012、MEMS 2013 の概要と収集した情報について報告する。

(2)-2-1-1 学会概要

平成 23 年度は、第 25 回 IEEE/MEMS 2012 が平成 24 年 1 月 29 日(日)～2 月 2 日(木)の日程で、フランス・パリの Marriott Rive Gauche Hotel & Conference Center にて開催された。投稿論文数は、過去最多の 978 件、その中から 45 件のオーラル、298 件のポスターが採択され、採択率は合わせて 35%と厳選された論文が発表された。地域別ではアメリカ 126 件、ヨーロッパ/アフリカ 54 件、アジア/オセアニアが 160 件で、ヨーロッパ開催にもかかわらずアジアの躍進が目立った。国別では USA が 1 位で 119 件、日本が 2 位で 84 件、以下、台湾 29 件、韓国 21 件、中国 14 件、フランス 12 件、シンガポール 10 件の順で、日本は健闘している。また、事前登録参加者は、アメリカ地域 206 名、ヨーロッパ/アフリカ地域 237 名、アジア/オセアニア地域 281 名で、ここでもアジアの勢いがうかがえる。

平成 23 年度は、第 26 回 IEEE/MEMS 2013 国際会議(26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems)が、2013 年 1 月 20 日(日)～1 月 24 日(木)の日程で、台湾・台北の台北国際コンベンションセンターにて開催された。投稿論文数は、776 件と過去最多の前回から大きく減少したものの、その中から 66 件のオーラル、240 件のポスターが採択され、採択率は合わせて 39%と厳選されたものとなっている。地域別ではアメリカ 98 件、ヨーロッパ/アフリカ 46 件、アジア/オセアニア 162 件で、採択論文数全体が減少する中、アジアの躍進が目立った。国別では USA が 1 位で 94 件、以下、日本 92 件、台湾 25 件の順で、日本の健闘が目立つ。また、事前登録参加者は、アメリカ地域 143 名、ヨーロッパ/アフリカ地域 95 名、アジア/オセアニア地域 321 名で、開催地の影響もあるが、今回もアジアの勢いが感じられた。

(2)-2-1-2 収集情報

【MEMS 2012】

<招待講演>

(1)CHALLENGES AND EMERGING DIRECTIONS IN SPINTRONICS

Albert Fert: UMP CNRS/Thales, Palaiseau and Université Paris-Sud,

Orsay, France

GMR 効果など一部実用化されているスピントロニクス of 新しい可能性について講演された。その一つとして、近年研究が盛んな STT-RAM について紹介があり、メモリー動作に電力が不要であることから、将来の通信分野で劇的な省電力が期待できることなどが強調されていた。現状、半導体ベースの技術であるが。将来は、ナノテク技術である CNT やグラフェンなどカーボンベースの材料や構造を取り入れることで、性能の向上や新たなタイプのコンピュータの実現につながり、さらにバイオ技術を取り入れることでバイオコンピューティングにつながる可能性が示された。本講演は、10 年スパンの将来に向けた研究を立案する視点では、MEMS 技術（ナノ、バイオ技術含む）が進むべきアプリケーションのヒントを示すものとして、参考となるものであった。

(2)SEMICONDUCTOR DEVICES INSPIRED BY AND INTEGRATED WITH BIOLOGY

J.A. Rogers: Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois, Urbana/Champaign, USA

生体に機能に触発された半導体デバイスとして柔軟性に富む半導体デバイスの提案がなされた。通常、無機半導体は剛性の高い材料として認識されているが、厚さを極限まで薄くすることで、屈曲に対し応力の上昇が抑えられ、破壊に至らないことが示された。この考えは理論的には当然のことであるが、エピタキシャル成長で形成した単結晶膜をエッチングにより基板からリリースするなど製造プロセスが開発され、厚さ 10nm で数mm角の配線構造が試作され、それを皮膚に張り付け、皮膚の伸縮にも刺青のように追従することが実証された。さらに、この技術により試作された心電や脳波を検出するデバイスにて、従来装置よりも優れた性能を示すことが示された。これらの成果は、BEANS で開発中の繊維状デバイスや、次期プロで検討中のウェアラブルデバイスにも通じるところがあり、参考となるものであった。

(3)MICROROBOTS IN SPOTLIGHT FOR EVOLUTION OF BIOMEDICINE

F. Arai: Department of Micro-Nano Systems Engineering, Nagoya University,

Nagoya, Japan

マイクロ流体における流速、流量、流れ方向などを能動的にコントロールするとともに、流体中のマイクロセルを操作するなど、将来の医療用デバイスの実現に向けたマイクロロボット技術が紹介された。駆動源は、永久磁石による磁力で、磁性体を内包したマイクロツールを高速、高パワー、高精度に稼働させるものである。高精度化のために、摩擦による影響を低減する方策（超音波振動の印加、接触面のリブレット構造）など工夫が見られた。今後は全自動によるマイクロセルの操作の実現を目指しているとのことで、これが実現すると分析、創薬、細胞操作など、医療分野で広い応用が期待できる。この講演以外にも、マイクロツールの駆動源として強力な永久磁石を用いたものが数件あった。近年のモータ技術の高度化(省エネ化)の中で永久磁石の高磁力化が進展し、これを適用することでMEMSの限界であったパワーの問題を打開する動きが盛んになってきたものと考えられる。

【MEMS 2013】

<招待講演>

(1) PHOTOSYNTHETIC AND NON-PHOTOSYNTHETIC PRODUCTION OF FUEL AND CHEMICALS

James Liao, University of California, Los Angeles, USA

地球上での化石燃料を初めとするエネルギー資源の枯渇やCO₂排出量の増加といった環境問題への解決することを念頭に、CO₂を原料として炭素系燃料を生成し、太陽光のエネルギーを化学的エネルギーとして蓄積する技術に関する研究開発についての報告が行われた。まず、光合成バクテリアを用いて太陽光エネルギーから生物の各種活動のエネルギー現として用いられるATP (Adenosine TriPhosphate)やCO₂固定のための等価当量の人工的な生成の可能性が検討された。具体的には、シアノバクテリアをモデルバクテリアとして用い、適当な生物化学的駆動力が導入されたと仮定すると、このバクテリアがATPの原料となる各種化学物質の生成に利用することが示された。また、従来の太陽光発電の課題として、電気的エネルギーを高密度に蓄積できないという問題が示され、それを解決する方策として、CO₂を単一の炭素源、太陽光発電等から生成された電力を入力エネルギーとして、電気化学的反応炉で各種化学物質を合成することが提案され、

その具体的検討結果、及び可能性が示された。

(2) NANOPHOTONICS ENABLED BY PLASMONIC METAMATERIALS, NANOTENNAS, AND NANOLASERS

Shangjr (Felix) Gwo, National Tsing-Hua University, TAIWAN

光学イメージングやリソグラフィ分解能を回折限界より高精細化するための技術として注目されているナノプラズモニクスに関して、3次元プラズモニック結晶やナノアンテナ、ナノレーザーといったデバイスの作製等、最新研究の状況が紹介された。3次元プラズモニック結晶では、積層過程で各層の表面をプラズマによって酸化処理した AuNP/AgNP 超格子フィルムを作製し、この超格子フィルムが近接場光の横波成分と縦波成分と強く結合する 3次元プラズモニック結晶として働くことが示された。また、反射率の減衰がみられる光の波長が超格子の層数に依存してシフトすることが確かめられ、広いスペクトル領域で 3次元プラズモン結合の変調が可能であることが示された。また、直線状に金のキューブを鎖状に配列することで形成したナノアンテナに対して、ある入射光の条件下で、近接場とプラズモン結合が起こり、空間中に光放射が行い（伝播損失がない）プラズモンの伝播モードが鎖中に形成されることが確認されている。ナノレーザーとしては、InGa_N/Ga_N のナノロッドのバンドルや InGa_N を核とした単一の InGa_N/Ga_N のナノロッドを用いたレーザ発振デバイスが紹介された。これらのデバイスの特長として、構造的な安定性、熱的安定性、n型/p型双方のドーピングが可能なこと、レーザ発振のためのパンプ光が小さくて済むこと（パンプ光が小さくても強度が得られること）、単色性に優れること等が強調された。

(3) LAB ON A CHIP FOR BIOMEDICAL APPLICATION

Albert van den Berg, University of Twente, THE NETHERLANDS

MEMS 技術を用いて、これまで実験室で行われてきた生化学検査での酵素や基質の混合、反応、分離、検出の操作を比較的小さなチップ上に集積化し、これまで実験室で行われてきた一連の操作を自動するデバイス・システム (Lab on a Chip) の応用事例—リチウム濃度測定チップ、受精力検査チップ、血液脳関門（血管と脳との間での物質交換を行う機構）チップ—が行われた。リチウムチップは、双極性障害（躁状態と鬱状態を繰り返す疾病）の患者への唯一の症状緩和のために行うリチウム投与のために、日常的な血液中のリチウム濃度を測定することを目的としたものであり、既に市販製品として実用化されているとのことであった。

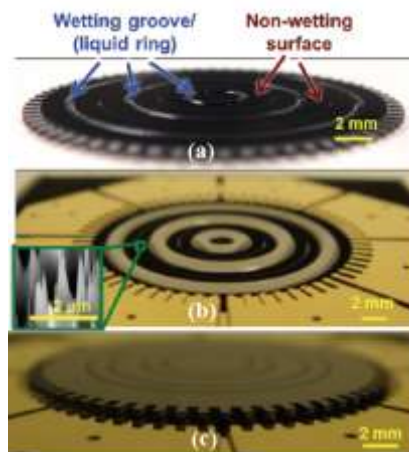
ガラス毛细管によって作製された誘電泳動チップにより伝導度を計測し、リチウム濃度を計測するシステムの紹介が行われた。また、受精力検査チップは、男性の精液中の精子の濃度や運動力を検査するものとして紹介された。このチップについても高分子有機化合物によって作製され、非常に安価に販売されているとのことであった。また、血液脳関門チップは、様々な神経変性疾患に伴って起こる血液脳関門での機能障害のメカニズム理解のため、実際の生体内に近い状況をチップ上で実現することを目的としたものとの紹介があった。現状の血液脳関門チップは、マイクロ流路を用いて不死化した人間の脳内皮細胞が直線的に配置されたものであったが、血液脳関門モデルの機能が機械的、生化学的に変調できるようになっていた。

<Fabrication 分野>

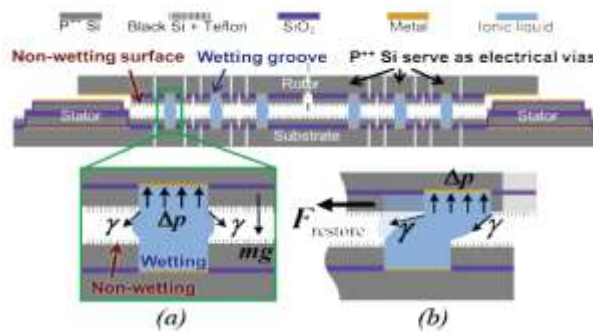
ELECTROSTATIC BOTTOM-DRIVEN ROTARY STAGE ON MULTIPLE CONDUCTIVE LIQUID-RING BEARINGS

Tingyi Liu¹, Guangyi Sun¹, Jong Jin Kim, Chih-Kong Ken Yang, and
Chang-Jin Kim University of California, Los Angeles (UCLA)

回転ステージ(モータ)の小型化に伴って問題となる摩擦力の問題を回避することを目的に、ロータを液体で支持する構造を提案している。円盤のロータには、3本の同心円状の親液性のパターンが形成されており、そのパターン上に3本の液体リングが構成される(図⑥-(2)-2.1(a))。ステータ側にも対応する位置に液体リングが構成されており(図⑥-(2)-2.1(b))、セルフアライメントで位置決めされ組み立てられる(図⑥-(2)-2.1(c))。また、ロータは、底面に形成された電極による静電力で駆動される。この時ロータ側の電極へのDCバイアス電圧は支持液体(導電性)を通して印加される。さらに、ロータ、ステータの端部には、歯数の異なる凹凸が形成されており、回転角に応じた静電容量の変化を基にフィードバック制御が可能であることを示している。このように、支持液体は、摩擦摩耗の回避、及びロータへの電圧印加の2つの役割をもち、さらにセルフアライメントによる組み立ての簡素化にも寄与している(図⑥-(2)-2.2)。今回の試作は直径20mmの比較的大きなサイズで行われているが、提案され回転モータはマイクロ化に適した構成であり、従来はデモのみに留まっていたマイクロモータを実用レベル(ジャイロ스코ープ、レーザスキャナー等)に引き上げるものと期待できる。



図⑥-(2)-2.1 提案された回転モータの構成



図⑥-(2)-2.2 回転モータの断面

(表面張力による垂直、半径方向の位置決め力)

<Power MEMS 分野>

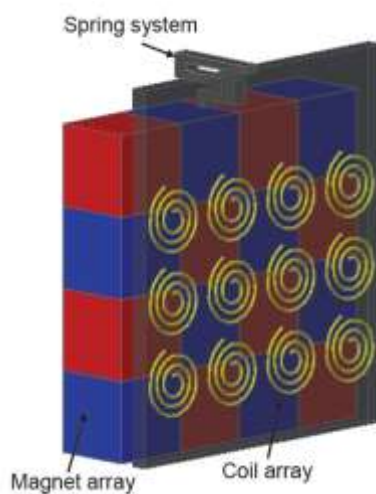
ENERGY HARVESTERS WITH HIGH ELECTROMAGNETIC CONVERSION EFFICIENCY THROUGH MAGNET AND COIL ARRAYS

Qian Zhang and Eun Sok Kim University of Southern California

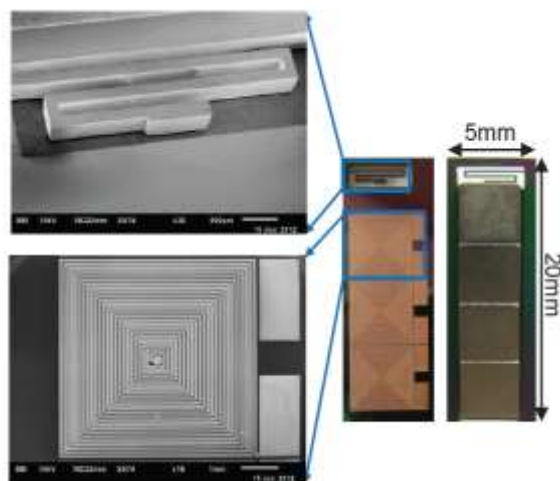
振動を利用したエネルギーハーベスティングデバイスとして、従来比 10 倍程度の体積発電効率を有する新規構成を提案している。電磁誘導方式をベースとし、永久磁石の S 極と N 極を隣接させ、接合部の磁束が急激に変化する部分にコイルを配置することにより、微小な相対運動から電流を得るアイデアである。さらに、永久磁石対、コイルを 2 次元アレイ化することにより、体積当たりの発電量を最大化している(図⑥-(2)-2.3)。コイルはシリコン基板上に銅めっきで形成され、マグネットを支持するスプリングはシリコンマイクロマシニングで加工されている(図⑥-(2)-2.4)。外部の加速度を受け、マグネットが振動し、基板上のコイルに誘導電

流が生じる仕組みである。試作された 0.09 cc, 0.5g のデバイスでは、共振周波数 290Hz, 振幅 $11\mu\text{m}$ の振動で、 $2.6\mu\text{w}$ の電力が得られ、26cc, 90g のデバイスでは、共振周波数 82Hz, 振幅 $414\mu\text{m}$ の振動で 158mW の電力が得られている。

昨今、モータ高効率化の研究開発が盛んであり、それに伴い高磁束密度の永久磁石の開発も加速している。この技術を導入すれば、本方式の更なる高効率化も期待できる。次期プロで提案活動中のセンサネットワークに不可欠な自立型電源として、注目していく技術である。



図⑥-(2)-2.3 提案された発電デバイスの構成



図⑥-(2)-2.4 発電デバイスの試作品構造

(2)-2-1-3 技術動向分析

オーラルセッションとポスターセッションの分野と件数を以下に示す。

【MEMS 2012】

<オーラルセッション> 45 件 (11 件) () 内は日本からの発表件数

- セッション I (OPTICAL MEMS): 3 件 (0 件)
- セッション II (RF MEMS): 4 件 (0 件)
- セッション III (POWER MEMS): 5 件 (0 件)
- セッション IV (FABRICATION): 4 件 (1 件)
- セッション V (ACTUATORS): 4 件 (2 件)
- セッション VI (BIO & CHEMICAL MICROSYSTEMS): 6 件 (2 件)
- セッション VII (MEDICAL MICROSYSTEMS): 4 件 (2 件)
- セッション VIII (SENSORS): 4 件 (2 件)
- セッション IX (MICROFLUIDIC COMPONENTS & SYSTEMS): 4 件 (1 件)
- セッション X (GYROSCOPES): 3 件 (0 件)
- セッション XI (NANO & MATERIALS): 4 件 (1 件)

<ポスターセッション> 298 件 (73 件) () 内は日本からの発表件数

- 分野 1 (Fabrication Technologies) :39 件 (11 件)
- 分野 2 (Packaging Technologies) : 8 件 (1 件)
- 分野 3 (Materials and Device Characterization) : 26 件 (7 件)
- 分野 4 (Mechanical Sensors and Systems) : 35 件 (6 件)
- 分野 5 (Physical MEMS (Optical, Magneto)) : 11 件 (2 件)
- 分野 6 (RF MEMS) : 19 件 (0 件)
- 分野 7 (Bio and Chemical Micro Sensors and Systems) : 43 件 (11 件)
- 分野 8 (Medical Microsystems) : 20 件 (6 件)
- 分野 9 (Micro-fluidic Components and Systems) : 32 件 (14 件)
- 分野 10 (Micro-Actuators) : 20 件 (8 件)
- 分野 11 (Energy and Power MEMS) : 25 件 (6 件)
- 分野 12 (Nano-Electro-Mechanical Devices and Systems) : 20 件 (1 件)

【MEMS 2013】

【オーラルセッション】 66 件 (20 件) ; () 内は日本からの発表件数

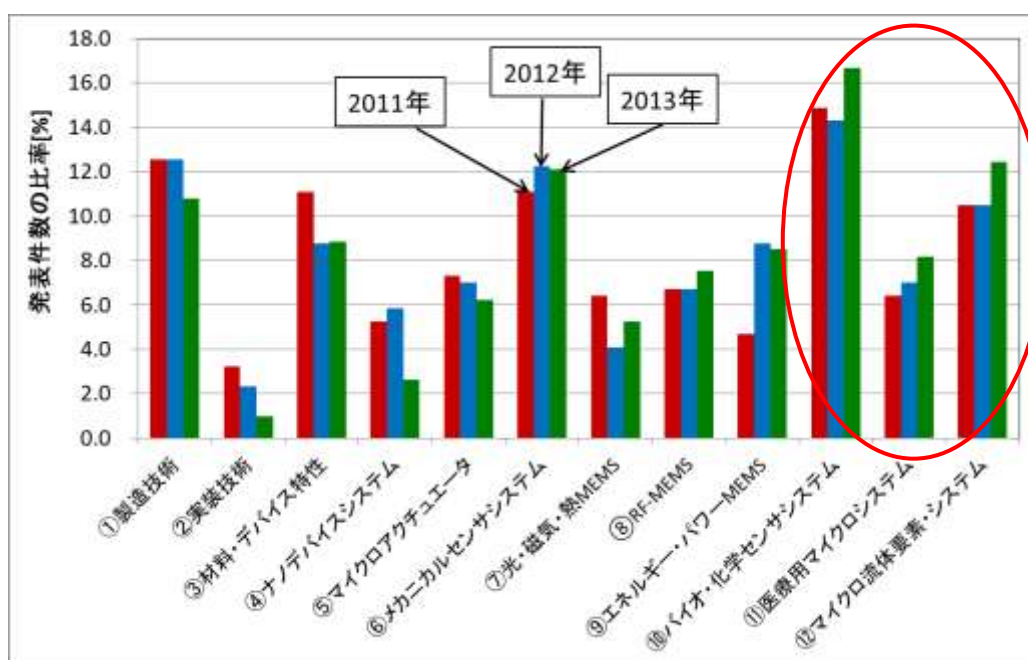
- セッション 1 (Bio MEMS) : 3 件 (1 件)
- セッション 2 (Bio Inspired MEMS) : 4 件 (3 件)
- セッション 3A (Mechanical Sensors) : 6 件 (1 件)
- セッション 3B1 (Bio Sensors) : 3 件 (2 件)
- セッション 3B2 (Bio-Mimetic Actuators) : 3 件 (2 件)
- セッション 4 (Fabrication) : 3 件 (0 件)
- セッション 5 (Cell&Diagnosis) : 3 件 (1 件)
- セッション 6A1 (Power MEMS) : 3 件 (0 件)
- セッション 6A2 (High-Q Resonators) : 3 件 (0 件)
- セッション 6B1 (Bio-Inspired Structures) : 3 件 (1 件)
- セッション 6B2 (Cell Tissue Analysis) : 3 件 (2 件)
- セッション 7 (Microfluidics I) : 3 件 (1 件)
- セッション 8 (Resonators) : 4 件 (0 件)
- セッション 9A (Physical MEMS & Others) : 6 件 (1 件)
- セッション 9B1 (Microjets) : 3 件 (2 件)
- セッション 9B2 (Bio Probes) : 3 件 (2 件)
- セッション 10A (Switches & Probes) : 5 件 (0 件)
- セッション 10B (Microfluidics II) : 5 件 (1 件)

【ポスターセッション】 240 件 (71 件) ; () 内は日本からの発表件数

- 分野 1 (Fabrication Technologies) ; 27 件 (12 件)
- 分野 2 (Packaging Technologies) : 3 件 (2 件)
- 分野 3 (Materials and Device Characterization) 27 件 (8 件)
- 分野 4 (Nano-Electro-Mechanical Devices and Systems) : 8 件 (1 件)
- 分野 5 (Micro-Actuators) : 16 件 (6 件)
- 分野 6 (Mechanical Sensors and Systems) ; 26 件 (4 件)
- 分野 7 (Physical MEMS (Optical, Thermal, Magneto)) : 10 件 (3 件)
- 分野 8 (RF MEMS) : 16 件 (2 件)
- 分野 9 (Energy Harvesting and Power MEMS) : 23 件 (3 件)
- 分野 10 (Bio MEMS) : 21 件 (8 件)
- 分野 11 (Chemical Sensors and Systems) : 14 件 (8 件)
- 分野 12 (Medical Microsystems) : 22 件 (7 件)
- 分野 13 (Micro-Fluidic Components and Systems) : 27 件 (7 件)

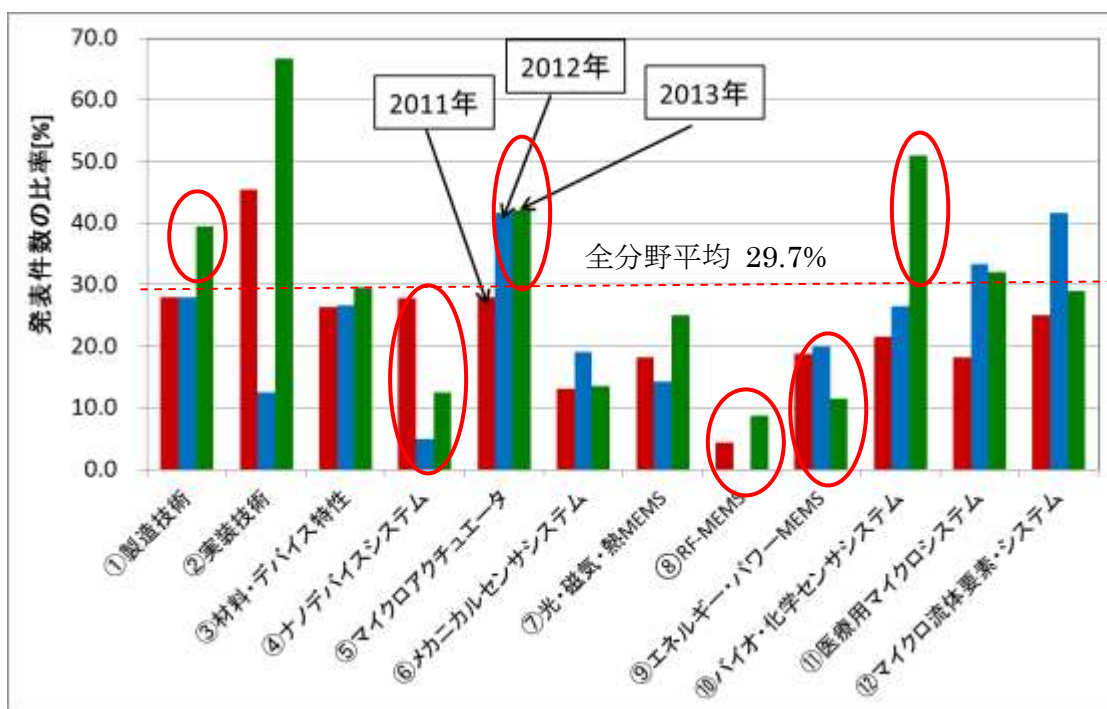
MEMS 2012/2013 における技術動向の一つの指標として、オーラルとポスターの発表件数の分析を行った結果を以下に示す。

図⑥-(2)-2.5 は、分野 1～分野 13 で分類した発表件数の割合の年度推移 (MEMS 2011～2013) をグラフで示したものである。但し、MEMS 2013 での分野 10「Bio MEMS」と分野 11「Chemical Sensors and Systems」は、MEMS 2012 までは「Bio and Chemical Micro Sensors and Systems」(バイオ・化学センサシステム)と一つの分野であったため、MEMS 2012 までのデータと比較できるようにグラフではこれらの分野に関しては一つにまとめている。全体的な発表件数の傾向はこの 3 年間、同様である。発表件数が多い分野は、上位から順に、発表⑩バイオ・化学センサシステム、⑫マイクロ流体要素システム、⑥メカニカルセンサシステム、①製造技術、③材料・デバイス特性となっており、多少の順位の入替えはあるものの上位 5 位までは昨年度と同じ分野となっている。また、⑩バイオ・化学センサシステム、⑪医療用マイクロシステム、⑫マイクロ流体要素システムといった、バイオ・化学系の発表が占める割合が増加する傾向にあり、これらの分野の要素技術やデバイス開発が MEMS 分野の大きな流れになっている近年の状況は、益々、強まっているものと思われる。また、将来の革新デバイス実現に向けた、新たな製造技術や材料の研究においても、新たな研究成果が継続して発表されており、これは、BEANS の目指すところと一致している。



図⑥-(2)-2.5 分野別の発表件数割合の推移

また、各分野における日本からの発表件数の割合の推移を図⑥-(2)-2.6 に示す。日本からの発表件数の割合が特に多い分野は、⑩バイオ・化学センサシステム、⑥メカニカルセンサシステム、①製造技術、⑪医療用マイクロシステム等となっている。また、全体の発表件数に占める日本の研究機関の発表件数の割合（全分野に対する日本の発表割合の平均値）である 29.7% よりも低いのが、⑫マイクロ流体要素システム、③材料・デバイス特性といったところも、比較的、発表件数の割合が高くなっている。（なお、②実装技術は、今年の発表割合が高くなっているが、全体の発表件数が 3 件と少ないため、考察から外した。）逆に、発表が少ない分野としては、⑧RF-MEMS、⑨エネルギー・パワーMEMS、④ナノデバイスシステムとなっている。全体的な傾向としては、この 3 年間、同様であり、日本が苦戦している既存のセンサ・デバイス分野から将来の伸びが期待できるバイオ・化学センサや医療デバイス分野へのシフトが定着した状況が伺える。一方、ナノデバイス分野は将来期待されるところであるが、日本の出遅れが懸念される。また、これまで、エネルギー・パワーMEMS 分野は、日本が強みとする省エネルギー技術を用いたナノ・マイクロ技術が展開により世界をリードする分野になると期待されるが、現状では、日本の存在感は比較的低いものとなっている。



図⑥-(2)-2.6 各分野における日本の研究機関の発表件数割合の推移

BEANS プロジェクトは、エネルギー、医療、ナノ分野の革新的デバイスの実現に向けて、バイオ、有機、ナノ、及び大面積フレキシブル化などを融合させた製造技術を開発するプロジェクトであり、上記、世界の技術動向とその中での日本の方向性とマッチしたものであることを改めて認識することができた。

(2)-2-2 COMS2011(Commercialization of Micro and Nano System)報告

COMS(Commercialization of Micro and Nano System)はマイクロ・ナノシステムの実用化に焦点を絞って議論する国際学会である。今回は第16回目にあたり、平成23年8月28日～31日米国のノースカロライナ州のグリーンズボロで開催された。昨年はニューメキシコ州アルバカーキ、その前はデンマークのコペンハーゲンというように、開催場所からしてかなりグローバルな学会だ。今回の会場となったのはグリーンズボロの郊外に建つ Grandover というリゾートホテルであった。

コンファレンス参加者は世界中から約300人であった。参加者のほとんどは現地アメリカ人、そしてドイツ、フランス、スウェーデン、デンマーク、UK、オランダ、ノルウェー、オーストラリア、スイス、オーストリア、カナダ、メキシコ、イタリア、ベルギー、フィンランドなど全部で20カ国以上からであった。なお、日本からの参加は筆者を入れてわずか2名であった。

参加者の三分の一は大学関係者、のこりは企業や公的機関の研究者などで構成されており、この国際学会は基本的に研究成果の発表の場というよりは、Commercialization の名前のように、「実用化、商業化」段階に発展させるための諸問題に取り組もうとしている人々の国境を越えた情報交換、ネットワーキングの場であるような感じであった。事実、主催者 MANCEF はアカデミックではなく業界団体であるため、アカデミック界からのプレゼンは話題提供という感じで、大学関係者はあまり目立たなかった。



図⑥-(2)-2.7 参加機関一覧

初日は日曜日であったが展示会のセットアップや参加登録作業があり、午後から夕方にかけて会場は活気に満ちていた。ほぼホテルは COMS2011 が借り切り状

態であった。

二日目のオープニングではノースカロライナ州選出の上院議員 Kay R. Hagan 氏が登壇し、ナノテク産業に賭ける期待の大きさと国家戦略についての取組みについて述べた。

三日目には本大会の目玉となっているノースカロライナ州知事 James Hunt 氏の挨拶と講演【History of decision making process for the NC “Nano” initiative】があった。Hunt 氏は来日経験の多い日本最良の方で日本人の先見性を持ち上げて紹介されていた。



図⑥-(2)-2.8 元ノースカロライナ州知事 James Hunt 氏の講演の様子。氏は大の日本最良である。

会議では、毎日、朝 8 時から夕方 6 時までセッションが行われていた。午前と午後の初めの Plenary では全員が大ホールで聴講し、その後数か所に分かれてじっくり議論するという形式であった。また展示会と大学院生中心のポスターセッションはコーヒープレイクやランチにも使用するホールにて同時進行でなされた。同時進行のセッションのうち必ず一つか二つのセッションは実用化近い開発研究の話で、「エネルギー、環境、メディカル、ドラッグデリバリー、診断、プロセス技術」など、残りのセッションは「実用化戦略、投資戦略、ベンチャーキャピタル、ビジネスモデル、ロードマップ、人材育成、知財戦略」といった具合で、先端技術に目配りしながらもしっかりとビジネスにも力点が置かれた構成であった。

セッションは、例えば、1)Global Overview of Small Technology、2)Economic

Development -MNT Markets & Marketing Strategies、 3)Micro-Nano Technologies:The Challenges、 4)Business Methods, Models & Intellectual Property Strategies、 5)MNT for Specialized Applications、 6)Industry, Government, Academic & International Collaborations Models、 7)MNT and Energy、 8)Investor Forum (1) Presentations Venture Capitalists、 9)Investor Forum (2)Presentations by early stage business seeking investment、 10)Printed Electronics-Printable, Flexible, Integrated Organic、 11)MNT Education:Methods of communication & Tools、 12)” NanoMatchGlobal”、 13)Nonobio & Nanomedicine-Convergence、 14)Micro-Nano Manufacturing and tools-Modeling and Simulation, Characterisation, Metrology、 15)Micro-Nano Manufacturing Processes、 16)Nanobio in Products:Pitfalls and Successes in the Path to a Commercial Product、 17)Nanocomposite Manufacturing Initiatives & Challenges、 18)Micro-Nano Manufacturing-The Technology, The Pathway、 19)Microfluidics/Nanofluidics and Point-of-Care Systems、 20)Nanotechnology Standards and Characterization and their Role in IP and Business、 21)Micro-Nano Manufacturing-Processes, Assembly and Packaging、 22)BioMEMS, Nanobiomaterials, Biomedical & BioChip Devices、 23)Nanotechnology Environmental Health and Safety/Regulatory Issues、 24)Micro-Nano Manufacturing-Processes, Integration and Packaging Foundries、 といった具合に分類されていた。各セッションが細かく分けられているせいか、各会場には 60 人以上から 10 人未満しかいないのもあるといった具合であった。少人数のセッションでは発表側の人数が聴衆の人数を上回ることがたびたびあった。開催地ということで、或いはナノテクのメッカのような存在だからか、The University of North Carolina の関係者が参加者数でも運営面でも目立った。

COMS2011 は一般の学会ではなくあくまでもナノテクやバイオ、MEMS 技術など先端技術の実用化、ビジネス化に重きを置いた情報交換の場である。技術シートを持った人間が如何にしたらビジネス化への方向に開発が進められるか、あるいは資金面や人材面でのサポートをいかにして受けるか、キャピタルファンドからの支援は如何にして得るかなどについて多くの知見が得られる、業界の勉強会の色彩が濃い。ある意味ナノテクやバイオ、MEMS に代表される高度技術に関わる我々にとってもっとも重要なコンファレンスと言えよう。BEANS プロジェクトで得られた多くの知財を活用していくうえでも大いに参考になった。

施設の見学は以下のものについて行われた。

- i) Center for Nanotechnology at Wake Forest University, Winston-Salem

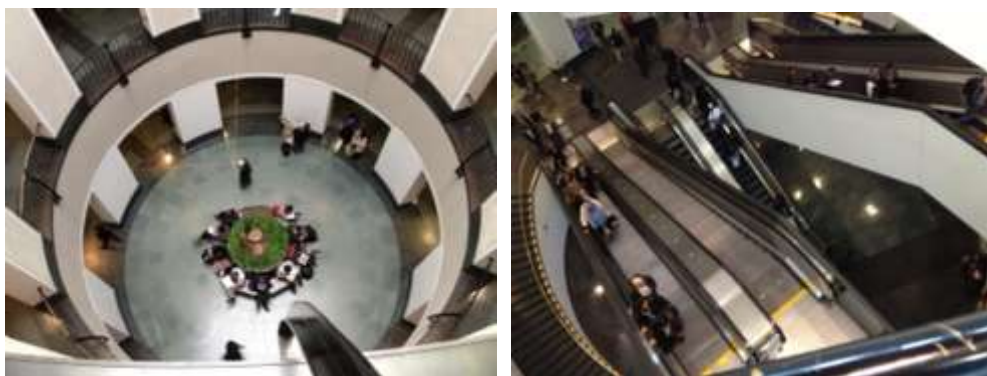
- ii) Gateway University Research Park/Joint School of Nanoscience and Nanoengineering, Greensboro
- iii) the South Campus of Gateway University Research Park
- iv) Three local nanotechnology companies

(2)-2-3 MRS(Materials Research Society)報告

材料技術分野で世界最大規模の国際学会の年次総会に参加した。BEANS プロジェクトの置かれている位置づけと開発した技術の実用化に向けての方向性やその手法などを調査、BEANS の関連技術、競合技術とキープレイヤーについての知見も合わせて得るために参加した。

米国の Materials Research Society 主催の国際会議および展示会 November 25 - 30, 2012 に参加した。材料物性科学の国際会議としては世界最大規模とされている。今回は約 6,400 人の参加者があり、過去最大規模であった。毎回ほぼ同じ時期に Boston の中心部にある Hynes Convention Center で開催されている。今回は MRS OnDemand を初導入し、一部のセッションや会議風景、そして展示会の様子などのストリーミング映像がネットで公開されていた。

MRS の扱う分野は極めて広く、これをどのように利用するかは参加者次第である。つまり個々の技術分野研究の最先端の動向を知るのには最適であるし、どの分野の研究が興味の対象になりつつあるか、どの研究が下火になってしまったかがセッションに幅広く参加することによって見えてくる。そこから判断すると、現在の米国でもエネルギー問題が最大の関心事であることが分かった。MEMS 分野でもそういったことに関連させないと予算がつかないようであった。



図⑥-(2)-2.9 会場となった Hynes Convention Center の様子：左図は内吹き抜け回廊、各フロアを結ぶエスカレータ群の写真。

Registration が始まった 11 月 25 日(日)から早くも特別セッションたとえば Rare Metals Workshop やエネルギー問題と地球温暖化対策についての招待講演などがあった。特に米国ではシェールガス産業の成功が、米国の石油や石炭への依存度を急速に減じていて、さまざまな良いインパクトを社会に与えていくことが述べら

れていた。” Sustainability” をキーワードにしてさまざまな議論に発展していた。



図⑥-(2)-2.10 技術発表会場の様子。極めてゆったりとした会場であった。

11月27日(火)からは技術展示会も始まった。北米を中心にあらゆる物性計測器や分析装置、薄膜形成装置、ナノ材料関係などのキーの技術をもつ大小さまざまな250社以上が出展していた。規模だけが大きい展示会ではなく内容が伴った密度の濃い展示会であった。





図⑥-(2)-2.11 展示発表会場の様子。250社の展示ブースで広大な会場が埋め尽くされていた。出展者は、Boston周辺の企業、MITでの研究と密接に関係するものが目立っていた。

技術セッションは技術分野ごとに細分化されている。たとえば流行の Graphane を例にとっても用途別に細かに分かれていたりして、それがパラレルセッションだったりするとどれが本当に自分にとって重要なプレゼンなのか瞬時に判断しなければならず、参加するセッションに迷うこともしばしばあった。セッションでの、報告内容のレベルは玉石混交のように感じた。著名な研究者の発表の次に大学院生の発表があったりする。また大きい会場のほうに重要な発表が多いと思いきや、むしろ狭い会場のほうで注目の発表があったりする。このへんの矛盾が生じてしまうのは、事務局の会場振り分け決定に際し各セッションへの投稿数が注目度の判断基準になっているようであった。

技術発表の半分以上がアカデミック分野からのものだ。大学と国の研究所の関係者が6割以上を占める。そのせいか重箱の隅をつついていて何のために何をやって何が得られたかはっきり響いてこない発表が多くみられた。厳しく言えば学生の発表機会を提供する教育的効果重視型の国際会議とも言える。

変わったセッションでは政府系機関ばかりが集まったセッションがあった。どうやったら NSF や国家防衛局 DTRA からから研究資金がつくのかについてその秘訣などを教えてくれるのもあった。

技術発表では以下のようなセッションがあった。先入観も手伝ってか、ほとんどすべての内容がエネルギー・環境問題に絡めているようで、相変わらず Carbon

Nano Materials 関係の話題が目立った。

- Symposium E: Photovoltaic Technologies – Materials, Devices and Systems
 - Symposium F: Oxide Thin Films for Renewable Energy Application
 - Symposium O: Next-Generation Polymer-based Organic Photovoltaics
 - Symposium P: Single-Crystalline Organic and Polymer Semiconductors–Fundamentals and Devices
 - Symposium SS: Quantitative In Situ Electron Microscopy
 - Symposium WW: Roll-to-Roll Processing of Electronics and Advanced Functionalities
 - Symposium ZZ: Communicating Social Relevancy in Materials Science and Engineering Education
 - Symposium X: MRS Medal Award Presentation
 - Symposium G: Materials as Tools for Sustainability
 - Symposium I: Functional Materials for Solid Oxide Fuel Cells
 - Symposium K: Hierarchically Structured Materials for Energy Conversion and Storage
 - Symposium CC: Optically Active Nanostructures
 - Symposium VV: Advanced Materials Exploration with Neutrons and Synchrotron X-rays
 - Symposium UU: Scanning Probe Microscopy–Frontiers in Nanotechnology
 - Symposium D: Energy-Critical Materials
 - Symposium W: Carbon Nanomaterials
 - Symposium GG: Mechanical Behavior of Metallic Nanostructured Materials
-

■付録

電子顕微鏡写真などをもちいた美術作品コンテスト入賞作品

Science as Art Award Winners



図⑥-(2)-2.11 電子顕微鏡写真などをもちいた美術作品コンテスト入賞作品。①Vilas Pol Argonne National Laboratory、②John Joo Harvard University、③Sven Barth Vienna University of Technology、④Eita Tochigi Lawrence Berkeley National Laboratory、⑤Babak Anasori Drexel University、⑥Manuel Ochoa Purdue University、

(ロボット・新機械イノベーションプログラム)

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」基本計画

技術開発推進部

1. 研究開発の目的、目標及び内容

(1) 研究開発の目的

我が国産業は、強力な競争力を有する製造業を柱に成長してきたが、情報ネットワーク技術の進展や経済のグローバル化によって、激しい国際競争にさらされており、更に少子高齢化による技術伝承の困難さ、地球環境問題への対応等、様々な課題に直面している。このような中で、製造業が我が国の産業競争力を支えていくためには、新たな製造技術の開発により、新しい産業を創出し、製造業での高付加価値化を更に進めることが必要である。そのためには、これまでの縦割りの技術の深耕ではなく、様々な分野の技術、科学的知見を融合した新しい製造技術を創り上げていくことが必要である。

代表的な新しい製造技術であるMEMS (Micro Electro Mechanical Systems : 微小電気機械システム) 技術は、90年代に世界に先駆け我が国では産学官での挑戦が始まり、2000年以降自動車、各種製造機器、情報機器、通信機器等の小型・高性能化をもたらし、我が国の産業競争力強化に貢献してきた。

MEMS技術は、直近の産学官の取り組みである「高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクト」において、MEMS技術と半導体技術、ナノ技術とを融合し、高集積化・複合化による多機能デバイスの創出を狙う新たな製造技術を実現したが、今後、2015年以降2025年に向けて革新的イノベーションを起こし、更なる市場の拡大を図るには、従来電子・機械製造技術と完全に異分野とされてきた技術とを融合させる等により、これまでの製造技術の概念・常識を打ち破った技術を創出することが肝要である。

MEMS技術戦略マップ2007年版では、「MEMSはトップダウンプロセスである微細加工とボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合させたマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的デバイスとして広く浸透する。」と記載されている。例えば、「医療・福祉」分野では、人体に与える負荷を極小化させる医療診断システムや、「安全・安心」分野として、広くセンサネットワークを構築し、災害監視や地球観測に適用可能な宇宙で使えるような革新的デバイスの創出が望まれている。この革新的デバイスを創出するためには、その基盤技術であるプロセス技術の確立が必須である。

また、全世界的課題として環境エネルギー問題への対応が国や産業毎に強く求められており、革新的次世代デバイスの実用化においては製造プロセス自体の省資源や高効率

な製造プロセスの実現による低環境負荷化が期待されている。

このため、本プロジェクトは、サイエンスとエンジニアリングを融合させ、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な新しいコンセプトに基づき、基盤的プロセス技術群を開発し、かつ、そのプラットフォームを確立することを目的とする。

さらに、低炭素社会づくりに貢献する高機能MEMSセンサ及びそれを活かしたネットワークシステムの構築と、革新的次世代デバイスの実用化における低環境負荷型製造プロセス技術を確認することを目的とする。そのため、我が国のものづくりを支える中核デバイスの国際競争力強化を目的とした「ロボット・新機械イノベーションプログラム」の一環として行う。

(2) 研究開発の目標

MEMS技術戦略マップ2007のロードマップによる2025年以降の技術等を見越し、研究開発の目的に即した革新的製造プロセス技術を抽出し、その技術を確認することを目標とする。更に、本技術開発を通じて得られた共通基盤製造技術に関わる知識を集約し、データベースを整備する。

具体的な目標としては、プロジェクト3年経過時点において別紙の研究開発計画の研究開発項目①から④の中間目標を、プロジェクト終了時において別紙の研究開発計画項目の①から④の最終目標を達成することとする。

さらに成果の早期実用化に向け、平成21年度より別紙の研究開発項目⑤を実施し、平成22年度末において当該研究開発項目の最終目標を達成することとする。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、各項目間の連携にも配慮しながら、別紙の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。

本研究開発は、実用化まで長期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する事業であり、委託事業として実施する。

[委託事業]

- ① バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発
- ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発
- ③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発
- ④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備
- ⑤ 高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発

2. プロジェクトの実施方式

(1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、経済産業省により、企業、民間研究機関、独立行政法人、大学等から

公募によって研究開発実施者が選定され、大学や公的研究機関を中心に企業等が参画する集中研方式で平成20年度より委託により実施している。平成21年度より、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下「NEDO」という。）が本研究開発を運営・管理するに当たっては、平成20年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。

研究開発ポテンシャルの最大限の活用により効率的な研究開発の推進を図る観点から、NEDOが指名する研究開発責任者（プロジェクトリーダー）技術研究組合BEANS研究所 所長 遊佐 厚氏を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効果的な研究開発を実施する。研究開発責任者は、本研究目的が革新的基盤プロセス技術の開発ではあるが、一方で我が国の競争力のある産業を創るという基本を踏まえて、出口を明確に意識した研究マネジメント体制を構築し研究を進める責務を持つ。

（2）研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及び研究開発責任者と密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標、並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて、研究体にプロジェクトの総合調整を行うNEDO職員を配置すること、NEDOに設置する委員会及び技術検討会等の外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、プロジェクトリーダー等を通じてプロジェクトの進捗について報告を受けること等を行う。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の実施期間は、平成21年度から平成24年度までの4年間とする。平成20年度から経済産業省により「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」として実施された研究開発項目①～④については、平成21年度よりNEDOの事業として平成24年度まで実施する。研究開発項目⑤については、平成21年度よりNEDOの事業として平成22年度まで実施する。

4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について、研究開発項目①～④については、外部有識者による研究開発の中間評価を平成22年度に、事後評価を平成25年度に実施し、中間評価結果を踏まえ、必要に応じその結果を後年度の研究開発に反映することとする。ただし、研究開発項目②（3）宇宙適用3次元ナノ構造形成技術については、平成22年度に事後評価として、最終目標の評価を実施する。研究開発項目⑤については、中間評価は行わず、事後評価を平成23年度に実施する。なお、平成24年度までの各年度末に推進委員会等で各研究開発内容を内部評価し、必要に応じ、プロジェクト

の加速・縮小・中止等見直しを迅速に行う。評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①成果の普及

実施者は、得られた研究成果の普及について、可能な限り、保有する特許等の活用も含め、最善の努力をするものとする。NEDOは、実施者との緊密なる連携の下、標準化活動を含め必要とされる環境整備等について十分な配慮をするものとする。

更に得られた知見を逐次データベース化するとともに、MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトによる知識データベースと連動しつつ公開する仕組みを構築し、産業界等に広く普及させる。

同時に委託研究成果の普及による産業化促進の観点から知的財産を広くライセンスングする等の仕組みを構築する。

②知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備または標準化等との連携を図るため、異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備等のデータベースへのデータ提供、標準案の検討や提案等を積極的に行う。

なお、先端分野での国際標準化活動を重要視するという観点から、研究開発成果の国際標準化を戦略的に推進する仕組みを構築する。

③知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第26条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

同時に委託研究成果の普及による産業化促進の観点から知的財産を広くライセンスングする等の仕組みを構築する。そして、国内外の研究開発動向を踏まえた、知財戦略及び知財マネジメントを適切に行う。

④人材の育成

将来の研究開発リーダーの育成を図るため、若手研究者等の研究参加を促進する環境を整備する。

⑤成果の有効性検証

プロジェクト終了後の更なる発展・展開を見据え、開発したプロセス技術の有効性について検証する。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、内外の研究

開発動向、政策動向、プログラム基本計画の変更、第三者の視点からの評価結果、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

(3) 根拠法

本プロジェクトは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第2号に基づき実施する。

(4) 成果の産業化

本プロジェクトは、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な新たな基盤的プロセス技術を開発することを目指すものであるが、そこに至る途中段階でも実用化が可能な研究成果については、円滑で迅速な実用化を促進する。

6. 基本計画の改訂履歴

- (1) 平成21年3月、制定。
- (2) 平成21年12月、研究開発項目⑤「高機能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発」を追加
- (3) 平成22年3月、研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発 (3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術」の研究開発の目標を産業化の進展を踏まえ、改訂
- (4) 平成23年3月、中間評価結果を踏まえ改訂
- (5) 平成24年3月、所管部署の変更による改訂
- (6) 平成24年9月、成果の有効性検証の追加による改訂

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発」

1. 研究開発の必要性

(1) 健康・医療・環境分野で、将来必要とされている次世代デバイスとして、常時健康管理のための体内埋め込みデバイス、超高感度オンサイト予防・診断デバイス、環境改善及び保全のためのオンサイト環境制御デバイス、環境エネルギー有効活用のためのエネルギーハーベスティングデバイス等が挙げられている。

(2) これらのデバイス開発には、高感度、高効率、生体・環境適合などの機能や機構を実現する必要がある。このためには、従来のシリコンを中心とする無機材料に加え、生体分子、細胞、組織、微生物や合成有機分子等のバイオ・有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。具体的には、各種材料の融合の際に、各々の優れた機能を発揮させるため、界面及びナノ間隙における制御プロセス技術が必要である。またデバイスとして機能するためには、バイオ・有機材料を体内等の使用環境において長期間安定させるためのプロセス開発が必要である。さらに、人工細胞・組織や高効率エネルギーハーベスティングを実現するために、同種または異種のバイオ・有機材料を高次構造化させるプロセスの開発が不可欠である。これには、微小器官や細胞の3次元ヘテロ組織化、有機材料のナノピラー構造やナノポーラス構造を形成するプロセス等が含まれる。

(3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、ナノ界面融合プロセス技術、及びバイオ・有機高次構造形成プロセス技術を開発することにある。

2. 研究開発の具体的内容

(1) ナノ界面融合プロセス技術

バイオ・有機材料特有の生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能、高効率エネルギーハーベスティングなどの機能を最大限に活用するために、材料の配向や選択的配置、固定化、高密度被覆を実現する界面制御プロセス、及びナノ間隙への材料の高密度充填プロセスと充填後の平坦化プロセスを研究開発する。また、生体組織内、体表面、体外でのハイドロゲルや人工脂質二重膜などのバイオ・有機材料の長期間安定形成プロセスを研究開発する。さらに、上記のプロセスをモデル化し、界面構造の最適化に向けた解析を実施する。

(2) バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

人工細胞や人工組織、高性能有機半導体など、バイオ・有機材料を構造化することで高度な機能を発現させるために、材料の相互作用を利用した3次元構造の組立プロセス、微小器官・細胞の3次元ヘテロ組織化プロセス、材料の自己組織化能を利用した3次元ナノピラー構造やナノポーラス構造などのナノ構造形成プロセスの研究開発を行う。さ

らに、上記バイオ・有機材料を高次構造化するプロセスを評価し、モデル化する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

① ナノ界面融合プロセス技術

ナノ構造体表面で、生体分子、細胞、組織や合成有機分子の生体適合性、特異的分子認識能を発現させる。

機能性分子を脂質二重膜に導入したセンシングモジュールを試作し、24時間以上の生化学的な機能発現を電流計測等により実証する。

有機半導体のキャリア拡散距離である 200nm 以下の間隔を有するナノ構造体表面に低分子有機材料の配向・高分子材料の被覆プロセスを開発する。プロセスの有効性確認のため、まず有機薄膜の分子配向制御プロセスを開発し、光電変換デバイスの変換効率が 20% 向上することを示す。また、陽極（透明導電膜）上へのナノ構造形成プロセスを開発し、光電変換デバイスの変換効率が 20% 向上することを示す。さらに陰極（金属電極）上にナノ構造形成プロセスを開発し、発光デバイスの光取り出し効率が 20% 向上することを確認する。有機薄膜の損傷によるデバイス特性の低下を 10% 以下に抑える中性粒子ビームエッチングプロセスを開発する。

② バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

バイオ・有機異種材料による 3次元組立プロセス技術を開発する。

ハイドロゲルの高次構造形成プロセスを開発し、血糖値観察が可能な埋め込み型デバイスへ適用し、生体内において 3カ月の機能確認を実証する。

毛細胆管構造などの微細組織構造を再構成するプロセスを開発し、少なくとも 1つの典型基質由来代謝物を蛍光光度等を用いて測定し、定量可能な代謝物量を抽出できる細胞の配置や添加物、培養日数を決定する。

また、径 50 nm 以下の有機分子ナノピラー構造、100 nm 以下の均一ポアを有する有機分子ナノポーラス構造、ライン・アンド・スペース (L/S) = 100 nm 以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを開発する。開発されたナノ構造を熱電変換デバイスおよび光電変換デバイスに適用し、熱電特性（パワーファクター） $P = 10 \mu \text{Wm}^{-1}\text{K}^2$ 以上、および光電変換効率従来比 20% 向上することを示す。

(2) 中間目標

① ナノ界面融合プロセス技術

最終目標に示されている生体適合性、特異的分子認識能、高効率多段階反応能を発現させるための、材料及び手法を選定する。配向や被覆プロセス、材料充填プロセス、表面平坦化プロセスを実現するための材料や手法を確定する。体内で機能するハイドロゲルなどのバイオ・有機材料及び人工脂質二重膜を安定形成する基本技術を確立し、最終

目標値を達成するための手法を決定する。ナノ界面融合プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

② バイオ・有機高次構造形成プロセス技術

バイオ・有機異種材料の組立プロセス技術を開発し、最終目標を達成するための手法を決定する。有機分子ナノピラー構造、有機分子ナノポーラス構造、直線及び網目構造などのナノ構造形成のための手法を選定する。バイオ・有機高次構造形成プロセスモデル構築のための、基本パラメータ群を導出する。

研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」

1. 研究開発の必要性

(1) 安全・安心・健康な社会を実現するためには、効果的なセンサネットワークを構築する必要があり、そのためには、センサの感度向上、省電力化、自立電源化、高い耐環境性が重要となる。さらに、効率的に広域を観測するためには、センサネットワークを拡大し、宇宙空間から観測網を実現することが重要である。そのための基盤技術として、シリコン等の3次元構造にナノ構造材料を集積し、シリコンのみでは得られない機能を発現させる必要がある。これら3次元ナノ構造そのものや、ナノ構造によって実現できる超高感度センシング、高密度エネルギー貯蔵・変換、複雑な3次元アクチュエーションなどの機能をMEMSに付与し革新的次世代デバイスを創出できる。

(2) 上記のデバイスを製造するためには、高アスペクト比・高密度の複雑な3次元ナノ構造を形成する革新的構造形成技術、及びトップダウン手法により形成された構造にナノ粒子等のナノ材料の自己組織化を利用したボトムアップ手法により形成された構造を組み合わせた集積構造の形成が必要となる。さらに、これらナノ構造が革新的機能をデバイスに付与するためには、構造の表面物理・化学が重要である。例えば、原子層レベルでの表面平滑性は、電子移動度や励起子輸送特性の向上、あるいは光学散乱の低減に寄与する。また、ナノ領域における表面修飾やトライボロジーの制御はナノオーダーのギャップを利用した電気・機械特性の向上に、複数の構造パターンを有する3次元ナノ構造は宇宙空間からのマルチバンド観測に必要なフィルタにおける複数の光に対する透過性向上にそれぞれ寄与する。

一方、上述した複雑な構造形成や革新的機能・諸特性の付与のためには、高アスペクト比・高密度3次元ナノ構造を超低損傷かつ十分なスループットで製造する技術、必要とされる部位に選択的にナノ材料を自己組織化させる技術、3次元ナノ構造表面を局所的に修飾する技術、3次元構造表面に均一にナノ構造を転写形成する技術、さらにこれらのプロセスを理論的に設計・制御する技術の確立が必要である。

(3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術、異種機能集積3次元ナノ構造形成技術、宇宙適用3次元ナノ構造形成技術を開発することにある。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

原子層レベルで平坦かつダメージフリーな被エッチング面を有し、従来のMEMS技術では不可能であった複雑な3次元ナノ構造を形成できる技術を開発する。材料はシリコンに限定せず化合物半導体や誘電材料・光学材料等への展開を図る。あわせてこれらの新規プロセスを設計・制御するためのシミュレーション技術を開発する。さらに、大規模3次元構造のウェハレベルでの作製が可能なまでに高速化、かつウェハ面内の均一

性を確保する。

(2) 異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

超低損傷シリコン 3次元構造表面に機能性ナノ構造を形成するために、ナノトライボロジー、改質など表面の物理・化学的性質を評価・制御してナノ粒子を規則的に配列する技術を開発する。また、同様な機能性ナノ構造を成膜プロセスにおいて自己組織化的に形成する技術を併せて開発する。

高アスペクト比 3次元ナノ構造に機能性材料層を形成するために、3次元ナノ構造深部まで原料を供給し、かつ界面張力による微細構造のスティッキングを防止するコーティング技術、成膜技術を開発する。さらに、スループットやウェハ面内均一性の向上を図る。

このように形成した異種機能集積 3次元ナノ構造を解析し、機能のモデル化・予測を可能にする。

(3) 宇宙適用 3次元ナノ構造形成技術

宇宙空間からのマルチバンド観測に必要なフィルタに、複数の波長の光を選択的に透過させることのできる複数の構造パターンを有する 3次元ナノ構造を形成するために、トップダウンにより形成された 3次元構造に均一にナノ構造を転写形成する技術を開発する。

さらに、3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法を確立する

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

①超低損傷・高密度 3次元ナノ構造形成技術

超低損傷エッチングにおいて±10%の精度で予測・設計できるシミュレーション技術を活用して、被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン 3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が 100 以上) をエッチング速度 0.3um/min 以上により形成するプロセスを開発する。

超低損傷エッチング技術を活用し、300MHz 帯での動作可能な高周波デバイスを試作し、超低損傷エッチングの有効性を確認する。

シリコン以外の材料の検討としては、バイオチップ等に用いられる石英、ホウ珪酸ガラス等に対して、フェムト秒レーザーアシストエッチングにより、水平方向、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ 10000、100 を実現するプロセスを開発する。

②異種機能集積 3次元ナノ構造形成技術

3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm 以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等

を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。

プローブ先端におけるナノトライポロジーモデルを構築するとともに、先端電極部を100nm以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作し、摺動距離1mを経たプローブの接触抵抗値を1MΩ以下に抑えられることを実証する。

3次元構造へのナノ粒子配列プロセス技術を開発し、ガスセンサに適用し、エタノールを対象に濃度500ppmのガス存在下の抵抗変化比5を実現する。また、検出対象ガス種を拡大し、VOC、SOX、NOX等の検出が可能であることを確認する。

各種金属・半導体表面とナノマテリアルとの2重認識バイнда分子を構築し、MEMS構造上への自己組織的ナノ配列プロセス技術を開発し、3次元形状表面のナノチューブ修飾による潤滑化を検討し、無修飾時に比べ摩擦抵抗を1/10を実現する。また、直径100nm以下のナノチューブバンドルを均一性10%以上でプローブ尖塔に修飾するプロセスを開発する。

また、3次元ナノ構造の微細溝や孔（ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上）に、金属あるいは酸化膜を空隙なく埋め込む技術を確認する。

③宇宙適用3次元ナノ構造形成技術

宇宙空間でのマルチバンド観測を実現する3次元ナノ構造形成技術として、トップダウンにより形成された3次元構造に均一に100nmレベルのナノ構造を転写形成する技術を構築する。

さらに、3次元ナノ構造を形成したフィルタにより宇宙空間において複数の波長の光が選択的に検出できることを検証する手法を確認する。

(2) 中間目標

①超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術

被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造（ナノサイズの開口でアスペクト比が30以上）をエッチングにより形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性を制御する。また、超低損傷3次元ナノ構造の形状を予測・設計できるシミュレーションモデルを構築する。

②異種機能集積3次元ナノ構造形成技術

3次元構造表面の特定箇所に対し、100nm以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置するための表面制御技術を構築する。その際必要となるナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定する技術を開発する。また、3次元ナノ構造の微細溝や孔（ナノサイズの開口でアスペクト比が30以上）に、金属あるいは酸化膜を埋め込む。

研究開発項目③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

1. 研究開発の必要性

- (1) 環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともにマイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。これらの製造に際し、従来の半導体製造装置をベースとした製造技術の延長では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の大面積化の限界などの問題が顕在化してきている。将来のメーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のためには、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術の創出が必要となる。また、基板の大面積化を伴うことなく、メーター級のフレキシブルシートデバイスを実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術の創出が重要である。
- (2) メーター級の面積基板にマイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜を高速直接形成する技術として、ナノ粒子など機能材料の塗布プロセスをベースに雰囲気ガスや温度などの局所環境制御によりナノ機能材料を活性化する技術、ナノ機能材料の密度や配列を制御する技術などを融合した革新的次世代非真空プロセスが必要である。さらに、基板の大面積化を伴うことなくメーター級のフレキシブルシートデバイスを実現するため、繊維状基材に上記非真空プロセスによる高品位機能膜を高速に連続形成する技術、ならびにこの繊維状基材を新たな製織集積化プロセスにより機能化・大面積化する技術が必要である。
- (3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術、繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術を開発することにある。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

局所雰囲気制御下でのナノ材料の塗布プロセスや自己組織化プロセスなどの非真空薄膜堆積プロセスにより、電子的、機械的、光学的な機能を発現する機能膜、すなわち、MEMSのみならず電子デバイス全般に適用可能なマイクロ・ナノ構造の高品位機能膜を形成するプロセスを開発するとともに、その高速化に関する研究開発を行う。

また、この高品位機能膜形成プロセスをスケラブルにメーター級の面積基板に拡張するために、面積基板の全面に亘り、局所雰囲気を維持したまま高品位機能膜形成装置を相対移動させるスキヤニング技術、高品位機能膜をむら無く形成させる均質塗布技術、及びその装置化要素技術を開発する。さらに、高品位機能膜形成プロセスとメーターレベルのスキヤニングとのナノ・マクロ連成解析モデルを構築し、上記プロセスの最適化に向けた解析を実施する。

(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

上記非真空高品位ナノ機能膜形成プロセスなどを用いて、繊維状基材上に連続的に均質な高品位機能膜を被覆することが可能なプロセスを開発する。

また、高品位機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を高速連続形成する加工技術と、それら多数の異種繊維状基材を製織によって機能化・集積化する技術とを開発することにより、メートル級のフレキシブルシートデバイスを実現する一連の新規製造プロセスを開発する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

①非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

局所雰囲気制御下で非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜やマイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、メートル級の面積基板にスキヤニングして、膜厚均一性 $\pm 10\%$ 以下及び現行真空装置以上の成膜速度 $60\text{nm}/\text{分}$ で面積基板に形成可能とするプロセスを確立する。さらに、それを実現する装置仕様を決定する。

②繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

繊維状基材上に、電子的機能膜としての有機薄膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜としての圧電薄膜、電極薄膜、絶縁薄膜を、各々連続的に $50\text{m}/\text{min}$ 以上の線速にて形成するプロセスを開発する。

また、繊維状基材に3次元ナノ構造を加工速度 $20 \text{ m}/\text{min}$ 以上で形成するプロセスを開発する。

さらに、タッチセンサ、超音波アレイや発電シートなどさまざまなデバイスに対応する汎用的な素子実装技術と製織技術を開発し、デバイス面積 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ 以上で3種類以上の素子が密度 $400 \text{ 個}/\text{m}^2$ で集積されたメートル級布状デバイスを実現する。

(2) 中間目標

①非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜を形成する基本プロセスを開発する。また、面積化に関しては、最終目標の膜厚均一性、パターンニング分解能 ($200 \mu\text{m}$ 以下)、及び成膜速度を達成する手法を決定する。

②繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

繊維状基材上に、上記非真空薄膜堆積プロセスにより、最終目標に示される電子的機能膜、機械的機能膜、及び光学的機能膜を形成する基本プロセスを開発する。また、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を形成するプロセスを構築する。さ

らに、シート型デバイスを実現する製織集積化基本プロセスを開発する。

研究開発項目④「異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備」

1. 研究開発の必要性

- (1) 現状において異分野融合型次世代デバイス製造技術に関しては未知の分野であり、科学技術的知見の蓄積・整理が強く望まれている。
- (2) 異分野融合型次世代デバイス製造技術の開発の成果あるいはこれに関連する新たな知見については、これら革新的次世代デバイスの開発を目指す企業研究者・技術者が容易に利用できるようにすることにより、新製品開発・実用化や新たな産業の創造に資することが期待される。
- (3) 本研究開発項目は上記を踏まえ、異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備を行うことにある。

2. 研究開発の具体的内容

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見を系統的に収集・蓄積し、データベース化する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見（文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて）を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。また、蓄積するデータ数は1,500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

(2) 中間目標

異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見（文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて）を系統的に蓄積してデータベース化するとともに、MEMS用設計・解析支援システム開発プロジェクトや高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクトなどでこれまで蓄積した技術情報を統合的に取り扱える知識データベースシステムを開発する。また、蓄積するデータ数は500件以上とし、この知識情報をMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。

研究開発項目⑤「高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセスの開発」

1. 研究開発の必要性

(1) 工場等の製造現場において、原材料や使用資源のきめ細かい状況モニタリングと制御を行う微細・極小、高機能なセンサの実用化により、製造プロセスの省資源化、高効率化の実現が期待されている。

(2) 小型で低コスト、かつ信頼性の高いワイヤレスセンサとすることで、設置にあたっての大がかりな工事を必要とせず、既存施設にも低コストでの導入が可能となる。合わせて、センサの製造において低環境負荷型の製造プロセス技術の開発を行うことで、生産システムの低炭素化にも貢献が可能となる。

(3) そこで、本プロジェクトの研究開発項目①から③で開発したプロセス技術等を活用し、高機能センサネットワークシステム・センサモジュールの事業化と、低環境負荷型製造プロセスの確立に向けた開発・実証研究を行う。

2. 研究開発の具体的内容

① 高機能センサネットワークシステム開発

大口径MEMS用クリーンルームにおける各製造・評価装置や空調、純水製造等の周辺装置の消費エネルギー、温度、圧力、風量、異物粒子、ガスなどをセンシングすることにより、省資源、高効率に最も適した集積化センサチップ及びセンサネットワークシステムを検証し、省エネルギー、低炭素化などに関する効果を分析するための、センサネットワークシステムを試作する。

また、低環境負荷型及び異分野融合型次世代デバイス製造技術で開発したプロセス技術を活用した高機能集積化センサチップの開発に向け、ワイヤレス通信、エネルギーのワイヤレス自立、小型・薄型化と、エネルギー、温度、圧力、風量、異物粒子、ガスなどの高感度センシング機能、新たなセンシング原理を開発し、これらの数値を収集する。

② 低環境負荷型プロセス技術開発

シリコン貫通深掘り加工において、温室効果ガス排出量削減に向けて、温暖化係数の高い SF6 から代替ガスへの切り替えと、エッチレート高速化によるガスの消費量低減およびエネルギー消費効率の向上など環境負荷の小さい高効率なエッチングプロセスの開発をする。

また、ウェハ・ツリー・ウェハとチップ・ツリー・ウェハ技術を組み合わせて、ウェハサイズ、チップサイズ、チップ厚さに関わらず、様々な異種デバイスをウェハレベルで一括集積化する技術も開発する。さらに、従来のシリコンに比べ高い機械特性を有するポリマー材料を使ったMEMSを開発するとともに、従来のシリコンMEMSと異種材料MEMSとの多層集積化技術を開発し、環境負荷低減プロセスを提示する。

さらに本プロジェクト成果のデバイス機能検証のためのTEG (Test Element Group) ウ

ェハを設計開発及び試作すると共に、大口径TEGのデバイス・プロセス設計及び試作を行う。

3次元構造かつ可動部から構成される高機能センサ製造に不可欠となる設計―検査間の情報共有化フレームワークを構築し、そのフレームワーク上でマスク、3次元構造、及び機械的・電気的特性に関する設計情報を製造・検査に利用するだけでなく、非破壊検査装置の計測データを設計にフィードバックし、歩留まり・品質、スループットの向上を図るとともに、製造設備の電力使用量や温室効果・有害ガスの排出量などのデータを活用し、デバイス設計時から環境負荷を考慮した情報共有化技術を開発する。

3. 研究開発の目標

(1) 最終目標

① 高機能センサネットシステム開発

検証用のクリーンルームにおいて、従来比（1990年比）CO₂削減60%のセンサネット制御システムを開発する。また、一辺30mm、厚み10mm以内に複数のMEMSセンサと処理回路、無線回路、エネルギーデバイスとの融合を想定したセンサモジュールプラットフォームを作製する。

② 低環境負荷型プロセス技術開発

現状のSF₆ガスに対し、複数の代替候補ガスを調査・検討し、温暖化ガス排出量を90%以上削減可能とする最適代替ガスの選定指針を得る。また高機能デバイス薄膜の集積化に関し、250℃以下で大気圧付近から真空中で封止できる接合方式を決定する。さらに生体適合性ポリマーを用いたMEMS製造プロセスにおいて、シミュレーションを用いて機械特性などの機能数値を具体的に示す。

大口径MEMS用試作ラインにて、センサ用途等TEGの設計および試作を複数種類行い、歩留まり、生産性、効率性のデータとデバイスの動作を妨げる製造装置、製造プロセス、デバイス構造起因の欠陥・ばらつき等の課題を抽出する。研究開発項目②「3次元ナノ構造形成プロセス技術開発」の成果である中性粒子ビームエッチングをセンサTEGに適用し、デバイス性能への効果を検証する。

設計・計測・ファブ環境情報において共有化する情報を類型化し、データ共有化のためのデータフォーマット、それに付随する基本ソフトウェアの開発を行い、MEMS-TEGを用いてデータ交換および設計手法の検証を行う。また、クリーンルームおよび製造・検査装置に関わる消費エネルギー、二酸化炭素排出量など環境情報の収集管理の方法を決定する。

MEMS 分野

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems: 微小電気機械システム) とは、電気回路 (制御部) と微細な機械構造 (駆動部) を一つの基板上に集積させたセンサやアクチュエータなどのデバイス・システムのことであり、我が国の強みである半導体製造技術やレーザー加工技術等の微細加工技術に代表されるナノテクノロジーや各種材料技術等を駆使して製造される。MEMS の最大の特徴は、様々な機能を持ったデバイスの小型化や集積化を実現している点にある。例えば、MEMS の代表格であるセンサは小さい方が望ましく、微小化することで、軽量化、省スペース、高速化は当然ながら、物理量や化学量を測る際、小さいほど測定対象に影響を与えにくく、ピンポイントで測定点の正確な情報を感度良く得ることができる。また、MEMS は半導体製造技術を使って大量生産するため、部品が小さくなるほど、同じ材料や手間でより多くのデバイスを製造することができ、資源や消費エネルギーの節約につながり単位当たり製造コストが低減されるとともに、シリコン単結晶などの機械的特性に優れた材料を使用するため、製品の信頼性が向上する。さらに、異種のセンサや電子回路を集積化することで、単体では得られない機能や性能を高いレベルで得ることができ、新しいシステムの創製につながる等、数々のメリットがある。MEMS は情報通信、医療・バイオ、自動車、ロボット、航空・宇宙、福祉など多様な分野における小型・高精度で省エネルギー性に優れた高性能のキーデバイスとして期待されている。このため、基幹部品の高付加価値化による我が国製造業の国際競争力の強化のみならず、新しい価値を生み出す革新的な MEMS の開発を通して新産業の創出を支える観点からも重要な技術分野である。

以上の点から、今後 20 年程度を見据えて、日本の MEMS 産業の国際競争力維持・強化及び革新的な MEMS デバイスの創出に必要とされる、高機能化、小型化、低コスト化、異分野融合等の MEMS 製造技術を俯瞰し、要素技術を抽出するとともに、今後の技術の発展をロードマップとして描いた。

MEMS 分野の技術戦略マップ

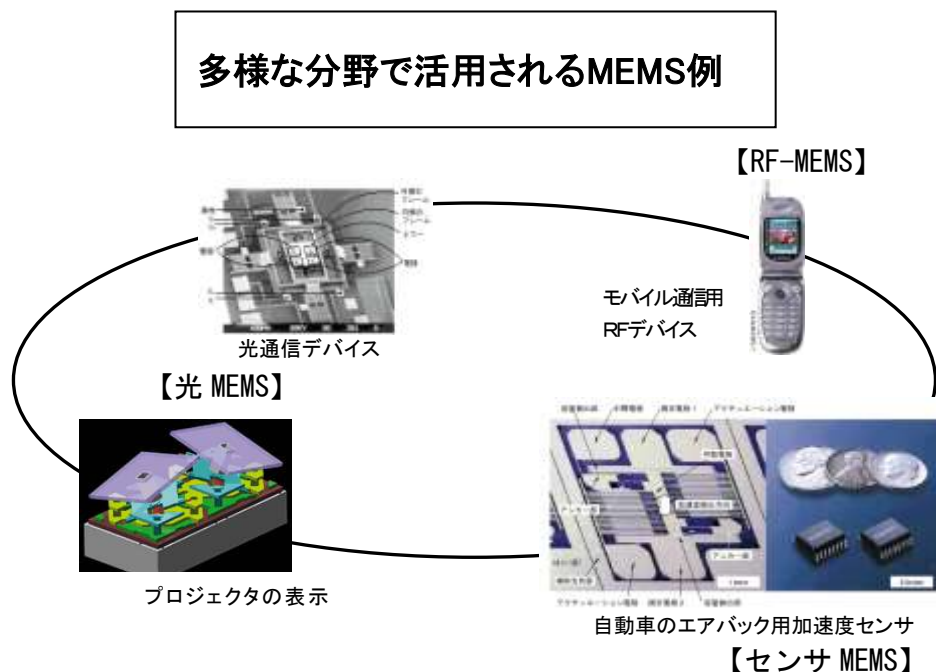
I. 導入シナリオ

(1) MEMS 分野の目標と将来実現する社会像

既に実用化されている単機能 MEMS については、自動車用センサやインクジェットプリンタヘッド等の分野で日本企業も健闘しているが、通信やプロジェクタ等に使われる光 MEMS や、今後の実用化が期待されるバイオ MEMS の分野では欧米諸国が一部先行している。我が国製造業の国際競争力を確保するためには、製造業の基盤を支えるキーテクノロジーの1つとなる MEMS の製造技術を一層高度化する必要がある。

一方、MEMS 産業の裾野を拡大し、多様な分野において多様な主体が MEMS 製品の開発・実用化に取り組むことが同分野の基盤強化のために重要である。特に、製造設備を有する大手企業のみならず、MEMS を活用した製品アイデアを有する異業種のベンチャー企業等が容易に MEMS 開発に取り組める環境を整備することが必要である。

以上の点から、①IT 技術、各種異分野技術等の先端的要素技術との融合を促進することにより MEMS の製造技術の一層の高度化をはかること、②MEMS デバイスの開発・実用化を促進するための環境整備を通して MEMS 産業の裾野拡大をはかり、人間生活の質の向上を実現するとともに、我が国経済社会の基盤である製造業の競争力の維持・強化を図ることを目的とする。これにより、後述するような環境・エネルギー分野、医療・福祉分野、安全・安心分野を実現する革新的な MEMS 製品群を生み出すプロセス技術を開発する。



10年後のMEMS製品の具体的イメージ

(参考)

【光 MEMS】

MEMS 技術を用いることにより、光通信網で用いられる小型、高性能の光スイッチが実現し、従来の光電変換型のスイッチに比べ、省スペース、省エネルギー、低コスト化の効果が得られる。これにより、通信速度の向上とともに災害時のバイパス回路の冗長度が増すなど高度情報通信社会の一層の高速化、信頼性向上に貢献することが期待される。さらに、AO (Adaptive Optics) やイメージング装置等の光の計測の高分解能・高機能およびマイクロ波フォトニック分野での応用が期待される。このような光 MEMS の実現には、立体構造上へのパターン形成技術、機能性材料の開発とその厚膜形成技術、制御用素子との集積化技術などが重要と考えられる。

【RF-MEMS】

携帯電話等のモバイル機器に用いられている高周波部品の多くが MEMS 部品に置き換わることにより、低消費電力、低コストでの数十 GHz の通信帯域が利用可能になり、有線 LAN 並みの情報伝達能力が実現される。また同時に高周波部品の一体化製造が可能となり、携帯電話の省電力、省スペース化、高機能化が図られる。このような RF (Radio Frequency) -MEMS の実現には、機能性材料の開発とその厚膜形成技術とナノ材料局所形成技術などが重要と考えられる。

【センサ MEMS】

自動車のエアバッグ作動スイッチとして既に用いられている加速度センサ等の MEMS が、より小型化、低コスト化、高機能化することで、現状では高級車にしか採用されていないようなセンサ(各種姿勢制御用センサ、赤外線センサアレイ、障害物探知用のレーザーレーダ等)を小型の一般車に採用することができ、交通のより一層の快適性、安全性の向上に資する。また、携帯電話をはじめとする通信分野、アミューズメント分野、セキュリティ分野、宇宙分野等幅広い分野で小型・高機能センサが使用される。このようなセンサ MEMS の実現には、MEMS・半導体共存構造の成形技術と MEMS・半導体共存の接合・組立技術などが重要と考えられる。

【バイオ MEMS】

携帯可能な安価で小型の生体成分検査キット・バイオセンサを用いたウェアラブル MEMS デバイスが開発され、病院外(在宅や屋外)での診断や予防医療が広く行われるようになる。携帯電話やインターネットに接続した情報端末との組み合わせによりその効果は更に大きくなる。各種バイオ MEMS の実現には、化学的・バイオ的表面修飾技術とナノインプリンティング技術、MEMS をプラットフォームとした細胞・生体高分子の研究用デバイスおよび細胞・組織両方を対象とする再生医療用プラットフォームの実用化が重要と考えられる。この実現には、分子・細胞と融合した計測方法技術および MEMS 構造の構築やマニピュレーション技術等と生体適合性材料の技術が重要と考えられる。

上記に加え、それぞれの MEMS が他の MEMS や CMOS※1-LSI などの半導体回路と一体集積化され、一層の小型・高機能化、及びトータルとしてのコストパフォーマンスの向上が図られることにより、自動車分野での用途拡大や情報・通信分野、医療・福祉分野、食品分野でのコンシューマ用途への展開などを主として、広範囲なアプリケーションの拡大が予想される。

※1 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)：相補型金属酸化膜半導体

20 年後の MEMS 製品の具体的イメージ

(参考)

MEMS はトップダウンプロセスである微細加工と、ボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合したマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的キーデバイスとして広く浸透している。

◆環境・エネルギー分野

【エネルギー・ハーベスティングデバイス】

光・熱・振動・生体物質等周辺環境からエネルギーを吸収し、蓄電する小型デバイスが、マイクロ加工とナノ・バイオ融合によるエネルギー変換効率の向上と、実効表面積の向上の両立によって実現する。このデバイスは未利用エネルギーを有効に利用できる優れた環境性を有するが、さらに省電力・高効率化が進んだ各種センサ、アクチュエータと組み合わせられ、大きな波及効果を生む。例えば、ワイヤレスセンサネットワークを構築する際に、本デバイスを各ノードに組み込むことで、電池交換等のメンテナンスフリーとなり、社会全体に広がり快適・安全・安心な社会が実現される。また、体内埋込機器のエネルギー自給が可能となり、健康・医療分野での QOL (生活の質) 革新に寄与する。このデバイスの実現には、3 次元ナノ構造形成技術と、新規の有機機能材料、バイオ材料に加え、それら材料とナノ構造表面との界面制御技術が必要となる。また、実用化に際し、十分な電力供給を可能とするため cm オーダーの面積が必要となるが、ナノ構造を広い面積全体に実現していく大面積化もポイントとなる。

【オンサイト環境浄化デバイス】

大気、及び水質の浄化は人口の急速な増加が現実のものとなる 21 世紀半ばにおける世界規模の課題である。大気浄化に関しては自動車、湯沸かし器、メタノール使用小型燃料電池などから排出される二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物などの大気汚染物質を、発生源に極めて近い場所、すなわちオンサイトで固定し、大気中への排出を防ぐ小型デバイスが実現される。一方水質浄化は水の有効利用ニーズの高まりに対応し、使用後の上水を浄化した中水を利用する小型オンサイト水浄化システムが一般家庭に普及する。これらデバイス、システムはマイクロ加工と、ナノ構

造製作技術、微生物を利用するナノ・バイオ融合、により実現する。これらの汚染物質は、いったん排出されれば極めて低濃度となり回収が不可能となる。しかし、高濃度である排出源近傍において高効率に汚染物質を固定することができる本デバイスは、大きな優位性を有する。例えば二酸化炭素においては、これまで排出量のほぼ半数を占めておりながら、回収が全く不可能であった分散排出源からの二酸化炭素を回収することで、地球温暖化防止に対し極めて大きな貢献となる。このデバイスの実現には、汚染物質を分離するフィルタ製作のためのナノ構造作製技術、汚染物質を吸収・固定するナノ構造をもつ新規材料及びその加工技術、また有害物質固定を実現する微生物や生体物質をナノ構造表面上で機能させるためのナノ・バイオ界面制御技術が重要となる。実用化に際しては、汚染物質排出量に応じ、cm オーダーにまで大面積化する技術、およびパッケージング技術がポイントとなる

【超高感度環境物質検出デバイス】

極微量の環境物質を、高感度に、かつオンサイトで検出する小型デバイスが実現される。金属ナノ構造による表面電場増強の利用、自己組織単分子膜（SAM）の選択的成膜などによる表面機能付加による検体の選択的吸着、マススペクトロメータや THz 分光分析装置のような高性能であるが大型、高価な装置をダウンサイズしてコモディティ化するような技術開発により実現する。本デバイスは特にマイクロ加工により小型化された流路、反応チャンバなどの化学分析システムと組み合わせることによりオンサイト計測が可能となり大きな波及効果をもつ。例えばセンサネットワークのセンサとして機能し、各地の環境汚染物質をリアルタイムで高感度に検出することで、安全・安心な社会へとつながる。実用化に際しては、再現性が高く、また使い捨てが可能な安価な製作プロセスの開発が不可欠である。

◆医療・福祉分野

【超小型体内留置デバイス】

体内局所に長期間留置可能な超小型デバイスが実現される。腹腔や皮下、消化器官内・血管内などに滞在し長期間の物理センシングおよび生体成分センシングを可能にする。一定の場所に位置する他、受動的な移動、自ら能動的に移動することでがんなどの病変部を高い確率で発見し、必要に応じて病変部を治療することもできる。このため早期発見率、治癒率が向上する。バッテリーにより電氣的に駆動されるデバイスの他、高周波給電によるワイヤレス駆動や、電源を必要としない原理の超小型型デバイスも考えられる。例えば微粒子型デバイスとして体外からの X 線や超音波、磁気などの働きかけによって周囲の環境によって造影状態が変化する造影剤のように機能し、デバイス周辺の血糖値や温度、圧力などの情報を 24 時間モニタリングできる。血液循環において肝臓の門脈などに小型のデバイスを長期間滞在させることが可能であり、糖尿病患者の血糖管理などに役立つ。これらの体内留置デバイスの実現には、異種材料により構成される 3 次元構造形成と、長期間の体内留置を

可能とするナノ界面制御技術が不可欠である。

【生体機械ハイブリッドデバイス】

生体分子や細胞などが融合したハイブリッドなデバイスが実現される。生体材料や機能的な高分子材料を用いることで生体情報や環境情報を、従来のセンサに比べ、高速・高感度にセンシングすることができる。これらは、生体に馴染む材料や機構から成り立っているため、生体と機械とのインタフェース(BMI(Brain Machine Interface)など)の強力なツールとなる。たとえば、生体分子として膜タンパク質などが活性を維持したまま人工膜上に再構成され、匂いセンサや味センサなどの超高感度化学量センサとして機能する。また、フレキシブル基板上に神経細胞が3次元培養され、これらを脳表面に当てることで、神経細胞が脳内に軸索を伸ばし、所望の細胞とシナプス結合できるようになる。人工デバイスで制御可能な細胞を通じて、フレキシブル基板から電気・化学的な信号を計測したり、刺激が行なえるようなインタフェースが実現する。これらのデバイスの実現には、生体材料の活性を維持したまま組み込むナノ界面制御技術が必要となる。

【シート型健康管理デバイス】

体表面に湿布のように貼り付けることによって、健康を管理するウェアラブルデバイスが実現される。フレキシブルな多層構造の中に無数のセンサやアクチュエータが分布し、貼った部分の組織表層ばかりでなく内部の情報をセンシングし、裏面ディスプレイに可視化表示したり、貼った部分からのセンシングに基づいた、きめ細かい体内への投薬操作や傷口の治癒促進など簡単な作用を施すことができる。このようなウェアラブルデバイスは携帯電話やインターネットに接続した情報端末との組み合わせにより情報の集積分析、リアルタイムな診断が可能となりその効果は更に大きくなる。たとえば画像診断においては、シート表面に薄型超音波センサアレイが集積化され裏面には平面フレキシブルディスプレイがあるデバイスでは、取得した超音波エコー画像を素人でも2次元の大面积で観察できる。侵襲なく貼り付けることができるため、健常者でも血流や心臓の様子などを判断でき、健康管理に利用できる。また、手術時に医師が容易に体内を観察できるツールにもなる。このようなデバイスの実現には、伸縮性のある配線やデバイス技術、大面积集積化技術が重要となる。

◆安全・安心分野

【ユビキタスセンサネットワーク用多機能センサデバイス】

多数で多様なセンサが分散配置され、センサ同士がアドホックネットワークを形成して、ネットワークを通じて様々な状況や情報の入手が可能となり、防犯・セキュリティ、環境リスクへの対応、農産物のトレーサビリティの向上が図れ、安全・安心な社会を実現するユビキタスセンサネットワークを構成する多機能センサデバイスが実現される。さらに、効率的に広域を観測するために、センサネットワーク

を拡大し、宇宙空間からの災害監視や地球観測が可能な革新的なセンサデバイスが実現される。これらデバイスの実現には、高アスペクト比・高密度 3 次元ナノ構造を低損傷かつ十分なスループットで製造する技術、必要とされる部位に選択的にナノ材料を自己組織化させる技術、3次元ナノ構造表面を局所的に修飾する技術、3次元構造表面に均一にナノ構造を転写形成する技術等が必要となる。

【雰囲気伝送・再生デバイス】

人と人とのコミュニケーションをよりやさしく容易にする未来デバイスが実現される。例えば人間の五感のうち、20 世紀よりすでに実用化されている聴覚、視覚伝送デバイスに加え、臨場感の元になるにおいや触覚のセンシングと伝送を可能とするデバイスが出現する。本デバイスは化学物質や触感などを検知するセンサと、再生のためのアクチュエータを基礎部品とし、それらを携帯端末に実装した「集積化タイプ」と、壁紙並みに薄くて軽量大面積シート中にちりばめられた「壁紙タイプ」として実装され、視覚や聴覚素子と組み合わせて超臨場感を手軽に、いつでも、どこでも得ることができるようになる。

【壁紙型アンビエントインテリジェンスデバイス】

壁紙のように軽量かつ大面積を覆うシートエレクトロニクスデバイスが、視覚、聴覚、触覚、嗅覚などの雰囲気伝送に重要な役割を果たすとともに、安全・安心・豊かな生活に貢献する。たとえば、シール状のデバイスを張り合わせるだけで作製可能なインタラクティブ掲示板により、見る人に合わせた情報をリアルタイムで提供するとともに、ネットワーク検索機能や翻訳機能により人と人とのコミュニケーションをより自然に行う手助けをしてくれる。また、壁紙デバイスが環境の異常を検知し、携帯端末と連動して安全・安心な暮らしをサポートする。

このようなデバイスの実現には、大面積シートの加工技術や機能素子のシートへの埋め込み技術、量販店で購入した部品をシール貼りの要領で重ねるだけで配線が自動的に形成される自己組織的配線技術、その場で柔軟に状況認識を行うことのできる集積回路システム技術、などが必要となる。

【万能携帯】

壁紙型デバイスと連携して、視覚、聴覚、触覚、嗅覚などの雰囲気伝送に重要な役割を果たすとともに、安全・安心・豊かな生活に貢献する。顔と名前の一致しない人の記憶を呼び覚ましてくれたり、翻訳機能により言葉や習慣の違う人々の交流を容易にしたりと、人と人とのコミュニケーションをより自然に行う手助けをしてくれる。また、携帯端末に実装可能に小型化されたレーダー、環境センシングデバイス、ヘルスケアデバイスがすべて「万能携帯」に実装されることにより、暴漢・自動車などの接近、危険な化学物質濃度の上昇などの危険な状態を避けることを可能にし、急病や急な事故などを自動的に検知し救助を求めることができるようになる。これらにより、安全・安心・豊かな生活に貢献する。デバイスの実現のために

は、マクスペクトロメータや THz 分光分析装置のような、高性能であるが大型、高価な装置をダウンサイズしてコモディティ化するための技術開発、特に深掘り 3次元構造と、3次元構造上への成膜技術、その場で柔軟に状況認識を行うことのできる集積回路システム技術、などが必要となる。

(2) 研究開発の取り組み

研究開発の推進については、MEMS の一層の高度化に資する技術開発が重要である。例えば、高集積化・複合化・ナノ機能付加を図るとともに、次世代キーデバイスを生み出すための革新的デバイス基盤技術を確立するため、産学官連携のもと、従来異分野とされてきたバイオテクノロジー等との融合を図りながら研究開発を促進することが必要である。

このため、MEMS の一層の高度化に資する技術開発(高集積・複合化・ナノ機能付加技術、革新的デバイス基盤技術、等)を実施する。

(3) 関連施策の取り組み

MEMS 技術・製品を世界市場に広く普及するために技術戦略マップに基づく MEMS 標準化戦略の策定、国際規格案の開発、提案、推進等の標準化活動に継続的に取り組むことが重要である。

MEMS の一層の実用化促進を図るため、他産業の企業や製造設備を有していない企業でも容易に MEMS ビジネスに参入できるように、MEMS 用設計・解析支援システムを開発した。その成果を活用しつつ、実習を中心とした人材育成及び試作環境の充実、製造拠点(ファンドリー)強化など MEMS 産業全体の競争力の維持・強化を図ることが重要である。

これらの取り組みは、MEMS の新たな製造技術開発の進捗に合わせていち早く実行することが重要である。

[導入補助・支援]

- ・研究開発施策の成果を活用した MEMS 用設計解析ソフト(MemsONE Ver. 1.0)の商用展開や、MEMS ファンドリーサービス(MEMS 設計・試作・製造の受託サービス)のネットワーク展開が図られている。
- ・MEMS 関連産業の活性化を目指し、特に産業強化と裾野拡大のため、MEMS 開発を容易にしファンドリー産業などへスムーズに繋ぐ DD センターの設立。

[基準・標準化]

- ・IEC/TC47(半導体デバイス)において、MEMS 構成材料の試験方法、加工プロセスの評価法、基盤共通複合分野の試験法等が検討されている。

[知的基盤整備]

- ・研究開発プロジェクトにおいて、研究開発の成果を MEMS 知識情報データベースとして整備する取り組みが進展している。

例 1)高集積・複合 MEMS 製造技術開発プロジェクト(事業期間:2006 年度~2008 年度)

では、成果として得た知識データの収集・整理を実施している。

例 2) 異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(2008 年度より実施)では、開発によって得られる新たな知見について、系統的に収集・蓄積してデータベース化することが研究開発計画に位置付けられている。

〔広報・啓発〕

- ・世界最大規模の MEMS 等に関する国際展示会である、マイクロマシン/MEMS 展の開催を支援。

〔人材育成〕

- ・産学連携製造中核人材育成事業(経済産業省委託事業)において、以下の人材育成が実施されている。

例)「MEMS 人材育成実証講座」、「次世代産業基盤技術となる MEMS 関連産業人材育成システム」や「マイクロ・ナノ量産技術と応用デバイス製造に関する新事業開拓イノベーション人材育成」などのプロジェクトを通して MEMS 開発の中核をなす人材の育成が試みられている。

〔産学官連携〕

- ・一つの研究開発拠点に大学、複数企業が集まる集中研方式にて、平成 20 年度より異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトが実施されている。

(4) 海外での取り組み

- ・海外での大学等の MEMS 関連研究開発機関の代表例として以下が挙げられる。

◆欧州

ドイツ： フラウンフォーファー研究所 (Fraunhofer-Gesellschaft) IZM (Institute for Reliability and Microintegration)、IMS (Institute for Molecular Science)、IIS (Institute for Integrated Circuits)、IPMS (Institute for Photonic Microsystems)

フランス： 原子力電子情報技術研究所 (Leti、Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information)

国立科学研究センター (CNRS、Centre de la National Recherche Scientifique)

スイス： ニューシャテル大学マイクロ・テクノロジー研究所
CSEM (Swiss Center for Electronics and Microtechnology, Inc.)
スイス連邦工科大学 (EPFL、Ecole Polytechnique Federal de Lausanne: Federal Institute of Technology)

ベルギー： IMEC (Interuniversity MicroElectronics Center)

フィンランド：技術開発研究センター (VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus)、Technical Research Centre)

◆北米

- 米国: カリフォルニア大学 BSAC (Berkeley Sensor and Actuator Center)
スタンフォード大学 CIS (Center for Integrated Systems)
ミシガン大学集積化ワイヤレスマイクロシステム研究センター (WIMS, Center for Wireless Integrated Microsystems)
マサチューセッツ工科大学 MEMS@MIT (Massachusetts Institute of Technology)
ジョージア工科大学 CMMT (Center for MEMS and Microsystems Technologies)
サンディア国立研究所 (SNL, Sandia National Laboratories)

◆アジア

- シンガポール: IME (Institute of Microelectronics)
シンガポール製造技術研究所 (SIMTech, Singapore Institute of Manufacturing Technology)
- 台湾: ITRI (Industrial Technology Research Institute)
- 中国: 清華大学
北京大学
上海交通大学
上海マイクロシステム・情報技術研究所 (SIMIT, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology)
- 韓国: 韓国科学技術院 (KAIST, Korea Advanced Institute of Science and Technology)
KIMM (Korea Institute of Machinery and Materials)

- ・ MEMS 関連の欧州、米国、中国における国家レベルのプロジェクトの状況は以下の通りである。

◆欧州

欧州の大規模プロジェクトである「FP7 (EU 第 7 次研究枠組み計画)」は 2007 年にスタート、2013 年までの 7 年間に 8 兆 5,000 億円を投じて広範囲の研究開発を進める。この中でマイクロ・ナノデバイス関連テーマである「ナノサイエンス・ナノテク・材料・新生産手法」には 3,960 億円が投じられる。テーマのキーワードは「コンバージェンス (融合)」であり、さまざまな機能を 1 つのデバイスに集約することを目的としている。

◆米国

DARPA (国防総省高等研究計画局) が「Nano-MEMS Program」プロジェクトを推進。2006~2009 年に 128 億円を投じる。ハイリスクハイリターンである 74 テーマを推進している。バイオを含む多様な機能と LSI などとの融合を進める研究テーマが多数あ

る。

◆中国

中国では 2005~2010 年の 6 年間で 45 億円を投じ、MEMS/NEMS(Nano Electro Mechanical Systems:ナノ電気機械システム) 関連研究を加速させる。これは年間 10 億円弱の規模となる。

(5) 改訂のポイント

今回は改訂を行っていない。

II. 技術マップ

(1) 技術マップ

MEMS は、小型で省エネルギー性に優れた高性能の部品を作ることが出来るため、通信、自動車等の既存の産業分野における部品の小型化・高機能化・省エネルギー化のための代替部品やバイオ分野における部品の小型化による新規部品としてのニーズが高まると見込まれている。

また、MEMS は、トップダウンプロセスである微細加工と、ボトムアッププロセスであるナノ・バイオプロセスとを融合したマイクロ・ナノ統合製造技術の確立により、その応用範囲を急速に広げ国家・社会的課題である「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的キーデバイスとして広く浸透すると予測される。(上記の参考:10年後および20年後のMEMS製品の具体的イメージ)

このようなニーズに対応するためには、MEMS 製品の高機能化（高速スイッチング、小型化等）及びMEMS 製造プロセスにおける低コスト化と、設計・解析技術等の基盤技術の確立が喫緊の課題であり、技術マップにおいて、技術課題をエッチング技術、成膜技術、成形技術、形成技術、異種融合技術、プロセス連続化・大面積化技術、前・後処理技術、実装技術、検査・評価技術、設計・解析技術、製造システム技術等に大別した上で、それぞれについて詳細に示した。個々の技術の「出口」については、MEMS 製品が非常に広範囲に応用されうるものであることを踏まえ、主として想定される応用分野を技術ごとに示した。

(2) 重要技術の考え方

上記 I、II を踏まえれば、

- ① MEMS の高機能化、または低コスト化に大きく貢献する技術
- ② MEMS 全般に広く貢献する基盤技術

が重要技術の評価の視点として挙げられる。

また、2025 年までを考えると、その技術が中期的な視点で重要なものか、長期的な視点で重要なものかを評価しておくことが必要である。そこでこれらの視点から技術を評価し、色分けして示した。

(3) 改訂のポイント

- エッチング技術 低環境負荷プロセス、成型技術 低環境負荷成型技術等の要素技術を追加した。

Ⅲ. 技術ロードマップ

(1) 技術ロードマップ

技術マップに示した重要技術課題ごとに、研究開発により達成されるべきスペックを示した。

(2) 改訂のポイント

- エッチング技術 低環境負荷プロセス、成型技術 低環境負荷成型技術等の各要素技術のスペックについて、詳細に見直しを行った。

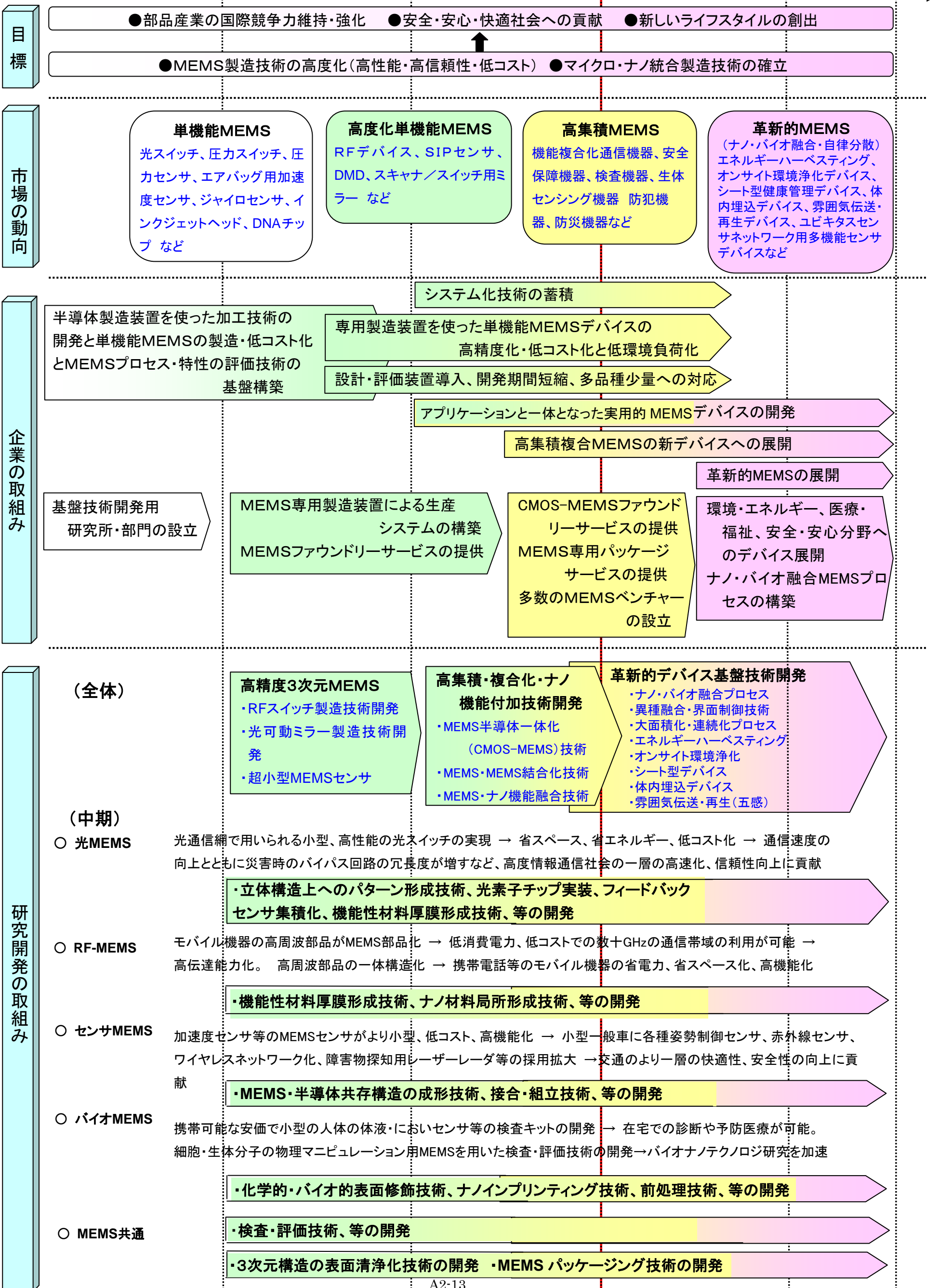
Ⅳ. その他の改訂ポイント

○応用事例の追加

- MEMS 製品等デバイスの将来像をイメージし易くするため、センサネットワークに焦点をあて、CO2 削減目標の達成や少子高齢化に対応した安全・安心の確保等の社会課題を解決する具体的なシステムを対象として、6分野の課題解決型 MEMS デバイス技術について応用事例を取りまとめた。【参考資料：応用事例～課題解決型 MEMS デバイス技術～】

MEMS分野の導入シナリオ(1/3)

(~2000) 2000 2005 2010 2015 2025



MEMS分野の導入シナリオ(2/3)

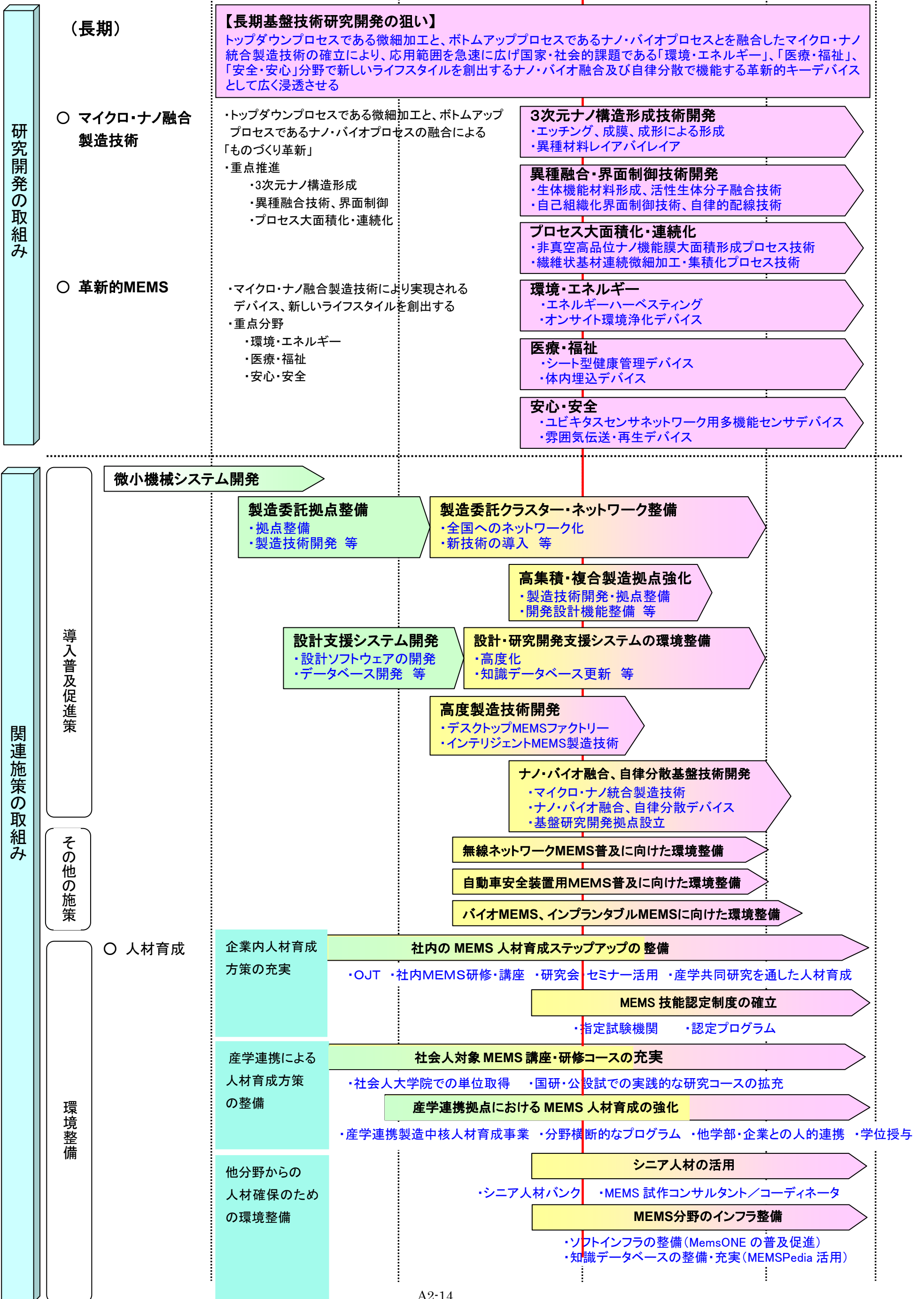
2000

2005

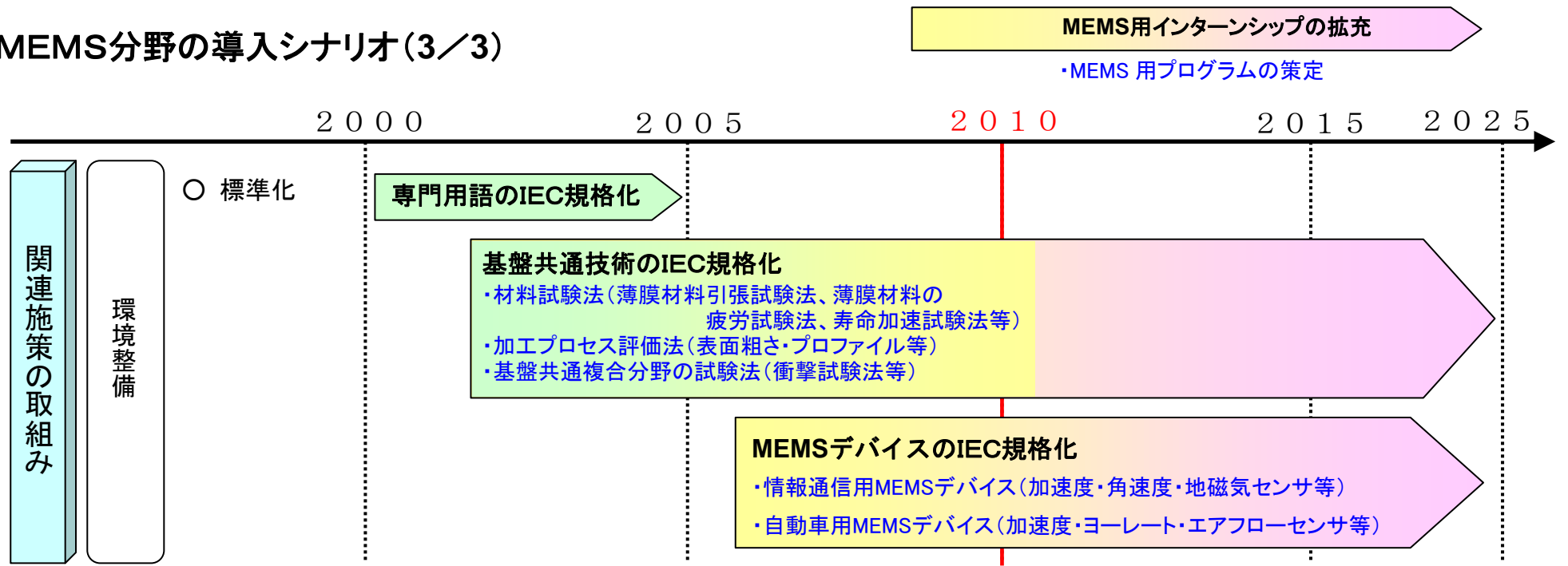
2010

2015

2025



MEMS分野の導入シナリオ(3/3)



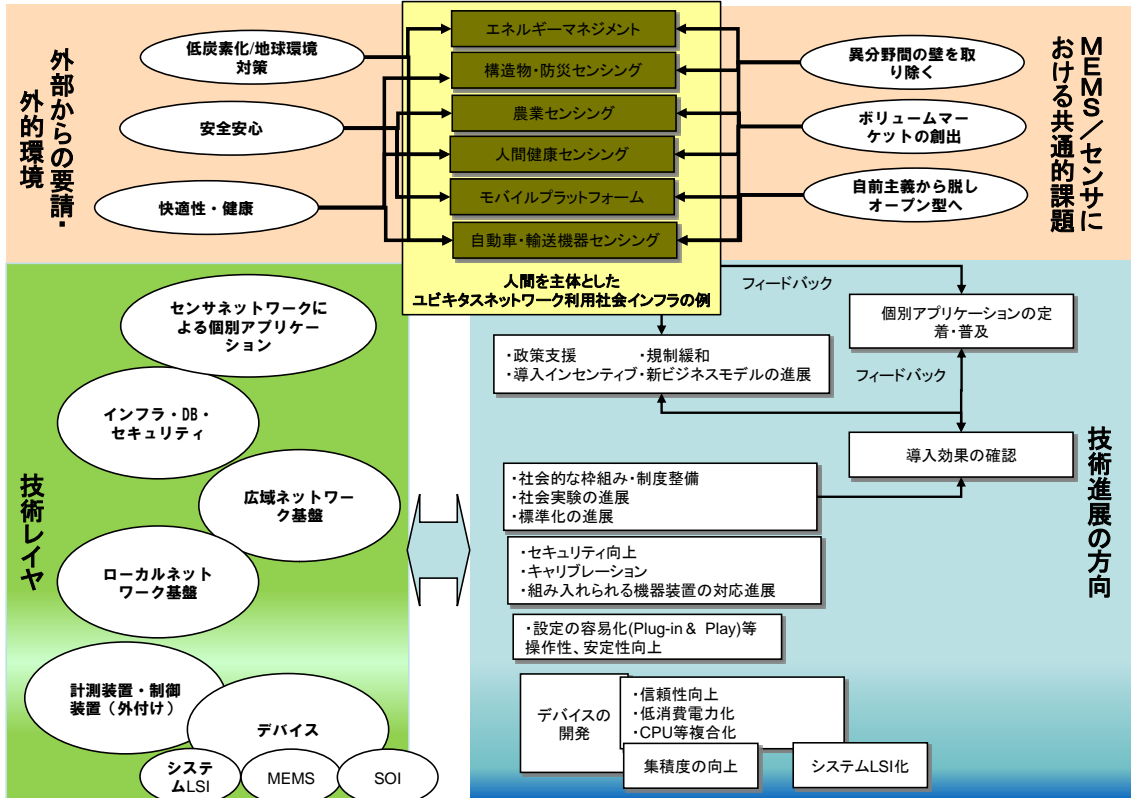
応用事例

～課題解決型MEMSデバイス技術～

これまでの技術開発は技術の発明や改良が重視され、先行してきたが、今後は人が主体となり人のために働く技術や、社会課題解決に資するという視点から技術が展開されることを考慮すべきである。MEMS技術についてもその応用範囲は、10年後には現状の機械・電子分野以外へもさらに拡大する見込みであり、ネットワークやITシステムあるいは機器・装置に組み入れられることによって、利便性の高い、社会的課題解決に資する“課題解決型MEMSデバイス技術”を活用したセンサーネットワークシステムが創出されることとなる。例えば、海外での事例として、需要側消費電力を消費機器毎にリアルタイムに計測し、供給側に通知することで供給側の制御や利用側の省エネにつなげる（「スマート・グリッド」）システムと電力・環境センサデバイス、農地にセンサを配置し気象状態モニタリングによって給水や肥料を調節するシステムとその気象・土壌センサデバイス、などが知られている。また、モバイル機器の心臓部（CPU・周辺部）もオープン化され、プラットフォーム化しMEMSセンサ等異メーカーのデバイスがソフトウェア共々実装され多様な価値を生み出している。

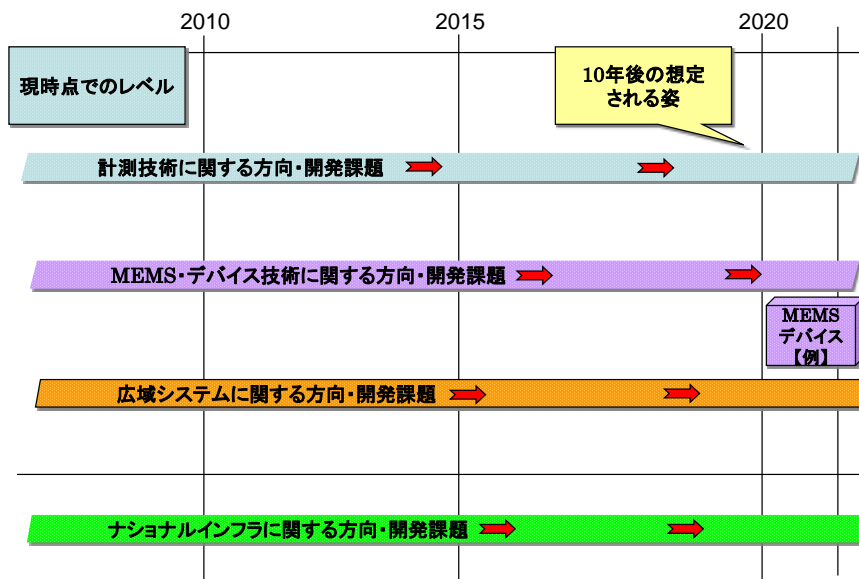
本応用事例ではセンサネットワークに焦点をあて、CO2削減目標の達成や少子高齢化に対応した安全・安心の確保等の社会課題を解決する具体的なシステムを対象として、MEMS・センサ等デバイスの将来像をイメージし易くするため、(1) エネルギー・マネジメント・システム、(2) 構造物・防災センシング技術、(3) 農業センシング技術、(4) 人間の健康に資するセンシング技術、(5) MEMSによるモバイルプラットフォーム技術、(6) 自動車・輸送機器センシング技術、の各分野において横断的見地から整理し、代表的な技術、課題及び方向性をとりまとめ、全体システムのイメージを掲示するとともにマップに展開した。（応用事例Ⅰ～Ⅵ）

10年後のセンサネットワーク全体システムのイメージ



分野によっては、デバイスとしての技術課題以上に、計測技術、システム技術、データベースインフラ、ネットワーク、社会システムといった周辺環境に問題点や大きな研究開発要素があることも考慮しつつ、上記事例のような利用システムがどのように展開していくかを技術ロードマップに描くことで、開発課題や実現のためのネックを明らかにすることを目指した。

技術ロードマップの凡例



応用事例 I (エネルギー・マネジメントに資するセンサ技術)技術マップ

～10年後のエネルギー・マネジメント・システムの姿～

CO2削減

省エネ向上

快適性との両立

フレキシブルな
マネジメント

トレンド

① 産業用に加え民生用、小規模オフィス等のCO2削減進展、② きめが細かく大きな省エネの実現、③ 柔軟性・広域性の拡大

現状

概要

- 個別機器について、センサを活用して省エネを行うものが登場。
- 環境については体感程度、システムも機器メーカー単位。

センシング・制御

- 器具や室内にセンサ機能が付与、入退室の感知、判断。
- 入退室の感知等によるOn/Off。
- 洗濯機や冷蔵庫等の家電製品でセンシングによる制御機能が実現。
- 広域に及ぶシステムは未実現。

デバイス・ネットワーク

- 一般利用できるセンサデバイス未。
- ネットワーク仕様未確立、未標準化。
- 一部商用化されているものの、メーカー独自仕様でコンパティブルでない。
- 一部商用化されているデバイスもあるが、消費電力大、信頼性未確立。
- ネットワークもメーカー独自。

環境と消費エネルギー量の把握とそれによる制御

- ✓ 消費エネルギーのきめ細かい把握技術
- ✓ 快適性のモニタリング技術

広域にわたるセンシングデータの活用

- ✓ 中央集中型配電システムにローカルな発電システムが付加・管理技術進展
- ✓ 複数サイトにまたがる省エネルギーマネジメントシステムの進展

デバイス・ネットワークの普及と標準化によるユーザー選択向上

- ✓ 安価で高信頼性デバイス普及
- ✓ 安定的で導入の容易なネットワーク体系の普及
- ✓ 普及に資する設定やメンテナンス技術の確立
- ✓ 長寿命化技術、メンテナンスレスシステム

概要

- 器具・装置や空間単位での消費エネルギーのリアルタイム、時系列把握と制御が実現。
- 環境についてのきめ細かい把握や快適性計測がエネルギーマネジメントに取り入れ。

センシング・制御

- 器具や部屋で必要とされる機能に応じてエネルギーが投与されるシステム。
- 個人の快適性に配慮したエネルギーの調節。
- 単独の製品や住戸単位でなく複数の製品や住戸間でセンシングによる制御機能が実現(ピークシフトやピークカットなど)。
- 新エネルギー・ローカルエネルギーの利用のシステムへの取り入れ。

デバイス・ネットワーク

- 外付け型、内蔵型種々のタイプのセンサデバイスが普及。
- ネットワーク仕様が標準化され、ユーザーはプラグアンドプレイ式で操作可。
- ネットワークの広域への接続が進む。
- デバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上、メンテナンスフリー化。

将来

応用事例Ⅱ(構造物・防災センシング技術)技術マップ

～10年後の構造物・防災センシング技術の姿～

社会資本ストックの
合理的管理

メンテナンス性向上

安全な構造物

構造物寿命延伸

トレンド

- ① 構造物損傷・劣化の程度、耐震性、変位等のセンシング技術が進展、
- ② 保守の効率化、予防保全の進展、
- ③ トータルとして安全性と快適性の向上

現状

概要

- 構造物のメンテナンスについては、現状は目視、非破壊検査など、一部地震計、ストレインゲージ、加速度センサなどが利用。
- 計測データと構造の因果関係解明は不十分。
- 防災上滞り位置ずれセンサネットワーク実験。

センシング

- 非破壊検査(超音波、X線等)は内部の組成等を分析。
- ストレインゲージによる応力歪み計測、動き観測に加速度センサ活用、変位の計測にはポテンショメータ等が利用されている。
- 以上を目的によって組合せているがデータと現象との相関未解明。

デバイス・ネットワーク

- デバイスは一般の機械計測用がそのまま使用されている。MEMS応用は未。
- ネットワークは特定小電力、ZigBee、Mote(米国仕様)等が実験レベルで利用されている。
- 線状、面状構造物には既成デバイスを工夫して応用、eテキスト研究開発中。

センシング活用によるメンテナンスの高度化

- ✓ センシングデータと損傷・劣化度、耐震性能、部品交換・補強等との相関性明瞭化
- ✓ センシング技術や対象物の拡大によるモニタリング能力の向上
- ✓ モニタリングによる予防保全ないし耐用年数の延長

デバイスとネットワーク進展による構造物センシング技術の向上

- ✓ 安価で高信頼性デバイス普及
- ✓ 安定的で導入の容易なネットワーク体系の普及、無線通信の普及。
- ✓ 長寿命化技術、メンテナンスレス、キャリブレーション組み入れ型計測システム

概要

将来

- 国内では新規投資よりメンテ投資が主となる。
- 目的別のセンサ技術が明らかとなり、標準的な計測システムが確立、実用化される。
- 計測デバイスの精度、校正方法についても標準が確立。

センシング・制御

- 変位、加速度、応力、等の標準的センシング技術が確立。
- 構造物の組成や組織変化の標準的モニタリング技術が確立。
- 地震・災害対応へのセンシング応用が進展。
- 接合部や部材・部品など構造以外部のチェック・モニタリングシステムが導入。

デバイス・ネットワーク

- メモリやCPU内蔵複合型センサデバイスが普及し、構造物の履歴把握等に活用される。
- デバイスへのMEMS採用が進展。
- 無線ネットワーク仕様が標準化。
- ネットワークの広域への接続が進む。
- デバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上、メンテナンス・キャリブレーションフリー化。

応用事例（農業センシング）技術マップ ～10年後の農業センシング技術の姿～

生産性向上

安全安心・省エネ

品質向上・コスト削減

トレンド

① 農業へのセンシング技術取り入れが進展、② それを実現するデバイスの開発と通信機能取り入れ、③ 耐環境、使い捨て等周辺アプリケーションの取り込み進展

現状

概要

- 土壌分析に基づく給肥、給水（バッチ式、ノウハウ主体）。
- pH、ECセンサの試作と実験。
- 海外でワインぶどう畑への実システム稼働（気象観測と給水等制御が主）。

センサ

- 温度、雨量、照度等の気象環境センサはまだ大型で高価。
- pH、ECセンサが半導体プロセスで試作されている。
- 土壌粒度、土壌組成等はディスクリートレベル。

デバイス・ネットワーク

- 海外で、ネットワーク（ZigBee等適用）化が進展。
- わが国では、中継装置の仕様とセンサ電源供給に課題、ネットワーク化は給水管理程度。
- センサデバイスは研究開発途上。

農業生産性向上のために計測すべきデータの明確化

- ✓ 計測技術とデバイスの進展により農業関連の自然データと生産性との関係が解明される
- ✓ データの蓄積（気象、土壌、その他環境、収穫物の性格）
- ✓ 化学量や粒度のようなデータ計測のための高集積回路が開発

センサネットワークの実農場への適用・活用

- ✓ 厳しい周囲環境に対応したセンサの開発
- ✓ ロバストなセンサネットワーク仕様の確立
- ✓ 自律分散型センサ管理技術の研究開発
- ✓ 電力供給課題解決

（注）pH: potential Hydrogen、水素イオン濃度指数、酸性アルカリ性の度合いを示す
EC: Electric Conductivity、電気伝導度又は導電率

概要

- 気象と土壌の状態に関するセンサが実用化され農業への適用が進む。
- 気象、施肥、給水、成育度間のデータ蓄積。

センサ

- 土壌の、水分、pH、EC、粒度、リン、窒素、カリ等センサが実用化され農業に用いられる。
- 温度、湿度、圧力、照度、雨量、風力センサ等の利用が一般化。
- それらセンサデータと植物、動物の態様が徐々に明らかとなる。
- 気象データと植物、動物（細菌等）の因果関係が次第に明らかとなる。

デバイス・ネットワーク

- ネットワーク化が進み普及、ただし用途次第でバッチ式センシングシステムも普及。
- 省電力型、自己発電型、使い捨て型のチップが市場化。
- 自律分散型デバイスの管理技術が進展、標準化。
- MEMSデバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上等。

将来

応用事例Ⅳ(人間の健康に資するセンシング技術)技術マップ

～10年後の人間健康センシング・システムの姿～

24Hモニタによる
医療レベル向上
生活習慣病対策進展
予防型医療の進展
センシングデータ
で病の因果関係示

トレンド

① ネットワーク型センサデバイスにより24時間型のモニタリングが進展、② 対応する遠隔医療への抵抗減、予防型医療が緒につく、③ 未解明の病気等の因果関係が次第に明らかに

現状

概要

- いくつかの器具について通信機能付モデルが製品化、しかし普及はこれから。
- Bluetooth、Zigbee、小電力などがローカルに利用、広域はインターネットが主。

センシング・制御

- 血圧計や体重計にBluetooth等の通信機能が付与。
- 計測機器には情報処理能力がないため、PC等を組み入れたシステム構築が必要。
- センシングに関する医学的なオーソライズはなされていない。

デバイス・ネットワーク

- 非侵襲、ポータブルなデバイスとしては心電計程度(但し非オーソライズ)、他は既存製品に通信機能を織り込んだレベル。
- ローカルネットワーク仕様にはまだ不安定さ大、操作性も低レベル。
- 計測と広域通信とを(同時に)行うにはプロトコルが確立したとは言い難い。

予防医療の進展とそのためセンサネットワークが進展

- ✓ 予防型医療の進展により総医療費の節約が進む
- ✓ そのためのセンサモニタリングが進展

安定信頼性あるセンシング技術の活用

- ✓ センシング機器が医療機器として承認
- ✓ 価格や精度による複数レベルの計測デバイスが標準化
- ✓ LSI/MEMS化が進む

デバイス、ネットワークの技術向上とユーザー利便性の向上

- ✓ 医療用アンプ、A/D変換部の高集積化
- ✓ ローカルセンサネットワークの安定性、操作性の向上
- ✓ 広域ネットワーク上でのデータ連携技術の向上
- ✓ デバイス長寿命化技術、メンテナンスレスシステム開発

概要

- 通信付センサが普及し、24Hデータ収集が普及→医療高度化、通院頻度減。
- センサデータ活用による病気因果関係把握高度化と予防医療の進展。

センシング・制御

- 非侵襲/侵襲、ポータブルなデバイス(心電計、血圧計、血糖値計、脳波計)が普及。医療器具として承認、精度複数レベルで標準化。
- デバイスが小型化(MEMS化)し取り込んだ機器装置が登場(携帯電話、パソコン等)。
- センシングデータと病理との因果関係抽出が進む。

デバイス・ネットワーク

- 現在大型の計測装置が小型化、MEMS化。
- ローカルネットワーク仕様が向上(混信防止、無設定、ユーザーはプラグアンドプレイ式で操作可)。
- ネットワークの広域への接続が進み、計測操作と一体化(広域データ連携が進展)。
- デバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上、メンテナンスフリー化。

将来

応用事例 V (MEMSによるモバイルプラットフォーム技術) 技術マップ

～10年後のモバイルプラットフォームの姿～

トレンド

① 複数のモバイル通信方式搭載が進展、② それを実現するデバイスの高集積化、③ センサ等周辺機能の取り込み進展

- よりポータブル
- 安全安心への貢献
- 予防型医療への貢献
- 周辺機器との機能コンパチ進展

現状

概要

- ▶ LTEで始めて世界的に方式統一。
- ▶ 端末実装で半導体での高集積化は進んでいるが、基本はディスクリート回路の置き換え、回路部品点数は多い、方式毎に基本的に機種は別。

センサ

- ▶ GPS(の一部)、電子コンパス、加速度センサ、歩数計程度が取り入れられている。
- ▶ 医療計測装置、エネルギーモニタ機器等を中継する装置としての実験が進展。
- ▶ (ソフト)ブラウザ等との連携が一部実装。

デバイス・ネットワーク

- ▶ 一部無線LAN、Bluetooth、ZigBee等のセンサネットワークデバイスを搭載。
- ▶ ただし、部品としては個別でそれぞれに対応するチップにより実装。
- ▶ マルチ方式の実装も個別のチップによる。
- ▶ プラットフォームでは日本は海外の後塵。

回路簡素化を実現する LSI・MEMS技術進展

- ✓ LSIの高集積化とMEMS取り入れによりRF回路の簡素化が進展
- ✓ マルチRF(広域とローカル)回路が実現、進展
- ✓ アナログ回路にCPUやメモリ等を取り入れた高集積回路実装が進展

センサや情報処理機能の取り込みとセンシングデータの予防医療・省エネ等への活用

- ✓ センサのMEMS化による小型化、モバイル機器への実装可能に
- ✓ センサデータ(アナログ信号)取得と処理機能のLSI/MEMS化によりモバイル機器への実装が可能に
- ✓ PC等との情報処理機能のコンパチ化が進展

将来

概要

- ▶ 各国別の複数RF処理技術が一般化。
- ▶ 計測系デバイスを取り込んだシステムLSI。
- ▶ 種々の回路へMEMSの取り入れ。

センサ

- ▶ 心電計などとの連携が進み予防医療等に用いられる。
- ▶ プロジェクター、HD/3Dビデオ、位置センサ等の実装。
- ▶ 家庭等の機器のエネルギー監視機能の実装(ローカルネットワーク利用)。
- ▶ 転倒予知、救急医療向け基盤、等としての利用進展。

デバイス・ネットワーク

- ▶ 種々のタイプの無線通信方式対応のデバイスが普及。
- ▶ ローカル無線もチップ内に取り入れられる。
- ▶ センサネットワークと広域ネットワーク接続標準化。
- ▶ MEMSデバイスの消費電力小、自己給電、信頼性向上等。

応用事例VI(自動車・輸送機器センシング技術)技術マップ

～10年後の自動車・輸送機器センシング技術の姿～

CO2削減

省エネ向上

快適性との両立

安全な輸送

トレンド

- ① 内燃機関車、HEVそれぞれで燃費改善とCO2削減進展、EVの進展、② 高度ITS進展などによる渋滞の減や快適性向上、③ 鉄道でのセンサ利用進展、④ 安全性の向上

現状

概要

- 内燃機関車については、エンジン燃焼制御、エアバッグ、ナビ、タイヤ空気圧等多数センサが搭載。
- HEVが伸長中、EVへの期待高。
- 鉄道では構造物・土木への応用研究中、車両に導入(振り子式)。

センシング・制御

- 圧力、流量、酸素やNOx計測、加速度や角(加)速度、位置等の計測装置やセンサが搭載されている。
- 燃料噴射、エアバッグについてはセンサ+制御機能。一部操舵制御機能も。
- トンネル、土堤の位置センシング。

デバイス・ネットワーク

- 耐久性、信頼性の高いセンサデバイスが中心、MEMS応用は未。
- ネットワークは車内有線が主(CAN等)、外部とは高速料金徴収でDSRC、ナビ関係でモバイルネットワーク。
- タイヤ空気圧計測には無線が応用(外付けが主)。
- 鉄道では既成のNW(有線)利用が主。

自動車全般に燃費の向上と安全性の向上が進む

- ✓ 内燃機関車、HEV燃費がさらに向上
- ✓ HEV、EVが伸長、経験積み重ねにより性能と安全性の向上

センシングデータの活用による安全性向上

- ✓ 車外物件や障害物検知システムが普及、管理技術進展
- ✓ 車内人体センシングによる安全な運転管理や駐車管理システムの進展
- ✓ 足回りのセンシング・モニタリングを取り入れた燃費の向上技術

ITS進展によるCO2削減と快適性の向上

- ✓ 安価、高信頼性、長寿命、堅牢、メンテナンスレスデバイス普及
- ✓ 自動車、道路、鉄道に適するネットワーク体系の普及、無線通信の普及

概要

- 内燃機関車はまだ相当利用されているが、燃費が圧倒的に向上。EVも徐々に普及。
- HEVの普及は大きく進み、燃費も大幅改善。

センシング・制御

- エンジン・モーター系のセンサネットワークがさらに進展、タイヤ等駆動系を取り込んだセンシングと制御機能進化。
- MEMSによる高度エンジン室モニタ・制御。
- 保守系業務へのセンシング機能応用が進展。
- 高度で安価な安全モニタリングシステム(人の自動検知、交差点での障害物検知等)。
- 車内人のモニタリングによる安全面高度化。
- ITSの高度化(渋滞ゼロ)。

デバイス・ネットワーク

- 堅牢、長寿命なMEMS含む種々のセンサデバイスが普及。
- 無線ネットワーク仕様が標準化され、タイヤ-車両間、人-車両間、障害物-車両間等に適用進む。
- システムの複雑化により大容量の車内ネットワーク標準化(自動車、車両)。
- ネットワークの広域への接続が進む。

将来

事前評価書

	作成日	平成19年10月01日
1. 事業名称 (コード番号)	異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト	
2. 推進部署名	機械システム技術開発部	
3. 事業概要	<p>(1) 概要：</p> <p>MEMS 市場は、今後大幅拡大が見込まれ、2010 年には 1.2 兆円、2015 年には 2.4 兆円規模の産業に成長するものと予測されている。現在の自動車、情報通信分野への応用が中心であるが、将来は医療・安全・環境分野の市場拡大が見込まれている。</p> <p>MEMS にナノ・バイオという異分野の研究成果を融合・インテグレーションすることにより、医療・安全・環境分野をターゲットにした革新的次世代デバイスの創出が実現可能となりつつある。</p> <p>本プロジェクトでは、将来の革新的次世代デバイスの創出に必要な、新たな基盤的プロセス技術群を開発することを狙いとし、以下のプロセス技術群のプラットフォーム化を確立することを通じて、わが国産業の国際競争力の強化を目指す。</p> <p>1) バイオ融合プロセス分野 生体分子、細胞、合成有機材料などのウェット材料の機能を活かすプロセス技術を確立する。</p> <p>2) 3次元ナノ構造形成プロセス分野 トップダウンとボトムアップの融合による機能性 3D ナノ構造形成技術と 3D ナノ構造の解析・評価技術を創出する。</p> <p>3) 大面積・連続プロセス ナノ・マイクロ構造を大面積に高速・低コストで連続形成するプロセス技術を創出する。</p> <p>(2) 事業規模：総事業費（国費分）（平成20年度 十数億円）</p> <p>(3) 事業期間：平成20年度～24年度（5年間）</p>	
4. 評価の検討状況		

(1) 事業の位置付け・必要性

MEMS技術は高付加価値デバイスの創生に大きく寄与するものであり、自動車、各種製造機器、情報機器、通信機器を中心に広範囲な分野において普及している。現在の小型・高性能単機能デバイスが既存部品を置き換えた第1世代とすれば、2010年を目指し高集積化・複合化による多機能デバイスの創出を狙う第2世代MEMSの研究開発へと移行している。そして2015年以降2025年に向けて、革新的イノベーションを起こし、更なる市場の拡大を図るには第3世代MEMSの実現が不可欠である。この第3世代MEMSの創出にはナノ・バイオとの融合がキーであり、応用分野も自動車・情報通信から安心安全、環境、エネルギー、医療福祉、特殊環境といった分野への応用拡大も期待できる。しかしながら、実用化、事業化のためには多大な時間と費用を要し、またリスクも高いため、民間のみによる取り組みを期待することは難しい。従って、国が中心となって産学官連携による集中的な取り組みを実施することにより、技術開発の加速化や研究成果を生かした製品の実用化が可能となる。よって、本事業は、産業の技術競争力強化に大きく貢献する分野であり、その成果が産業全体に寄与するため、国の事業として行う必要性が高い事業である。

(2) 研究開発目標の妥当性

[目標]

2015年以降2025年に向けて、革新的イノベーションを起こし、日本の産業競争力を強化する基盤プロセス技術の開発を行う。つまり、上述の分野に関連し、将来的に新たな産業創出につながるデバイス製造の下記の共通基盤技術を開発する。

1) バイオ融合プロセス分野

生体分子、細胞、合成有機材料などのウェット材料の機能を活かすプロセス技術を確立する。

2) 3次元ナノ構造形成プロセス分野

トップダウンとボトムアップの融合による機能性3Dナノ構造形成技術と3Dナノ構造の解析・評価技術を開発する。

3) 大面積・連続プロセス

ナノ・マイクロ構造を大面積に高速・低コストで連続形成するプロセス技術を開発する。

[妥当性]

高付加価値化、差別化のためのキーデバイスの製造技術の開発であり、多様な産業分野に適用できる。さらにナノレベルの界面制御はリバースエンジニアリング困難で強固な国際競争力を実現できる。プロセスのプラットフォーム化を進めることにより、装置産業を含む日本の産業構造の革新が期待される。

(3) 研究開発マネジメント

産学が参加する集中研により、シーズプッシュとデマンドプルの双方向の研究開発を推進する。基盤技術開発によるプロセスのプラットフォーム化を目指し、プロセスの先進性・汎用性をコンセプトモデルにより評価する。またプロジェクト後半には種々のデバイスへの適用可能性を検討する。

(4) 研究開発成果

需要が急増すると予想される安心安全、環境、エネルギー、医療福祉と情報通信分野や国際競争力を持つ自動車分野のみならず、産業全体にも広く波及効果が期待できる。

(5) 実用化・事業化の見通し

2015年以降

(6) その他特記事項

特になし。

5. 総合評価

以上、4. の評価結果により、NEDOの事業として実施するには、研究テーマの選定、目標等について、今後さらなる精査が必要である。

(注) 事業の全体像がわかる図表を添付すること。

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成21年3月2日
NEDO技術開発機構
機械システム技術開発部

NEDO POST 3において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。
お寄せいただきましたご意見を検討し、別添の基本計画に反映させていただきました。
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございました。

1. パブリックコメント募集期間

平成21年2月9日～平成21年2月23日

2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>

計1件

3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
全体について		
<p>[意見1]（1件） 微細加工技術によって、ナノ・バイオ分野の新しい革新的MEAMSデバイスで、新しいライフスタイルを作り上げることは、人々の生活を豊かにし、世界に先駆けてこのような技術開発をすることで、技術立国として、存在感を示すために重要と考えます。 この革新的デバイスを創出するために、基盤技術となるプロセス技術確立を実現してほしい。</p>	<p>[考え方と対応] ご意見、拝承しました。</p>	<p>[反映の有無と反映内容] 特になし</p>

以上

特許論文リスト

1. 特許出願リスト

1.1. 研究開発項目①-A : バイオ融合プロセス技術の開発

1.1.1. 平成 20 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2008.12.12	特願 2008-317519

<外国出願 (PCT 含む) >

出願日 ¹	受付番号
2009.12.14	PCT/JP2009/071087

1.1.2. 平成 21 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2009.06.18	特願 2009-145640
2009.06.18	特願 2009-145648
2009.06.19	特願 2009-146988
2009.08.26	特願 2009-195869
2009.12.14	特願 2010-542148
2010.03.16	特願 2010-059730
2010.03.26	特願 2010-073486

<外国出願 (PCT 含む) >

出願日	受付番号
2010.07.28	PCT/JP2010/062707

¹ 外国出願の実績年度は、基礎となる国内特許の出願年度でカウントしている。

1.1.3. 平成 22 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2010.05.21	特願 2010-117489
2010.07.28	特願 2011-528714
2010.09.30	特願 2010-222363
2011.01.21	特願 2011-011425
2011.03.29	特願 2011-073312
2011.03.29	特願 2011-073313

<外国出願 (PCT 含む) >

出願日	受付番号
2011.09.07	PCT/JP2011/070389
2012.01.06	PCT/JP2012/050196

1.1.4. 平成 23 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2011.07.12	特願 2011-154079
2011.09.29	特願 2011-214500
2012.03.27	特願 2012-072142

1.1.5. 平成 24 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2012.07.10	特願 2012-155082
2012.08.03	特願 2012-172995
2012.08.20	特願 2012-181653
2012.07.10	特願 2012-154368

他、5 件の特許出願を予定。

1.2. 研究開発項目①-B：有機材料融合プロセス技術の開発

1.2.1. 平成 20 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2009.03.27	特願 2009-079320
2009.03.27	特願 2009-079321
2009.03.27	特願 2009-080209
2009.03.27	特願 2009-080247

1.2.2. 平成 21 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2009.10.05	特願 2009-231793
2009.11.12	特願 2009-258950
2009.11.27	特願 2009-275813
2009.11.27	特願 2009-270116

1.2.3. 平成 22 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2010.05.07	特願 2010-107644
2010.09.16	特願 2010-208567
2011.02.18	特願 2011-033980
2011.03.10	特願 2011-053021
2011.03.30	特願 2011-074431

<外国出願（PCT 含む）>

出願日 ²	受付番号
2012.03.05	PCT/JP2012/055513
2012.03.13	PCT/JP2012/056451

² 外国出願の実績年度は、基礎となる国内特許の出願年度でカウントしている。

1.2.4. 平成 23 年度

< 国内出願 >

出願日	受付番号
2011.08.15	特願 2011-177777
2011.11.02	特願 2011-241393
2012.03.02	特願 2012-046838

1.2.5. 平成 24 年度

< 国内出願 >

出願日	受付番号
2012.08.31	特願 2012-190965

他、3 件の特許出願を予定

1.3. 研究開発項目②：3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

1.3.1. 平成 20 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2009.03.27	特願 2009-080081
2009.06.12	特願 2009-141031

1.3.2. 平成 21 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2009.06.17	特願 2009-144048
2009.09.10	特願 2009-209244
2009.11.30	特願 2009-272122
2010.01.29	特願 2010-019674
2010.02.05	特願 2010-024776
2010.02.05	特願 2010-024775
2010.03.08	特願 2010-049985
2010.03.11	特願 2010-054035

<外国出願（PCT 含む）>

出願日 ³	受付番号
2010.09.07	米国：12/876333
2011.01.28	米国：13/016,464
2011.01.31	PCT/JP2011/051900
2011.01.31	PCT/JP2011/051891

³ 外国出願の実績年度は、基礎となる国内特許の出願年度でカウントしている。

1.3.3. 平成 22 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2010.07.16	特願 2010-161870
2010.09.10	特願 2010-203659
2010.09.30	特願 2010-221440
2010.09.30	特願 2010-222225
2010.11.24	特願 2010-261702
2011.01.07	特願 2011-002468
2011.01.31	特願 2011-552765
2011.01.31	特願 2011-552763
2011.02.08	特願 2011-024998

<外国出願 (PCT 含む) >

出願日	受付番号
2011.07.15	PCT/JP2011/066237
2011.09.29	PCT/JP2011/072392
2011.11.18	PCT/JP2011/076668
2012.02.01	PCT/JP2012/052255

1.3.4. 平成 23 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2011.05.25	特願 2011-117153
2011.06.28	特願 2011-142946
2011.07.12	特願 2011-153657
2011.07.15	特願 2012-524608
2011.08.30	特願 2011-187510
2012.01.19	特願 2012-009103
2012.01.19	特願 2012-009104
2012.01.19	特願 2012-009105
2012.01.19	特願 2012-009106
2012.03.14	特願 2012-057676

<外国出願（PCT 含む）>

出願日	受付番号
2012.05.25	PCT/JP2012/063500
2012.06.28	PCT/JP2012/066574
2012.08.30	PCT/JP2012/072051

1.3.5. 平成 24 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2012.04.04	特願 2012-085331
2012.04.06	特願 2012-087970
2012.04.06	特願 2012-087971
2012.04.06	特願 2012-087969
2012.09.06	特願 2012-196104
2012.09.06	特願 2012-196105
2012.9.6	特願 2012-195998
2012.9.6	特願 2012-195999
2013.1.15	特願 2013-004744

他、5 件の特許出願を予定。

1.4. 研究開発項目③：マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

1.4.1. 平成 20 年度

出願なし。

1.4.2. 平成 21 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2009.06.22	特願 2009-147519
2009.07.03	特願 2009-158767
2009.07.17	特願 2009-168496
2009.09.15	特願 2009-212965
2009.09.28	特願 2009-222757
2009.09.30	特願 2009-227403
2009.09.30	特願 2009-226455
2009.11.30	特願 2009-271595
2010.03.26	特願 2010-072577

<外国出願（PCT 含む）>

出願日 ⁴	受付番号
2010.07.15	PCT/JP2010/061979

1.4.3. 平成 22 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2010.07.07	特願 2010-154873
2010.07.15	特願 2011-531837
2010.07.27	特願 2010-168284
2010.09.17	特願 2010-209760
2011.01.25	特願 2011-013347

⁴ 外国出願の実績年度は、基礎となる国内特許の出願年度でカウントしている。

<外国出願（PCT 含む）>

出願日	受付番号
2011.11.21	PCT/JP2011/076775

1.4.4. 平成 23 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2011.05.19	特願 2011-112588
2011.12.02	特願 2011-264796
2012.01.19	特願 2012-009054

1.4.5. 平成 24 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2012.04.02	特願 2012-084119
2012.04.02	特願 2012-084118
2012.05.09	特願 2012-107662
2012.05.10	特願 2012-108726
2012.05.25	特願 2012-119895
2012.09.21	特願 2012-208015
2012.12.13	特願 2012-272415
2012.9.6	特願 2012-196152

他、3 件の特許出願を予定。

1.5. 研究開発項目④：異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの開発、その他

1.5.1. 平成 20 年度

出願なし。

1.5.2. 平成 21 年度

出願なし

1.5.3. 平成 22 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2011.03.01	特願 2011-044058
2011.03.07	特願 2011-049680
2011.03.11	特願 2011-054223
2011.03.11	特願 2011-054224
2011.03.11	特願 2011-054222

1.5.4. 平成 23 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2011.04.21	特願 2011-095426
2011.09.06	特願 2011-194422
2011.12.06	特願 2011-267166

1.5.5. 平成 24 年度

<国内出願>

出願日	受付番号
2012.06.26	特願 2012-142921

2. 学会発表その他の成果、普及活動リスト

2.1. 研究開発項目①-A : バイオ・有機材料融合プロセス技術の開発

2.1.1. 論文投稿リスト

i) 平成 22 年度

- 1 竹内昌治, 「マイクロ流体デバイス技術を利用した体内埋め込み型連続血糖値センサの開発」, *Diabetes Journal : 糖尿病と代謝*, Vol.38, No.2, 2010
- 2 Kaori Kuribayashi, Yukiko Tsuda, Hajime Nakamura and Shoji Takeuchi, "Micro-patterning of Phosphorylcholine-based Polymers in a Microfluidic Channel", *Sensors and Actuators B*, vol. 149(1), pp. 177-183, (2010).
- 3 Midori Kato-Neigishi, Yukiko Tsuda, Hiroaki Onoe, and Shoji Takeuchi, "A neurospheroid network-stamping method for neural transplantation to the brain", *Biomaterials*, vol. 31, pp. 8939-8945, 2010.
- 4 N. Misawa, H. Mitsuno, R. Kanzaki and S. Takeuchi, "A Highly Sensitive and Selective Odorant Sensor using Living Cells Expressing Insect Olfactory Receptors", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 107(35), pp. 15340-15344, 2010.
- 5 Hitoshi Matsui, Tomoharu Osada, Yasuyuki Morishita, Masaru Sekijima, Teruo Fujii, Shoji Takeuchi and Yasuyuki Sakai, "Rapid and Enhanced Repolarization in Sandwich-cultured Hepatocytes on an Oxygen-permeable Membrane", *Biochemical Engineering Journal*, 52 (2-3), p.255, Nov 2010.
- 6 Nobuhiko Kojima, Ken Miura, Tomoki Matsuo, Hidenari Nakayama, Kikuo Komori, Shoji Takeuchi and Yasuyuki Sakai, "Rapid and Direct Cell-to-Cell Adherence Using Avidin-Biotin Binding System", *Journal of Robotics and Mechatronics* Vol.22 No.5, 2010.
- 7 Hideaki Shibata, Yun Jung Heo, Teru Okitsu, Yukiko Matsunaga, Tetsuro Kawanishi and Shoji Takeuchi, "Injectable hydrogel microbeads for fluorescence-based continuous glucose monitoring", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 107, no. 42, pp. 17894-17898, 2010.
- 8 YT.Matsunaga, Y.Morimoto and S.Takeuchi, "Molding Cell Beads for Rapid Construction of Macroscopic 3D Tissue Architecture", *Advanced Materials*, Volume 23, Issue 12, March 25, 2011, Pages: H90-H94.

ii) 平成 23 年度

- 1 Yamamoto N, Komori K, Montagne K, Matsui H, Nakayama and H, Takeuchi S, Sakai Y., "Cytotoxicity evaluation of reactive metabolites using rat liver homogenate microsome-encapsulated alginate gel microbeads", *Journal of*

Bioscience and Bioengineering, Vol.111, No4, 454-458, 2011

- 2 松井等, エベノウ・ファニーモーガン・ハマシ, 藤井輝夫, 竹内昌治, 酒井康行, “Cytotoxicity evaluation of reactive metabolites using rat liver homogenate microsome-encapsulated alginate gel microbeads”, Biotechnol, Prog.
- 3 Osaki, T. Watanabe, Y. Kawano, R. Sasaki, H. and Takeuchi, S, Electrical “Access to Lipid Bilayer Membrane Microchambers for Transmembrane Analysis“, Journal of Microelectromechanical Systems
- 4 Yun Jung Heo, Hideaki Shibata, Teru Okitsu, Tetsuro Kawanishi, and Shoji Takeuchi, “Long-term in vivo glucose monitoring using fluorescent hydrogel fibers”, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
- 5 Nobuhiko Kojima, Shoji Takeuchi, and Yasuyuki Sakai, “Establishment of self-organization system in rapidly formed multicellular heterospheroids“, BIOMATERIALS, Volume 32, Issue 26, September 2011, Pages 6059–6067
- 6 渡辺吉彦, 大崎寿久, 竹内昌治, 「細胞サイズの脂質二重膜マイクロチェンバーにおける電流シグナル計測と経時安定性向上」, 電気学会論文誌 E (センサマイクロマシン部門誌) Vol.131 No.12 pp.414-418
- 7 Hitoshi Matsui, Tomoharu Osada, Shoji Takeuchi, Teruo Fujii and Yasuyuki Sakai, Enhanced bile canaliculi formation enabling direct recovery of biliary metabolites of hepatocytes in 3D collagen gel microcavities, Lab on a chip

iii) 平成 24 年度

- 1 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, "Rapid aggregation of heterogeneous cells and multiple-sized microspheres in methylcellulose medium", Biomaterials 誌
- 2 高橋正幸, 許允禎, 興津輝, 竹内昌治, 「完全埋め込み型糖応答性蛍光ゲルセンサの研究に関するレビュー」, 電気学会論文誌 E, Vol.132, No. 12/sec E
- 3 高橋正幸, 竹内昌治, 「完全埋め込み型血糖センサの開発 --新たな血糖測定システムへの展開--」, 未来材料 第 12 巻 第 12 号 (12 月 10 日発行)
- 4 高橋正幸, 竹内昌治, 「完全埋め込み型血糖センサ」, 人工臓器 42 巻 1 号 (投稿中)

2.1.2. 学会発表リスト

i) 平成 22 年度

- 1 松永行子, 竹内昌治, 「創薬診断および再生医療のための均一直径細胞ビーズ」, 第 17 回 HAB 研究機構学術年会
- 2 桑原陽太, 横山憲二, "Assembling vascular endothelial growth factor receptor in lipid membrane for Bio-MEMS device", Biosensors 2010
- 3 津田行子, 森本雄矢, 竹内昌治, 「均一直径細胞ビーズによる三次元組織構築」, 第

21 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会

- 4 柴田秀彬, 許允禎, 興津輝, 津田行子, 川西徹朗, 竹内昌治, 「蛍光ゲルビーズの作製方法、蛍光特性、生体への埋め込み実験結果の報告」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 5 渡辺吉彦, 大崎寿久, 竹内昌治, 「マイクロ流路デバイスを応用したナノポアタンパク質の電流計測」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 6 桑原陽太, 横山憲二, 「サイトカイン受容体をモデルにした脂質膜組み込みプロセスの開発」, 第 10 回日本蛋白質科学会年会
- 7 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「ヘテロスフェロイドの迅速作製とその自己組織化」, 第 17 回肝細胞研究会 (2010).Kaori Kuribayashi, Yukiko Tsuda, Hajime Nakamura and Shoji Takeuchi, "Micro-patterning of Phosphorylcholine-based Polymers in a Microfluidic Channel", Sensors and Actuators B, vol. 149(1), pp. 177-183, 2010
- 8 Nobuhiko Kojima, Shoji Takeuchi, 「アビジン・ビオチン結合や亜鉛フタロシアニンを用いたミニチュア臓器作製プロセスの開発について」, 6th World Congress on Biomechanics
- 9 Hiroaki Onoe, Midori-Kato Negishi, Yukiko Tsuda and Shoji Takeuchi, "FABRICATION OF TRANSPLANTABLE 3D-NEURONAL NETWORK" , MicroTAS2010
- 10 Yukiko Tsuda, Hiroaki Onoe and Shoji Takeuchi, "BEAD-BASED RAPID CONSTRUCTION OF HETEROGENEOUS 3D TISSUE ARCHITECTURE" , MicroTAS2010.
- 11 Hitoshi Matsui, Hiroshi Kimura, Tomoharu Osada, Masaru Sekijima and Teruo Fujii , "Fine Regulation of Polarity in a Hepatocyte Culture Utilizing Oxygen-permeable Membranes and Micropatterned Collagen Gel", MicroTAS2010.
- 12 Kaori Kuribayashi-Shigetomi, Yukiko Tsuda, Hajime Nakamura and Shoji Takeuchi , "HIGH RESOLUTION PATTERNING OF CELLS WITH A PHOSPHORYLCHOLINE-BASED POLYMER IN A MICROFLUIDIC CHANNEL USING A PARYLENE DRY FILM MASK", MicroTAS2010.
- 13 Y. Watanabe and S. Takeuchi, "Glass Microfluidic Chips for Long-Term Lipid Bilayer Formation", MicroTAS2010.
- 14 Nobuhiko Kojima, Ken Miura, Hidenari Nakayama, Shoji Takeuchi and Yasuyuki Sakai , "PRECISE ASSEMBLY OF MICRO-TISSUES IN A MICROFLUIDIC DEVICE USING AN AVIDIN-BIOTIN BINDING SYSTEM AND OPTICAL TWEEZERS", MicroTAS2010.
- 15 N. Misawa, H. Mitsuno, R. Kanzaki and S. Takeuchi, "BIOLOGICAL NOSES

- FOR A ROBOT", MicroTAS2010.
- 16 松井等, 長田智治, 関島勝, 藤井輝夫, 竹内昌治, 酒井康行, 「酸素透過膜培養基材上でサンドイッチ培養した肝細胞のトランスポーター活性解析」, 日本薬物動態学会第 25 回年会
 - 17 Y. J. Heo, S. Shibata, T. Okitsu, Y. Tsuda, T. Kawanishi and S. Takeuchi, "IN VIVO GLUCOSE MONITORING WITH POLYETHYLENE GLYCOL(PEG)BONDED HYDROGEL FIBERS", Biomedical Engineering Society (BMES)2010 Annual Meeting.
 - 18 加野智慎, Gu Ye, 三木則尚, 「マイクロゲルビーズを用いた微生物固定化利用に関する研究」, 電気学会第 27 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
 - 19 水頭英一, Gu Ye, 三木則尚, 「微生物を用いたマイクロ発電デバイスの開発」, 電気学会第 27 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2010).
 - 20 ホ ヨンジュン, 柴田秀彬, 興津輝, 松永行子, 川西徹朗, 竹内昌治, "IN VIVO GLUCOSE MONITORING WITH HYDROGEL FIBERS", 電気学会第 27 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
 - 21 青柳星見, 松永行子, 松井等, 大久保有希, 竹内昌治, 「「肝臓」をつくる」, 細胞を創る研究会 3.0
 - 22 松永行子, 竹内昌治, 「コラーゲン細胞ビーズによる高速三次元組織構」, 第 32 回日本バイオマテリアル学会
 - 23 松井等, 木村啓志, 長田智治, 関島勝, 藤井輝夫, 竹内昌治, 酒井康行, 「肝細胞の迅速な極性形成と毛細胆管位置を制御できる細胞培養基材」, 日本動物実験代替法学会第 23 回大会
 - 24 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「リモデリングする細胞凝集体の作製」, 第 33 回日本分子生物学会年会第 83 回日本化学会大会合同大会
 - 25 H. Shibata, Y.J. Heo and S. Takeuchi, "Simple Molding Fabrication for Polyacrylamide Hydrogel", IEEE MEMS2011.
 - 26 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「細胞社会における自発的な秩序の形成」, 第 10 回日本再生医療学会総会
- ii) 平成 23 年度
- 1 許允禎, 柴田秀彬, 興津輝, 川西徹朗, 竹内昌治, "Fluorescence-based Glucose-responsive Hydrogel Fibers for in Vivo Glucose Monitoring", The Korean MEMS Conference, Jeju KAL Hotel, Jeju, Republic of Korea, 2011 年 4 月
 - 2 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「リモデリングする細胞凝集体の迅速作製」, 第 11 回東京大学生命科学シンポジウム, 東京大学, 2011 年 6 月

- 3 Heo, Y.J. , Shibata, H. , Okitsu, T. , Kawanishi, T. and Takeuchi, S. , “Fluorescent Hydrogel Fibers for Long-term in Vivo Glucose Monitoring“, Transducers 2011, 中国, 北京, 2011年6月
- 4 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「メチルセルロースの膨潤現象を利用したスフェロイド作製法」, 第18回肝細胞研究会, 東京ガーデンパレス, 2011年6月
- 5 Hitoshi Matsui , Shoji Takeuchi , Teruo Fujii and Yasuyuki Sakai, “Enhanced and Geometrically Controlled Formation of Functional Bile Canaliculi by Micropatterning Hepatocytes in Collagen Gel“, 8th World congress on Alternatives and Animal Use in the Life Science (第8回国際動物実験代替法学会), FAIRMONT THE QUEEN ELIZABETH, Montréal, Québec, Canada, 2011年8月
- 6 谷村直樹, 山崎昇, 竹内昌治, 「マイクロ液滴形成シミュレーション」, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011年9月
- 7 Hitoshi Matsui, Masaru Sekijima, Teruo Fujii, Shoji Takeuchi and Yasuyuki Sakai, “Polarized Hepatocyte Culture Using 3D Patterned Collagen Gel for Analysis of Biliary Metabolites“, MicroTAS2011, USA, Seattle, 2011年10月
- 8 Y. J. Heo, M. Takahashi, H. Shibata, T. Okitsu, T. Kawanishi and S. Takeuchi, “PEG BONDED FLUORESCENT-HYDROGEL FIBERS WITH LESS INFLAMMATION FOR LONG-TERM SUBCUTANEOUS GLUCOSE MONITORING“, MicroTAS2011, Washington State Convention Center, Seattle, USA, 2011年10月
- 9 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, “Fabrication of multicellular heterospheroids by a dispenser robot system“, Biofabrication 2011, 富山国際会議場, 富山, 2011年10月
- 10 金子健一, 内山綾子, 角野由美, 中埜貴文, 松井等, 石塚啓仁, 藤井輝夫, 竹内昌治, 酒井康行, 長田智治, 横山博之, 岩田宏, “Estimate of vitro hepatobiliary excretion using sandwich-cultured human hepatocytes on gas-permeable membrane culture plate“, 日本薬物動態学会第26回年会, 広島, 2011年11月
- 11 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, ヘテロな細胞集団を用いた「組織リモデリングアッセイ」の確立, Biofabrication 2011, 富山国際会議場, 富山, 2011年12月
- 12 Masayuki Takahashi, Yun Jung Heo, Hideaki Shibata, Hideaki Satou, Tetsuro Kawanishi, Teru Okitsu, Shoji Takeuchi, “NANO-PATTERNED HYDROGEL REDUCED INFLAMMATORY EFFECTS IN SUBCUTANEOUS TISSUE“, MEMS2012, Marriott Paris Rive Gauche Hotel, Paris, France, 2012年1月
- 13 Masayuki Takahashi, Yun Jung Heo, Hideaki Shibata, Hideaki Satou, Tetsuro

Kawanishi, Teru Okitsu, Shoji Takeuchi, "FLUORESCENT HYDROGEL FIBER FOR HIGHLY-ACCURATE GLUCOSE MONITORING", "MEMS2012, Marriott Paris Rive Gauche Hotel, Paris, France", 2012年3月

iii) 平成24年度

- 1 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「シノソイド様構造を有する肝細胞スフェロイドの構築」, 第11回日本再生医療学会総会, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2012年6月
- 2 松井 等, 竹内 昌治, 酒井 康行, 「代替補完医療のためのコラーゲンゲル3次元パターンを用いた肝細胞配列制御培養」, 第12回日本抗加齢医学会, パシフィコ横浜会議センター, 神奈川県横浜市, 2012年6月
- 3 松井等, 竹内昌治, 長田智治, 藤井輝夫, 酒井康行, 「ガス透過性膜と3次元パターンコラーゲンゲルを利用した肝細胞培養とその創薬利用可能性」, 第19回肝細胞研究会, 札幌医科大学, 北海道札幌市, 2012年6月
- 4 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「構造的微小環境を有する肝細胞スフェロイドの作製法」, 第19回肝細胞研究会, 札幌医科大学, 北海道札幌市, 2012年6月
- 5 渡辺吉彦, 竹内昌治, "CURRENT MEASUREMENT OF MEMBRANE PROTEINS IN THE GLASS MICROFLUIDIC DEVICE", NANO2012, Rhodes, Greece, ギリシャ ロードス島, 2012年8月
- 6 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, "A method for multicellular spheroid engineering", TERMIS2012, ホーフブルグ宮殿, ウィーン, オーストリア, 2012年9月
- 7 松井等, 竹内昌, 長田智治, 藤井輝夫, 酒井康行, "PREDICTION OF HEPATIC CONJUGATION AND DISPOSITION IN VIVO USING HEPATOCYTE CULTURE EMBEDDED IN 3D COLLAGEN GEL MICROCAVITY", 18th North American Regional ISSX meeting, 米国テキサス州ダラス, 2012年10月
- 8 松井等, 竹内昌治, 長田智治, 藤井輝夫, 酒井康行, 「ガス透過性膜と3次元パターンコラーゲンゲルを利用した薬物代謝分析細胞チップ」, 電気学会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012年10月
- 9 高橋正幸, 許允禎, 川西徹朗, 興津輝, 竹内昌治, 「完全埋め込み型血糖センサの血糖測定精度評価」, 電気学会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012年10月
- 10 渡辺吉彦, 竹内昌治, 「ガラスマイクロ流路による脂質膜の形成～創薬における膜タンパク質の解析に向けて～」, 電気学会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012年10月

- 11 高橋正幸, 許允禎, 川西徹朗, 興津輝, 竹内昌治, "A TRANSDERMAL CONTINUOUS GLUCOSE MONITORING SYSTEM WITH AN IMPLANTABLE FLUORESCENT HYDROGEL FIBER AND A WEARABLE PHOTO-DETECTOR", MicroTAS2012, 沖縄コンベンションセンター, 沖縄県宜野湾市, 2012年10月
- 12 渡辺吉彦, 竹内昌治, "Continuous exchange of buffers over a lipid bilayer membrane formed in a glass microfluidic device", MicroTAS2012, 沖縄コンベンションセンター, 沖縄県宜野湾市, 2012年10月
- 13 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, "Fabrication of Microchannel Network in Liver Tissue Spheroids" (「マイクロチャンネル構造を持つ肝細胞スフェロイドの構築法」), MicroTAS2012, 沖縄コンベンションセンター, 沖縄県宜野湾市, 2012年10月
- 14 松井等, 竹内昌治, 長田智治, 笠神威雄, 向後克哉, 藤井輝夫, 酒井康行, "PREDICTION OF HEPATIC CONJUGATION AND DISPOSITION IN VIVO USING HEPATOCYTE CULTURE EMBEDDED IN 3D COLLAGEN GEL MICROCAVITY", 日本薬物動態学会 第27回年会, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2012年11月
- 15 松井等, 竹内昌治, 長田智治, 藤井輝夫, 酒井康行, 「ガス透過性膜と3次元マイクロパターンを利用した肝細胞培養系の胆管代謝物と薬物代謝関連遺伝子の解析」, 日本動物実験代替法学会, 東京都港区, 2012年12月
- 16 松井等, 竹内昌治, 長田智治, 藤井輝夫, 酒井康行, 「ガス透過性膜と3次元マイクロパターンを利用した肝細胞培養系の薬物動態試験への応用可能性」, シンポジウム「細胞アッセイ技術の現状と将来」, 東京都文京区, 2012年12月
- 17 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, "Establishment of rapid cell aggregation method to study cell behavior in cellular society", 第35回日本分子生物学会年会, 福岡国際会議場・マリンメッセ福岡, 福岡県福岡市, 2012年12月
- 18 松井等, 竹内昌治, 長田智治, 藤井輝夫, 酒井康行, "EFFICIENT ENGINEERING OF HEPATIC CORD USING MICROPATTERNED POLYDIMETHYLSILOXANE MEMBRANES", IEEE MEMS2013, 台北, 台湾, 2013年1月
- 19 高橋正幸, Yun Jung Heo, 川西徹朗, 興津輝, 竹内昌治, "PORTABLE CONTINUOUS GLUCOSE MONITORING SYSTEMS WITH IMPLANTABLE FLUORESCENT HYDROGEL MICROFIBERS", IEEE MEMS2013, 台北, 台湾, 2013年1月
- 20 小島伸彦, 竹内昌治, 酒井康行, 「細胞の自己組織化現象を利用した膝島様組織の構築法」, 第12回日本再生医療学会, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2013年2月
- 21 高橋正幸, Yun Jung Heo, 川西徹朗, 興津輝, 竹内昌治, "Transdermal continuous glucose monitoring system with implantable fluorescent-hydrogel microfibers", ATTD2013, フランス, パリ, 2013年2月

2.1.3. セミナ・講演会展示会

i) 平成 22 年度

- 1 松井等, 長田智治, 関島勝, 藤井輝夫, 竹内昌治, 酒井康行,, 「酸素透過性膜プレート
の肝薬物代謝・肝毒性試験への活用可能性」,, 細胞アッセイ研究会第二回討論会, 東レ
総合研修センター, 静岡県三島市, 2011 年 1 月
- 2 柴田秀彬, 「グルコース応答性蛍光ゲルビーズ」, テルモ(株)内展示ルーム, 2011 年 2 月

ii) 平成 23 年度

- 1 Masayuki Takahashi, Yun Jung Heo, Hideaki Shibata, Hideki Satou, Tetsuro
Kawanishi, , Teru Okitsu, Shoji Takeuchi, "NANO-PATTERNED HYDROGEL
REDUCED INFLAMMATORY EFFECTS IN SUBCUTANEOUS TISSUE", 超微細
リソグラフィー・ナノ計測拠点終了シンポジウム, 2012 年 3 月

iii) 平成 24 年度

なし

2.1.4. 刊行物・専門誌掲載

i) 平成 22 年度

- 1 竹内昌治, "Oocytes as sensors", Nature Materials 誌, Proc.NatlAcad.Sci.USA 107,
15340-15344(2010), 2010/9/24
- 2 竹内昌治, 「マイクロ流体デバイス技術を利用した体内埋め込み型連続血糖値センサの
開発」, Diabetes Journal Vol.38, No.2 (2010)
- 3 竹内昌治, 「ナノ、バイオ、高機能化の先にあるもの」, PHARM TECH JAPAN, Vol.
26, No. 9 (2010),

ii) 平成 23 年度

- 1 竹内昌治, KEYENCE 研究・開発サポートサイト, 「第 16 回工学的アプローチで人工
細胞の開発に挑む」, 2011 年 4 月
- 2 三澤宣雄, 光野秀文, 神崎亮平, 竹内昌治, アロマリサーチ (フレグランスジャーナル
社刊), 「細胞による匂いセンシングと駆動体の融合」, 2011 年 5 月
- 3 竹内昌治, The Japan Journal JUNE2011, "A Robot's Nose for Danger", 2011 年 6
月
- 4 竹内昌治, 東京大学ホームページに掲載, 「耳が光って血糖値をお知らせ～4 か月以上
長期埋め込み計測に成功～」, 2011 年 8 月
- 5 竹内昌治, 月刊へるすあつぷ 21 12 月号 (株)法研 新潮流インタビュー, 「血糖値を光セ
ンサーでお知らせ」

- 6 竹内昌治, 化学と工業 Vol.65 2012. 3月号 p.173-177, 「OVERVIEW : 血糖値コントロールが治療の鍵 進歩する糖尿病治療と新たな課題」

iii) 平成 24 年度

なし

2.1.5. マスメディア

i) 平成 22 年度

- 1 竹内昌治, 「人間は生物を創れるのか? 試験管の中の人工細胞」, 東京 MX テレビ「ガリレオチャンネル」2010 年 4 月 17 日
- 2 竹内昌治, 「細胞ビーズでセンチメートルオーダーの厚さの 3 次元組織(指)を形成することができた(人類の最先端の挑戦)」, 日本テレビ「世界一受けたい授業」2010 年 7 月 17 日
- 3 竹内昌治, 「第 21 回マイクロマシン/MEMS 展 ”体内埋め込み型血糖値センサー”」, Diginfo TV 動画ニュース 2010 年 8 月 6 日
- 4 竹内昌治, 「高血糖で光るセンサーを開発」, NHK/TV 「おはよう日本」, 2010 年 8 月 24 日
- 5 竹内昌治, 「匂いに反応するロボット開発」, NHK ニュース, 2010 年 8 月 24 日
- 6 竹内昌治, 「生きた細胞をセンサーに」, TV 東京ワールドビジネス・サテライト “商機を感知せよ センサー大国 ニッポン” , 2010 年 8 月 24 日
- 7 竹内昌治, 「匂いかぎわかるロボット」, 日本経済新聞 2010 年 8 月 24 日 39 面
- 8 竹内昌治, 「においかぎ分けセンサー」, 日経産業新聞 2010 年 8 月 24 日朝刊 9 面
- 9 竹内昌治, 「細胞で匂い検出」, 日刊工業新聞 2010 年 8 月 24 日朝刊 22 面
- 10 竹内昌治, 「特定フェロモンかぎわかるロボット」, 東京新聞 2010 年 8 月 24 日朝刊 3 面
- 11 竹内昌治, 「生きた細胞で嗅覚再現」, 読売新聞 2010 年 8 月 24 日夕刊 2 面
- 12 竹内昌治, 「虫の仕組みで匂いをキャッチ」, 毎日新聞 2010 年 8 月 24 日夕刊 9 面
- 13 竹内昌治, 「フェロモン検知ロボット開発」, 化学工業日報 2010 年 8 月 24 日 9 面
- 14 竹内昌治, 「匂い検出可能ロボット開発」, 医療設計 & 製造技術 Canon Communications, 2010 年 8/月
- 15 竹内昌治, Tech News Daily, Reuters, New Scientist, Folha de S. Paulo 2010 年 8 月
- 16 竹内昌治, 「細胞の立体組織, 思い通りの形に 東大が注射型の装置」, 日本経済新聞 2011 年 3 月 2 日
- 17 竹内昌治, 「匂い区別するロボット製作」, 朝日新聞 2010 年 9 月 3 日 19 面)
- 18 竹内昌治, NHK 国際放送 Radio Japan「JAPAN & World Update」, 2010 年 9 月

- 19 竹内昌治, 三澤, 光野, "Odorant Sensor" (同誌の Security Category において Best of What' s New に選出), Popular Science Best of What' s New 2010, 2010 年 10 月
- 20 竹内昌治, 「血糖値を 24 時間監視、東大など、光るセンサー、急な変動、素早く把握」,, 日本経済新聞 2010 年 10 月 5 日朝刊 42 面
- 21 竹内昌治, 「体内埋め込み型連続血糖値センサ開発」, ウェブサイト「医療設計&製造技術」, 2010 年 10 月
- 22 酒井康行, 藤井輝夫, 「胆管作製技術を開発。ばらばらの肝細胞から薬の安全評価に利用」, 日経産業新聞 2010 年 12 月 6 日 11 面
- 23 竹内昌治, 「細胞の 3 D 形成に成功=高速かつ正確、再生医療にも一東大」, 時事ドットコム 2011 年 3 月
- 24 竹内昌治, 「細胞の立体組織思い通りの形に、東大が注射器型の装置 再生医療に応用期待」, 日経産業新聞 2011 年 3 月 2 日
- 25 竹内昌治, 「細胞を自在に作る技術開発」, NHK ニュース 2011 年 3 月 2 日
- 26 竹内昌治, "Molding Cell Beads for Rapid Construction of Macroscopic 3D Tissue Architecture", Advanced Material Online 2011 年 3 月 2 日
- 27 竹内昌治, 「細胞を自在に作る技術開発」, NHK ニュース 2011 年 3 月 2 日
- 28 竹内昌治, 「産業用ロボット改良の装置で 3 次元の細胞組織を自動形成」, 産経新聞 2011 年 3 月 7 日
- 29 竹内昌治, "Glowing Glucose tracker goes skin deep", Royal Society of Chemistry 2010, 2010 年 10 月
- 30 竹内昌治, 「血糖値ビーズ」, 米国 ABC ニュース, 2010 年 10 月
- 31 竹内昌治, 「嗅覚ロボット 生体の機能を使ったセンサーで特定の匂い (フェロモン) に反応して動作」, DIME No.21

ii) 平成 23 年度

- 1 竹内昌治, 日本経済新聞/朝刊 2011 年 8 月 2 日 34 面, 「血糖値、続けて計測 東大など、センサー使い 4 カ月糖尿病の治療に活用へ」
- 2 竹内昌治, 日本経済新聞/電子版, 「血糖値、続けて計測 東大など、センサー使い 4 カ月」, 2011 年 8 月 2 日
- 3 竹内昌治, 日経産業新聞 2011 年 8 月 2 日 10 面, 「東大・テルモ 血糖値に応じ光る 繊維状センサー 4 ヶ月後も正確」
- 4 竹内昌治, 毎日新聞/朝刊 2011 年 8 月 2 日 6 面, 「管の光で血糖値を測定 東大が開発 耳に埋め採血不要」
- 5 竹内昌治, 毎日新聞/電子版, 「血糖値:管が光って測定 マウスの耳に埋め採血不要 東大」, 2011 年 8 月 2 日

- 6 竹内昌治, NHK/TV 【おはよう日本】、「高血糖で光るセンサーを開発」, 2011年8月2日
- 7 竹内昌治, NHK/NEWS WEB, 「高血糖で光るセンサーを開発」, 2011年8月2日
- 8 竹内昌治, 共同通信, 「光るマウスの耳で血糖値分かる 糖尿病患者に朗報か 【米科学アカデミー紀要電子版PNASに発表】」, 2011年8月2日
- 9 竹内昌治, CNNニュース, 「マウスの光る耳、血糖値センサー 4か月連続測定可能」,, 2011年8月2日
- 10 竹内昌治, 日経 TECH-ON, 「耳が光って血糖値の変化が分かる、東大生産研などがマウスでのセンサ長期埋め込みに成功」, 2011年8月3日
- 11 竹内昌治, ワールドビジネスサテライト, 「マウスの光る耳、血糖値センサー 4か月連続測定可能」, 2011年8月11日
- 12 竹内昌治, 産経新聞 2011年8月.12日 朝刊 12版, 「光る耳で血糖値を測定」
- 13 竹内昌治, 読売新聞 2011年10月2日朝刊 12版 暮らし 教育, 「高血糖を光ってお知らせ 耳に埋め込み可能な繊維」

iii) 平成 24 年度

なし

2.1.6. 受賞実績

i) 平成 22 年度

- 1 popular Science 誌 Best of What's new 2010 Security 部門, "University of Tokyo Olfactory Sensor, The sharpest sniffer"
- 2 電気学会センサ・マイクロマシン部門主催「第 27 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム」若手研究者優秀発表賞, "In Vivo Glucose Monitoring with Hydrogel Fibers", 許 允禎研究員

ii) 平成 23 年度

- 1 読売テクノフォーラム 21 ゴールド・メダル賞 (竹内昌治)
- 2 第 13 回韓国 MEMS 学会 優秀論文賞 Fluorescence-based Glucose-responsive Hydrogel Fibers for in Vivo Glucose Monitoring」(許 允禎)
- 3 第 2 回国際バイオフィアブリケーション学会 若手研究者賞・銀賞 Fabrication of multicellular heterospheroids by a dispenser robot system」(小島 伸彦)

iii) 平成 24 年度

なし

2.2. 研究開発項目①-B : 有機材料融合プロセス技術の開発

2.2.1. 論文投稿リスト

i) 平成 22 年度

- 1 Kentaro Harada, Mao Sumino, Chihaya Adachi, Koji Miyazaki and Saburo Tanaka, "Improved thermoelectric performance of organic thin-film elements utilizing a bilayer structure of pentacene and 2, 3, 5, 6-tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane(F4-TCNQ)", Applied Physics Letters 96, 253304.
- 2 Masaya Hirade, Hajime Nakanotani, Masayuki Yahiro and Chihaya Adachi, "Formation of Organic Crystalline Nanopillar Arrays and Their Application to Organic Photovoltaic Cells", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3 (1), pp 80–83.
- 3 Yanqiong Zheng, Koji Miyazaki, Yuki Kubowaki and Makoto Kashiwagi, "Process optimization of preparing honeycomb-patterned polystyrene films by breath figure method", Journal of Mechanical Science and Technology 25(1)(2011).
- 4 Makoto Kashiwagi, Shuzo Hirata, Kentaro Harada, Yanqiong Zheng, Koji Miyazaki, Masayuki Yahiro and Chihaya Adachi, "Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride", Appl. Phys. Lett. 98, 023114 (2011).
- 5 Kentaro Harada, Tomohiko Edura, and Chihaya Adachi, "Nanocrystal Growth and Improved Performance of Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells Composed of a Blend of Chloroaluminum Phthalocyanine and C70", Applied Physics Express 3 (2010) 121602.

ii) 平成 23 年度

- 1 Taneda Masatsugu, Yasuda Takuma, and Adachi Chihaya, "Horizontal Orientation of a Linear-Shaped Platinum(II) Complex in Organic Light Emitting Diodes with a High Light Out-Coupling Efficiency", Applied Physics Express, Volume 4, Issue 7, pp. 071602-071602-3 (2011).
- 2 Mao Sumino, Kentaro Harada, Masaaki Ikeda, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, and Chihaya Adachi, "Thermoelectric Properties of n-type C60 Thin Films and their Application in Organic Thermovoltic Devices", Appl. Phys. Lett. 99, 093308 (2011)

iii) 平成 24 年度

- 1 中田学. 河野謙司. 安松真麻. 八尋正幸. 安達千波矢, "Formation of nanostructured donor/acceptor interfaces and their application to organic photovoltaic cells", Thin Solid Films Volume 522, 1 November 2012, Pages 357-360

2.2.2. 学会発表リスト

i) 平成 22 年度

- 1 加藤邦久, 中田安一, 武藤豪志, 樫尾幹広, 安達千波矢, 「液晶性有機半導体部位を有するブロックコポリマーの合成とマイクロ相分離構造」, 第 59 回高分子学会年次大会
- 2 Mao Sumino, Kentaro Harada and Chihaya Adachi, "Thermoelectric Properties of n-doped C60 and p-doped Pentacene Films for Application in Organic Thermovoltaic Devices", The 37th International Symposium on Compound Semiconductor
- 3 隅野真央, 原田健太郎, 安達千波矢, "Thermoelectric Properties of p-type Pentacene and n-type C60 Films for Application in Organic Thermovoltaic Devices", 2010 年合成金属の科学と技術に関する国際会議(ICSM2010)
- 4 原田健太郎, 隅野真央, 宮崎康次, 安達千波矢, 田中三郎, 「ナノ膜厚制御による新規有機熱電素子構造の検討と熱電特性の評価について」, 第 7 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2010)
- 5 柏木誠, 平田修造, 原田健太郎, Zheng Yanquiong, 宮崎康次, 八尋正幸, 安達千波矢, 「ナノポーラス Bi_{0.4}Te₃Sb_{1.6} の熱電特性」, 第 7 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2010).
- 6 Junji Adachi, Tomohiro Kubota, Masayuki Yahiro, Seiji Samukawa and Chihaya Adachi, "Formation of cylindrical Shaped Organic Light Emitting Diode Etched by Damage Free Neutral Beam", KJF2010, Korea Japan Joint Forum 2010 on Organic Materials for Electronics and Photonics
- 7 隅野真央, 原田健太郎, 安達千波矢, 「ペンタセンおよびフラーレン薄膜積層構造による熱電素子の検討 ナノ膜厚制御による新規有機熱電素子構造の検討と熱電特性の評価について」, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会
- 8 宮崎康次, Yanqiong Zheng, 久保脇勇貴, 池町希, 中野僚太, 「マイクロ周期構造の生成観察によるメカニズムの考察と生成された薄膜の評価「自己組織化周期構造生成の観察と構造評価」」, 可視化情報学会全国講演会
- 9 柏木誠, 平田修造, 原田健太郎, Zheng Yanquiong, 宮崎康次, 八尋正幸, 安達千波矢, 「陽極酸化アルミナを用いたナノポーラス熱電半導体の生成」, 日本機械学会第二回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
- 10 Zheng Yanqiong, 久保脇勇貴, 柏木誠, 宮崎康次, 「水の凝縮を利用したポーラス有機薄膜生成」, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2010.
- 11 Mao Sumino, Kentaro Harada and Chihaya Adachi, "Investigation of organic thermovoltaic devices by utilizing a layered structure of pentacene and fullerene

- thin films", Asian Conference on Organic Electronics 2010 年 11 月
- 12 Junji Adachi, Tomohiro Kubota, Masayuki Yahiro, Seiji Samukawa and Chihaya Adachi, "Fabrication of Organic Devices using Almost Damage Free Neutral Beam Etching", 2010 MRS Fall Meeting.
 - 13 Mao Sumino, Kentaro Harada, Koji Miyazaki and Chihaya Adachi, "Improved Thermoelectric Performance of Organic Thin-film Elements Utilizing a Bilayer Structure of Pentacene and 2, 3, 5, 6-tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane.", 2010 MRS Fall Meeting.
 - 14 Koji Miyazaki, Saburo Tanaka, Daisuke Nagai, "Thermal conductivity of nano-porous materials", e-Therm2010 2nd International Symposium on Thermal Design and Thermophysical Property for Electronics and Energy
 - 15 Manabu Nakata, Kenji Kawano, Mao Yasumatsu, Masayuki Yahiro and Chihaya Adachi, "Formation of organic nanostructure by vacuum deposition and their application to organic solar cells", SPIE Photonics West 2011.
 - 16 中田学, 「ナノマーキング及び分子配向制御によるナノ構造体形成と有機薄膜太陽電池への応用」, 第 9 回超分子・超構造化学国際フォーラムおよび第 9 回有機薄膜研究会ジョイントシンポジウム
 - 17 宮崎康次, 「ナノポーラス構造を利用した熱伝導率の低減」, 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会
 - 18 種田将嗣, 安田琢磨, 安達千波矢, 松波成行, 「直線状に π 共役系を拡張した 2-フェニルピリジル配位子を持つアセチルアセトナト白金錯体のりん光発光と分子配向」, 日本化学会第 91 春季大会
 - 19 久保脇勇貴, Yanqiong Zheng, 中馬俊, 宮崎康次, 「自己組織化ポーラス有機薄膜」, 日本機械学会 (JSME)九州支部第 64 期講演会
 - 20 中田学, 八尋正幸, 安達千波矢, 安松真央, 河野謙司, 「有機半導体ナノドット形成と有機薄膜太陽電池への応用」, 第 1 回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム
 - 21 Yanqiong Zheng, 原田健太郎, 安達千波矢, "Fabrication of bulk heterojunction Photovoltaic device and efficiency optimization", 第 1 回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム
 - 22 種田将嗣, 中田学, 中田安一, 安田琢磨, 安達千波矢, 松波成行, 「直線状白金錯体のりん光発光と分子配向」, 第 1 回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム
- ii) 平成 23 年度
- 1 Junji Adachi, Tomohiro Kubota, Masayuki Yahiro, Seiji Samukawa, and Chihaya Adachi, "Minimizing etching damages of organic semiconductor layers by neutral beams", ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 奈

- 良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011 年 4 月
- 2 Hirade M, Nakanotani H, Yahiro M, Adachi C, "Formation of Organic Crystalline Nanopillar Arrays and Their Application to Organic Photovoltaic Cells", ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011 年 4 月
 - 3 Yanqiong Zheng, Yuki Kubowaki., Koji Miyazaki, and Chihaya Adachi, "Preparation of Porous Film at Micro-scale and Nano-scale by Modified Breath Figure Method", ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011 年 4 月
 - 4 中田学, 安松真麻, 河野謙司, 八尋正幸, 安達千波矢, "Formation of organic semiconducting nano-dots by using vacuum deposition process and application for organic solar cells", ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011 年 4 月
 - 5 八尋正幸, 平出雅哉, 中田学, 小簗剛, 安達千波矢, 自己組織性を利用した有機半導体ナノ構造の構築とデバイスへの応用, 第 6 回九州大学未来化学創造センターシンポジウム、九州大学稲森財団記念館 (稲森ホール), 2011 年 5 月
 - 6 柏木誠, 宮崎康次, 安達千波矢, 武末晋治, 石川佳寿子, 「ナノポーラス構造を利用した熱電特性の向上」 ("Enhanced Figure of Merit of a nano-porous thermoelectric semiconductor"), 第 48 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 2011 年 6 月
 - 7 宮崎康次, "Heat Conduction in a Nano-Porous Material and its Application, ASME2011 9th International Conference on NANOCHANNELS", MICROCHANNELS, and MINICHANNELS, Univ.of Alberta Conference Center, カナダ, アルバータ州エドモントン市, 2011 年 6 月
 - 8 宮崎康次, 柏木誠, 安達千波矢, 武末晋治, 石川佳寿子, "Enhanced figure of merit of a nano-porous thin film", ICT2011, Grand Traverse Resort and Spa, 米国, ミシガン州, トラバースシティ, 2011 年 7 月
 - 9 種田将嗣, 安田琢磨, 安達千波矢, 「直線状白金 (II) 錯体の分子配向と有機 EL 特性」, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 山形県山形市, 2011/8/16
 - 10 種田将嗣, 安田琢磨, 安達千波矢, 「直線状に π 共役系を拡張した 2-フェニルピリジル配位子を持つりん光発光性白金錯体の分子配向と有機 EL 特性」, 2011 年光化学討論会, 2011 年 9 月
 - 11 宮崎康次, 「ポーラス体を用いた熱電変換の高効率化」, 第 22 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム, 北九州国際会議場, 福岡県北九州市, 2011 年 9 月
 - 12 種田将嗣, 安田琢磨, 安達千波矢, "Electroluminescence and Horizontal Orientation of Linear-Shaped Pt (II) Complexes", 九州大学「最先端有機光エレクトロニクス研究棟」開所記念 OPERA 国際シンポジウム, 九州大学伊都キャンパス, 2011 年 10 月

- 13 種田将嗣, 安田琢磨, 安達千波矢, “Horizontal Orientation of a Linear-Shaped Platinum(II) Complexes and a High Light Out-Coupling Efficiency in Organic Light-Emitting Diodes“, International Symposium on Functional π Electron Systems(fpi10), Beijing Friendship Hotel, 中国 北京市, 2011 年 10 月
- 14 Chihaya Adachi, “Research Topics in OPERA and BEANS projects“, The Asian Conference on Organic Electronics(A-COE2011), 国立台湾大学, 台湾 台北市, 2011 年 11 月
- 15 Junji Adachi, Tomohiro Kubota, Masayuki Yahiro, Seiji Samukawa, and Chihaya Adachi, “Minimizing etching damages of organic semiconductor layers by neutral beams“, The Asian Conference on Organic Electronics(A-COE2011), 国立台湾大学, 台湾 台北市, 2011 年 11 月
- 16 Masaya Hirade and Chihaya Adachi, “Small Molecular Organic Photovoltaic Cells with Exciton Blocking Layer at Anode Interface for Improved Device Performance“, The Asian Conference on Organic Electronics(A-COE2011), 国立台湾大学, 台湾 台北市, 2011 年 11 月
- 17 Mao Sumino and Chihaya Adachi, “Investigation of organic thermovoltaic devices by utilizing a hole induced self-assembly monolayer“, The Asian Conference on Organic Electronics(A-COE2011), 国立台湾大学, 台湾台北市, 2011 年 11 月
- 18 Zheng Yanqiong, “Improved performance of small molecular solar cells by controlling nanocrystal growth“, The Asian Conference on Organic Electronics(A-COE2011), 国立台湾大学, 台湾 台北市, 2011 年 11 月
- 19 種田将嗣, 安田琢磨, 安達千波矢, 「OLED 中における直線状白金 (II) 錯体の水平配向と光取り出し効率」, 有機EL討論会第 13 回例会、大阪大学吹田キャンパス, 銀杏会館, 大阪府吹田市, 2011 年 11 月
- 20 Masashi Taneda, Takuma Yasuda and Chihaya Adachi, "Horizontal Orientation of Linear-Shaped Phosphorescent Platinum(II) Complexes Aimed for High Light Out-Coupling Efficiency in Organic Light-Emitting Diodes", The 2011 Global COE International Symposium on Future Molecular Systems, 九州大学伊都キャンパス, 福岡市西区, 2011 年 11 月
- 21 Masaya Hirade and Chihaya Adachi, “Small Molecular Organic Photovoltaic Cells with Exciton Blocking Layer at Anode Interface for Improved Device Performance“, France-Japan workshop on The nanotech revolution from science to society a time for passion and a time for reason, フランス共和国パリ市(ENS-Cachan), 2011 年 12 月
- 22 Kunihisa Kato, Yasukazu Nakata, Koji Miyazaki, Chihay Adach, Yoshika Hatasako, Yoshinori Suzuki, Teruaki Hayakawa, “Thermal conductivity of bismuth antimony

telluride thin films formed on porous films prepared from block copolymer“, The 8th KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference (第8回日韓熱流体工学会議), 韓民, 仁川広域市, 2012年3月

iii) 平成24年度

- 1 種田将嗣, 安達千波矢, 「自己配向性有機小分子の水平配向と光取り出し効率の向上」, (独)日本学術振興会 第142委員会, 東京理科大学森戸記念館第一フォーラム, 2012年5月
- 2 萩野春俊, "Effects of Micro-Structure on In-Plane Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of Silicon Thin Film", 18th Symposium on Thermophysical Properties, 札幌医科大学, 北海道札幌市, 2012年6月
- 3 加藤邦久, 中田安一, 安達千波矢, 宮崎康次, 畑迫芳佳, 内野道隆, 鈴木吉則, 早川晃鏡, 「マイクロ相分離テンプレートフィルムを利用したナノ構造 Bi_{0.4}Te_{2.0}Sb_{1.6} の作製」, 第9回日本熱電学会学術講演会, 東京工業大学, 東京都目黒区, 2012年8月
- 4 種田将嗣, 安達千波矢, "Horizontal Orientation of Terphenylene Bridged Molecules with Intermolecular Interaction", ICEL2012, The Luigans, 福岡市東区, 2012年9月
- 5 森永秀一, 種田将嗣, 安達千波矢, 安田琢磨, "Horizontal Orientation of Linear-Shaped Phosphorescent Platinum(II) Complexes Aimed for High External Electroluminescence Quantum Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes", ICEL2012, The Luigans, 福岡市東区, 2012年9月
- 6 Zheng Yanqiong, 安達千波矢, "A simple and efficient bulk heterojunction photovoltaic cell based on small molecules", ICEL2012, The Luigans, 福岡市東区, 2012年9月
- 7 中道亮介, 安達千波矢, 安田琢磨, "High thermo-electric property of poly(3-hexylthiophene) film doped by dipping technique", ICEL2012, The Luigans, 福岡市東区, 2012年9月
- 8 Yanqiong Zheng, Chihaya Adachi, "Highly efficient bulk heterojunction photovoltaic cells based on C70/donor molecule", 2012年秋季第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学城北地区, 松山大学文京キャンパス, 2012年9月
- 9 川原庸資, 萩野春俊, 宮崎康次, "THERMAL AND ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTY OF POROUS Si THIN FILM" (「多孔Si薄膜の熱・電気輸送特性」), 第33回熱物性シンポジウム, 大阪市立大学杉本キャンパス, 大阪市住吉区, 2012年10月
- 10 萩野春俊, 宮崎康次, "MEASUREMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THIN FILM BY HARMAN METHOD" (「ハーマン法による熱電薄膜の熱電特性評

- 価)], 第 33 回熱物性シンポジウム, 大阪市立大学杉本キャンパス, 大阪市住吉区, 2012 年 10 月
- 11 谷村直樹, 入江康郎, 宮崎康次, 「シミュレーションによる熱電薄膜へのハーマン法適用の検討」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
 - 12 川原庸資, 萩野春俊, 宮崎康次, 岩田尚, "Measurement of thermal conductivity and electrical conductivity of porous Si thin film", IFHT2012, 長崎ブリックホール, 2012 年 11 月
 - 13 加藤邦久, 中田安一, 安達千波矢, 宮崎康次, 畑迫芳佳, 内野道隆, 鈴木吉則, 早川晃鏡, "Fabrication of porous bismuth telluride thin films using micro-phase separation of block copolymer", IFHT2012, 長崎ブリックホール, 2012 年 11 月
 - 14 加藤邦久, 中田安一, 安達千波矢, 宮崎康次, 畑迫芳佳, 内野道隆, 鈴木吉則, 早川晃鏡, 「耐熱性ユニットを有するブロックコポリマーを用いたナノ構造体の作製と熱電材料の高性能化」, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2012, 2012 年 11 月
 - 15 森永秀一, 種田将嗣, 安達千波矢, 安田琢磨, "Synthesis of Linear-Shaped Phosphorescent Platinum(II) Complexes to Obtain High External Electroluminescence Quantum Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes with Horizontal Orientation", IPC2012, 神戸国際会議場, 兵庫県神戸市, 2012 年 12 月
 - 16 Zheng Yanqiong, 安達千波矢, "Efficient and stable bulk heterojunction photovoltaic cells based on small molecules", A-COE2012, 山形大学米沢キャンパス, 2012 年 12 月
 - 17 森永秀一, 種田将嗣, 安田琢磨, 安達千波矢, "Electroluminescence and Orientation Characteristics of Linear Shaped Acetylacetonato Pt(II) Complexes", A-COE2012, 山形大学米沢キャンパス, 2012 年 12 月

2.2.3. セミナ・講演会展示会

i) 平成 22 年度

- 1 安達淳治, 武田宗久, 竹井裕, 遊佐厚, 「BEANS プロジェクト紹介」, Hannover Messe Microtechnology 展, ドイツ、ハノーバー, 2010 年 4 月
- 2 原田健太郎, 「高次有機ナノ構造作製の取り組みとナノ構造の有機太陽電池への応用について」, Hannover Messe Microtechnology 展, ドイツ、ハノーバー, 2010 年 4 月
- 3 安達淳治, 「異分野融合が進むナノバイオ・有機エレクトロニクスと微細加工技術〜 BEANS プロジェクト/最先端有機光エレクトロニクス〜」, 「微細加工と表面機能」専門委員会第 10 回(通算), 首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス, 2010 年 7 月
- 4 隅野真央, 原田健太郎, 宮崎康次, 安達千波矢, 「低分子有機熱電材料を用いた高性能有機熱電デバイス」, nano tech2011 第 10 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議,

東京ビッグサイト，東京都江東区，2011年2月

- 5 中田学，河野謙司，平出雅哉，「有機薄膜太陽電池 ～次世代太陽電池に向けて～」，nano tech2011 第10回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議，東京ビッグサイト，東京都江東区，2011年2月
- 6 中田学，八尋正幸，安達千波矢，安松真央，河野謙司，「有機半導体ナノドット形成と有機薄膜太陽電池への応用」，第1回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム，コクヨホール，東京都港区，2011年3月
- 7 Yanqiong Zheng, 原田健太郎, 安達千波矢, Ye Zou, "Fabrication of bulk heterojunction Photovoltaic device and efficiency optimization", 第1回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム，コクヨホール，東京都港区，2011年3月
- 8 種田将嗣，中田学，中田安一，安田琢磨，安達千波矢，松波成行，「直線状白金錯体のりん光発光と分子配向」，第1回最先端有機光エレクトロニクスシンポジウム，コクヨホール，東京都港区，2011年3月

ii) 平成23年度

- 1 Chihaya Adachi, Junji Adachi, Takuma Yasuda and Kenichi Goushi, "Control of organic nanostructures and their application for OLEDs and organic solar cells", 17th World Micromachine Summit, 2011年4月
- 2 Chihaya Adachi, "Control of organic nanostructures and their application for Organic Solar Cells", International Krutyn Summer School (IKSS2011), 2011/6/15
- 3 Junji Adachi, , "Control of organic nanostructures and their application for Organic Solar Cells", The 6th Yeungnam University-Kyushu University Joint Symposium, 2011年11月
- 4 種田将嗣，安達千波矢，「りん光発光性白金錯体がデバイス中で基板に対して水平に配向することで OLED の光取り出し効率が向上」，nano tech2012 第11回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議，2012年2月
- 5 平出雅哉，安達千波矢，「有機半導体ナノ構造形成とデバイスへの応用～低コスト・大面積化による工業化が可能な有機半導体層製造プロセス開発～」 「自己配向性発光材料を用いた光取り出し効率の向上」，nano tech2012 第11回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議，2012年2月
- 6 種田将嗣，「有機薄膜太陽電池 ～次世代太陽電池へ向けて～ ナノテクで廃熱をエコ利用～有機無機ハイブリッド～」，MEMS ENGINEER FORUM 2012，2012年3月

iii) 平成24年度

なし

2.2.4. 刊行物・専門誌掲載

i) 平成 22 年度

なし

ii) 平成 23 年度

なし

iii) 平成 24 年度

- 1 宮崎康次, 加藤邦久, Yanqiong Zheng, 「ナノポーラスによる従来の熱電変換材料の効率改善」, 月刊マテリアルステージ Vol.12, No6

2.2.5. マスメディア

i) 平成 22 年度

- 1 宮崎康次, "「熱電変換材料 わずかな温度差で発電。九工大など衣服家電に応用へ」, 日経産業新聞 2010 年 8 月 27 日
- 2 「たためる薄膜太陽電池「シリコン並み」発電効率にメド」, 日本経済新聞 2011 年 1 月 24 日夕刊 1 面

ii) 平成 23 年度

なし

iii) 平成 24 年度

なし

2.2.6. 受賞実績

i) 平成 22 年度

なし

ii) 平成 23 年度

- 1 Appl. Phys. Lett., ダウンロード TOP20 (October 2011) 「Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance」(平出雅哉研究員、安達千波矢)
- 2 A-COE ベストポスター賞「Investigation of organic thermovoltaic devices by utilizing a hole induced self-assembly monolayer」(隅野真央研究員)
- 3 Top 10 Most Read Articles for Q1 2011 for ACS Applied Materials & Interfaces 「Formation of Organic Crystalline Nanopillar Arrays and Their Application to

Organic Photovoltaic Cells」 Applied Materials & Interfaces. 3, 80-83, (2011) (平
出雅哉研究員、八尋正幸研究員、安達千波矢)

iii) 平成 24 年度
なし

2.3. 研究開発項目②：3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

2.3.1. 論文投稿リスト

i) 平成 22 年度

- 1 Tomohiro Kubota, Osamu Nukaga, Shinji Ueki, Masakazu Sugiyama, Yoshimasa Inamoto, Hiroto Ohtake and Seiji Samukawa, "200-mm-diameter neutral beam source based on inductively coupled plasma etcher and silicon etching", J. Vac. Sci. Technol. A 28, 1169 (2010).
- 2 Shinji Ueki, Yuki Nishimori, Hiroshi Imamoto, Tomohiro Kubota, Masakazu Sugiyama, Hideki Kawakatsu, Seiji Samukawa, and Gen Hashiguchi, "Method to evaluate the influence of etching damage on microcantilever surface on its mechanical properties", JJAP Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 026503.
- 3 T. Kubota, N. Watanabe, S. Ohtsuka, T. Iwasaki, K. Ono, Y. Iriye and S. Samukawa, "Numerical simulation and mechanism of neutral beam generation by collision of positive and negative chlorine ions with graphite surface", Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 44, pp. 125203-1-125203-5 (2011).

ii) 平成 23 年度

- 1 Takuya Mino, Hideki Hirayama, Takayoshi Takano, Kenji Tsubaki, Masakazu Sugiyama, Realization of 256 – 278nm AlGaN – Based Deep – “Ultraviolet Light-Emitting Diodes on Si Substrates Using Epitaxial Lateral Overgrowth AlN Templates“, Applied Physics Express 4 (2011) 092104, 2011/9/1
- 2 富澤泰, 安藤泰久, 藤田博之, 「ナノスケールプローブ先端の電気的コンタクト特性」, 日本機械学会論文集 (C 編) 78 巻 786 号 (2012-2)

iii) 平成 24 年度

- 1 梅津光央, 熊谷泉, 「ボトムアップな粒子アセンブリツールとしてのバイオ分子」, "日本セラミックス協会 学術誌「セラミックス」8 月号特集「ナノ粒子の分散とアセンブリ」
- 2 富澤泰, 李永芳, 古賀章浩, 安藤泰久, 橋口原, 藤田博之, "Electric Contact Stability of Anti-Wear Probes", 電子情報通信学会 Electronics Express
- 3 富澤泰, 安藤泰久, 藤田博之, "Influence of Material Properties on Major Tribological Factors at a Nanoscale Sliding Electric Contact of Probe Devices", 日本機械学会 Journal of Advanced Mechanical Design, System and Manufacturing (国際学会 MIPE2012 特集号)
- 4 富澤泰, 李永芳, 古賀章浩, 安藤泰久, 藤田博之, 「ナノスケール摺動電気接点におけ

る接触抵抗安定性と耐摩耗性」, 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)

- 5 李永芳, 杉山正和, 藤田博之, "Patterning Ability of a Mass-production-ready Anti-wear Probe", APEX, 投稿中
- 6 李永芳, 杉山正和, 藤田博之, "Sidewall Micro-probe with Low Wear and Long-term Stable Performances for AFM Nano-lithography", IEEE/ASME, Journal of Microelectromechanical Systems(JMEMS), 投稿中

2.3.2. 学会発表リスト

i) 平成 22 年度

- 1 久保田智広, 「BEANS プロジェクトにおけるナノ立体構造加工関連の最近の成果」, 次世代センサ協議会第 58 回研究会
- 2 梅津光央, 服部峰充, 熊谷泉, 嶋田友一郎, 鈴木瑞明, 杉山正和, 「材料結合性ペプチド・抗体を用いたナノ世界での異種材料接合技術」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 3 額賀理, 山本敏, 久保田智広, 寒川誠二, 杉山正和, 「合成石英のフェムト秒レーザーアシスト・ドライエッチング=ナノ周期構造の選択的エッチング=」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 4 阿波寄実, 相馬伸一, 諸貫信行, 杉山正和, 「高アスペクトトレンチへの選択的自己組織化微粒子配列」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 5 山田英雄, 百瀬健, 北村康宏, 服部有, 杉山正和, 「超臨界流体を用いた SiO₂ 成膜における酸化剤効果」, 霜垣幸浩, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 6 百瀬健, 上嶋健嗣, 山田英雄, 霜垣幸浩, 杉山正和, 「MEMS 応用に向けた超臨界流体を用いた金属薄膜形成技術の開発」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 7 美濃卓哉, 高野隆好, 椿健治, 平山秀樹, 杉山正和, 「Si 基板上高品質 AlN テンプレートの開発」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 8 李永芳, 富澤泰, 古賀章浩, 杉山正和, 橋口原, 藤田博之, 「SPM リソグラフィ用耐摩耗マイクロプローブ」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 9 鈴木瑞明, 杉山正和, 「多点型電極を用いたカーボンナノチューブの誘電泳動」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 10 久保田智広, 額賀理, 植木真治, 杉山正和, 大竹浩人, 寒川誠二, 「大口径中性粒子ビーム装置の開発とシリコンエッチング」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 11 富澤泰, 李永芳, 古賀章浩, 橋口原, 安藤泰久, 藤田博之, 「ナノプローブ先端の力学的挙動と接触抵抗値の関係」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会
- 12 植木真治, 西森勇貴, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, 「海面準位を考慮した櫛歯アクチュエータの特性解析」, 平成 22 年度電気学会 E 部門総合研究会

- 13 Tomohiro Kubota, Hiroto Ohtake and Seiji Samukawa, "Large-diameter Neutral Beam Source for Practical Low-damage Etching Processes", 18th International Vacuum Congress
- 14 山田英雄, 百瀬健, 北村康宏, 服部有, 杉山正和, 霜垣幸浩, 「超臨界流体を用いた SiO₂ 成膜における埋め込み特性評価」, 化学工学会第 42 回秋季大会 (2010).
- 15 百瀬健, 山田英雄, 杉山正和, 「超臨界流体を用いた絶縁性下地上への金属膜形成と埋め込み特性評価」, 霜垣幸浩, 化学工学会第 42 回秋季大会
- 16 久保田智広, 額賀理, 植木真治, 杉山正和, 大竹浩人, 寒川誠二, 「フッ素中性粒子ビームによるシリコンエッチング (2)」, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会
- 17 O. Nukaga, S. Yamamoto, KV. Tabata, T. Kubota and S. Samukawa, "Patch-Cramp with Lateral Nano-Pipets in Fused Silica Flow Channel Fabricated by Femtosecond Laser Irradiation and Etching", MicroTAS2010.
- 18 富澤泰, 李永芳, 古賀章浩, 橋口原, 安藤泰久, 藤田博之, 「二物質同時接触型耐摩耗プローブのトライボロジ特性評価」, 日本機械学会第二回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
- 19 植木真治, 西森勇貴, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, 「ゲート・チャンネル間の電気機械相互作用を考慮した VB-FET のモデリング」, 日本機械学会第二回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
- 20 T. Kubota, S. Ueki, O. Nukaga, M. Sugiyama, H. Ohtake and S.Samukawa, "Silicon etching using large diameter neutral beam source", American Vacuum Society 57th International Symposium & Exhibition
- 21 N. Watanabe, S. Ohtsuka, T. Iwasaki, K. Ono, Y. Iriye, O.Nukaga, S. Ueki, T. Kubota, M. Sugiyama and S.Samukawa, "Numerical Simulation of Neutral Beam Generation", American Vacuum Society 57th International Symposium & Exhibition
- 22 Y. Tomizawa, Y. Li, A. Koga, Y. Ando, G. Hashiguchi and H. Fijita, "Tribological Evaluation of a Trench Type Wear-Resistant Probe", AsiaTrib2010.
- 23 嶋田友一郎, 梅津光央, 鈴木瑞明, 熊谷泉, 杉山正和, 「無機材料認識ペプチドを用いたシリコン基板へのナノ粒子の選択的配列」, 第 33 回日本分子生物学会年会第 83 回日本化学会大会合同大会
- 24 久保田智広, 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 寒川誠二, 「実験と計算の融合による中性粒子ビーム中性化機構の解明」, インテリジェントナノプロセス研究会
- 25 M. Abasaki, S. Souma, M. Takeda, N. Moronuki and M. Sugiyama, "SELECTIVE SELF-ASSEMBLY OF NANOPARTICLES ON TRENCH SIDEWALLS AND ITS

- RELATIONSHIP WITH SCALLOP NANOSTRUCTURE", IEEE MEMS2011.
- 26 T. Momose, H. Yamada, Y. Kitamura, Y. Hattori, Y. Shimogaki and M. Sugiyama, "MEMS-COMPATIBLE HIGH-DENSITY TRENCH CAPACITOR WITH ULTRA-CONFORMAL CU/SiO₂ LAYERS BY SUPERCRITICAL FLUID DEPOSITION", IEEE MEMS2011.
- 27 H. Yamada, T. Momose, Y. Kitamura, Y. Hattori, Y. Shimogaki and M. Sugiyama, "LOW TEMPERATURE CONFORMAL SILICON DIOXIDE DEPOSITION USING SUPERCRITICAL FLUID FOR POLYMER-BASED MEMS", IEEE MEMS2011.
- 28 Y.F. Li, Y. Tomizawa, A. Koga, G. Hashiguchi, M. Sugiyama and H. Fujita, "A TRENCH-TYPE ANTI-WEAR MICROPROBE WITH NANO-SCALE ELECTRIC CONTACTS FOR AFM LAO LITHOGRAPHY", IEEE MEMS2011.
- 29 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビーム生成メカニズムの解析」, みずほ情報総研技報 Vol.3
- 30 山田英雄, 百瀬健, 北村康宏, 服部有, 霜垣幸浩, 杉山正和, 「超臨界流体を用いた SiO₂ 成膜における O₃ 添加効果」, 化学工学会 第 76 年会
- 31 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 山田英雄, 百瀬健, 浅海一志, 内田博久, 霜垣幸浩, 杉山正和, 「基板加熱型超臨界製膜装置の数値流体シミュレーション(II)」, 化学工学会 第 76 年会
- 32 植木真治, 西森勇貴, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, 「Coupled Vibrating-Body Field Effect Transistor の特性解析」, IIP2011 情報・知能・精密機器部門 (IIP 部門) 講演会.
- 33 植木真治, 西森勇貴, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 川勝英樹, 寒川誠二, 橋口原, 「カンチレバー表面のエッチングダメージが及ぼす機械特性への影響評価手法の提案」, IIP2011 情報・知能・精密機器部門 (IIP 部門) 講演会.
- 34 久保田智広, 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 杉山正和, 大竹浩人, 寒川誠二, 「中性粒子ビームによるシリコンエッチング(3)」, 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会.
- 35 百瀬健, 山田英雄, 北村康宏, 浅海一志, 杉山正和, 霜垣幸浩, 「高アスペクト比トレンチ構造を用いた超臨界流体製膜法による高密度 3 次元キャパシタの作製」, 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会.
- ii) 平成 23 年度
- 1 Tomohiro Kubota, Shinji Ueki, Yuki Nishimori, Gen Hashiguchi, Masakazu Sugiyama, and Seiji Samukawa, "Damage-free silicon etching using large diameter neutral beam source", ICEP2011 International Conference on Electronics

- Packaging, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011年4月
- 2 Y. Shimada, M. Suzuki, M. Sugiyama, I. Kumagaya and M. Umezu, "Site-selective binding of nanoparticles onto a silicon chip by peptides with an affinity for inorganic materials", ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011年4月
 - 3 額賀理, 山本敏, 田端和仁, 久保田智広, 寒川誠二, "Embedded Nano-channel Fabricated in Fused Silica by Femtosecond Laser, Irradiation and Wet Etching for Nano-scale Fluid Devices", ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011年4月
 - 4 阿波寄実, 山田啓太, 相馬伸一, 諸貫信行, 杉山正和, "BIOASSISTED SELECTIVE-CAPTURE AND RELEASE OF NANOPARTICLES TOWARD APPLICATION ON MICROFLUIDIC DEVICES", Transducers 2011, 中国, 北京, 2011年6月
 - 5 Y. Shimada, M. Suzuki, M. Sugiyama, I. Kumagaya and M. Umezu, "BIOASSISTED SELECTIVE-CAPTURE AND RELEASE OF NANOPARTICLES TOWARD APPLICATION ON MICROFLUIDIC DEVICES", Transducers 2011, 中国, 北京, 2011年6月
 - 6 Tomohiro Kubota and Seiji Samukawa, Silicon etching using large-diameter neutral beam source, "The 3rd International Conference on Microelectronics and Plasma Technology", 中国, 大連, 2011年7月
 - 7 久保田智広, 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 杉山正和, 大竹浩人, 寒川誠二, 「中性粒子ビームによるシリコンエッチング(4)」, 2011年秋季第72回応用物理学会 学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 2011年8月
 - 8 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 植木真治, 額賀理, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 「第一原理電子状態計算による中性粒子ビーム生成メカニズムの解析V」, 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 山形県山形市, 2011年8月
 - 9 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 植木真治, 額賀理, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 「中性粒子ビーム生成におけるアパーチャ構造とエッチング特性解析」, 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 山形県山形市, 2011年8月
 - 10 望月俊輔, 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビームエッチングの加工形状シミュレーション」, 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 山形県山形市, 2011年8月
 - 11 嶋田友一郎, 杉山正和, 鈴木瑞明, 梅津光央, 「カーボンナノチューブ結合性ペプチド分子を用いた機能性ナノ材料固定技術の開発」, 第5回バイオ関連化学シンポジウム,

つくば国際会議場, 2011 年 9 月

- 12 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「第一原理電子状態計算による中性粒子ビーム生成メカニズムの解析」, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011 年 9 月
- 13 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビーム生成におけるアパーチャ構造とエッチング特性解析」, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011 年 9 月
- 14 岩崎拓也, 小野耕平, 山田英雄, 百瀬健, 内田博久, 霜垣幸浩, 杉山正和, 「基板加熱型超臨界製膜装置における自然対流シミュレーション」, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011/9/26
- 15 脇岡寛之, 額賀理, 山本敏, 久保田智広, 寒川誠二, 田端和仁, 杉山正和, 「フェムト秒レーザアシストエッチングによるナノ流路形成技術とバクテリア培養デバイスへの応用」, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011 年 9 月
- 16 嶋田友一郎, 杉山正和, 鈴木瑞明, 梅津光央, 「材料結合性ペプチド分子をインターフェースとしたナノカーボン表面への機能性ナノ粒子の固定化」, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011/9/26
- 17 植木真治, 西森勇貴, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, 「リング型振動子にトランジスタを集積化した VB-FET の特性解析」, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011 年 9 月
- 18 近本拓馬, 鈴木瑞明, 嶋田友一郎, 梅津光央, 杉山正和, 「誘電泳動法による CNT バンドルの選択的修飾」, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011 年 9 月
- 19 Tomohiro Kubota, Akira Wada, Shingo Ohtsuka, Kohei Ono, Hiroto Ohtake, Shinji Ueki, Yuki Nishimori, Gen Hashiguchi, and Seiji Samukawa, “High-Aspect-Ratio Silicon Etching using Large-Diameter Neutral Beam Source“, American Vacuum Society 58th International Symposium & Exhibition, 米国, Nashville, 2011 年 10 月
- 20 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, “Energy & Angular Distribution Analysis for Neutral Beam and Application for Etching Simulation“, 2011 AVS 58th International Symposium & Exhibition, ナッシュビル, U S A, 2011 年 11 月

- 21 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 額賀理, 植木真治, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, “Numerical Simulation of Neutral beam Generation by First-Principles Quantum Mechanics“, 2011 AVS 58th International Symposium & Exhibition, ナッシュビル、USA, 2011年11月
- 22 Y. Nishimori, S. Ueki, T. Kubota, M. Sugiyama, G. Hashiguchi, “Quantitative Research on Low-Damage Neutral Beam Etching Effect of Mechanical Properties“, 2011 AVS 58th International Symposium & Exhibition, ナッシュビル、USA, 2011年11月
- 23 李永芳, 富澤泰, 古賀章浩, 橋口原, 杉山正和, 藤田博之, 「耐摩耗構造プローブを用いたプローブリソグラフィー」, マイクロ・ナノ工学国際ワークショップ, 京都大学桂キャンパス, 京都市西京区, 2011年12月
- 24 西森勇貴, 植木真治, 久保田智広, 杉山正和, 橋口原, "Selectively-Method to Evaluate the Influence of Surface Loss on Micro Cantilever", マイクロ・ナノ工学国際ワークショップ, 京都大学桂キャンパス, 京都市西京区, 2011年12月
- 25 植木真治, 西森勇貴, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, “Analysis of VB-FET using RC Ladder Circuit“, マイクロ・ナノ工学国際ワークショップ, 京都大学桂キャンパス, 京都市西京区, 2011年12月
- 26 阿波寄実, 相馬伸一, 諸貫信行, 杉山正和, “ARGE-SURFACE-AREA 3D SELF-ASSEMBLED NANO-POROUS STRUCTURE FOR HIGH CONCENTRATION GAS SENSING“, マイクロ・ナノ工学国際ワークショップ, 京都大学桂キャンパス ローム記念館, 京都市西京区, 2011年12月
- 27 N. Watanabe, T. Kubota and M. Samukawa, “Numerical study on electron transfer mechanism by collision of ions at graphite surface in highly-efficient neutral beam generation“, The 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing(JSPP2012), 2012年1月
- 28 Y. Nishimori, Y. S. Ueki, K. Miwa, T. Kubota., S. Samukawa, G. Hashiguchi and M. Sugiyama, “Recovery of Plasma-Induced Mechanical Damage in Resonators Using Neutral Beam Etching:Wafer-Scale Validation by Arrayed Cantilevers“, "MEMS2012, Marriott Paris Rive Gauche Hotel, Paris, France", 2012年1月
- 29 久保田智広, 三輪和弘, 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビームによるシリコンエッチング (5)」, 2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012年2月
- 30 Y. F. Li, Y. Tomizawa, A. Koga, G. Hashiguchi, M. Sugiyama and H. Fujita, “Patterning Property of a Novel Anti-wear Probe for SPM LAO Lithography“, MEMS2012, Marriott Paris Rive Gauche Hotel, Paris, France, 2012年3月

- 31 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 望月俊輔, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 「中性粒子ビームエッチングモデルと加工形状解析」, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月
- 32 近本拓馬, 嶋田友一郎, 梅津光央, 杉山正和, 「誘電泳動法による SW-CNTバンドルの選択的修飾」, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月
- 33 嶋田友一郎, 梅津光央, 近本拓馬, 杉山正和, 「材料結合性ペプチドを利用した異種材料接合技術の開発」, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月
- 34 三輪和弘, 西森勇貴, 植木真治, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 「中性粒子ビームエッチングによる MEMS 側壁の平坦化」, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月
- 35 望月俊輔, 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビームエッチングの加工形状シミュレーション (2)」, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月

iii) 平成 24 年度

- 1 脇岡寛之, 額賀理, 山本敏, 田端和仁, 杉山正和, 「フェムト秒レーザ加工で作製したナノ流路の加工技術」, 2012MRS Spring Meeting, Moscone West Convention Center San Francisco, 2012 年 4 月
- 2 嶋田友一郎, 梅津光央, 近本拓馬, 鈴木瑞明, 杉山正和, 藤田博之, "Immobilization of Nanoparticles onto Carbon Nanotubes Based on Affinity Binding Peptides", 2012MRS Spring Meeting, Moscone West Convention Center San Francisco, 2012 年 4 月
- 3 近本拓馬, 嶋田友一郎, 梅津光央, 杉山正和, "Selectively Controlled Alignment of Single Carbon Nanotube Bundle by Dielectrophoresis", 2012MRS Spring Meeting, Moscone West Convention Center San Francisco, 2012 年 4 月
- 4 阿波寄実, 相馬伸一, 諸貫信行, 杉山正和, "HiGH-SENSITIVITY GAS SENSOR WITH INVERSE-OPAL NANO-FRACTAL STRUCTURE IN TRENCHES FABRICATED BY HYBRID-PARTICLES SUSPENSION COATING", 2012MRS Spring Meeting, Moscone West Convention Center San Francisco, 2012 年 4 月
- 5 近本拓馬, 嶋田友一郎, 梅津光央, 杉山正和, "Selectively Controlled Alignment of Single Carbon Nanotube Bundle by Dielectrophoresis", ICEP-IAAC2012, 東京ビッグサイト東京都江東区, 2012 年 4 月
- 6 西森勇貴, 橋口原, 植木真治, 「カンチレバーの Q 値による表面ダメージ評価手法」, ロボティクス・メカトロニクス 2012, アクトシティ浜松, 静岡県浜松市, 2012/5/29

- 7 "安藤泰久, 富澤泰, 福田めぐみ", "Material Characterization of Nanostripe Surface Using Scanning Probe Microscope", MIPE2012, サンタクララ, 米国, 2012年6月
- 8 富澤泰, 李永芳, 安藤泰久, 藤田博之", "INVESTIGATION ON THE THREE TRIBOLOGICAL FACTORS AT A NANO-SCALE CONTACT AREA OF PROBE DEVICES", MIPE2012, サンタクララ, 米国, 2012年6月
- 9 Yuki Nishimori, Shinji Ueki, Masakazu Sugiyama, Seiji Samukawa, Gen Hashiguchi, "A NEW EXPERIMENTAL APPROACH TO EVALUATE PLASMA-INDUCED DAMAGE IN MICROCANTILEVER", MIPE2012, サンタクララ, 米国, 2012年6月
- 10 三輪和弘, 西森勇貴, 植木真治, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, "NOVEL DRY PROCESS for PLANARIZATION of MEMS SIDEWALL using NEUTRAL BEAM ETCHING", MIPE2012, サンタクララ, 米国, 2012年6月
- 11 Shinji Ueki, Yuki Nishimori, Hiroshi Imamoto, Masakazu Sugiyama, Gen Hashiguchi, "EVALUATION OF RESONANCE FREQUENCY SHIFT OF VB-FET CAUSED BY JOULE HEATING AT THE CHANNEL", MIPE2012, サンタクララ, 米国, 2012年6月
- 12 李永芳, "A SIMPLE MASS-PRODUCTION-READY ANTI-WEAR PROBE FOR NANO-LITHOGRAPHY", IEEE APCOT2012, 2012年7月
- 13 Yuki Nishimori, Shinji Ueki, Masakazu Sugiyama, Seiji Samukawa, Gen Hashiguchi, "A NEW EXPERIMENTAL APPROACH TO EVALUATE PLASMA-INDUCED DAMAGE IN MICROCANTILEVER", ICNERE 2012, The Magane Hotel Bali, INDONESIA, 2012年7月
- 14 李永芳, 富澤泰, 古賀章浩, 杉山正和, 藤田博之, "MULTIPLE PROBES FOR PARALLEL SPM LAO NANO-LITHOGRAPHY", NANO2012, Rhodes, Greece, ギリシャ ロードス島, 2012年8月
- 15 Shinji Ueki, Yuki Nishimori, Hiroshi Imamoto, Masakazu Sugiyama, Gen Hashiguchi, "VERTICAL VIBRATING-BODY FIELD-EFFECT TRANSISTOR FOR IMPROVED DYNAMIC PROPERTIES", NANO2012, Rhodes, Greece, ギリシャ ロードス島, 2012年8月
- 16 嶋田友一郎, 梅津光央, 近本拓馬, 杉山正和, 藤田博之, "PEPTIDE-ASSISTED IMMOBILIZATION AND SURFACE FUNCTIONALIZATION FOR CARBON NANOTUBE BASED NANO-ASSEMBLING DEVICES", NANO2012, Rhodes, Greece, ギリシャ ロードス島, 2012年8月
- 17 植木真治, 西森勇貴, 今本浩史, 杉山正和, 橋口原, 「熱等価回路によるVB-FETチャネルのジュール熱評価」, 日本機械学会 2012年度年次大会, 2012年9月
- 18 脇岡寛之, 額賀理, 山本敏, 杉山正和, 「フェムト秒レーザーアシストエッチングによる

- ナノ流路形成技術」, 機械学会 2012 年度年次総会, 2012 年 9 月
- 19 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 望月俊輔, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 「中性粒子ビームエッチングモデルと加工形状解析(2)」, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学城北地区, 松山大学文京キャンパス, 2012 年 9 月
 - 20 近本拓馬, 嶋田友一郎, 梅津光央, 杉山正和, 「誘電泳動法による SW-CNT の選択的修飾」, 日本機械学会 2012 年度年次大会, 金沢大学, 2012 年 9 月
 - 21 望月俊輔, 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 三輪和弘, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 「中性粒子ビームエッチングの加工形状シミュレーション(3)」, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学城北地区, 松山大学文京キャンパス, 2012 年 9 月
 - 22 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 植木真治, 額賀理, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 「第一原理電子状態計算による中性粒子ビーム生成メカニズムの解析 VI」, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学城北地区, 松山大学文京キャンパス, 2012 年 9 月
 - 23 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 望月俊輔, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 「中性粒子ビームエッチングモデルと加工形状解析」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 9 月
 - 24 富澤泰, 李永芳, 古賀章浩, 安藤泰久, 藤田博之, 「ナノスケール摺動電気接点における 接触抵抗安定性と耐摩耗性の二律背反」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
 - 25 李永芳, 富澤泰, 古賀章浩, 杉山正和, 藤田博之, 「マルチ耐摩耗プローブによるナノパターンの並列描画」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
 - 26 嶋田友一郎, 梅津光央, 近本拓馬, 杉山正和, 藤田博之, 「ペプチドアダプターを利用したカーボンナノチューブデバイス構築プロセスの検討」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
 - 27 植木真治, 西森勇貴, 三輪和弘, 今本浩史, 久保田智広, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, 「高い電流利得を有する Vibrating-Body Field-Effect Transistor の提案」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
 - 28 望月俊輔, 渡辺尚貴, 大塚晋吾, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 三輪和弘, 久保田智

- 広, 杉山正和, 寒川誠二, "Shape Simulation of Chlorine Neutral Beam Etching", 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
- 29 西森勇貴, 植木真治, 三輪和弘, 杉山正和, 寒川誠二, 橋口原, 「プラズマダメージを抑制した中性粒子ビームエッチングの MEMS における効果検証と各種シリコン表面との比較」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
- 30 阿波寄実, 相馬伸一. 諸貫信行, 杉山正和, 「ディップコーティング法により作製した細孔形成逆オパール構造ガスセンサ」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
- 31 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 岩崎拓也, 小野耕平, 入江康郎, 久保田智広, 寒川誠二, "Theoretical calculation of neutralization efficiency of positive and negative chlorine ions with consideration of excited states", AVS 59th International Symposium & Exhibition 2012, Tampa. FLORIDA USA, 2012 年 11 月
- 32 嶋田友一郎. 梅津光央. 近本拓馬. 杉山正和. 藤田博之, "PEPTIDE-ASSISTED FUNCTIONALIZATION FOR CARBON NANOTUBE BASED SENSOR DEVICES", NanoMedicine 2012, Shenzhen, China, 2012 年 11 月
- 33 嶋田友一郎, 梅津光央, 近本拓馬, 杉山正和, 藤田博之, 「ペプチドアダプターを利用した異種ナノ材料間選択的結合プロセスの構築と特性評価」, 第 85 回日本生化学大会, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市, 2012 年 12 月
- 34 脇岡寛之, 山本敏, 田端和仁, 杉山正和, "ATTOLITER ORDER DROPLET FORMATION USING NANOCANNELS AND ENZYME REACTION INSIDE A DROPLET", IEEE MEMS2013, 台北, 台湾, 2013 年 1 月
- 35 阿波寄実, 相馬伸一, 諸貫信行, 杉山正和, "NANO-FRACTAL GAS SENSOR INTEGRATED ON MICRO HEATER FABRICATED WITH SUSPENSION COATING", IEEE MEMS2013, 台北, 台湾, 2013 年 1 月
- 36 近本拓馬, 嶋田友一郎, 梅津光央, 杉山正和, "INTEGRATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE BUNDLE ON CANTILEVER BY DIELECTROPHORESIS", IEEE MEMS2013, 台北, 台湾, 2013 年 1 月
- 37 嶋田友一郎, 梅津光央, 近本拓馬, 富澤泰, 杉山正和, 藤田博之, 「材料結合性ペプチドを用いたカーボンナノチューブ薄層形成とその特性評価」, 電気学会 E 部門 バイオ・マイクロシステム研究会「先端バイオ MEMS」, 東京大学 生産技術研究所, 東京都目黒区, 2013 年 3 月
- 38 脇岡寛之, 山本敏, 田端和仁, 杉山正和, 「ナノ流路を用いて作製したアトリットロードロプレットとドロプレット内部での酵素反応」, 電気学会 E 部門 バイオ・マイク

ロシステム研究会「先端バイオ MEMS」, 東京大学 生産技術研究所, 東京都目黒区,
2013年3月

- 39 李永芳, "ARRAYED ANTI WEAR-PROBES FOR STABLE AND HIGH-THROUGHPUT SPM NANOLITHOGRAPHY", Transducers 2013, Barcelona, Spain, 2013年6月(予定)

2.3.3. セミナ・講演会・展示会

i) 平成22年度

- 1 百瀬健, 「MEMS 技術によるスーパーキャパシタの3次元化と高効率化について」, Hannover Messe Microtechnology 展, ドイツ、ハノーバー, 2010年4月
- 2 久保田智広, 『BEANS プロジェクト「バイオ・有機材料融合プロセスと3次元ナノ構造形成プロセス」』, 東大生研公開2010, 東大駒場RC, 2010年6月
- 3 久保田智広, 「次世代MEMSデバイスのための低損傷加工」, 東大生研公開2010, 東大駒場RC, 2010年6月
- 4 小川新平, 「マイクロ・ナノ加工技術の宇宙適用」, RSOFT 社応用事例紹介セミナー, 2010年10月
- 5 百瀬健, 原田健太郎, 安達淳治, BEANS プロジェクト紹介、及び"3-dimensional Super Capacitor using Supercritical Fluid Deposition" 他, Hannover Messe Microtechnology 展, ドイツ、ハノーバー, 2010年4月

ii) 平成23年度

- 1 李永芳, 富澤泰, 「耐摩耗構造プローブを用いたプローブリソグラフィ実験の成果」, 東芝主催 社外顧客向け展示会, 2011年12月
- 2 三輪和弘, 西森勇貴, 植木真治, 杉山正和, 久保田智広, 寒川誠二, 橋口原, "Recovery of plasma-induced mechanical damage in resonators using neutral beam etching; wafer-scale validation arrayed cantilevers", 超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点終了シンポジウム, 2012年3月

iii) 平成24年度

- 1 大塚晋吾, 渡辺尚貴, 「プラズマ・プロセス形状シミュレータ FabMeister-PE」, 第23回マイクロマシン/MEMS 展, 東京ビッグサイト, 東京都江東区, 2012年7月
- 2 富澤泰, 李永芳, 「微細パターンニングと高耐久性を両立 NEMS プローブデバイス」, 東芝主催の社外顧客向け展示会, 2012年7月

2.3.4. 刊行物・専門誌掲載

i) 平成22年度

なし

ii) 平成 23 年度

- 1 美濃卓哉, "Deep ultraviolet goes deeper on silicon", semiconductorTODAY, UK News 13 September 2011, 2011 年 9 月

iii) 平成 24 年度

- 1 李永芳, 「プローブリソグラフィ向け N/MEMS プローブ技術」, 東芝レビュー 2013 年 3 月 68 巻 3 号

2.3.5. マスメディア

i) 平成 22 年度

- 1 杉山正和, 梅津光央, 「ナノ粒子、自在に貼り付けペプチドで接着。顕微鏡部品に応用へ」, 日経産業新聞 2011 年 1 月 7 日 10 面
- 2 杉山正和, 霜垣幸浩, 「シリコン基板上に微小な蓄電部品」, 日本経済新聞 2011 年 1 月 17 日 朝刊 11 面
- 3 , 「次世代半導体向け微細回路、繰り返し描く」, 日経産業新聞 2011 年 1 月 26 日 9 面
- 4 , 「プローブリソグラフィ新構造で耐久性向上 半導体の描画装置向け」, 日刊工業新聞 2011/1/26 29 面
- 5 , 「プローブ式の半導体向け描画技術 16 ナノ世代以降 耐久性 25 倍に」, 電波新聞 2011/1/27 4 面

ii) 平成 23 年度

なし

iii) 平成 24 年度

- 1 李永芳, 「次世代以降向けマスク描画・修正技術を開発～50nm 線幅プローブリソで数百倍の描画耐久性向上を実現～」, セミコンポータル, 2012 年 7 月
- 2 李永芳, 「次世代以降向けマスク描画・修正技術を開発～50nm 線幅プローブリソで数百倍の描画耐久性向上を実現～」, Electronics Weekly, 2012 年 7 月
- 3 李永芳, 「次世代以降向けマスク描画・修正技術を開発～50nm 線幅プローブリソで数百倍の描画耐久性向上を実現～」, 日刊工業新聞 z2012 年 7 月 10 日 23 面

2.3.6. 受賞実績

i) 平成 22 年度

なし

ii) 平成 23 年度

なし

iii) 平成 24 年度

- 1 日本機械学会賞（論文），富澤 泰，安藤 泰久，藤田 博之，「ナノスケールプローブ先端の電氣的コンタクト特性」，日本機械学会論文集（C 編），78 卷 786 号（2012-2）

2.4. 研究開発項目③：マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

2.4.1. 論文投稿リスト

i) 平成 22 年度

- 1 村上隆昭, 吉田幸久, 横山吉典, 伊藤寿浩, "Structural properties of Si films deposited by plasma enhanced chemical transport" (「プラズマ化学輸送法により作製したシリコン膜特性評価」), 電気学会論文誌E 平成 22 年 6 月号
- 2 銘苅春隆, 高橋正春, "Imprinting of fluid structure to weave nylon fibers", Journal of Vacuum Science and Technology A28(4), Jul/Aug 2010
- 3 横山吉典, 村上隆昭, 徳永隆志, 伊藤寿浩, 「異方性エッチングによる Si ノズルを用いた Si 微粒子のミスト吐出」, 第 25 回エレクトロニクス実装学会講演大会、CD-ROM 予稿集
- 4 松本壮平, 高田尚樹, 松本純一, 「中空繊維状基材内微細セル状構造作成プロセス」, 日本機械学会論文集 C 2 編マイクロ・ナノ光学シンポノート小特集
- 5 Yao Lu, Yi Zhang, Jian Lu, Akiko Miura, Sohei Matsumoto, Toshihiro Ito, "Three-Dimensional Photolithography Technology for Fiber Substrate by Using Microfabricated Exposure Module" , Journal of Micromechanics and Microengineering

ii) 平成 23 年度

- 1 Yoshinori Yokoyama, Takaaki Murakami, Yukihisa Yoshida and Toshihiro Itoh, "Mist Ejection of Silicon Microparticle Using a Silicon Nozzle", 電気学会論文誌 E (センサマイクロマシン部門誌) 6 月号
- 2 大友明宏, 銘苅春隆, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, 「スライドプレス型リールツールリール熱インプリントシステムの開発」, 電気学会論文誌 E, Vol.131, No.7, pp.240-245
- 3 Yoshinori Yokoyama, Takaaki Murakami, Takashi Tokunaga and Toshihiro Itoh, "Silicon Microparticle Ejection Using Mist-jet Technology", 電気学会論文誌 E (センサマイクロマシン部門誌) 8 月号
- 4 S Khumpuang, A Ohtomo, K Miyake and T Itoh, "Fabrication and evaluation of a microspring contact array using a reel-to-reel continuous fiber process", Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol.21, No.10, pp.105019 (2011)
- 5 Mekaru, Harutaka, Takagi, Hideki, Ohtomo, Akihiro, Kokubo, Mitsunori, and Goto, Hiroshi, "Soft Patterning on Cylindrical Surface of Plastic Optical Fiber", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Volume: 29, Issue: 6, 2011, 06FC07 - 06FC07-7
- 6 Yoshinori Yokoyama, Takaaki Murakami, Takashi Tokunaga and Toshihiro Itoh,

Silicon Microparticle Ejection Using Mist-jet Technology, Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging“ Vol.4 No.1, 2011 December

- 7 大友明宏, 銘苺春隆, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, リールツーリール熱ローラーインプリントによる製織ガイド連続成形, 電気学会論文誌 E, Vol. 132 (2012) No. 2 P 37-41
- 8 Yoshinori Yokoyama, Takaaki Murakami, Shinichi Izuo, Yukihiisa Yoshida and Toshihiro Itoh, , “Application of silane-free atmospheric-plasma silicon deposition to MEMS devices“, Sensors and Actuators A:Physical, Volume 177, April 2012, Pages 105–109

iii) 平成 24 年度

- 1 山下崇博, Khumpuang Sommawan, 三宅晃司, 伊藤寿浩, 「マイクロカンチレバーアレイを用いたフレキシブルデバイス用接点構造の特性評価」, 電気学会論文誌 E, Vol.132, No.4
- 2 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, "Effect of buffer materials on thermal imprint on plastic optical fiber", Microsystem Technologies
- 3 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, "Reel-to-reel imprint system to form weaving guides on fibers“, Microelectronics Engineering
- 4 大友明宏, 銘苺春隆, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, "Fast and Continuous Patterning on the Surface of Plastic Fiber by Using Thermal Roller Imprint", Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol.30, issue 6
- 5 山下崇博, 高松誠一, 小林健, 伊藤寿浩, 「シリコンエラストマーを用いた製織シートデバイス用接点構造の開発とその特性評価」, エレクトロニクス実装学会誌 Vol.15, No.6, pp1-7 (2012)
- 6 張毅, 伊藤寿浩, 内山勝語, 早瀬仁則, "Spray coating deposition of thin resist film on fiber substrate", Japanese Journal of Applied Physics Vol.51, No.11
- 7 高木秀樹, 銘苺春隆, 大友明宏, 小久保光典, 後藤博史, "High-speed Continuous Micro Pattern Fabrication on Fibers for Large-area Devices", 電気学会論文誌 E (センサ・マイクロマシン部門誌)
- 8 銘苺春隆, 「アモルファス材料の熱インプリント用モールドへの適用とその加工方法」, 精密工学会誌
- 9 内藤皓貴, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, 「開放系でのプラズマプロセス実現に向けた雰囲気制御技術開発」, "電気学会 センサ・マイクロマシン(E)部門誌 Vol.133/No.5
- 10 山下崇博, 高松誠一, 三宅晃司, 伊藤寿浩, 「シリコンエラストマーを用いた製織シートデバイス用接点構造の開発とその特性評価」, 表面実装技術 (韓国, 尖端社), 投稿中

- 11 内藤 皓貴, 紺野 伸顕, 徳永 隆志, 伊藤 寿浩, "Development of Local Ambient Gas Control Technologies for Atmospheric MEMS Process", *Microsystem Technologies*, 投稿中
- 12 内藤 皓貴, 紺野 伸顕, 徳永 隆志. 伊藤 寿浩, "Doping characteristics of polycrystalline silicon deposited by chemical transport at atmospheric pressure and its application to MEMS sensor", *IEEE Sensors Journal*, Special Issue of Best Papers from IEEE SENSORS 2012, 投稿中

2.4.2. 学会発表リスト

i) 平成 22 年度

- 1 伊藤寿浩, 高松誠一, 小林健, 柴山学久, 三宅浩司, "Continuous nano/micro-machining and weaving integration process for fiber substrates", *SYMPOSIUM on Design Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS(DTIP2010)*, Sevilie, Spain, 2010 年 5 月
- 2 "松本純一, 高田尚樹, 松本壮平", 「陰的混合有限要素法を用いた気液二相流解析法の開発」, 第 15 回計算工学講演会, 九州大学医学部百年講堂, 2010 年 5 月
- 3 "銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹", "Hot Press on Plastic Fibers using Plane Mold", *The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography, ASNIL2010*, つくば国際会議場, 茨城県つくば市, 2010 年 7 月
- 4 A. Ohtomo, H. Mekaru, H. Takagi, M.Kokubo, H. Goto, "A Reel-to-Reel Thermal Imprint System for Fiber Substrate", *The 3rd Asian Symposium on Nano Imprint Lithography ASNIL2010*, つくば国際会議場, 2010 年 7 月
- 5 吉田幸久, 村上隆昭, 須田和美, 横山吉典, 伊藤寿浩, 「シランフリー大気圧プラズマによる Si 成膜およびその膜特性について」, *The 1st Japan-China-Korea joint seminar on MEMS/NEMS*, 札幌", 2010 年 8 月
- 6 Sommawan Khumpuang, Koji Miyake, Toshihiro Ito, "Electrical Contact Behavior of Organic Conductive Polymer Coated Fiber with Metal Wire in the Application of Electronic Textile", *The 1st Japan-China-Korea joint seminar on MEMS/NEMS*, 札幌, 2010 年 8 月
- 7 S. Takamatsu, T. Kobayashi, N. Shibayama, K. Miyake, H. Tanaka, T. Itoh, , "Large-Area and Hemispherical-Surface-Implementable Touch Sensors Fabricated by Weaving of Die-Coated Yarns", *The 1st Japan-China-Korea joint seminar on MEMS/NEMS*, 札幌, 2010 年 8 月
- 8 銘苺春隆, 小林健, 伊藤寿浩, 「熱インプリントによる製織ガイド構造の形成」, 2010 年秋季第 71 回応用物理学学術講演会, 長崎大学文教キャンパス, 2010 年 9 月
- 9 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, "Development of reel-to-reel

- process system for roller-imprint on plastic fibers", 36th International Conference on Micro and Nano Engineering2010, 旧コトーネ倉庫, イタリア、ジェノバ市, 2010年9月
- 10 高田尚樹, 松本純一, 松本壮平, 「フェーズフィールドモデルアプローチによるマイクロ二相流数値シミュレーション」, 第23回計算力学講演会, 北見工業大学, 2010年9月
 - 11 銘苺春隆, 小林健, 伊藤寿浩, 「ナイロンファイバー表面への製織ガイド構造成形」, 2010年度精密工学会秋季大会、名古屋大学東山キャンパス, 2010年9月
 - 12 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, "Roller Imprint System Combined With Reel-To-Reel Feeding Device", The 9th International Nanoimprint and Nanoprint Technology Conference, デンマーク, コペンハーゲン, 2010年10月
 - 13 横山吉典, 村上隆昭, 吉田幸久, 伊藤寿浩, 「Si ノズルを用いた Si 微粒子のミスト吐出」, 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010年10月
 - 14 Yao Lu, Yi Zhang , Jian Lu, Akiko Miura, Sohei Matsumoto, Toshihiro Ito, "Spray Coating of Thin and Uniform Photoresist Layer on Fiber Substrate", 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010年10月
 - 15 大友明宏, 銘苺春高, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, 「スライドプレス型リールツーリール熱インプリントシステムの開発」, 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010年10月
 - 16 村上隆昭, 吉田幸久, 横山吉典, 伊藤寿浩, "Si Films deposited by plasma enhanced chemical transport method at 700Torr" (「プラズマ化学輸送法を用いた700Torrでのシリコン成膜」), 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010年10月
 - 17 クンプアン ソマワン, 三宅晃司, 伊藤寿浩, 「エレクトロニクステキスタイルによる、ファイバー基材 (PEDOT:PSS/SWNT) のカンチレバー接点の電気的特性評価について」, 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010年10月
 - 18 高松誠一, 小林健, 柴山学久, 三宅晃司, 伊藤寿浩, 「繊維状基板上への有機電子膜形成と製織技術を用いた大面積タッチセンサ」, 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010年10月
 - 19 柴山学久, 伊藤寿浩, 「ダイコーティング法による繊維状基材への連続的高速ナノ薄膜形成技術」, 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010年10月
 - 20 Yao Lu, Yi Zhang , Jian Lu, Akiko Miura, Sohei Matsumoto, Toshihiro Ito, "Micro

- Patterning Technology for Fiber Substrate", MNC2010, 第 23 回マイクロプロセス・ナノテクノロジー国際会議, 2010 年 11 月
- 21 横山吉典, 村上隆昭, 吉田幸久, 伊藤寿浩, 出尾晋一, "SILEN-FREE ATMOSPHERIC-PLASMA SILICON DEPOSITION FOR MEMS DEVICES", MEMS2011, メキシコ、カンクン, 2011 年 1 月
 - 22 クンプアン ソマワン, 大友明宏, 柴山学久, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "Novel Conductive Polymer Micro-Spring Contact Array for Large Area Woven Electronic Textile", MEMS2011, メキシコ、カンクン, 2011 年 1 月
 - 23 松本純一, 高田尚樹, 松本壮平, 「Phase-Field モデルを用いた一億自由度気液二相流有限要素解析」, 第 60 回理論応用力学講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2011 年 3 月
 - 24 村上隆昭, 「大気圧プラズマを用いた大面積対応 Si 成膜技術～BEANS プロジェクトにおける取組み～」, 化学工学会 反応工学部会 CVD 分科会シンポジウム, 東京大学山上会館, 東京都文京区, 2010 年 12 月
 - 25 Yukihiisa Yoshida, Takaaki Murakami, Kazumi Suda, Yoshinori Yokoyama and Toshihiro Itoh, "Silicon Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Transport under Atmospheric Pressure and Their Structural Properties", The 1st Japan-China-Korea joint seminar on MEMS/NEMS, 札幌, 2010 年 8 月
 - 26 内山勝語, 早瀬仁則, 張毅, 高木秀樹, 伊藤寿浩, 「繊維状基材への直接リソグラフィのための均一なレジスト薄膜形成プロセス」, 平成 23 年電気学会全国大会シンポジウム
- ii) 平成 23 年度
- 1 Yoshinori Yokoyama, Takaaki Murakami, Takashi Tokunaga and Toshihiro Itoh, MNC2010 Silicon Microparticle Ejection Using Mist-jet Technology MNC2010, ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市, 2011 年 4 月
 - 2 高松誠一, 小林健, 柴山学久, 三宅晃司, 伊藤寿浩, MNC2010 Meter-scale surface capacitive type of touch sensors fabricated by weaving conductive-polymer-coated fibers MNC2010, DTIP2011 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS, Aix-en-Provence, France, 2011 年 4 月
 - 3 高松誠一, 小林健, 柴山学久, 三宅晃司, 増田敦士, 村上哲彦, 伊藤寿浩, 「繊維状基材への有機導電膜と紫外線硬化樹脂連続形成とその製織技術を用いたプロジェクションキャパシティブ型タッチセンサ」, 日本繊維機械学会第 54 大会、大阪, 2011/5/27
 - 4 銘苺春隆, 高木秀樹, 大友明宏, 小久保光典, 後藤博史, "Soft Patterning on Cylindrical Surface of Plastic Optical Fiber by Sliding Roller-Imprinting", EIPBN2011, 米国ネ

- バダ州, ラスベガス, 2011年5月
- 5 Zhang, Y, Lu, J., Ohtomo, A., Mekar, H., and Itoh, T., “Continuous Photolithography System and Technology for Fiber Substrate“, Transducers 2011, 中国, 北京, 2011年6月
 - 6 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, “Effect of Buffer Materials on Thermal Imprint on Plastic Optical Fiber“, HARMS T 2011, 台湾, 新竹市, 2011年6月
 - 7 張毅, 大友明宏, 銘苺春隆, 高木秀樹, 松本壮平, 伊藤寿浩, “Three-Dimensional Lithography Technology of Fiber Substrate, International“ Conference on Materials for Advanced Technologies, 4th Asian Nanoimprint, シンガポール, 2011年6月
 - 8 大友明宏, 銘苺春隆, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, “A Process Optimization of "Sliding Roller Imprint"system Equipped with a Reel-to-Reel Mechanism“, International Conference on Materials for Advanced Technologies, 4th Asian Nanoimprint, シンガポール, 2011年6月
 - 9 高田尚樹, 松本純一, 松本壮平, 「拡散界面モデルに基づく二相・三相流体数値シミュレーション」, 日本混相流学会年会講演会 2011, 京都工芸繊維大学, 松が崎キャンパス, 2011年8月
 - 10 内藤皓貴, 須田和美, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, “Local Ambient Gas Control Technology for Atmospheric Pressure Plasma Applications“, J C K NEMS/MEMS 2011, 韓国, チェジュ島, 2011年9月
 - 11 須田和美, 内藤皓貴, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, “Characteristics of Silicon Films Deposited by Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Transport“, JCK NEMS/MEMS 2011, 韓国, チェジュ島, 2011年9月
 - 12 S. Takamatsu, T. Kobayashi, T. Imaia, T. Yamashita and T. Itoh, All polymer piezoelectric film for the application to low resonance frequency energy harvester, Eurosenors2011, ギリシャ、アテネ, 2011年9月
 - 13 田中寛子, 高松誠一, 小林健, 今井孝彦, 山下崇博, 三宅晃司, 伊藤寿浩, “Meter-scale fabric touch sensors fabricated by die-coating and weaving techniques“, JCK NEMS/MEMS 2011, 韓国, チェジュ島, 2011年9月
 - 14 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, “Reel-to reel imprint system to form weaving guides on fibers“, MNE 2011, ドイツ連邦共和国, ベルリン市, 2011年9月
 - 15 新田仁, 浅海和雄, 入江康郎, 横山吉典, 徳永隆志, 「大気圧プラズマシミュレーションによる安定放電条件の検討」, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011年9月
 - 16 内藤皓貴, 横山吉典, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, 「大気圧プラズマ化学輸送法を用いたシリコン膜の特性評価」, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」

- シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011年9月
- 17 大友明宏, 銘苺春隆, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, 「リールツーリール熱ローラーインプリントによる製織ガイド連続成形」, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011年9月
 - 18 今井孝彦, 柴山学久, 伊藤寿浩, 「ダイコーティング法による繊維状基材へのナノ薄膜形成」, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011年9月
 - 19 山下崇博, Khumpuang Sommawan, 三宅晃司, 伊藤寿浩, 「マイクロカンチレバーアレイを用いたフレキシブルデバイス用接点構造の開発」, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011年9月
 - 20 張毅, 内山勝語, 早瀬仁則, Jian Lu, 大友明宏, 高木秀樹, 伊藤寿浩, 「繊維状基材の直接リソグラフィー技術と装置」, 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, タワーホール船堀, 東京都江戸川区, 2011年9月
 - 21 高田尚樹, 松本純一, 松本壮平, 「フェーズフィールドモデルアプローチによる二相・三相流界面追跡シミュレーション」, 日本機械学会第24回計算力学講演会, 岡山大学津島キャンパス, 2011年10月
 - 22 三宅晃司, 山下崇博, 伊藤寿浩, 「フレキシブルデバイス用接点評価技術の開発」, 第二回五感プレスタディ分科会, 社団法人研究産業・産業技術振興協会, 東京都文京区, 2011年10月
 - 23 高松誠一, 小林健, 今井孝彦, 山下崇博, 三宅晃司, 伊藤寿浩, “Flexible fabric keyboard with conductive polymer coated fibers“, SENSORS 2011, アイルランド、リメリック, 2011年10月
 - 24 T. Yamashita, K. Miyake and T. Itoh, “CONDUCTIVE POLYMER COATED ELASTOMER CONTACT STRUCTURE FOR WOVEN ELECTRONIC TEXTILE“, MEMS2012, Marriott Paris Rive Gauche Hotel, Paris, France, 2012年1月
 - 25 S. Takamatsu, K. Kurihara, T. Imai, T. Yamashita and T. Itoh, “HIGH CONDUCTIVE ORGANIC CONJUGATED POLYMER PATTERNING WITH UV-NANOIMPRINT-BASED SURFACE MODIFICATION AND SECOND DOPING“, "MEMS2012, Marriott Paris Rive Gauche Hotel, Paris, France", 2012年1月
 - 26 高田尚樹, 松本壮平, 松本純一, 「マイクロ流路内二相流に対する一次元数値解析モデルの適用」, 第61回理論応用力学講演会 (日本学会議 合同 IUTAM 分科会), 東京大学生産技術研究所, 2012年3月
 - 27 山下崇博, 三宅晃司, 伊藤寿浩, 「シリコーンエラストマーを用いたフレキシブルデバイス用接点構造」, 第26回エレクトロニクス実装学会講演大会, 中央大学後楽園キャ

ンパス, 2012年3月

- 28 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, 「熱インプリントによる繊維状基材のパターニング」, 2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012年3月

iii) 平成24年度

- 1 高松誠一, 今井孝彦, 山下崇博, 伊藤寿浩, "Human position sensing device with high conductive polymer-coated fibers", ICEP-IAAC2012, 東京ビッグサイト東京都江東区, 2012年4月
- 2 内藤皓貴, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, "Development of Local Ambient Gas Control Technologies for Atmospheric MEMS Process", DTIP2012, Cannes, France, 2012年4月
- 3 山下崇博, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "Characterization of Conductive Polymer Coated Silicone Elastomer Contact Structure for Woven Electronic Textile", DTIP2012, Cannes, France, 2012年4月
- 4 高田尚樹, 松本純一, 松本壮平, 「Phase-field モデルを援用した混相流の CFD シミュレーション」, 第7回ホットな話題の講習会「様々なプロセス技術を考える CFD シミュレーション」, 東京理科大学森戸記念館第一フォーラム, 2012年5月
- 5 大友明宏, 銘苺春隆, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, "Fast and Continuous Patterning on the Surface of Plastic Fiber by Using Thermal Roller Imprint", EIPBN2012, ハワイ、米国, 2012年5月
- 6 伊藤寿浩, "Continuous Process for Large-area Flexible MEMS", CIMTEC2012, モンテカティニーニテルメ, イタリア, 2012年6月
- 7 高田尚樹, 松本壮平, 松本純一, 「マイクロ中空繊維基材内二相流に対する一次元二流体モデルの適用」, 日本混相流学会年会講演会 2012, 東京大学柏キャンパス, 2012年8月
- 8 今井孝彦, 高松誠一, 白石賢二, 丸本一弘, 伊藤寿浩, "Photovoltaic Textiles Manufactured with Precision Die Coating", EUROSENSORS2012, 2012年9月
- 9 山下崇博, 高松誠一, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "Fabrication of conductive polymer coated elastomer contact structures using a reel-to-reel continuous fiber process", IEICE Electronics Express Vol. 9, No. 17, pp.1442-1447, 2012年9月
- 10 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, "High-speed imprinting on POF using cylindrical mold with hybrid microstructures", MNE2012, トゥールーズ、フランス, 2012年9月
- 11 内藤皓貴, 須田和美, 徳永隆志, 伊藤寿浩, "DOPING AND ELECTRONIC PROPERTIES OF SILICON FILMS DEPOSITED BY ATMOSPHERIC PRESSURE

- PLASMA ENHANCED CHEMICAL TRANSPORT", JCK MEMS/NEMS2012, 上海、中国, 2012年9月
- 12 田中寛子, 高松誠一, 小林健, 今井孝彦, 山下崇博, 伊藤寿浩, "HUMAN POSITION SENSING WITH METER-SCALE FABRIC TOUCH SENSORS", JCK MEMS/NEMS2012, 上海、中国, 2012年9月
 - 13 今井孝彦, 柴山学久, 高松誠一, 白石賢二, 丸本一弘, 伊藤寿浩, "Precision Die Coating Process for Textile Integration", IUMRS-ICEM2012, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2012年9月
 - 14 内藤皓貴, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, "Conductivity Control of Polycrystalline-Silicon Deposited by Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Transport", IUMRS-ICEM2012, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2012年9月
 - 15 高松誠一, 今井孝彦, 山下崇博, 伊藤寿浩, "Flexibility evaluation of conductive polymer-based large-area touch sensors" (「メートル級タッチセンサの曲げ特性の評価」), IUMRS-ICEM2012, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2012年9月
 - 16 山下崇博, 高松誠一, 三宅晃司, 伊藤寿浩, "Evaluation of Conductive Polymer Coated Elastomer Contact Structures Using Large Area Woven Sheets", IUMRS-ICEM2012, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2012年9月
 - 17 高田尚樹, 松本純一, 松本壮平, 「濡れ性が不均一な固体表面上のマイクロデバイス二相流体問題への拡散界面追跡計算法の適用」, 第25回計算力学講演会日本機械学会計算力学部門, 計算科学振興財団, 兵庫県神戸市, 2012年10月
 - 18 高木秀樹, 大友明宏, 銘苺春隆, 小久保光典, 後藤博史, 「大面積デバイスのための繊維状基材への連続微細パターン高速成型」, 電気学会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012年10月
 - 19 山下崇博, 高松誠一, 小林健, 伊藤寿浩, 「環境発電アプリケーションのための低共振周波数圧電ポリマーシートの開発」, 電気学会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012年10月
 - 20 内藤皓貴, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, 「開放系でのプラズマプロセス実現に向けた雰囲気制御技術開発」, 電気学会 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場, 福岡県北九州市, 2012年10月
 - 21 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, "Manufacturing of Smart Fibers by High-Speed Reel-To-Reel Thermal Imprint Using Cylindrical Mold", The 11th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology, NAPA, CA,

USA, 2012 年 10 月

- 22 松本壮平, 高田尚樹, 松本純一, 「繊維状表示素子のための細管内均一セル状構造形成プロセス」, 日本機械学会第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場, 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
- 23 張毅, Yang Zhuoqing, 伊藤寿浩, "Development of an Imprintable Micro Temperature Sensor Fabricated on the Capillary for Biomedical and Microfluidic Monitoring", IEEE Sensors 2012, 台北、台湾, 2012 年 10 月
- 24 内藤皓貴, 紺野伸顕, 徳永隆志, 伊藤寿浩, "Low temperature deposition of doped polycrystalline silicon at atmospheric pressure and its application to a strain gauge", IEEE Sensors 2012, 台北、台湾, 2012 年 10 月
- 25 田中寛子, 高松誠一, 小林健, 今井孝彦, 山下崇博, 伊藤寿浩, "HUMAN POSITION SENSING WITH METER-SCALE FABRIC TOUCH SENSORS", Bio4Apps2012, 2012 年 11 月
- 26 高松誠一, 今井孝彦, 山下崇博, 伊藤寿浩, 「メートル級タッチセンサを用いた人の位置検出デバイスについて」, MRS2012, Boston USA, 2012 年 11 月
- 27 銘苺春隆, 廣島洋, スマートウェアラブル講演会, 地場産業振興センター, 石川県金沢市, 2012 年 12 月
- 28 張毅, Yang Zhuoqing, 伊藤寿浩, "A FLEXIBLE IMPLANTABLE MICRO TEMPERATURE SENSOR ON POLYMER CAPILLARY FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS", IEEE MEMS2013, 台北, 台湾, 2013 年 1 月
- 29 松本純一, 高田尚樹, 松本壮平, "Two-Phase Flow Analysis based on a Phase-Field Model using Implicit Finite Element Method", FEF2013, San Diego, California, USA, 2013 年 2 月
- 30 松本純一, 高田尚樹, 松本壮平, 「Phase-field モデルを用いた二相流有限要素解析における体積補正法の検討」, 第 62 回理論応用力学講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2013 年 3 月
- 31 高田尚樹, 松本純一, 松本壮平, 「二相流体流れシミュレーションのための保存形拡散界面移流方程式の数値解法」, 第 62 回理論応用力学講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2013 年 3 月
- 32 銘苺春隆, 大友明宏, 高木秀樹, 小久保光典, 後藤博史, 「シームレス円筒モールドによる繊維状基材の高速成形」, 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県工科大学, 2013 年 3 月
- 33 山下崇博, 高松誠一, 小林健, 伊藤寿浩, 「リールツーリールによる環境発電用基材形成プロセスの開発」, 第 27 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 東北大学 川内北キャンパス, 2013 年 3 月
- 34 銘苺春隆, 「繊維状基材表面への立体インプリント技術開発」, 電気学会 A 部門第 9 回

リソグラフィ次世代技術調査専門委員会, 2013 年 3 月

- 35 山下崇博, 高松誠一, 小林健, 伊藤寿浩, "Characterization of an all polymer piezoelectric film using a reel-to-reel continuous fiber process ", Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP) 2013, スペイン・バルセロナ, 2013 年 4 月(予定)
- 36 山下崇博, 高松誠一, 小林健, 伊藤寿浩, "Development of a fabrication process for a piezoelectric energy harvesting film using a reel-to-reel continuous fiber process" , Transducers 2013, Barcelona, Spain, 2013 年 6 月(予定)

2.4.3. セミナ・講演会展示会

i) 平成 22 年度

- 1 高松誠一, 「ダイコーティング法と製織を用いた布状タッチセンサ」, AIST/LETI Workshop 2010, フランス大使館, 2010 年 10 月
- 2 クンプアン ソマワン, 三宅晃司, 伊藤寿浩, 「エレクトロニクステキスタイルによるファイバー基材 (PEDOTPSS/SWNT) の電気的特性評価及び接点構造の開発」, AIST/LETI Workshop 2010, フランス大使館, 2010 年 10 月
- 3 伊藤寿浩, 「Macro BEANS センターでの活動内容の紹介」, 平成 22 年度第 4 回「フレキシブルデバイス技術分科会」, (社)電子情報技術産業協会, 東京都千代田区, 2010 年 10 月
- 4 高松誠一, 「大面積タッチセンサの展示とその製作方法に関するポスター展示」, nano tech2011 第 10 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 東京ビッグサイト, 東京都江東区, 2011 年 2 月

ii) 平成 23 年度

- 1 張毅, 伊藤寿浩, 前田龍太郎, "Development of Fiber MEMS Technology", 仙台マイクロナノ国際フォーラム 2011, 2011 年 2 月

iii) 平成 24 年度

- 1 山下崇博, 「フレキシブル接点構造による製織型シートデバイスの信頼性向上技術」, 一般社団法人エレクトロニクス実装学会 マイクロメカトロニクス実装技術委員会 e-テキスタイル研究会, 2012 年 2 月

2.4.4. 刊行物・専門誌掲載

i) 平成 22 年度

- 1 銘苅春隆, 「石英ガラスファイバーへの微細パターン転写=次世代 MEMS デバイス開発に向けた熱インプリント加工=」, 光アライアンス 2010 年 10 月号, 21 (10) 2010

ii) 平成 23 年度

- 1 内藤皓貴, 「JCK MEMS/NEMS2011(The 2nd Japan-China-Korea Joint Conference on MEMS/NEMS for Green & Life Innovation and Industrial Convergence)報告」, 電気学会論文誌E (センサ・マイクロマシン部門誌)

iii) 平成 24 年度

なし

2.4.5. マスメディア

i) 平成 22 年度

- 1 伊藤寿浩, 「大気中で製造、コスト 10 分の 1 太陽電池用シリコン薄膜」, 日経産業新聞 2010 年 12 月 27 日 10 面
- 2 伊藤寿浩, 高松誠一, 「ハンカチが太陽電池に。 電気通す布。」, 日経産業新聞 2011 年 1 月 7 日夕刊 1 面
- 3 伊藤寿浩, 高松誠一, 「静電を検知する布、産技研らが開発成功。介護シートなどに応用」, 寝具新聞 2011 年 1 月 15 日 3 面

ii) 平成 23 年度

なし

iii) 平成 24 年度

なし

2.4.6. 受賞実績

i) 平成 22 年度

なし

ii) 平成 23 年度

なし

iii) 平成 24 年度

- 1 ICEP2011 Award (ICEP2011 Outstanding Technical Paper Award), Yoshinori Yokoyama, Takaaki Murakami, Takashi Tokunaga, Toshihiro Itoh, “Silicon Microparticle Ejection Using Mist-jet Technology“

2.5. 研究開発項目④：異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの開発，その他、技術研究組合 BEANS 研究所関連

2.5.1. 論文投稿リスト

i) 平成 22 年度

なし

ii) 平成 23 年度

なし

iii) 平成 24 年度

なし

2.5.2. 学会発表リスト

i) 平成 22 年度

なし

ii) 平成 23 年度

- 1 Naoki TANIMURA, Nobuyo FUJIWARA, Tomohiko SATO, Hitoshi NITTA, Kazuo ASAUMI, Atsushi SATO, Katsuyori SUZUKI, Dong F. WANG, Toshihiro ITOH, and Ryutaro MAEDA, "An Approach to Evaluate Greenhouse Gas Emissions in Wafer Fabrication Processes", AEC/APC Symposium Asia 2011, アルカディア市ヶ谷 (私学会館), 2011 年 5 月
- 2 Yamashita, K. Honzumi, M. Hagiwara, K. ; Iguchi, Y. ; Suzuki, Y. , "Vibration-driven MEMS Energy Harvester with Vacuum UV-Charged Vertical Electrets", Transducers 2011, 中国, 北京, 2011 年 6 月
- 3 Isozaki, A. Kuwana, K. ; Tomimatsu, Y. ; Itoh, T. , "Photodiode with Micro Texture for Improving Sensitivity at Large Angle of Incidence for Particle Sensors", Transducers 2011, 中国, 北京, 2011 年 6 月
- 4 Naoki TANIMURA, Nobuyo FUJIWARA, Tomohiko SATO, Hitoshi NITTA, Kazuo ASAUMI, Atsushi SATO, Katsuyori SUZUKI, Dong F. WANG, Toshihiro ITOH, and Ryutaro MAEDA, "An Approach to Evaluate Greenhouse Gas Emissions in Wafer Fabrication Processes", AEC/APC Symposium Asia 2011, 学術総合センター 東京, 2011 年 11 月

iii) 平成 24 年度

- 1 藤原信代, 浅海和雄, 鈴木勝順, 西森勇貴, 橋口原, 「MEMS 等価回路モデルパラメー

タ抽出とその応用」, 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会研究集会, 機械振興会館, 東京都港区, 2012年7月

2.5.3. セミナ・講演会展示会

i) 平成 22 年度

- 1 「第 4 回 BEANS プロジェクトセミナー」, 東京ビッグサイト東 5 ホール特設会場 B, 2010 年 7 月 29
- 2 「BEANS 展示ブース」第 21 回マイクロマシン/MEMS 展 2010 年 7 月
- 3 小野寺徳郎, 「BEANS プロジェクトにおける知財プロデューサーの取り組み」, nano tech2011 第 10 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議, 東京ビッグサイト, 東京都江東区, 2011 年 1 月
- 4 「BEANS プロジェクトの研究活動の広報普及」, 第 27 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 島根県立産業交流会館、松江市, 2010 年 10 月

ii) 平成 23 年度

- 1 武田宗久, 遊佐厚, 藤田博之, 「BEANS プロジェクトの研究概要」, ICEP2011 International Conference on Electronics Packaging, 2011 年 4 月
- 2 「BEANS プロジェクトセミナー」, 第 5 回 BEANS プロジェクトセミナー, 2011 年 7 月
- 3 「BEANS 展示ブース」, 第 22 回マイクロマシン/MEMS 展, 2011 年 7 月
- 4 「技術研究組合 BEANS 研究所の活動紹介」, 技術研究組合 50 周年シンポジウム, 2012 年 3 月
- 5 『「BEANS プロジェクトの研究概要」, 体制、期待される成果』, 第 28 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2011 年 9 月

iii) 平成 24 年度

- 1 「BEANS プロジェクトセミナー」, 第 23 回マイクロマシン/MEMS 展, 東京ビッグサイト東 2 ホール特設会場 A, 東京都江東区, 2012 年 7 月
- 2 「技術研究組合 BEANS 研究所の紹介」, 産総研「日本を元気にする産業技術会議」「日本の競争力を創造する化学産業の将来展望」シンポジウム, 日経カンファレンスルーム, 東京都千代田区, 2012 年 7 月
- 3 「BEANS プロジェクト活動紹介」, 電気学会 第 29 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 福岡県北九州市, 2012 年 10 月
- 4 竹井裕「BEANS プロジェクト 研究開発体制および知財マネジメントの仕組み」, INPIT シンポジウム「日本産業を元気にするための産学官連携プロジェクト ～課題と

将来展望～」, ホテルグランドアーク半蔵門, 東京都千代田区, 2012年12月

2.5.4. 刊行物・専門誌掲載

i) 平成22年度

なし

ii) 平成23年度

- 1 遊佐厚, 福本宏, 竹井裕, 「BEANS プロジェクトは4年目に突入」, *Electronic Journal* 2011年6月号, pp.83-84

iii) 平成24年度

- 1 遊佐厚, 福本宏, 「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト (BEANS プロジェクト) の現状と今後の展開」, 未来材料第12巻第10号 (10月10日発行)
- 2 福本宏, 「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト (BEANS プロジェクト) の概要と大面積フレキシブルデバイス開発に向けた取り組み」, *エレクトロニクス実装学会誌 Vol.16 No.2 pp1-6* (2013)
- 3 遊佐厚, 新田仁, 三輪和宏, 大塚晋吾, 「実験屋と計算屋の融合, 相互刺激に基づく人材育成」企画主旨、他3タイトル, *計算工学会学会誌「計算工学」 Vol.18, No.2* (投稿中)

2.5.5. マスメディア

i) 平成22年度

- 1 「電子産業の”豆” MEMS が拓く新規産業 先進の製造技術」, *電波新聞* 2011年1月5日 20面
- 2 「低炭素社会に貢献する多機能 MEMS センサーモジュール」, *電波新聞* 2011年1月7日 31面
- 3 「MEMS2011に7件の論文が採択、BEANS プロジェクトが成果発表」, *日経 BP 社日経エレクトロニクス Tech-On 半導体製造*, 2011年1月
- 4 「BEANS プロの成果 国際学会で7件採択」, *日刊工業新聞* 2011年1月28日 30面
- 5 「異分野融合型次世代デバイス製造プロジェクト、知的財産ポリシーを公表」, *日経 BP 日経エレクトロニクス Tech-On 半導体製造*, 2011年2月
- 6 「BEANS プロジェクト高水準の MEMS 研究 国際会議で論文7件採択」, *電波新聞* 2011年2月7日 5面
- 7 竹内昌治, 安達淳治, 遊佐厚, 武田宗久, 杉山正和, 「フロンティア 知恵を絞る 上: MEMS を「産業の豆」に」, 「フロンティア 知恵を絞る 下: 進捗管理で企業流の開発」, *日経産業新聞* 2011年1月4日 10面 (上)、2011年1月5日 7面 (下)

ii) 平成 23 年度
なし

iii) 平成 24 年度
なし

2.5.6. 受賞実績

i) 平成 22 年度
なし

ii) 平成 23 年度
なし

iii) 平成 24 年度
なし

以上

2. 分科会における説明資料

次ページより、プロジェクト推進・実施者が、分科会においてプロジェクトを説明する際に使用した資料を示す。

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事後評価分科会資料6

—プロジェクト概要説明—
事業の位置付け・必要性及び研究開発マネジメントについて

平成25年5月24日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
技術開発推進部

I. 事業の位置付け・必要性について (1)NEDOの事業としての妥当性

事業の背景



BEANS プロジェクトの概要

【背景】

「環境・エネルギー」、「医療・福祉」、「安全・安心」分野で新しいライフスタイルを創出する革新的デバイスを創製することが急務
これまでの製造技術の概念・常識を打ち破った技術を創出することが肝要

【目的】

本プロジェクトでは、将来の革新的次世代デバイス(BEANS)の創出に必要な異分野融合コンセプトに基づいた基盤的プロセス技術群を開発し、プラットフォームを構築する

【期間】

平成20年度～平成24年度（5年間）

【予算】

平成20年度：11.5億円 平成21年度：11.5億円
平成22年度：8.0億円 平成23年度：7.1億円
平成24年度(平成23年度3次補正)：8.2億円
累計：46.3億円(除く加速予算)

【参画機関】

19企業、8大学、1独法、3団体（平成24年度）

国のプログラムにおける位置付け

経済産業省「ロボット・新機械イノベーションプログラム」

1. 目的

我が国の製造業を支えてきたロボット技術・機械技術を基盤とし、IT技術・知能化技術などの先端的要素技術との融合を促進することにより、家庭、医療・福祉、災害対応など幅広い分野で活躍する次世代ロボットや新機械技術の開発・実用化を促進し、生産性の向上と人間生活の質の向上を実現するとともに、我が国経済社会の基盤である製造業の競争力の維持・強化を目指す。

2. 達成目標

(1) 我が国製造業の高度化に必要な基盤技術である機械分野においては、**バイオ技術やIT技術などの異分野技術を活用した従来の機械の概念を超えた新しい機械の創造**、及びその計測技術の確立を図ることを目標とする。例えば、2015年頃に革新的MEMSの本格普及を目指すことにより、安全・安心な社会の構築に貢献する。

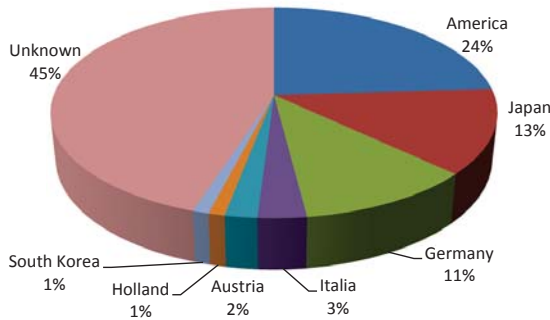
上位プログラムの目標達成に貢献できる

異分野を融合し、MEMS技術に革新性をもたらすことを目指して、基盤技術を整備する事業目的は公共性が高い。我が国が得意とする製造技術をさらに発展すべきMEMSやナノ技術を基盤とした製造技術を確立し、種々の産業分野へ展開する基礎としても重要な国家事業である。

海外の動向

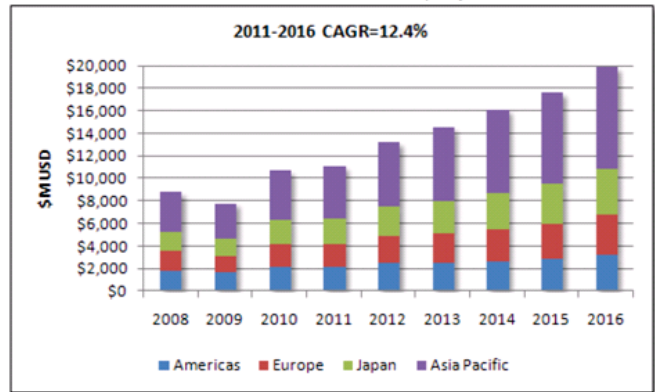
- ▶ 日本は、センサ・MEMSでは、世界トップクラスのシェアを占めつつも、欧米各国と激しい競争が行われている。
- ▶ センサ・MEMSの世界市場は今後も大きく成長すると予想されている。

世界シェアTop20のメーカーの占める世界シェアを国別に整理 (2010)



Databeans の資料をもとにNEDOが作成

Worldwide Sensors and MEMS Revenue Forecast by Region



Databeans Estimates

革新的な次世代デバイス実現のためのMEMS製造技術とナノ・バイオ等の異分野技術融合プロセス技術を活用し、成果をいち早く創出することで国際競争力の向上に資する。

海外の動向(国際会議IEEE/MEMSにおける技術動向)

▶ 技術分野毎の発表件数比率の推移

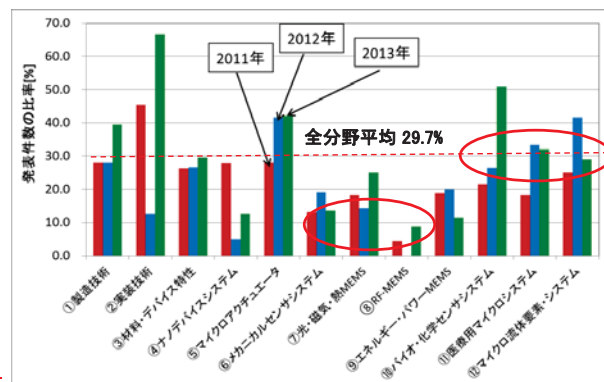
- 発表件数が増加傾向の技術分野
 - ⑩ バイオ・化学センサシステム
 - ⑪ 医療用マイクロシステム
 - ⑫ マイクロ流体要素・システム

⇒ BEANSプロジェクトの方向と一致

▶ 技術分野毎の日本が占める比率の推移

- 日本の比率が高い技術分野(第3世代)
 - ⑩ バイオ・化学センサシステム
 - ⑪ 医療用マイクロシステム
 - ⑫ マイクロ流体要素・システム
- 日本の比率が低い技術分野(第2世代)
 - ⑥ メカニカルセンサシステム
 - ⑦ 光・磁気・熱MEMS
 - ⑧ RF-MEMS

⇒ 日本は次世代MEMS分野の研究で先行



BEANS プロジェクト研究開発項目

①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発

- (1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術
- (2A) バイオ高次構造形成プロセス技術

成果促進事業(平成24年9月19日～)
⇒BEANS成果の実用化促進に向けた事業

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

- (1B) 有機材料・ナノ界面融合プロセス技術
- (2B) 有機材料高次構造形成プロセス技術

成果促進テーマ追加
(赤外共鳴アンテナ応用)

② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

- (1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術
- (2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術
- (3) 宇宙適用3次元ナノ構造形成技術

スピニアウト(平成22年度)
(超臨界製膜、宇宙適用)

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

- (1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術
- (2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

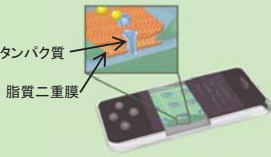

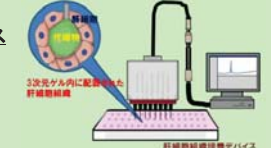
⑤ 高性能センサネットシステムと低環境負荷型プロセスの開発(Gデバイス) 完了(平成22年度)

研究開発項目別目標(1/5)

①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発

●目標設定の狙い

- ・次世代の健康・医療分野に向けたデバイス開発には、従来のシリコンやガラス材料に加え、生体分子、細胞組織、及び微生物などのバイオ材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスが不可欠である。
- ・本研究開発項目では、バイオ材料をデバイス内で機能する素子として扱えるように加工する基盤プロセスを確立する。
- ・具体的には、バイオ材料のナノ界面融合プロセス技術、及び高次構造形成プロセス技術に着目して、**想定した出口デバイスに要求される仕様等を目録値に設定し**、デバイス試作・機能検証を通してプロセス開発を行う。





研究開発テーマ	最終目標 (●基本計画、○自主)	想定出口デバイス
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●脂質二重膜センシングモジュールを試作 ●24時間以上の生化学的な機能発現を実証 ○がんマーカー(VEGF)と結合する膜タンパク質精製、動作確認 	<p>★脂質二重膜一分子検出センサ</p> <p>デバイス内に人工的に脂質二重膜を長期安定形成し、機能性タンパク質を導入することで、化学物質を高感度、且つ選択的にセンシング</p> 
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●埋込み型血糖値検出デバイス試作 ●生体内において3ヶ月間、機能することを実証 ○血糖値連続モニタリング可能な装置の試作 ●毛細管構造の再構築するプロセスを開発(定量可能な代謝物量を抽出できる細胞の配置や添加物、培養日数を決定) ○微細組織の代謝酵素およびトランスポーターの遺伝子量を明らかにする 	<p>★埋込み型血糖値センサ</p> <p>蛍光強度を皮膚表面より測定することにより、連続的に血糖値をセンシング</p>  <p>★胆管代謝物抽出・分析デバイス</p> <p>制御した位置や形状の胆管を備えた疑似肝組織を少数の細胞から短い期間で形成</p> 

研究開発項目別目標(2/5)

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発

●目標設定の狙い

- ・次世代の環境・エネルギー分野に向けたデバイス開発には、従来のシリコンを中心とする無機材料に加え、有機半導体等の合成有機分子に代表される有機材料の持つ特異的な機能を活かす融合プロセスの研究開発が不可欠である。
- ・本研究開発項目では、分子配向制御、結晶制御など、有機材料を分子レベルで加工する基盤プロセスを確立する。
- ・具体的には、有機材料のナノ界面融合プロセス技術、及び高次構造形成プロセス技術に着目して、**想定した出口デバイスに要求される仕様等を目値に設定**、デバイス試作・機能検証を通してプロセス開発を行う。

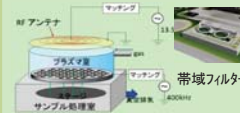
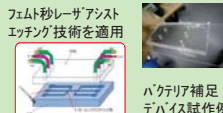
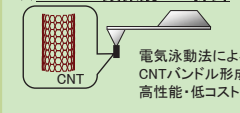
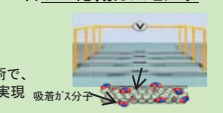
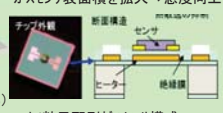
研究開発テーマ	最終目標 (●基本計画、○自主)	想定出口デバイス
(1B) 有機材料・ナノ界面融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●キャリア拡散距離200nm以下の間隔で低分子材料の配向・高分子材料の被覆 ●分子配向制御プロセスにて、光電変換デバイスの変換効率20%向上 ●有機薄膜のデバイス特性低下10%以下に抑える中性粒子ビームエッチングを開発 ○開発した有機薄膜の分子配向制御等により、変換効率を30%向上 ○タンデム型太陽電池にて、単層比2倍以上の電圧、効率20%向上 	<p>★高効率有機薄膜太陽電池</p>  <p>フレキシブル基材に有機太陽電池薄膜を形成 可搬型、局面貼り付け型に展開 折畳み型モバイル太陽電池</p>  <p>太陽電池ウインドウ</p>
(2B) 有機材料高次構造形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●径50 nm以下のナピラー構造、径100 nm以下のナポラス構造を自己組織的に形成するプロセスを開発 ●陰極上ナノ構造形成プロセスにて、発光デバイスの光取出効率20%向上 ○将来のディスプレイ用途向けに、分子配向性発光材料の多色化 ●ライン・アンド・スペース(L/S)=100 nm以下の網目や直線構造等を自己組織的に形成するプロセスを開発 ●開発したナノ構造にて、熱電変換デバイス特性$P = 10 \mu Wm^{-1}K^{-2}$以上 ○垂直型の熱電デバイス構造を検討、水平型と同等のパワーファクターを実現 ○パワーファクター(ZT)=1.0を超えるフレキシブル熱電半導体デバイスを作製 	<p>★高効率有機EL照明パネル</p>  <p>照明用消費電力を削減 壁面貼り付け型照明・ディスプレイに展開 有機EL照明パネル</p> <p>★高効率有機熱電変換フィルム</p>  <p>低温領域での発電可能デバイスを実現し、低コスト・大面積化により普及拡大 自動車(燃料電池)の熱電変換ウインドーフィルム</p>

研究開発項目別目標(3/5)

② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

●目標設定の狙い

- ・安全・安心・健康な社会を実現する上で、様々なマイクロデバイスの感度向上、省電力化、自立電源化、及び情報通信・記録の大容量化が求められている。
- ・本研究開発項目では、シリコン・ガラス等の3次元構造にナノ構造材料を集積し、特異的な機能を発現させる基盤プロセスを確立する。
- ・具体的には、ナノレベルでのエッチング、粒子配列、ナノ構造修飾・被覆、及びナノ構造形成等の加工技術に着目し、**想定した出口デバイスに要求される仕様等を目値に設定**、デバイス試作・機能検証を通してプロセス開発を行う。

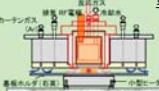

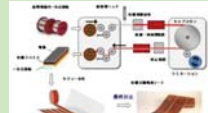


研究開発テーマ	最終目標 (●基本計画、○自主)	想定出口デバイス/装置
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術	<ul style="list-style-type: none"> ●超低損傷シリコンナノ構造をエッチング速度0.3 $\mu m/min$以上で形成 ●超低損傷エッチング技術にて300MHz帯で動作する高周波デバイスの試作 ○キャップ0.2 μm、深さ2 μmの低損傷垂直エッチングを実現、優位性を検証 ●フェムト秒レーザーアシストエッチングで、水平/垂直アスペクト比10000/100を実現 ○本技術を用いたバイオチップのプロトタイプを試作 	<p>★中性粒子ビームエッチング装置</p>  <p>300MHz帯 帯域フィルター例 サンプルホルダー</p> <p>★バイオ分析チップ</p>  <p>フェムト秒レーザーアシストエッチング技術を適用 バクテリア補足デバイス試作例</p>
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	<ul style="list-style-type: none"> ●先端電極部を30 nm以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作 ●プローブ先端におけるナノライボロジーモデルを構築 ●メタル級摺動後のプローブ接触抵抗値が1MΩ以下を実証 ●金属・半導体表面とナノ材料との2重認識バインダ分子を構築 ●ナチューブ修飾により、無修飾時に比べ摩擦抵抗を1/10を実現 ●径100 nm以下のナチューブバンドルを均一性10%でプローブ尖頭に修飾 ○アスペクト比5以上の表面段差測定を実施 ○マルチプローブへの適用性、機能分子修飾CNTセンサの可能性提示 ●径100 nm以下のナノ粒子・自己組織化ドットを配置、間隔・密度を制御 ●ナノ粒子配列技術適用のガスセンサにて、エタノール濃度500ppmに対し抵抗変化比5を実現 ●VOC、SOX、NOX等のガス検出を確認 	<p>★プローブ顕微鏡CNT探針</p>  <p>電気泳動法によるCNTバンドル形成技術で、高性能・低コスト化を実現 吸着ガス分子</p> <p>★CNT応用ガスセンサ</p>  <p>★高感度多孔質ガスセンサ</p>  <p>ナノ粒子配列技術を適用 ガスセンサ表面積を拡大⇒感度向上</p> <p>マルチプローブ/リソグラフィー装置(描画部)</p> <p>ナノ粒子配列ガスセンサ構成</p>

研究開発項目別目標(4/5)

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

●目標設定の狙い

・環境・エネルギー、健康・医療分野では、3次元自由曲面に装着可能な大面積フレキシブルシートデバイスの実現が望まれているが、その製造では、真空プロセス装置の大型化の限界、基板の大面積化の限界など、コスト・機能面での問題が顕在化してきている。
 ・本研究開発項目では、大型真空装置や大面積基板を用いずに高機能メーター級デバイスを製造する基盤プロセスを確立する。
 ・具体的には、非真空装置による機能膜形成プロセス技術、繊維状基材連続微細加工、及び製織による集積化プロセス技術に着目し、**想定した出口デバイス(装置)に要求される仕様等为目标値に設定**、装置試作・デバイス検証を通してプロセス開発を行う。

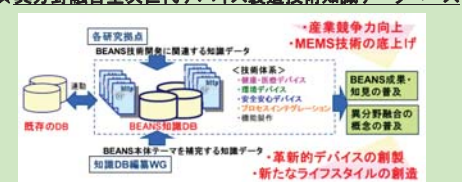

研究開発テーマ	最終目標 (●基本計画、○自主)	想定出口デバイス/装置
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度$1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$以上の機能膜を形成可能とする塗布ヘッドを開発し、膜厚均一性$\pm 10\%$、成膜速度$60\text{ nm}/\text{min}$を実現 ○大気圧プラズマ成膜で荷電子制御プロセスを開発、光電変換や歪抵抗効果デバイスにて検証 	<p>★大面積シリコン機能膜形成装置</p> <p>開発した大気圧Si成膜技術を適用し、従来装置で限界に達しつつあるデバイスの大面積化を低コストで実現</p>  <p>開放型プラズマSi成膜装置構成</p> <p>Si以外の機能膜形成、半導体表面処理等に展開</p>  <p>大面積シリコンデバイス例</p>
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●繊維状基材上に、有機薄膜等を連続的に$50\text{ m}/\text{min}$以上で形成 ○ダイコーティングにより繊維状光電変換素子を$50\text{ m}/\text{min}$で連続形成 ●センサシート向けの製織ガイド構造を$20\text{ m}/\text{min}$以上で加工 ○成形パターンのシームレス化を実現 ○線幅$2\text{ }\mu\text{m}$パターンを形成する3次元露光プロセスを開発し、抵抗型温度センサを試作 ○基材内パターン形成プロセスにて100 dpi相当の素子密度、寸法2 cm角以上のシート型表示デバイスを試作 ●$1\text{ m}\times 1\text{ m}$以上で5種類以上の素子が集積されたセンサアレイを実現 ○$10\text{ }\times 10$本のシートにて接触圧力100 MPaのもとで、比摩耗量が$10^{-4}\text{ mm}/\text{N}\cdot\text{m}$以下、繊維間の抵抗値は$1\text{ }\Omega$以下(初期値)の接点構造を実現 ○ミニシートの許容曲率半径を1 cmを可能とする繊維基板を実現 	<p>★繊維状基材への連続成膜装置</p>  <p>★フレキシブル集積デバイス</p>  <p>★リールツーリール連続インプリント装置</p>  <p>製織による繊維状機能材料の集積化技術を活用し、多機能フレキシブルデバイスを実現</p> <p>ファイバ表面への高速転写例</p>

研究開発項目別目標(5/5)

④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

●目標設定の狙い

・異分野融合型次世代デバイス製造技術の開発の成果、及び関連する新たな知見については、これら革新的MEMSの開発を目指す企業研究者・技術者が容易に利用できるようにすることにより、新製品開発・実用化や新たな産業の創造に資することが期待される。
 ・本研究開発項目では、異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目に関わる成果やこれに関連する新たな知見(文献情報等)を系統的に蓄積して、データベース化するとともに、関連技術者が容易に利用、閲覧可能なデータベース・システムを構築する。

研究開発テーマ	最終目標 (●基本計画、○自主)	想定出口システム
(1) BEANS知識データベースシステムの機能構築	<ul style="list-style-type: none"> ●異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①~③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化する。 ●蓄積するデータ数は$1,500$件以上とし、現在運用中のMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。 ○記事内容への最新研究動向の反映、キーワードリンク機能を利用した知識データの充実化等を実施し、知識データベースの質的向上を実現する。 	<p>★異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベース</p>  <p>～産業競争力向上～ MEMS技術の応用</p> <p>～革新的デバイスの創製～ 新たなライフスタイルの創造</p> <p>知識データベースの構成と狙い</p>  <p>知識データの記載内容</p> <ul style="list-style-type: none"> ● カテゴリ: データがどのような技術分野に属しているかを表示 ● 類似記事表示: 内容が類似する記事を自動検索し、リンク表示 ● 項目の説明(概要): 技術開発の内容とともに技術開発の背景、進捗状況、優位性等を簡単に記載 ● 詳細説明: 必要に応じて、図・表等を用いて、技術開発の詳細を記載 ● 参考文献: データの作成の際に参照した文献に関する情報を提示

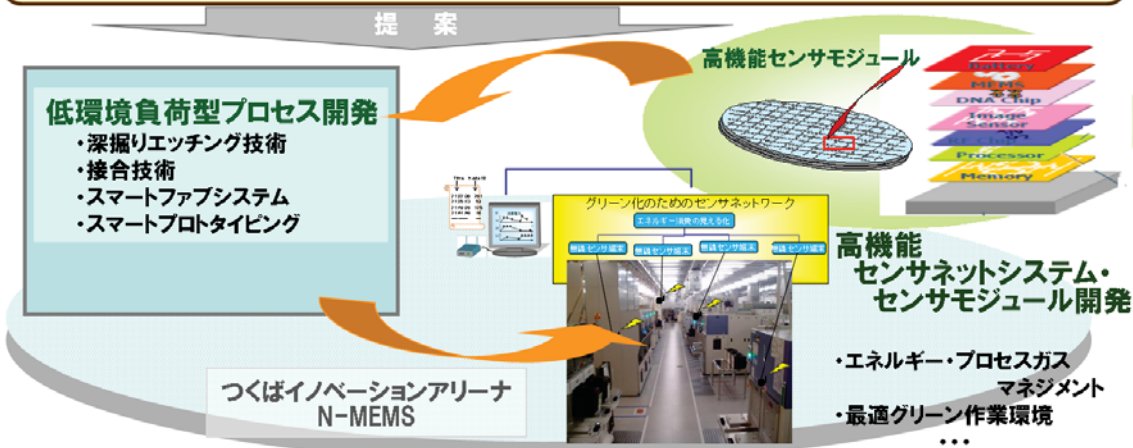
研究開発項目⑤ 高機能センサネットワークシステムと低環境負荷型プロセス

1. 高機能センサネットワークシステム開発:

- ・大口径MEMS用クリーンルームにおける消費エネルギー、温度、圧力、風量、異物粒子、ガスなどをセンシング。省エネルギー、低炭素化などに関する効果を分析するための、センサネットワークシステムを試作。
- ・高機能集積化センサチップの開発に向け、ワイヤレス通信、エネルギーのワイヤレス自立、小型・薄型化、高感度センシング機能や新たなセンシング原理を開発。

2. 低環境負荷型プロセス開発:

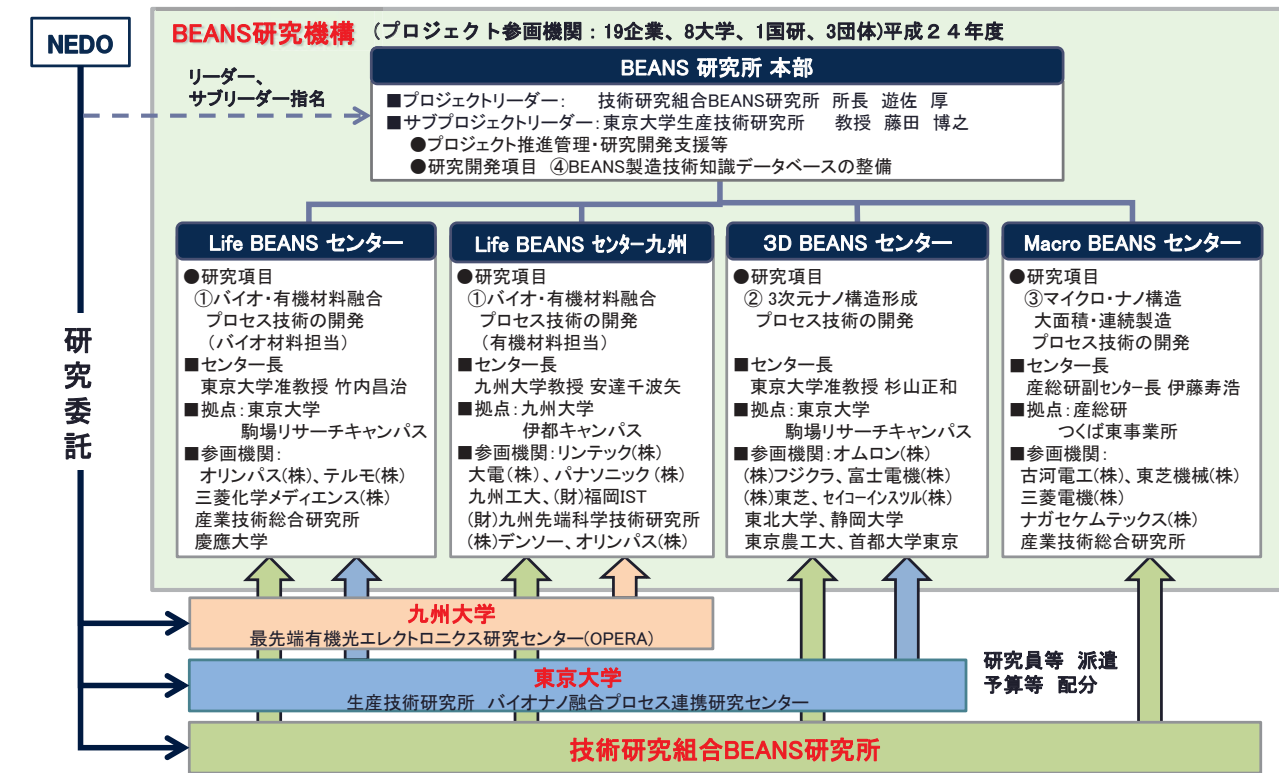
- ・シリコン貫通深掘り加工でのSF6 から代替ガスなど環境負荷の小さい高効率なエッチングプロセス。
- ・様々な異種デバイスをウェハレベルで一括集積化 ・ポリマーMEMS化による環境負荷低減プロセス・デバイス。
- ・大口径TEGのデバイス・プロセス設計及び試作と設計-検査間の情報共有化、検査計測データを設計にフィードバックによる、歩留まり・品質、スループットの向上 ・デバイス設計時から環境負荷を考慮した情報共有化。



研究開発計画

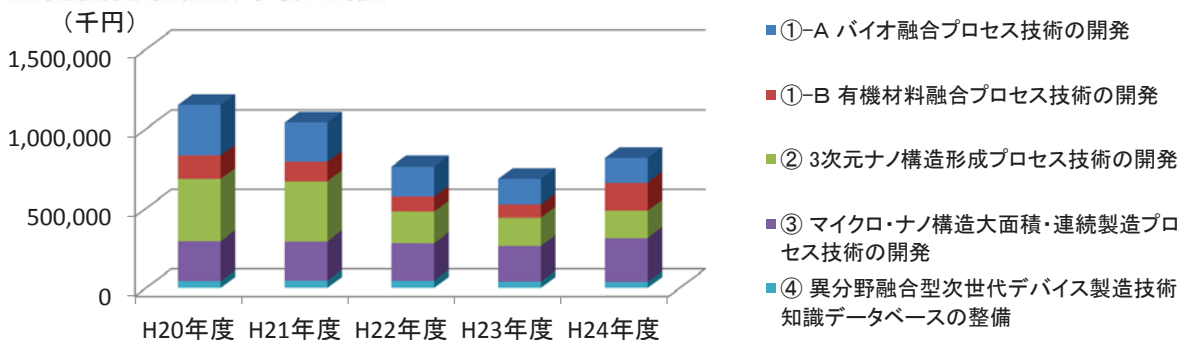
研究開発項目	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	H24年度	事後評価	
BEANSプロジェクト	要素研究(プロセス/材料等)			実証研究(デバイス/装置)			
①-A バイオ材料融合プロセス (1A)バイオ・ナノ界面融合プロセス (2A)バイオ高次構造形成プロセス	脂質二重膜安定形成プロセスの確立	生体適合性蛍光ゲル作成法の確立	体外胆管誘導法の確立	脂質二重膜一分子検出センサ実証	埋込み型蛍光ゲル血糖値センサ実証		胆管代謝物抽出・分析デバイス実証
①-B 有機材料融合プロセス (1B)有機・ナノ界面融合プロセス (2B)有機高次構造形成プロセス	低分子有機半導体の配向制御法確立	有機半導体のナノドット・ピラー作製法確立	高分子材料のナノポラス構造作製技術確立	有機薄膜太陽電池高効率化実証	有機EL光取り出し高効率化実証		有機-無機ハイブリッド熱電変換実証
② 3Dナノ構造形成 (1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成 技術 (2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	中性粒子ビームエッチングの低損傷性検証	フェムト秒レーザー改質 ナノ流路形成技術確立	超臨界製膜 3次元ナノ構造埋込み技術確立	MEMSトランジスタ基本性能実証	バイオチップ流路デバイス基本性能実証		トレンチキャパシタ基本性能実証(H22年度完了)
③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続形成 (1)非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス (2)繊維状基材連続微細加工集積化プロセス	電気泳動 CNTバンドルの架橋修飾技術確立	耐摩耗マルチプローブの並列描画の実証	自己組織化によるナノ粒子配列プロセス確立	CNTプローブ/センサ基本性能実証	耐摩耗ナノマルチプローブ基本性能実証		ナノ粒子配列ガスセンサ高感度化実証
④ 知識データベースの整備	大気圧下でのシリコン成膜技術確立	システム機能設計・試行	繊維状基材への連続機能薄膜形成法確立	大気圧プラズマ成膜シリコンデバイス実証	ダイコーティング フレキシブルデバイス基本性能実証		フレキシブル集積デバイス動作実証
	ファイバ状基材への高速微細転写法確立	知識データの集積・編集					

プロジェクト推進体制

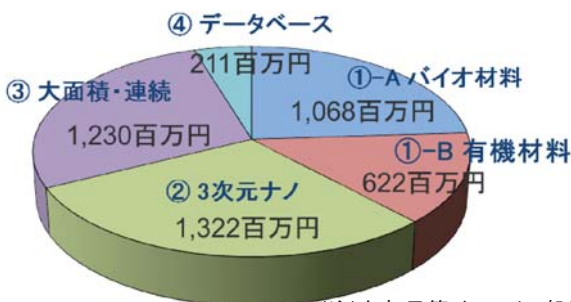


プロジェクト予算

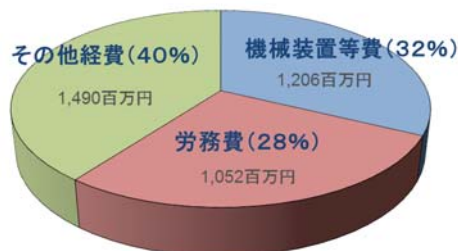
研究開発項目別予算の推移



研究開発項目別累計予算



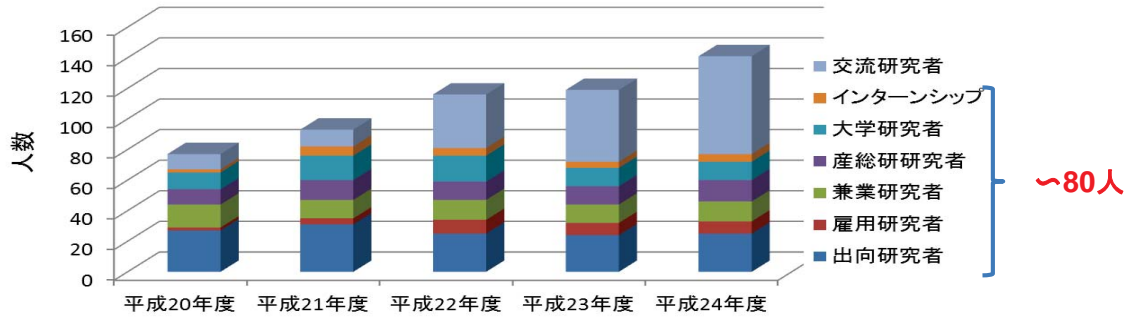
費目別累計予算



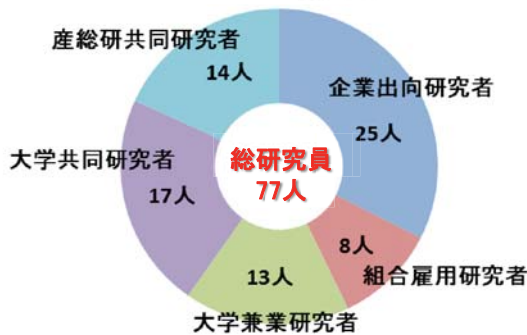
(注) 年初予算ベース(一般管理費、税込)、知識BD関連費用以外の本部予算は各センターに案分

プロジェクト登録研究者

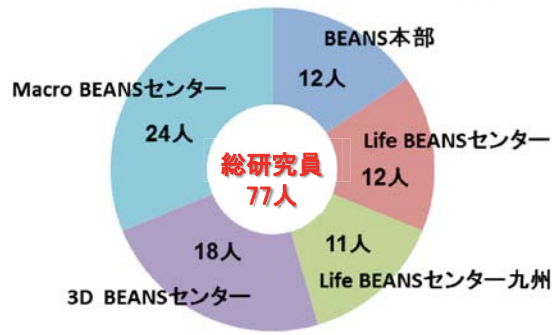
区別別研究者数の推移



区別別研究者数(平成24年度)



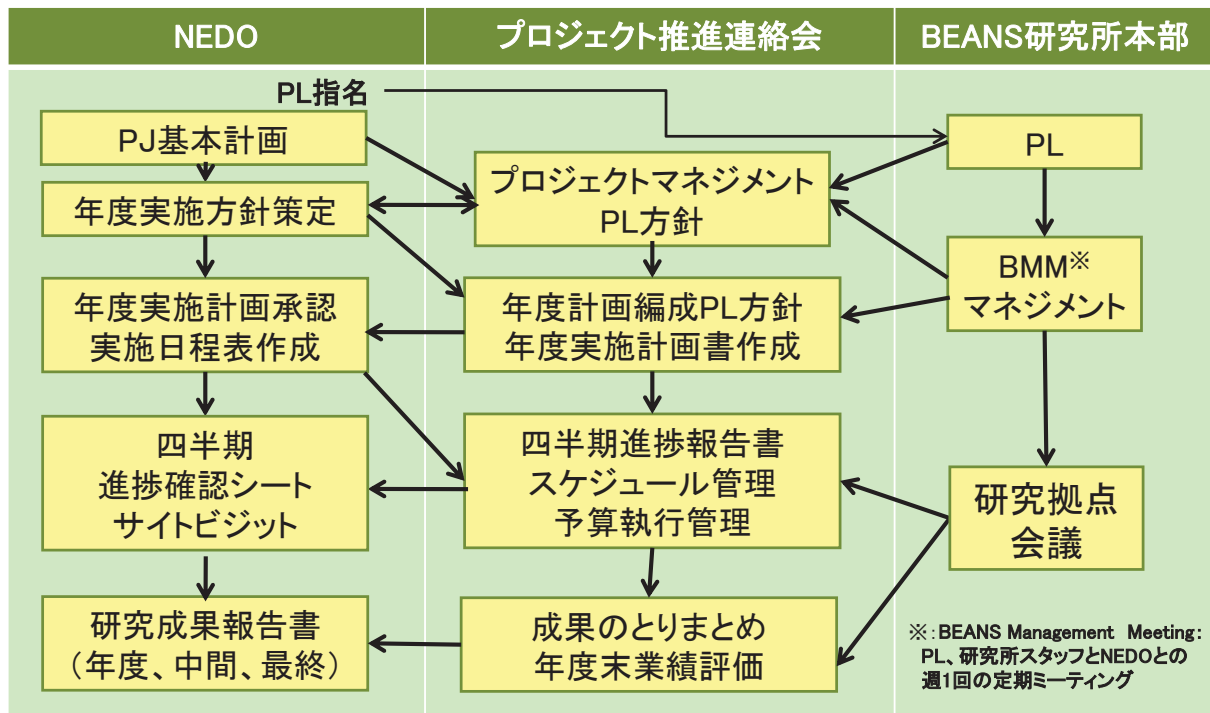
センター別研究者数(平成24年度)



プロジェクトの運営・管理

H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25
立上げ	METI直執行	プロセス要素研究		デバイス・装置実証研究		
PLとの密な連携(週1回)						
<ul style="list-style-type: none"> 調査委員会立ち上げ パブリックコメント吸収 全体目標の設定 ⇒プロジェクト基本計画策定 採択委員選定 ⇒実施者公募と採択委員会 	<ul style="list-style-type: none"> PL,METIと連携し、プロジェクト運営体制構築 実施計画照査 NEDO移管後の実施体制 実施方針の策定 ⇒技術研究組合化 スムーズなNEDO移管 	<ul style="list-style-type: none"> 進捗確認と加速テーマ抽出 ⇒実用化加速のためのスピナウト(宇宙適用) 補正予算によるBEANS成果活用した研究開発項目の追加 ⇒プロセス有効性検証のため、実証研究(センサネットワーク) 	<p>中間評価</p> <ul style="list-style-type: none"> ⇒基本計画変更 各社ヒアリング 開発テーマ統合 デバイス実証研究に資源の重点投入 実用化加速のためスピナウト(超臨界成膜) <p>高機能センサネットワークシステム開発(1年間)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 知財マネジメント強化 ⇒BEANS成果利用ガイドラインの策定 プロジェクト成果の積極的発信 ⇒各種受賞実績増加 テーマの事後評価済み(「優良」評価) 	<ul style="list-style-type: none"> 開発成果促進(赤外共鳴アンテナ) 新規組合員企業加入による実証研究加速(有機材料) プロジェクト終了後の各社意向確認(成果懇談会) ⇒プロジェクト終了後の実用化促進 ⇒知識データベース登録 1562件 	事後評価

プロジェクトの運営・管理



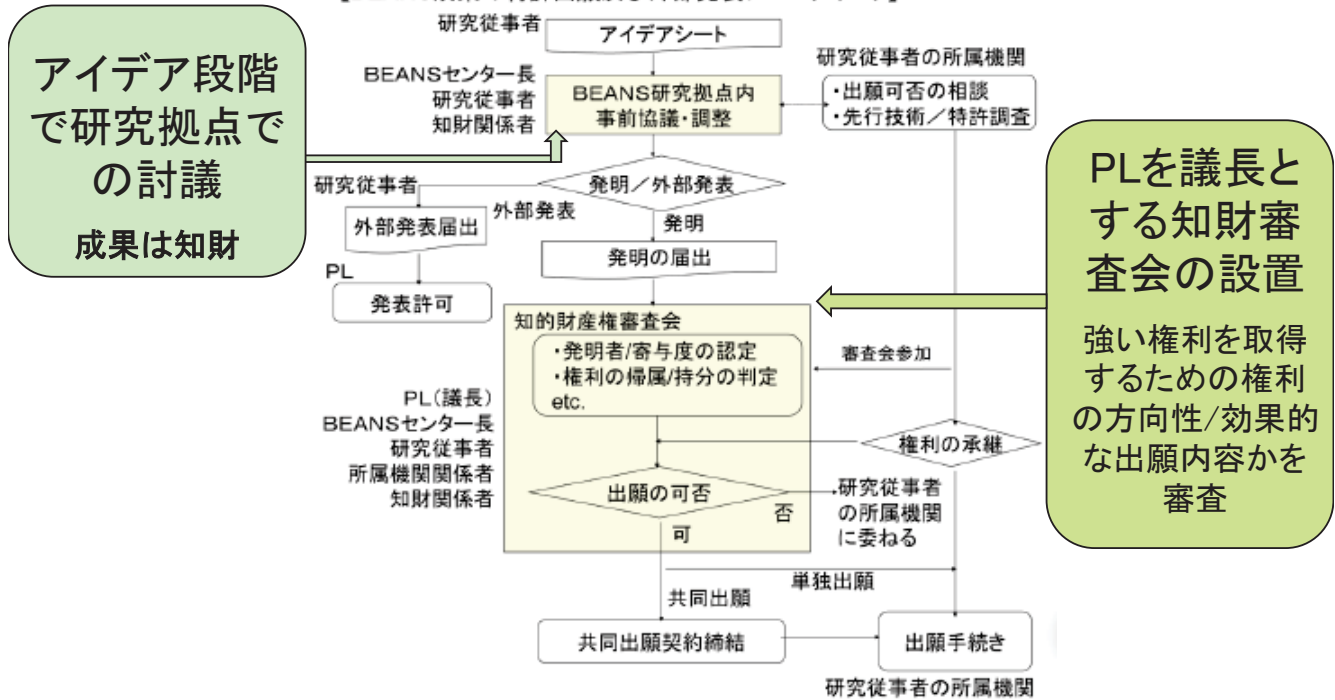
プロジェクト運営・管理(各種委員会活動)

- 研究開発項目を横通しする形で各種委員会を設置し、プロジェクト全体の運営管理、項目間の情報の共有、技術の連携・融合を推進

研究開発項目	①-A パイオ材料融合プロセス技術開発	①-B 有機材料融合プロセス技術開発	② 3次元ナノ構造形成プロセス技術開発	③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術開発	④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識DB整備
プロジェクト推進連絡会	NEDOが指名したPLを委員長とするプロジェクト最高会議として、円滑な事業推進を図るために、研究開発項目毎の進捗状況の確認、研究開発項目間の調整、及び本連絡会の下に設置する以下各委員会の運営状況の把握と決議事項の承認等を行った。				実績 20回
技術研究委員会	プロジェクトへ出向研究員を派遣している企業の研究管理者とプロジェクト推進責任者から構成し、企業ニーズを踏まえた研究の推進を目的とし、その方策を検討した。				実績 19回
知財委員会	参画企業の知財担当者、技術管理者、及びプロジェクト推進責任者等から構成し、BEANSプロジェクトの成果である知財の成果展開に向けた制度構築を目的として、サブライセンス業務を行う際の基準となるBEANS 成果利用ガイドラインを策定した。				実績 13回
知識DB編集委員会	プロジェクトの外部有識者とプロジェクト推進責任者から構成し、知識データベースの付加価値向上に向けた具体的方策の検討、及び登録知識データに関する情報交換等を行った。				実績 17回
シミュレーション委員会	シミュレーションを共通のプラットフォームとし、各研究テーマ間の連携を進めることを目的として、各テーマの研究者とシミュレーション担当者等によって、課題解決に向けた議論を行った。				実績 17回
標準化委員会	異分野融合の先端技術領域における国際標準化の一環として、BEANS標準化用語集の作成について検討した。平成22年度以降、マイクロマシセンタに設置した「MEMS用語標準化委員会」に承継し、用語の絞り込み、IECへの規格案作成等、具体的作業を行った。				実績 10回

強い知財を生み出すマネジメント

【BEANS成果の特許出願及び外部発表フローチャート】



中間評価への対応 基本計画の変更

【中間評価結果】(平成22年9月10日実施)

1. 評点 位置付け 2.3 マネジメント 1.9 成果 2.0 実用化 1.4

2. 評価のポイント

・今後はプロジェクトの目標であるプラットフォーム構築に向けた全体のポリシーを明確化し、その線に沿った制約条件と達成目標の定量的記述および目標とする機能の具体的記述が望まれる。

【中間評価への対応】 基本計画を一部変更し実施

・産業上有用/有望な検証デバイスの想定 ・テーマ目標の意義付けと可能な限りの定量化・数値化

②バイオ・有機高次構造形成プロセス技術 の変更例

(旧基本計画)

バイオ・有機異種材料による3次元組立プロセス技術を開発する。また、径50 nm以下の有機分子ナノピラー構造、100 nm以下の均一ポアを有する有機分子ナノポーラス構造、ライン・アンド・スペース(L/S)=100 nm以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを実現する。さらに、バイオ・有機高次構造形成プロセスのモデルを構築する。

(新基本計画)

ハイドロゲルの高次構造形成プロセスを開発し、血糖値観察が可能な埋め込み型デバイスへ適用し、生体内において3カ月の機能確認を実証する。毛細管構造などの微細組光度等を用いて測定し、定量可能な代謝物を抽出できる細胞の配置や添加物、培養日数を決定する。また、径50 nm以下の有機分子ナノピラー構造、100 nm以下の均一ポアを有する有機分子ナノポーラス構造、ライン・アンド・スペース=100 nm以下の網目や直線構造などのナノ構造を自己組織的に形成するプロセスを開発する。開発されたナノ構造を熱電変換デバイスおよび光電変換デバイスに適用し、熱電特性 $P = 10 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 以上、および光電変換効率従来比20%向上することを示す。

中間評価への対応 実施者ヒアリング

PLと共同で、実施者と徹底議論のうえテーマ再設定を行った

(1) 市場性

市場性の高いアプリケーションが設定できるか

(2) 定量目標値

アプリケーションに対する具体的で定量的な目標が設定できるか

(3) 産業政策有効性

産業競争力向上に資する、代替技術に対する優位性が高いなど、産業政策的に有効であるか

(4) 汎用性

業界共通の課題を解決するための汎用性の高い基盤技術であるか

・開発テーマ数

26→14

・実用イメージ明確化

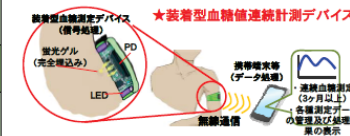
検証デバイスの設定

・技術と事業の相関を読む



プロジェクトでの成果と会社としてのビジネスの方向性との関連性を見極め

実用化・事業化のイメージ


①-A「バイオ融合プロセス技術の開発」

研究開発テーマ	検証デバイス	実用化・事業化製品イメージ
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	脂質二重膜一分子検出センサ 埋込み型蛍光ゲル血糖値センサ	超高感度ガン検知センサ (カプセル内視鏡搭載) 装着型血糖値連続計測デバイス (血糖値コントロール) 
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	胆管代謝物抽出・分析デバイス	ヒト胆汁排泄予測試験 ヒト幹細胞薬物代謝分析サービス



①-B「有機材料融合プロセス技術の開発」

研究開発テーマ	検証デバイス	実用化・事業化製品イメージ
(1B) 有機材料・ナノ界面融合プロセス技術	有機光電変換デバイス	有機太陽電池システム 
(2B) 有機材料高次構造形成プロセス技術	有機ELデバイス 有機熱電変換デバイス	有機EL照明パネル 有機熱電変換ウインドー 

②「3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発」

研究開発テーマ	検証デバイス	実用化・事業化製品イメージ
(1) 超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術	MEMSラジエータ ハイパワースペック用流路	チューナブルバンドパスフィルタ バクテリア捕捉・培養デバイス 
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	CNTアローブセンサ 耐摩耗ナノアローブ ナノ粒子配列デバイス	CNTカンチレバー/ガスセンサ ナノローブ描画装置/記録装置 超高感度環境モニタリングセンサ

③「マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発」

研究開発テーマ	検証デバイス	実用化・事業化製品イメージ
(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術	大面積シリコンデバイス (光電変換等)	大面積シリコンデバイス 大面積シリコン成膜装置 
(2) 繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術	フレキシブル太陽電池 フレキシブル集積デバイス	繊維状基材連続成膜装置 アンビエントデバイス フレキシブルデバイス製造装置 

情勢変化への対応(成果促進テーマの提案・推進)

成果促進テーマ	赤外共鳴アンテナ構造を持つ赤外線センサ
活用するBEANSプロジェクト成果	●研究開発項目①(2B)-1「有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成技術」 基板の表面エネルギー制御、及びナノマーキング形成技術を確立し、世界最小の有機ナノピラー (直径φ 30 nm、間隔50 nm、高さ100 nm)の自己組織化による形成に成功
研究体制	●Life BEANSセンター九州の分室を東大(本郷)に設置 参画機関:東大、株式会社デンソー、オリンパス株式会社、マイクロマシンセンター ●東大(本郷)拠点にて素子設計・評価、光学シミュレーション、デバイス化検討、 LBC九州にてナノピラー試作・提供、デンソーにて事業化検討
研究開発内容	<p>BEANSプロジェクトにて培われた有機高次構造形成プロセス技術を利用し、Si基板に形成されたダイオード上にナノピラーやナノホールを自己組織的に配置、赤外共鳴アンテナとしての動作評価を通して、邦楽センサの分野への展開を模索する。</p> <p><研究開発成果></p> <p>ナノピラー形成 有機ナノピラー CuPc/PTCDA/ITO 80°C 成膜 250°C 成膜 有機ナノピラー 有機ナノピラー構造 (アンテナとして機能) 入射光によりプラズモン共鳴 ピラーが赤外光を吸収する Near-IR light Ti/Au/Si プラズモン共鳴により発生した キャリアにより、解放電圧 V_{oc}が発生⇒近赤外検出</p> <p>ナノホール形成 三クロロ相分離構造 作成したボラス構造体と配向イメージ 有機半導体ユニットを含むBCPの精密重合に成功 100 nmスケールでのシリンドラー構造体の作製に成功</p>

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事後評価分科会資料6

プロジェクト概要説明 研究開発成果及び実用化の見通し

平成25年5月24日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
技術開発推進部

プロジェクト総括

- プロジェクト全テーマが前期の中間目標を達成した。後期は出口イメージをより鮮明にした研究テーマに再構築し、想定デバイスによるプロセス実証を加速し、最終目標(プロセス技術群の開発・プラットフォームの構築)をほぼ達成した。
- 実用化促進にむけて、3D BEANSの超臨界製膜技術、同じく宇宙適用マイクロナノの2テーマは前倒しで目標を達成し、研究を完了した。
- Transducers、MEMS、センサシンポをはじめとする国内外のMEMS主要会議に多数採択されるなどBEANSプロジェクトの成果を普及させた。
論文 71件、学会発表 460件
- BEANSプロジェクトセミナー、ホームページ、ブログ、及び広報発表等でBEANSプロジェクトの広報普及を積極的に推進した。
セミナー・講演会 61件、刊行物・雑誌等 27件、マスメディア 78件
- 成果展開のため BEANS特許を出願し、その利活用の仕組みとしてワンストップライセンシング制度を構築した。
国内出願106件、海外出願21件
- BEANS関連技術の調査結果や研究成果を知識データベースとして整備し、WEB上で公開した。
登録件数1562件

研究開発項目別目標と達成状況(1/8)

①-A バイオ材料融合プロセス技術の開発 (◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成、△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度	
(1A) バイオ・ナノ界面融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●脂質二重膜センシングモジュールを試作 ●24時間以上の生化学的な機能発現を実証 ○ガンマー(VEGF)と結合する膜タンパク質精製、動作確認 	<ul style="list-style-type: none"> ●電極機能付きデバイスを開発し、αヘモリシンの電流計測に成功。さらに、イオンチャネルであるKcsAを脂質二重膜に導入し、電流計測に成功した。 ●24時間の脂質二重膜形成とナノポアタンパク質であるαヘモリシン有無における蛍光退色の差異を蛍光計測にて確認した。 ○ガンマーVEGFとの結合領域を付加したイオンチャネルKcsA変体の精製方法を確立、精製したKcsA変体を脂質膜デバイスへ導入し、電流計測によってイオンチャネルとしての動作の検出に成功した。 	<p>ガラス製デバイス試作品と構造</p> <p>脂質二重膜24時間後 αヘモリシン電流計測データ</p>	○
(2A) バイオ高次構造形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●埋込み型血糖値検出デバイス試作 ●生体内において3ヶ月間、機能することを実証 ○血糖値連続モニタリング可能な装置試作 	<ul style="list-style-type: none"> ●マイクロ流体デバイスを利用して開発した蛍光ゲルファイバをマウスやラットへ埋め込み、それによる血糖値観察に成功した。 ●生体内で目標を上回る140日間、機能維持することを実証した。 ○LED・PDを使った実用的な構成の連続測定用デバイスを開発し、血糖値の連続測定に成功した。 	<p>埋込み蛍光ゲルファイバ 血糖値測定結果(40日後)</p> <p>連続測定デバイス試作品 覚醒下連続測定結果</p>	◎
	<ul style="list-style-type: none"> ●毛細管構造の再構築するプロセスを開発(定量可能な代謝物を抽出できるプロセス条件を決定) ○微細組織の代謝酵素、及びトランスポートの遺伝子量を明らかにする 	<ul style="list-style-type: none"> ●ガス透過性膜、及びコーラゲンゲル表面に形成した直径約70 μmの円柱窪みに肝細胞を配列し、マトリゲル添加の培養培地中で2日間培養することにより、3次元的な肝細胞組織の再構成が可能となった。 ○肝細胞組織の薬物トランスポーター84種類、薬物代謝酵素168種類の遺伝子発現量を定量し、開発した手法が従来法よりも生体に近いことを確認した。 	<p>POMSスタンプ マイクロコーラゲンゲル 3次元細胞組織再構築 肝細胞培養</p> <p>肝細胞組織再構成プロセス 胆汁の抽出例</p>	◎

研究開発項目別目標と達成状況(2/8)

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発(1/2) (◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成、△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度	
(1B) 有機材料・ナノ界面融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●キャリア拡散距離200nm以下の間隔で低分子材料の配向・高分子材料の被覆 ●分子配向制御プロセスにて、光電変換デバイスの変換効率20%向上 ●有機薄膜のデバイス特性低下10%以下に抑える中性粒子ビームエッチングを開発 ○開発した有機薄膜の分子配向制御等により、変換効率を30%向上 ○タンデム型太陽電池にて、単層比2倍以上の電圧、効率20%向上 	<ul style="list-style-type: none"> ●真空蒸着での低分子有機半導体の配向メカニズムの解明を通して配向制御法を開発し、電子移動度を2桁向上させることに成功した。また、材料充填、表面平坦化に関しては、50nm間隔への低分子有機半導体の充填、200nm間隔への高分子有機半導体の充填に各々成功した。 ●従来の変換効率5.25%に対し、配向性分子であるDBPとC70のバルクヘテロ型有機太陽電池により6.4%を実現し、22%の効率向上を達成した。 ●有機ELデバイスの陰極(金属電極)をマスクとし、中性粒子ビームにてエッチングすることで、デバイス特性の低下を約7%に抑制できることを示した。 ○水平配向性を示すDBPを結晶性C70Iに混合させるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池により、光電変換効率7.0%を実現した。さらに、BCP/PCTBIを陰極側に導入することで、BCPのみの場合に比べ効率を1.145倍に高めることに成功した。 ⇒両手法の組み合わせで、計算上7%×1.145=8.015%と効率が30%向上することを示した。 ○DBP/C60バルクヘテロ構造を光電変換層に持つタンデム型有機薄膜太陽電池において、中間層である電荷再結合層の材料にドープ型電子輸送材料を用い、2倍のV_{oc}、同一光源による出力1.85倍を達成した。 	<p>配向制御による有機ナノワイヤ形成(下)</p> <p>有機ナノワイヤ形成例</p> <p>有機ナノワイヤ太陽電池構造と試作品</p> <p>開発したタンデム型(多層)太陽電池の構成</p>	○

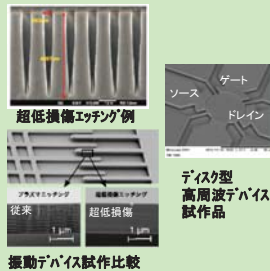
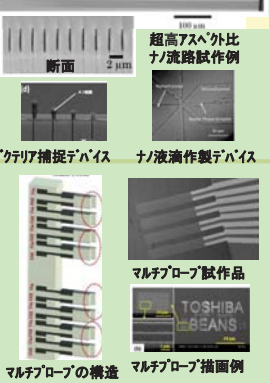
研究開発項目別目標と達成状況(3/8)

①-B 有機材料融合プロセス技術の開発(2/2) (◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成、△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度	
(2B) 有機材料高次構造形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ●径50 nm以下のナノワイヤ構造、径100 nm以下のナノポラス構造を自己組織的に形成するプロセスを開発 ●陰極上ナノ構造形成プロセスにて、発光デバイスの光取出効率20%向上 ○分子配向性発光材料の多色化 ○開発済の材料を改良し、PL量子効率80%(従来比1.6倍)を実現する。 ●ライン・アンド・スペース(L/S)=100 nm以下の網目や直線構造等を自己組織的に形成するプロセスを開発 ●開発したナノ構造にて、熱電変換デバイス特性P=10 μWm⁻¹K⁻²以上 ○パワーファクター(ZT)=1.0を超えるフレキシブル熱電半導体デバイスを作製 	<ul style="list-style-type: none"> ●基板温度、及び蒸着膜厚を制御することにより、真空蒸着法を用いて径30nm、長さ100nmのナノワイヤの形成を実現、プロセス雰囲気における温度を制御することでナノレベルの水分子クラスターを形成し、直径80nmのナノポアの形成に成功した。⇒本成果を基に成果促進の取組みを実施し、赤外線共鳴アンテナに適用できることを示した。 ●凹凸ピッチ720nm、深さ70nmの井形構造テンプレートを用いて作製した鏡面微細凹凸基板上に有機ELデバイスを作製し、光取り出し効率31%向上を達成した。 ○新たな配向性白金錯体の母骨格である、ビス(フェニルピリジル)フェニレン配位子について、赤色、青色の発光を示す分子設計を行った。 ○配向性を示すために導入したブチルピフェニル部位の先の白金錯体部位を、従来のアセチルアセトナトフェニルピリジル型から、N架橋されたビス(フェニルピリジル)アミノ型にすることで、PL量子効率85%を達成した。 ●陽極酸化アルミナによるナノポラス構造を形成し、100nm以下の網目構造を形成した。 ●高分子系熱電変換デバイスにて分子の規則的なナノ構造を壊すことなくドーピングを行い、P=27 μWm⁻¹K⁻²を達成した。 ○単層のポーラスフィルム上にアークプラズマガンで熱電薄膜を成膜することでp,n-Bi2Te3ともZT > 1を超えるナノ構造熱電材料の作製に成功した。 	<p>(a)基板温度 180°C (b)基板温度 250°C</p> <p>ナノワイヤサイズの成膜時基板温度依存性</p> <p>鏡面微細凹凸構造を導入した有機ELの構造</p> <p>EL効率50% → EL効率85% 改良した白金錯体構造</p> <p>アルミナによるポーラス構造</p> <p>ZT = 1.47(相対値)</p> <p>有機-無機ハイブリッド材料</p> <p>ナノ構造熱電材料</p> <p>フレキシブル熱電変換デバイス試作品</p>	○

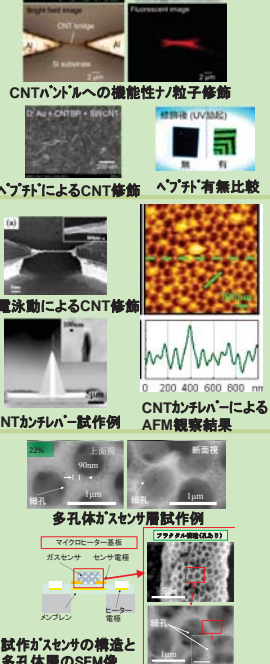
研究開発項目別目標と達成状況(4/8)

② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発(1/2) (◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成、△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度	
(1) 超低損傷・高精度3次元ナノ構造形成技術	<ul style="list-style-type: none"> ●超低損傷シリコンナノ構造をエッチング速度0.3 μm/min以上で形成 ●超低損傷エッチング技術にて300MHz帯で動作する高周波デバイスの試作 ○ギャップ0.2 μm、深さ2 μmの低損傷垂直エッチングを実現、優位性を検証 ●フェムト秒レーザーアシストエッチングで、水平/垂直アスペクト比10000/100の流路を実現 ○本技術を用いたバイオチップのプロトタイプを試作 	<ul style="list-style-type: none"> ●超低損傷シリコン3次元ナノ構造(開口アスペクト比が約20)を、エッチング速度0.1 μm/minで形成するプロセスを実現した。なお、実験に基づいたシミュレーションにて、開口アスペクト比100、エッチング速度0.3 μm/minを実現するための課題を導き、実用化に向けた指針を得た。 ●平行平板型、及びディスク型高周波デバイスを作製し、MEMSとトランジスタが集積化された独自のフィルター特性が発現されることを確認した。 ○従来プロセス、及び超低損傷エッチングにて、デバイスを作製・評価した結果、振動特性(Q値)が約50倍、電気特性(I-Vカーブ)が約10%向上し、優位性を実証した。 ●水平方向は短径90 nmでアスペクト比25000、垂直方向はトレンチ構造にてアスペクト比1000を達成、長径は石英ガラスで1 μm、ホウ珪酸ガラスで500 nmを達成した。 ○ナノ流路を介してバクテリア単体を安定(72時間以上)に捕捉できることを確認した。また、ナノ流路を用いてドロプレット作製デバイスを考案し、直径1 μm程度の微粒子を大量かつ安定的に作製できることを実証した。 	 <p>超低損傷エッチング例 ディスク型高周波デバイス試作品</p> <p>振動デバイス試作比較</p>	△
(2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	<ul style="list-style-type: none"> ●先端電極部を50 nm以下まで微細化した耐摩耗マルチプローブを試作 ●プローブ先端におけるナノライボロジ-モデルを構築 ●ナノレベル振動後のプローブ接触抵抗値が1MΩ以下を実証 	<ul style="list-style-type: none"> ●先端電極幅が30nm以下の耐摩耗マルチプローブを量産対応プロセスにて試作し、ブロープリングラフィーにより2 mの摺動後も描画精度を維持できることを実証した。 ●プローブ先端における『接触抵抗低減』『摩擦係数安定化』『耐摩耗性向上』の各種トライボロジー現象のモデルを構築し、3項目を同時に実現するため方策を提示した。 ●Ru膜上RuOx膜媒体を用いて、0.3 mの摺動試験の過程で平均接触抵抗値を1 MΩ以下に抑えられることを実証した。 	 <p>断面 ナノ流路作製デバイス</p> <p>バクテリア捕捉デバイス マルチプローブ試作品</p> <p>マルチプローブの構造 マルチプローブ描画例</p>	◎

研究開発項目別目標と達成状況(5/8)


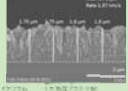
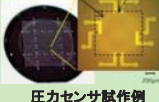

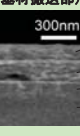
② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発(2/2) (◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成、△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度	
(続き) (2) 異種機能集積3次元ナノ構造形成技術	<ul style="list-style-type: none"> ●金属・半導体表面とナノマテリアルの2重認識バインダ分子を構築 ●ナチューブ修飾により、無修飾時にくらべて摩擦抵抗を1/10を実現 ●径100 nm以下のナチューブバンドルを均一性10%でプローブ尖頭に修飾 ○アスペクト比5以上の表面段差測定を実施 ○マルチプローブへの適用性、機能分子修飾CNTセンサの可能性提示 ●径100 nm以下のナノ粒子・自己組織化ドットを配置、間隔・密度を制御 ●ナノ粒子配列適用のガスセンサにて、エタノール濃度500ppmに対し抵抗変化比5を実現 ●VOC、SOX、NOX等のガス検出を確認 	<ul style="list-style-type: none"> ●同定したCNT結合性ペプチドアダプターについて2重認識バインダ分子を設計し、CNTセンサ構造上への自律的な機能性ナノ粒子配列、ならびに、バインダ分子を介した各種基板表面(金、酸化亜鉛、シリコン酸化膜)へのCNTの修飾(薄膜形成)に成功した。 ●CNT修飾表面の摩擦特性評価の結果、30%程度の摩擦抵抗の低減を確認したが、表在する生体材料の効果により劇的な低下は見込めないことを明らかにした。 ●誘電泳動法を用いて市販のシリコンカンチレバーの先端に均一性10%以上で直径100nm程度のCNTバンドルを形成することに成功した。 ○作製したCNTカンチレバーを用いて多孔質アルミニウム基板のAFM観察した結果、従来のカンチレバーと同等レベルの高分解能観察が可能であることを実証した。 ○マルチ尖頭電極間にCNTバンドルを架橋させ、半導体・金属の電気特性の測定や、DNAやペプチド分子を用いたCdSeナノ粒子の修飾に成功した。 ●有機樹脂により基板上にパターンニングされた3次元トレンチ構造中に、100 nm以下の金属酸化物粒子、及びポリマー粒子を高密度に充填し、ポリマー粒子を除去する事によりガスセンサに適用する多孔体センサ層を形成した。 ●マイクロヒーターを形成した基板上にナノ粒子配列プロセスを利用した多孔体ガスセンサ層を形成し、エタノール濃度100 ppmのガス存在下の抵抗変化比136を達成した。 ●VOCであるトルエンガス検出を行い100ppmガス存在下で感度43を達成した。 	 <p>CNTバンドルへの機能性ナノ粒子修飾 ヘパイトによるCNT修飾 ヘパイト有無比較</p> <p>誘電泳動によるCNT修飾 CNTカンチレバー試作例 CNTカンチレバーによるAFM観察結果</p> <p>多孔体ガスセンサ層試作例 試作ガスセンサの構造と多孔体層のSEM像</p>	△

研究開発項目別目標と達成状況(6/8)

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発(1/2)




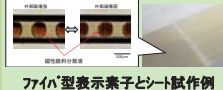

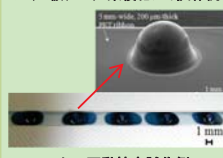
(◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成
△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度	
(1) 非真空高品位 ナノ機能膜大面積 形成プロセス技術	<p>●非真空薄膜堆積プロセスにより 電子移動度$1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$以上の 機能膜を形成可能とする塗布ヘッド を開発し、膜厚均一性$\pm 10\%$、成 膜速度$60\text{nm}/\text{min}$を実現</p> <p>○大気圧プラズマ成膜で荷電子制 御プロセスを開発、光電変換や歪 抵抗効果デバイスにて検証</p>	<p>●大気圧プラズマ成膜に用いる電源の高周波化(13.56 MHz \Rightarrow 150 MHz)、構成材の低誘電率化と下部電極GND強化により高電力密度下での安定放電を実現可能にし、膜厚均一性($\pm 10\%$以下)、電子移動度 $1.3\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$、及び成膜速度$118\text{ nm}/\text{min}$を確認した。また、雰囲気制御開放系装置にて密閉型機と同等の多結晶シリコン膜の形成を実現し、電子移動度$1\sim 3\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$を確認した。</p> <p>○大気圧プラズマSi膜中のドーパント(リン、ボロン)濃度が、成膜に用いる固体ソース中の濃度に比例することを確認した。P(B-doped)/N(P-doped)型の何れも電子デバイスに適用可能な導電率$10^{-1}\Omega\text{cm}$を達成した。本プロセスを用いて成膜したシリコン膜を機能膜とした光電変換デバイスと歪抵抗効果デバイス(圧力センサ)を試作し、動作を検証した。</p>	<p>大気圧プラズマ装置(150MHz)</p>  <p>大気圧プラズマによるSi成膜例</p>  <p>圧力センサ試作例</p> 	○
(2) 繊維状基材 連続微細加工・集 積化プロセス技術	<p>●繊維状基材上に、有機薄膜等 を連続的に$50\text{ m}/\text{min}$以上で形成</p> <p>○ダイコーティングにより繊維状 光電変換素子を$50\text{m}/\text{min}$で連続 形成</p>	<p>●基材搬送、前処理、溶液塗布、熱処理の一連のプロセスを含むリールツーリールの連続成膜システムを構築した。このうちダイコートに応用した塗布ヘッドには基材の厚さ変動にリアルタイムに対応する膜厚制御機構を組み込んだ。これを用いて圧電薄膜(PVDF)、電極薄膜(PEDOT:PSS)、絶縁薄膜(PMMA)、半導体膜(P3HT:PCBM)について、各々連続的に$50\text{m}/\text{min}$の線速での薄膜形成を実現した。</p> <p>○確認できた電極薄膜(PEDOT:PSS)、半導体膜(P3HT:PCBM)を用い、幅5mmの基材上に繊維状有機薄膜太陽電池を作製することに成功した。</p>	<p>リールツーリール連続成膜装置 (基材搬送部)</p>  <p>300nm</p>  <p>P3HT:PCBM PEDOT:PSS ITO PET</p> <p>有機薄膜太陽電池試作例</p>	○

研究開発項目別目標と達成状況(7/8)

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発(2/2)

(◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成
△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度	
(続き) (2) 繊維状基材 連続微細加工・集 積化プロセス技術	<p>●センサシート向けの製織ガイド 構造を$20\text{m}/\text{min}$以上で加工</p> <p>○成形パターンのシームレス化を 実現</p> <p>○線幅$2\mu\text{m}$パターンを形成する3 次元露光プロセスを開発、抵抗型 温度センサを試作</p> <p>○基材内パターン形成プロセスに て100 dpi相当の素子密度、寸法2 cm 角以上のシート型表示デバイ スを試作</p> <p>●$1\text{m} \times 1\text{ m}$以上で3種類以上の素 子が集積されたセンサアレイを実 現</p> <p>○10×10本のシートにて、許容曲 率半径を1cmを可能とする繊維基 板を実現するとともに、接触圧力 100MPaのもとで、比摩耗量が10^{-4} $\text{mm}/\text{N}\cdot\text{m}$以下、繊維間の抵抗値 は$1\Omega$以下(初期値)の接点構造 を実現</p>	<p>●高速荷重制御機構を有する繊維状基材への微細形状転写システムにて、センサシート向け製織ガイド構造を送り速度$20\text{m}/\text{min}$で繊維状基材に高速・連続インプリント加工した。</p> <p>○高精度化した円筒型モールドにより、成形パターンのシームレス化を実現した。</p> <p>○3DLレーザーリソグラフィシステムによるパターンニングプロセスを提案し、3次元形状表面に最小線幅$2\mu\text{m}$のクロムパターンを形成可能であることを実証し、繊維状基材上への抵抗型温度検出デバイスの作製に成功した。この抵抗温度係数は$0.00384\text{ }^\circ\text{C}$であり、従来の抵抗型温度センサより高い感度が得られた。</p> <p>○内径$100\mu\text{m}$のPC樹脂製中空繊維状基材内に磁気駆動可能なセル構造を90dpi相当の密度で均一連続形成した反射型表示素子、及びこれを集積した2cm角のシート型デバイスを試作し、公差を確認した。</p> <p>●P3HTとPCBMをダイコーティングした光電変換ファイバー、PVDFを成膜した圧電ファイバー、リボン状フレキシブル基板にLEDを装着したデバイス、PEDOTをパターンニングした圧力検出デバイス、及びファイバー上への3次元リソグラフィ技術により作製した温度センサデバイスの5種類の繊維状素子を面積$1\text{ m} \times 1\text{ m}$に製織し、集積化するプロセスを開発した。</p> <p>○$15\text{本} \times 15\text{本}$の模擬シートにおいて、曲率半径$1\text{cm}$の曲げ変形まで基材間の安定的な接触を維持できる導電性ポリマーを被覆したエラストマー可動接点構造を開発した。接触圧力100MPaのもとで100万回の繰り返し接触試験を実施し、接点摩耗はほとんど無く、導電性繊維間の抵抗値は1Ω以下となることを確認した。</p>	<p>円筒型モールド インプリント機構</p>  <p>繊維状基材上 インプリント試作例</p>  <p>2μmパター ン形成例</p>  <p>ファイバ型表示素子とシート試作例</p>  <p>メーター級デバイス集積化シート試作例</p>  <p>エラストマー可動接点試作例</p> 	○

研究開発項目別目標と達成状況(8/8)

④ 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

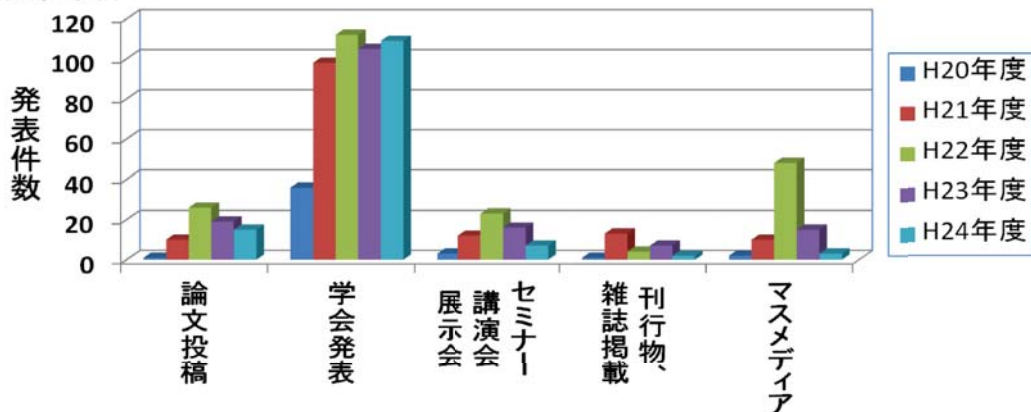
(◎:目標を上回る達成、○:計画通り達成
△:条件付き達成、×:未達成)

研究開発テーマ	最終目標 (●基本、○自主)	研究開発成果	達成度
<p>(1) BEANS知識データベース・システムの機能構築</p> <p>(2) BEANS知識データの蓄積、充実化と編集</p>	<p>●異分野融合型次世代デバイス製造技術の研究開発項目①～③にかかわる新たな知見(文献情報、特許情報、及び研究成果を含めて)を系統的に蓄積してデータベース化する。</p> <p>●蓄積するデータ数は1,500件以上とし、現在運用中のMEMS用設計・解析支援システムで活用できるようにする。</p> <p>○記事内容への最新研究動向の反映、キーワードリンク機能を利用した知識データの充実化等を実施し、知識データベースの質的向上を実現する。</p>	<p>●ユーザが閲覧している記事と類似した記事の検索・表示機能の改良など機能の強化を行った。また、公開に向けては、利用ガイドの整備、問合せ窓口へのリンク、ユーザ管理機能等、公開後の運用を念頭においたシステムの機能を追加した。</p> <p>●本研究開発事業の各BEANSセンターにより5年間の累計で784件、知識データベース編集委員会の4つのワーキング・グループにより累積778件の知識データを収集し、合わせて1,562件と目標の1,500件を上回る知識データを登録した。</p> <p>○技術分類の見直し等による分野的なバランス向上を実現した。また、知識データの利用価値を想定した上で知識データが提供すべき情報の見直しを行い、それに基づき知識データの修正を行った。</p> <div style="text-align: center;">  <p>カテゴリ分類と登録件数</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>公開用メインページの画面</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>累計登録件数</p> </div>	◎



BEANS成果(外部発表)

年度別成果集計

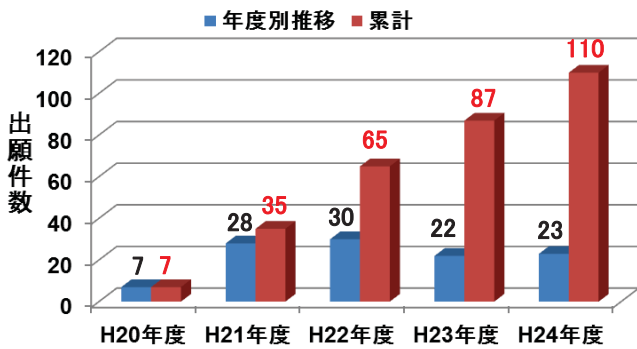


年度	論文投稿	学会発表	セミナー講演会展示会	刊行物雑誌掲載	マスメディア	計
平成20年度	1	28	12	1	11	53
平成21年度	9	89	14	11	9	132
平成22年度	21	109	23	4	48	205
平成23年度	19	102	15	9	13	158
平成24年度	23	114	7	5	3	152
計	73	442	71	30	84	700

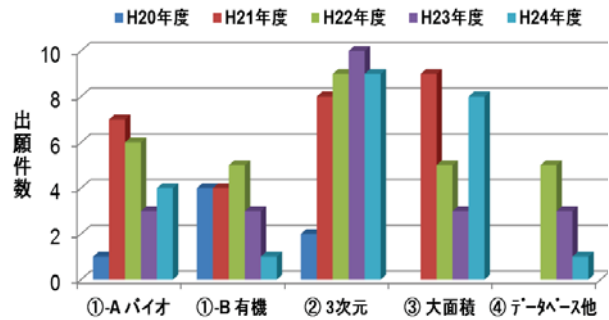


BEANS成果(特許出願)

出願件数(国内)推移と累計(PJ全体)



研究開発項目別出願件数推移

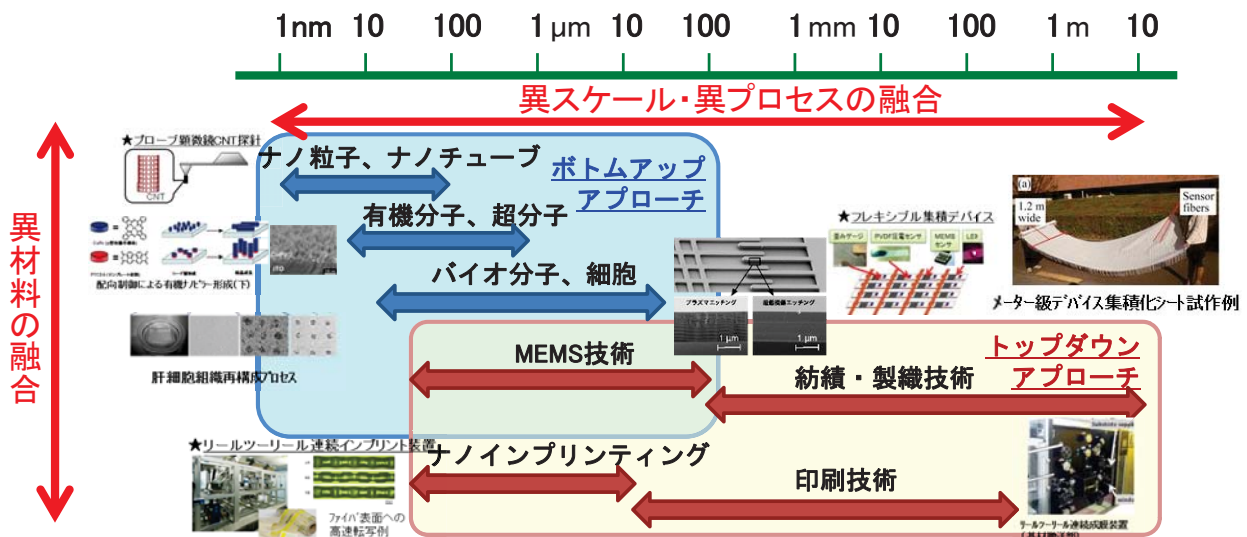


研究開発項目別出願件数推移(国内(外国))

研究開発項目	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	H24年度	計
①-A バイオ材料	1 (1)	7 (1)	6 (2)	3 (0)	4 (0)	21 (4)
①-B 有機材料	4 (0)	4 (0)	5 (2)	3 (0)	1 (0)	17 (2)
② 3次元ナノ構造	2 (0)	8 (4)	9 (5)	10 (3)	9 (0)	38 (12)
③ 大面積・連続	0 (0)	9 (1)	5 (1)	3 (0)	8 (0)	25 (2)
④ テーマベース・Gテーマ他	0 (0)	0 (0)	5 (0)	3 (1)	1 (0)	9 (1)
計	7 (1)	28 (6)	30 (10)	22 (4)	23 (0)	110 (21)

BEANSにおける異分野融合

- ナノからマクロまで異スケールの融合
 - バイオ・有機から半導体まで異材料の融合
 - ボトムアップからトップダウンまで異プロセスの融合
- ⇒ 具体的な研究成果を基に異分野融合の体系を確立



人・生活・地球を豊かにするBEANSプロジェクト (1/2) ～異分野融合によるプロセスイノベーションの創出～

- **人: 体内環境を測る・造る**
 - 体内埋込デバイス
 - ・生活習慣病の予防・癌の治療に活躍
 - 薬物動態の長期連続計測
 - ・動物実験せずに個人の体にあつた創薬を実現
 - シート型健康管理デバイス
 - ・体に貼るだけで体内の様子観察可能
 - ヘテロ細胞の3次元自動組立
 - ・組織・臓器の再生医療の実現
- **生活: 人を見まもり、快適で安心・安全な社会を実現**
 - 環境物質センシング
 - ・超小型センサが生活空間や食の安全でウィルスや環境物質をチェック
 - トレンチ埋込型高感度ガスセンサ
 - ・超高感度センサが住宅内やクリーンルーム内の空気をモニタリング
 - アンビエントデバイス
 - ・大面積の壁紙型デバイスで人を見守り快適で安全な生活を実現
- **地球: 環境に優しいエネルギーハーベスティング**
 - エネルギーハーベスティング
 - ・周囲環境から光・熱等のエネルギーを吸収
 - 超臨界製膜によるスーパーキャパシター
 - ・環境発電電力を超小型キャパシターで貯蔵、センサ用自立電源として利用

人・生活・地球を豊かにするBEANSプロジェクト (2/2) ～異分野融合によるプロセスイノベーションの創出～

人
Human

- 体内埋込型血糖値センサ
- 高感度センサ搭載カプセル内視鏡
- 薬物動態の長期連続計測
- シート型健康管理デバイス
- ヘテロ細胞3次元組立

～ BEANSプロジェクトの目指すもの～

BEANSプロジェクトは、新しいライフスタイル実現に欠かせない革新的デバイスの鍵となる、異分野融合によるプロセスイノベーションを創出します。

生活
Life

人を見まもり、快適で安心・安全な社会を実現

- 環境物質高感度センサ
- トレンチ埋込型高感度ガスセンサ
- 環境物質センシングテープ
- 動物体内埋込型センサ
- 深紫外高効率発光デバイス
- アンビエントデバイス

地球
The Earth

- 研究開発項目①-A
- 研究開発項目①-B
- 研究開発項目②
- 研究開発項目③
- エネルギーハーベスティング
- 超臨界製膜によるスーパーキャパシタ
- オンサイトCO2固定化デバイス

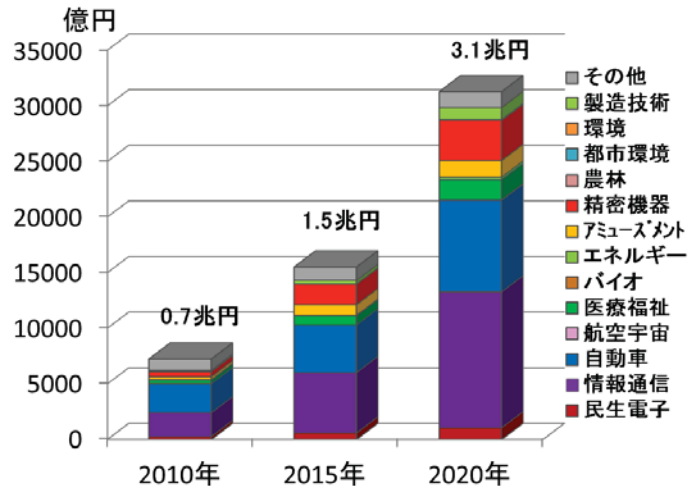
MEMS市場動向

産業分野別市場規模予測 (億円)

産業分野	2010年	2015年	2020年
民生電子	260	578	1,046
情報通信	2,154	5,443	12,231
自動車	2,599	4,266	8,229
航空宇宙	0.23	7.2	47
医療福祉	337	833	1,803
バイオ	2.0	5.3	14.2
エネルギー	21	33	222
アミューズメント	265	952	1,494
精密機器	456	1,834	3,600
農林	6.5	9.2	20
都市環境	2.5	7.6	18
環境	2.4	9	31
製造技術	117	326	1,090
その他	1,004	1,199	1,418
合計	7,227	15,502	31,263

- MEMS市場は、5年で倍増のペースで拡大
- 情報通信、自動車、精密機器分野に加え、2020年には医療福祉分野が第4位に成長

⇒BEANS製造技術は、成長分野(第3世代)の市場拡大に貢献



(一財)マイクロマシンセンター市場動向調査(2011年版)より

世界基準の最先端技術領域

研究開発項目	世界初、又は最高水準の達成	新たな技術領域の開拓
①-A バイオ材料融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ★24時間以上の生化学的な機能を発現する脂質二重膜センサ ★生体内で4か月間機能する埋め込み型血糖値検出センサ ★試験プレート上で薬物動態評価を可能とする毛細血管構造を再構成するプロセス 	<ul style="list-style-type: none"> ★バイオ材料の特異的な性質をマイクロデバイスの機能として生かす融合プロセス技術領域
①-B 有機材料融合プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ★有機デバイスの電子移動度を2桁向上させる分子配向制御法 ★分子配向プロセスにより有機太陽電池の光電変換効率 7% ★タンデム型有機太陽電池にて、電圧2倍、出力1.85倍 ★径30 nmの有機ナノビラーを自己組織的に形成するプロセス ★白金錯体構造の改良により、PL量子効率 85%(従来比1.6倍) ★有機熱電変換デバイスにて熱電変換特性 $P=27 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ★有機材料の特異的な性質をマイクロデバイスの機能として生かす融合プロセス技術領域 ・自己組織化利用ナノ加工 ・ナノマーキングによる配向制御
②3次元ナノ形状形成プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ★中性粒子ビームによる機械・電気的超低損傷エッチング ★中性粒子ビームエッチングにおける中性化過程から加工形状に至るトータルシミュレーション技術 ★レーザ改質による超高アスペクト比(~ 25000)流路の形成 ★先端電極幅30 nmのメータ級摺動 耐摩耗マルチプローブ ★自己組織的CNTバンドル化技術によりCNTカンチレバー作製 ★生体分子による選択的CNT修飾技術 ★自己組織的微粒子配列技術により、超高感度ガスセンサ作製 	<ul style="list-style-type: none"> ★3次元ナノ構造の特異的な性質をマイクロデバイスの機能として生かすナノ構造形成プロセス技術 ・中性粒子ビームによるナノ加工 ・レーザ改質によるナノ加工 ・生体分子利用ナノ修飾 ・自己組織化利用ナノ加工
③マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術	<ul style="list-style-type: none"> ★完全開放型装置にて電子的機能を有するSi薄膜の形成技術 ★nmオーダーの機能性薄膜を連続形成するダイコートプロセス ★繊維状基材に連続ナノインプリントにてパターン形成する技術 ★複数のデバイスを織り込んだメータ級のフレキシブルセンサ 	<ul style="list-style-type: none"> ★真空装置の大型化の限界を打破し、スケールアップ可能な大面積デバイスの製造を可能とする非真空プロセスや製織プロセス技術領域

BEANS基盤プロセス技術群の展開可能性

● 想定デバイス ● 展開可能デバイス

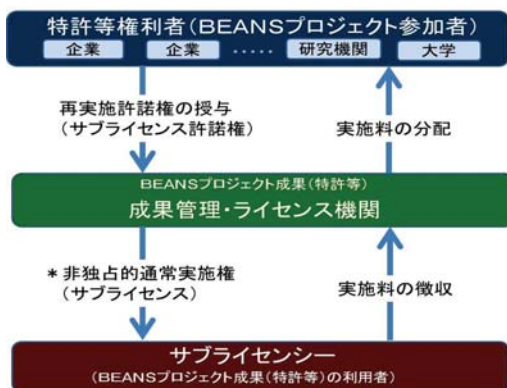


BEANSプロジェクト終了後の知財成果展開

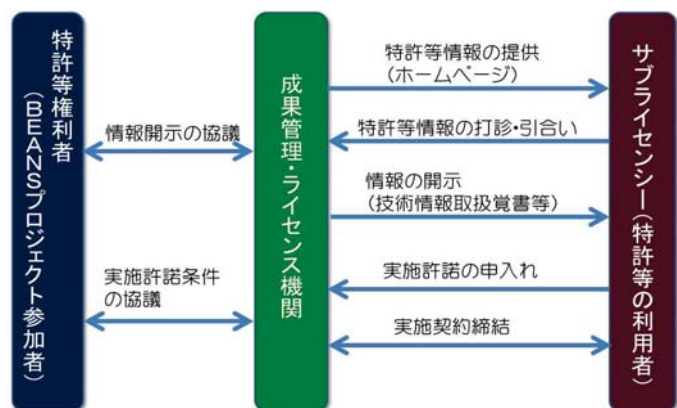
➤ BEANS 成果利用ガイドラインを策定

サブライセンス方式、サブライセンス情報管理、実施料算定方法、実施料の優遇措置、実施料の配分方法、特許権等実施契約書(サブライセンス契約)のモデル契約書など、サブライセンス業務を行う際の基準を策定

◆BEANS成果(特許等)利用の仕組み



◆サブライセンス契約までの流れ



マスメディアによる紹介

■ 「肝細胞、立体的に培養」	日経産業新聞	2008/11/21
■ 「身長5ミリ!? ～階層化された細胞組織の立体形成に成功～」	日経新聞他、8社	2009/ 1/22
■ 「光る耳!? ～体内で光る血糖値センサーの開発～」	NHKニュース	2009/ 6/19
■ 「MEMS 『生活習慣病を改善!? 世にも奇妙なビーズが登場!』」	BSジャパン	2009/ 9/13
■ 「人間は生物を創れるのか? 試験管の中の人工細胞」	東京MXテレビ 「ガリレオチャンネル」	2010/ 4/17
■ 「細胞ビーズでセンチメートルオーダーの厚さの3次元組織(指)を形成することができた(人類の最先端の挑戦)」	日本テレビ 「世界一受けたい授業」	2010/ 7/17
■ 「匂いに反応するロボット開発」	NHKニュース他、9社	2010/ 8/24
■ 「熱電変換材料 わずかな温度差で発電。九工大など衣服家電に応用へ」	日経産業新聞	2010/ 8/27
■ 「体内埋め込み型連続血糖値センサ開発」	日経新聞他、4社	2010/10/ 4
■ 「胆管作製技術を開発。ばらばらの肝細胞から薬の安全評価に利用」	日経産業新聞	2010/12/ 6
■ 「大気中で製造、コスト10分の1 太陽電池用シリコン薄膜」	日経産業新聞	2010/12/27
■ 「ナノ粒子、自在に貼り付けペプチドで接着。顕微鏡部品に応用へ」	日経産業新聞	2011/ 1/ 7
■ 「ハンカチが太陽電池に。電気通す布。」	日経産業新聞	2011/ 1/ 7
■ 「静電を検知する布、産技研らが開発成功。介護シーツなどに応用」	寝具新聞	2011/ 1/15
■ 「シリコン基板上に微小な蓄電部品」	日経新聞	2011/ 1/17
■ 「たためる薄膜太陽電池「シリコン並み」発電効率にメド」	日経産業新聞他、2社	2011/ 1/24
■ 「次世代半導体向け 微細回路、繰り返し描く」	日経産業新聞他、2社	2011/ 1/26
■ 「細胞の3D形成に成功 —高速かつ正確、再生医療にも—」	NHKニュース他、4社	2011/ 3/ 2
■ 「血糖値、続けて計測 東大など、センサー使い4カ月 糖尿病の治療に活用へ」	日経新聞他、12社	2011/ 8/ 3
■ 「次世代以降向けマスク描画・修正技術を開発～50nm線幅プローブで数百倍の描画耐久性向上を実現～」	日刊工業新聞他、2社	2012/ 7/10



「身長5ミリ!? ～階層化された細胞組織の立体形成に成功～」



「匂いに反応するロボット開発 (Robonable;」

<http://robonable.typepad.jp/news/2010/08/24takeuchi.html> より引用)



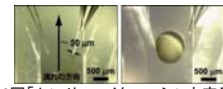
「血糖値、続けて計測 東大など、センサー使い4カ月 糖尿病の治療に活用へ」

受賞実績

■ 第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 五十嵐賞	「膜タンパク質を選択的に発現させた細胞による多チャンネル化学量センサ」
■ 第6回日本学術振興会賞	「マイクロ流体デバイス技術によるナノバイオ研究」
■ 第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム」若手研究者優秀発表賞	“In Vivo Glucose Monitoring with Hydrogel Fibers”
■ 読売テクノフォーラム21 ゴールド・メダル賞	「生体と機械の融合に関する先駆的研究」
■ 第13回韓国MEMS学会 優秀論文賞	“Fluorescence-based Glucose-responsive Hydrogel Fibers for in Vivo Glucose Monitoring”
■ 第2回国際バイオファブリケーション学会 若手研究者賞・銀賞	“ Fabrication of multicellular heterospheroids by a dispenser robot system”
■ Appl. Phys. Lett, ダウンロード TOP20 (October 2011)	“Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer atanode interface for improved device performance”
■ A-COE ベストポスター賞	“Investigation of organic thermovoltaic devices by utilizing a hole induced self-assembly monolayer”
■ Top 10 Most Read Articles for Q1 2011 for ACS Applied Materials & Interfaces	“Formation of Organic Crystalline Nanopillar Arrays and Their Application to Organic Photovoltaic Cells”
■ 日本機械学会賞(論文)	「ナノスケールプローブ先端の電気的コンタクト特性」
■ ICEP2011 Award(ICEP2011 Outstanding Technical Paper Award)	“Silicon Microparticle Ejection Using Mist-jet Technology”



第26回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 五十嵐賞(三澤宣雄研究員)表彰風景(上)と受賞テーマで作製したデバイスの写真(下)



第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム」若手研究者優秀発表賞(許允楨研究員)表彰風景



読売テクノフォーラム21 ゴールド・メダル賞(竹内昌治センター長)表彰風景。写真はERATOホームページより引用

広報普及活動

■ 第1回BEANSセミナー、2008/7/14	セミナー開催	2008/7/14
■ NANO KOREA2008-Microtech World、2008/7/27-29	パネル展示	2008/7/27-29
■ 第19回マイクロマシン/MEMS展	展示会出展	2008/7/30-8/1
■ 第25回センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム	展示会出展	2008/10/22-24
■ 第2回BEANSセミナー、2009/5/29	セミナー開催	2009/5/29
■ 「光る耳！？～体内で光る血糖値センサーの開発」	プレス発表	2009/6/19
■ 第20回マイクロマシン/MEMS展、2009/7/29-31	セミナー開催&展示会出展	2009/7/29-31
■ 第26回センサマイクロマシンと応用システムシンポジウム	パネル展示	2009/9/15-1
■ Hannover Messe2010	パネル展示&講演活動	2010/10/14-15
■ 第21回マイクロマシン/MEMS展	セミナー開催&展示会出展	2010/7/28-30
■ 第27回センサマイクロマシンと応用システムシンポジウム	パネル展示	2010/10/14-15
■ ICEP (International Conference on Electronics Packaging) 2011	講演活動	2011/4/14
■ Electronic Journal 2011年6月号 (BEANSプロジェクト全般に関する紹介)	取材記事掲載	2011/6/18
■ 第22回マイクロマシン/MEMS展	セミナー開催&展示会出展	2011/7/12-14
■ 「血糖値、続けて計測 東大など、センサー使い4カ月 糖尿病の治療に活用へ」	プレス発表:	2011/8/2
■ 第28回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム	パネル展示	2011/9/26-27
■ 技術研究組合50周年シンポジウム(プロジェクト活動全般の紹介)	パネル展示	2012/3/27
■ 産総研シンポジウム「日本の競争力を創造する化学産業の将来展望」	パネル展示	2012/7/25
■ 世代以降向けマスク描画・修正技術を開発～50nm線幅ブロープリソで数百倍の描画耐久性向上を実現～	プレス発表	2012/7/8
■ 日経産業新聞(プロジェクトの成果利用に関して取材対応した記事の掲載)	取材記事掲載	2012/8/23
■ 第23回マイクロマシン/MEMS展	セミナー開催&展示会出展	2012/7/11-13
■ 第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム	パネル展示	2012/10/22-24
■ INPITシンポジウム「日本産業を元気にするための産学官連携プロジェクト～課題と将来展望～」(プロジェクトの研究開発活動、および知財マネジメントの仕組みを紹介)	講演活動	2012/12/7



第23回マイクロマシン/MEMS展におけるBEANSブース展示全体(上)とブース内での説明の様子(下)。シートデバイス等を住居模型の中に配置した展示(Macro BEANS)など、各センター工夫を凝らした展示内容を用いて、技術成果の説明を行った。



第23回マイクロマシン/MEMS展におけるBEANSセミナー会場の様子(写真は遊佐PLの挨拶時のもの)

BEANS成果の実用化に向けた方針

- 平成22年度中間評価結果を基に、デバイス実証研究に資源を重点的に投入し、平成23年度よりBEANSプロセスの実証を加速する。
- 基盤技術研究は継続して取組み、成果を実用化研究に利用する。
- 平成24年度プロジェクト終了後は、プロジェクト成果を企業持ち帰り研究や次期プロジェクト等へ繋げて、実用化開発へ移行する。
- BEANSで得られた知的財産は、一元的に管理・ライセンスする機関を組織し、プロジェクト終了後、利用希望者にサブライセンスする制度を構築する。
- BEANS、及び関連技術の文献など、知識情報を分野別にデータベースに登録し、プロジェクト終了後、広く一般に公開する。



「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事後評価分科会資料7-1-1A

プロジェクトの詳細説明資料 バイオ材料融合プロセス技術の開発

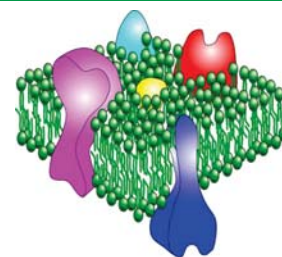
平成25年5月24日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
技術開発推進部

LifeBEANSが注目したバイオ・有機材料

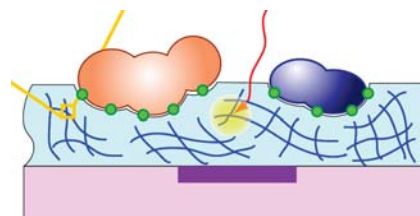
(1)脂質2重膜

→ 超高感度化学量センサへ応用



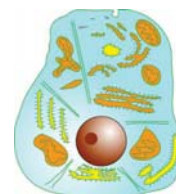
(2)ハイドロゲル

→ 埋め込みデバイス界面へ利用
(血糖値センサなど)



(3)細胞

→ 生体組織の3次元形成
動物実験が要らない創薬プロセス



2025年の社会(日本学術会議)

カプセル1錠で寝ながら健康診断



- ・分子センサ
- ・埋め込みデバイス
- ・臓器モデル

家庭における健康管理と異常時の診断システム(2012年/2018年)
 マイクロマシンに基づく超小型健康管理デバイス(2015年/2025年)

食物の安全情報を一目でキャッチ



生鮮食品の鮮度が分かる
 家庭用鮮度検査器(2012年/2018年)

がん・心筋梗塞・脳卒中を克服



個人の体質に合った副作用の少ないがん治療
 (2014年/2023年)

事業原簿 V-2



BEANS Laboratory Life BEANS センター



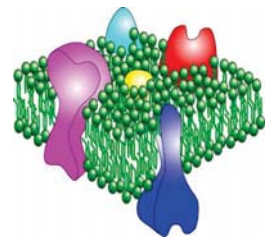
3/33

LIFE研究項目と自主目標

①脂質2重膜安定界面形成プロセス

【自主目標】

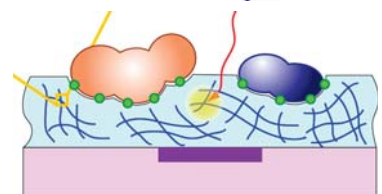
- ・24時間以上安定な脂質膜形成プロセスの確立(最終)



②ハイドロゲル安定界面形成プロセス

【自主目標】

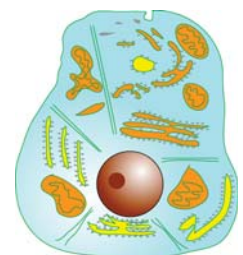
- ・3ヶ月以上体内で安定して機能する(最終)



③細胞の3次元ヘテロ組織構造形成プロセス

【自主目標】

- ・胆管をデバイス上に形成し、薬物動態計測を可能とするプロセス(最終)



事業原簿 V-2

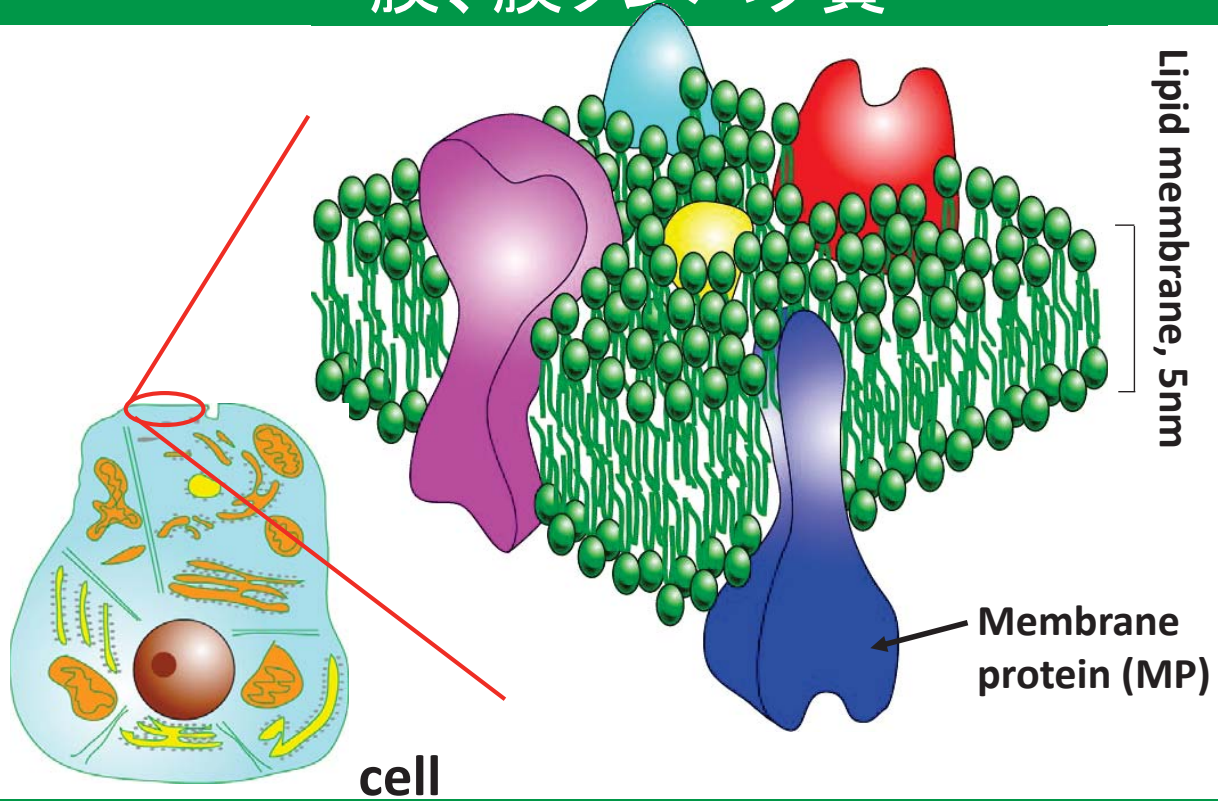


BEANS Laboratory Life BEANS センター

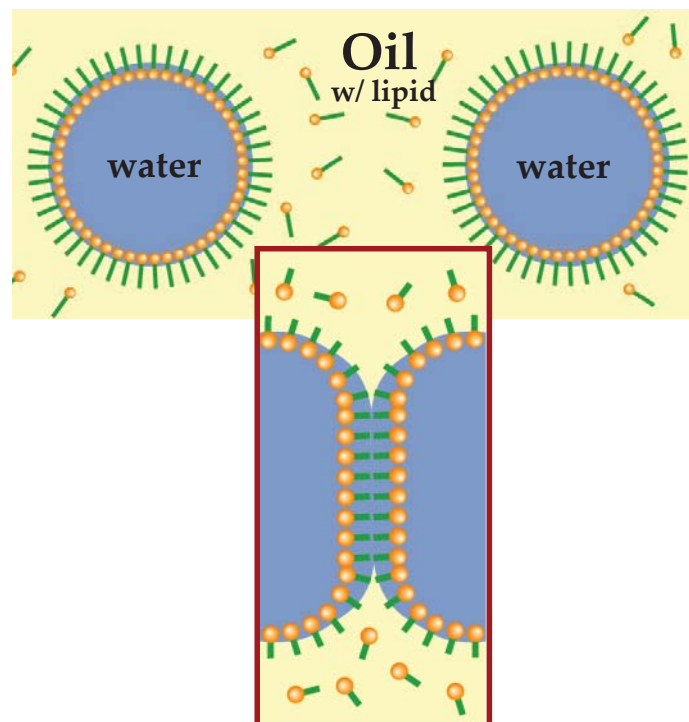


4/33

膜、膜タンパク質



挑戦：24時間安定して機能する膜を作る

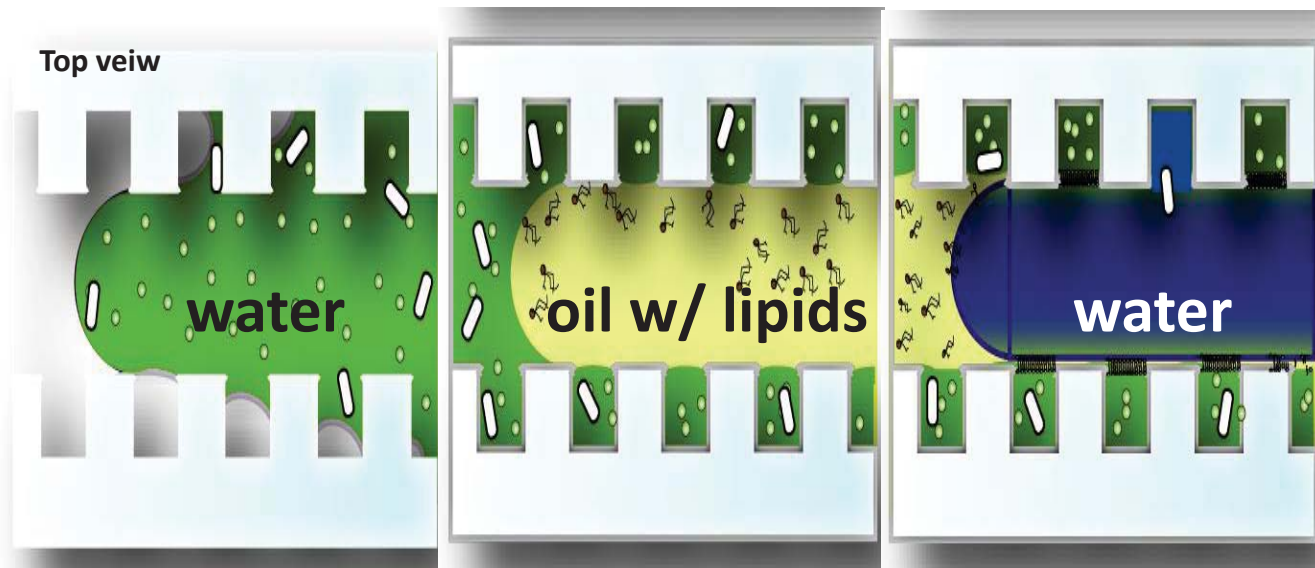


マイクロ流路で膜を大量に安定形成

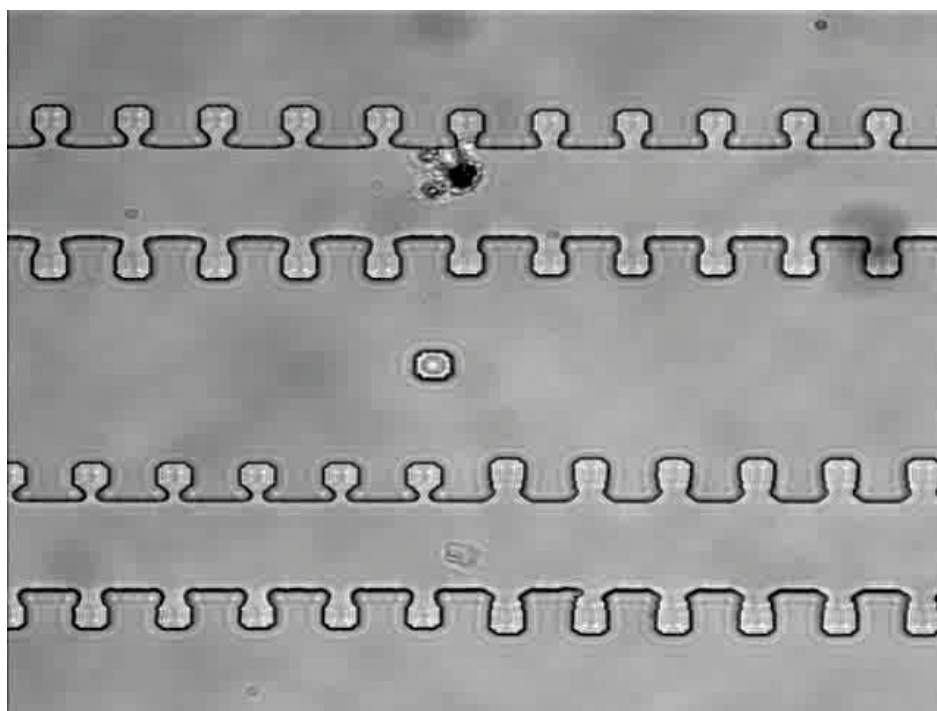
Step 1

Step 2

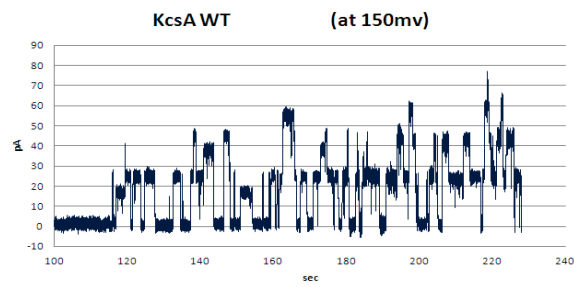
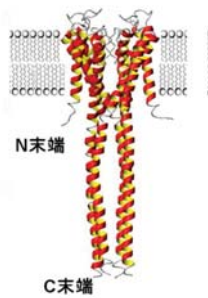
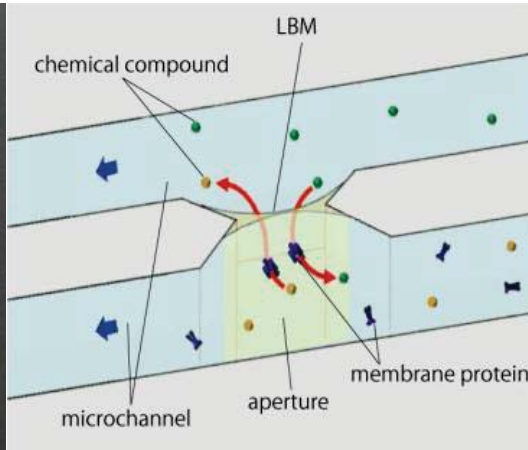
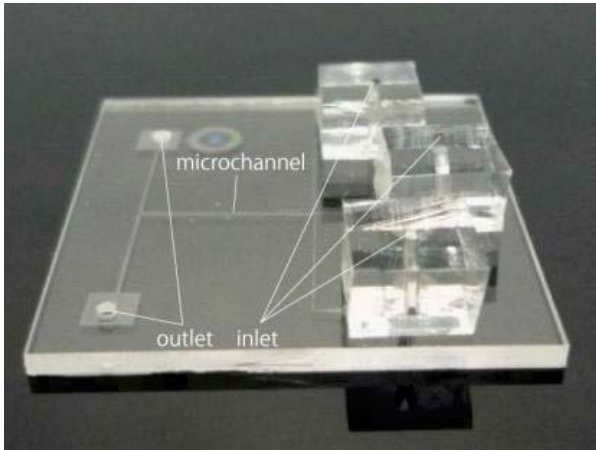
Step 3



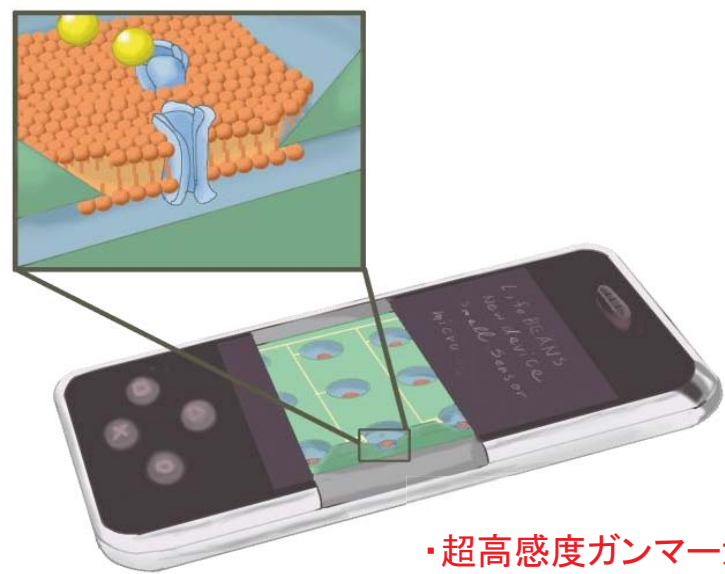
ガラス基板加工により24時間形成に成功！



膜タンパク質を導入し、電気計測も可能



将来：1分子でも認識できる 超高感度デバイス

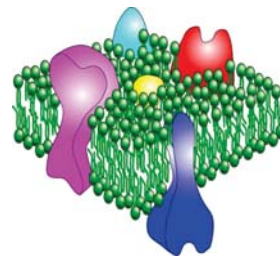


- ・超高感度ガンマーカ検出デバイス
- ・創薬スクリーニングデバイス
- ・超高感度「環境」センサーデバイス

LifeBEANSが注目したバイオ・有機材料

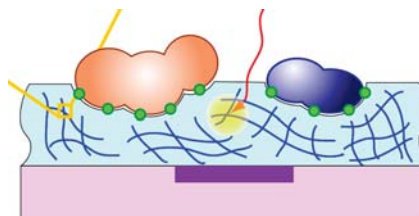
(1)脂質2重膜

→ 超高感度化学量センサへ応用



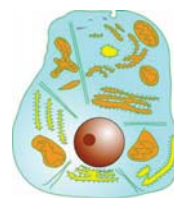
(2)ハイドロゲル

→ 埋め込みデバイス界面へ利用
(血糖値センサなど)



(3)細胞

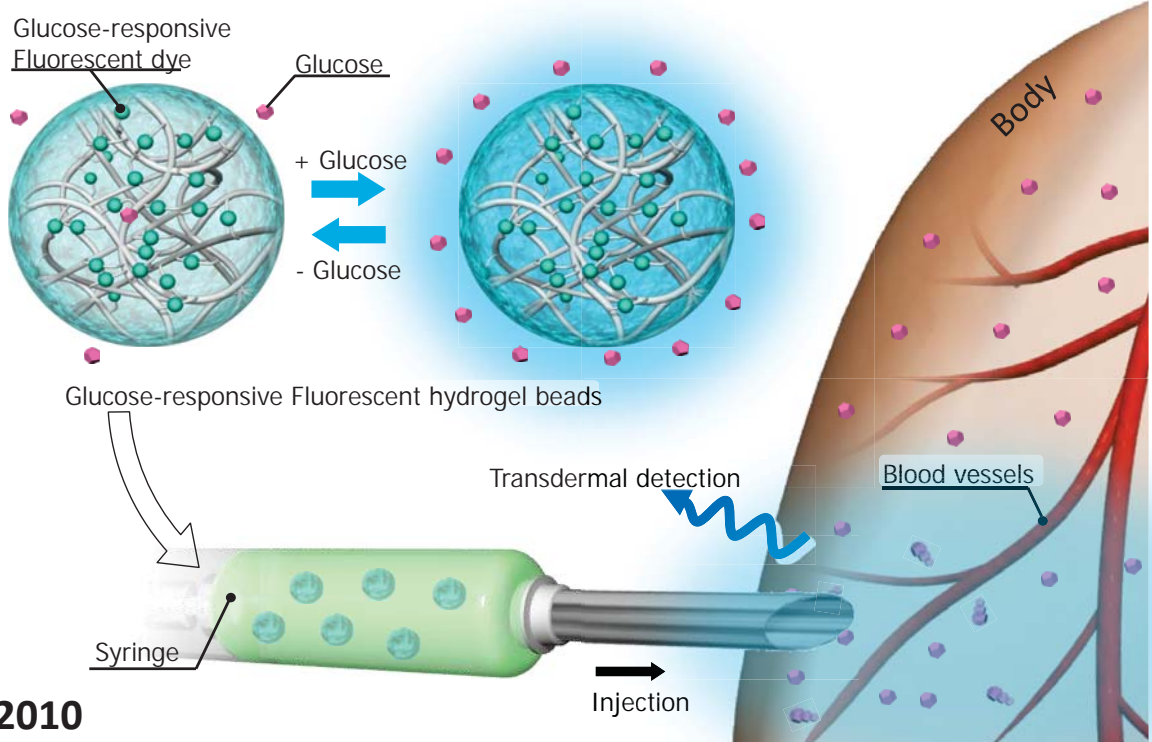
→ 生体組織の3次元形成
動物実験が要らない創薬プロセス



血糖値モニタリング

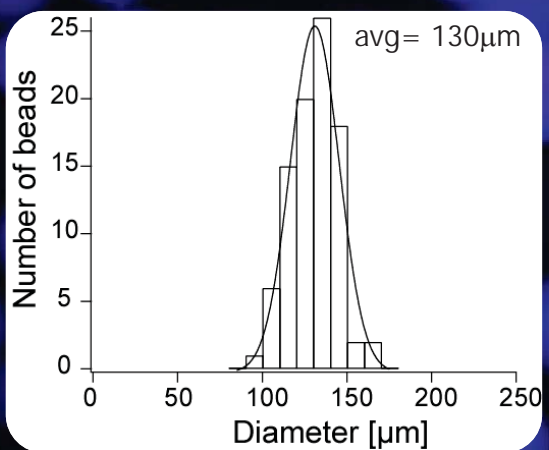
	血液採取型	半埋め込み型	完全埋め込み型
デバイス 外観	デバイス例. terumo 	デバイス例. MiniMed 	所望のデバイス 埋め込みセンサー  受信機
侵襲頻度	4~5 時間毎	3~7 日に1回 (針の長さ:13 mm, 外径:0.60 mm)	センサー 埋め込み時のみ
測定間隔	4~5 時間	5分	常時モニタリング

挑戦：体内埋め込み型長期血糖値モニタリング



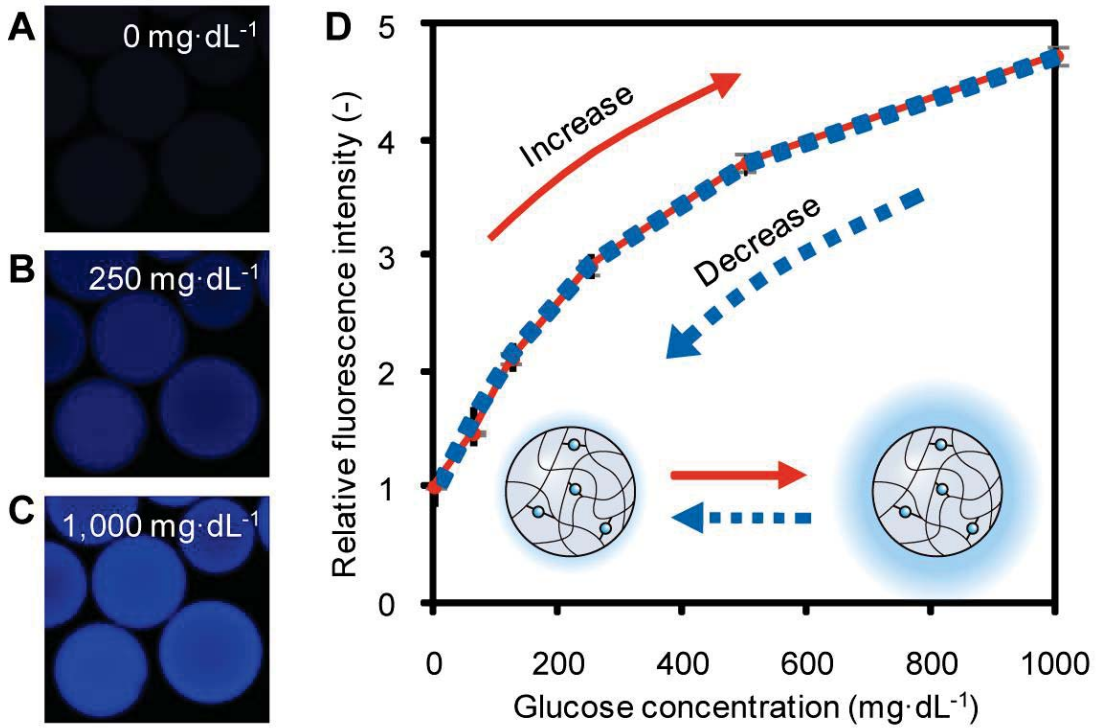
PNAS 2010

蛍光ゲルビーズ外観と粒径分布

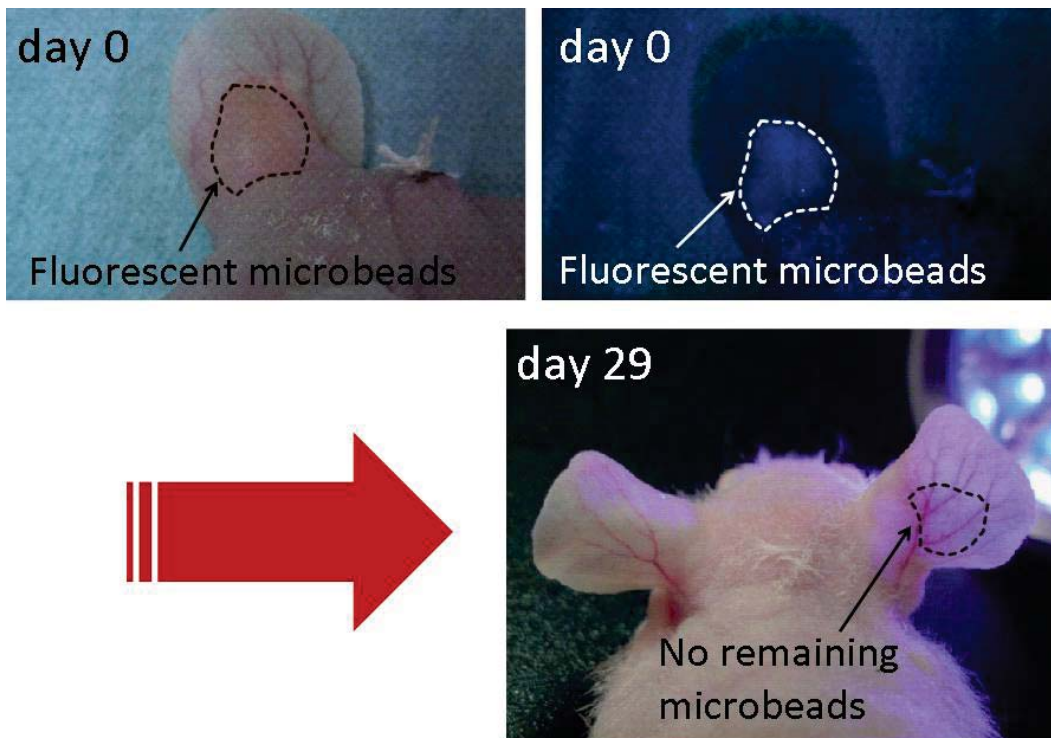


100 μm

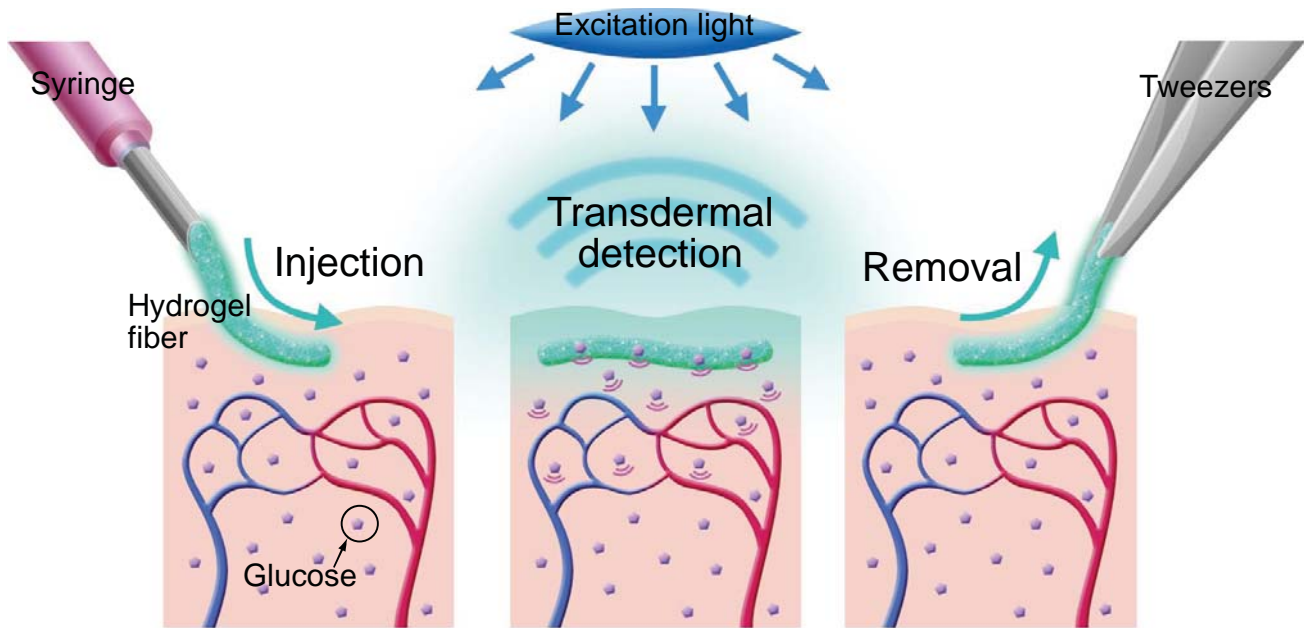
グルコース応答能



一ヶ月後の状態



ビーズからファイバーへ



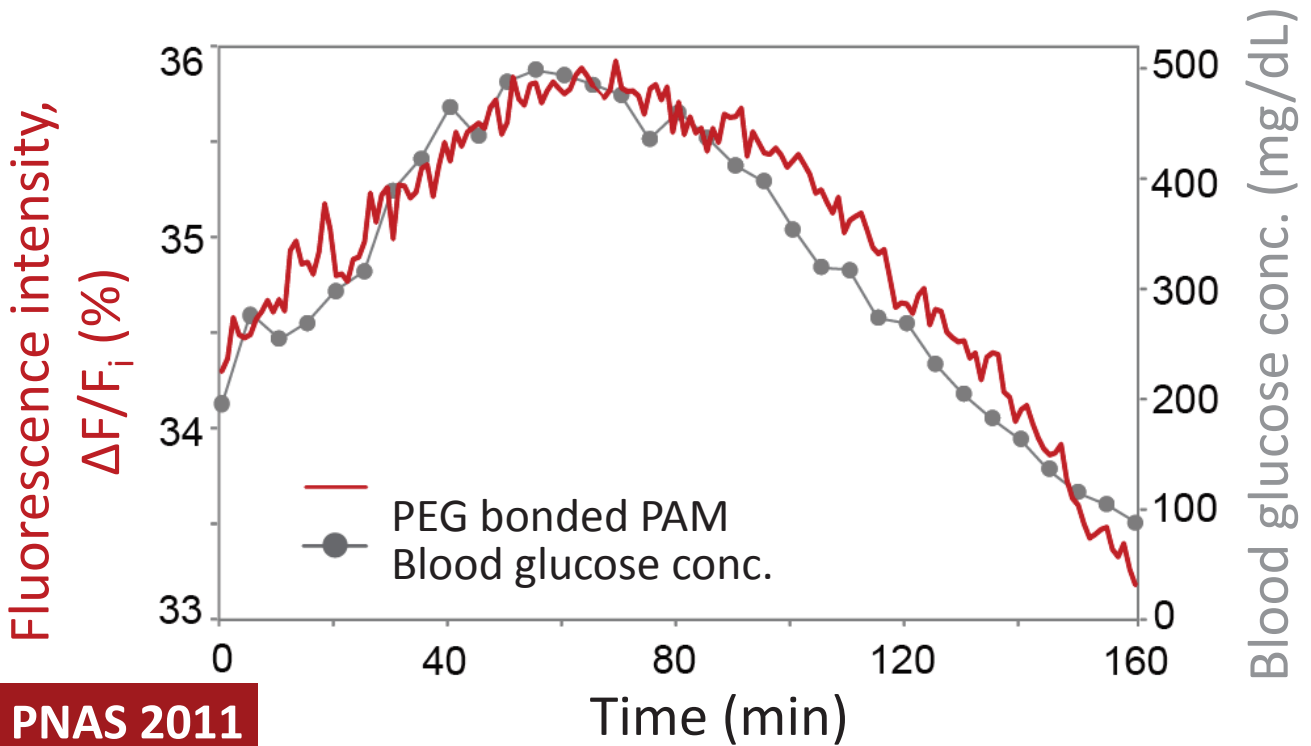
PNAS 2011

ファイバーの埋め込み



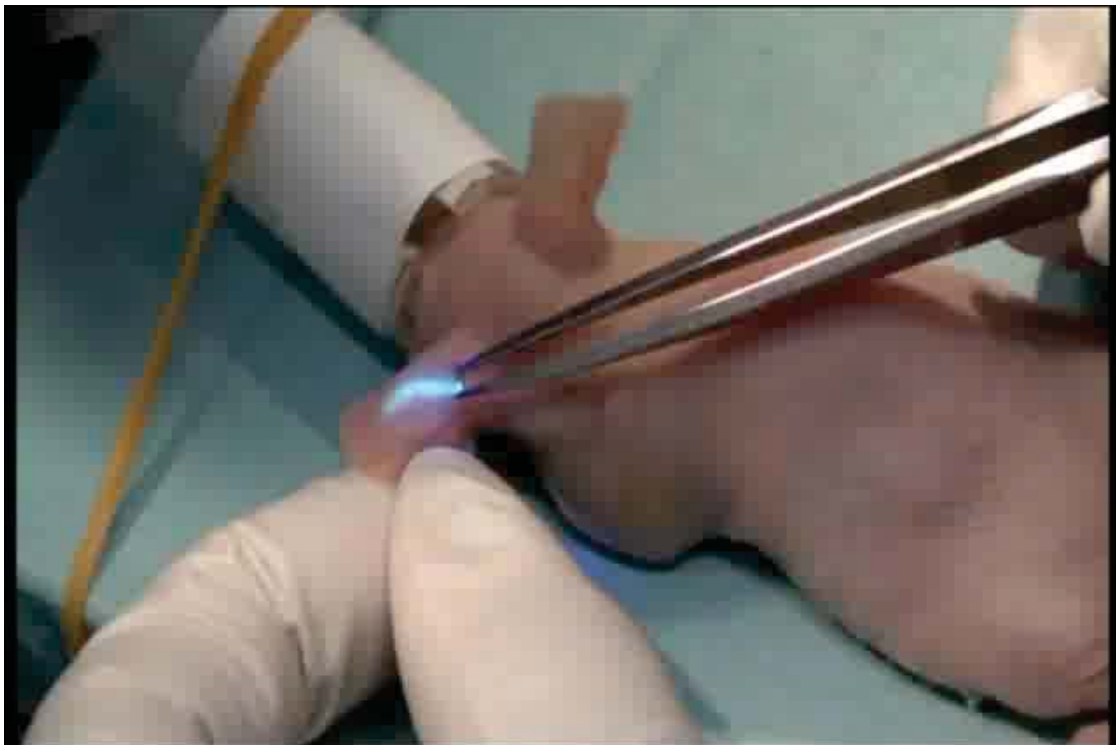
PNAS 2011

140日後も計測に成功！

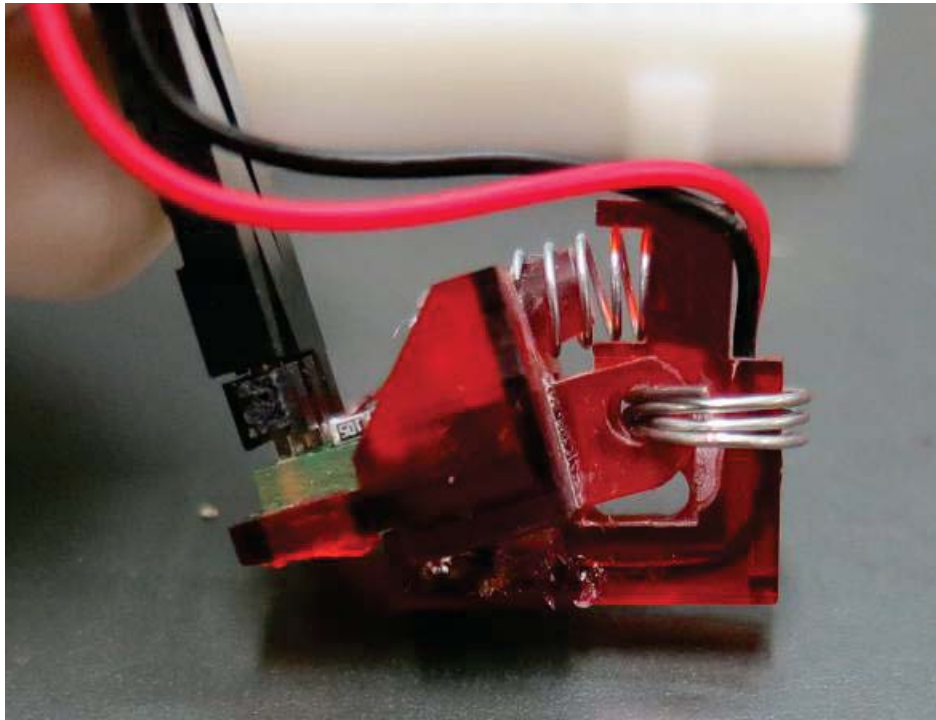


PNAS 2011

取り外しも簡単！



小型計測器の開発

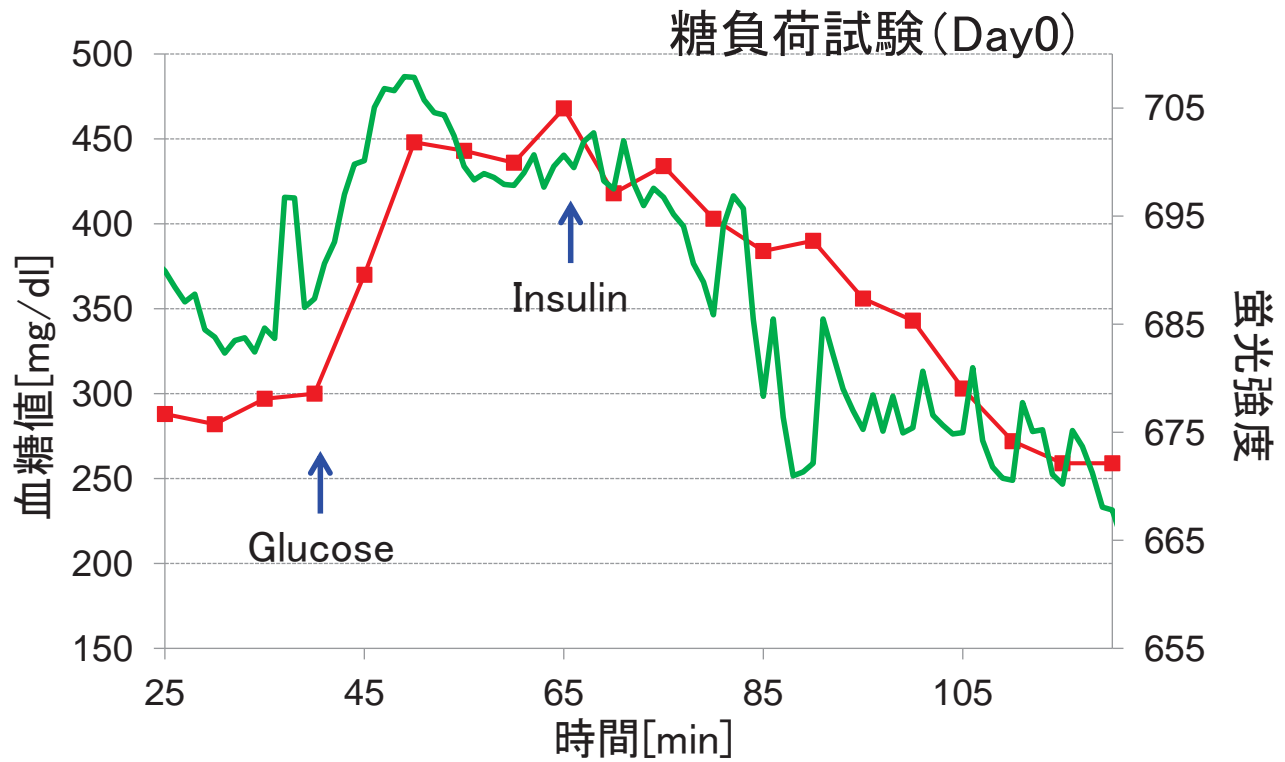


クリップ型蛍光測定デバイスの開発

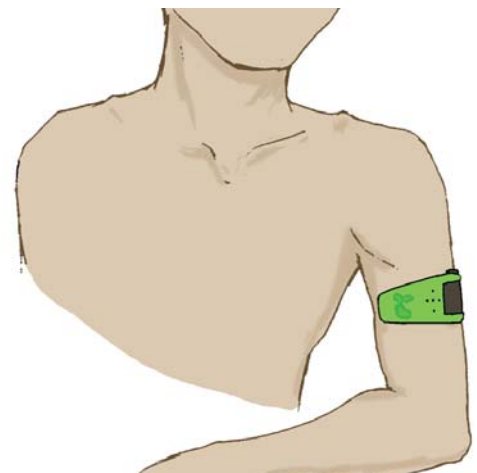


PD&LEDの簡単な構造でも、測定可能であることを確かめた。

クリップ型蛍光測定デバイスの測定結果



将来: 誰でも簡単! 24時間体調モニタリング



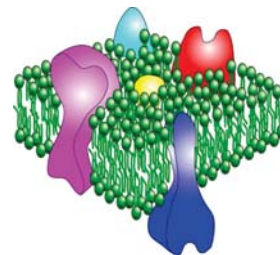
血糖値などのバイタルサインの常時計測

世界の糖尿病市場
 ・患者数: 3億6600万人
 ・血糖計市場規模: 96億ドル

LifeBEANSが注目したバイオ・有機材料

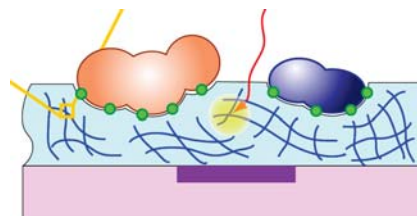
(1)脂質2重膜

→ 超高感度化学量センサへ応用



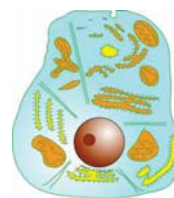
(2)ハイドロゲル

→ 埋め込みデバイス界面へ利用
(血糖値センサなど)



(3)細胞

→ 生体組織の3次元形成
動物実験が要らない創薬プロセス



動物実験をなくした薬物動態解析実験



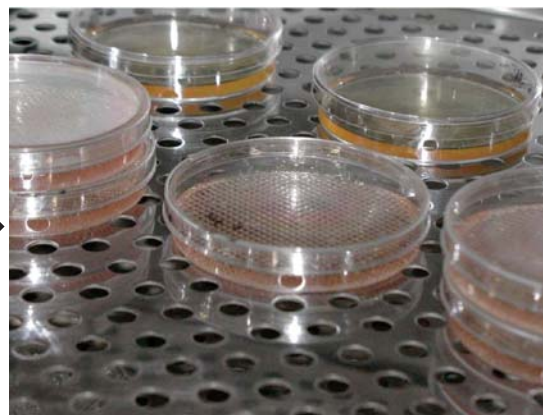
Much time
Much compounds
Not human



Low cost
Human cells

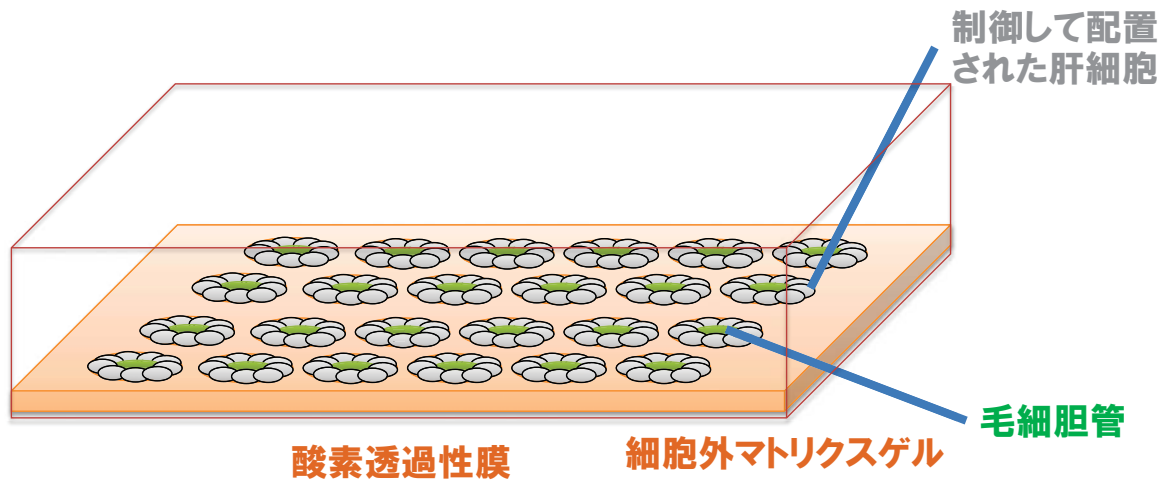


動物実験

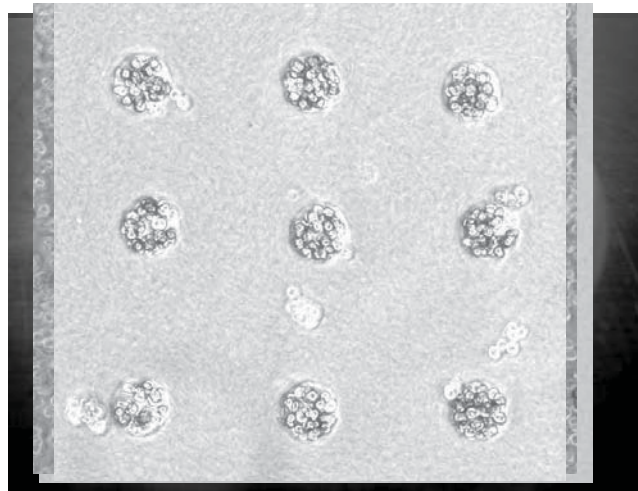
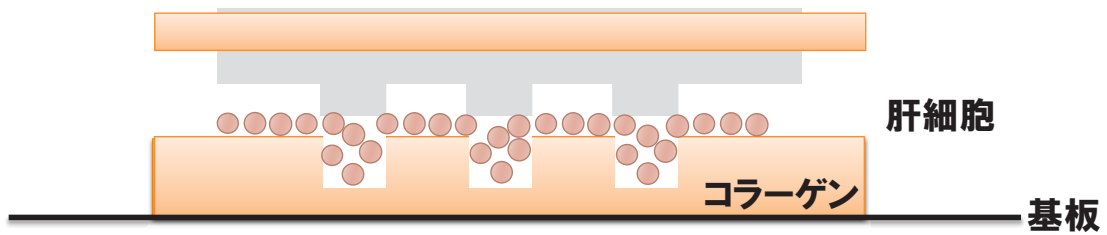


細胞実験

挑戦:「胆管」を所望の位置に配置し、胆汁を回収する。

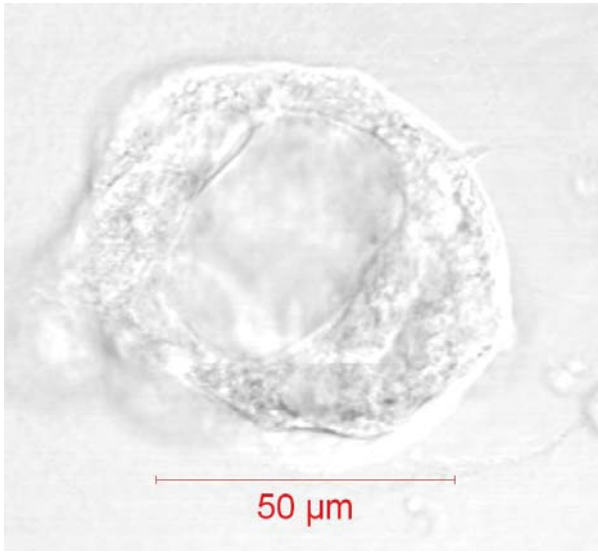


肝細胞の3次元培養系をつくる！

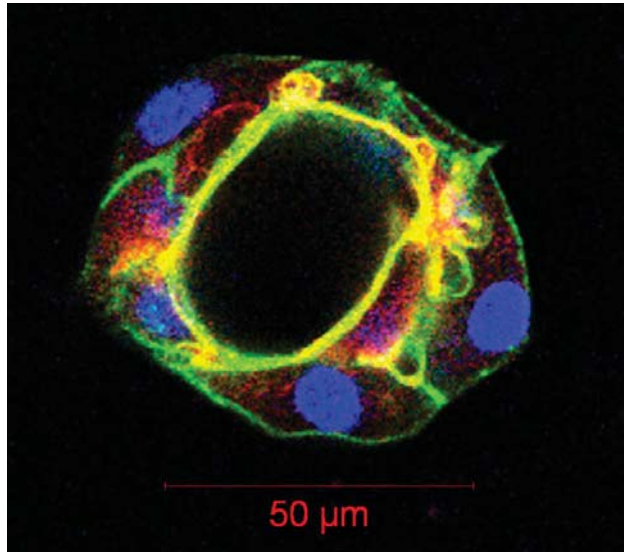


肝細胞塊内部に形成された胆管の構造

明視野像

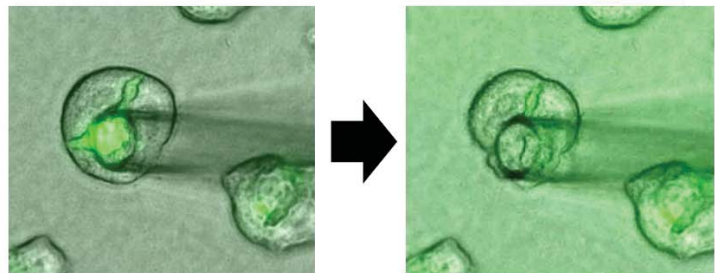
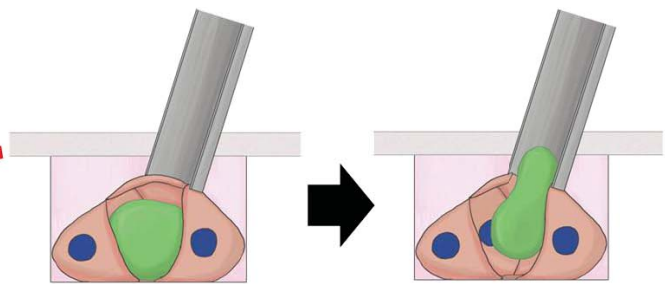
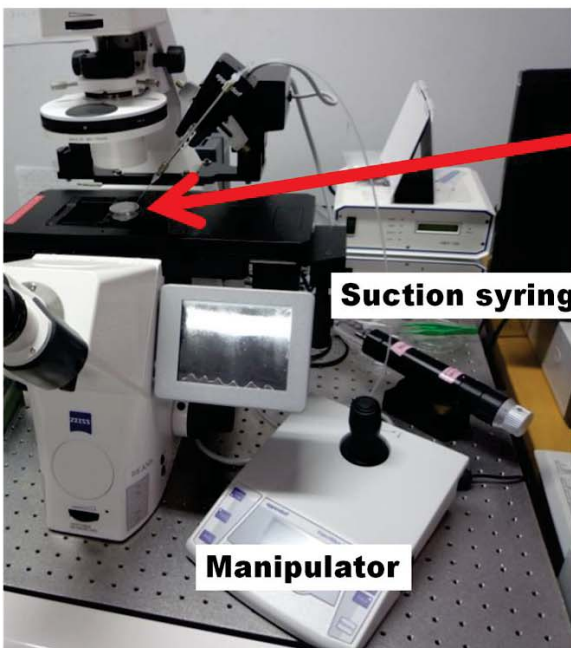


核 細胞膜 胆管膜



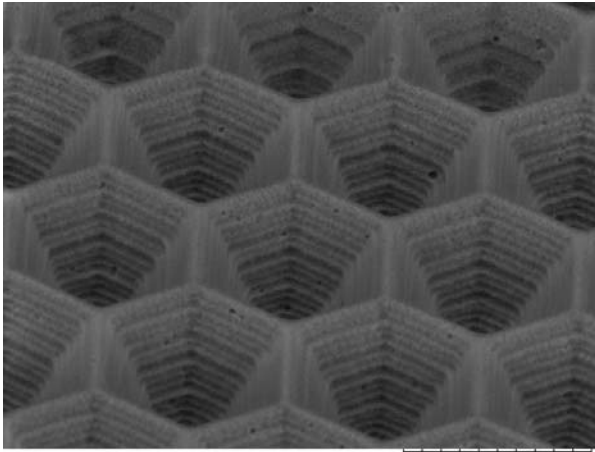
肝細胞塊の中央に胆管が形成された

胆汁を回収する！

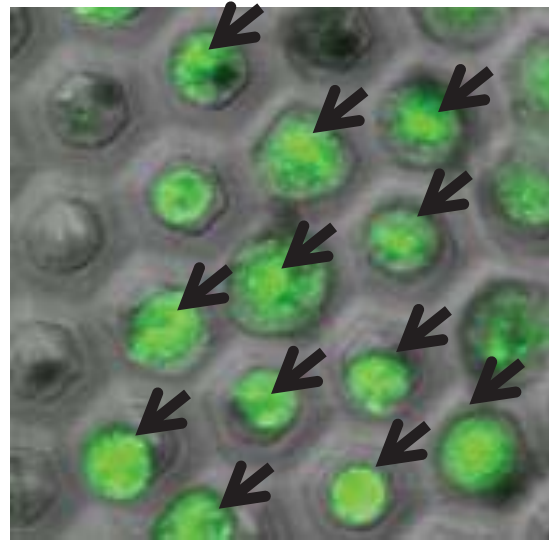


ヒトの肝細胞から胆管形成に成功！！

少量かつ貴重な「ヒト」肝細胞



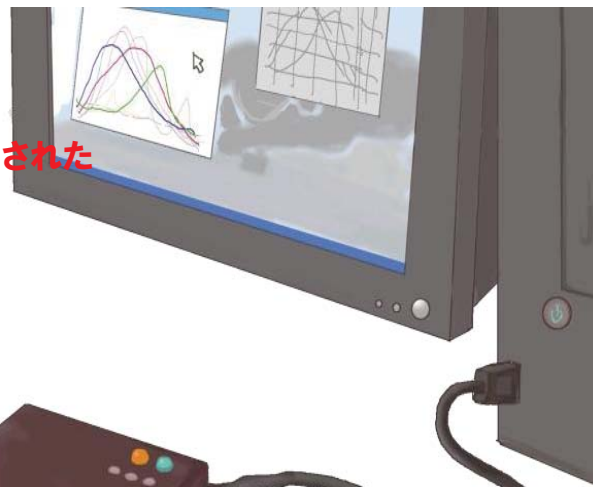
Miniscope 0097 2012/11/30 14:41 L D3.4 x600 100 um TM-1000



将来：動物実験を使わない 高速薬物動態解析



3次元ゲル内に配置された
肝細胞組織



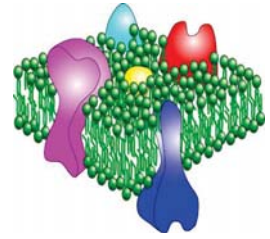
肝細胞組織培養デバイス

LIFE研究項目と自主目標

①脂質2重膜安定界面形成プロセス

【自主目標】

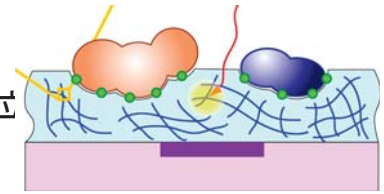
・24時間以上安定な脂質膜形成プロセスの確立



②ハイドロゲル安定界面形成プロセス

【自主目標】

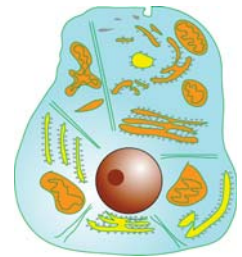
・3ヶ月以上体内で安定して機能する界面形成プロセスの確立



③細胞の3次元ヘテロ組織構造形成プロセス

【自主目標】

・胆管をデバイス上に形成し、薬物動態計測を可能なヘテロ組織形成プロセスの確立



「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

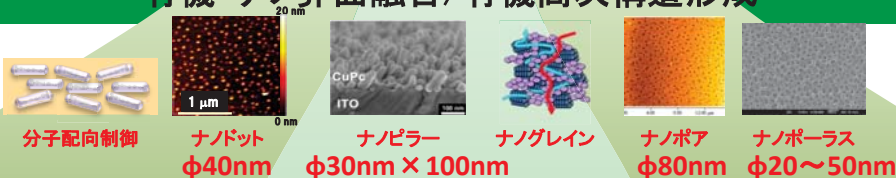
事後評価分科会資料7-1-1B

プロジェクトの詳細説明資料 有機材料融合プロセス技術の開発

平成25年5月24日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
技術開発推進部

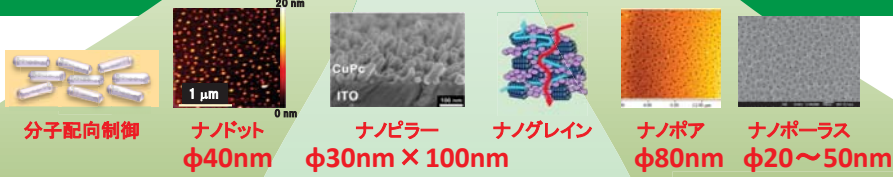
有機・ナノ界面融合/有機高次構造形成



高発光効率の有機EL 高効率の有機薄膜太陽電池 有機・無機熱電デバイスの実用化



有機・ナノ界面融合/有機高次構造形成



高発光効率の有機EL

高効率の有機薄膜太陽電池

有機・無機熱電デバイスの実用化

有機の特長である
大面積かつ安価なプロセスにフォーカス



有機材料融合プロセス技術の研究推進体制 Life BEANS九州

研究開発項目	研究開発テーマ	九州大学	BEANS研究所								
			九州先端科学技術研究所	九州工業大学	3D BEANS 東北大学	リンテック(株)	パナソニック(株)	大電(株)	東京大学	オリンパス(株)	(株)デンソー
	研究マネジメント	○	○								
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成 【有機太陽電池】	○				○	○	○			
	(1B)-2 トップダウンプロセスによるナノ構造形成 【有機薄膜エッチング】	○			○						
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成 【有機ELデバイス】	○				○	○	○			
	(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価 【熱電デバイス】	○		○		○					
BEANS 成果促進	赤外線共鳴アンテナへの適用 【赤外線センサ】	○	○					○		○	○

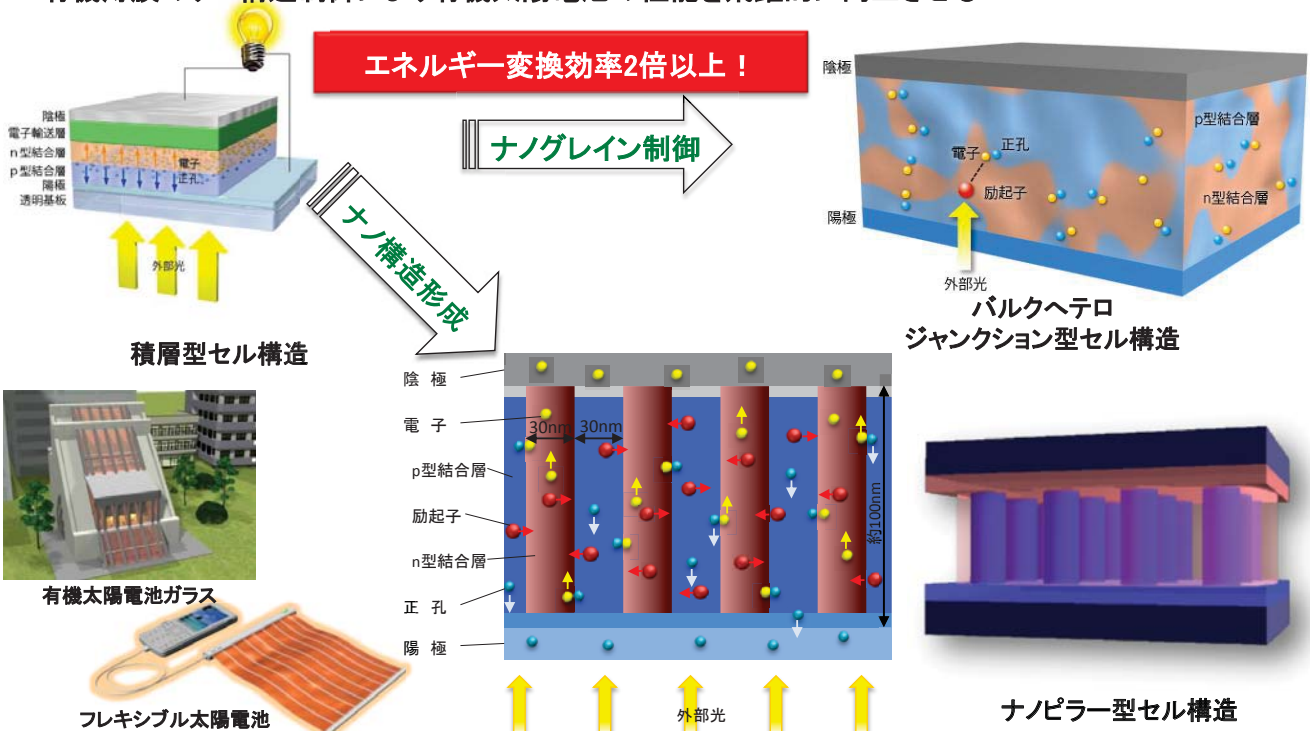


Life BEANSセンター九州 研究開発目標の達成状況

研究開発項目	研究開発テーマ	開発目標 ※黒文字:当初目標、赤文字:加速目標	達成状況	結果
(1B) 有機・ナノ界面融合プロセス技術	(1B)-1 ナノマーキング・配向制御によるナノ構造形成	<ul style="list-style-type: none"> ・200nm以下の間隔を有するナノ構造体表面への配向・被覆プロセスの開発 ・有機薄膜の分子配向制御プロセスの開発と、光電変換デバイスの変換効率の20%向上 ・材料・デバイス構造の最適化による、光電変換効率を30%向上(効率8%) ・タンデム型有機薄膜太陽電池において単層セルに対し、2倍以上の電圧(Voc)、及び効率20%向上を目指す ・セルの信頼性を評価し、実用化への課題抽出 	◎ ◎ ○ ◎ ◎	<ul style="list-style-type: none"> ・100nm以下のナノ構造体への配向・被覆に成功 ・プロジェクト開始時から効率2.2倍(3.2%→7.0%)を達成 ・材料・ナノ構造の最適化により8%の達成の可能性を示す ・多層化による6倍のVoc、タンデム化により効率1.85倍を達成 ・効率10%を達成への開発課題を抽出
	(1B)-2 トップダウンによるナノ構造形成	<ul style="list-style-type: none"> ・有機薄膜の損傷によるデバイス特性の低下を10%以下に抑える中性粒子ビームエッチングプロセスの開発 	◎	<ul style="list-style-type: none"> 特性劣化、約7%に押さえるプロセスを開発
(2B) 有機高次構造形成プロセス技術	(2B)-1 有機分子の構造・結晶制御による高次構造形成	<ul style="list-style-type: none"> ・自己組織化ナノ構造の形成プロセスの開発 ・径50nm以下の有機ナノピラー構造 ・100nm以下の均一ポアを有する有機ナノポーラス構造 ・ライン・アンド・スペース100nm以下の網目や直線構造 ・陰極上へのナノ構造形成による発光デバイスの光取り出し効率20%向上 ・分子配向性発光材料の多色化、及びPL量子効率80%の実現 	◎ ◎ ◎ ◎	<ul style="list-style-type: none"> ・径30nm、長さ100nmのナノピラー、80nmのナノポア、100nm以下のナノポーラスを実現 ・光取り出し効率31%向上 ・黄、緑、赤を実現 ・PL量子効率85%を実現
	(2B)-2 ナノポーラス構造形成と熱電特性評価	<ul style="list-style-type: none"> ・有機半導体ナノ構造を熱電変換デバイスに適用し、熱電特性(パワーファクター)PF = 10μWm⁻²K⁻²以上の達成 ・有機半導体水平型デバイスの更なる高性能化、及び垂直型のデバイス構造での水平型と同等のパワーファクターの実現 ・シミュレーション技術を活用した熱電特性評価法の確立 ・BCPによるナノポーラス熱電半導体膜形成プロセス最適化によりZT=1.0超のフレキシブル熱電半導体デバイス作製 	◎ ○ ◎ ◎	<ul style="list-style-type: none"> ・PF = 36μWm⁻²K⁻²を達成 ・塗布プロセス対応技術開発 ・垂直型デバイスを試作するも、リーク等により特性は未確認 ・面内熱伝導率測定法を確立 ・p/nとも約ZT=1.5を達成し、フレキシブルデバイスを作製

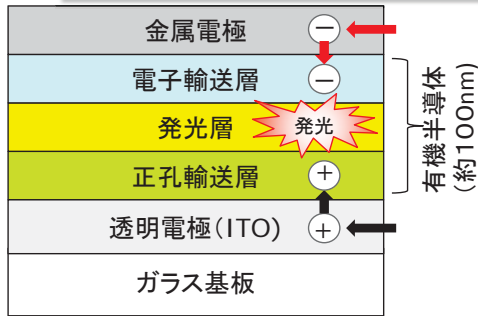
デバイスにおける有機材料のナノ構造形成の重要性2: 有機太陽電池

有機薄膜のナノ構造制御により有機太陽電池の性能を飛躍的に向上させる

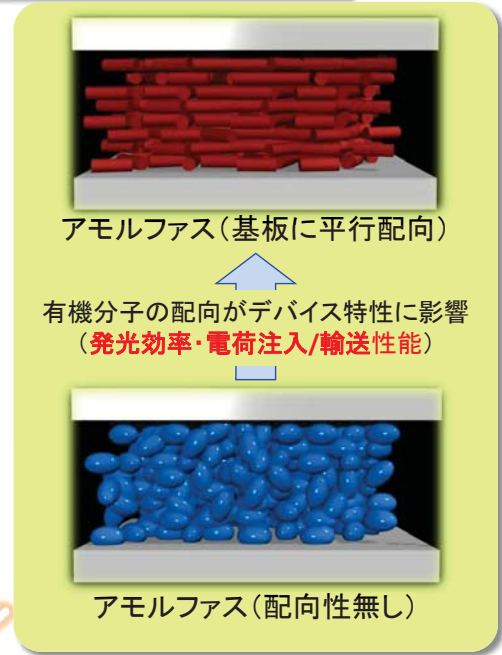


デバイスにおける有機材料のナノ構造形成の重要性1: 有機EL①

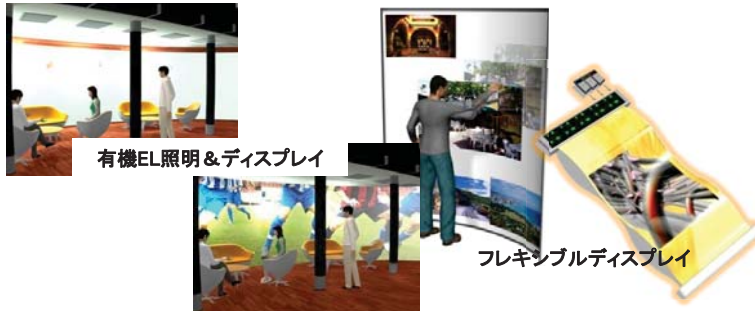
分子配向により光取り出し効率1.6倍！ 移動度10倍以上！



有機ELの発光原理



分子配向と有機EL特性



デバイスにおける有機材料のナノ構造形成の重要性3: 熱電デバイス

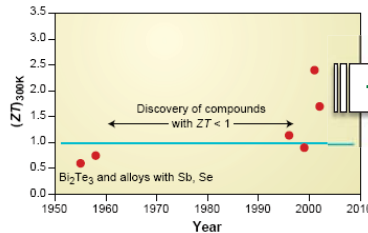
低コスト・大面積・フレキシブル、かつ高性能化をめざす

バルク材料の2倍以上の熱電特性を達成！

生活空間にある廃熱を利用できる唯一の方法

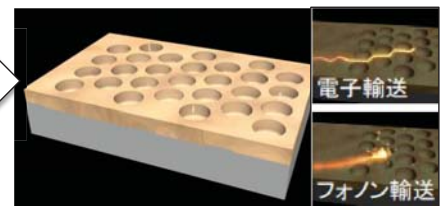
高効率化
大面積・フレキシブル化

ナノ構造導入によりバルク材料の物性を超える熱電特性を実現



ナノポーラス化

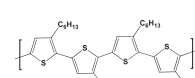
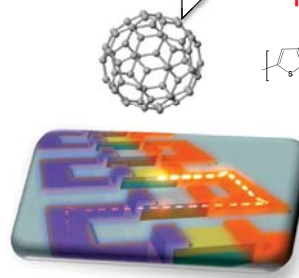
100nm以下のナノポーラス構造による高電気伝導度、低熱伝導度を両立



世界トップレベルの有機熱電デバイス

熱伝導度の小さい有機半導体の応用

ナノレベルの膜厚制御と新規デバイス構造による高い熱電特性の達成



Cell_p

Cell_n

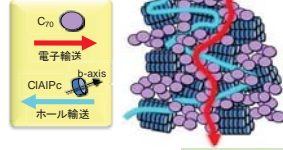
F ₄ -TCNQ (5 nm)
Pentacene (8 nm)
HMDS Substrate
Cs ₂ CO ₃ (5 nm)
C ₆₀ (50 nm)
HMDS Substrate

ナノグレイン・配向制御によるナノ構造形成が 有機太陽電池の光電変換特性を飛躍的に向上: 従来比2.2倍を達成

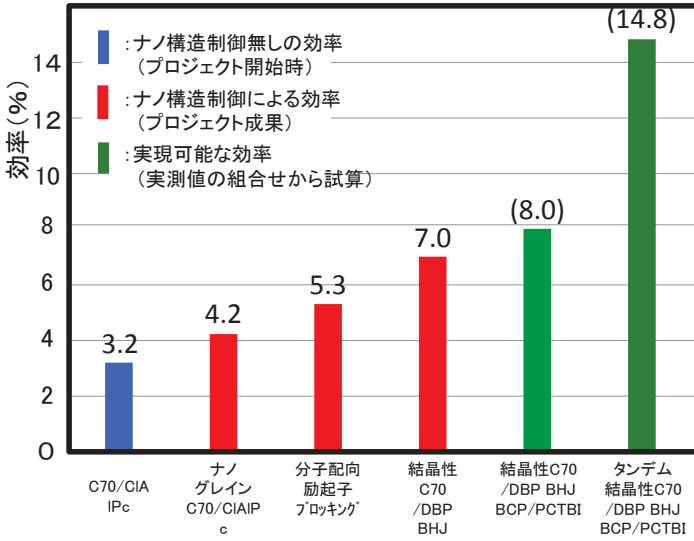
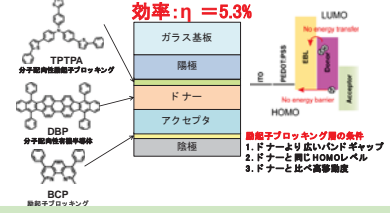
ナノ構造・分子配向制御により
光電変換効率を従来比2.2倍

デバイス構造最適化 → 8.0%
タンデム化 → 14.8%
達成可能性を示す

効率: $\eta = 4.2\%$



分子配向性有機薄膜太陽電池の基本構造



効率: $\eta = 7.0\%$

①ナノグレイン制御 & 結晶性C70

③CRZに有機EL用電子輸送材料を採用

効率: 14.5%向上
 $7.0 \times 1.145 = 8.0\%$

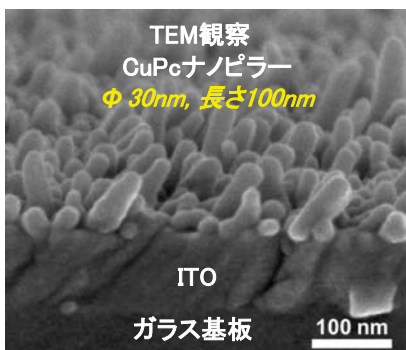
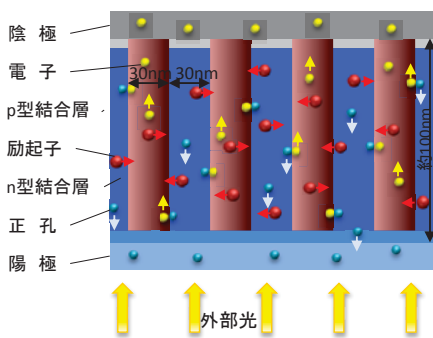
②陰極側バッファ層の最適化

タンデム化により
単層セルに比べ
1.85倍の効率を実現

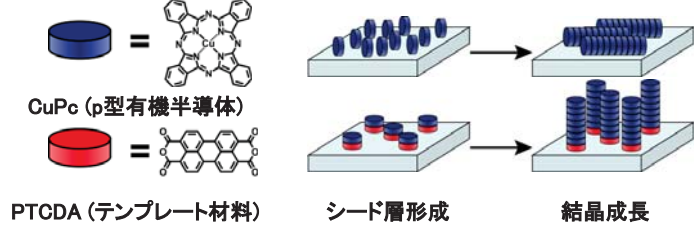
3つの手法を同時に実施
 $7.0 \times 1.145 \times 1.85 = 14.8\%$

有機ナノピラー構造形成と有機太陽電池への応用

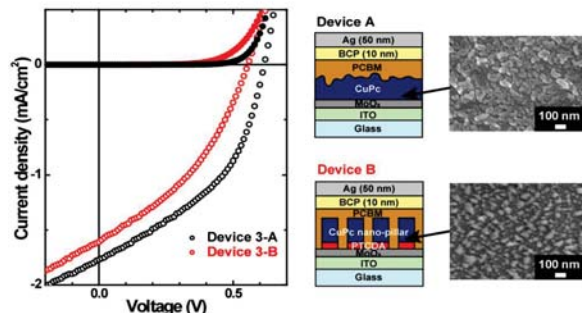
理想的とされる太陽電池構造



ナノピラー形成方法



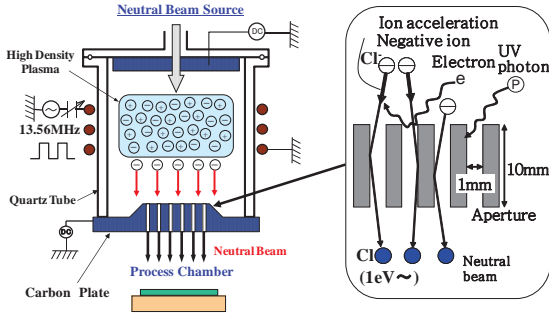
太陽電池特性の比較



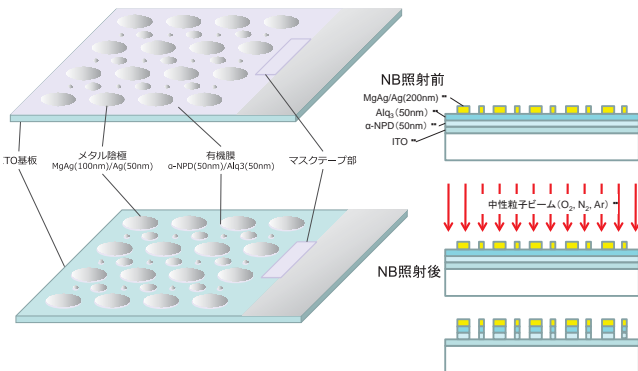
	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	\square (%)
ピラーなし	-1.77	0.61	0.43	0.47
ピラーあり	-1.61	0.56	0.37	0.33

中性粒子ビームによる有機薄膜の低損傷エッチング

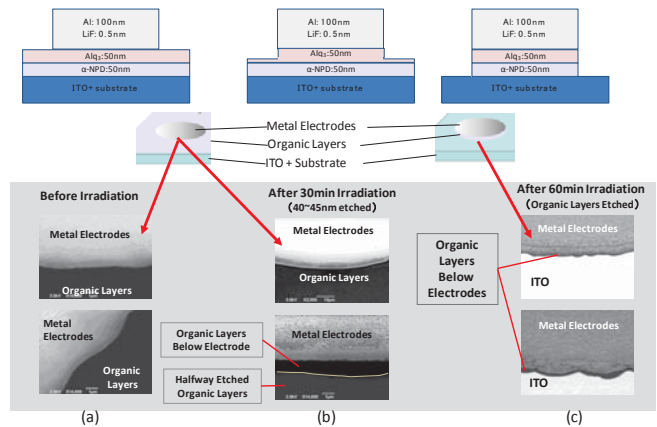
中性粒子ビームエッチング装置の概要



中性粒子ビームによる円盤形有機ELデバイス作製



中性粒子ビームによる有機薄膜エッチング結果

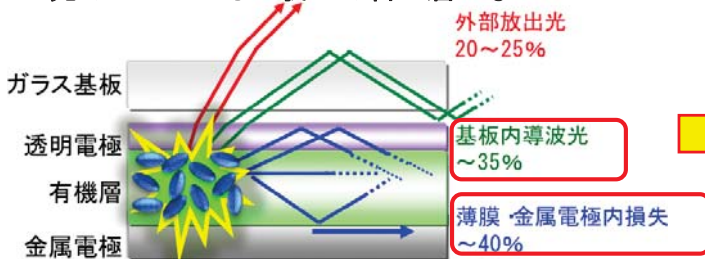


中性粒子ビームにおいて特性劣化7%: 目標を達成

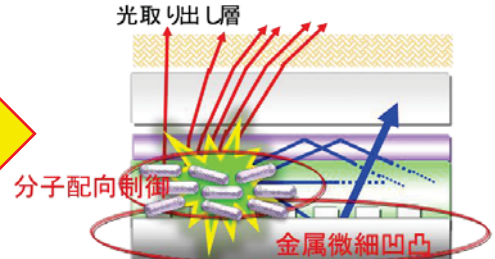
		V _{th}		V @ 10m A/cm ²	
		(V o l t a g e)	Ref. との比較	(V o l t a g e)	Ref. との比較
中性粒子ビーム照射	Ref.	2.09		7.98	
	N 2 N B	2.09	1.00	8.53	1.07
疑似プラズマ照射	Ref.	2.09		5.71	
	N 2 P l a s m a	2.09	1.00	8.80	1.54

分子配向、及びナノ構造による有機EL光取り出し効率の向上

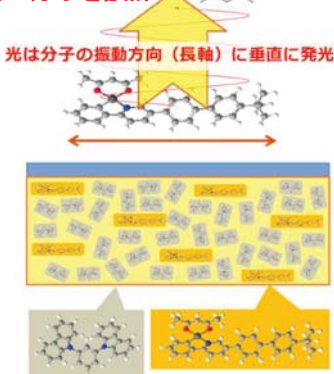
光の20~25%しか我々の目に届かない



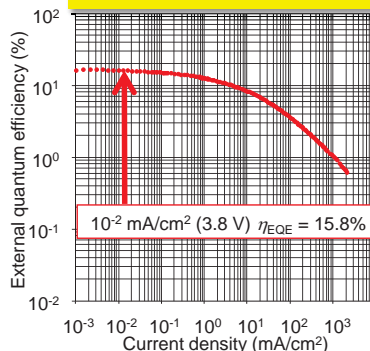
分子配向&ナノ構造で光取り出しアップ



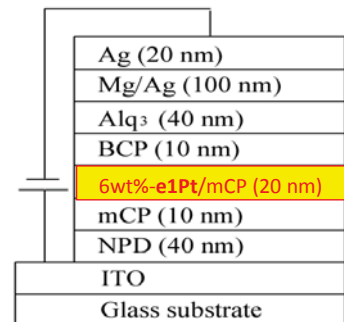
棒状の分子を設計



内部量子効率: 50%
外部量子効率: 16%



光取り出し効率: 32%
従来比: 1.6倍のアップ

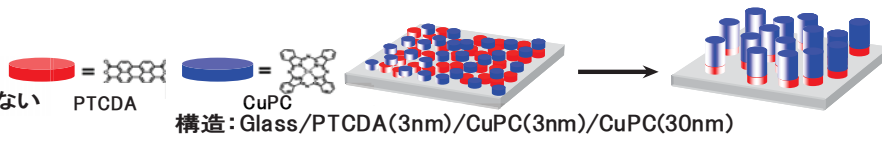


分子配向、及びナノ構造による有機EL光取り出し効率の向上

凹凸基板の特徴と作製プロセス

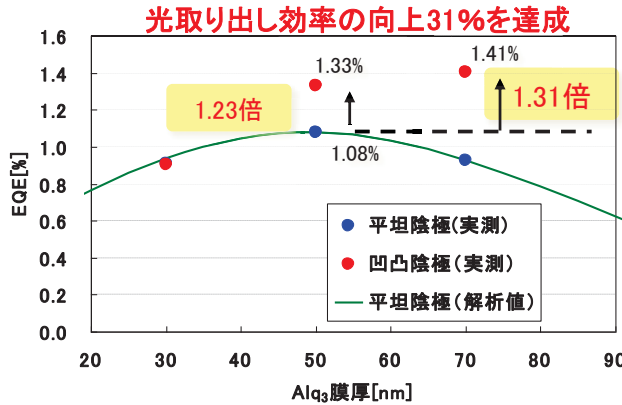
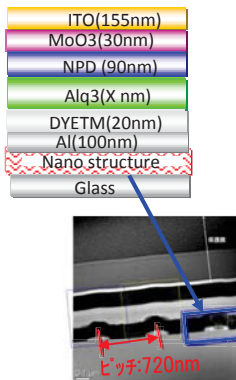
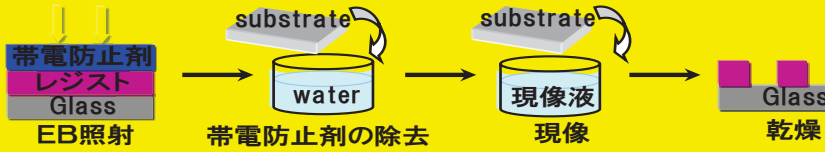
有機ナノピラー

ランダムな微細凹凸
作製時間が面積に依存しない



EBリングラフィー

規則的な微細凹凸
作製時間が面積に依存

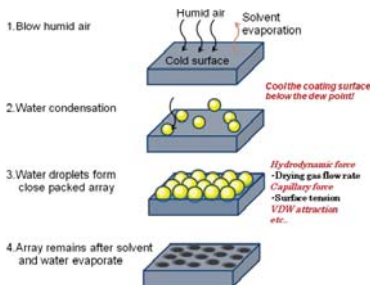


有機EL光取り出し効率
↓
分子配向で1.6倍
ナノ構造導入で1.3倍
組み合わせにより
更なる効率アップが可能

フレキシブル熱電デバイス開発による実用化への可能性を示す
有機・無機ハイブリッド熱電素子でp型:ZT1.3、n型:ZT1.5を実現

狙い: 100nm以下の均質なナノポア構造をテンプレートとしてナノポーラス熱電半導体を形成

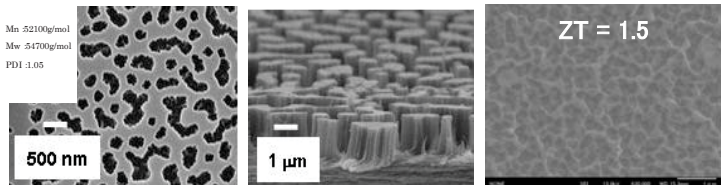
ナノミスト法: 80nmのナノポア構造に成功
しかし、膜厚に制限がありデバイス化が困難



ブロックコポリマー (BCP) をテンプレートとする
有機・無機ハイブリッド材料の熱電デバイス作製

BCPによるテンプレート

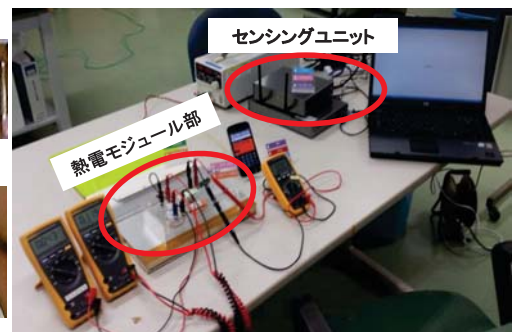
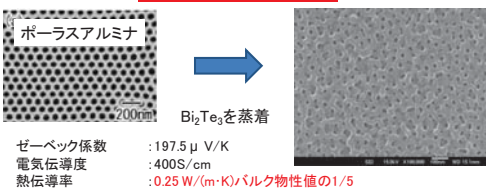
ナノポーラス熱電素子



試作したフレキシブル熱電デバイスとデモンストレーション

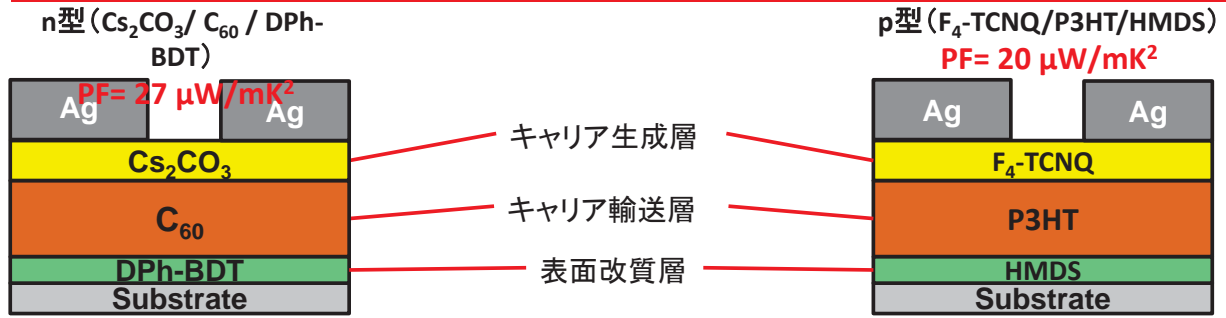
陽極酸化アルミナをテンプレートにZT1.8を達成
しかし、自立膜とならないためデバイス化が困難

ZT=1.8 ★世界トップレベル

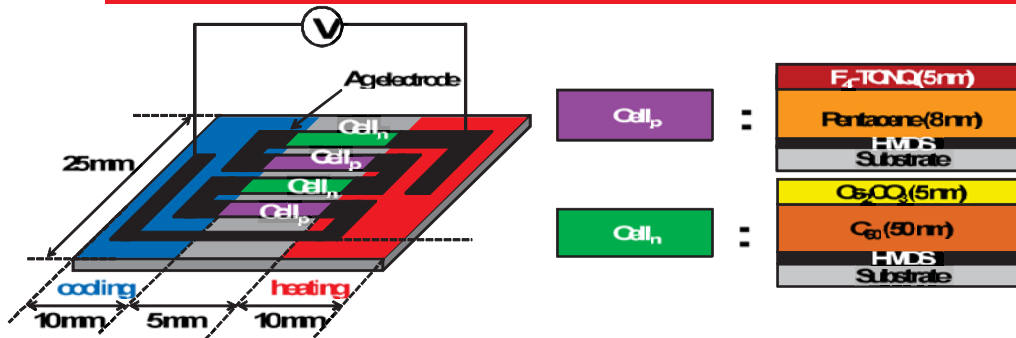


有機半導体応用熱電デバイス
熱電特性(パワーファクター)従来比2桁アップ

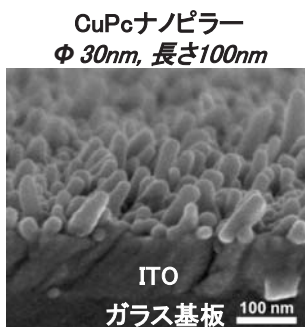
機能分離積層型有機薄膜熱電素子で世界トップレベルのパワーファクターを達成



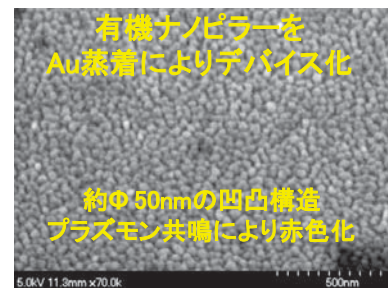
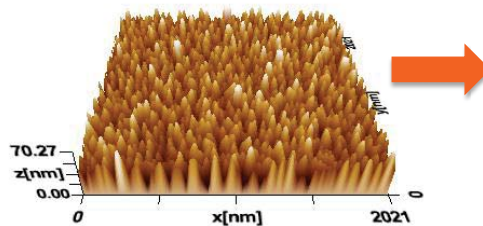
直列有機薄膜熱電デバイスを試作: 実用化への可能性を示す



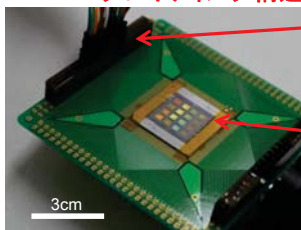
成果促進: プラズモン共鳴アンテナ構造を持つ赤外線センサ
トップダウン構造によるアンテナレイ作製と有機ナノピラーの適用による効果を確認



真空蒸着によるSi基板上への
CuPcナノピラー形成に成功



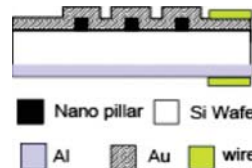
トップダウンによる
Auグレイティング構造形成とアレイ化



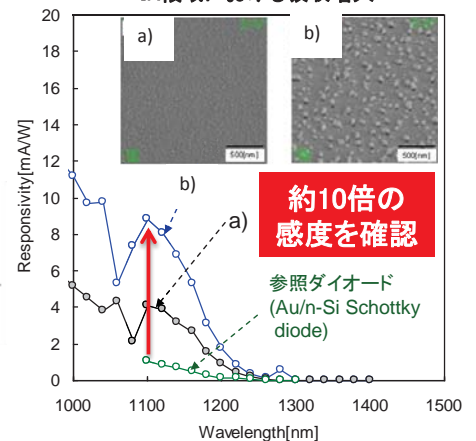
取り出し配線

回折光が見える
箇所がNIR検出部
(4x4アレイ)

CuPcナノピラー利用
Auナノグレイティング



IR領域における吸収増大



約10倍の
感度を確認

参照ダイオード
(Au/n-Si Schottky diode)

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事後評価分科会資料7-1-2

プロジェクトの詳細説明資料 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

平成25年5月24日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
技術開発推進部

事業原簿 V-②



BEANS Laboratory 3D BEANS センター



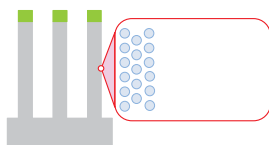
1/22

V-② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

公開

② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

(1)超低損傷・高密度3次元
ナノ構造形成技術の開発

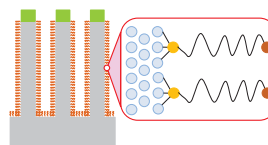


最終目標

被エッチング面の粗さが原子層レベルのシリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)を実用的なエッチング速度により形成し、側壁の傾斜角や等方性・異方性をデバイス構造に対応して高精度に制御する。さらに化合物半導体や誘電材料、光学材料等に本技術を適用する指針を得る。

超低損傷3次元ナノ構造の形状をプロセス変数から予測・設計できるシミュレーション技術を構築し、工業化に対応した大面積基板において均一性を達成する技術指針と装置の基本設計を提供する。

(2)異種機能集積3次元
ナノ構造形成技術の開発



最終目標

3次元構造表面の特定箇所に対し、100 nm以下の径のナノ粒子・自己組織化ドット等を配置し、粒子間隔・密度をデバイス構造に対応して高精度に制御する。その際必要となるナノ構造の接触物間作用力を実用的な精度で測定し、ナノライボロジーモデルを構築する。また、3次元ナノ構造の微細溝や孔(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)に、金属あるいは酸化膜を空隙なく埋め込む技術を確立する。

事業原簿 V - 446



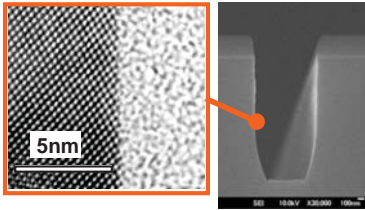
BEANS Laboratory 3D BEANS センター



2/22

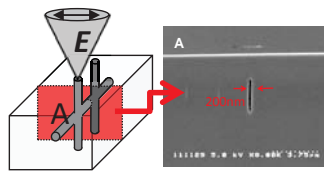
3D BEANSが開発した新プロセスのシーズ (要素研究の成果)

無損傷ナノ加工



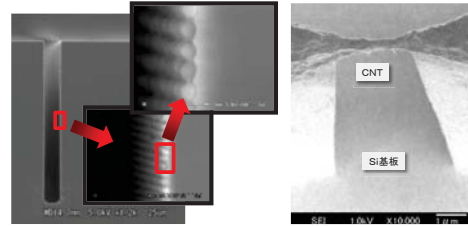
中性粒子ビーム
エッチング

自在に掘る



レーザアシスト
エッチング

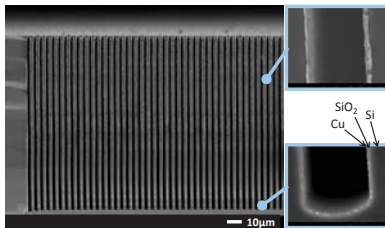
3D構造に並べる



ナノ粒子配列

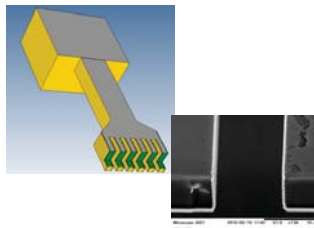
CNT架橋

深い孔に製膜



超臨界流体製膜

高耐久ナノ接点



長寿命ナノ電極

材料を見分けて並べる



ペプチドによる
パターニング

中性粒子ビームエッチング プロセス開発

- 装置導入 (8インチ対応プレ量産機)
- プロセス開発
 - ↑ 実験と理論を組み合わせ
新たなプロセス開発体系を構築
 - ↓
- マルチスケールシミュレーション



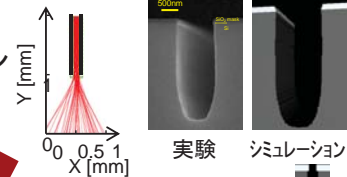
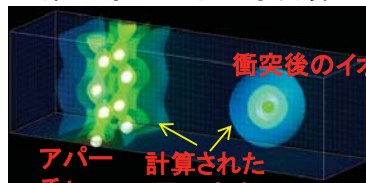
プラズマ
生成
既存

アパーチャによるイオンの中性化

形状シミュレーション

側壁での中性化素過程の
第一原理量子化学計算

モンテカルロ
シミュレーション

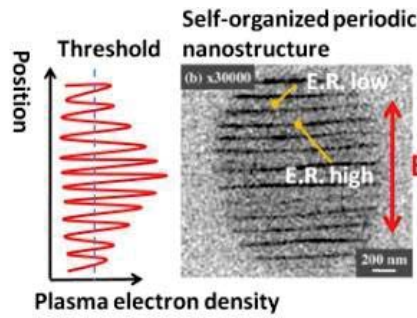
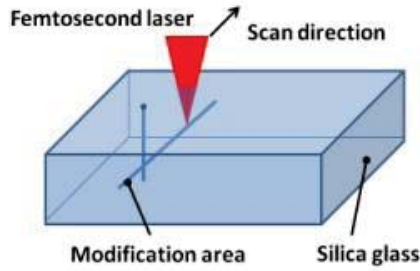


高速化・垂直化
均一性向上の指針獲得

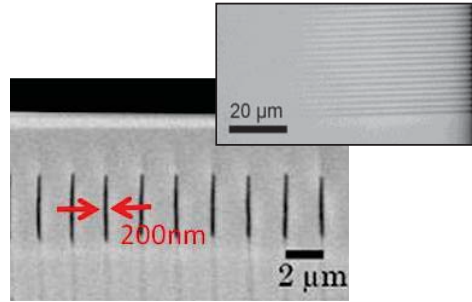
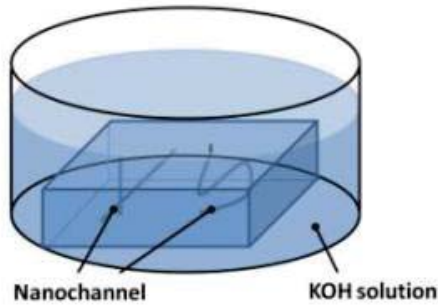
高アスペクト比
アパーチャにより
垂直性向上
(予測)

フェムト秒レーザーアシストエッチング

露光 (レーザー照射)

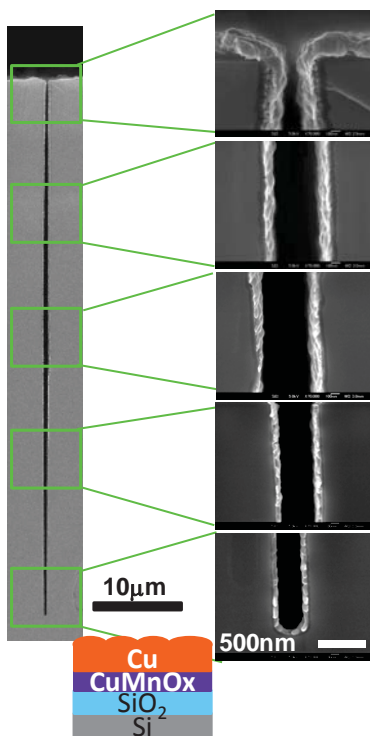


現像 (ウェットエッチ)

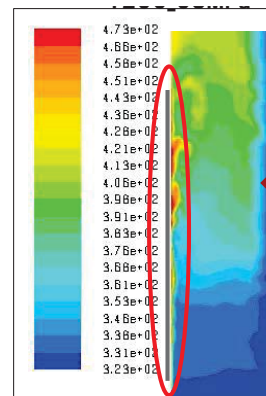


ガラスに埋め込まれたアスペクト比25,000のナノ流路(開口幅100 nm)を形成可能

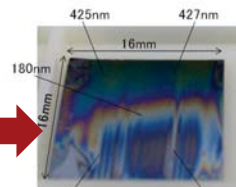
超臨界流体製膜



- 反応媒体: 超臨界CO₂
高溶解能 + 高拡散性
→ アスペクト比100のトレンチに
金属・酸化膜を均一製膜



SiO₂の膜厚ムラ



シミュレーションを活用した装置設計の基礎

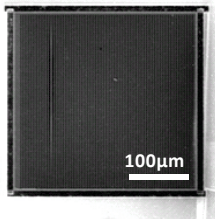
8インチ製膜装置の実証継続中

基板直上の流動状況 (流体シミュレーション)

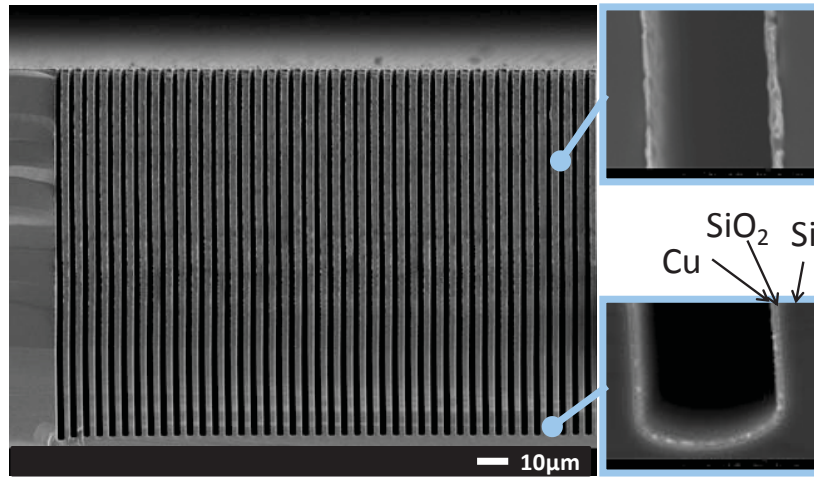
超臨界流体製膜: 高アスペクト比3Dキャパシタ



深掘り3次元トレンチを用いた高容量キャパシタ



Plain view



Cross section

平面状キャパシタに比べて70倍の容量増大(比表面積の増大効果)

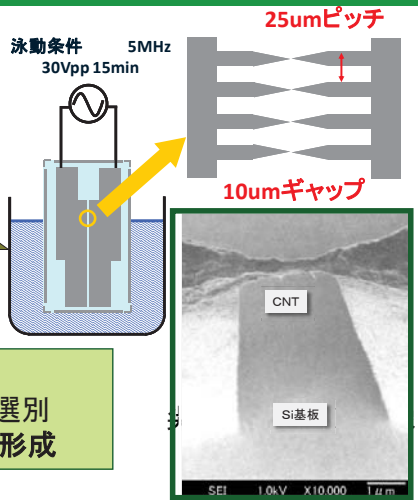


超臨界流体製膜

CNTの誘電泳動によるナノ架橋/ペプチドによる材料選択的結合



精製済み単層CNT溶液



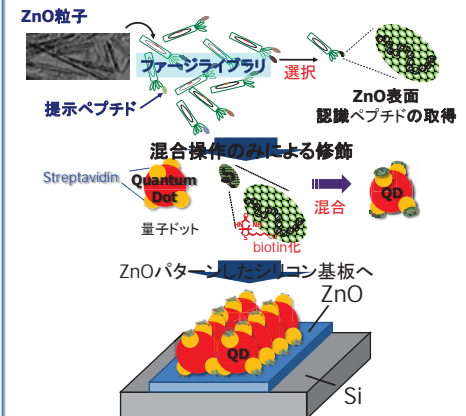
単層・複層
半導体・金属性をあらかじめ選別
→シリコン3次元構造に架橋形成

Si上にパターニングしたZnO膜に
CdSeナノ粒子を選択的に修飾

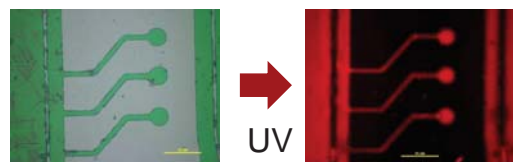


Life BEANSとの連携

分子進化工学的手法: フェージディスプレイ法

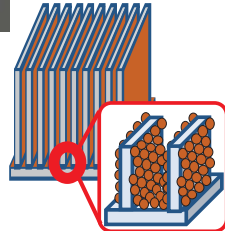
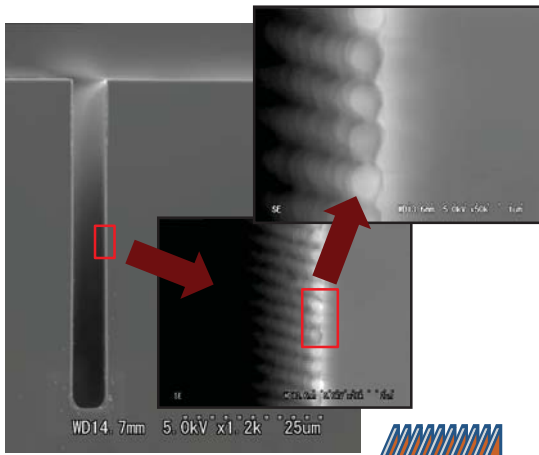


ペプチドの末端官能基を利用
→下地材料を選択してナノ粒子を配列

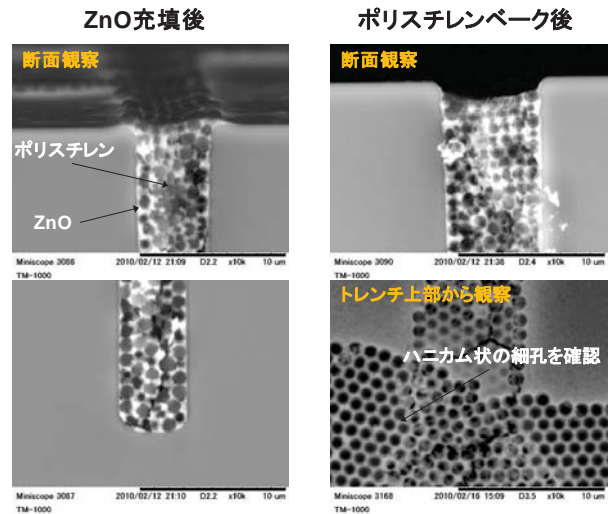


3D構造へのナノ粒子配列

トレンチの側壁に100 nm径のPSナノ粒子を単層自己組織化配列

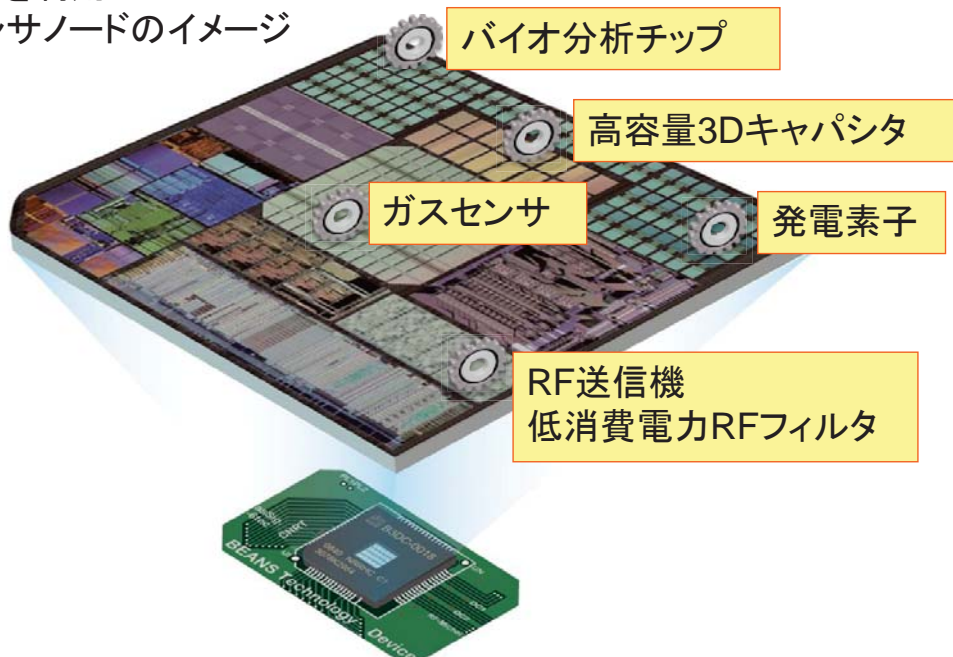


トレンチの内部にナノ粒子を充填
→ハニカム構造形成



デバイスへの適用性検証 (実証研究)

研究開発成果を利用した
オンチップセンサノードのイメージ



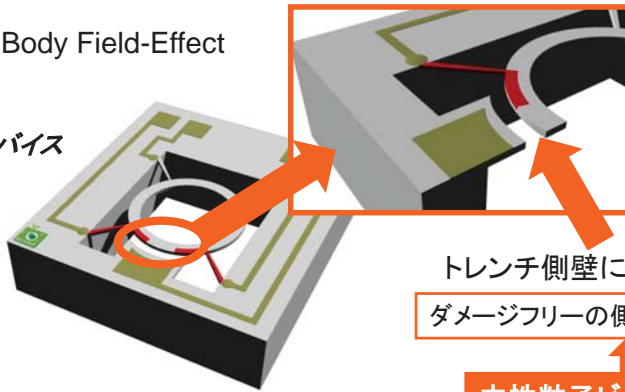
中性粒子ビームエッチング 実証研究のターゲットと目標

VB-FET

Vibrational Body Field-Effect Transistor



新デバイス



MEMS振動子の側壁にMOSFETを形成

- 300MHz帯での動作可能な高周波デバイス(フィルタ等)を試作
- 位相ノイズ等の指標により従来プロセスに対する超低損傷エッチングの有効性を確認

- 0.2 μmギャップ、2μm深さの超低損傷垂直エッチングを実現
- 従来プロセスに対する無損傷エッチングの優勢を明らかにする。

トレンチ側壁に電子チャネルを形成
ダメージフリーの側壁エッチングが必須

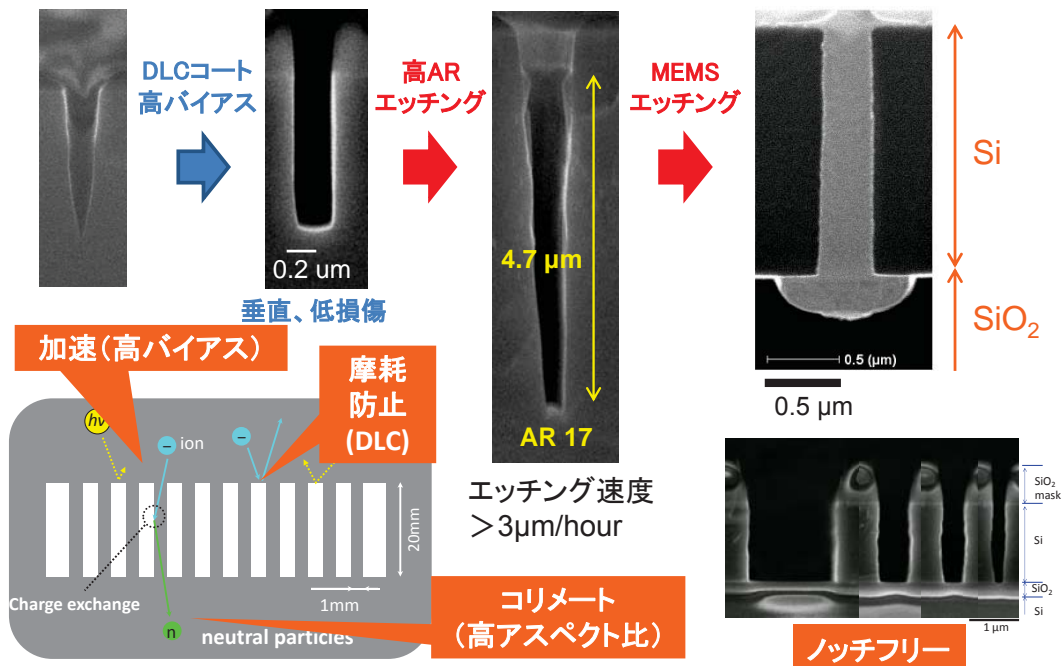
中性粒子ビームエッチング



新プロセス

- 被エッチング面の粗さが原子層レベルの超低損傷シリコン3次元ナノ構造(ナノサイズの開口でアスペクト比が100以上)をエッチング速度0.3μm/min以上により形成
- 既存プロセスであるプラズマエッチングとのプロセス特性をシミュレーションにて比較し、中性粒子ビームエッチングの課題抽出、及び実用化に向けた指針を得る

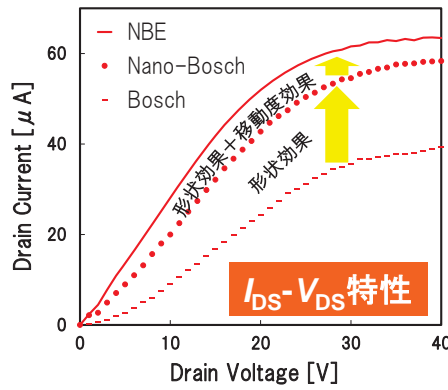
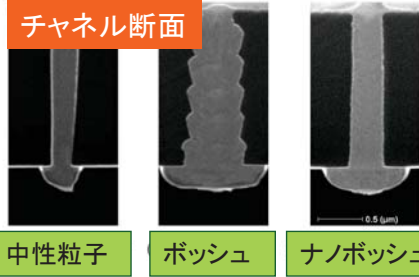
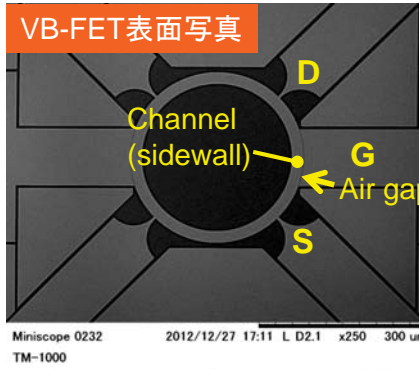
中性粒子ビームエッチング 速度・形状の改善



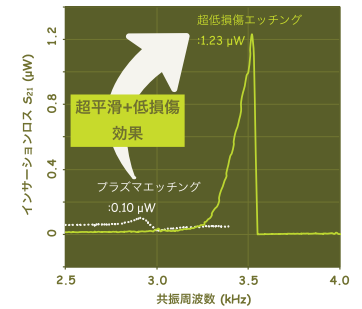
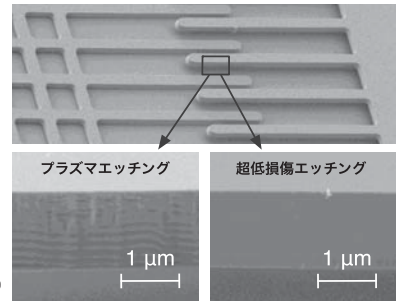
達成度

- エッチング速度0.1 μm/min, アスペクト比20
- シミュレーションにより速度0.3 μm/min, アスペクト比100達成の指針を獲得

中性粒子ビームエッチング デバイス構造による効果実証



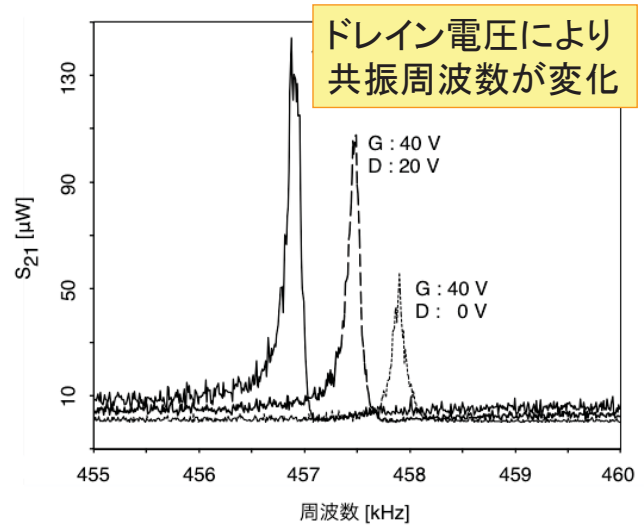
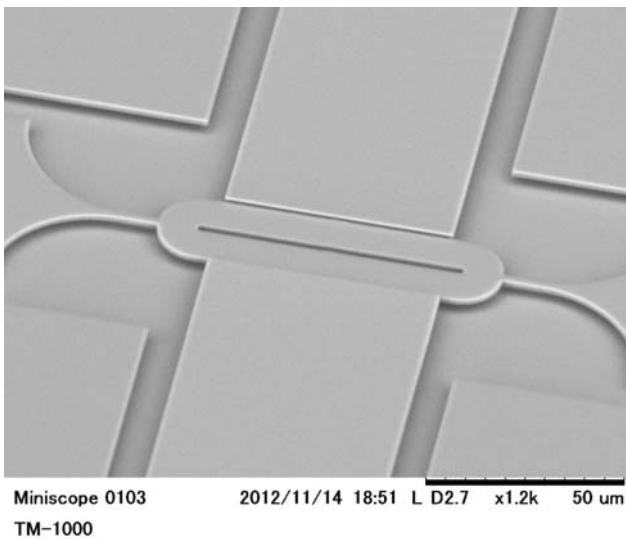
櫛歯振動子の特性



達成度

- 中性粒子ビームエッチングにより
- エアギャップMOSFETの電気特性10%向上
- 櫛歯振動子のQ値50%向上を実証できた。

VB-FETの試作と動作検証



達成度

- VB-FETによる高周波フィルタの試作に成功
- 500 kHz帯でのフィルタ動作を実証

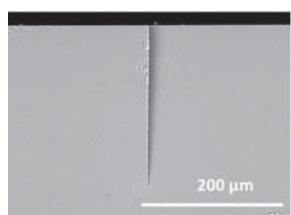
フェムト秒レーザーアシストエッチングによる高アスペクト比微細加工

目標

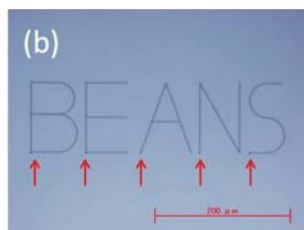
石英、ホウ珪酸ガラス等に対して、流路の長軸1μm以下、短軸100 nm以下、水平方向、垂直方向のアスペクト比がそれぞれ10000、100を実現するプロセスを開発
バイオチップのプロトタイプを作製



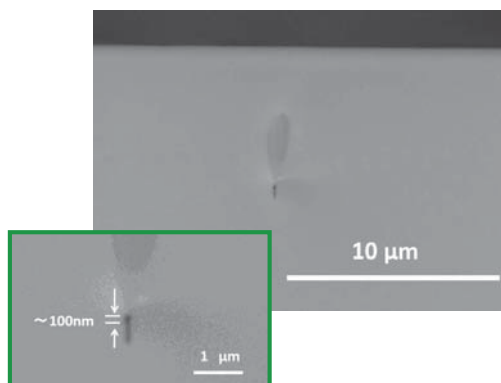
水平方向アスペクト比25000
孔断面の短軸90 nm



垂直方向アスペクト比
1000



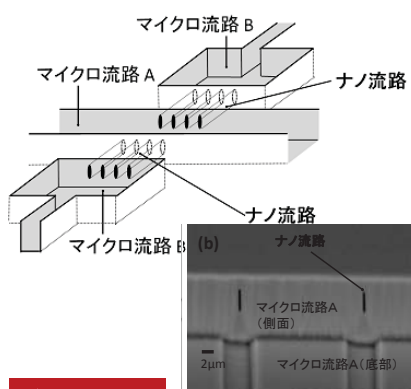
任意形状の埋め込み流路



ホウ珪酸ガラス(D263)のナノ加工
→断面直径100 nmの埋め込み流路を形成可能

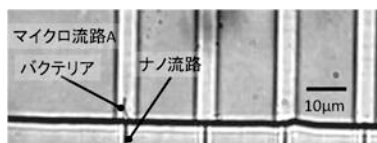
バイオチップのプロトタイプ作製

バクテリア捕獲デバイス

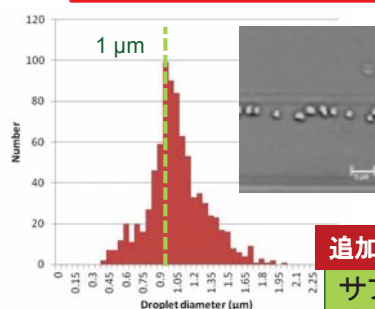
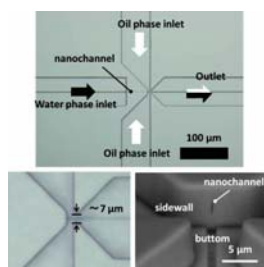
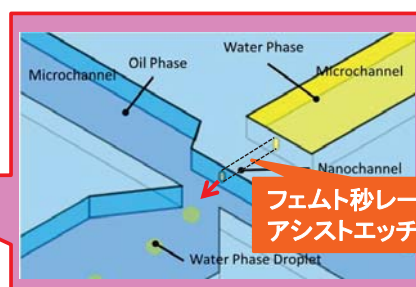
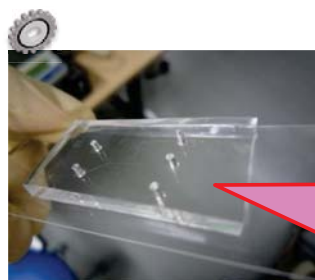


追加的成果

単一バクテリアの捕獲に成功



ナノ液滴生成デバイス



追加的成果

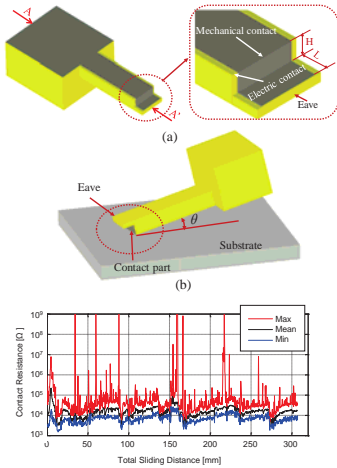
サブミクロン径の液滴を形成可能

耐摩耗マルチプローブの開発

目標

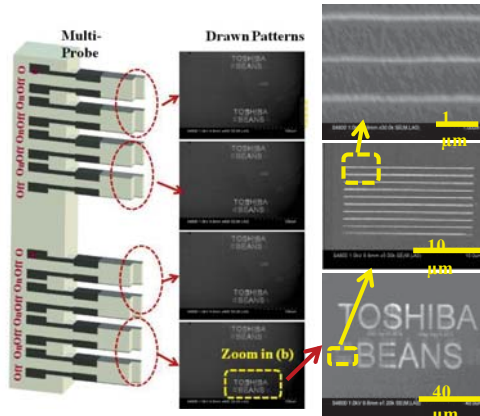
- プローブ先端におけるナノライポロジーモデルを構築
- 先端電極部30 nm以下の耐摩耗マルチプローブを試作、プローブリソグラフィーの性能特性評価
- メートル級の摺動距離を経たプローブの接触抵抗値を1MΩ以下に抑える。

耐摩耗プローブ

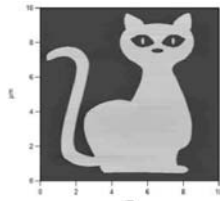
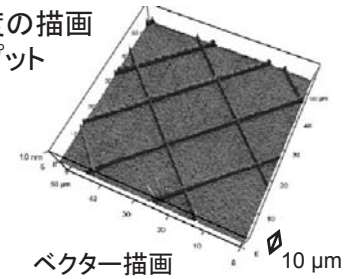


マルチプローブリソ

陽極酸化(デモ)



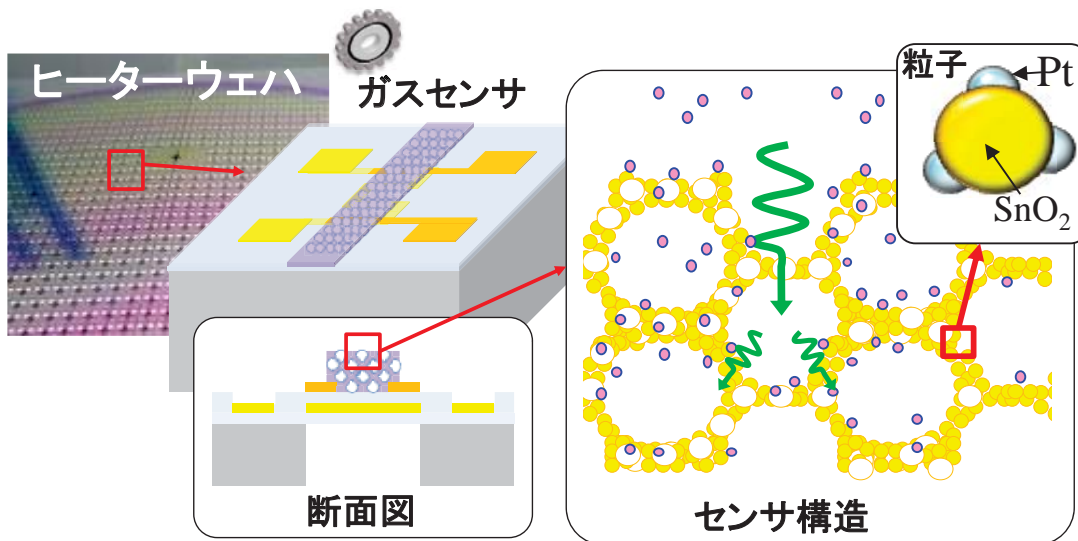
- 10 nm精度の描画
- 高スループット
- 低コスト



達成度

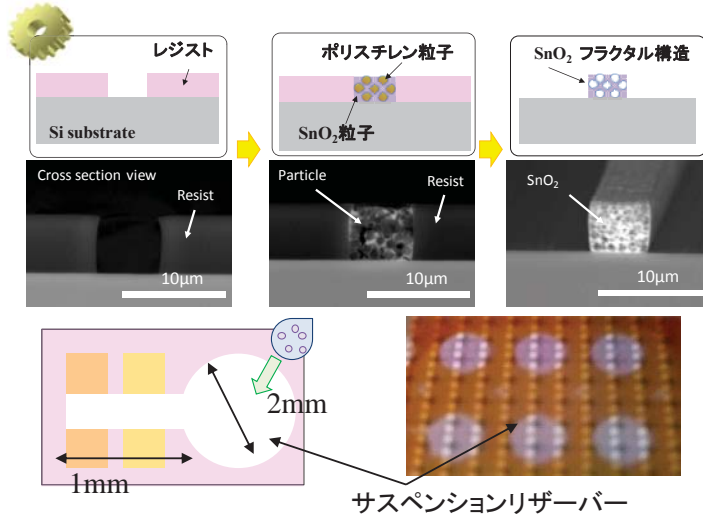
- 先端電極幅が30nm以下の耐摩耗マルチプローブリソグラフィー、2 m摺動後も描画性能を維持
- Ru膜上RuOx膜媒体を用いて、0.3mの摺動試験で持続的に平均接触抵抗値を1MΩ以下に抑制

ナノ粒子配列を用いたガスセンサ

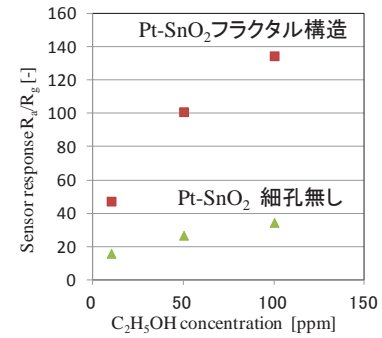


- SnO₂ナノフラクタル構造→大きな比表面積・迅速なガス拡散
- Pt触媒添加→高感度・検出ガス種の選択性
- MEMSホットプレート上に容易に作製可能

マイクロホットプレート上への金属酸化物多孔体形成プロセス



従来型センサ(製品)に比べ大幅な感度向上



SnO₂粒子(直径数nm)
 ポリスチレン粒子(直径 1 µm)
 PtCl₄溶液

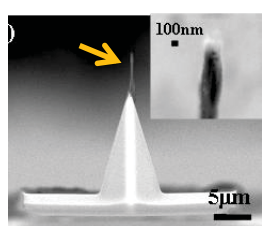
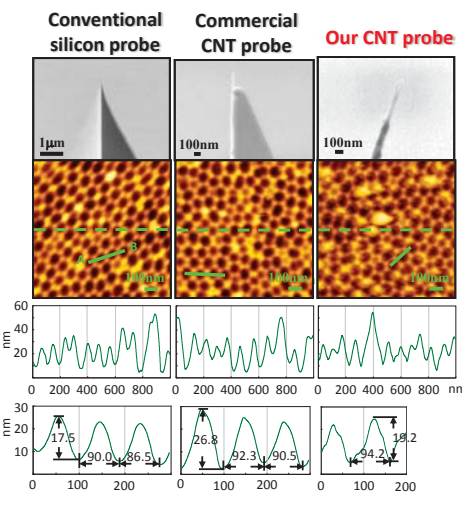
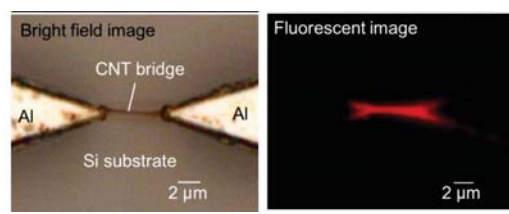
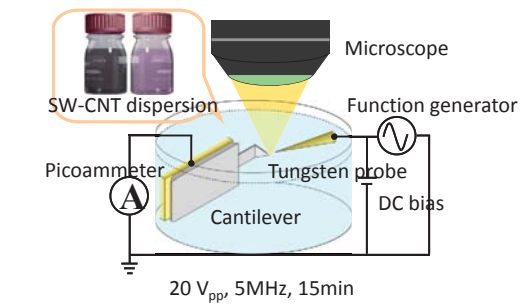
すべて混合して
 滴下・自己組織化配列

焼結(レジスト・PS粒子除去)

- 達成度**
- マイクロヒーターを加工した3次元構造基板にナノ粒子配列プロセスを利用した多孔体ガスセンサ層を形成
 - エタノール濃度100ppmのガス存在下の抵抗変化比136を達成
 - VOCであるトルエンガス検出を行い100ppmガス存在下で感度43を達成

CNT修飾AFMカンチレバーの作製(誘電泳動法)

- 目標**
- 直径100 nm以下のナノチューブバンドルを均一性10%以上でAFM用カンチレバー尖頭に修飾
 - アスペクト比5以上の表面段差測定を目指す。
 - マルチプローブへの適用可能性や、CNTに機能分子を修飾したセンサ・プローブの可能性を示す。



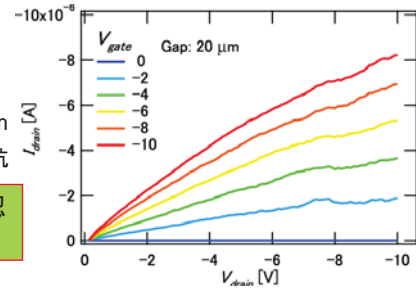
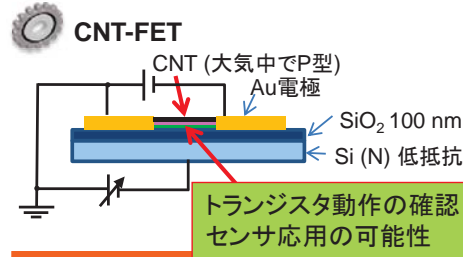
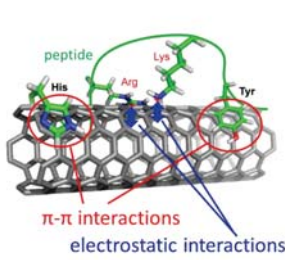
CNTバンドルにCdSeナノ粒子を修飾

直径100 nmのCNTバンドルをAFMチップに導入
 市販CNTカンチレバーと同等以上の表面凹凸測定性能を実証

ペプチドを用いたCNTのMEMSデバイスへの導入

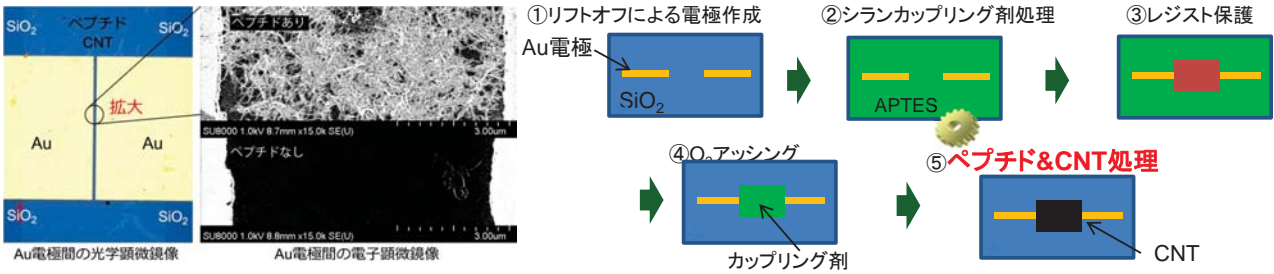
目標

- 各種金属・半導体表面とナノマテリアルとの2重認識バイнда分子を構築
- MEMS構造上への自己組織的ナノ配列プロセス技術を開発)



作製プロセス

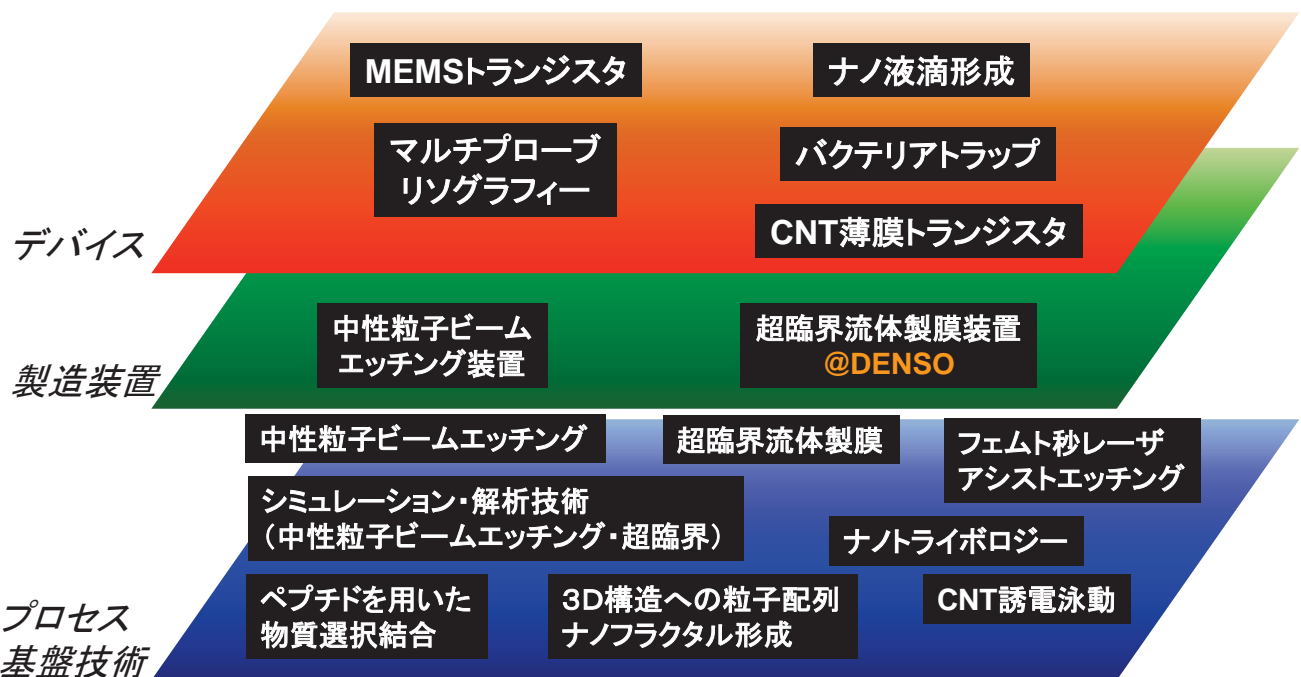
Top view



達成度

- CNT結合性2重認識バイнда分子を製作→金、酸化亜鉛、シリコン酸化膜表面へのCNT修飾に成功。
- 上記修飾技術により、CNTをチャンネルとするTFTの作製・動作検証に成功。

② 3次元ナノ構造形成プロセス技術開発の成果物



「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事後評価分科会資料7-1-3

プロジェクトの詳細説明資料 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

平成25年5月24日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
技術開発推進部

取組の背景: Macro BEANSデバイス

大面積エネルギーハーベスティングデバイス
光電効果・ピエゾ抵抗効果・熱電効果・ゼーベック効果・ペルチェ効果を利用した大面積Siデバイス

大面積通信デバイス
MEMS Reconfigurable Antenna

大面積映像デバイス
シート型ディスプレイ

シート型健康管理デバイス
超音波プローブシート
超音波透過性電極
可動接点
圧電薄膜
電圧検出

ウェアラブル発電
安全安心ジャケット

フレキシブルシートデバイス
フレキシブルシートデバイスを基板の大面積化を伴うことなく実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術を開発する

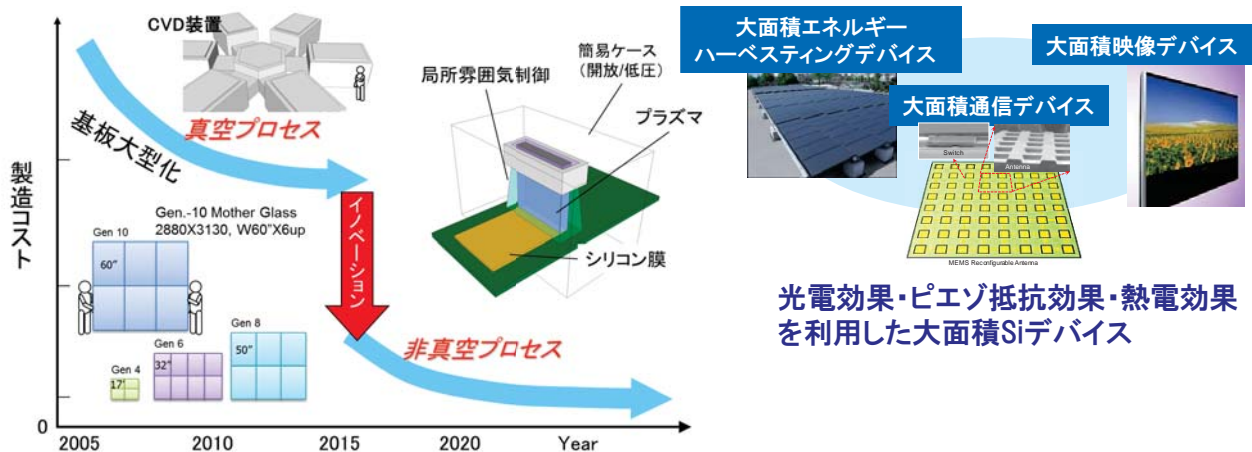
メーター級大面積デバイス
マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術を開発する

ナノ材料均質塗布
大気圧プラズマ成膜
雰囲気制御

非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術

繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術

非真空製造プロセス開発の狙い



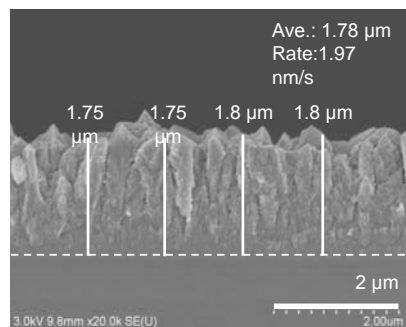
大型真空チャンバーと特殊ガス設備からの脱却
 ⇒ 非真空プロセスによる設備投資・ランニングコストの大幅低減

非真空プロセスの実現に向け開発する要素技術

- ① 大気圧プラズマ技術
- ② ナノ材料均質塗布技術
- ③ 局所環境制御技術

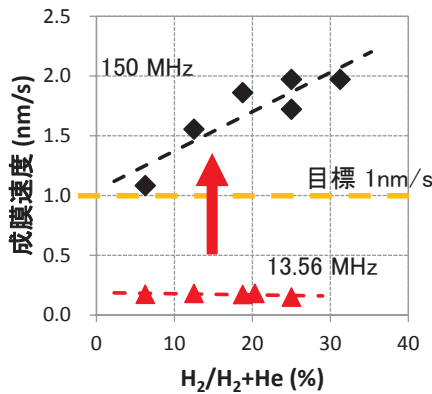
非真空製造プロセスの最終目標

局所雰囲気制御下での材料の塗布プロセスや自己組織化プロセスなどの非真空薄膜堆積プロセスにより電子移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上の電子的機能膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜を、実用的な成膜レートで形成可能とするプロセスを確立する。また、この高品位機能膜形成装置をメートル級の大面積基板上にスキヤニングして、上記高品位機能膜を膜厚均一性 $\pm 10\%$ 以下、パターンング分解能 $200\mu\text{m}$ 以下、及び現行真空装置による製造時間以下で大面積基板に形成可能とするプロセスを確立する。さらに、それを実現する装置仕様を決定する。

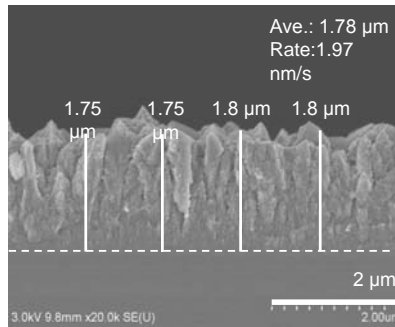


大気圧プラズマ化学輸送法によるSi成膜 (1)

超高周波 (150 MHz) による成膜速度高速化 (最高118 nm/min) を実現



成膜速度の水素濃度依存性



シリコン膜断面SEM像 (シリコン基板上)

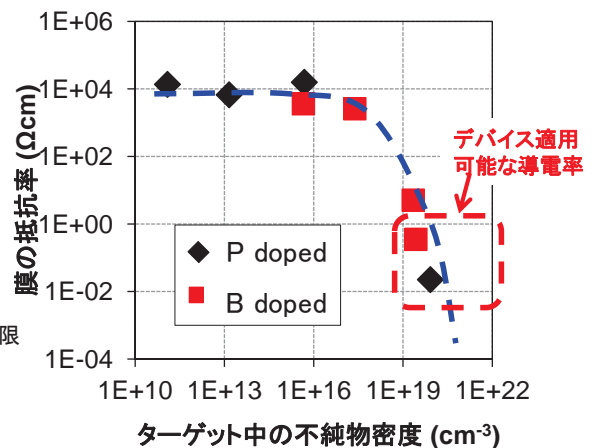
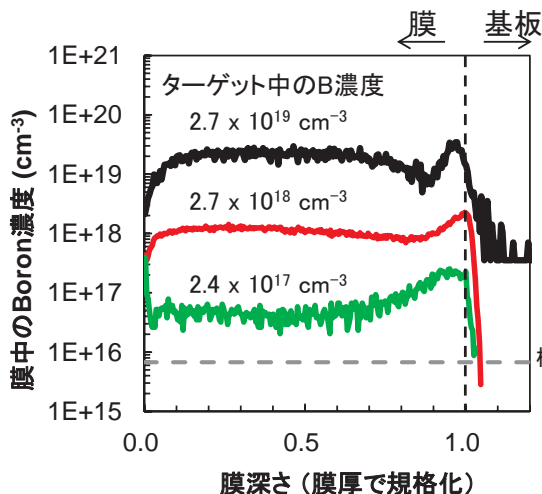
ホール効果測定結果 (石英基板上)

比抵抗	$5.1 \times 10^5 \Omega\text{cm}$
キャリアタイプ	N
キャリア濃度	$9.3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$
移動度	$1.3 \text{cm}^2/\text{Vs}$

構成材の低誘電率化と下部電極GND強化により電力損失を抑制し、安定放電を実現
150MHz電源を用いた成膜により膜厚均一性±10%以下, 電子移動度 $1.32 \text{cm}^2/\text{Vs}$,
成膜速度 118 nm/分を達成

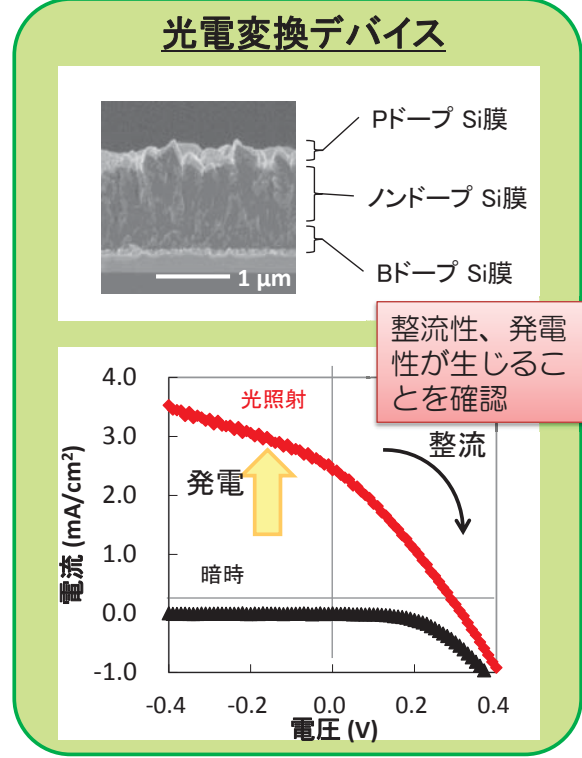
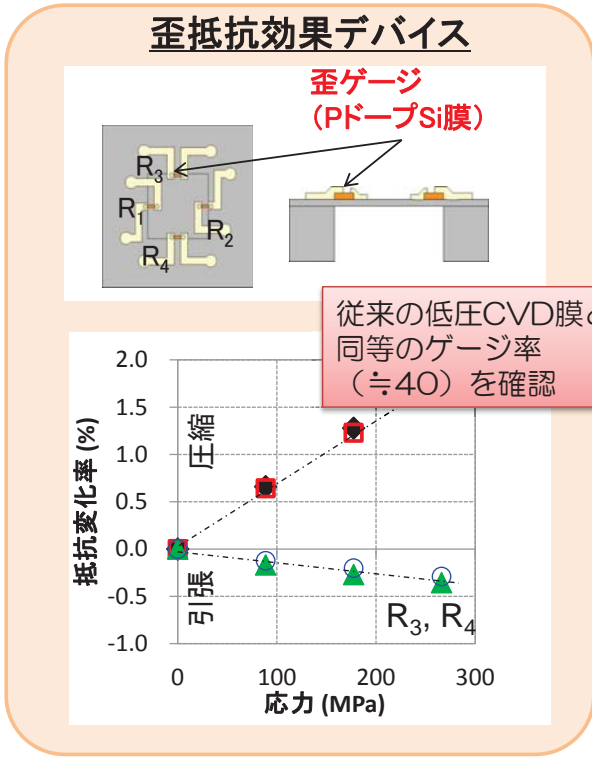
大気圧プラズマ化学輸送法によるSi成膜 (2)

固体ソースによる荷電子制御プロセスを開発～ドーパントがターゲット中の濃度に比例してドーパされることを確認



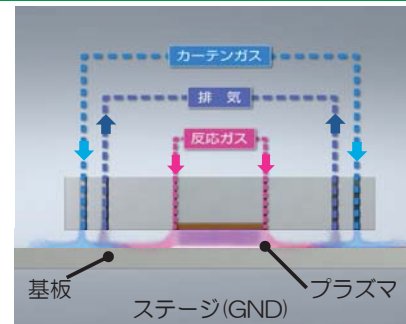
P(B-doped)/N(P-doped)型で導電率 $10^{-1} \Omega\text{cm}$ を達成

デバイス適用性検証

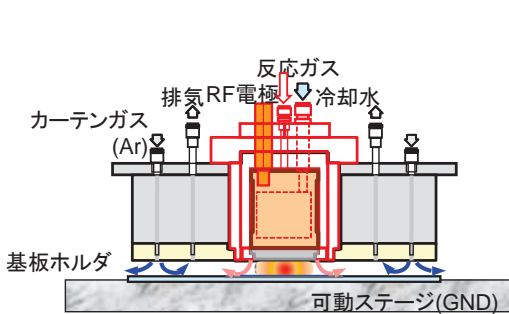


局所雰囲気制御・開放型大気圧プラズマ技術

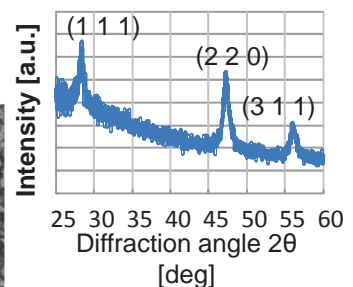
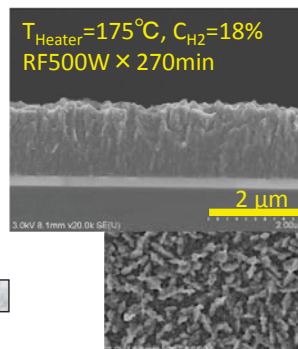
ガスカートーン構造により、Si膜形成が可能な局所清浄環境を実現
 ⇒開放型大気圧プラズマにより、密閉型機と同等 (多結晶構造、成膜速度 /13.56MHz) のSi成膜



ガスカートーン構造

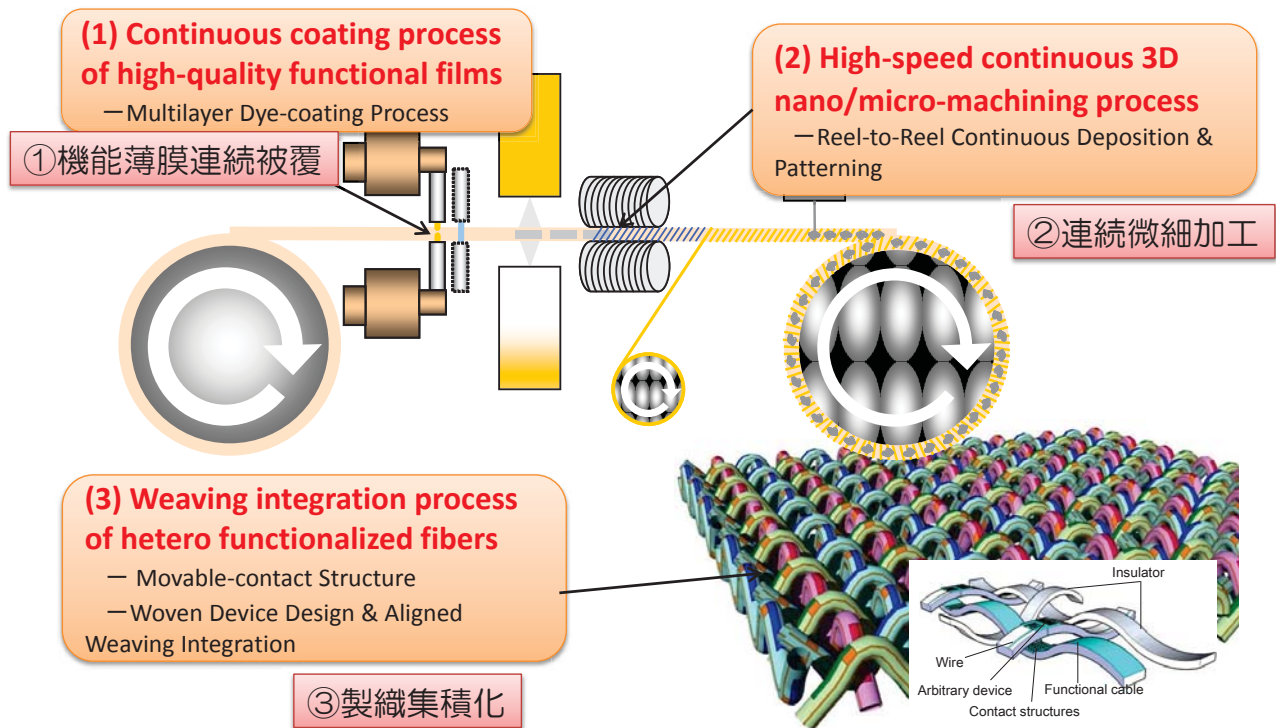


雰囲気制御ヘッド構造 (平行平板型)



Si膜のSEM写真とXRD測定結果

繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術



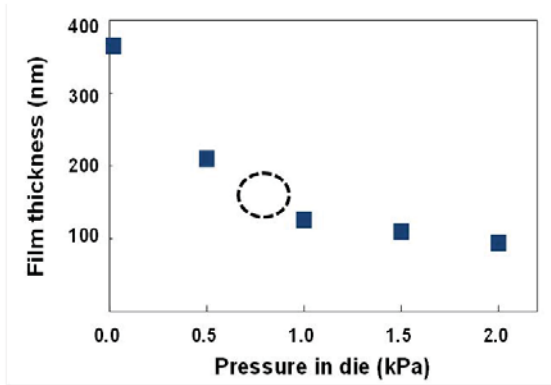
繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の最終目標

繊維状基材上に、上記非真空薄膜堆積プロセス※により、電子的機能膜、マイクロ・ナノ構造を構成する機械的機能膜、及び発光、反射・屈折率などを制御する光学的機能膜を、実用的な速度で形成するプロセスを確立する。また、ナノ機能膜が被覆された繊維状基材に3次元ナノ構造を加工速度20 m/min 以上で形成するプロセスを実現する。さらに、3次元的に変形させても機能するシート型デバイスを実現する製織集積化プロセスを確立する。

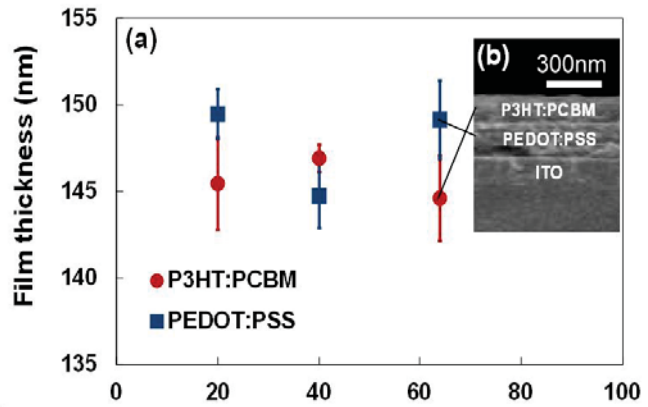
※塗布プロセスや自己組織化プロセス



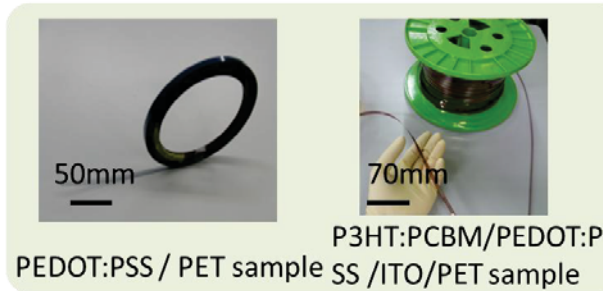
R2R薄膜連続形成技術(膜厚制御技術)



Effect of pressure at cavity in die on film thickness

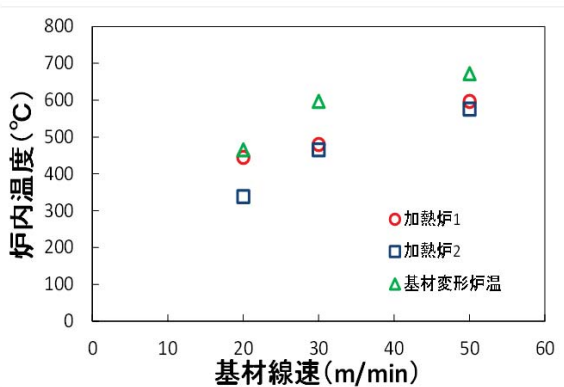
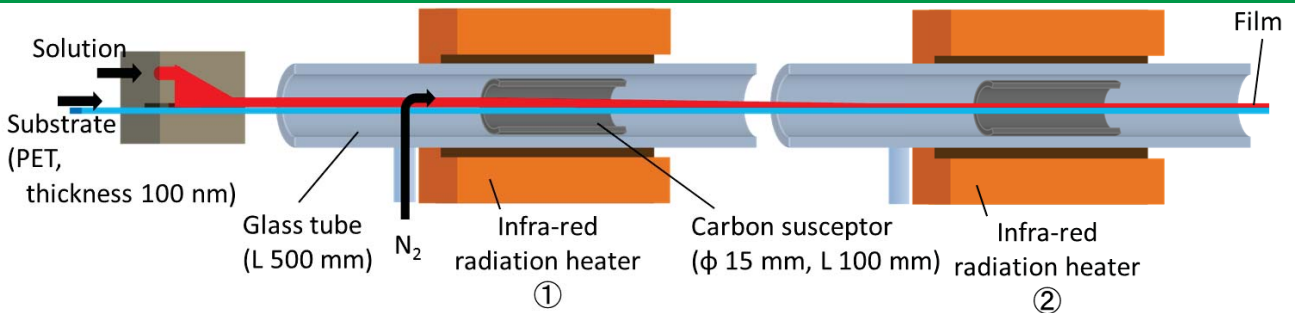


Thickness measurement of die coated films



基板の厚さはらつき数 μm に対応可能な液圧制御による高速膜厚制御手法を開発
 ⇒100 nmレベルの薄膜を $\pm 5\%$ で成膜可能

R2R薄膜連続形成技術(高速成膜実証)



熱処理条件

50m/minでの成膜を実現した溶液

半導体膜	P3HT:PCBM	トルエン溶液
絶縁膜	PMMA	メチルエチルケトン溶液
圧電膜	PVDF	メチルエチルケトン溶液
導電膜	PEDOT:PSS	水分散液

熱処理プロセスの最適化による高速成膜
 ⇒各機能性薄膜について、基材搬送速度 50m/minでの成膜を実現

R2R立体インプリント技術

位置指令 (Y_0)
サーボモータ
コントローラ
位相 (θ_0)
ロード

$\Delta\theta$ (オフセット)
 Y_0
 θ_0
 θ

繊維状基材円筒曲面全面へのパターン成形プロセスの実現

成形例(回折格子~線幅1 μm)

速度20/minの連続・高速パターン成形プロセスの実現

Imprinted depth (μm)
Rotational angle (degree)

8.0 μm

(1) 改良制御法適用前(従来のプレスカ
フィードバック制御法)

Imprinted depth (μm)
Rotational angle (degree)

2.2 μm

(2) 改良制御法適用後

円筒モールド1周相当区間におけるインプリントパターン深さ変動

R2R3次元リングラフィー技術

Fiber

Spray coating 3D exposure Surface micromachining

(a) Fabricated sensor on 1-cent coin

Spray nozzle N₂ gas Heater nozzle
Scan direction
Rotation
Fiber

Mask pattern
Fiber
Quartz module
Substrate

① 3D laser lithography

(b) Sensing element
基材: Polyimide
外径: 300 μm
Pt膜
Leading wire

© 繊維状基材で抵抗型温度検出デバイスの作製に成功

② MEMS露光モジュールの作製に成功
⇒ 2 μm パターン

Resist pattern
2 μm Cr pattern
Mask A
Mask B
Cr pattern

② Lift-off

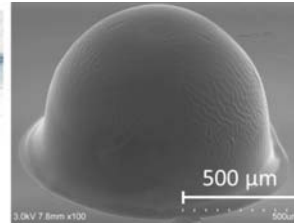
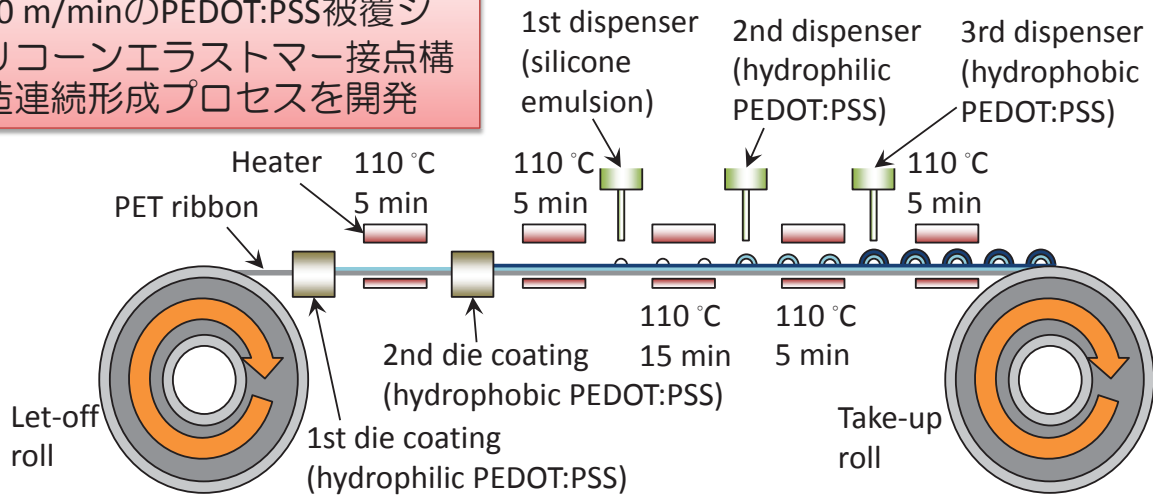
Resist
Fiber

③ 繊維状基材へのレジストコーティングプロセスを開発

~2 μm

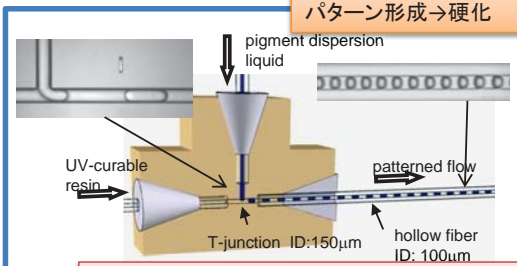
R2Rディスペンシング

20 m/minのPEDOT:PSS被覆シリコンエラストマー接点構造連続形成プロセスを開発

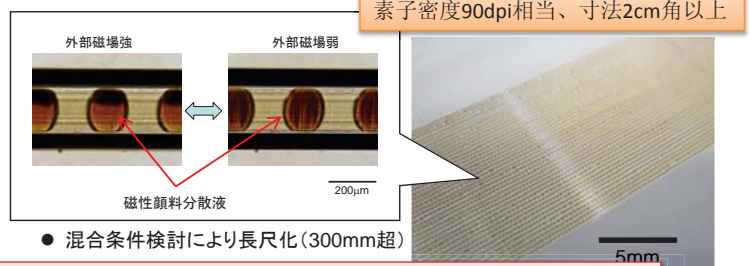


中空繊維状基材内への微小構造作成プロセス

■ プロセス概要

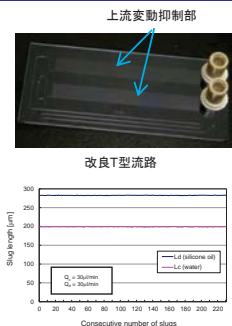


■ 表示素子試作

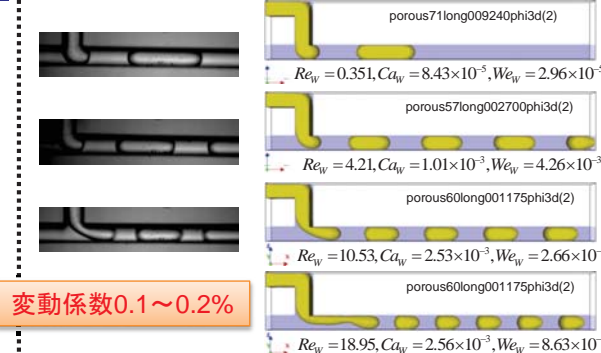


マイクロスケール混相流を応用する細管基材内構造形成技術を開発

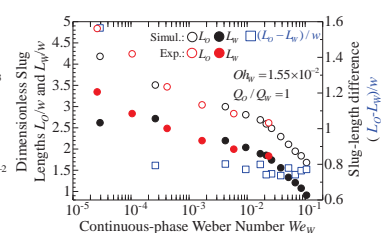
■ パターン形成均一性向上



■ パターン形成シミュレーション手法確立



界面モデル (Phase Field法) の拡張解法 (FEM, LBM) の数値安定性向上 形成パターンの定量的予測可能に



変動係数0.1~0.2%

製織集積化によるメートル級デバイス試作

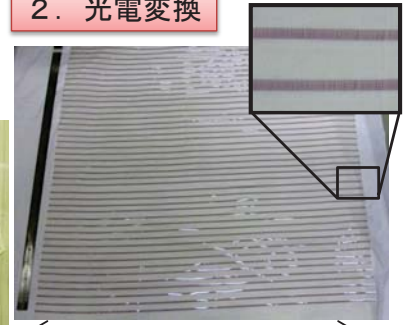
0. タッチセンサ



1. LED実装

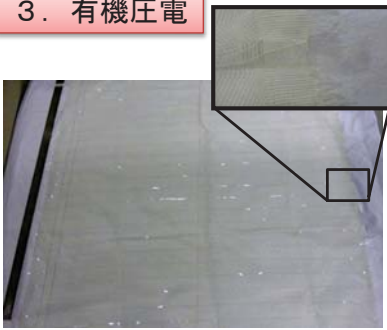


2. 光電変換



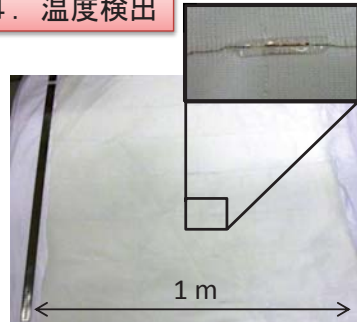
1 m

3. 有機圧電



1 m

4. 温度検出



1 m

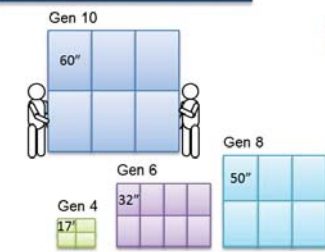
5. 圧力検出



1 m

今後の展開

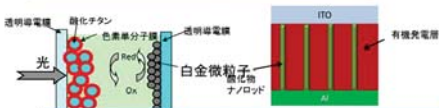
大気圧シリコン成膜



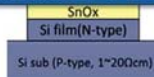
酸化膜除去エッチング



大気圧高濃度水素プラズマによる表面処理



大面積光電・熱電変換デバイス

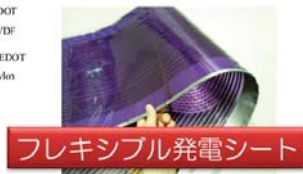


機能性ファイバーデバイス



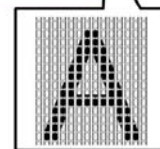
インプラント用ファイバーデバイス

ヘルケア・介護支援センサシート



フレキシブル発電シート

布状反射型表示デバイス



有機系材料による電極、圧力センサ、化学量センサ



信号処理チップ

「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」

事後評価分科会資料7-1-4

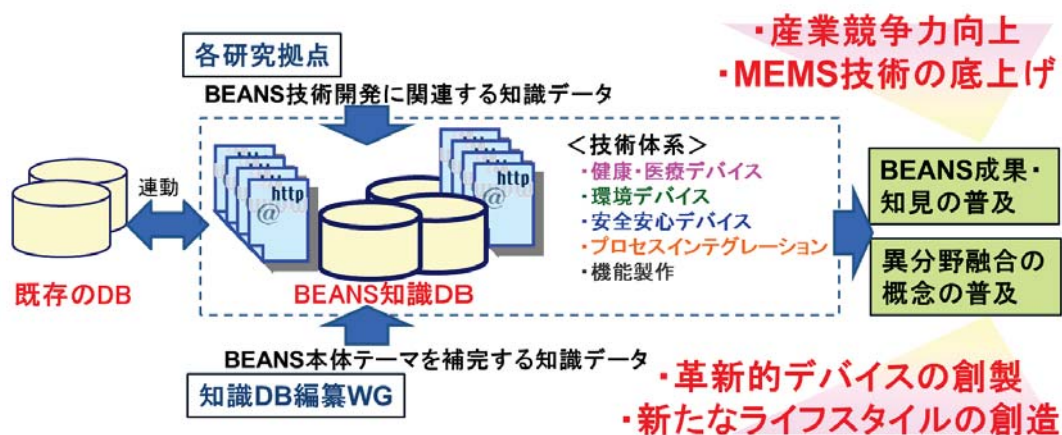
プロジェクトの詳細説明
異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

平成25年5月24日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
技術開発推進部

取り組みの位置付け

- BEANS成果普及を通じた産業創造への貢献
 - ◆ 国内企業の研究者・技術者へのBEANSの知見の提供
 - ◆ 革新的MEMS技術を利用した新製品開発等の産業の創造へ貢献
- BEANS技術体系の整理・構築
 - ◆ 異分野融合型次世代デバイス製造技術に関する知見の体系化
 - ◆ 従来のMEMS関連プロジェクトで培った知見との連携



取り組み内容

- 知識データベースの技術体系の構築
- データベースシステムの設計・構築
- プロジェクト内運用を通じた利用課題の整理・検討、機能向上

- 利用価値向上の観点での知識データの見直し
- カテゴリ分類間のデータバランス向上
- データベース付加価値向上のためのシステム機能実装

H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	H24年度
知識データベースの基盤整備			公開に向けた整備	
■ 登録方針検討、情報収集・データ登録・充実化				
登録件数(累積)				
	522(522)	440(962)	388(1350)	323(1672)
■ 異分野融合技術の体系化(知識データの編纂)				
<ul style="list-style-type: none"> ● カテゴリ分類案作成 ● カテゴリ登録バランスの評価・修正 ● カテゴリの分類変更追加 ● 分類再構成(分割・統合) 				
■ 知識DBシステムの構築				
<ul style="list-style-type: none"> ● システム設計 ● 基本システムの構築 ● 運用開始 ● データ入力支援ツールの整備 ● カテゴリ分類変更への対応 ● 各種ランキング機能 ● カテゴリ登録支援機能強化 ● ノート機能の実装・強化 ● 類似記事検索・表示機能 ● データ充実度評価機能 ● 公開に向けた整備 				
最終公開件数 1562件				

最終成果の概要

最終目標

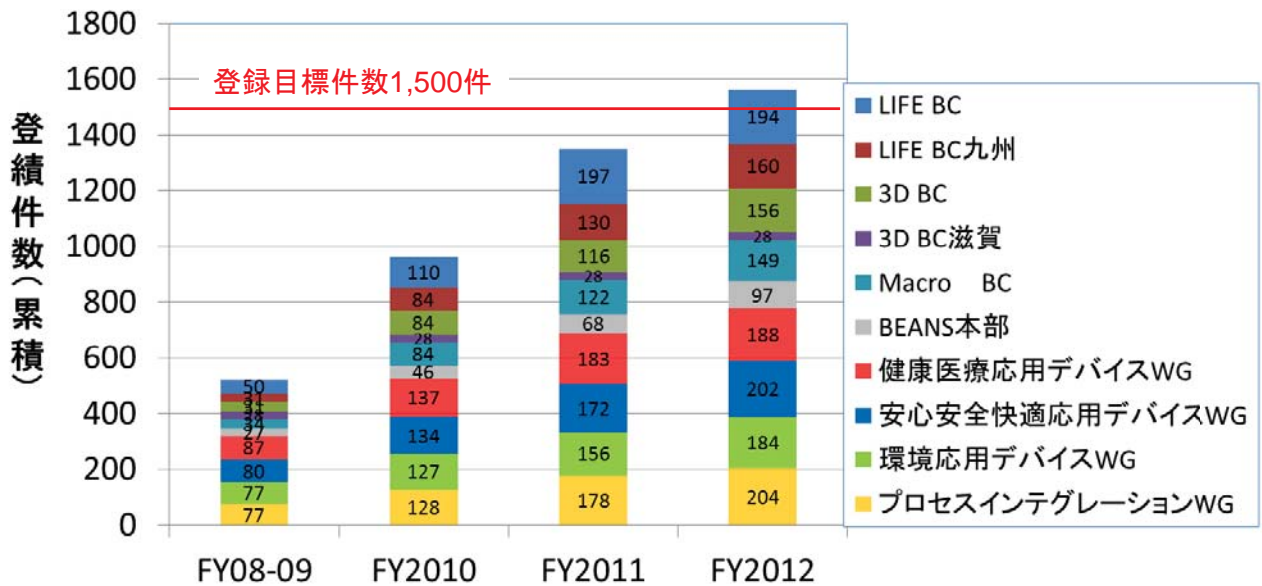
- プロジェクトの研究開発項目に関わる新たな知見を系統的に収集
- 過去のMEMS分野の研究開発プロジェクトで蓄積した技術情報との統合的な取扱いを可能とするデータベースシステムの構築
- MEMS設計等に利用可能な1,500件以上の知識データを蓄積

成果概要

- 系統的な知見の蓄積のため、「異分野融合型次世代デバイス製造技術」に関連する概念や要素技術、応用等を整理・分類した「カテゴリ分類」を構築
- 研究開発事業における成果、国内外の学会等から収集した技術情報等を収集し、1,562件の知識データを登録
- 過去の研究開発プロジェクトで構築したデータベースとの連動検索により、利用者への技術情報の統合的な提供を実現
- 公開を見据えた知識データ及びシステムの整備の中で、データベースの付加価値向上への取り組みを実施

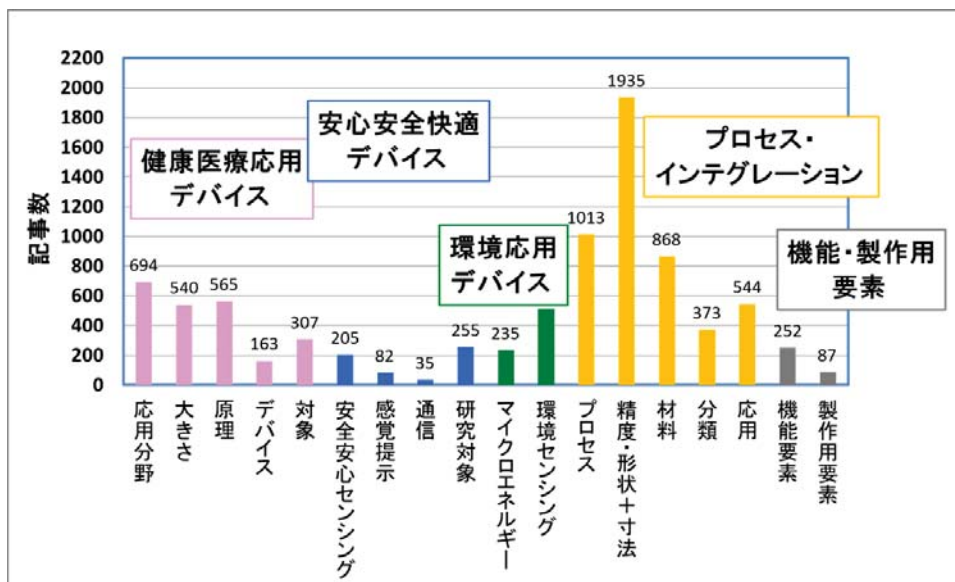
知識データの蓄積・充実化

- 研究開発を通して得られた知見や関連分野(基盤技術、応用)に関する情報を蓄積
- 5年間で合計1,562件の知識データを登録



知識データの編纂(体系化)

- 応用デバイス分野(健康医療、安全安心快適、環境応用)と基盤技術分野(プロセス、機能・製作要素)で技術を整理
- カテゴリ分類による知識データの検索や技術動向の提示



知識データの編纂(公開内容の精査)

- 公開文献情報をもとに、個別の技術開発内容や技術用語を解説
- 技術開発の背景や技術の特徴・優位性、波及効果についても記述

The screenshot shows a web browser displaying a technical article page on the BEANS platform. Several callout boxes point to specific features:

- タイトル**: Points to the article title.
- カテゴリ**: Points to the category selection area, with a description: "データがどのような技術分類に関連しているかを表示".
- 類似記事表示**: Points to a section for similar articles, with a description: "内容が類似する記事を自動検索し、リンク表示".
- 項目の説明(概要)**: Points to the article's summary, with a description: "技術開発の内容とともに技術開発の背景、波及効果、優位性等を簡潔に記載".
- 詳細説明**: Points to the main body of the article, with a description: "必要に応じて、図・表等を用いて、技術開発の詳細を記述".
- 参考文献**: Points to the reference list at the bottom, with a description: "データの作成の際に参照した文献に関する情報を提示".

知識データの編纂(体系化)

- BEANS技術体系に基づくデータの提供
- 既存のデータベース・システムとのユーザ共通化・同時検索にもとづく連携
- 各種ランキング表示による利用者の評価、活用状況のフィードバック

項目	説明
ユーザ登録	<ul style="list-style-type: none"> ・ユーザ登録フォームの表示 ・ファインMEMS知識DBとのユーザ登録共通化(オプション)
データ検索機能	<ul style="list-style-type: none"> ・カテゴリによる検索、キーワード検索 ・ファインMEMS知識DBとの同時検索(キーワード検索)
類似記事表示機能	<ul style="list-style-type: none"> ・共通MEMS用語数、及び用語の表示
データ入力支援機能	<ul style="list-style-type: none"> ・新規事例の入力フォームの出力
ランキング表示機能	<ul style="list-style-type: none"> ・「閲覧回数」ランキング ・「ユーザ推奨(いいね!)回数」ランキング
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・新着事例(新着データの表示) ・今日の事例(日替わりでランダムに表示) ・ポータルページのアクセスカウンタ ・お知らせ(メンテナンス情報等)の掲載

公開後の見通しに関する検討

- 先行事例であるファインMEMS知識データベースの利用状況を調査
- 同様の運用により、十分な利用が見込まれることを確認
- 公開後の知識データの充実化に関しては課題
→データベースの構築に関わった外部有識者に協力頂く仕組みを保持

ファインMEMS知識データベースの利用状況

<基本情報>

- ・「高集積・複合MEMS製造技術開発プロジェクト」で収集した情報を公開
- ・データ数:6,092件
- ・管理・運営:マイクロマシンセンター

<利用状況>

- ・閲覧利用者数:444名
- ・編集権限者数:1名
- ・ポータル訪問者数:52,681名
- ・閲覧回数:2,406,848回

BEANS知識DBの公開・運用状況

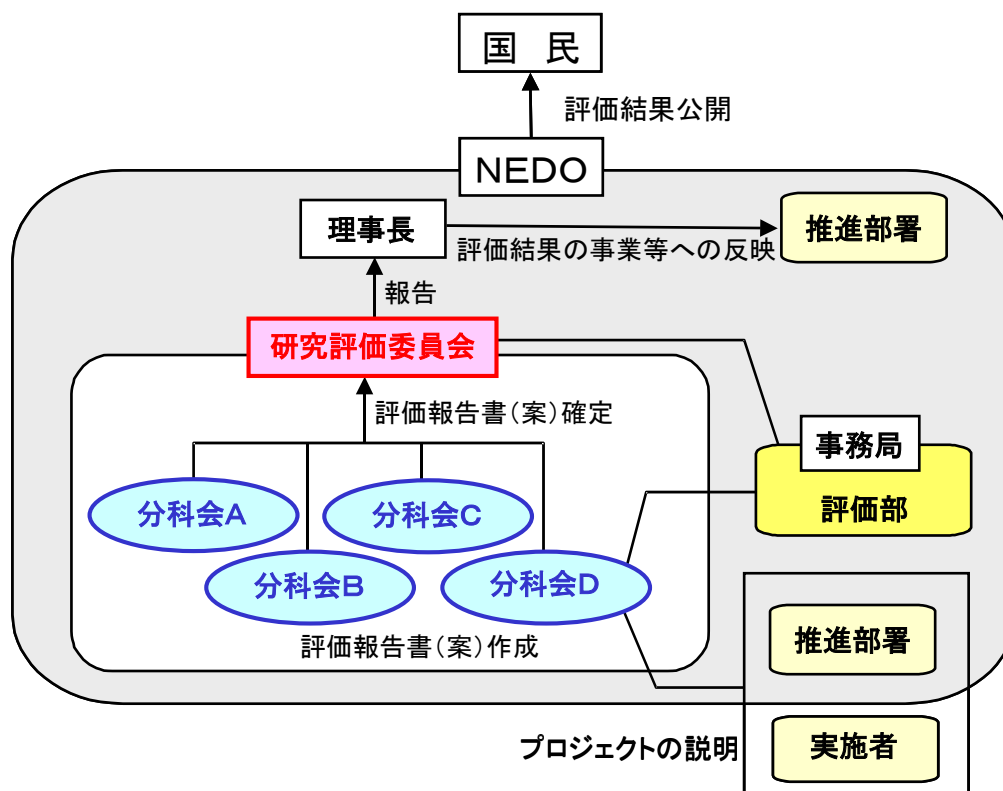
- 知識DBの公開
 - ◆ プロジェクト終了後に公開
- 公開後の運用
 - ◆ マイクロマシンセンターに移管・運用
 - ◆ 運用ルールは、ファインMEMS知識DBに準拠
 - ◆ 閲覧利用登録制(業種・職種等のアンケートを実施⇒利用者分析)
 - ◆ 閲覧者は国内の技術者・研究者を想定
 - ◆ データベースの構築に関わった有識者等の協力の下、データを充実化

参考資料 1 評価の実施方法

本評価は、「技術評価実施規程」（平成 15 年 10 月制定）に基づいて研究評価を実施する。

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）における研究評価の手順は、以下のように被評価プロジェクトごとに分科会を設置し、同分科会にて研究評価を行い、評価報告書（案）を策定の上、研究評価委員会において確定している。

- 「NEDO 技術委員・技術委員会等規程」に基づき研究評価委員会を設置
- 研究評価委員会はその下に分科会を設置



1. 評価の目的

評価の目的は「技術評価実施規程」において。

- 業務の高度化等の自己改革を促進する
- 社会に対する説明責任を履行するとともに、
経済・社会ニーズを取り込む
- 評価結果を資源配分に反映させ、資源の重点化及び業務の効率化を
促進する

としている。

本評価においては、この趣旨を踏まえ、本事業の意義、研究開発目標・計画の妥当性、計画を比較した達成度、成果の意義、成果の実用化の可能性等について検討・評価した。

2. 評価者

技術評価実施規程に基づき、事業の目的や態様に即した外部の専門家、有識者からなる委員会方式により評価を行う。分科会委員選定に当たっては以下の事項に配慮して行う。

- 科学技術全般に知見のある専門家、有識者
- 当該研究開発の分野の知見を有する専門家
- 研究開発マネジメントの専門家、経済学、環境問題、国際標準、その他社会的ニーズ関連の専門家、有識者
- 産業界の専門家、有識者

また、評価に対する中立性確保の観点から事業の推進側関係者を選任対象から除外し、また、事前評価の妥当性を判断するとの側面にかんがみ、事前評価に関与していない者を主体とする。

これらに基づき、分科会委員名簿にある7名を選任した。

なお、本分科会の事務局については、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構評価部が担当した。

3. 評価対象

平成20年度に開始された「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」プロジェクトを評価対象とした。

なお、分科会においては、当該事業の推進部署から提出された事業原簿、プ

プロジェクトの内容、成果に関する資料をもって評価した。

4. 評価方法

分科会においては、当該事業の推進部署及び実施者からのヒアリングと、それを踏まえた分科会委員による評価コメント作成、評点法による評価及び実施者側等との議論等により評価作業を進めた。

なお、評価の透明性確保の観点から、知的財産保護の上で支障が生じると認められる場合等を除き、原則として分科会は公開とし、実施者と意見を交換する形で審議を行うこととした。

5. 評価項目・評価基準

分科会においては、次に掲げる「評価項目・評価基準」で評価を行った。これは、NEDOが定める「標準的評価項目・評価基準」（参考資料 1-7 頁参照）をもとに、当該事業の特性を踏まえ、評価事務局がカスタマイズしたものである。

プロジェクト全体に関わる評価については、主に事業の目的、計画、運営、達成度、成果の意義、実用化に向けての見通しや取り組み等を評価した。各個別テーマに係る評価については、主に、その目標に対する達成度、成果の意義、実用化に向けての見通しや取り組み等を評価した。

評価項目・評価基準

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDO の事業としての妥当性

- ・ 「ロボット・新機械イノベーションプログラム」の目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDO の関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断できる具体的かつ明確な開発目標を設定しているか。

(2) 研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマごとの配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 適切な研究開発実施体制になっており、指令命令系統及び責任体制が明確になっているか。

- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携が十分に行われる体制となっているか。
 - ・ 知的財産取扱（実施者間の情報管理、秘密保持、出願・活用ルール含む）に関する考え方は整備され、適切に運用されているか。
- (4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性
- ・ 成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
 - ・ 成果の実用化シナリオに基づき、成果の活用・実用化の担い手、ユーザーが関与する体制を構築しているか。
 - ・ 全体を統括するプロジェクトリーダーが選任されている場合、成果の実用化シナリオに基づき、適切な研究開発のマネジメントが行われているか。
 - ・ 成果の実用化につなげる知財戦略（オープン／クローズ戦略等）や標準化戦略が明確になっており、かつ妥当なものか。
- (5) 情勢変化への対応等
- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向等に機敏かつ適切に対応しているか。

3. 研究開発成果について

- (1) 目標の達成度と成果の意義
- ・ 成果は目標を達成しているか。
 - ・ 成果は将来的に市場の拡大あるいは市場の創造につながることで期待できるか。
 - ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。
 - ・ 目標未達成の場合、達成できなかった原因が明らかで、かつ目標達成までの課題を把握し、この課題解決の方針が明確になっているなど、成果として評価できるか。
 - ・ 設定された目標以外に技術的成果があれば付加的に評価する。
 - ・ 世界初、世界最高水準、新たな技術領域の開拓、又は汎用性のある成果については、将来の産業につながる観点から特に顕著な成果が上がっている場合は、海外ベンチマークと比較の上で付加的に評価する。
 - ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
 - ・ 大学または公的研究機関で企業の開発を支援する取り組みを行った場合には、具体的に企業の取り組みに貢献しているか。

(2) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。

(3) 成果の普及

- ・ 論文等の対外的な発表は、将来の産業につながる観点から戦略的に行われているか。
- ・ 成果の活用・実用化の担い手・ユーザー等に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

4. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

本項目における「実用化」の考え方

異分野の新しい素材と融合させたデバイスやその製造装置、及びそれらの知識情報を蓄積したデータベース等が社会的利用（顧客への提供等）されることを言う。

(1) 成果の実用化の見通し

- ・ 実用化イメージに基づき、課題及びマイルストーンが明確になっているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果（技術的・経済的・社会的効果、人材育成等）がある場合には付加的に評価する。

(2) 実用化に向けた具体的取り組み

- ・ 成果の実用化に向けて、誰がどのように引き続き技術開発に取り組むのか明確になっているか。

はじめに

本「標準的評価項目・評価基準」は、「技術評価実施規程」に定める技術評価の目的※を踏まえ、NEDOとして評価を行う上での標準的な評価項目及び評価基準として用いる。

本文中の「実用化・事業化」に係る考え方及び評価の視点に関しては、対象となるプロジェクトの特性を踏まえ必要に応じ評価事務局がカスタマイズする。

※「技術評価実施規程」第5条(技術評価の目的) ①業務の高度化等自己改革の促進、②社会への説明責任、経済・社会ニーズの取り込み、③評価結果の資源配分反映による、資源の重点化及び業務の効率化促進

なお「評価項目」、「評価基準」、「評価の視点」は、以下のとおり。

- ◆評価項目：「1. . . .」
- ◆評価基準：上記、各項目中の「(1)」
- ◆評価の視点：上記、各基準中の「・」

評価項目・基準・視点

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ 特定の施策（プログラム）、制度の下で実施する事業の場合、当該施策・制度の目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断できる具体的かつ明確な開発目標を設定しているか。

(2) 研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマごとの配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 適切な研究開発実施体制になっており、指揮命令系統及び責任体制が明確になっているか。
- ・ 研究管理法人を經由する場合、研究管理法人が真に必要な役割を担っているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 知的財産取扱（実施者間の情報管理、秘密保持、出願・活用ルール含む）に関する考え方は整備され、適切に運用されているか。

(4) 研究開発成果の実用化・事業化に向けたマネジメントの妥当性

（基礎的・基盤的研究開発及び知的基盤・標準整備等研究開発の場合は、「事業化」を除く）

- ・ 成果の実用化・事業化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化・事業化シナリオに基づき、成果の活用・実用化の担い手、ユーザーが関与する体制を構築しているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダーが選任されている場合、成果の実用化・事業化シナリオに基づき、適切な研究開発のマネジメントが行われているか。

- ・ 成果の実用化・事業化につなげる知財戦略(オープン/クローズ戦略等) や標準化戦略が明確になっており、かつ妥当なものか。

(5) 情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向等に機敏かつ適切に対応しているか。

3. 研究開発成果について

(1) 目標の達成度と成果の意義

- ・ 成果は目標を達成しているか。
- ・ 成果は将来的に市場の拡大あるいは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。
- ・ 目標未達成の場合、達成できなかった原因が明らかで、かつ目標達成までの課題を把握し、この課題解決の方針が明確になっているなど、成果として評価できるか。
- ・ 設定された目標以外に技術的成果があれば付加的に評価する。
- ・ 世界初、世界最高水準、新たな技術領域の開拓、又は汎用性のある成果については、将来の産業につながる観点から特に顕著な成果が上がっている場合は、海外ベンチマークと比較の上で付加的に評価する。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 大学又は公的研究機関で企業の開発を支援する取り組みを行った場合には、具体的に企業の取り組みに貢献しているか。

(2) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、又は実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(3) 成果の普及

- ・ 論文等の対外的な発表は、将来の産業につながる観点から戦略的に行われているか。
- ・ 成果の活用・実用化の担い手・ユーザー等に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。

- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

(4) 成果の最終目標の達成可能性(中間評価のみ設定)

- ・ 最終目標を達成できる見込みか。
- ・ 最終目標に向け、課題とその解決の道筋が明確に示され、かつ妥当なものか。

4. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組みについて

本項目における「実用化・事業化」の考え方

当該研究開発に係る試作品、サービス等の社会的利用(顧客への提供等)が開始されることであり、さらに、当該研究開発に係る商品、製品、サービス等の販売や利用により、企業活動(売り上げ等)に貢献することを言う。

なお、評価の対象となるプロジェクトは、その意図する効果の範囲や時間軸に多様性を有することから、上記「実用化・事業化」の考え方はこうした各プロジェクトの性格を踏まえ必要に応じカスタマイズして用いる。

(1)成果の実用化・事業化の見通し

- ・ 産業技術としての見極め(適用可能性の明確化)ができているか。
- ・ 実用化に向けて課題が明確になっているか。課題解決の方針が明確になっているか。
- ・ 成果は市場やユーザーのニーズに合致しているか。
- ・ 実用化に向けて、競合技術と比較し性能面、コスト面を含み優位性は確保される見通しはあるか。
- ・ 量産化技術が確立される見通しはあるか。
- ・ 事業化した場合に対象となる市場規模や成長性等により経済効果等が見込めるものとなっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)がある場合には付加的に評価する。

(2)実用化・事業化に向けた具体的取り組み

- ・ プロジェクト終了後において実用化・事業化に向けて取り組む者が明確

になっているか。また、取り組み計画、事業化までのマイルストーン、事業化する製品・サービス等の具体的な見通し等は立っているか。

◆プロジェクトの性格が「**基礎的・基盤的研究開発**」である場合は以下を適用

4. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

(1) 成果の実用化の見通し

- ・ 実用化イメージに基づき、課題及びマイルストーンが明確になっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)がある場合には付加的に評価する。

(2) 実用化に向けた具体的取り組み

- ・ 成果の実用化に向けて、誰がどのように引き続き研究開発を取り組むのか明確になっているか。

◆プロジェクトの性格が「**知的基盤・標準整備等の研究開発**」である場合は以下を適用

4. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

(1) 成果の実用化の見通し

- ・ 整備した知的基盤についての利用は実際にあるか、その見通しが得られているか。
- ・ 公共財として知的基盤を供給、維持するための体制は整備されているか、その見込みはあるか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ J I S 化、標準整備に向けた見通しが得られているか。注) 国内標準に限る
- ・ 一般向け広報は積極的になされているか。
- ・ プロジェクトの直接の成果ではないが、特に顕著な波及効果(技術的・経済的・社会的効果、人材育成等)がある場合には付加的に評価する。

(2) 実用化に向けた具体的取り組み

- ・ 成果の実用化に向けて、誰がどのように引き続き研究開発を取り組むのか

か明確になっているか。

参考資料 2 評価に係る被評価者意見

研究評価委員会（分科会）は、評価結果を確定するにあたり、あらかじめ当該実施者に対して評価結果を示し、その内容が、事実関係から正確性を欠くなどの意見がある場合に、補足説明、反論などの意見を求めた。研究評価委員会（分科会）では、意見があったものに対し、必要に応じて評価結果を修正の上、最終的な評価結果を確定した。

評価結果に対する被評価者意見は全て反映された。

参考資料 3 分科会議事録

研究評価委員会
「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」(事後評価) 第1回分科会
議事録

日 時：平成25年5月24日(金) 10:30~17:20

場 所：WTC コンファレンスセンター RoomA

出席者(敬称略、順不同)

<分科会委員>

分科会長	庄子 習一	早稲田大学 理工学術院 教授
分科会長代理	服部 正	名古屋大学大学院 工学研究科 客員教授
委員	澤田 廉士	九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門 教授
委員	出川 通	株式会社テクノ・インテグレーション 代表取締役社長
委員	西本 尚弘	株式会社島津製作所 基盤技術研究所 マイクロTASユニット ユニット長(主幹研究員)
委員	室 英夫	千葉工業大学 工学部 電気電子情報工学科 教授

<推進者>

久木田 正次	NEDO	技術開発推進部 部長
渡辺 秀明	NEDO	技術開発推進部 主任研究員
奥谷 英司	NEDO	技術開発推進部 主査

<オブザーバー>

横山 篤史	経済産業省 製造産業局 産業機械課 課長補佐
大谷 公伸	経済産業省 製造産業局 産業機械課 係長
銘苅 春隆	経済産業省 製造産業局 産業機械課 係長
瀬戸 幸	経済産業省 産業技術環境局 研究開発課 係員

<実施者>

遊佐 厚 (PL)	技術研究組合 BEANS 研究所 所長
藤田 博之 (SPL)	東京大学 生産技術研究所 教授
竹内 昌治	東京大学 生産技術研究所 Life BEANS センター長 准教授
安達 淳治	九州大学 学術研究支援機構 研究戦略企画室 シニアリサーチ アドミニストレータ Life BEANS センター九州副センター長
杉山 正和	東京大学 大学院工学系研究科 3D BEANS センター長 准教授
伊藤 寿浩	産業技術総合研究所 集積マイクロシステム研究センター 副研究センター長

Macro BEANS センター長

福本 宏	技術研究組合 BEANS 研究所 副所長
青柳 桂一	技術研究組合 BEANS 研究所 研究調整監
小野寺 徳郎	技術研究組合 BEANS 研究所 知財プロデューサー
新田 仁	技術研究組合 BEANS 研究所 部長
長田 智治	三菱化学メディエンス株式会社 先端技術研究部 課長
山木 健之	パナソニック株式会社 R&D 本部 主幹技師
武居 正彦	富士電機株式会社 技術開発本部製品技術研究所 主査
後藤 博史	東芝機械株式会社 ナノ加工システム事業部 副事業部長
大友 明宏	東芝機械株式会社 ナノ加工システム事業部 主幹

注：「PL」はプロジェクトリーダー。「SPL」はサブプロジェクトリーダー

<企画調整>

伊吹 信一郎 NEDO 総務企画部 職員

<事務局>

竹下 満 NEDO 評価部 部長

保坂 尚子 NEDO 評価部 主幹

梶田 保之 NEDO 評価部 主査

一般傍聴者 2名

議事次第

<公開の部>

1. 開会、分科会の設置、資料の確認
2. 分科会の公開について
3. 評価の実施方法と評価報告書の構成について
4. プロジェクトの概要説明（公開）
 4. 1 「事業の位置づけ・必要性」及び「研究開発マネジメント」
 4. 2 「研究開発成果」及び「実用化の見通し及び取り組みについて」
 4. 3 質疑
5. プロジェクトの詳細説明
 5. 1 成果
 - 5.1.1-A バイオ材料融合プロセス技術の開発
 - (1)バイオ融合プロセス技術
 - (2)バイオ高次構造形成プロセス技術
 - 5.1.1-B 有機材料融合プロセス技術の開発
 - (1)有機材料ナノ界面融合プロセス技術
 - (2)有機材料高次構造形成プロセス技術
 - 5.1.2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発
 - (1)超低損傷・高密度3次元ナノ構造形成技術
 - (2)異種機能集積3次元ナノ構造形成技術
 - 5.1.3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発
 - (1)非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術
 - (2)繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術
 - 5.1.4 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

<非公開の部> 非公開資料取扱いの説明

5. 2 実用化の見通し及び取り組みについて（全体）
 - 5.2.1-A バイオ材料融合プロセス技術の開発
 - 5.2.1-B 有機材料融合プロセス技術の開発
 - 5.2.2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発
 - 5.2.3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発
6. 全体を通しての質疑

<公開の部>

7. まとめ・講評
8. 今後の予定
9. 閉会

議事要旨

<公開の部>

1. 開会、分科会の設置、資料の確認

- ・開会宣言（事務局）
- ・研究評価委員会分科会の設置について、資料1-1、1-2に基づき事務局より説明。
- ・庄子分科会長挨拶
- ・出席者（委員、推進者、実施者、事務局）の紹介（事務局、推進者）
- ・配布資料確認（事務局）

2. 分科会の公開について

事務局より資料2-1及び2-2に基づき説明し、議題5.2「実用化の見通し及び取り組みについて(全体)」、議題6「全体を通しての質疑」を非公開とすることが了承された。

3. 評価の実施方法及び評価報告書の構成

評価の手順を事務局より資料3-1～3-5に基づき説明し、了承された。

また、評価報告書の構成を事務局より資料4に基づき説明し、事務局案どおり了承された。

4. プロジェクトの概要説明（公開）

4. 1 「事業の位置づけ・必要性」及び「研究開発マネジメント」

推進者より資料6「4.1事業の位置づけ・必要性及び研究開発マネジメント」に基づき説明が行われた。

4. 2 「研究開発成果」及び「実用化の見通し及び取り組みについて」

実施者より資料6「4.2研究開発成果及び実用化の見通し及び取り組みについて」に基づき説明が行われた。

4. 3 質疑

【庄子分科会長】 ただいまの説明に対する意見、質問等お願いします。技術の詳細は後ほど議題5で議論します。ここでは事業の位置づけ・必要性、マネジメントについてお願いします。

【出川委員】 大変多様な中身を、全体を統一して行うという難しいことをよく行われたと思います。単純な質問を2つだけ聞かせて下さい。

1つは、成果の評価です。評価を自ら行い、△が1つか、2つです。難しいが、全部うまくいったということです。途中で絞ったと説明がありました。26あったものを14にした。少しうがった見方をすると、難しいものを落としたのではないかと思います。説明では、ニーズの面から話し合いで落としたということでした。どういうプロセスで行ったのか、最初狙っていたものは残っているのか、具体的に教えて下さい。

もう1つは、いろいろな分野の融合が行われていることはわかりました。では、いろいろな企業が一緒に研究したり、大学と共同で研究した時に、企業同士の融合はありませんでしたか。企業というのは勝手なもので、少し経済状態が悪くなるとステップダウンするなど、いろいろなことが起こります。その辺のマネジメントをどのように工夫したか、具体的にこういうところがよかった、課題であった、その辺りを教えて下さい。

【NEDO：渡辺主任研究員】 どういった観点でテーマを絞ったかについて渡辺がご説明します。

事業原簿の -24 ページをご参照下さい。表 3 に「BEANS 研究テーマ評価表の例」、これは実際に使用した評価表で、秘密にしているところは黒く塗り潰しています。厚いほうの事業原簿【その 1】の「4. 中間評価結果への対応」、-24 ページに表があります。私が説明した市場性や定量的目標値——アプリケーションのところは塗り潰してあります——こういったことを言うことができるか、それまで行っていたテーマ一つ一つを判定して、継続する、このテーマ同士を統合して単一テーマにする、あるいは中止すると決めました。必ずしも出来が悪いという観点で絞ったわけではありません。このプロセス技術が成功した際に、この 4 つの観点で、世の中の役に立つかどうかで絞りました。

【出川委員】 落としていったのではなく、統合などやり方を変えた。当初の目標は維持していると理解してよいですか。

【NEDO：渡辺主任研究員】 その通りです。

【出川委員】 企業同士、異なった組織を融合させるために、マネジメント上工夫したことを教えて下さい。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 私は民間企業出身です。プロジェクト当初は、融合が大事だということを取り組みました。融合にはヒト・モノ・テーマといろいろあります。このプロジェクトが融合できたのは、場を共有したことが要因としてあります。各センターの中に BEANS 研究室を作りました。この中で企業、大学の先生、あとポストドクターも含め一体になってテーマを推進した。アカデミアと企業は比較的利害関係がないので融合できます。お互いに提供し合うメリットがあるからです。ご指摘の通り、企業同士の融合は正直難しかったです。

プロジェクト発足に当たり、各企業は自分のやりたいテーマを中心に進めています。それを進めると、どうしても皆秘密になり、隣が何をやっているか知らないという状況になります。BEANS プロジェクトは基礎技術・基盤技術であるため、いわゆるプレコンペティション的な技術、特に前期においては共通技術的な要素が多くありました。具体的には、Life BEANS センター九州には有機半導体を使う企業 3 社がいて、同じような有機半導体を形成する技術や加工する技術を共有できました。一般的には、パテントは珍しいと思いますが、その 3 社が共同で出願しています。もう 1 つ事例では、3D BEANS センター、東京大学の中にある、先ほど△であった中性粒子のエッチング装置は様々な企業が使います。そういう共通して使う技術は、企業同士が助け合いながら装置の立ち上げから完成まで一緒に行うことができます。問題は、後期、デバイスを研究する段階になると、企業は自分のデバイスということで、融合は難しくなってきます。

場を共有すること、プロジェクトのミッションとして、テーマだけではなく、そういういろいろな融合を図って新しいテーマを出していくという方針を掲げたことがよかったと思います。

【出川委員】 途中で止めてしまった企業、新しく入った企業、そういう入れ替えはなかったのですか、

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 それはありません。

【NEDO：渡辺主任研究員】 途中で加わった企業はあります。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 途中で加わった企業はあります。

【出川委員】 世の中は変わるので、企業の立場も変わります。それから、来た人の意識も変わります。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 はい。もう 1 つ具体的に言うと、大面積、いわゆる Macro BEANS センターに装置メーカーが入っていました。あと、産総研という技術もありました。ただし、材料メーカーがいませんでした。ファイバーにポリマーをコートする、いわゆる機能性材料の材料技術がないということで、新たに材料技術メーカーに入ってもらい連携しました。

【服部分科会長代理】 産業化について質問します。MEMS 市場の動向について、マイクロマシンセンターが 2011 年に出した値は 5 年前にも出しています。その時の 2015 年は 3 兆円を超えています。これがちょうど 5 年ずつ遅れているのです。これは昨今の日本の電子工業の弱さというか、値段の低下により、そういう形になっています。5 年経つと、5 年遅らせたというデータになっています。また次の 5 年経つと、2020 年の数値が 2025 年の規模になるかもしれません。テーマの選定が、今の半導体の

話から見ても非常に厳しい。例えば有機半導体も遅れています。普通のシリコン系でも、太陽電池が日本は全滅している。LSIも、我々が兵庫県大でやっていたグループのほか、エクセルも六甲電子も日本は止めてしまいました。その状況が今出ています。ここに参画しているメーカーの方々の中にも非常に苦しいところもあるでしょう。そうすると、この研究は非常によい結果が出たものの、今後どうやって育てていくのかという問題が出てきます。その辺を考えて議論したことがありますか。

【BEANS 研究所：福本副所長】 5年間のプロジェクトで最初参画された時の構想、こういう出口を目標に研究を行うという、例えば太陽電池での利用を目指す、そういうことで参画した企業にとっては、プロジェクトの途中で方向性や適用先の見直しがありました。それができたのも、当初3年間、ベーシックな技術、プラットフォームの開発を行ったからです。出口の想定をその技術に基づくものに変えることができたのは、このプロジェクトを、最初からデバイスを開発するものとして始めたわけではなかったからだと思います。それがよかった点だと思います。プロジェクト終了時点でそういう市場情勢も見直して、開発してきた技術を有効に使うために、各企業にもう一度見直してもらいました。会社レベルで認知されているものはまだ半分ぐらいかもしれませんが、企業はこの技術を使うという前向きな姿勢で計画を立てています。その内容は午後、非公開の場で説明してもらいます。確かに5年のプロジェクトの中で、市場情勢の変化によっていろいろと悩み、議論しました。今のところ、この技術を利用する形で企業は検討しています。

【服部分科会長代理】 選択と集中の中でそういうことも行っているということですね。私は企業の方々と、いろいろ議論しています。国のプロジェクトで研究員が自分の研究の延命作戦として行っているテーマが結構あります。トップがそういう方向であればよいのですが、自分はNEDOからこういうものももらっているので辞めることができないと言う方もいます。そういうことがないように、何とか今の選択と集中をよろしく願います。研究員が自分の生活を守るためのテーマを選んでいるということも結構あると思うので、議論を良くして下さいということです。

【BEANS 研究所：福本副所長】 このプロジェクトは決め打ちで行っていません。技術から始まっています。途中の中間評価で具体化、出口を想定する柔軟性はありました。しっかり議論しています。

【室委員】 今回のプロジェクトは幅広い技術分野がかかわっており、マネジメントも苦労したと思います。特に知財関係は非常に力を入れたと説明がありました。例えば戦略特許というの特許マップを作って分野的に出願することが昔から行われています。この様な取り組みをしたという話があれば教えてください。もう1点、先ほど、知財審査会が審査して出願の可否も判断すると説明がありました。BEANS研究所が出願人にならず、企業が出願人になるのですか。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 私がお答えします。知財出願について、説明していませんでした。特許庁のINPIT（工業所有権情報・研修館）という機構から知財プロデューサをプロジェクトの当初から派遣してもらいました。従来のプロジェクトでは、各企業が成果を持ち帰り、自社の知財部門が出願し、その結果を報告します。しかし、先ほど渡辺主研から説明があったように、本プロジェクトでは、プロジェクトの中でアイデアから出願までの仕組みができており、プロジェクトで発明者のアイデアを特許化していきます。その場合、企業の出身者だけではなく、大学の研究者もいるため、知財の認識がないこともあります。そのため、まず特許マップを作る。その中で自分のアイデアがどういう強み、弱みを持つか、あと先行事例を調査する。その辺を知財プロデューサの力を借りて行い、出願しました。それが戦略的な出願、結果的に強いIP特許になるかはまた別の話ですが、それに結びついているということです。

2番目の知財審査会について、もちろんアイデアや提案は大学、企業から出ますが、大部分は企業の出向研究者からの提案です。もちろん大学との共願という形で出ています。したがって、権利は大学、企業、両方で持ちます。出願費用は全て企業が持ち、大学には資金面の負担をかけないので、どんどん出願して下さい。権利は大学でも持ちます、という形で企業に出願してもらっています。

【西本委員】 関連して知財関係の質問です。非常に先駆的な取り組みを行い、成果があがっているという説明でした。その通りだと思いながら聞いていました。その管理について、その後強い特許にしていこうという説明でした。このプロジェクトは集中研方式ということで、拠点は複数箇所でしょうが、研究者が1カ所の拠点に集まる。そこでアイデアの掘り起こしというか、アイデアのもとになる部分の件数を増やす効果もあります。集中研の意義として、研究者を集約した効果がどうであったか、コメントをお願いします。それから、出願した件数、研究者当たりの件数をどう評価しているか、その2点をお聞きします。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 後者の質問については110件です。年間20件を少し上回る数です。発明者は企業出向者がほとんどです。企業出向者は20人弱です。もちろん、プロジェクトには、ポストドクターやアカデミアの人もたくさんいます。数としては1人大体年間1件か1件強になります。企業では年間1人2件、多いところだと3件、ノルマがあるそうです。内情を言いますと、2件という目標を掲げていました。1人1件については、量的な面では少ない。ただ、質の点は、知財審査会によって、クレームの拡大や権利の拡大を図るという意味で強いものになりました。

それと、知財出願の中で、1番目の質問は企業のことですか。

【西本委員】 いえ、集中研についてです。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 正直言いますと、これは各研究センターに依存した部分があります。Life BEANS センター九州には3社の企業が入っています。その3社が連名で出願するなど、よく連携がとれています。材料の場合はこうした連携がとれます。ただし、3D BEANS センターには10社ほどが参加しており、デバイスへの志向が強いところは、企業同士が連携して出願することはほとんどありませんでした。大学と企業の共願が大部分です。単独で企業が出すことは余りありません。大学や国研の人との連携が多い。企業間のパテントを出した九州センターはそういう意味では特例だと思います。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 Life BEANS センター九州の取り組みは説明されたように、プロジェクトスタート時に、基盤的な取り組みを行おうと参画企業の知財担当者が集まり、将来どういうアプリケーションに発展していくか、いろいろなことが想定されるので、基盤の部分は連名で出そうという話になりました。その後、その特許をもとに次の発明が行われた時、出願人が変わっていると次の特許取得に不利になる可能性があることを最初から想定して、各企業が合意して連名で全部出すことにしました。それが非常に良い結果につながったと考えています。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 今は知財の話が中心でしたが、研究課題も知財よりも厳しくないの
で、企業間で連携をとっています。藤田先生、コメントをお願いします。

【東京大学：藤田教授 (SPL)】 サブ PL の藤田です。4つセンターがありますが、その中の2つ、Life BEANS センターと3D BEANS センターは東大生産研の中に置いているので、4つのセンターが3つの傘の下にありました。大体2カ月に1回、Life BEANS センターと3D BEANS センターの合同研究会を行いました。研究進捗及び方向性を議論しました。バイオの専門家とナノ加工の専門家、企業の方々が、他のセンターでどういうことを行っているか、分子、原子の親和力をナノ構造の作り方にどう使うことができるか、ナノ構造を使って生体に対する反応を和らげることができないかなど、異分野の視点を加えて発想を変える議論を行いました。ほかの人の話を聞くだけでも、基本的にはテクニカルタームが非常に違うため、勉強できました。触発された中で、いろいろな評価の方法や方向性、そういうものが新たに創発的に出てきた場面もありました。私もその合同研究会に参加しています。大変違うところ、企業、大学と一緒に議論したことは役に立ったと感じています。

【澤田委員】 製造技術と融合、プラットフォームを作ることがポイントで、製品はその後です。これから
が本当の意味で評価されます。私は、これはむしろ遅過ぎた気がします。外国では以前から融合に取り
組んでいます。日本でも10年以上前から行ってもおかしくないが、なかなか難しい。安達さ

んは医工学連携で医者と行っています。私は民間出身のため、少し威張っている先生でも対応できますが、工学部の先生が少し威張るようになると、プライドが邪魔します。威張るのも問題です。いつも悪口ばかりいっているという感じです。それでは、なかなか進みません。そういう意味では、融合を組織立てて行ったことは遅過ぎたと思います。評価はこれから出るため、何とも言えませんが、先ほどの服部先生のご指摘されたようにならないために、製品化まで何か出てくるとよいと思います。

もう1つは、見直しや中間評価と書いてあります。これはだれが見直し、どうしているのかという疑問がありました。別なプロジェクトで、たしかNEDOであったと思いますが、中にもう1つ部会があり、そこで市場調査や知的財産の管理を行っていました。第三者的という言葉は悪いのですが、第三者的な立場にした部会を、こういう大型プロジェクトの場合、設けてはどうかと思います。そうしないと、担当者レベルでの見直しでは、先ほどのように疑問を持つ人もできます。少し課題が難しかったから降りたのではないか。そう思われぬように、第三者が見ても誤解のないシステムを作っていくのがよいと思います。

【出川委員】 成果の今後の使い方をお聞きします。ワンストップ型のライセンスや、いろいろな新しい仕組みを作ったことは大変であったと思います。これは企業に使ってもらうことが目的です。例えば国内の、もちろんプロジェクトに参加した企業が使うかという話が第一にあります。この見通しと、プロジェクトに参加しないが、国の資金を使っているため非独占のサブライセンスということで、参加していない企業にもライセンスしていくのですか。その辺の反応というか反響、見通し、今そういうことを聞かれてもわからないと言われると、それで終わってしまいますが、いろいろな感触が出ています。1つは実際に行った企業、2番目はそのほかの国内の企業、それからもう1つ、これだけいろいろ発表しているのに、海外でぜひやりたいという企業はないか、全体的なイメージを教えてくださいと参考になります。逆に言うとぜひPRして下さいという話です。

【BEANS 研究所：福本副所長】 サブライセンス、ワンストップライセンスに関しては、ホームページを設けて待ちの状態、誰かがホームページを見つけて問い合わせてもらっただけではありません。単に管理するだけではなくて、大学のTLOや発明協会と連携して売り込んでいく活動も計画しています。反応は、毎年、マイクロマシン/MEMS展でBEANSプロジェクトの成果セミナーあるいは展示会を行う中で、企業から、ぜひこの辺の技術を教えてほしいという申し出が多々あります。ビジネスをどこまで考えているかはわかりませんが、何らかの反応はあります。反応は、どちらかという海外企業のほうが多いという感触を受けています。国のプロジェクトであるため、海外企業にはライセンスの条件に差をつけることもガイドラインに織り込んでいます。そういう形で、使われていくらのものですから、そういうところは、有償ですがオープンにしていくという基本ポリシーです。

【出川委員】 今答えろといっても難しいかもしれませんが、ただ、先ほども話しましたが、企業のアリバイ研究ではなく、参加した企業が本当に使うか、そのフォローアップをどのように考えていますか。

【BEANS 研究所：福本副所長】 参画企業が使うかどうかは、午後から企業の報告があります。製品化の計画を立てているものも数社あります。実用化の一端についてのもあります。うまくいっている企業はという言い方ですが、複数の企業がそういう状況にあります。その他の企業も、現時点での構想、事業化に至るまでの課題を見つけて、ロードマップを想定しています。まだこれからいろいろな見極めポイントがあると思いますが、事業につなげる方向で進めています。

【NEDO：渡辺主任研究員】 NEDOでは事業終了後5年間、毎年、追跡調査を実施し、成果を使っているか継続して調査します。

【庄子分科会長】 全体の評価をまとめる観点から質問します。マネジメントの資料（資料6プロジェクトの概要説明資料19/25～20/25）について、それぞれの拠点、グループを統合して運営していくことは非常に難しいと思います。この組織の特徴と、いくつかある委員会の中で一番機能したのものについて、コメントをお願いします。

【NEDO：渡辺主任研究員】 まず運営・管理について、BMM マネジメントと書いています。プロジェクトリーダー（PL）である遊佐所長をサポートする研究副所長が3名います。その研究副所長が各拠点を担当しています。研究副所長と PL が毎週情報交換、進捗確認を行ったことが、進捗が芳しくないテーマ等の早期把握につながりました。研究拠点会議も大体月1回のペースで行いました。そこで直接研究員と進捗状況を確認しました。さらに、京都大学の小寺先生にプログラスマネジャーに就任してもらい、年2回、各拠点を厳しくご指導していただきました。

2番目の各種委員会活動は、優劣をつけることができないほど成果を上げています。シミュレーション委員会については、今日発表がありますか。

【BEANS 研究所：福本副所長】 シミュレーションとしてはありません。

【NEDO：渡辺主任研究員】 これはシミュレーション共通のプラットフォームとして、実験の効率化のためにいろいろなシミュレーションの手法を話し合うといった委員会です。

【BEANS 研究所：遊佐所長（PL）】 私から説明します。BEANS プロジェクトはプロセス技術を対象とするため、実験による検証が主流です。しかし、どうしても実験で検証できないことは、シミュレーション技術を活用しました。事前にプロセスのモデリングや設計指針を得るために、研究開発テーマにまたがる横断的な会議としてシミュレーション委員会を作りました。ここにシミュレーションを担当する、具体的にはみずほ情報研等に入ってもらい、各プロセスが抱えている課題を、シミュレーションで洗い出し、解決策に取り組みました。この委員会が非常に活発に動きました。中性粒子ビームを使ったエッチングの形状予測、本当にどの程度のアスペクト比が達成できるかなどのが、今ではシミュレーションで予測できるレベルになりました。このシミュレーション委員会が横断的な委員会として活躍しました。知財委員会は、先ほど説明のあった通り、知財のルール作り、技術の審査会などでも功を奏しています。

【庄子分科会長】 ありがとうございます。2番目は、環境の変化への対応についてです。中間評価が2010年に行われた後、東北の大震災が起きました。これは非常に大きな環境変化です。これに関して行った対応があれば説明をお願いします。

【NEDO：渡辺主任研究員】 マイクロ・ナノ構造大面積製造プロセス技術は、つくばの産総研に集中研がありました。ここでは装置の破損等はありませんでしたが、ライフラインというか、ユーティリティーが使えないために実験ができませんでした。その時に、Macro BEANS センターに出向している三菱電機の関西の事業所で作業可能なプロセスを回すなどの工夫をして、電気不足などに対応しました。

【庄子分科会長】 デバイスの製造・開発は、各実施者が、それぞれの力を発揮して行うことができると思いますが、もう1つのプラットフォームの構築は難しい課題だと思います。これは今後構築していくべきものだという意見もあると思います。このプラットフォームについて、どのようなイメージを持ち、これからどのように確立していこうと考えているのか、コメントをお願いします。

【BEANS 研究所：遊佐所長（PL）】 プロセス技術は、デバイスあつてのプロセスではないか、プロセス技術が最初にあるのではないと、中間評価でも指摘されました。あるデバイスがあり、その特性を実現するためにプロセスがあるので、本当にプラットフォームという概念があるのかという指摘も受けました。ただし、BEANS は1つのデバイスを特定のプロセスで行うのではありません。そこには研究課題であるバイオとナノの融合や、有機材料の融合があります。あるデバイスを実現する時、BEANS で開発されたいろいろな研究課題が必要になるという意味での、マトリックス的な一目わかるものを作ることが大事です。一旦できれば未来永劫使うことができるわけではなく、これが展開していくには、もう少し普遍性や波及性を明確にしないと、私の説明で言う、点から線、面にはいきません。今そこまですべてではありません。では今後これをどうやって増やしていくか。知識データベースやシミュレーション技術があります。これらを一般に広く公開することで、強化していこうというのが1点です。

これは使っていけないと広がっていかないので、各企業が使うにはどうしてもパテントが必要です。

現在 100 何件ほどしかないので、もっと企業が持つパテントや、これから出てくる成果をもとにパテントを強化していく必要があります。正直なところ 100 何件だけでは全てのものづくりはできません。その辺を、ワンストップライセンスの仕組みを作りながら強化していく必要があります。

5. プロジェクトの詳細説明

5. 1 成果

5.1.1-A バイオ材料融合プロセス技術の開発

実施者より資料7-1-1-Aに基づき説明が行われた後、以下の質疑応答が行われた。

【澤田委員】 すばらしい結果だと思います。このプロジェクトの製造技術について少し話をして下さい。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 どのような製造技術ができたかということですか。

【澤田委員】 こういう製造技術を立ち上げると、こういうことができたという話をお願いします。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 例えば脂質の 2 重膜の形成プロセスは、まず材料を選びました。ガラスを選ばないと安定した膜はできませんでした。ガラスの加工は、ドライエッチング装置がありましたが、大学や企業のバイオ分野の研究者がうまく扱うことができませんでした。例えばドライエッチングのプロトコルをしっかりと見つけたことが 1 つ。流路を作って脂質 2 重膜を入れるのですが、ガラスに合った脂質 2 重膜の組成、温度、あるいはオイル、そういった条件をしっかりと導くことによって、安定して 24 時間ガラスのデバイスの中に張る条件を見つけることができた。それらが脂質 2 重膜に関連したプロセスに有効ではないかと考えています。

ハイドロゲルに関しては、血糖値センサーだけではなく細胞も関連しています。生体適合材料ということで、いろいろな形に加工したい。私たちの得意なマイクロフレイディクスの技術を使ってどうすれば加工できるか、BEANS を通して研究してきました。

1 つはハイドロゲルのビーズです。これはフレイディクス (MEMS/マイクロ流体工学) を使った W/O (油中水滴) エマルションの中に水を分散させて均一直径の水玉を作る、マイクロフレイディクスでは特異な技術があります。その中にテルモが開発したハイドロゲル材料を入れると、ハイドロゲルのビーズがしっかりできます。その時の直径やフローレートをうまく振ることによって、どれだけ小さなものが安定してできるかという条件を検討しました。

あとは、細胞との相性が非常によい材料であるコラーゲンのサブストレートをどうすれば 3 次元加工できるかに取り組みました。例えばコラーゲンでもビーズを作れば、そのビーズの周りに細胞をまぶして 3 次元の形状を作ることができます。そのビーズからまた 3 次元のストラクチャーに組織を形成するプロセスとして、ハイドロゲルをうまく使ったプロセスが比較的たくさん提案できました。

【澤田委員】 既に技術があったが、ほかの知見と融合することによって実現した、そう考えてよいですか。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 私たちの場合、プロセスの融合が主体になってきます。

【澤田委員】 例えばテルモのノウハウと融合してうまくいったということですか。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 そうです。ハイドロゲルの例がよいと思います。ハイドロゲルの材料というか、モレキュール (分子) です。分子はテルモが開発していました。ただ、その分子にどのようにして形を与えるとセンサーとして役立つか、分かっていませんでした。BEANS の中では、我々マイクロフレイディクスを研究している人が参加していました。そこに京都大学の医学部からお医者様が入ってきて、3 者が連携することですうまくできました。

【澤田委員】 理想を言うとそのようなことがなくても融合していればよいのですが、BEANS があることによって融合が加速化されたということですね。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 まさにそうだと思います。

【服部分科会長代理】 今の膜を作ることについて、胆管のガラスの形状がばらついているように見えます。

形状の凹凸がかなりあります。この程度のものでよければすぐ物になると思います。両方とも形状がかなりいびつです。この精度でよいのか、表面の状態は、例えばこれは石英ガラスでやっているのか PDMS (ポリジメチルシロキサン) でやっているのか、知りませんが、表面修飾というか表面の原子構造が問題なのか、何が課題なのか。これを見ると、作ることは課題だとは思えません。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 私たちがガラスの加工に慣れていなかったこともありますが、ガラスの形状でこの様な流路を作った例は余りないと思います。ほとんどがウエットエッチングです。

【服部分科会長代理】 この応用例はありませんが、加工の例から見ると高いレベルではありません。説明された応用例はないかもしれませんが、ガラスの加工ではこの程度は当たり前で簡単にできます。この程度でよいというのであれば、それはそれで非常に魅力があります。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 ガラスのマイクロ流路で脂質 2 重膜を張った例は、世界でもないと思います。

【服部分科会長代理】 そこに特徴があるということですね。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 はい。

【服部分科会長代理】 表面など、何かの状態が変わると変わるのですか。表面張力が違うと、違ってくるのですか。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 一番重要だったのは、チャンバーの形状が少し飛び出す必要があることです。ただ、そのシャープネスがどれだけかという条件まではふっていません。その部分と、脂質の材料です。その部分をうまくふらないと、安定したものができませんでした。

【服部分科会長代理】 結局、脂質の材料が一番問題だったということですか。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 脂質の材料と、あとはオイルです。結果的には表面の状態に影響を与えているのかもしれない。

【室委員】 2 番のハイドロゲルは実用化の道筋を説明されました。1 番の脂質 2 重膜の将来展望を教えてください。例えば、癌マーカーのリアルタイム処理について。今血液を持って行くと分析に日数がかかります。それをリアルタイムで行う装置なのか。そうならば、24 時間という寿命はこれでよいのかどうかを教えてください。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 近傍のアプリケーションと、遠いアプリケーションの 2 つが考えられます。近傍というのは、例えば 5 年ぐらいのスパンで見た時に、この脂質 2 重膜の一番の応用分野は創薬だと思います。創薬は今、ほとんどが細胞で行われています。細胞の中で薬がどのように代謝されて反応を示すか、まだわかっていない。分子レベルで見ることは難しいのです。そのかわり人工系というか、この人工の脂質 2 重膜を使うと、プーリファイされた系、膜タンパク質を 1 個だけ精製してきて入れ込むことができる。そうすると、薬をかけた時にどういった変化が起きて、薬が代謝されている、あるいは排出されているか、ハイスループットで見ることができます。

あとは、細胞そのものを使うと、維持が大変で、お金がかかるという問題があります。この人工系に創薬企業の方は注目しています。こういう膜を安定して張ることから、創薬への応用ができるのではないか。例えば薬をかけた時に反応を見るという時間スパンは、すごく熟練した人であれば 20 分ぐらいです。20 分で何回もできればよいのですが、創薬の人と話すとき最低でも 24 時間はこの膜は機能してほしいという話から 24 という数字を設けました。

【室委員】 よくわかりました。あともう 1 点、最後の肝細胞の培養のセルについて。初めの動物実験の時は PDMS スタンプで作ったという話でしたが、最後の人間では SEM (走査型電子顕微鏡) 写真があります。これは材料もわからないのですが、製法も大分違う気がします。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 モールドの形が違うだけです。

【室委員】 材料も同じですか。

【Life BEANS センター:竹内センター長】 材料は同じ時と、違うプラスチックを使っている時がありま

す。ただ、プラスチックを使った場合は、薄く表面にコラーゲンを塗っておかないと細胞がうまく定着しないので、細胞との接着面は大体同じようなものです。

【室委員】 では、界面のあたりが今回開発したプロセス技術という認識ですか。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 3次元の形状の中で細胞を培養すると、こういう胆管の大きくなり再現性をうまく獲得できるところが一番の知見だと思います。

胆管形成は、こういうチャンバーに入れないと本当にランダムな毛細血管状に「ばっつ」と出てしまいます。事業原簿にも書いてあります。率がまばらで、実験結果がばらついています。こういう小さな器である程度の高さと大きさを入れることによって、ちょうど真ん中あたりに胆管が形成できます。それが非常に回収率を上げています。

【出川委員】 1つだけ教えてください。BEANS だからこそできたポイントはどこですか。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 一例は、血糖値のハイドロゲルセンサーです。BEANS で集まる前は考えもつきませんでした。我々工学者は考えもつかないし、お医者さんもその様なセンサーがあるのを知らない。材料を持っている人はいましたが、その様なセンサーができるかどうか、わからなかった。その3者が集まり、BEANS が始まってからディスカッションを始めて、こういうセンサーができるといったプロトタイプが比較的簡単にできたことに私自身驚いています。

【庄子分科会長】 最後に、脂質2重膜のほうのイメージについて、先ほどコメントがあったように、ほかのものがかかり具体的なものに対してギャップがあると感じました。環境へのセンサーデバイスというのは魅力的だと思います。その辺りのことについてコメントをお願いします。

【Life BEANS センター：竹内センター長】 脂質2重膜は、我々の体が脂質2重膜でできているように、その中に膜タンパク質がいろいろあります。我々はおいを環境から感じています。犬の場合、非常に高感度なセンサーを持ち、選択性も高い。例えば環境の中には様々なガスがあります。例えば空港ですと犬は麻薬を検知しています。そういう特異的な成分をしっかりと検出しなければいけない。私たちはフェロモンセンサーのようなものを膜の中に発現すると、きちんと選択性の高い応答を見ることができます。例えば膜タンパク質を使うと、フェロモン A、B というのがあるのですが、この構造は非常に似通っている。分子量も非常に似通っている。こういうものをディテクトすることは、QCM（水晶発振子マイクロバランス）やSPR（表面プラズモン共鳴）では難しいが、膜タンパク質を使うと高選択性でディテクトできる。こういうものを、将来、先ほどの絵にあったようなデバイスに入れて、いろいろな環境に持っていくと、高感度に検出できると考えています。

5.1.1-B 有機材料融合プロセス技術の開発

実施者より資料7-1-1-Bに基づき説明が行われた後、以下の質疑応答が行われた。

【西本委員】 有機材料のプロセス技術の考え方について確認です。特徴である大面積で安価なプロセスを狙うというコンセプトが最初に示されました。一方、ナノ構造を作るにはEBリソ（電子線リソグラフィ）のほうが良い、中性粒子ビームを使うAR（アルゴンイオン）エッチングを使うということでした。これは部分的にそういうものを使っていくのが正解であるという考え方なのか、あるいは有機材料特有のプロセスを今後も追求していく方向なのか、今後の進め方も含めてコメントをお願いします。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 中性粒子ビームを使ったのは低損傷であるためです。有機半導体に適用できるかどうか、このプログラムが始まってから異分野融合ということで取り組みました。ある程度の成果は出ていますが、まだデバイスに使えるところまでいっていません。

このナノ構造を使うのにEBリソを使う、あるいはボトムアップを使うという方法と、もう1つ、ナノインプリントを作っていく、3つが候補としてあがっています。恐らくこの3つとも可能性があ

ります。この後、パナソニックが長期信頼性に対してどう影響するのかということも含めて検討して、最終事業化に向けてどの手法をとっていくか検討すると考えています。

【服部分科会長代理】 今大きさはどのくらいまでできているのですか。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 大きさといいますと。

【服部分科会長代理】 技術的には非常に成功ということですね。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 はい。

【服部分科会長代理】 非常に魅力的です。今日紹介されたものの大きさ、面積はどれ程のものですか。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 例えば有機 EL で自作したものは、10cm 角で、非常に効率のよいものです。

【服部分科会長代理】 いろいろなデバイスがあります。みんな 10cm 程度の大きさの基板でやるのですか。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 はい、そうです。有機太陽電池についても、10cm の基板を使い、それでシリーズに作って、それで高電圧を実現しています。これは今年のマイクロマシン/MEMS 展でデモを行っています。

【服部分科会長代理】 わかりました。かなり大きいですね。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 はい。

【庄子分科会長】 この技術も、材料も魅力的です。今後のデバイス化、実用化を考える時に、このデバイスの特性は非常によい。ただ、経時変化、寿命の問題、それからいろいろなセンサーやデバイスとして使う時は耐環境性の問題などを評価する必要があります。その辺はどういう検討をしていますか。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 有機半導体は、ご存じのように水、酸素に非常に弱い。例えば、サムスン社のスマートフォン「ギャラクシー」は有機 EL のディスプレイを使っていますが、ガラス基板できれいに封止しています。ただ、有機エレクトロニクスの特徴は、薄いフィルム状であることです。フィルムは水、酸素を通しやすいため、薄いという特徴を生かすには、水、酸素の通過を防ぐ取り組みが重要で、いろいろな企業が進めています。ただ、その結果を待っているのではなく、私たち材料側からのアプローチでいうと水、酸素に強い有機半導体を作っていく、この 2 つのアプローチを進めていくことが大事だと考えています。

【庄子分科会長】 経時変化や寿命はいかがですか。何か評価をしたことはありますか。

【Life BEANS センター九州：安達副センター長】 このプログラムの中でも信頼性の評価装置を導入して、実用化に向けて 300 チャンネルほど寿命試験を行っています。私たちが開発したものは、今商品化されているものと余り変わらない寿命であることがわかってきました。

5.1.2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

実施者より資料7-1-2に基づき説明が行われた後、以下の質疑応答が行われた。

【澤田委員】 企業とどういう共同研究をしていたのか、説明ではわかりませんでした。今、企業の方の話をされましたが、どういう企業と研究を行っていたのですか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 参画している企業ですか。

【澤田委員】 割合を教えてください。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 先ほどご紹介したテーマの推進役のほとんどは企業の出向研究員です。おそらく Macro BEANS センターと同程度の割合です。企業からの出向者が主体的に研究を進めており、大学で雇用しているポストドクターは少数にとどまっています。今回紹介した成果は、ほとんどが企業から出向してきた 30 代の若手研究員によって出されたものです。

ただ、企業の研究員だけだと、成果を出すことが中心となり、その背後にあるメカニズムの考察が乏しい傾向があると最初のころ実感しました。それを議論の中で我々大学側の人間があえて何度も

聞き回ることによって、彼らも深い意味を考えるようになりました。その結果として今回ご紹介したような成果が、遠回りのようですが、最終的には効率よく得られたと思います。

【澤田委員】 企業からの出向者が多いので、企業に戻り、成果を展開していく可能性があるということですね。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 その通りです。例えば、ナノ流路を作ったナノ液滴生成デバイスや、バクテリアトラップデバイスはフジクラからの出向者が研究していました。フジクラは、ご存じの通り、バイオ系の知見は全くありませんでしたが、彼らはLife BEANSセンターとうまくコラボレーションすることによって、新しい応用の芽に気づきました。2人の研究員がフジクラから3D BEANSセンターに出向していました。企業に戻っても2人は同じ研究所の市場開拓グループの中におり、市場開拓も含めながら研究開発を続けるフェーズに入っています。この後、富士電機から粒子配列プロセスをガスセンサーに応用する発表があります。富士電機はガスセンサーのビジネスを続ける強いモチベーションを持った会社です。その中にこういうナノメートルスケールの構造を導入する。若手研究員が5年間学び、彼らの研究開発のテーマの中で今後展開していくフェーズに入っています。

【NEDO：渡辺主任研究員】 具体的な企業名をお尋ねになっているのですか。

【澤田委員】 いや、割合です。何社ぐらいですか。

【NEDO：渡辺主任研究員】 それは午前中の概要説明15/25に企業名も入った説明があります。

【澤田委員】 そのうち何社ぐらいが事業展開に興味を持っているのか、知りたかったのです。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 3D BEANSセンターの中での会社名ですね。

【澤田委員】 今2社あがりしました。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 あと東芝。ここにはオムロンが入っています。これは先ほど言ったフジクラです。これは東芝です。これが富士電機。これはSII。あと、超臨界成膜を行っていたのはデンソーです。これは今も我々と共同研究が続いています。今回紹介しませんでした。前半の段階ではパナソニック電工が、シリコンの表面に発光デバイスを作ろうと参画していました。

【澤田委員】 この超臨界の研究の進捗状況は世界的にはどの様になっていますか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 この超臨界流体成膜は、一時期新しいLSIの配線プロセスに使うことができるということで、本プロジェクト開始前に流行りましたが、超臨界流体の中でパーティクルが発生しやすい傾向があったため、LSIへの応用は現在下火になっています。しかし、その時にMEMSでは別の応用範囲があるのではないかと我々は目をつけ、現在に至っています。

状況としては、小さいハンドメイドの装置でどこまでできるかという研究開発はいくつか行われていましたが、MEMSのクリーンルームに入れる8インチ対応の装置を作ろうという試みは多分我々しか行っていません。うまくいけば日本発のプロセス技術がMEMSの製造プロセスの重要な部分になり得ると思い、現在、研究開発を別枠で継続しています。

【室委員】 いろいろ面白い技術がたくさんありますが、実用化イメージがいま一つわかりにくいです。まず中性粒子ビームエッチングは、今あるICP-RIE（誘導結合プラズマ）を置きかえるイメージを持っているという理解でよいですか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 結論としては、適材適所で使い分けるのがよいと思います。高速化の試みを続けてきましたが、残念ながら通常のICP-RIE、特にボッシュプロセスに対する速度の優位性はありません。損傷が少ないという特徴はICP-RIEでは得られないので、多分合わせ技を行うことになると思います。電子が走るチャンネルを作る、あるいは光の導波路を作る、そうした結晶欠陥がデバイスの特性に対して悪影響をもたらす部分、なおかつそこが基板を打ち抜くというような極端な早いプロセスを必要としないところに適宜利用していくことになると思います。

【東京大学：藤田教授（SPL）】 併用するとQ値が上がる話をしました。

【室委員】 それは表面のラフネスが改善されるからですか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 機械の振動特性に関しては、そうです。

【室委員】 超臨界に関しては、これは大容量キャパシタを作るのが目標なのですか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 いえ、違います。これは1つのデモンストレーションです。

高アスペクト比の加工が可能であることを示す例としてキャパシタを作りました。これも1つのアプリケーションになると思います。例えば、シリコン貫通電極 (Through-Silicon Via、TSV)、基板を貫通する孔への配線、この後いろいろな構造が出てくると期待しています。側面につけなくて困っているところに対する1つのキラー成膜プロセスとしてこれが展開していくと思っています。

ちなみに、中性粒子ビームで1つ言い忘れましたが、1回従来エッチングで削った後、鉋 (かんな) がけのように少し中性粒子で削ると表面がきれいになるという使い方も我々は実証しています。

【室委員】 そういう使い方もあるということですか。あと、フェムト秒レーザーのレーザーアシストについて、これはマイクロチャンネルというのですか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 基本的にはマイクロ TAS 系のデバイスへの応用を考えています。

【庄子分科会長】 1つだけ伺います。3D プロセス技術のプラットフォームを構築という観点から、位置づけ的には、今回開発したプロセス技術でないとできないところを狙うことが主と考えてよいですか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 この新しいプロセス群を作ることができる、これでないとできないアプリケーションを最後は狙っていきます。

【庄子分科会長】 実用化を考えると、生産時のスループットを上げ、トータルな意味でのコストを抑えなければいけないと思います。その辺の見通しは何かありますか。

【3D BEANS センター：杉山センター長】 中性粒子ビームエッチングの装置も含め、基本的には従来のその辺にある装置からとてつもないジャンプをしなければいけない装置はありません。この中性粒子ビームエッチング装置も普通のICP-RIEのプラズマチャンバーと基板の間にカーボンのアパーチャを入れるだけです。従来型の装置開発をそのまま使うことができるので、装置コストが高くなることはないと思います。

ただ、超臨界流体成膜装置は高圧のチャンバー技術が必要になります。これは結論を出すにはもう少し検討が必要です。ほかのプロセスは、フェムト秒レーザー照射も含めてほとんどウェットベースのものが多いので、装置コストとして大幅に高くなることは恐らくないと思います。むしろウェットを使った時に、粒子配列あるいはカーボンナノチューブ (CNT) の誘電泳動も含めて大面積の面内での均一性がどうなるか等、このプロジェクトで詰め切っていない課題があると思います。コスト面もさることながら、生産性の面を、より開発されるべきよいアプリケーションが見つかっていくという前提のもとに、何らかの形で研究開発を続けていき、モノにしていくことになると思います。

5.1.3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続構造プロセス技術の開発

実施者より資料7-1-3に基づき説明が行われた後、以下の質疑応答が行われた。

【出川委員】 現実には難しいと言われましたが、チャレンジャブルなところだと思います。例えば大気圧プラズマ、あとの繊維もいろいろな試みが昔からあります。今回、4 インチとまだ小さくても、いろいろなものができたという話でした。それらは、大きくしても使うことができるのか。企業からの出向者と研究していて、反応というか、正直なところどう考えていますか。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 大気圧プラズマは原理的にはわかっていたものですが、装置化は簡単ではありません。装置化する手前まで今回開発できたので、その成果は非常に大きいと思います。ただ、事業化となると、太陽電池事業をどう考えるか、そのことのほうが大きいのです。こ

のプロセスは三菱電機が主に対応しています。三菱電機の中で太陽電池事業がどうなっていくか、そのことのほうがある意味影響が大きいのです。非常に有望なプロセスができましたが、大きな装置を研究するには、使う人が必要です。その装置を作るというところまでいきませんので、そこは.....

【出川委員】 もう少し具体的に言うと、太陽電池の状況もどんどん変わってきました。それに対してどういうマネジメントというか、方針を出したのか、その辺が知りたかったところです。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 非常に難しい質問です。私がみたところ、会社の方針が完全に変わったわけではなく、少し様子を見ようということです。大きな流れとしては有機薄膜太陽電池というところなので、ぜひ.....

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 立場を変えて。

【BEANS 研究所：福本副所長】 立場は変わりましたが、5年前の提案時は、太陽電池、薄膜系という状況があり、我々から行いたいという提案でした。しかし、これは太陽電池だけが出口ではありません。非真空で、真空チャンバーがなく機能するシリコン膜ができることには、大きな波及効果がある。単なる構造材のシリコンの膜ができたのではなく、電子デバイスレベルの機能膜が真空チャンバーなしにできることに魅力がありました。太陽電池という事業は5年の間でいろいろありましたが、この技術を持ち帰って多くのところに適用できると考えています。

【出川委員】 聞きたかったことはその辺です。昔から大気圧プラズマはいろいろな会社に取り組んできました。これは太陽電池のための目標値だったかもしれませんが、半導体デバイスという横展開の上でどのくらいの意味があるのか教えて下さい。

【BEANS 研究所：福本副所長】 電子デバイスの中で、太陽電池のグレードは低いほうです。そこが非真空でできるというだけでも大きな効果があります。酸化膜系までの展開を考えると、このシリコンを作ることができるということは、それよりも酸化膜系はやりやすいのです。そういう分野の展開も考えれば、具体的な話はこの後の部かもしれませんが、展開は広いと会社側は思っています。

【室委員】 面白い技術だと思います。こういう大面積デバイスは、太陽電池などのエネルギー関係、あとはウェアラブル関係で有望だと思います。1点目は、有機技術が印刷系で有望だという中で、シリコンという位置づけをどのようにとらえているかです。プロジェクトとして大面積 MEMS というような、有機と一体化したほうがわかりやすいのではないかと感じました。

【BEANS 研究所：福本副所長】 このプロジェクトは大きく2つあります。シリコンの話と、後半のフレキシブルの繊維状です。こちらは有機との親和性が非常に高いと思います。

【室委員】 織物ですね。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 多分ご質問の意味は、こちらはシリコンなのに、何でこちらは有機系なのかということですか。

【室委員】 シリコンのほうが太陽電池を狙っているとすれば、目標値を移動度ではなく、光電変換効率的な目標値にしたほうがわかりやすくないですか。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 太陽電池も、もちろん1つの応用です。

【BEANS 研究所：福本副所長】 シリコン機能膜を非真空で開発するという位置づけです。その1つの出口として太陽電池を取り上げました。

【室委員】 それはわかります。ただ、かなり大きな出口ではないかという気がしたので質問しました。

もう1点、織物を使ったアプリケーションについてです。ここに書いてあるアプリはみんな分布型センサーを意識しています。例えば1mの織物ですと、xとyの辺に何十本も電極をつけて取り出すデバイスをイメージしているのですか。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 もちろん端からとります。

【室委員】 100本ぐらい電極のリードをつけるというイメージですか。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 基本的にはアレイ状になります。端の処理までプロセスと

して開発できていませんが、例えばこういう LED をアレイ状にしたものは、端から電極をとる構造をとっています。これはただ電力を供給すればよいだけですが、この光るパターンを変えようとすると、どうしてもそういうことが必要になるので、今取り組んでいます。

【室委員】 これは繊維を織り込むところ全てから出してはいませんか。何本置きとか、何本かをまとめるとか。繊維から一本一本出す分布型センサーにしては、少し本数が多過ぎる。布を織り込むより、もっとラフなパターンニングでよいという気がしたので、質問しました。

【東京大学：藤田教授（SPL）】 全部の繊維に入っているわけではありませんね。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 そうです。繊維はもちろん……。

【室委員】 全部の繊維がセンサーではなく、何本に 1 本という形ですか。

【Macro BEANS センター：伊藤センター長】 はい。センサーとして機能しない繊維も入っています。

5.1.4 異分野融合次世代デバイス製造技術知識データベースの整備

実施者より資料7-1-4に基づき説明が行われた後、以下の質疑応答が行われた。

【服部分科会長代理】 編集権限者数とは何ですか。編集は 1 人で行っているということですか。

【BEANS 研究所：新田部長】 閲覧ユーザーと編集、中身の記事を書くことができる人がいます。記事を書くことができる方は少し敷居が高いというか、ある程度審査を受けた人でないと無理なため、現状はマイクロマシンセンターでいろいろな事例を入れています。今ユーザーは 1 人という形になっています。ただ、BEANS にはその辺の課題もあります。実際データベースを作る時に編纂委員会を設けています。そこで外部の先生方に編集者になってもらい入力しています。引き続きそういう先生方に入力していただけるように、8 名ほど先生がいますが、そういう方に。

【服部分科会長代理】 件数的にとっても多くなると、資金やマネジメントの問題を含めて大変ですね。

【BEANS 研究所：新田部長】 プロジェクト終了後は、先生方にはボランティアで行うことのできる範囲で、ご厚意の範囲でということにしています。やはり後継プロジェクトを考えなくてはいけないと思います。確約できませんが、BEANS で目指している健康医療や安全安心は、これからも国の社会課題を解決する上でのキーワードになってきますので、そういったプロジェクトがこれからできる。そういったプロジェクトの中で、BEANS で作ったプラットフォームや枠組みを利用してデータを入力していくことも考えてよいのではないかと考えています。

【服部分科会長代理】 わかりました。もとに戻って申しわけないのですが、発表された方の所属、どういう立場でこれに参加しているのですか。

【BEANS 研究所：新田部長】 私は企業からの出向者です。

【服部分科会長代理】 例えばデンソーやオムロンからの出向者ですか。

【BEANS 研究所：新田部長】 先ほど名前が出た「みずほ情報総研」からです。

【庄子分科会長】 データベースを生かすにはインデックスがしっかりしていないといけません。どういう項目で引くかが重要だと思います。先ほど示された分類、6/10（事後評価分科会資料 7-1-4 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備）でしょうか、この分類の仕方が統一性に欠けるように思います。

【東京大学：藤田教授（SPL）】 細かい分類をぜひ見て下さい。この薄いほうの冊子の 1244 ページ、1245 ページ（資料 5-1 事業原簿（公開）【その 2】）です。関連したことを含めて話しますと、最初の 1 年半をかけて、カテゴリーをしっかりと作りました。私はこのデータベースの編纂委員長を務めていました。先ほどプラットフォームの話が出ました。具体的なものづくりのプラットフォームと知のプラットフォームというのでしょうか、その考え方をどう示していくか。それに便乗して他の人が続いて

くれれば BEANS という概念が日本発の概念として世界に確立していくと思っています。その時にどういう枠組みでものを考えるか。こういうデータベースのカテゴリーは、データベースを整理するために有効であると考えました。例えば、1244 ページと 1245 ページに、プロセスのインテグレーションのカテゴリーで、リソグラフィからいろいろなことまで全部網羅的に書いています。ある事例については複数のカテゴリーに対応してもよいことにしたので、それがどういう関連で結びついてプロセスができていいのか、デバイスを作る時にどういうものが関連して作られるのか、そのデバイスとしての応用の意味はどこにあるのかという意味でのデバイスの分類、そういうことをまず整理してから取りかかりました。

その中に入っている量は必ずしも一様ではありません。技術のレベルとして、基礎プロセスは今論文が多いが、その基礎プロセスを使いこなす、応用したデバイスはまだ少ない。応用に入るところは数が少ない。これを見ると、今後は早目に安心安全快適デバイスに取り組み、まだ知識のないところに新しいことができる、そういうこともわかってくると思います。話が長くなりましたが、そのようなことで作って入れました。

【庄子分科会長】 今のカテゴリー分けをもとにすれば、インデックスのやり方も明確になるのですか。

【東京大学：藤田教授 (SPL)】 そうです。これから引くこともできます。ある特定のトピックでひっかかったものが関連のどういうインデックスになっているかがわかり、そこを押すと類似したプロセスが出てくる、往ったり来たりしながら見ていくことができるデータベースの構造になっています。

<非公開の部>

5. 2 実用化の見通し及び取り組みについて (全体)

5.2.1-A パイオ材料融合プロセス技術の開発

5.2.1-B 有機材料融合プロセス技術の開発

5.2.2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

5.2.3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続構造プロセス技術の開発

6 全体を通しての質疑

省略

<公開の部>

7. まとめ (講評)

【室委員】 本日は懇切丁寧な説明、ありがとうございました。異分野融合ということで新しい取り組みが多く、面白く聞かせていただきました。現在の日本は、製造業が出口の見えない状況です。このプロジェクトのようなインターディシプリンな研究開発がブレークスルーを作ると私も常々感じています。

具体的取り組みや、内容を聞くと、非常にチャレンジングで、従来型とは一味違うものを感じました。ただし、最後の実用化は、具体的なイメージがまだ足りない気がします。こういったプロジェクトを成果に結びつけるのは難しいと思いますが、もう少し商品イメージを明確にして取り組んだほうが実用化につながると感じました。

【西本委員】 本日はどうもありがとうございました。平成 22 年の中間評価の時から久しぶりに全体イメージの説明を受け、異分野融合の成果がいろいろ出ている、従来の MEMS のイメージを広げる成果がたくさん出ていると感じました。

改めて国の上位プログラムにおける位置づけをもとに、達成目標としての革新的 MEMS の本格普及と現状の成果の違いというか、ギャップを見ると、まだこれからという課題も多いと思います。プ

プロジェクト終了後は、今後の課題は産業側ということがよく言われます。しかし、先ほどのコメントにもあったように、それだけでは本当の実用化、産業化は厳しいところもあります。ぜひ今回の成果を生かすという意味で、まさにプラットフォームですが、ハードウェア的にも製造ライン、製造装置の維持・メンテナンス・共用化あるいは普及という部分、ソフトウェアの分野でも知識データベースの拡充・メンテナンスが重要です。公的な取り組みの継続を産業側の立場としてお願いします。

【出川委員】 5年間、いろいろな面でアカデミア、企業の方もご苦労されたと思います。今日は大変勉強になりました。ありがとうございます。昔、私が半導体や液晶を研究していた時に、日本の強みはMEMSにあると思いました。今もそう思っています。BEANSに終わらず、いろいろ派生させ、広げていかないと、日本はだめになるかもしれません。

私自身は、いろいろな企業の開発を事業化するコンサルタントが主な仕事です。企業もだらしなく言うと怒られてしまいますが、どうしても単独でやろうとする。難しい理由はたくさんありますが、これだけたくさんの企業がいろいろなアカデミアと研究しているのに、企業同士のコラボレーションが足りません。MEMSは用途が違うなど、いろいろな理由があることはわかっていますが、ぜひBEANSの中で一緒になった人たち、特に企業の人たちが一緒に取り組めば、今の問題はもっと先に進みます。その場をアカデミアがぜひ作ってほしい。今までも藤田先生をはじめ、皆さん頑張られていることは知っていますが、さらに頑張ってもらいたいと思います。

もう1つは、JSTのMEMS/NEMS技術研究の成果について、私も5年間いろいろなことを言っています。いろいろな成果が、アカデミアベースでの研究ですが出始めています。その1つの理由は、アカデミアの先生方にも壁があるのです。それをひつつける努力をした。無理やりミーティングや、お見合いをさせた。それから、年度をまたがる研究の場を無理やり作った、そういうこともかなり行うと、やはりイノベーションです。それぞれが持っている技術をひつつけるとこの様なことができるという成果が出ています。大学でさえそういうことを行っています。企業はもっと行うべきです。どちらがどうという話はありませんが、そういうことをもっと有効に使う。さらに今日の話では、私のイメージではアプリケーション側もネタがかなり重なっています。もう終わったし、どんどん企業には頑張ってもらいたい。NEDOもそういう場を作る。省庁が違うからと言わずに、努力してほしい。そうするとさらに日本の力が出て、希望が持てると思います。

【澤田委員】 このプロジェクトは融合という意味では大変よかったと思います。私は大学で医学部の先生や、農学部先生とおつき合っています。疲れますが、融合はうれしいのです。専門の言葉が違うと疲れます。勉強もする必要がありますが、楽しいのです。疲れてもうれしいのです。そういう研究では、新しい部分がみんな困っています。1人の力ではできなくなっている。融合は重要です。大学の中でもうまくいかないのですが、私はうまくいくように努力しています。

日本には、同じ分野の企業が多過ぎます。こういうプロジェクトを通して合併してもよいほど多過ぎるため、むだが多い。もう少し融合を進めていく必要があります。足を引っ張り合うのではなく、お互いに高めあって融合していく。このプロジェクトをきっかけとして、そのような展開、このようなプロジェクトができればよいと思います。先ほど言ったように、プラットフォームの部分をしっかり制度化する必要があります。この融合をもう少し展開して、このプロジェクトの後にもよい成功例が出てくると、こういうプロジェクトをたくさん作ろうという話になります。どうもお疲れ様でした。

【服部分科会長代理】 今回のプロジェクトが融合をテーマにしていたことから、私も興味深く聞きました。特に装置絡み、プロセス絡みの融合は資金も、人も要ります。今回のプロジェクトは5年間で大きな成果が出ました。テーマを見ても、独自性があり、成功ではないかと思います。

いろいろな管理の問題も指摘されました。特許も本当にお金を得ることができるのか突き詰めてほしい。日本が勝つ特許を出願してほしい。それがどうかどうか詳しくは分かりませんでした。バイオの個別テーマについて聞いたところ、あるという話でした。日本が勝つ道をぜひともお願いします。

プラットフォームの問題も重要です。私も大学で研究していますが、大学のプラットフォーム、例えば大きな放射光施設、一部の大学はそういうプラットフォームにもお金が出ています。やはりそういう資金を援助しないと、お金も、人もいないということになります。研究資金は経済産業省だけではなく、文科省のものも一部動いています。それらがうまくコラボレーションできないか。皆さんが文科省、国交省、あちこちに働きかけて研究資金をもらおうと、だんだんそういう風土になります。ぜひともそういう形で日本の拠点開発をお願いします。

【庄子分科会長】 私の専門分野ではトランスデューサー、MEMS、マイクロ TAS がありました。そういう分野で今回のプロジェクトに関連する発表は多く、レベル的にも他を引き離す勢いがまだあるという状況です。開発した装置もレベルが高く、世界一と言うことができるものがたくさん出ています。ただ、これらを産業に結びつけるという部分が、先端であるがゆえになかなか難しい。できる限り産業に結びつける道筋を、これは個々に対応するというものではなく、国が対応すべきものです。そういう部分を行わないと、台湾や韓国、中国もレベルが上がってきているので、今後それらの国・地域に対抗する上でも重要だと思います。特に日本の材料技術は強いので win-win の関係を構築することが今後の課題であると思います。願わくは、それが NEDO のプロジェクトとして将来行われ、さらに日本の競争力を高めてほしいと思いました。

このプロジェクトを通して人材育成ができたと紹介されました。せっかくできた人材を生かす環境をぜひ作ってほしい。これは企業へのお願いです。

このプロジェクトで共同研究を行ってきた大学や研究機関が今後も継続して共同研究を進めるなど、今後の関係が重要です。企業も、いろいろな意味での資金という壁があると思いますが、それをうまく引き出して、研究を継続してほしいと思います。以上です。

それでは、推進部長あるいは実施者から何か一言ありますか。

【NEDO：久木田部長】 長い間ありがとうございました。参考にしたいアドバイスや、他のプロジェクトへの適用が考えられるアドバイスが多々ありました。

このプロジェクトを振り返ると、中間評価で大変厳しい指摘を受けて、大きな見直しを行いました。想定デバイスをしっかりと規定して研究に取り組みという指摘もありました。それによってプロジェクトの中身を変え、整理しました。その整理の中で企業との軋轢が、NEDO のプロジェクトでこれはこのようにやるとかと、今まで 2 年間これでやってきたのに何で変えるのだ、という議論もありました。それらの議論をうまくさばくことができたと思っています。

その 1 つのポイントは、最初から最後まで NEDO 側のプロジェクトマネージャーが 1 人であったことです。これは NEDO で初めての試みだったのではないかと思います。そのプロジェクトマネージャーが渡辺です。プロジェクトが 5 年の場合、プロジェクトの担当者が 2~3 人変わります。そういうプロジェクトマネジメントも非常に重要です。当たり前のことですが、そのような人事になっていなかったということです。そういうことができたと思っています。

このプロジェクトが終わった後について、昨年、プロジェクトに参加した全社にヒアリングを行いました。その中で、それぞれの会社が継続して研究を行うこと、そして一定の実用化の見通しの意気込みを語っていました。次につながっていくという期待を持ちました。ただ、資金以外にも、いろいろな問題があります。先ほど話の出た社会課題解決のセンサープロジェクトも渡辺が担当するプロジェクトです。うまくそこにつながっていくことを期待しています。

最後に人材の話が委員長からありました。若い研究者がこのプロジェクトに参画して一定の成果を出してきました。ぜひその若い先生方が次のステージへやる気を持って行くことができるようにしたい。その 1 つがここでの評価であると思います。よろしくをお願いします。

【BEANS 研究所：遊佐所長 (PL)】 プロジェクトの実施側を代表して私から。まず、評価委員の皆様、今日は本当に長い間、プロジェクトの審議をしていただき、御礼申し上げます。

私は5年間プロジェクトリーダーを務めました。中間評価では委員からの厳しい指摘がありました。その時は、基礎技術、製造プラットフォームの概念や、プロセスの技術は本来デバイスがあっただけでいいと言われてきました。成果が不十分であり、プロジェクト自体のミッションやコンセプトも不明確であったために厳しい指摘を受けました。その後、デバイスや実用化の想定を固めてきたことがよい結果をもたらしました。中間評価の雰囲気と今日の事後評価の雰囲気の違いに驚いています。今日も審査委員の方々から厳しいご指摘や的確な示唆をいただきましたが、その裏で、融合やオープンという方針でプロジェクトを進めてきたマネジメント方針が正しかった、この方向は間違いなかったと、ある意味自信を持った次第です。厳しい指摘、的確な示唆、私自身としては背中を押してくれた、理解されたという、温かい雰囲気の中で今日の議論を聞いていました。

これからが大事だと思います。これからプロジェクトの成果を生かすことが始まると思います。希望が持てるのは人材です。研究センター長はみんな若い。企業の出向者もポストドクターも若い。この人たちが同じ研究室で同じ釜の飯を食った。長い人で5年、短い人でも3年間一緒に過ごした。若いゆえにこのネットワークは強い。すぐには生かせなくても、この人たちがこれから世に出て活躍すれば、強い人材ネットワークの中で、製造プラットフォームなどのいろいろな基盤技術が確立し、普及することを今期待すると同時に確信できました。

【東京大学：藤田教授（SPL）】 いろいろな説明を聞いていただき、また、いろいろな議論をしていただき、ありがとうございました。

思い出話になるところがありますが、ご容赦下さい。BEANSは遅きに失したのではないかとのご指摘がありましたが、これを考え始めたのは9年前です。いろいろな方と議論をして、どういう方向でプロセスを融合するか、スケールを超えて物を作るかという検討に3~4年かけて、国家プロジェクトになった。その後5年間取り組んできて、その幾つかの見本を今日示すことができました。これが本当の意味で定着するには、MEMSのコミュニティにこの概念が共有される必要があります。みんなが取り組んでいる研究は、多かれ少なかれMEMSの範疇を超えていろいろな融合をもたらしています。日本としての概念を作る、先に先鞭をつけるという意味で、MEMSのコミュニティでこの概念が共有され、後から肉づけされるとよいと思います。そういう意味でも今後のご支援をお願いします。

8. 今後の予定

9. 閉会

配布資料

- 資料 1-1 研究評価委員会分科会の設置について
- 資料 1-2 NEDO 技術委員・技術委員会等規程
- 資料 2-1 研究評価委員会分科会の公開について (案)
- 資料 2-2 研究評価委員会関係の公開について
- 資料 2-3 研究評価委員会分科会における秘密情報の守秘について
- 資料 2-4 研究評価委員会分科会における非公開資料の取り扱いについて
- 資料 3-1 NEDO における研究評価について
- 資料 3-2 技術評価実施規程
- 資料 3-3 評価項目・評価基準
- 資料 3-4 評点法の実施について (案)
- 資料 3-5 評価コメント及び評点票 (案)
- 資料 4 評価報告書の構成について (案)
- 資料 5-1 事業原簿 (公開)
- 資料 6-1-0 プロジェクトの概要説明資料 (公開)
 - 4.1 事業の位置づけ・必要性及び研究開発マネジメント
 - 4.2 研究開発成果及び実用化の見通し及び取り組みについて
- 資料 7-1-1-A プロジェクトの詳細説明 (公開)
 - 5.1 成果
 - 5.1.1-A バイオ材料融合プロセス技術の開発
- 資料 7-1-1-B プロジェクトの詳細説明 (公開)
 - 5.1 成果
 - 5.1.1-B 有機材料融合プロセス技術の開発
- 資料 7-1-2 プロジェクトの詳細説明 (公開)
 - 5.1 成果
 - 5.1.2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発
- 資料 7-1-3 プロジェクトの詳細説明 (公開)
 - 5.1 成果
 - 5.1.3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発
- 資料 7-1-4 プロジェクトの詳細説明 (公開)
 - 5.1 成果
 - 5.1.4 異分野融合型次世代デバイス製造技術知識データベースの整備
- 資料 7-2 プロジェクトの詳細説明 (非公開)
 - 5.2 実用化の見通し及び取り組みについて (全体)
- 資料 7-2-1-A プロジェクトの詳細説明 (非公開)
 - 5.2 実用化の見通し及び取り組みについて
 - 5.2.1-A バイオ材料融合プロセス技術の開発
- 資料 7-2-1-B プロジェクトの詳細説明 (非公開)
 - 5.2 実用化の見通し及び取り組みについて
 - 5.2.1-B 有機材料融合プロセス技術の開発
- 資料 7-2-2 プロジェクトの詳細説明 (非公開)
 - 5.2 実用化の見通し及び取り組みについて

5.2.2 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発

資料 7-2-3 プロジェクトの詳細説明（非公開）

5.2 実用化の見通し及び取り組みについて

5.2.3 マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

資料 8 今後の予定

その他

以上

参考資料 4

評価結果を受けた今後の取り組み方針について

評価結果を受けた今後の取り組み方針について

評価における主な今後の提言	今後の取り組み方針
<p>○本プロジェクトで培われたプロセス技術を生かし、さらに新たなプロセス技術を包含した網羅型のプラットフォーム構築が不可欠である。得られた知的財産・ノウハウを日本として、海外を含めどのようにすればよいか議論して、異分野企業の融合、海外との融合も取り入れ、大きな意味でのグローバル化を進めてほしい。</p> <p>○MEMS 分野における世界的な競争力を維持していくために特許による技術の保護の他、各企業における継続的かつ集中的な技術蓄積と人材育成が必要である。また、当該プロジェクトで開発したデータベースをさらに整備・改善し、継続的に維持する努力も必要である。</p>	<p>○新たなプロセス技術を包含した網羅型のプラットフォーム構築については、NEDO において、新規プロジェクトの企画・立案を検討していく。また、本プロジェクト成果の事業化については、プロジェクト参画機関において、業界動向や各社の企業戦略、競合技術の国際比較等に基づき、必要に応じて各企業間での連携も検討したうえで進めていく。</p> <p>○プロジェクトはすでに終了しているが、成果普及のため（一財）マイクロマシンセンターに BEANS 技術研究センターが設置されていることから、同センターが知財のサブライセンス供与やデータベースの整備、改善を図っていくことを期待したい。</p>

本研究評価委員会報告は、独立行政法人新エネルギー・産業技術
総合開発機構（NEDO）評価部が委員会の事務局として編集して
います。

平成25年11月

NEDO 評価部

部長 竹下 満

主幹 保坂 尚子

担当 梶田 保之

*研究評価委員会に関する情報は NEDO のホームページに掲載していま
す。

(http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu_index.html)

〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番地

ミュージア川崎セントラルタワー20F

TEL 044-520-5161 FAX 044-520-5162