

2-3-4 実験・考察

製作したマイクロ FPI について以下の特性を評価するために、実験及び測定をおこなう。

- (1) 平坦度や平行度など構造的特性
- (2) 電圧印加時の機械特性
- (3) 強度透過率など光学特性

(1)に関しては、上部構造と下部構造それぞれ単体の際に、接合面に対してのミラーの平行度はどの程度なのか、また、ミラー自体の平坦度はどの程度なのかを測定する。(2)に関しては、上部構造単体に電圧印加した際に、どの程度平坦度と平行度を保って上下に動くのかを測定する。(3)に関しては、上下構造を張り合わせたマイクロ FPI に電圧を印加した場合の透過スペクトルを測定し、電圧変化に対する強度透過率の変化を測定する。

2-3-4-1 平坦度と平行度の定義

特性の評価に先立ち、定量的な評価に必要な尺度の定義を行う。本研究では、マイクロ FPI の 2 枚のミラーそれぞれの平坦度を高く製作することを目的の一つとしているが、この平坦度を具体的にどう定義するべきかを考える。本研究の製作プロセスでは、下部構造のミラーは SOI ウェハの薄膜シリコン層をそのまま用いているために、極めて微小なスケールでの表面粗さは、十分に精度が良いことが保障されていると考えられる。また、上部構造のミラーに関してもその片面のみを TMAH でエッチングしており、TMAH によって表面がミラーの光学特性に影響する程に荒くはならない。ここで光学特性に影響を及ぼしそうな、という意味での平坦度とは、やはり残留応力によるミラーの撓みであると考えべきである。その意味において、ミラーが残留応力でたわむ場合は、ミラーの中心が構造に対して凸にたわむことが分かっている。そこで、本研究で定義する平坦度とは、即ちシリコン薄膜に内在していた残留応力によって、ミラー中心がどれほど膨らむかという意味で、

$$\text{平坦度} = \frac{\text{ミラー中心の高さ} - \text{ミラー縁部分の高さ}}{\text{ミラー直径}}$$

と定義した。

平坦度と並んで、本研究でミラーの構造的評価に用いるもう一つの尺度が平行度である。平坦度同様に、製作したマイクロ FPI において、実際に意味のある平行度の定義を考える。本来、平行度を議論するには、十分に平坦な 2 平面が必要である。歪んだ 2 平面においては平行度の議論は意味を為さない。その意味では製作したマイクロ FPI のミラーは応力によって多少の歪みが生じてしまっているので平行度の議論は難しい。ただし、前項でも述べたようにその歪みを中心が構造の外側に凸になるような特徴的な歪みを示すことを踏まえ、歪んだ形状をお椀形と捉えれば、その平面を一意的に表現することが可能である

と考えられる。即ち、お椀型の縁は円形ミラーの縁に相当し、その部分は平面を保ち続けるとする。その上で、その平面と、基準平面との平行性を、その 2 平面間の傾きとして定義する。

$$\text{平行度} = \text{基準平面とミラー縁を含む平面の傾き}$$

2-3-4-2 カラー3D レーザ顕微鏡による計測

本節では、平坦度・平行度を計測する際に用いるセットアップと、得られたデータの基本的な特徴と処理方法について述べる。製作したマイクロ FPI の平坦度・平行度を計測するために、カラー3D レーザ顕微鏡 VK-9700(キーエンス社製)を用いた。この装置は、波長 408 nm のバイオレットレーザを用いて測定対象物上を 3 次元走査し、対象物からのレーザの反射光を調べることで、対象物の高さ情報を得ることが出来る。得られた高さデータは、専用の解析ソフトウェアで、その補正や断面プロファイルの確認など、様々な処理が可能である。

2-3-4-2-1 画像前処理

図 3-29 に、3D レーザ顕微鏡から得られる高さデータを視覚化した画像と、それに基づいて得られる断面プロファイルの一例を示す。画像は、図のようにカラーマップで高さ情報を視覚化することが可能である。確認したい高さにカラーマップを集約させて、より精密な高さ情報を得られるようにする。また、多くの場合、計測対象物がステージに対して傾いているので、得られる高さデータも傾いたものになっている。そこで、解析ソフトウェア上で、手動によってこれを補正する。

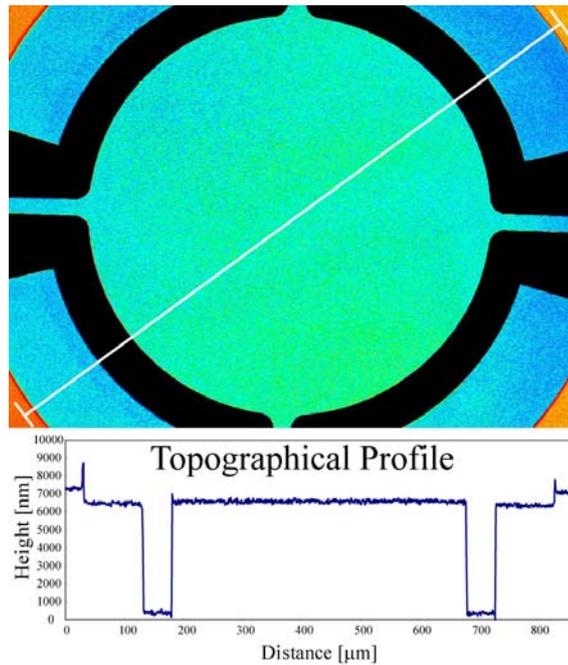


図 3-29 3D Microscope Image and Topographical Profile

2-3-4-2-2 レンズの倍率と誤差

3D レーザ顕微鏡を使い、高さ計測を行う上で注意すべき点が、その誤差である。図 3-29 下図の断面プロファイルを見ても分かるように、測定結果には比較的大きいノイズがのる。このノイズは使用するレンズの倍率が低い程大きくなることが分かっている。そのため、レンズ倍率の違いによる誤差の程度を予め知っておき、実際のマイクロ FPI の計測時には、その誤差を考慮する必要がある。レンズ倍率と誤差の関係を知っておくために、表面粗さが既知の新品の SOI ウェハ (5/2/450 μm) 表面を使って、それぞれのレンズで表面形状の計測を行った。新品 SOI の表面の凹凸の最大高低差は 3 nm 程度である。図 3-30 に、倍率 10 倍のレンズで新品 SOI ウェハ表面を計測した場合のカラー画像とそのプロファイルを示す。プロファイルは単純平均 (ランク ± 12) の前後でどれ程ノイズが軽減されるかを示す。この結果から、本来 3 nm 程度の表面凹凸しかないのに、実に 900 nm もの誤差が生じているのが分かる。そのプロファイルに対して、単純平均をランク ± 12 でかけた場合は、その誤差が 300 nm まで軽減しているが、それでも尚、実際の凹凸の 100 倍もの値になっている。10 倍のレンズでは本研究の構造に対して平面を評価するのは不可能であることが分かる。同様にして、20, 50, 150 倍のレンズに対して、単純平均 (ランク ± 12) をかけた前後で誤差がどのようになるのかを計測した結果を Table 3-1 に載せる。この表から分かるように、実際の SOI ウェハの凹凸 3 nm は、全てのレンズにおいて計測不可能であることが分かる。単純平均による平滑化をかけた場合ではノイズ自体は軽減されるが、ノイズと同等の大きさ形状は平滑化によって埋もれてしまう。本研究で見たいような 10 nm ~ 100 nm のサイズの形状は、少なくとも 50 倍のレンズで計測する必要があることが分かった。

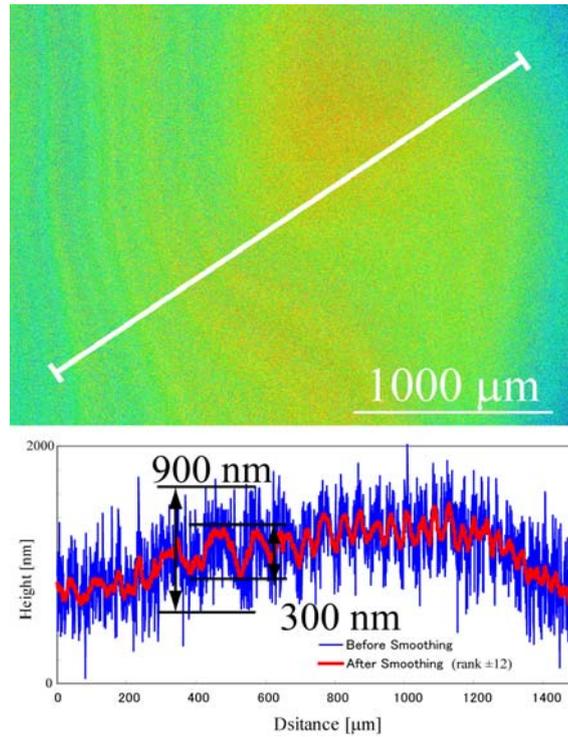


図 3-30 3D Microscope Image and Topographical Profile

表 3-1 Relationship between the error and magnification of the lens

レンズ倍率	平滑化前誤差	平滑化後誤差
10 倍	900 nm	300 nm
20 倍	300 nm	50 nm
50 倍	50 nm	10 nm
150 倍	30 nm	7 nm

2-3-4-2-3 ミラー平坦性平行性測定

本研究で製作したマイクロ FPI のミラーが高い精度で平坦・平行に配置されるためには、上部構造と下部構造のミラーがそれぞれ、最終的な接合平面に対して十分に平坦・平行であることが必須となる。本節では、前述した三次元レーザ段差計により取得した上部構造のミラー部分の表面形状プロファイルを図 3-31 に示す。図 3-31 のカラーマップは、ミラー部分の表面凹凸が強調されるように設定しており、ミラー面と高さが大きく異なる面は黒く表示される。図で、ミラー周囲の黒い部分は上部構造の基板層であり、その面はミラー面から 6~7 μm 下にあり、十分に異なる高さなので黒くなっている。図の左上と右下に僅かに見える部分が、最終的に下部構造と接合する段差面であるので、この段差面に対するミラーの平行度を計測するために、この段差面を画像全体の基準平面として、傾きを補正した。

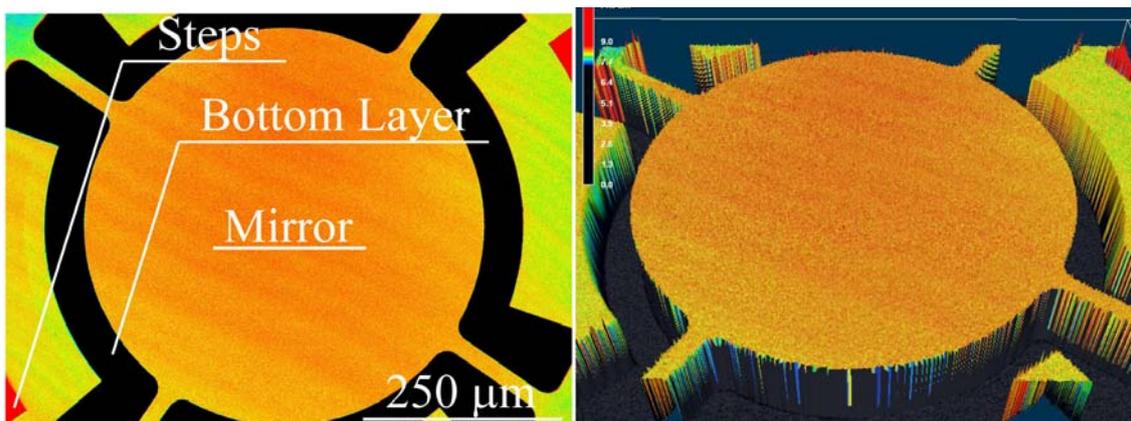


図 3-31 Surface profile of upper unit

2-3-4-2-4 表面全体の波形状

ここで平坦度と平行度の計測を行う前に、図 3-31 で確認できる平面全体で確認できる一様な波形状について言及しておく。このはっきりと確認できる波形状は、実は数多く製作したマイクロ FPI の中でも、この写真に示している製作ロットにのみ生じたものである。初めはこの波を計測機器由来の誤差によるもので、画像上のみで生じているのではないかと考えた。しかし、別の製作ロットでは確認できなかったことと、波形が計測機器由来では不自然なはずの曲線を描いていたために実際に表面に生じている波形状ではないかと考えた。そして実際に、図 3-32 に示すような 20 倍の低倍率レンズでのプロファイルだけでなく、図 3-33 と図 3-34 のような 50 倍、150 倍の高倍率レンズでのプロファイルにもその波形状が確認できた。倍率 20 倍のレンズに比べて、50 倍と 150 倍のレンズでの波形状は誤差の分が減ったため小さくなっているが、やはり最大で 30 nm 程度の波が生じていた。このような波がこの製作ロットで特異に生じた原因に考察を加える。本研究のマイクロ FPI 上部構造の製作プロセス中（後述するマイクロファブリケーター製作プロセス参照）で、ミラー表面部分に影響を与える可能性のあるプロセスは以下が考えられる。

- (1) ランプヒータによる表面への熱酸化
- (2) TMAH によるエッチング
- (3) SC-1 またはピラニア洗浄

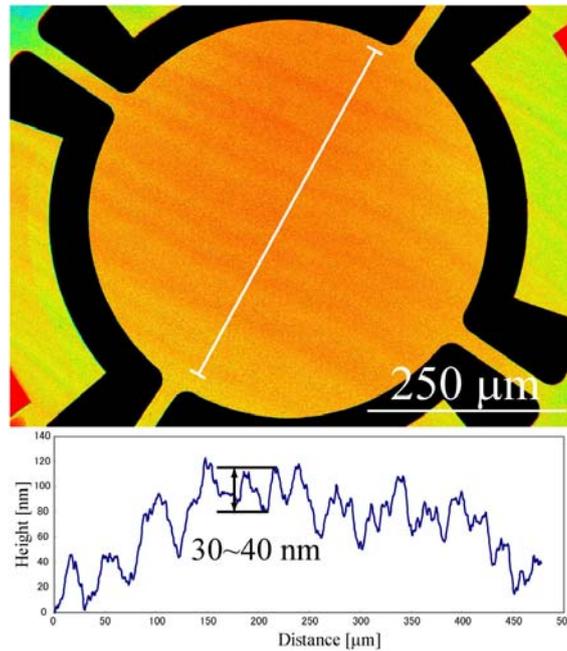


図 3-32 Surface wave image and profile before rank 12 smoothing with lens of 20 magnifications

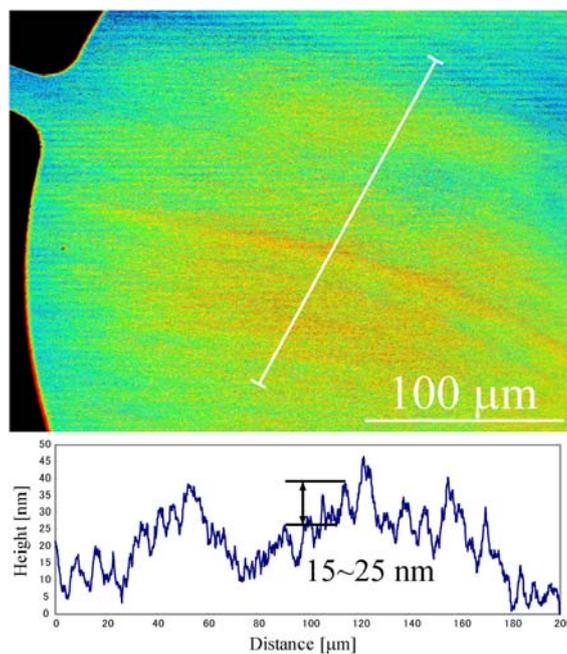


図 3-33 Surface wave image and profile before rank 12 smoothing with lens of 50 magnifications

これらについて検証を行う。まずは(1)の熱酸化である。熱酸化の過程で、ウェハ内を熱が伝わっていくが、これが SOI の場合はシリコンの間に SiO_2 絶縁層があるためうまく伝導できない可能性がある。そのため酸化膜の厚さにムラが生じ、波形状が形成されたと考えられる。一方向に形成されている点に関しては、SOI に用いられている単結晶シリコンには結晶方向として特異な方向があり、これが波形状の一方向という事実と良く一致する。

さらにこの可能性を支持する事実として、この波形状が新品の SOI ウェハにはまだ生じていないことと、熱酸化以外のプロセスには殆ど影響を受けていないはずの段差表面部分にも Fig. 3-33 に示すように同様の波形状が観察されたことである。この波形状の最大高低差はやはり 30 nm 程度であった。しかし、この可能性は、次に述べる(2)の TMAH のエッチング前には波形状は形成されていなかったという事実によって否定された。(2)の TMAH のエッチングについてだが、これが一番可能性が高いのではないかと考えられた。なぜならば、TMAH は 50 に溶液を温めながら攪拌子でかき混ぜて、そこにディッパに固定したウェハを入れるのだが、攪拌子による溶液の回転によって、ウェハには一方向に力、または溶液濃度に密度分布が生じるのではないかと考えられたためであった。この一方向の影響は、一方向についた波形状によく一致する。しかし実際には、TMAH でエッチングを行っている最中の蝕針段差計による計測データから、それは否定された。その証拠を Fig. 3-34 に示す。TMAH でエッチングし終えた時点での、エッチング面の表面粗さは最大高低差で 10 nm にしか過ぎず、これが直接 20 ~ 30 nm の波形状であるとは考えにくい。

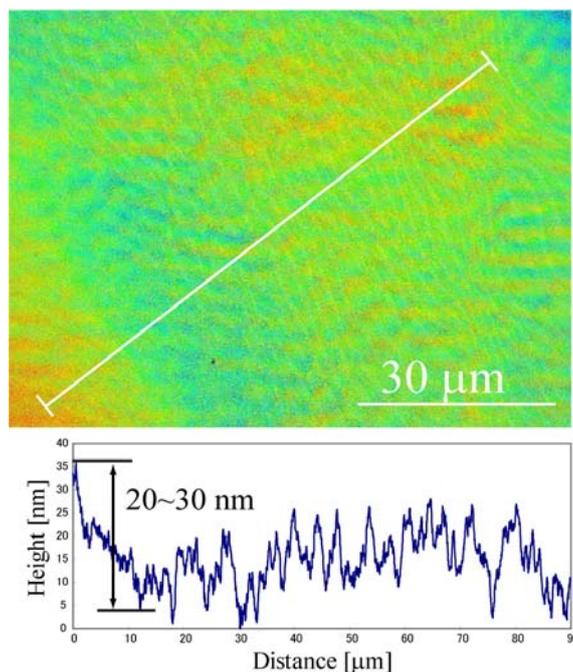


図 3-34 Surface wave image and profile before rank 12 smoothing with lens of 150 magnifications

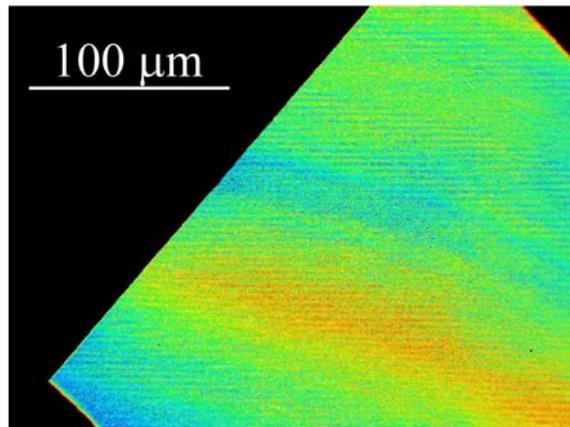


図 3-35 Surface profile of sub-micrometer step.

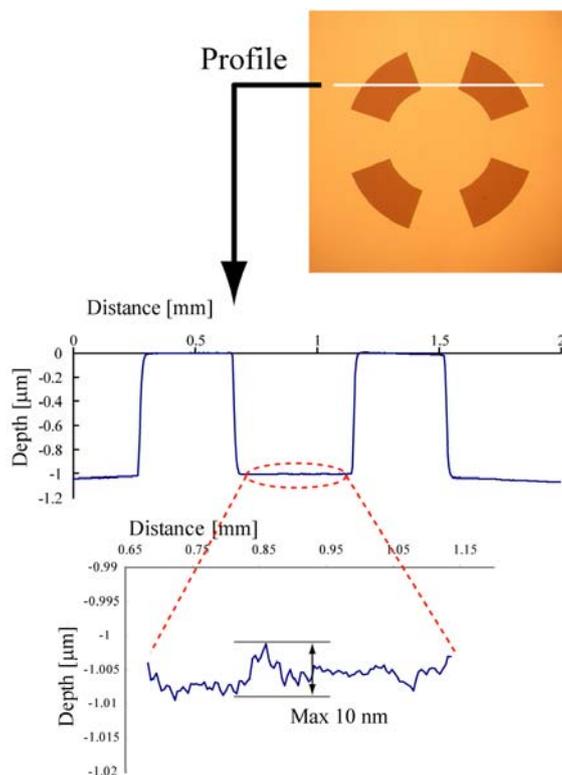


図 3-36 Surface profile measured by the stylus method

次に、(3)の洗浄が原因であるという仮説である。これは、この製作ロットに唯一の現象であることから、この製作ロットが以前のロットに比べて異なるプロセスを行ったと考えられ、その最大の可能性が洗浄工程であったことによる。このロットは汚れの付着が多かったために通常よりも多くの洗浄工程を踏んだ。その結果、表面が侵食されて波形状が形成されたという仮説だが、これら洗浄によってこのような現象が生じたという報告はされていない。検証は不足しているが、洗浄が原因であるという可能性はそれ程高いとは言

えない。問題は解決できていないが、波形状があるにも関わらず、親水性の接合表面によって直接接合に成功したと言う事実は、30 nm 程度の段差ならば、直接接合可能だという事実を与えた。本研究での、この問題に対する原因の考察はここまでに留める。

2-3-4-3-1 上部構造ミラー平坦度計測

10 nm オーダーの高さ計測を行う場合は、最低でも倍率 50 倍のレンズを用いる必要がある。それに従い、50 倍レンズで計測したミラー部のプロファイルから、ミラー縁部分の平均高さでレンズの中心部分で最も高くなっている部分の平均高さを計測し、平坦度の定義に従って、上部構造のミラーの平坦度を求めた。具体的には、図 3-37 に示す上部構造ミラー 50 倍画像上で、まずはミラーの縁を基準平面として全体の傾きを補正した。これは、平坦度がミラーそのものの絶対的な高低差のみを定義するためであり、相対的な基準平面を必要としない。傾きを補正した上で、図 3-37 の左部分に示すように、まずはミラーの縁に沿ったプロファイルを取得する。このプロファイルに沿った高さを全て平均することで、レンズ倍率に起因する誤差をキャンセルできる。次にミラーの中心付近にあるであろう最も高くなっている部分を探し、その周辺のプロファイルを取得する。ここでも 1 点をそのまま高さとするのではなく、ある程度の幅を持った領域の平均を採用することで誤差のキャンセルを実現している。

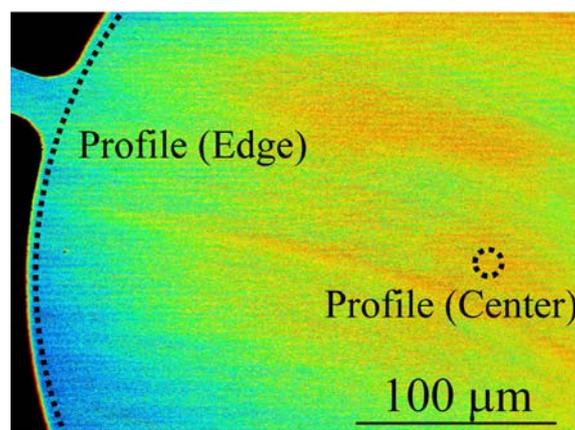


図 3-37 Flatness of upper unit mirror

以上より得られた 2 つの値の差は、78 nm であった。従ってこのミラー面の最大高低差をミラー径 500 μm で割った値を平坦度と定義したので、

$$\text{上部構造ミラーの平坦度} = 0.15 \text{ nm}/\mu\text{m}$$

となった。

2-3-4-3-2 上部構造ミラー平行度計測

続いて上部構造ミラーの平行度を求める。平行度は平坦度とは異なり、基準平面を必要とする。ここで言う基準平面とは、最終的に下部構造と接合する TMAH による段差構造の面であるべきなのだが、図 3-37 を見れば分かるように、ミラーと段差面との間の距離が長すぎるがために、ミラーの面を表示しながら同じ範囲内に段差構造を表示することが出来ない。一方でレンズの倍率を落として 20 倍にしてしまうと誤差で計測できなくなる。理想的には段差構造平面で傾きを補正したいが、ここでは以上の理由により断念し、代わりにミラーの縁のすぐ外側に見える SOI 基板シリコン層の上面を傾き補正に利用する。この基板シリコン層の上面と段差構造の面は、それぞれ SOI の元々の薄膜シリコン層の上面と基板シリコン層の上面であり、その平坦性と平行性は極めて高いと考えられる。そのために、基板シリコン層の上面を基準面として傾き補正することは、段差構造の面を基準面として傾き補正することと同義であるとしてよい。図 3-37 でミラーの縁を基準平面として傾き補正していたものを、基板シリコン層の上面で補正しなおしたものを図 3-38 に図示する。このとき、領域の左端に僅かしか見えていない基板シリコン層でより正確に傾き補正をするために、画像全体に平滑化処理を加えている。平行度はミラーの細かい凹凸の変化がそれ程大きく影響しないものと考えられるためである。この図を見ると、ミラーが図の上のほうに向かって上向きに傾いていることが分かる。この最大の傾きが、平行度である。最大方向となるようにプロファイルを取って計測した結果、

上部構造ミラーの平行度 = 0.02°

と求められた。

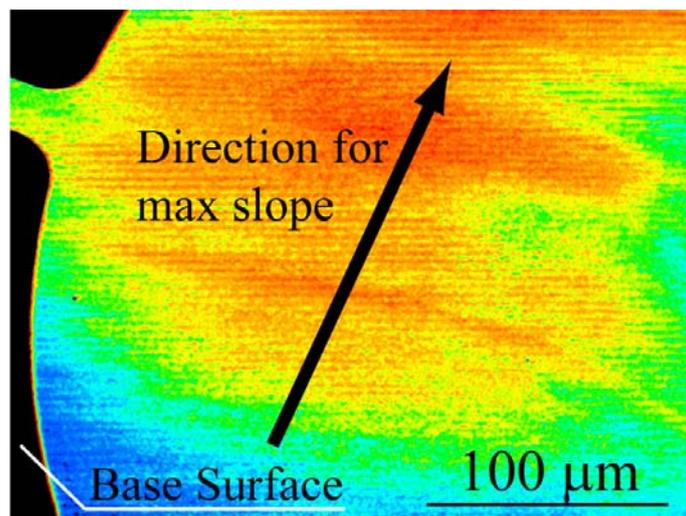


図 3-38 Flatness of upper unit mirror

2-3-4-3-3 下部構造ミラー平坦性計測

上部構造と同様に下部構造についても平坦性を求めた。結果は、最大高低差が 80 nm、ミラー径が 520 μm なので、

$$\text{下部構造ミラーの平坦度} = 0.15 \text{ nm}/\mu\text{m}$$

と求められた。

2-3-4-3-4 下部構造ミラー平行性計測

下部構造の平行性を議論する際の基準平面は下部構造ミラーと同じ平面であるミラー周辺の面なのであるが、上部構造と全く同様に、その領域を下部構造ミラーと同時に画面に収めることが難しい。そのため、やはりミラーの縁からすぐ外側にある基板シリコン層の上面を傾き補正の基準平面とした。結果は、

$$\text{上部構造ミラーの平行度} = 0.017^\circ$$

と得られた。

2-3-4-3-5 平坦度平行度の考察

以上より、本研究で製作したマイクロ FPI の平坦度平行度について以下のことが分かった。上部構造は、その表面の平坦度より最大で

$$0.15 \left[\frac{\text{nm}}{\mu\text{m}} \right] \times 500 [\mu\text{m}] = 75 [\text{nm}] \quad (3-15)$$

の誤差を生じ、その表面全体の平行度より、最大で

$$500 [\mu\text{m}] \times \sin(0.020^\circ) = 170 [\text{nm}] \quad (3-16)$$

程度の誤差を生じる。下部構造は、その表面の平坦度より最大で

$$0.15 \left[\frac{\text{nm}}{\mu\text{m}} \right] \times 520 [\mu\text{m}] = 78 [\text{nm}] \quad (3-17)$$

の誤差を生じ、その表面全体の平行度より、最大で

$$520 [\mu\text{m}] \times \sin(0.017^\circ) = 150 [\text{nm}] \quad (3-18)$$

程度の誤差を生じる。これらの値は、初期ギャップ 400~1000 nm に対して決して小さい値ではないが、値の大きな原因はミラー径が非常に大きいことによる。ミラー径を小さく製作することでこれらの誤差は比例して小さくなるので、結局は、必要な精度と必要なミラーの大きさの関係で設計することになる。平坦度及び平行度はマイクロ FPI にとって、十分に高精度な値であると考えられる。

2-3-4-4 ナノギャップ確認実験

2-3-4-4-1 上部構造単体ミラー電圧駆動実験

本節では、上部構造を下部構造に接合する前の状態で薄膜シリコン層と基板シリコン層に電圧を印加し、ミラーが実際に平坦度・平行度を保ったまま動くことを確かめた。実験方法は、薄膜シリコン層に+の電圧、基板シリコン層に GND を印加し、0 V から 10 V 刻みの電圧各々の状態でのミラーの高さを 3 次元レーザ顕微鏡で計測した。また、ヒステリシスの確認のため、ミラーが破壊されない範囲内で電圧を昇降させ、各電圧に対してミラー高さは一意に決まり、ヒステリシスが無いことを確認した。

結果を図 3-39 に示す。電圧を 0 V から 100 V まで 10 V 刻みで印加していったときの、ミラー位置の変位量と、ミラー平面の最大傾斜角度を表している。ミラー高さの変位量は、0 V から 60 V まではヒステリシスも無く、印加した電圧に応じて 0 nm から約 500 nm まで動くことが確認できた。また、その際にミラー平面は初期状態と変わらない高い平行度を維持していた。印加電圧 70 V でミラーの変位量が突然下がり、この時点では電圧を下げててもミラーの状態は初期状態には戻らなかった。一方でミラーの平行度は高いままであった。その後さらに印加電圧を上げていくと、100 V で電圧が一気に下がり、過電流により構造が破壊された。そのとき、ミラーは完全に基板シリコン層に接触し、スティクションを起こしていて、ミラーの大きな傾斜も確認された。用いている SOI の SiO_2 層の厚さが 2 μm なので、理論的にはその 1/3 の 666 nm までミラーは変位する。

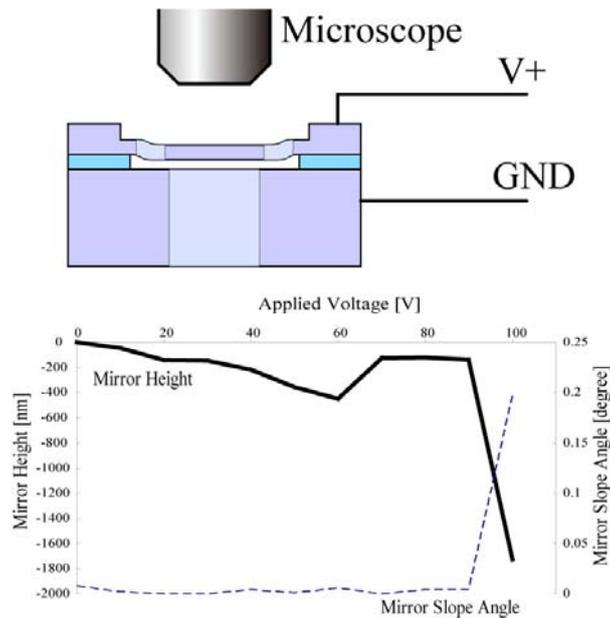


図 3-39 experimental setup

実際にはミラーに歪みが生じたり、GND 電圧を印加している基板シリコン層の形が均一で無いために生じる静電気力に偏りがあることが予想され、そのために 666 nm までは変位しなかったと考えられる。印加電圧 70 V ~ 90 V でのミラーの状態は不明である。前述のミ

ラー歪みや電極の形の不均一によって、その変位限界値付近では予期せぬ挙動であったと考えられる。その不安定な状態を超えて、100 V で変位限界値の 1/3 を超え、一気に基板シリコン層に接触したと考えられる。この結果から、変位限界値付近では動作が不安定になるものの、限界値 666 nm に対して 500 nm という十分な範囲でヒステリシス無く、かつ平行度を保った動作を確認できた。これにより、下部構造と接合した場合にもマイクロ FPI として、本研究で目指す高い平坦度・平行度を維持した動作が十分に期待できる。

2-3-4-4-2 マイクロ FPI ナノギャップ確認

前節までで、上部構造の平坦度・平行度・電圧印加特性、及び、下部構造の平坦度・平行度が、マイクロ FPI の要求を満たすものであることが確認できた。本節以降で、上部構造と下部構造を接合した後の特性を検証していく。まず初めに、直接接合、シリコンフュージョンボンディング、ワイヤ配線を経て、果たして上部構造と下部構造の 2 枚のミラーの間にギャップが存在しているのかどうかを、定量的な計測の前に定性的に確認した。

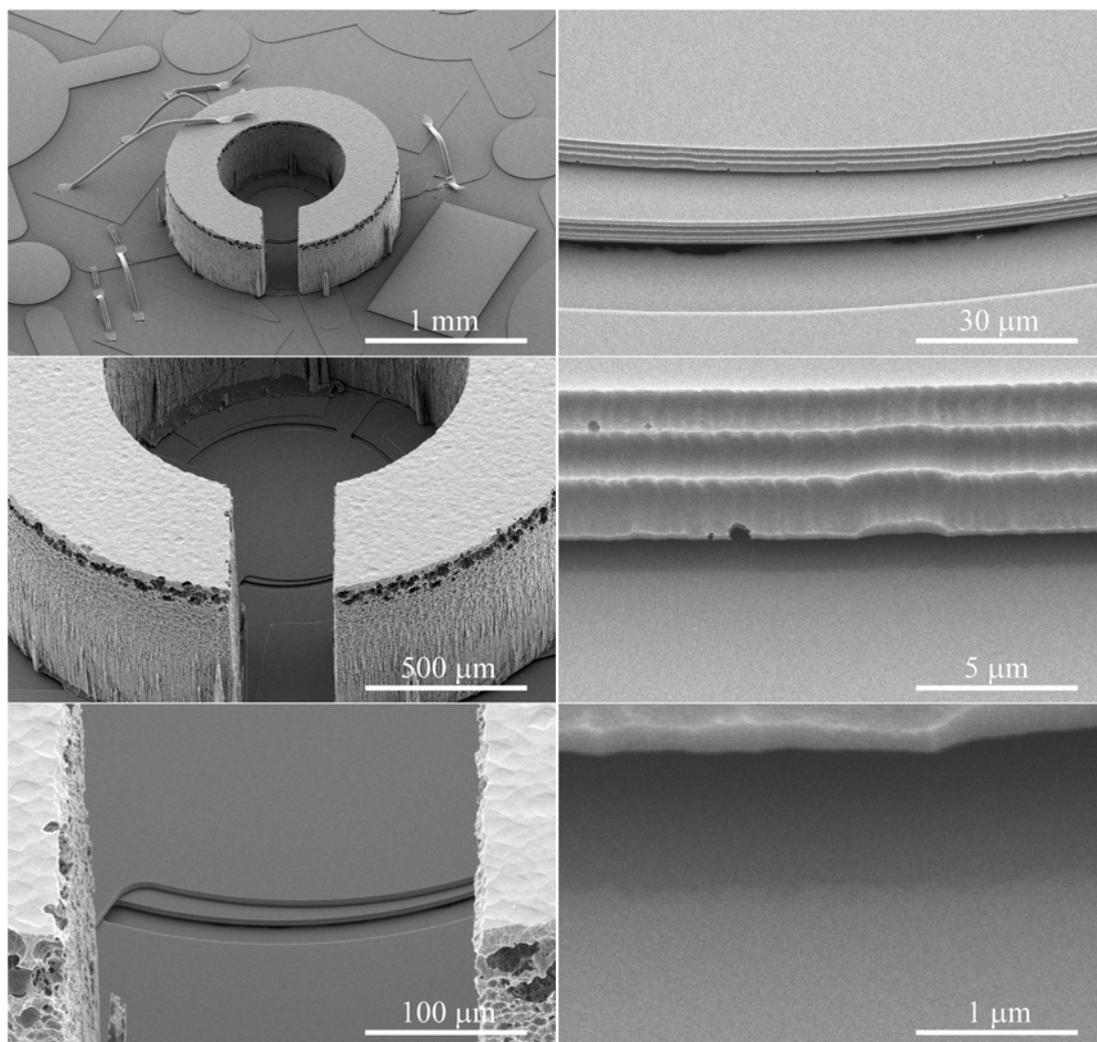


図 3-40 SEM images of fabricated planar gap.

確認には、ミラーギャップ確認用構造を用いた。それを用いてギャップを確認した写真を Fig. 3-38 に示す。斜め上 45 度からの観察であり、一番上の写真から徐々にミラーギャップに向けての拡大写真を示してある。これを見ると分かるように、2 枚のミラーの間にはっきりとギャップが形成されているのが確認できた。図 3-40 の一番下の拡大写真で確認できるギャップと斜め上 45 度からの観察であることを踏まえて、形成されているギャップは 800 ~900 nm であった。この値は、TMAH で形成した 1000 nm の段差から、上下構造 2 枚のミラーそれぞれの梁部分でのたわみの合計 100 nm を引いたものであると考えられる。ミラーの中心部分では、式(3-15)と式(3-17)と見積もられているミラーの平坦度の精度の分、ギャップがより小さくなっていると考えられ、その大きさはそれぞれの合計より、最大 150 nm 程度になる可能性がある。実際には、完全にミラーの中心部分で最も接近しているわけではないので、これよりも接近量は小さくなると考えられる。

2-3-4-4-3 マイクロ FPI ミラー平行性計測

前節で考察したミラー間のギャップをより詳しく検証するために、ミラー平行度確認用構造を用いて、ギャップの計算を試みる。図 3-41 に、平行度確認用構造を上部構造ミラーの穴から覗いた様子の 3D レーザ顕微鏡カラーマップ画像を示す。前項でも確認できていたように、下部構造のミラーを覆うように、上部構造のミラーが配置されているのが確認できる。また、上部と下部の位置合わせが僅かにずれて、図ではミラーの上の方が下部構造ミラーが見えにくくなっている。この 3D レーザ顕微鏡画像から上部構造と下部構造の高さを調べ、2 つのミラーの平行度を計測する。注意すべきなのが、これは 20 倍のレンズで撮った画像なので、平滑化などの処理をせずにそのままプロファイルを計測に用いると、最大で 300 [μm] の誤差が生じてしまう。そこで、以下のようにして計測を行った。まずは図 3-41 のように、上部構造のミラーの縁ぎりぎりの円形プロファイルと、下部構造のミラーの縁ぎりぎりの円形プロファイルをそれぞれ取る。これらのプロファイルにはノイズが乗っているので、まずこれをランク 12 の単純平均で平滑化する。このミラー面はスティクションなどをしていなければ十分に平坦な面であるはずなので、この平滑化によって、何か重要な構造物が消えてしまうといったことは無い。次に、円の縁を 16 分割し、それぞれに番号をつける。この 1 から 16 まで番号をつけた場所の上部構造と下部構造のミラーの高さをプロファイルから読み取るのだが、そのまま読んでしまうと、前述したようにノイズがのってしまう。そこで、番号に対応する場所で、円形プロファイルから一定長さの部分プロファイルを切り出してくる。それに対して平均高さを求め、それをそこでの高さだとする。具体的には上部構造ミラーのプロファイルからは 23.978 [μm]、下部構造ミラーのプロファイルからは 25.262 [μm] の長さの部分プロファイルを切り出す。この値は、解析用ソフトウェア上での分解能に依存しているものであり、特に意味は無い。そして、それぞれの場所に対する上部構造ミラー高さから下部構造ミラーの高さを引いた値を、下部構造ミラーを基準平面とした場合の上部構造ミラーの高さだとする。結果を図 3-42 に示す。全体

的に 4.8 [μm]前後の値を示している. もしも 2 枚のミラーが理想的に平坦平行だった場合の高さが, 5 [μm]であることを考えて, この差の約 0.2 [μm]が応力によるミラー梁部分の歪みであると考えられる. Fig. 3-40 から, 最もミラーが接近しているのが 2 番で 4.69 [μm], 最も離れているのが 6 番で 4.90 [μm]であったので, この 2 点間の距離約 350 [μm]も考慮して, 2 枚のミラーの平行度は,

$$\text{atan}\left(\frac{4.9-4.69}{350}\right) \times \frac{360}{2\pi} = 0.034 \text{ [degree]} \quad (3-19)$$

と求められた. この値は, 上部構造のミラーの平行度と, 下部構造のミラーの平行度を足したものにほぼ等しい. つまり, それぞれが最も傾いている方向でさらに貼り合わされたということが考えられる. しかしそれでもこれほどの高い精度の平行度を持っていると言える. ミラーの半径が 500 [μm]という大きな面に対してこの精度なので, ミラーを小さくすれば, マイクロ FPI として全く問題ない精度の平行度が得られると考えられる.

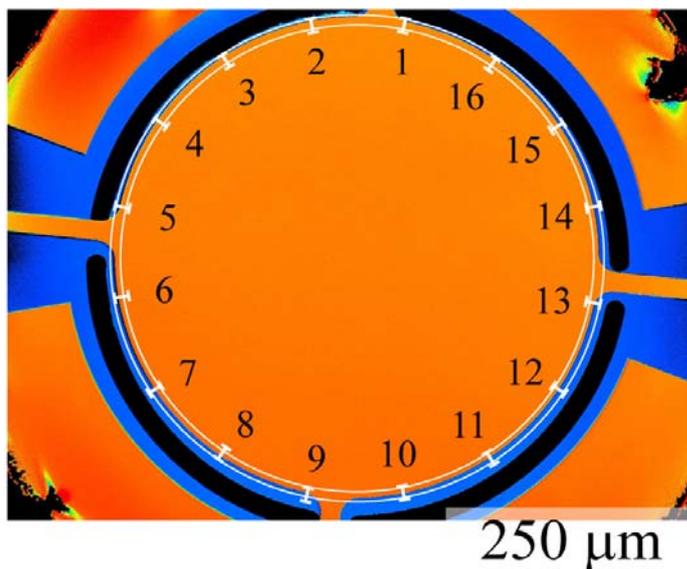


図 3-41 Surface profile of the mirrors.

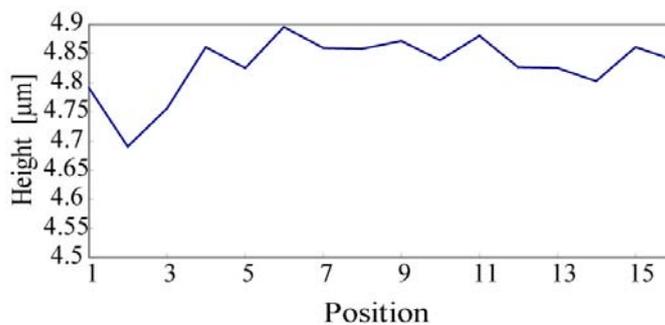


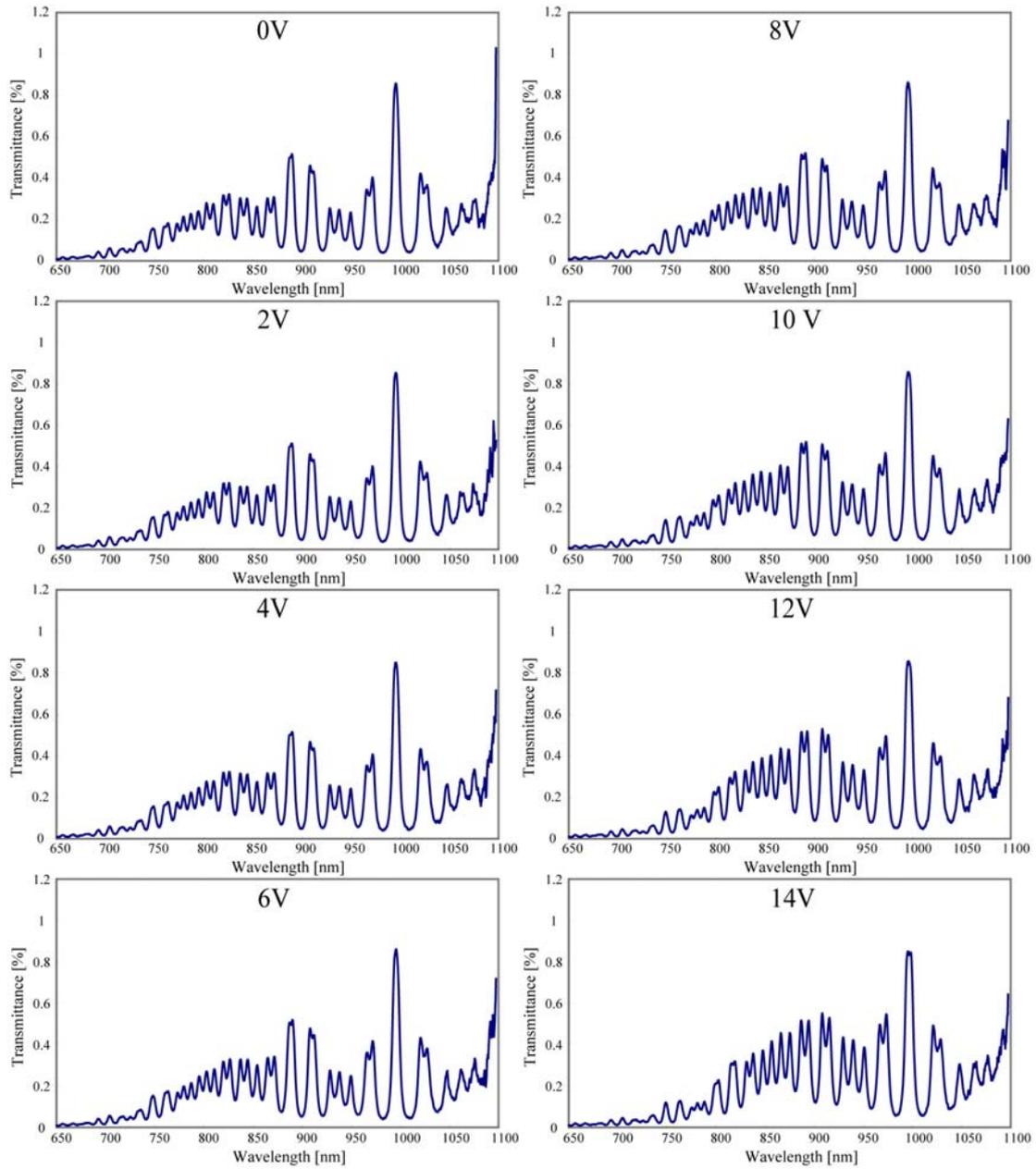
図 3-42 Height of the surface of the upper mirror.

2-3-4-4-4 マイクロ FPI ミラー電圧駆動実験

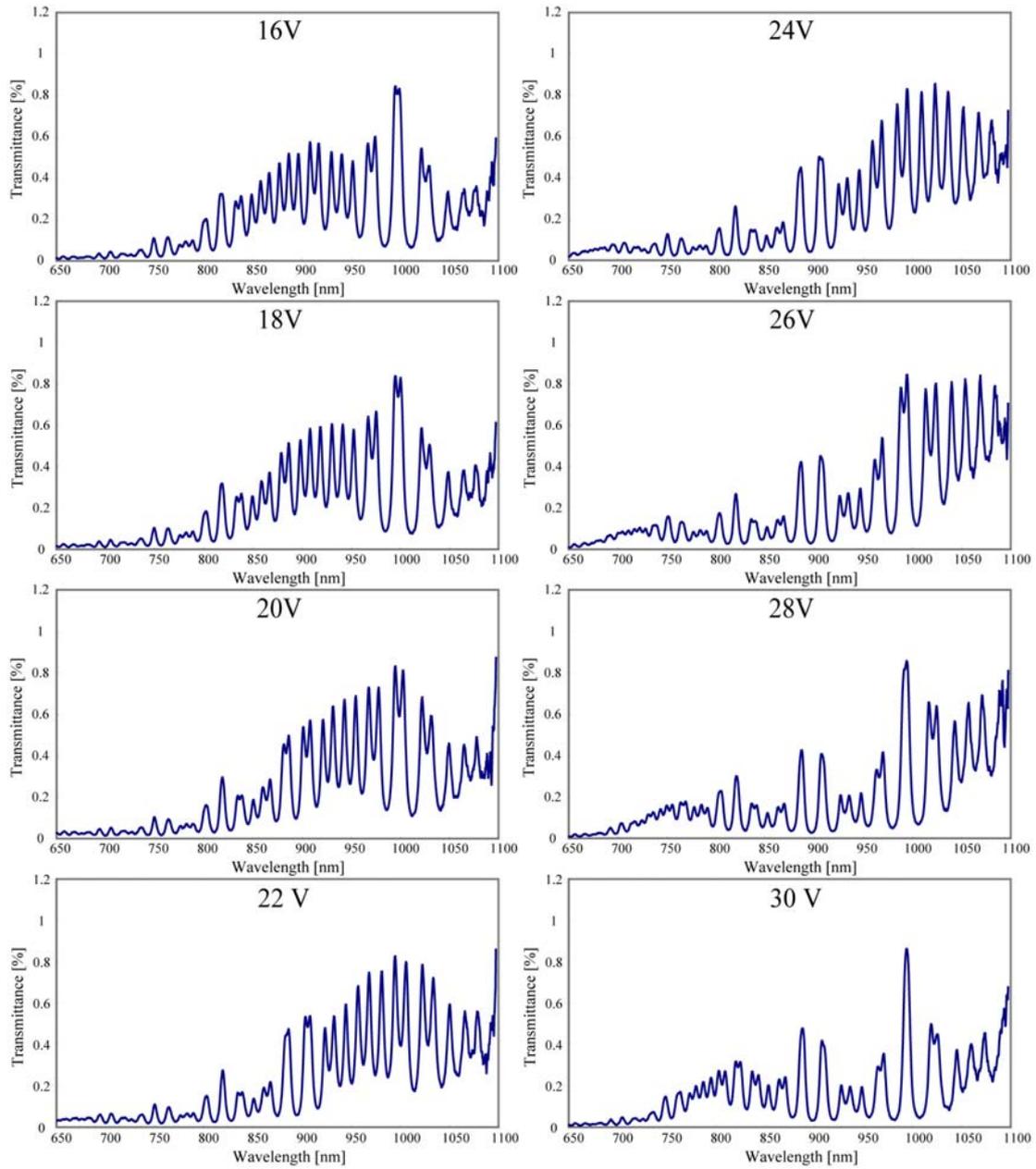
以上までの実験で,本研究で製作したマイクロ FPI が以下の性能を有していることが分かった.

- (1) 上下ミラー共に 0.15 [nm/ μ m]の平坦度
- (2) 貼り合わせて 0.034 [degree]の平行度
- (3) 電圧印加に対し 0 ~ 500 [nm]のミラーの可動範囲
- (4) 電圧印加時に平行度を維持.

以上の性能は, マイクロ FPI の機械的機能面での要求を十分に満たす. 最後に, 製作したマイクロ FPI の光学的機能面からの評価を行うために, 透過率を計測した. 図 3-43 から図 3-44 までに, 0 V から 38 V まで電圧を印加していったときのマイクロ FPI の透過率を示す. シリコン層による薄膜干渉が出てはいるが, スペクトルのピークが 800 [nm]付近から 1100 [nm]を超えてシフトしていく様子が観察された. また, 電圧が 34 V~36 V でミラーの可動限界を超えて破壊された. この結果は, ミラー平面が確かに 400 [nm]程度平行に動いたことの証明であり, 貼り合わせた状態でもミラーが平行性を保って動くことが確認できた.



☒ 3-43 Change of the transmittance of the FPI.



☒ 3-44 Change of the transmittance of the FPI.

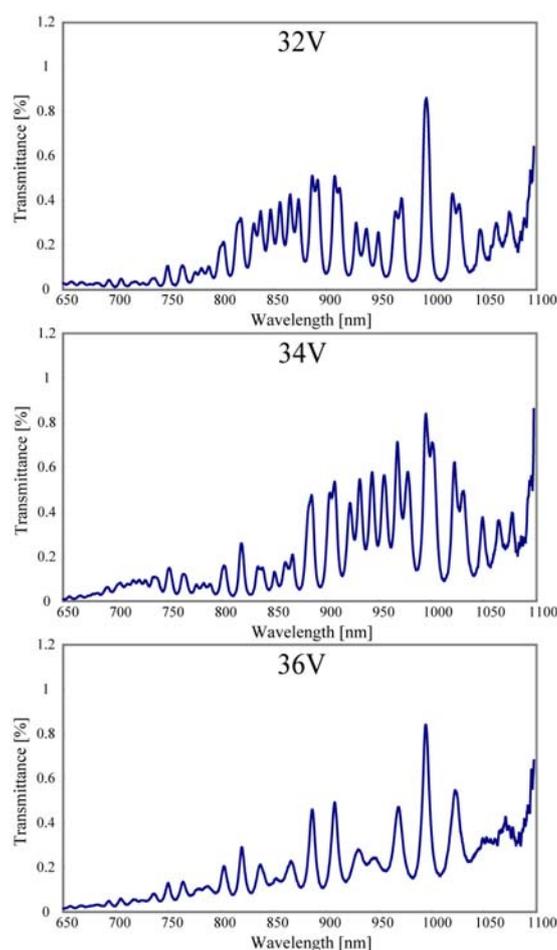


図 3-45 Change of the transmittance of the FPI.

2-3-5 製作技術の改善

2-3-5-1 数値目標達成のためのプロセス改善点

前節 2-3-4 までにおいて、平面可変ナノギャップを形成するための新しい製作プロセスの確立を行った。また、試作デバイスに電圧を印可することで平面ギャップの間隔を変化させ、ファブリペロー干渉計としての光学特性を変化させることを実現した。

本節では、試作デバイスの特性向上を目的として、平面ナノギャップの初期ギャップの減少とギャップ変化量の増大を行う。初期ギャップを 80 nm 以下まで減少させ、さらにギャップの間隔変化量 800 nm 以上を実現することによって、干渉する光の波長範囲を 200~1600 nm 程度とすることが期待できる。

2-3-5-2 初期ギャップの低減

初期ギャップを低減するためには、スタンピング転写する段差構造を持つユニットの段差を減少させることが必要となる。「2-3-3-1-1 TMAH による段差構造の製作」において、ユニットに段差構造を試作したが、この手法ではエッチングレートが約 80

nm/min と試作目標である 80 nm 以下の初期ギャップと比較するとエッチングレートが高く、適切な段差を持つ構造を作ることが困難である。そこで、80 nm 以下の初期ギャップを試作するために、複数回の熱酸化を行うことによって高い再現性でのギャップ製作を試みた。

製作プロセスとしては、まず 1100°C の 60 min ドライ酸化により、約 100 nm の熱酸化膜を形成する。次に、段差構造の凸部を除いて SiO₂ 層を除去し、再度 1100°C の 60 min ドライ酸化を行うことによって、ナノ段差構造を試作することとした。ここで、シリコンのドライ酸化の時間 t と膜厚 x_0 の関係は式(3-20)で表現され、また 1100°C の熱酸化条件では、係数 $A = 8 \times 10^{-2}$ [μm], $B = 2 \times 10^{-2}$ [$\mu\text{m}^2/\text{h}$], $\tau = 0.1$ [h] である。

$$x_0 = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}} - 1 \right) = 4 \times 10^{-2} \times \left(\sqrt{1 + \frac{t + 0.1}{8 \times 10^{-2}}} - 1 \right) \quad [\mu\text{m}] \quad (3-20)$$

これより、60 min の熱酸化で 132 nm、120 min の熱酸化で 195 nm の酸化膜が形成されることがわかる。以上より、本手法により約 40 nm の段差構造を安定的に作成できることがわかった。

2-3-5-3 改善プロセスによる平面可変ナノギャップの実現

ドライ熱酸化により段差構造を試作するプロセス手法を用いて、平面可変ナノギャップの再試作を行った。試作したデバイスの電子顕微鏡写真を図 3-46 に示す。

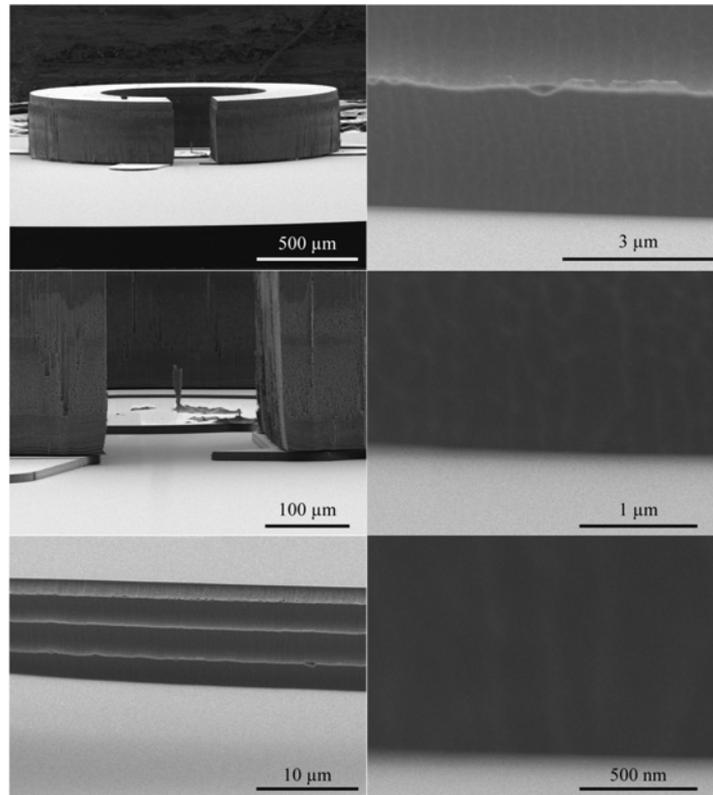


図 3-46 改良プロセスにより試作した可変平面ナノギャップ構造。

図 3-46 より、試作した平面ナノギャップ構造のギャップ間隔が非常に小さく、電子顕微鏡で観察してもほとんど確認できないほどであることがわかる。ただし、高倍率の電子顕微鏡写真より、試作したギャップ間隔は 80 nm 以下であることがわかる。ただし、ギャップ間隔が 80 nm 以下であるだけでなく、スティクションしてしまいギャップが存在していないか、あるいは接合してしまっている可能性が考えられる。

そこで、試作した構造に電圧を印可し、上部ミラー構造のミラーが変位することを確認することによって、試作した構造が 80 nm 以下の間隔であり、かつスティクションしていないことを確認した。電圧印可実験の結果を図 3-47 に示す。図 3-47 より、電圧を 0~120 V 印可することによって、上部ミラー構造が約 800 nm 程度変位していることが確認できた。以上より、試作した平面可変ナノギャップにおいて、初期ギャップ 80 nm 以下、かつギャップ間隔変化量 800 nm 以上を実現できたと言える。

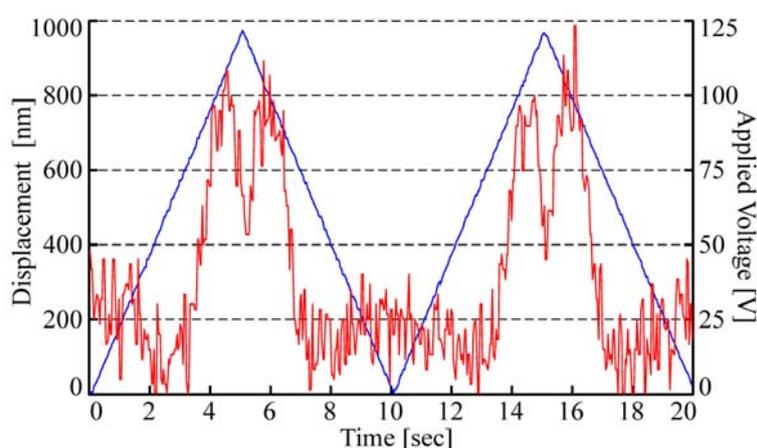


図 3-47 電圧印可による上部ミラー構造の変位。

2-3-6 結論と今後の展望

本研究では、高平坦度・高平行度な平行平板をナノスケールのギャップで製作する手法を確立した。また、そのギャップを電圧で高平行度のまま制御することを実現し、マイクロファブリペロー干渉計としての利用が可能であることを示した。以下に具体的な成果を挙げる。従来の、犠牲層を用いていた平行平板製作プロセスでは避けられなかった応力による平板の歪みを、犠牲層を用いずに、ミラー2枚それぞれ別々に製作し貼り合わせるという手法で解決した。そのためには、低温 TMAH を用いたギャップの精密な形成技術と、別々に製作した2枚のミラーを精度良く貼り合わせるための PDMS スタンプ技術を用いることで解決し、歪みの少ない平行平板を製作した。その精度は、500 [μm]の円形シリコン平板（厚さ 4 [μm]）で最大高低差が 75 [nm]、520 [μm]の円形シリコン平板（厚さ 5 [μm]）で最大高低差が 78 [nm]と、それぞれ円の直径に対する最大高低差の割合は共に 0.15 [nm/μm]を実現した。また、その2枚のシリコン平板を、相対的な傾きが最大 0.034 [degree]という高平行度に配置し、そのギャップは目標通りの約 900 [nm]であった。さらに従来は 2

枚のミラーを電極とし、電圧をかけて引き合わせることでギャップを制御していたが、この方法では、原理的に初期ギャップの 1/3 までしか可動できない。本研究ではミラーを引き離す方向に電圧印加によって静電気力をくわえることでこれを解決し、ナノスケールのギャップと、広いレンジの可動性能を共に実現した。製作したマイクロファブリペロー干渉計では、電圧を加えることでギャップを 900 [nm] ~1400 [nm] までヒステリシスが無く制御出来ることを確認し、さらにその可動中も高い平行度の維持を実現した。

さらに、プロセス改善を行うことによって 80 nm 以下の初期ギャップと約 800 nm のギャップ間隔変化を実現し、干渉する光の波長範囲を 200~1600 nm 程度とすることが期待できるファブリペロー干渉計の製作技術を確立できた。

2-4 スタンプ転写とセルフアライメントを用いた高精度・高密度配置技術

2-4-1 研究の目的

同時に作りこむことができない機能部品を 1 つの基板に統合する従来技術として、部品を 1 つずつマニピュレータで配置する pick and place 方式や、大量の部品を基板の上で攪拌して、部品と基板のランダムな衝突により部品を基板上に配列する自己組立て (Fluidic Self-assembly) 方式などが研究されている。しかしながら、pick and place 方式は部品の点数に応じて配置に時間がかかるため、集積密度が上がるにつれ莫大な時間を要するという欠点がある。さらに、部品のスケールが小さくなるにつれマニピュレータと部品との間の表面間力が支配的になるため、10 μm ~500 μm が代表的な大きさのナノ機能構造体のマニピュレーションは難しい。また、自己組立て方式は大量の部品を同時並列的に一括で基板に配列し、さらに電氣的配線が可能であるという利点があるが、水溶液中や気液界面など適応できる環境に制限があることより、製法や環境にセンシティブなナノ機能構造体へ適応には限界がある。また、配置が確率的であり歩留まりが良くなること、部品同士の干渉のため高密度での配置が難しいこと、複数種類の部品を扱うことが難しいことなど、産業化にむけて克服すべき課題の多い技術である。

これらの手法の持つ問題点を解決し、ナノ機能構造体を高精度かつ高密度で集積する手法として、我々はスタンプ転写による集積化技術とセルフアライメントによる構造体の位置補正・固定化・電氣的配線技術を実現した。我々の提案する手法は、各々のナノ機能構造体の製法環境やナノ機能の発現環境に対応可能な構造体の配置技術と言える。

実現手法として、(1) 異なる構造体をポリマーシート上にリフトオフし、集積する 1 つ基板 (「集積基板」と呼ぶ) 上にスタンプ転写することで転写する技術 (スタンプ転写) と、(2) 集積基板上に転写された構造体の間にハンダを配置しリフローすることにより、構造体の固定化及び電氣的配線を行う技術を確立した。構造体 (大きさは 10 μm ~500 μm 四方) のスタンプ転写による集積基板への転写の精度は 1 μm 、また転写領域は 50 mm \times 50 mm を目標とした。

2-4-2 シリコンマイクロ構造体のスタンピング転写技術 (LIST 法)

スタンピング転写の第一の方法として、SOI 基板上で作成したシリコンマイクロ構造体を一括して大量かつ高密度に集積基板に統合する技術を確立した。図 4-1 に提案した LIST (Liftoff and Stamping Transfer) 法の概略を示す。PDMS シートを用いて、SOI 基板上に作成した被転写シリコンマイクロ構造体を“Liftoff”するプロセスと、集積基板 (別のシリコン基板) に被転写シリコンマイクロ構造体を転写する“Stamping Transfer”プロセスからなる。この手法は、1 つの基板に異種 MEMS 構造の集積化を行なう手法の一つである。別々の基板でプロセスを行なったシリコンマイクロ構造体を集積化する手法であり、process incompatible な構造を集積できる、犠牲層を用いずに 3 次元構造を製作できるという利点をもつ。大きな特徴は 3 つあり、(1) 構造の集積化の際に接着剤や密着層を用いないこと、(2) SOI 基板上に被転写シリコンマイクロ構造体を作成しガラス層を溶かすことによりガラスの柱で支えられた構造にすること、(3) PDMS シートに凹凸構造をもたせること、である。(1)~(3) の特徴は密接に関係している。

一般的にスタンピング転写技術、すなわち元基板上で作成した被転写構造体を PDMS シートなどの転写用基板を用いて集積基板に転写する技術において、密着力の制御が必要となる。元基板と被転写構造の接合力を F_1 、被転写構造と PDMS シートの接合力を F_2 、被転写構造と集積基板の接合力を F_3 とする。まず、被転写構造体を元基板から転写用基板

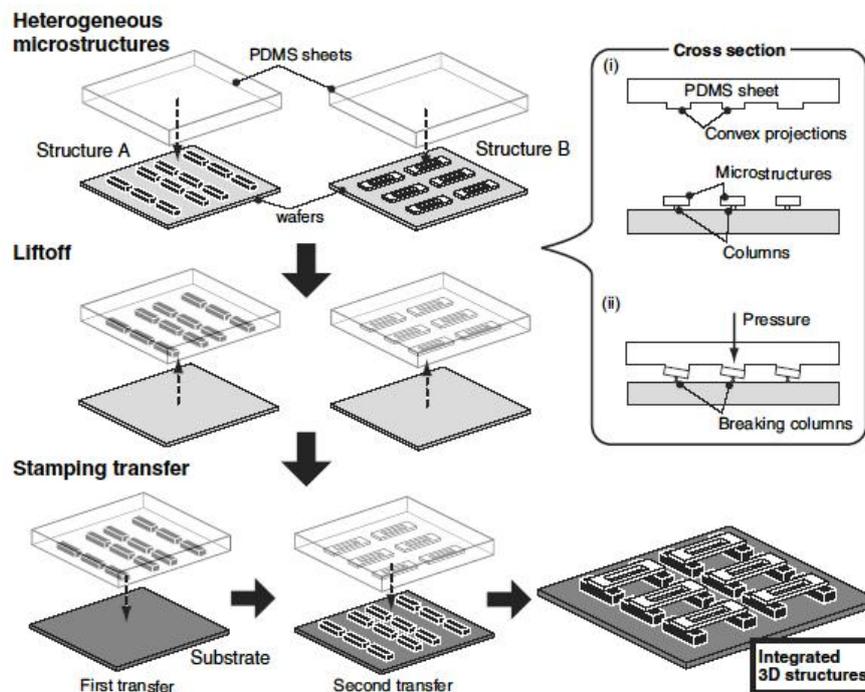


図 4-1 LIST(Liftoff and Stamping Transfer)法による異種シリコン構造の集積。別々の基板上で作成したマイクロ構造体 (Structure A, Structure B) を複数回のスタンピング転写することによって集積基板に統合する。

(PDMS シートなど) で“Liftoff”するプロセスにおいては、

$$F_1 < F_2 \quad (4-1)$$

が成り立っている必要がある (図 4-2 (b))。また、同様に被転写シリコンマイクロ構造体を転写する“Stamping Transfer”プロセスにおいては、

$$F_2 < F_3 \quad (4-2)$$

が成り立っている必要がある (図 4-2 (e))。よって、スタンピング転写技術において、式 4-1 および式 4-2 を合わせた

$$F_1 < F_2 < F_3 \quad (4-3)$$

という密着力の大小関係を満たす必要がある。これを満たすために、接着剤や密着層を使う手法もあるが、そうすると汎用性に欠けるか、密着力の調整が難しいという問題が生じる (特徴(1))。提案した LIST 法は、SOI 基板上に被転写シリコンマイクロ構造体を作成しガラス層を溶かすことによりガラスの柱で支えられた構造にすることで、密着力の調整の問題を容易にした手法である (特徴(2))。具体的には、ガラスの柱を折ることで“Liftoff”を行うため、 F_1 は実質上“0”とすることができるため、式 4-1 は自動的に満たされることとなり、式 4-2 ($F_2 < F_3$) のみを考慮すれば良いこととなる。すなわち、 F_2 を非常に小さくするか、 F_3 を非常に大きくすることだけを考慮すれば良く、式 4-3 ($F_1 < F_2 < F_3$) を満たす必要がある場合に比べ密着力の調整の問題が容易である。

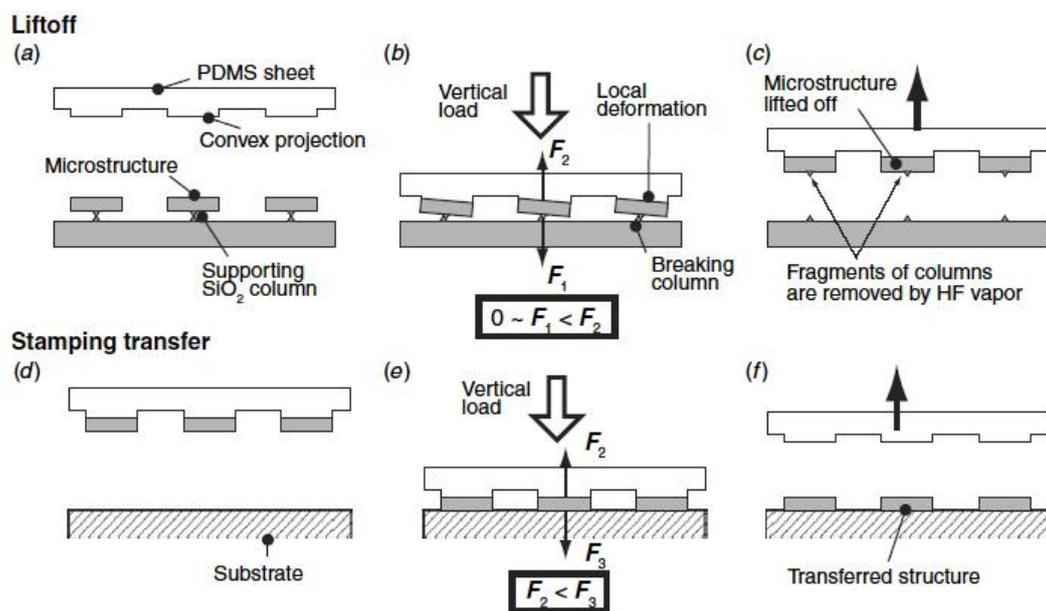


図 4-2 LIST 法のプロセスフロー。SOI 基板上に作成した被転写シリコンマイクロ構造体を“Liftoff”するプロセスと、集積基板 (別のシリコン基板) に被転写シリコンマイクロ構造体を転写する“Stamping Transfer”プロセスからなる。

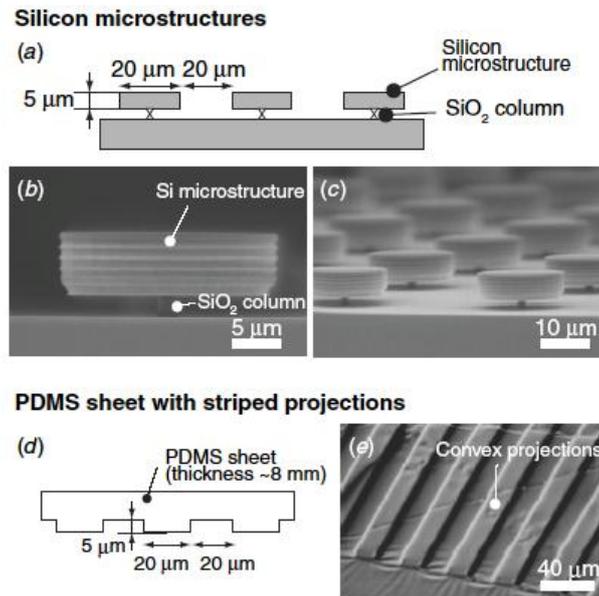


図 4-3 被転写シリコンマイクロ構造体と PDMS シートの構造: (a) 被転写シリコンマイクロ構造体は ICP-RIE によるシリコンの異方性エッチングとフッ酸によるガラスの等方性エッチングにより作成、(b) PDMS シートは ICP-RIE で加工したシリコン基板を型としてマイクロモールドイング法により作成。

しかし、ガラスの柱を折る“Liftoff”の際や、“Stamping Transfer”の際には PDMS シートに圧力をかける必要があり、これにより PDMS シートが全体的な変形を起こす。これは全体的な位置精度の低下を招く。PDMS シート表面に被転写シリコン構造体と同じピッチで凹凸構造をつけておくと、局所的な PDMS の変形によりガラスの柱を折ることができる (特徴(3))。この局所的な変形は圧力を取り除くと元に戻るため、位置精度良く転写が可能となる。(1)~(3) の特徴により、提案した LIST 法は汎用性・収率・位置精度の良い転写が可能となる。

円柱のシリコンマイクロ構造体を用いて LIST 法を行った。マイクロ構造体は図 4-3 (a) に示すように、直径 20 μm 、厚さ 5 μm であり、細いガラスの柱で支えられている。製作プロセスは下記の通りである。まず、デバイス層 (Si) /BOX 層 (SiO_2) /ハンドル層 (Si) の厚さがそれぞれ 5 μm /2 μm /450 μm の SOI 基板を用意する。フォトレジスト (東京応化製 OFPR800-20cp) をスピンコートし、直径 20 μm の円形状を、ピッチ 40 μm で 2 次元アレイをパターンニングした。 O_2 プラズマでアッシングしたあと、ICP-RIE (inductive coupled plasma reactive ion etching) (Alcatel 製 A601E) でデバイス層のシリコンをエッチングし、円柱のシリコンマイクロ構造体を作製した。SOI の BOX 層のガラスはフッ酸 (46%) を用いて等方性エッチングを行った。これにより、マイクロ構造体の下にガラスの柱が残った構造を作

成した。エッチングプロセスは赤外線顕微鏡（オリンパス製 BX51-IR1）で観察しながら行い、完全にガラスがなくなる前でエッチングを止めた。直径 20 μm の円柱形状の場合、ガラスの柱の直径は 1 μm 以下になるようにした。図 4-3 (b)および(c)に示すように、細いガラスの柱がシリコンマイクロ構造体を支えていることが観察できる。

凹凸構造をもつ PDMS シートは ICP-RIE で加工したシリコン基板の型を用いてとして、PDMS のマイクロモールドイング法により製作した。図 4-3 (d)に示すように、凹凸構造は 20 μm の幅で 5 μm の突起が 40 μm ピッチで並んでいる。PDMS は東レダウコーニング社製の Sylgard 184 を用い、常温で 2 日間置くことで硬化させた。硬化させる方法としては、60 に過熱して硬化させる方法もあるが、過熱すると硬化した PDMS が型よりも収縮したものとなり、凹凸構造のピッチが変わってしまう。そのため、常温で硬化する方法を用いた。

LIST 法における位置合わせおよび加圧のためのスタンピング転写装置を製作した。図 4-4 に装置の概要と製作した装置の写真を示す。6 軸の自由度 ($xyz-\theta\alpha\beta$) をもつ下部ステージ、固定された上部ステージ、観察用の顕微鏡、および加圧のためのローラーからなる。“Liftoff”の際には、下部ステージに被転写マイクロ構造体を持つ SOI 基板を置き、上部ステージに PDMS シートを置く。顕微鏡で観察しながら、被転写マイクロ構造体と PDMS シートの凹凸構造の位置合わせを行う。位置合わせを行った後に、被転写マイクロ構造体と PDMS シートを接触させ、ローラーで加圧する。均等な圧力がかかるようにするため、PDMS シートとローラーの間に、PDMS を表面に付着させたガラス板を挟みこんだ。

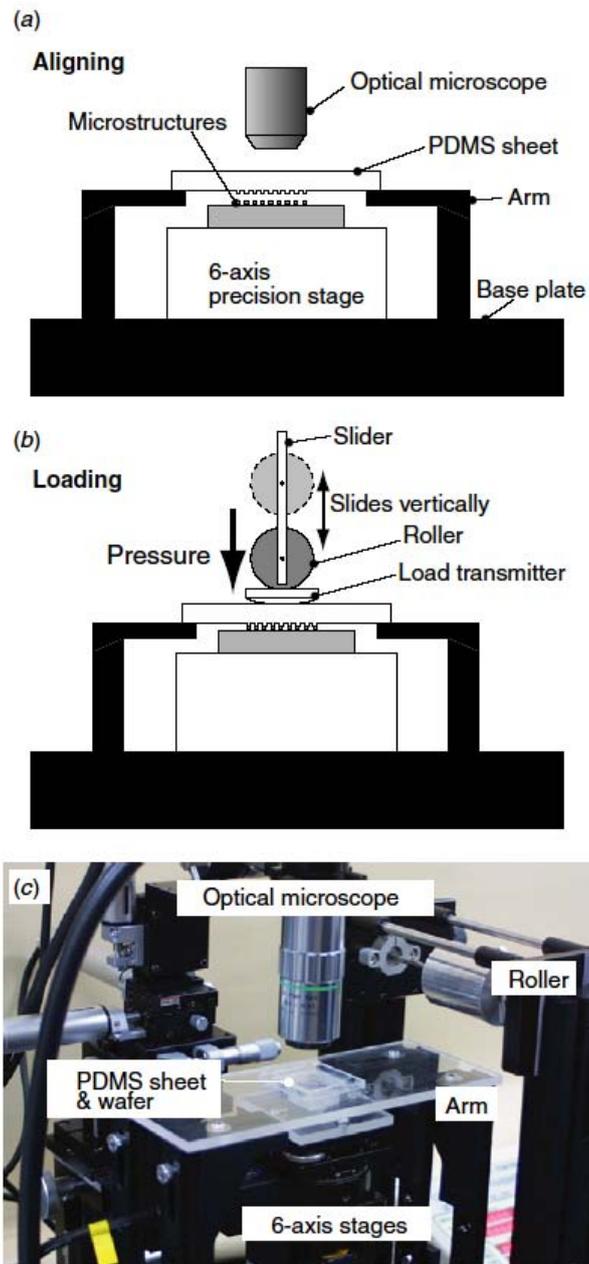


図 4-4 位置合わせおよび加圧のためのスタンピング転写装置：(a) 6 軸の自由度をもつ下部ステージにマイクロ構造体を置き、固定された上部ステージに PDMS シートを置く。観察用の顕微鏡を用いて両者の位置合わせを行う。(b) ローラーでマイクロ構造体と PDMS シートを接触させ加圧する。(c) 装置全景の写真。

以下に、LIST 法の詳細なプロセスフローを以下に示す。まず、“Liftoff”プロセスを行う。図 4-5 に示すように、“Liftoff”プロセスでは PDMS シートを用いて元基板（SOI 基板）上に作製された被転写マイクロ構造体をリフトオフする。マイクロ構造体と PDMS シートの凹

凸構造を前述した装置で位置合わせする (図 4-5 (a-1))。マイクロ構造体と PDMS シートを接触させた後、PDMS シートに 1.53N/mm^2 の圧力を印加する。ガラスの柱は PDMS の突起構造の局所的な変形によって折られる (図 4-5 (a-2))。その後、PDMS シートを元基板から離すと、マイクロ構造体は PDMS シートによって元基板からリフトオフされる (図 4-5 (a-3))。図 4-5 (b) は、“Lift-off” プロセス後、PDMS シートの突起部上に並んだマイクロ構造体の SEM 写真である。

次に、“Stamping Transfer” プロセスを行う。図 4-6 に示すように、“Stamping Transfer” プロセスでは PDMS シート上の被転写マイクロ構造体を、集積基板であるシリコン基板に転写する。転写を行う前に、マイクロ構造体に残っているガラスの柱の残骸をフッ酸の上記エッチングにより除去する (図 4-6 (a-1))。図 4-6 (b) および (c) は、ガラスの残骸を除去する前と後の SEM 写真である。ガラスの柱が折れた際に残っていた残骸がきれいに除去されているのが確認できる。ガラスの残骸を除去した後、マイクロ構造体と集積基板の表面を UV オゾンプラズマもしくは O_2 プラズマにより表面処理を行い親水性にする (図 4-6 (a-2))。これは、マイクロ構造体と集積基板が水素結合により強固接合するためである。表面処理後、スタンピング装置を用いて (“Lift-off” プロセスで行ったのと同様に)、マイクロ構造体の載った PDMS シートと集積基板を位置合わせし、接触させたあと、 1.53N/mm^2 の圧力を印加する (図 4-6 (a-3))。マイクロ構造体と集積基板の水素結合による結合は非常に強固であるため、前述した式 4-2 の密着力の条件が満たされ、マイクロ構造体は PDMS シートから集積基板に転写される (図 4-6 (a-4))。図 4-6 (d) は集積基板に転写されたマイクロ構造体の SEM 写真である。

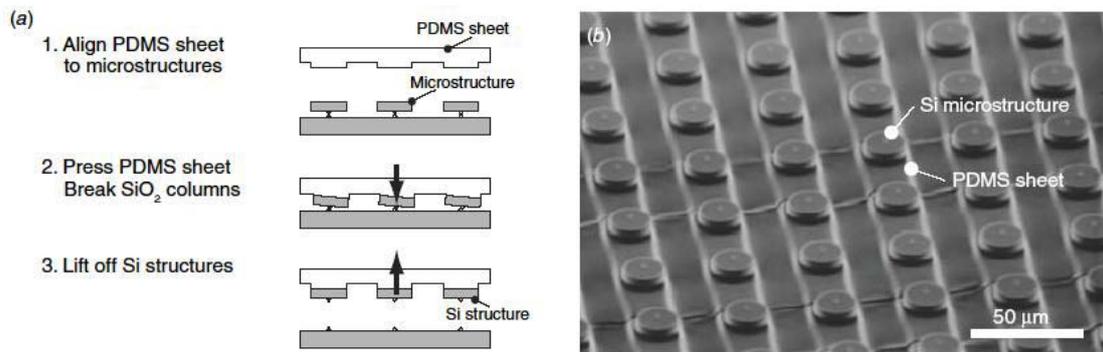


図 4-5 Liftoff プロセス : (a) Liftoff のプロセスフロー、(b) Liftoff 後の SEM 写真。

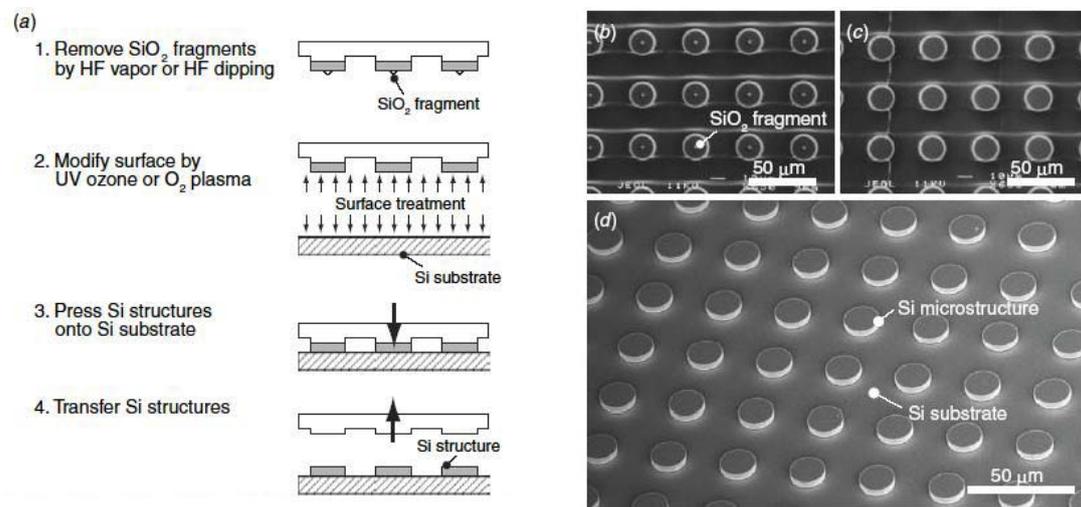


図 4-6 Stamping Transfer プロセス : (a) Stamping Transfer のプロセスフロー、(b), (c) Stamping Transfer の前処理として PDMS シート上にあるマイクロ構造体のガラスの柱の残骸を除去するプロセスを行う前と後の SEM 写真、(d) Stamping Transfer 後の集積基板上に配置されたマイクロ構造体の SEM 写真。

LIST 法による転写率と転写位置精度の評価を行った (図 4-7)。転写率は 2 mm×3 mm の範囲で、“Liftoff”プロセス後と“Stamping Transfer”プロセス後のシリコンマイクロ構造体の数を数えることで算出した。また、転写位置精度は図 4-8 (a) に示すように、 x 方向 (PDMS シートの凹凸構造を横切る方向) と y 方向 (PDMS シートの凹凸構造に平行な方向) のマイクロ構造体のピッチの変化をマイクロ스코プ (Keyence 製 VHX-500) で計測した。

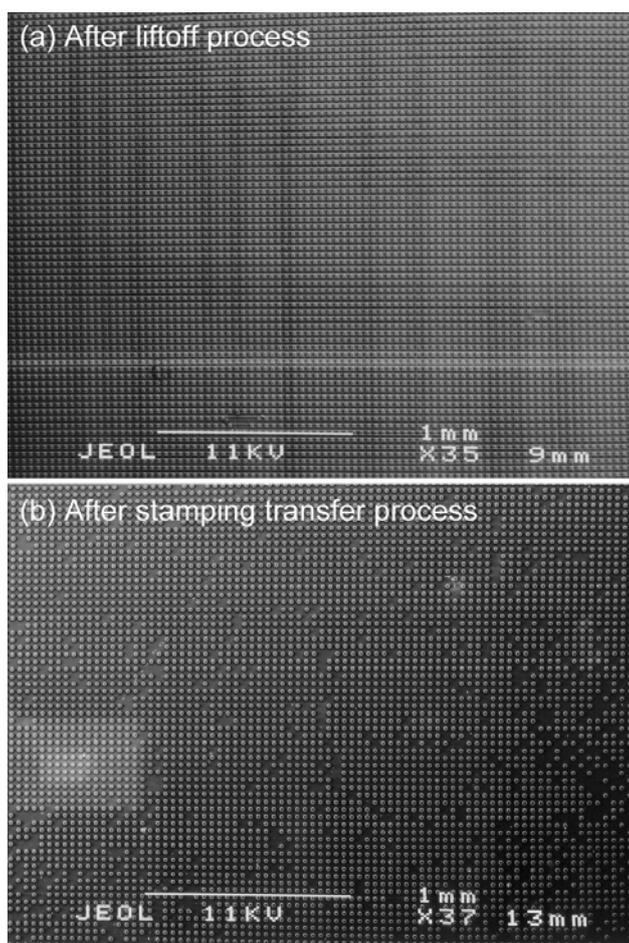


図 4-7 転写率の評価に用いた SEM 写真: (a) “Liftoff”プロセス後の PDMS シート上のシリコンマイクロ構造体 (転写率 99.9%)、(b) “Stamping Transfer”プロセス後の集積基板上のシリコンマイクロ構造体 (転写率 91.1%)。

転写率と転写位置精度の計測結果を図 4-8 (b) にまとめた。転写はクリーンルームでない場所で行ったが、“Liftoff”プロセス後で 99.9%、“Stamping Transfer”プロセス後で 91.1%と高い転写率を実現した。“Stamping Transfer”プロセス後の方が“Liftoff”プロセス後よりも少し

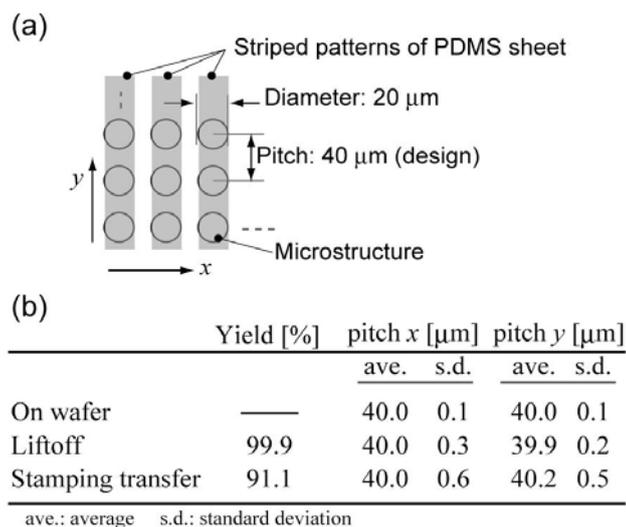


図 4-8 LIST 法による転写率と転写位置精度の評価。設計上のピッチは x 方向、 y 方向ともに 40 μm 。

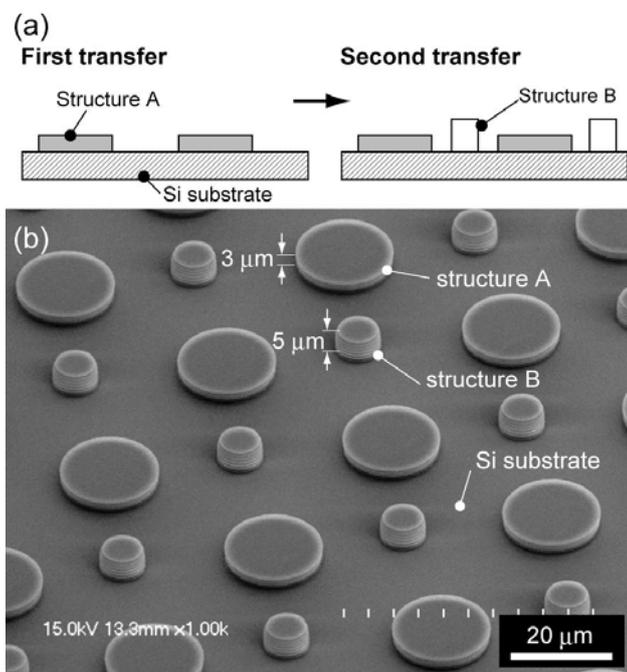


図 4-9 異種シリコンマイクロ構造体の 2 次元配置：(a) 配置の模式図、(b) マイクロ構造体の SEM 写真。直径 20 μm 、高さ 3 μm の円柱マイクロ構造体 (structure A) と直径 5 μm 、高さ 5 μm の円柱マイクロ構造体 (structure B) を 2 回のスタンピング転写で集積基板上に配置した。

低い転写率となっている。これは“Stamping Transfer”プロセスの方がよりほこりやゴミに敏感であるためである。“Liftoff”プロセスは PDMS シートが変形するため、多少のゴミがあってもマイクロ構造体との接合力が得られる。一方で、“Stamping Transfer”プロセスはマイクロ構造体も集積基板も変形しない平面であるため、ゴミが間に入ると接合力が得られない。転写によるピッチは、初期のピッチが $40.0\ \mu\text{m}$ であったのに対して、“Liftoff”後は平均値 (ave.) が $39.9\sim 40.0\ \mu\text{m}$ であり、標準偏差 (s. d.) が $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 、“Stamping Transfer”後は平均値が $40.0\sim 40.2\ \mu\text{m}$ であり、標準偏差が $0.5\sim 0.6\ \mu\text{m}$ であった (図 4-8 (b))。平均値で見ると、“Liftoff”プロセス後、“Stamping Transfer”プロセス後であっても、 x 方向、 y 方向ともにほとんど変化がない。これは、PDMS シートの凹凸構造がピッチの変化を防いでいるためと考えられる。これに対し、標準偏差で見ると、プロセスを進めるにしたがって徐々に大きくなる。結論としては、ほとんどマイクロ構造体の位置ズレは、標準偏差の“Liftoff”プロセス後で $0.3\ \mu\text{m}$ 以下、Stamping Transfer”プロセス後で $0.6\ \mu\text{m}$ 以下に収まると言える。

LIST 法を用いて、1 つのシリコン集積基板上に異種のシリコンマイクロ構造体を統合した。図 4-9 は別々の基板で作製した円柱シリコンマイクロ構造体を 2 次元に配置した例である。まず、直径 $20\ \mu\text{m}$ 、高さ $3\ \mu\text{m}$ の円柱マイクロ構造体 (structure A) と直径 $5\ \mu\text{m}$ 、高

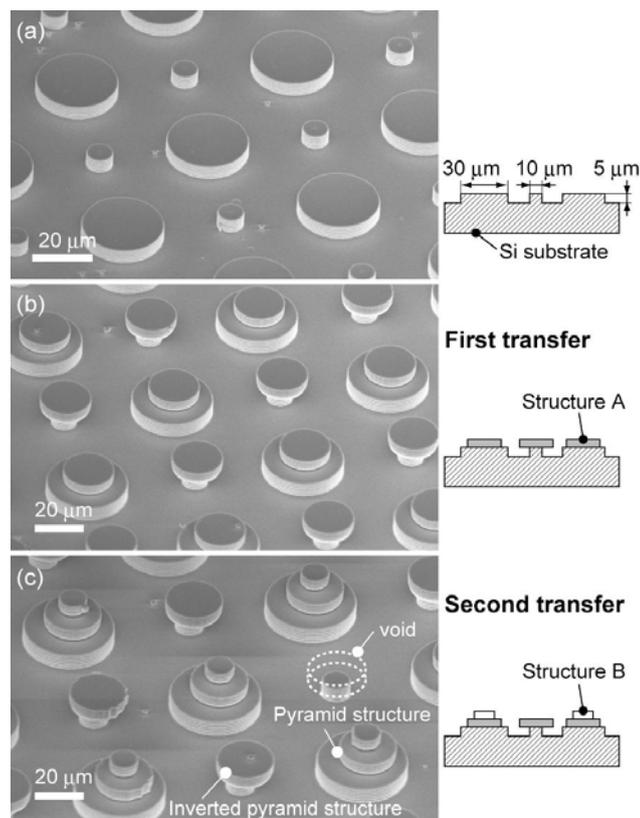


図 4-10 異種シリコンマイクロ構造体の 3 次元配置。直径 $20\ \mu\text{m}$ 、高さ $5\ \mu\text{m}$ の円柱マイクロ構造体 (structure A) をスタンピング転写し、一部の structure A の上に直径 $20\ \mu\text{m}$ 、高さ $5\ \mu\text{m}$ の円柱マイクロ構造体 (structure B) を転写した。これにより、ピラミッド構造と逆ピラミッド構造を実現した。

さ 5 μm の円柱マイクロ構造体 (structure B) をそれぞれ別々の SOI 基板上で作製した。そして、最初に structure A を集積基板に転写した後、structure B を集積基板に転写した。異種マイクロ構造体の 2 次元配置について 2 種類の例を示したが、理論的には何種類でも行うことができる。また、この例では高さの低いマイクロ構造から先に転写している。この場合、すでに転写されているマイクロ構造体に、後からの転写が邪魔されることはない。しかし、高さの低いマイクロ構造体を後から転写すること可能である。PDMS シートの突起の高さを変えれば、すでに転写してあるマイクロ構造体に邪魔されることなく転写ができるためである。

LIST 法はマイクロ構造体を 2 次元的に配置するだけでなく、3 次元的に積み上げることも可能である。図 4-10 はマイクロ構造体を 3 次元配置した例である。まず、集積基板となるシリコン基板に直径 10 μm と直径 30 μm 、高さ 5 μm の円柱形状を ICP-RIE で形成した (図 4-10 (a))。この集積基板の円柱形状の上に、まず直径 20 μm 、高さ 5 μm の円柱マイクロ構造体 (structure A) を転写した (図 4-10 (b))。次に、structure A の一部の上に直径 20 μm 、高さ 5 μm の円柱マイクロ構造体 (structure B) を転写した (図 4-10 (c))。これにより、ピラミッド構造と逆ピラミッド構造を実現した。

結果として、LIST 法により 5 μm ~20 μm のシリコンマイクロ構造体のスタンピング転写を実現した。転写位置精度としては、直径 20 μm のシリコンマイクロ構造体を 40 μm ピッチで並べたものに対して、位置ズレの平均が 0.2 μm 以内、標準偏差が 0.6 μm 以内での転写を実現した。数値目標であるスタンピング転写による集積基板への転写の精度は 1 μm を達成した。当初、スタンピング転写のみでなく、ハンダなどを用いたセルフアライメントによって転写位置精度の数値目標の達成を想定していたが、LIST 法によるスタンピング転写のみで転写位置精度の数値目標の達成できた。これは、LIST 法の概要で説明した 3 つの特徴 ((1) 構造の集積化の際に接着剤や密着層を用いないこと、(2) SOI 基板上に被転写シリコンマイクロ構造体を作成しガラス層を溶かすことによりガラスの柱で支えられた構造にすること、(3) PDMS シートに凹凸構造をもたせること) に起因するものであり、LIST 法が高い転写位置精度をもつ手法であると評価できる。また、LIST 法による転写率は 91.1 % であった。

④-4-3 LED ベアチップのスタンピング転写技術および配線技術 (TCT 法・SW 法)

スタンピング転写の第二の方法として、温度による密着層の液相/固相の相変化を利用した温度制御転写法 (TCT 法: Temperature Control Transfer 法) を確立した。LIST 法では、被転写マイクロ構造体は SOI 基板上で作成したシリコンマイクロ構造体にはほぼ限られるという側面があったが、TCT 法は被転写マイクロ構造体として用いることのできる材料の範囲を拡げることが可能である。TCT 法で、相変化する密着層の材料として低融点ハンダ (LMPS: low-melting point solder) およびポリエチレングリコール (PEG: poly-(ethylene glycol)) を用いた。特に、LMPS は被転写構造体と集積基板との電氣的接続をとる材料としても用い

ることが可能である。そのため TCT 法に加えて、被転写構造体と集積基板の電氣的接続を個別に行わず、自動で行える手法として SW (Self-Wiring) 法を実現した。これらの手法を実証する対象として、複数色の LED ベアチップをフレキシブルな集積基板上に複数回の TCT 法によりスタンピング転写で統合し、SW 法を施すことで発光させることとした。マルチカラーLED ベアチップのフレキシブルディスプレイを実現することにより、下記の 3 つを示すことができる：(1) 商用的に入手可能なベアチップのアレイを取り扱えること、(2) TCT 法の単純な繰り返しにより複数種類のチップを集積基板の配線上に配置できること、(3) SW 法により自動的にチップと集積基板の配線の電氣的接続が実現できること、である。また、LED は高輝度・高寿命・低消費電力の利点を持つが、今まで複数色の LED を数百 μm ピッチで密に並べた LED ディスプレイは今までなかった。これは、LED の発光波長は材料である半導体のバンドギャップに依存するため、同じ基板内に異なる発光波長の LED を密に一括して製作することはプロセス上困難であることが主な要因の一つである。さらに、フレキシブル基板は一般的に高温プロセスに耐えることができない。これらの点からも、マルチカラーLED ベアチップのフレキシブルディスプレイは、他の手法では製作が困難なデバイスであると言え、本手法の有用性を示す良い対象であると言える。

図4-11にスタンピング転写による複数色のLEDベアチップを集積化したフレキシブルディスプレイ製作の概略図を示す。商用的に入手可能な240 μm角にダイシングされた高さ75 μmのLEDベアチップを用いた。これらは、ダイシングテープ上に500 μmピッチで2次元アレイ状に並べられている。配線がパターンニングされたフレキシブル集積基板上にLEDチップをスタンピング転写し、電気的接続をとるために、以下のstep 1~4の手順で行った。(Step 1) ダイシングテープ上のLEDベアチップをLMPSとPEGを用いてreceiver基板に剥がし取る。(Step2) 剥がしたLEDチップをPDMSシートで拾い上げる。(Step 3) 配線上にLMPSがパターンされたフレキシブル集積基板上にLEDチップを移す。(Step 4) LMPSをリフローすることにより自動的にLEDチップと配線の電気的接続を取る。Step 1~3の要点は温度制御である。密着層として用いたLMPSとPEGは80 °Cでは液体であり、常温23 °Cでは固体である。この液相/固相の相変化を用いることにより、LEDチップと基板との密着力を制御した。すなわち、LMPSとPEGが固体のときにはLEDベアチップをダイシングテープから剥がし取るのに十分な密着力を持ち、これらが液体の時にはほとんど密着力を

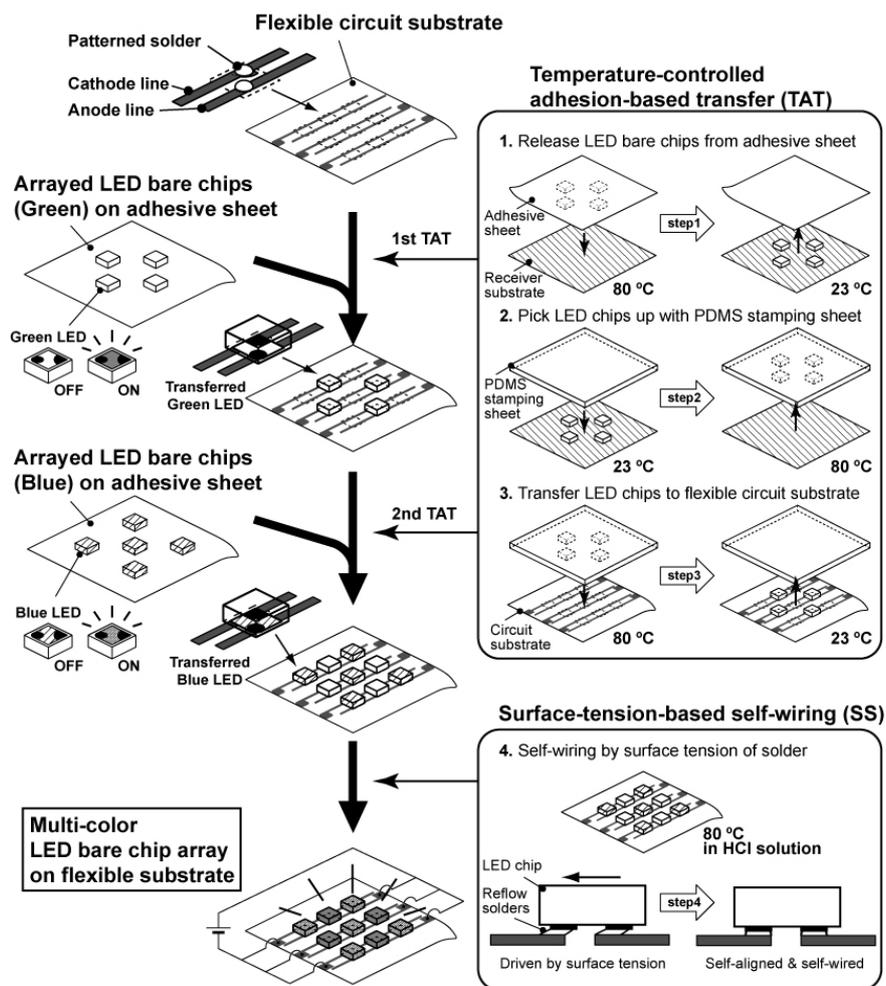


図 4-11 スタンピング転写による複数色のLEDベアチップを集積化したフレキシブルディスプレイ製作の概略図。

持たない、ということである。

TCT 法と SW 法の詳細なプロセスフローを図 4-12 に示した。これに従って TCT 法の原理と具体的なプロセスについて下記に詳しく説明する。式 4-1 および式 4-2 を一般化して考えると、スタンピング転写において、被転写構造体を元基板 (donor substrate) から転写基板 (receiver substrate) に転写されるためには、以下の式を満たす必要がある。

$$F_{\text{donor}} < F_{\text{receiver}} \quad (4-4)$$

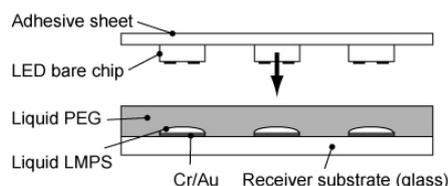
ここで、 F_{donor} は被転写構造体と元基板との密着力であり、 F_{receiver} は被転写構造体と元基板との密着力である。LMPS と PEG の液相/固相の相変化による密着力の違いを利用することにより、図 4-12 に示した“Release”・“Pick-up”・“Transfer”の各 TCT 法を用いたスタンピング転写プロセスにおいて式 4-4 を満たすことを実現した。LMPS としてはビスマス系合金 (Sn 8.3%、Bi 44.7%、Pb 22.6%、Cd 5.3%、In 19.1%) で、融点が 47 度のものを用いた。また、PEG としては分子量が約 1500 で、融点が 46 度のものを用いた。また、TCT 法による各スタンピング転写は、LIST 法で用いた図 4-4 に示したスタンピング転写装置を改造して用いた。下部の 6 軸ステージの部分にセラミックヒータと熱電対を追加することで、温度制御を行った。TCT 法では加圧は必要ない、装置の加圧部は使用していない。

商用的に入手可能な LED ベアチップとして、GaN 系の青 (発光波長 $\lambda = 454 \text{ nm}$) と緑 ($\lambda = 550 \text{ nm}$) の LED を購入した。どちらも $40 \mu\text{m}$ 角にダイシングされた高さ $75 \mu\text{m}$ の LED ベアチップが、ダイシングテープ上に $500 \mu\text{m}$ のピッチで 2 次元アレイ状に配置されている (図 4-13 (A))。それぞれのチップはアノードとカソードのコンタクトパッドが同じ側にある、上側の表面にある。これらの LED チップはサファイア基板が用いられているため、どちらの面からでも発光を観察できる。フレキシブル集積基板と電気的な接続を取らなくてはならないため、最終的にはコンタクト面が基板側になる背面発光の状態でも LED チップを配置した。

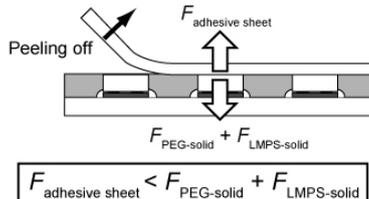
最初に行う“Release”プロセスの要点は、ダイシングテープ (adhesive sheet) から LED ベアチップを剥がすのに十分な密着力を得ることである。そのため、LMPS 単層ではなく、

(A) Release process

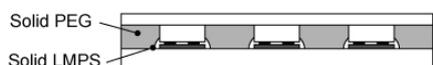
- (1) Heat receiver substrate at 80 °C to melt PEG and LMPS. Press adhesive sheet to receiver substrate.



- (3) Peel adhesive sheet off. Release LED bare chips.



- (2) Cool receiver substrate at R.T. to solidizing PEG and LMPS.

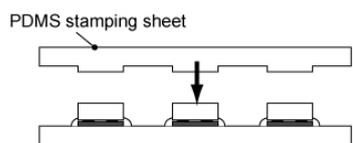


- (4) Wash PEG away by DI water.

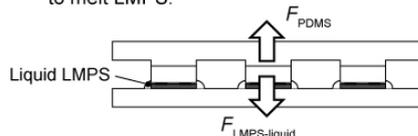


(B) Pick up process

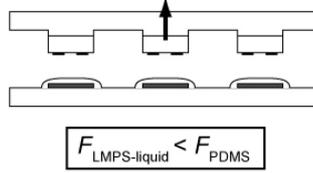
- (1) Contact PDMS stamping sheet to LED bare chips.



- (2) Heat receiver substrate at 80 °C to melt LMPS.

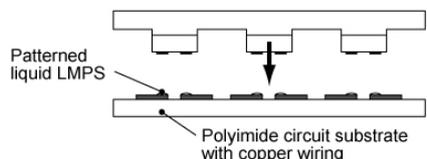


- (3) Pick LED bare chips up with PDMS stamping sheet.

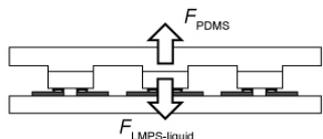


(C) Transfer process

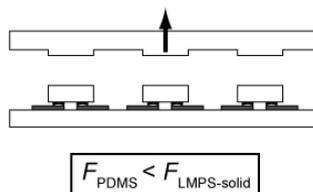
- (1) Heat circuit substrate at 80 °C to melt LMPS. Press LED bare chips to circuit substrate.



- (2) Cool circuit substrate at R.T. to solidize LMPS

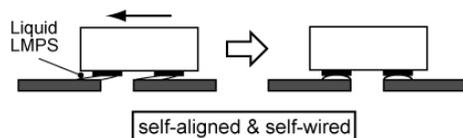


- (3) Peel PDMS stamping sheet off.



(D) Self-wiring process

- (1) Reflow LMPS in 0.1M HCl at 80 °C



- (2) Apply voltage for light emission

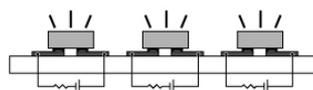


図 4-12 LED ベアチップ転写のプロセスフロー。3 回の TCT 法 (Release プロセス, Pick-up プロセス, Transfer プロセス) と 1 回の SW 法 (Self-wiring プロセス) を用いることで単一色の LED ベアチップを集積基板にスタンピング転写し、電気的接続を得ることができる。また、これを繰り返すことにより複数色の LED ベアチップを集積基板に統合できる。

PEG/LMPS の 2 層構造を用いた。Cr/Au をガラス基板の上にパターンニングした基板を、80 度に温めた 0.1 M の塩酸中の LMPS に浸すことで、Cr/Au の上にのみ LMPS を配置することができる。0.1 M の塩酸は Cr/Au 表面の酸化層を除去するためのものである。比重の違いから、塩酸と LMPS は上下に分離した状態となっている。LMPS を Cr/Au 上に配置した後、その上からピペットを用いて 80 度に温めた PEG をたらす。これを常温まで冷やすことにより、PEG/LMPS の 2 層構造が得られる。図 4-12 (A)(2)に示すように、80 度に温めることで、溶けた PEG と LMPS の中に LED チップを浸した。その後基板を冷却し、PEG と LMPS を固化させる。固相の PEG と LMPS が LED チップの周りを取り囲んでいるため、LED チップと固相の PEG/LMPS の 2 層構造との密着力が LED ベアチップとダイシングテープとの密着力より大きくなる。すなわち、

$$F_{adhesive} < F_{PEG-solid} + F_{LMPS-solid} \quad (4-5)$$

が成立する。式 4-5 に従って、LED チップはダイシングテープを引き剥がした後も PEG/LMPS の 2 層構造の中に残る (図 4-12 (A)(3)、図 4-13 (B))。この状態から、次の“Pick-up”プロセスのために PEG を水に溶かして除去する (図 4-12 (A)(4))。10 分間純水につけるこ

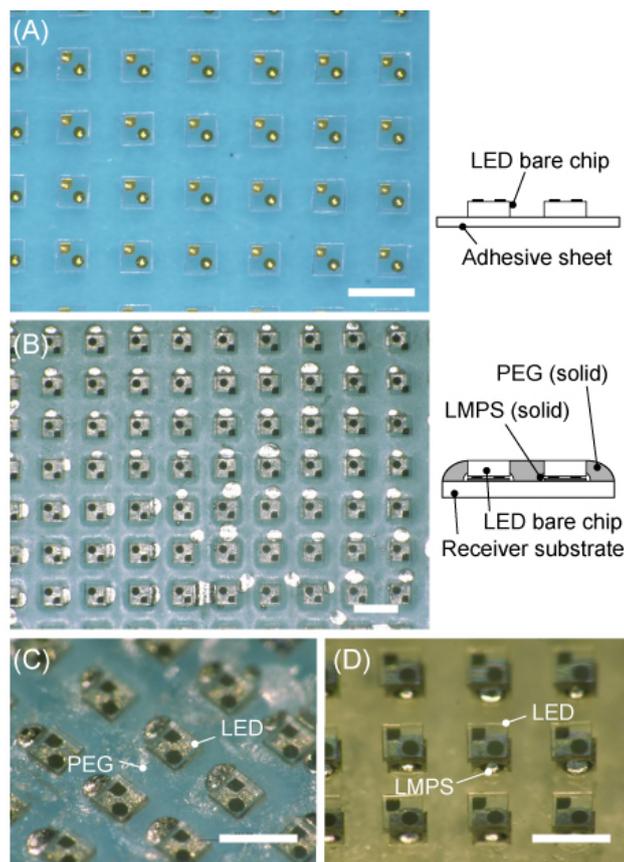


図 4-13 Release プロセス : (A) ダイシングテープ上に整列した LED ベアチップ (購入した状態)、(B)(C) Release プロセス後の LED チップ、(D) PEG を水に溶かして除去した後の LED チップ。スケールバーは 500 μm を示す。

とで、PEGは除去できる。このときガラス基板とLEDとの密着はLMPSのみでなされている。液体から取り出す際に外れることを避けるため、純水をIPAに置換した後ガラス基板を取り出した。図4-13(C)および(D)はPEGを洗い流す前と後のLEDチップの写真である。

次に行う“Pick-up”と“Transfer”のプロセス(図4-12(B)、(C))において、LEDチップをPDMSシートによって“Pick-up”し、フレキシブル基板に“Transfer”する。液相のLMPS、固相のLMPS、PDMSシートそれぞれとのLEDチップとの間の密着力の間には下記の関係が成り立つ。

$$F_{\text{LMPS-liquid}} < F_{\text{PDMS}} < F_{\text{LMPS-solid}} \quad (4-6)$$

式4-6において、液相のLMPSとLEDチップとの密着力 $F_{\text{LMPS-liquid}}$ はほぼ“0”である。そのため、 $F_{\text{PDMS}} < F_{\text{LMPS-solid}}$ を満たすように F_{PDMS} を考えれば良い(F_{PDMS} は、PDMSシートにある凹凸形状の凸部の面積によってPDMSとLEDチップの接触する面積が変わるため、ある程度指定できる)。よって、式4-6が成り立つため、LMPSを溶かすことでLEDチップはPDMSシートに“Pick-up”される(図4-12(B))。その後、LEDチップをPDMSシートからLMPSがパターニングされたフレキシブル基板に“Transfer”する(図4-12(C))。このTCT法による“Release”・“Pick-up”・“Transfer”プロセスを繰り返すことで、複数色のLEDチップをフレキシブル基板上に集積・配列することができる。

凹凸構造をもつPDMSシートはLIST法で用いたのと同様の方法で作成した(図4-14(A))。ガラス基板上的LEDとPDMSの凹凸構造の位置合わせをすることによって、5×5ア

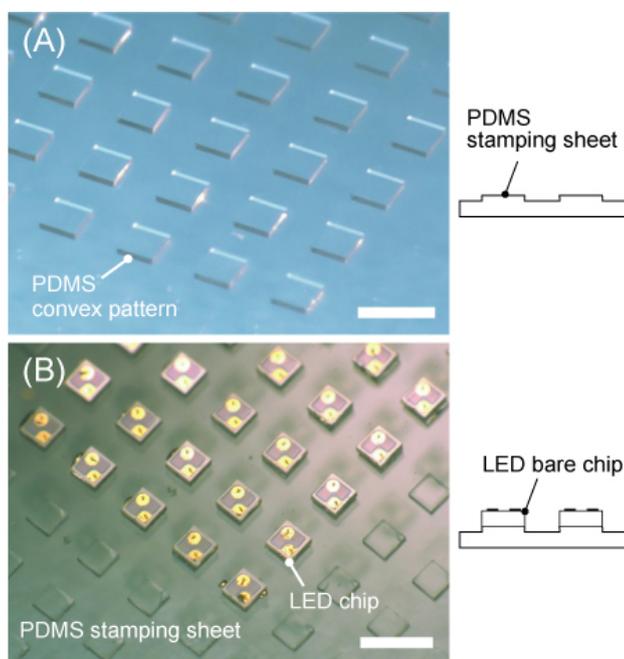


図4-14 Pick-up プロセス:(A) Pick-up プロセスで用いる凹凸構造を持つPDMSシート、(B) Pick-up プロセス後のLEDチップ。スケールバーは500 μm を示す。

レイ状の LED チップのみを“Pick-up”した (図 4-14 (B))。PDMS の凸部の位置を変えることによって、例えば市松模様など 2 次元アレイ以外の配列で LED チップを“Pick-up”することもできる。

“Transfer”プロセスでは、厚さ 9 μm の Cu の層がある厚さ 28 μm のポリイミド基板をフレキシブル集積基板として用いた。Cu を配線形状にパターニングした後、コンタクト部以外をフォトリソ (東京応化製 OFPR800-100cp) で覆った。“Release”プロセスで Cr/Au

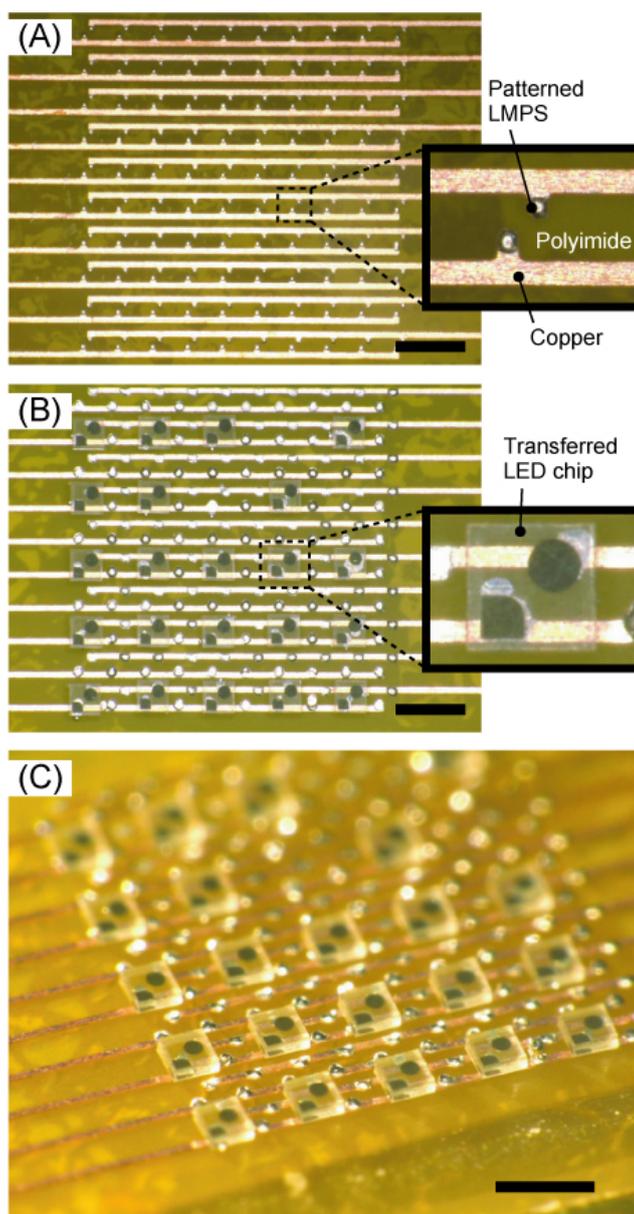


図 4-15 Transfer プロセス : (A) Cu 配線をパターニングしたフレキシブルなポリイミド基板、コンタクト部に LMPS が配置されている、(B)(C) Transfer プロセス後の LED チップ、LED チップは LMPS で固定されている。スケールバーは 500 μm を示す。

上に LMPS を配置したのと同様に、80 度に温めた 0.1 M の塩酸中の LMPS に浸すことで、フォトレジストで覆われていないコンタクト部のみ LMPS を配置する (図 4-15(A))。1 つのコンタクト部のサイズは LED チップのコンタクトパッドのサイズと同じく直径約 90 μm である。スタンピング転写装置を用いて LMPS の載ったフレキシブル基板を 80 度に温めた状態で、LED チップの載った PDMS シートと位置合わせを行い、接触させる。接触させたまま室温まで冷やし LMPS を固化させると、LED チップは LMPS によってフレキシブル基板上に固定されているため、PDMS シートをフレキシブル基板から離すと、LED チップがフレキシブル基板に“Transfer”される (図 4-15 (B)、(C))。

最後にスタンピング転写された LED ベアチップを SW 法による“Self-wiring”プロセスを行うことで、フレキシブル基板上の配線と電気的接続を行う (図 4-12 (D))。これはフレキシブル基板を 80 度、0.1 M の塩酸に 1 分間つけ、LMPS をリフローさせることで実現した。液相の LMPS の表面張力により、LMPS はポリイミドやガラスといった基板材料の表面よりも金属 (Cu または Au) のコンタクトパッドの部分へと自発的に動く。結果として、電気的接続が自動的に得られる。図 4-16 (A)が“Self-wiring”プロセスの前と後の LED チップの写真

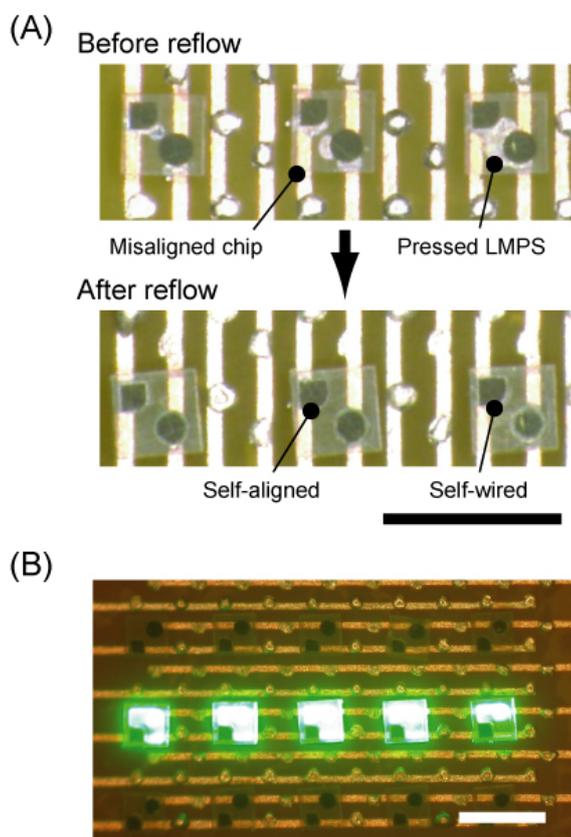


図 4-16 SW 法による Self-wiring プロセス : (A) Self-wiring プロセス前後の LED チップ (上部がプロセス前、下部がプロセス後)、SW 法によりブリッジや位置ズレが解消している、(B) LED チップからの発光。スケールバーは 500 μm を示す。

である。“Transfer”プロセス後の時点では、2つのコンタクトパッドをブリッジしてしまっていた LMPS が“Self-wiring”プロセスにより 2つに分離されている（図 4-16 (A)における一番右の LED チップ）。また、“Self-wiring”プロセス後に配線に電圧を印加した結果、図 4-16 (B) に示すように LED が発光したことから、電氣的接続が取れていることが確認された。最終的には、全体を透明な有機膜であるパリレンを CVD (chemical vapor deposition) により成膜することによって覆った。

一連のスタンピング転写のプロセス中で、LED チップの位置ズレと転写率を計測する

表 4-1 TCT 法による位置ズレと転写率の評価。

LED bare chips	x pitch [μm]		y pitch [μm]		Yield
	ave.	s. d.	ave.	s. d.	
on adhesive sheet (before “release”)	500 ^a	—	500 ^a	—	—
on receiver substrate (after “release”)	505	6.7	498	7.7	149/149 (100%)
on PDMS stamp sheet (after “pick up”)	501	6.4	495	7.7	25/25 (100%)
on circuit substrate (after “transfer”)	505	6.6	500	6.1	22/25 (88%)

ave.: average value. s.d.: standard deviation. ^aOriginal design

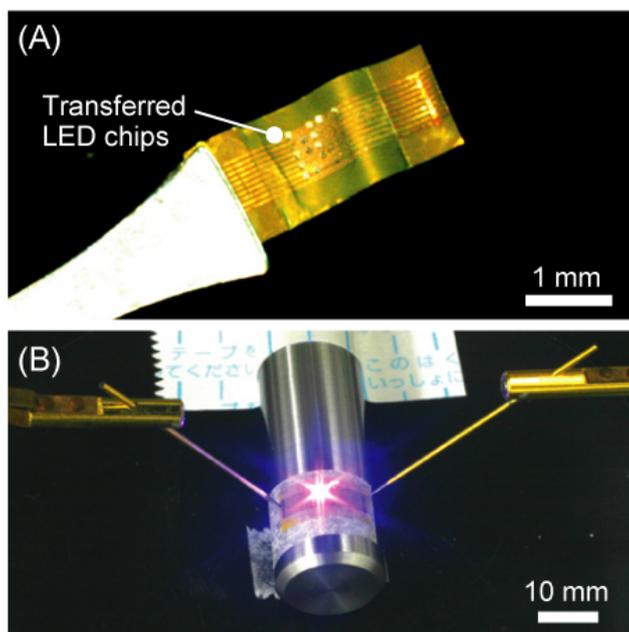


図 4-17 フレキシブル LED チップアレイ:(A) ポリイミド基板上の LED チップアレイ、(B) 曲率半径 6 mm の円柱に貼った状態での発光。

ことで、TCT 法の評価を行った。計測の結果を表 4-1 に示す。初期の LED チップのピッチは $500\ \mu\text{m}$ であったのに対して、“Release”・“Pick-up”・“Transfer”プロセス後の位置ズレは x 方向・ y 方向すべてにおいて平均値で $5\ \mu\text{m}$ 以内に、標準偏差で $8\ \mu\text{m}$ 以内に収まった。また転写率では、“Release”プロセスが 100 % (149/149)、“Pick-up”プロセスが 100 % (25/25)、“Transfer”プロセスが 100 % (22/25) であった。“Release”プロセスと“Pick-up”プロセスで転写している LED チップの個数が異なるのは、“Pick-up”プロセスで説明したように“Release”した LED チップ (149 個) のうち一部 (25 個) のみを凹凸構造のある PDMS シートによって“Pick-up”したためである。

フレキシブル LED チップアレイの特性評価を行った。図 4-17 (A) がフレキシブルなポリイミド基板上に LED チップをスタンピング転写したフレキシブル LED チップアレイの写真である。曲げられるだけの薄さと強さを備えており、曲率半径 $6\ \text{mm}$ の円柱に貼った状態でも発光した。 5×5 の LED アレイを製作し、SW 法による電氣的接続の評価も行った。図 4-18 に示すように 95 % (22 個中 21 個) がコンタクト部において電氣的接続がとれており、LED が発光した。さらに、“Release”・“Pick-up”・“Transfer”のプロセスを 2 セット行い、最後に“Self-wiring”プロセスを行うことで、複数色の LED チップをフレキシブルな集積基板上に統合した。図 4-19 に示すように青と緑の LED チップが同じフレキシブル集積基板上に配置でき、またそれぞれの発光が観察できた。

TCT 法は同一基板の異なる箇所にスタンピング転写することが可能である。そのため、一度のスタンピング転写では難しいような離れた場所でも、複数回の TCT 法を行うことでスタンピング転写することができる。図 4-20 は、TCT 法を 4 回行うことによって、50 mm 離

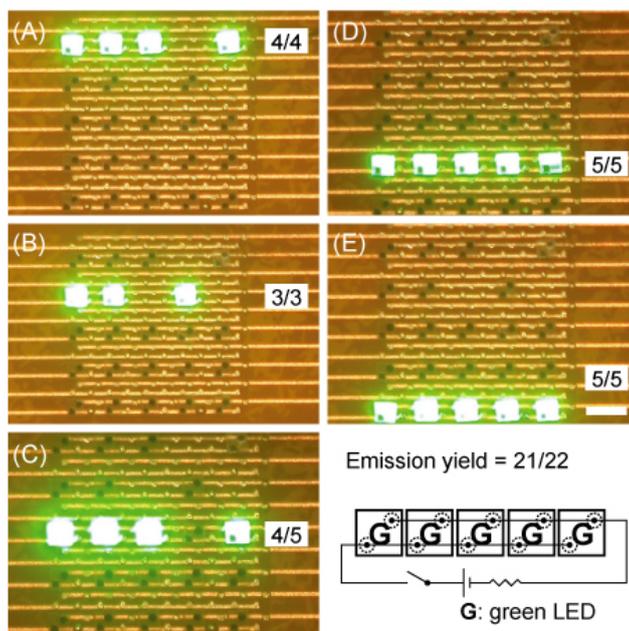


図 4-18 LED チップアレイからの発光。22 個中 21 個 (95%) の LED が発光した。スケールバーは 500 μm を示す。

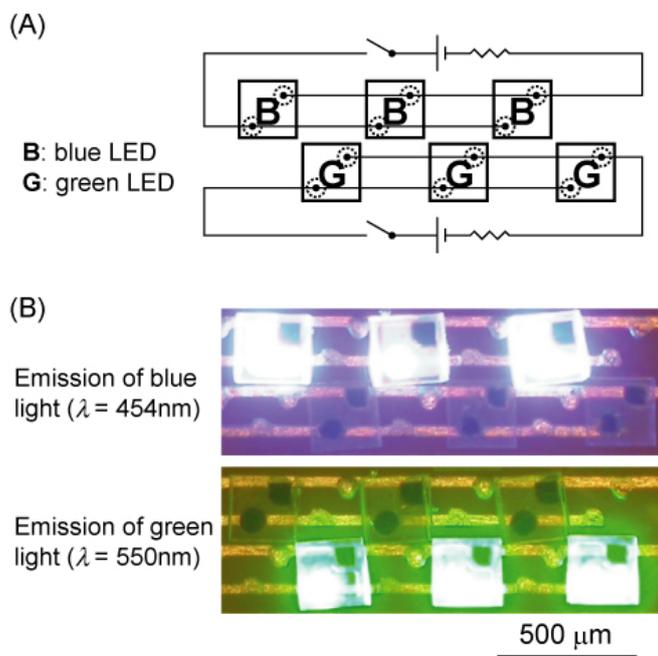


図 4-19 2 色の LED チップを統合した基板からの発光 : (A) 配線の接続図、(B) 青と緑の LED の発光の様子。

れた四隅の位置に 5×5 の LED チップアレイをそれぞれスタンピング転写したものである。全体として 100 個中 97 個 (97 %) のスタンピング転写ができており、離れた位置への複数回のスタンピング転写が可能であることを示した。

結果として、(1) 異なるダイシングテープ上の LED チップを PDMS シート上にリフトオフし、集積する 1 つ基板の上にスタンピングすることで転写する技術として TCT 法と、(2) 集積基板上に転写された構造体間にハンダを配置しリフローすることにより、構造体の固定化及び電氣的配線を行う技術として SW 法を確立した。特に、TCT 法はダイシングテープ上の構造体を用いることができるため、LED ベアチップに限らず、別プロセスで製作したナノ機能構造体にも適用可能な手法である。また転写領域として、数値目標である 50 mm×50 mm の離れた位置のスタンピング転写が可能であることを示した。

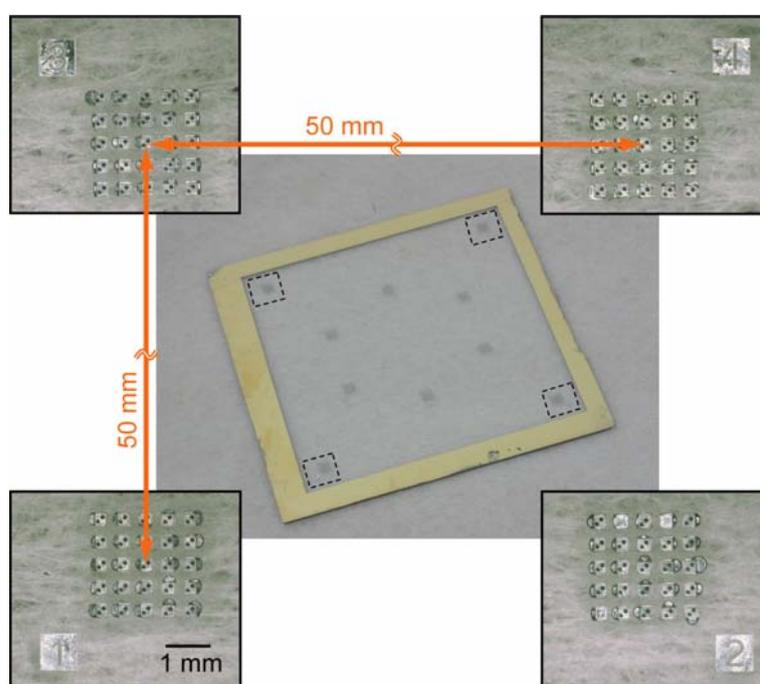
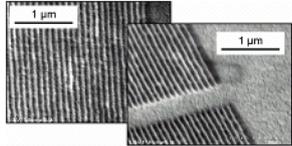
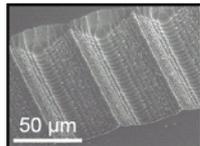
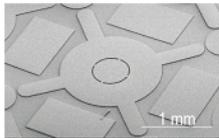
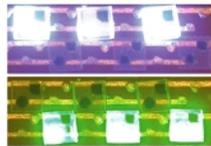


図 4-20 TCT 法を 4 回行うことによって、50 mm 離れた四隅の位置に 5×5 の LED チップアレイをそれぞれスタンピング転写した。左下は 25 個中 25 個、右下は 25 個中 22 個、左上は 25 個中 25 個、右上は 25 個中 25 個転写されており、全体で 100 個中 97 個が転写できている。

2-4. 開発成果のまとめ

(1) 目標の達成度

	項目	目標	成果	達成度
基本計画の目標	直描技術を用いた表面ナノ構造製造技術	①L/S: 50nm ②アスペクト比 1:2 ③面積: 5mm x 5mm	①L/S: 50nm ②アスペクト比 1:2 	○
	3次元曲面形成技術	①傾斜角: 45° ②表面粗さRa: 50nm ③ Peak-Valley値: 250nm	①傾斜角: 51° ②Ra: 平面で10 nm, 斜面で35 nm ③Peak-Valley値: 200nm 	◎
	平面可変ナノギャップ形成技術、及びギャップ駆動技術	①ギャップ間隔: 80nm ②平面範囲: 50μm x 50μm ③ Peak-Valley値: 20nm	①ギャップ間隔: 80nm以下 ②駆動ミラー直径: 500 μm ③ Peak-Valley値: 20nm  ミラーを静電駆動することによってギャップ間隔変化800 nmを実現。	○
	スタンピング転写とセルフアライメントを用いた高精度・高密度配置技術	①多種構造の利用 ②配置精度1μm以下 ③面積: 2cm x 2cm	①多種類のMEMS/パーツを同一基板に配置 ②位置精度標準偏差0.6μm ③面積: 5cm x 5cm 低融点ハンダを用いたセルフアライメントを融合して、LEDチップのフレキシブル基板上へのアライメントを実現。 	◎

達成度 ×: 目標未達成、△: 条件付で目標達成、○: 目標達成、◎: 目標を大幅に上回る成果

(1) - 1 直描技術を用いた表面ナノ構造製造技術では、電子線直描技術を用いてシリコン基板上にナノレジスト L/S パターンを作製し、そのレジストパターンをもとに DRIE (Deep RIE) によるナノ高アスペクトエッチングを行った。直描による 50 nm レベルの微細ナノパターンニングを実現するために、レジスト濃度を薄めてレジストを 100 nm 程度に薄膜化し、パターンニング分解能の向上を行った。さらに、DRIE 時のスキヤロッピングによる、パターンの破壊を防ぐために、DRIE のエッチングステップへの C₄F₈ ガスによるパッシベーション効果の導入と、プラズマ発生時のチャンバ圧力の低減 (1.2 Pa から 1.0 Pa へ変更) をはかり、エッチングの異方性を高めた。その結果、L/S50 nm、アスペクト比 2:1 を実現し、数値目標の達成に成功した。 ここで確立した表面ナノ構造形成技術を利用して、シリコンプリズムと金回折格子構造を有した SPR センサ、ナノ回折格子を有したパリレン薄膜によるチューナブル SPR センサ、およびナノピラー構造による感度増大効果を用いた SPR センサの計 3 タイプの SPR センサを製作し、SPR におけるナノ機能をデバイスの小型化とセンサ感度の向上に利用可能であることを検証した。

(1) - 2 量子化補正マスクエッチングと表面平坦化技術を用いた 3 次元曲面形成技術では、マスクの開口面積に依存したシリコンエッチングレートのラグ (RIE-lag) を利用して、シリコン表面に 45°の斜面形成技術を確立した。このために、開口面積とエッチング深さの

関係を実験データとして蓄積し、そのデータをもとに、凹凸形状の CAD デザインを入力すると、RIE-lag 用のエッチングマスクパターンを生成するプログラムを作成した。このマスクを用いて DRIE の異方性エッチングを行い、その直後にマスクの側壁を SF_6 ガスによる等方性エッチングを行うことで除去し、目的の凹凸形状を製作した。このとき、異方性エッチングと等方性エッチングのプロセスの間に、HF ディッピングを挟むことで、構造表面に付着したデポガスを除去し、スムーズな等方性エッチングを得られることを発見した。これにより、最終的に、最大 51° の斜面形成に成功し、表面粗さ Ra を平面で 10 nm、斜面で 35 nm を達成した。また、このときの Peak-Valley 値は 200nm であり、目標とした数値目標の達成に成功した。

(1) -3 平面可変ナノギャップ形成技術、及びギャップ駆動技術では、スタンピング転写技術を用いて、小型・薄型化に適する、入射角を固定して波長をスキャンするタイプの可変波長フィルタであるファブリペロー干渉器 (Fabry-Perot Interferometer FPI) のための平面可変ナノギャップの形成技術の研究開発を行った。通常は、平面ギャップ形成には犠牲層エッチングが用いられるため、スティクションの問題が発生する。それに対して、TMAH またはシリコンの熱酸化を用いてナノオーダの平坦度が高い段差を持つユニットを製作し、スタンピング技術を用いて、二つのユニットを接合することにより、直径 500 μm の可変ナノギャップ構造を実現した。最終的に、80 nm 以下のギャップ間隔を有するナノギャップの形成に成功し、ミラーを静電駆動することによってギャップ間隔変化 800 nm を実現した。これにより、目標数値を達成した。また、フィルタ部分に光を照射してスペクトルを計測しつつ、フィルタ部分に電圧をかけて静電的にギャップ間隔を変化することにより、可変型ファブリペロー干渉計として機能することを確認した。

(1) -4 スタンピング転写とセルフアライメントを用いた高精度・高密度配置技術では、ナノ機能構造体を高精度かつ高密度で集積する手法として、PDMS を用いたスタンピング転写による集積化技術とセルフアライメントによる構造体の位置補正・固定化・電氣的配線技術を実現した。実現手法として、(1) 異なる構造体を PDMS シート上にリフトオフし、集積する 1 つ基板上にスタンピングすることで転写する技術と、(2) 集積基板上に転写された構造体の間にハンダを配置しリフローすることにより、構造体の固定化及び電氣的配線を行う技術を確立した。具体的には、集積対象のパーツに見立てた、直径 10 μm 程度のシリコンマイクロ構造の、集積基板へのスタンピング転写技術を確立し、そして、LED チップなどの市販デバイスの転写集積技術への応用をはかった。LED チップをフレキシブル基板上に転写する際に、低融点はんだを用いて、スタンピング後のチップ位置のセルフアライメントを実現した。最終的に位置精度 0.6 μm で、面積 5cm x 5cm の領域に転写可能であることを確認した。これにより、最終的に数値目標を達成した。

(2) 成果の意義

本事業で開発した各要素技術に関しては、タンパク質などの分子をラベルフリー・高感度検出可能な小型 SPR センサを構成するための基盤技術としての活用を想定している。小型 SPR センサを実現することができれば、体調管理のためのヘルスケアチェックを、病院などの特別な機関を利用することなく、家庭で簡易に行うことが可能となる。

「直描技術を用いた表面ナノ構造製造技術」において、金表面の回折格子加工により SPR 角のチューニングが可能であることと、ナノピラー構造によりタンパク質感度の向上が可能であることを確認した。通常 SPR は、プリズムの屈折率と光の波長、検出対象物の屈折率といった物性値によって決定される。回折格子を構成することで、SPR 角のゼロ点を任意の位置にチューニング可能であることから、SPR センサの光路の設計の自由度が向上するという利点がある。これは、サイズの都合上、光路設計に制約が多い小型 SPR センサを設計する上で特に重要である。また、後者のナノピラーは、ピラーの表面積の増大に伴って、SPR センサ表面に吸着するタンパク質の量を増やし、センサ感度の増大を可能とする。これは、光学系の制約などのために、大型の SPR センサと比べて感度が低下しがちだった小型 SPR センサの感度を補う効果が期待され、実用的な小型 SPR センサの実現につながる技術である。

「量子化補正マスクエッチングと表面平坦化技術を用いた 3 次元曲面形成技術」により、Si ウェハ上で任意の角度を持つ斜面構造を実現可能とした。従来、Si 表面上に斜面を製造する方法としては、機械的研磨や結晶の異方性を利用したエッチング手法に限られていた。この技術により、なだらかな角度や急峻な角度といった幅広い範囲の角度を有した Si プリズム構造を形成でき、SPR センサの光学系の設計制約を減らすことが出来る。さらに、位置に応じて傾斜角度に変化を有するような構造を形成できるため、反射型レンズを構成可能である。例えば、Si は赤外光を透過するため、赤外領域での屈折レンズといった光学素子に利用されている。これと同等の機能を持つ構造をフォトリソグラフィとエッチングで製作した反射系で構成可能となるので、バッチ的に一括製造可能となり、マイクロ光学素子の製造コスト低減につながる。

「平面可変ナノギャップ形成技術、及びギャップ駆動技術」において、ナノ段差を有する MEMS パーツを 2 つ接合することによる、ナノギャップ形成技術を実現した。従来、ナノギャップを形成する代表的な方法としては、犠牲層エッチングなどによる、構造の中抜き方法がとられてきた。この方法は、膜形成時の応力の緩和が課題となることや、エッチング時のスティッキングの問題があるなど、技術的に難度が高かった。こうした点において、本方式はスティッキングの問題が生じないことや、Si 基板面をミラーとして利用することから、応力によるたわみの問題を抑えられるという利点があり、平坦性が非常に高く、簡易かつ高性能なナノギャップ製造技術として利用可能である。

「スタンピング転写とセルフアライメントを用いた高精度・高密度配置技術」において、PDMS スタンプで複数の MEMS マイクロパーツを平行に精度よく配置する技術を確立した。これにより、プロセス親和性のない MEMS パーツを単一の基板上に集積することが可能となる。

本事業で開発した技術は、オリンパスとの共同により、小型ワンチップ SPR センサセンサの基盤要素技術として利用できる。センサ面である金膜のナノ加工による高機能化、曲面加工による小型プリズムのワンチップ化、さらに、光源 LD や受光部などの素子のスタンピング転写による高精度配置を行い、高性能な小型ワンチップ SPR システムの実現へとつながる技術である。また、オムロンの赤外線センサの凹面鏡としても展開可能である。

(3) 知的財産等の取得

国内出願 3 件、海外出願 2 件

(4) 成果の普及

学会発表: 17 件、論文: 3 件、プレス発表: 1 件、展示会出展: 8 回

3. 実用化・事業化の見通し

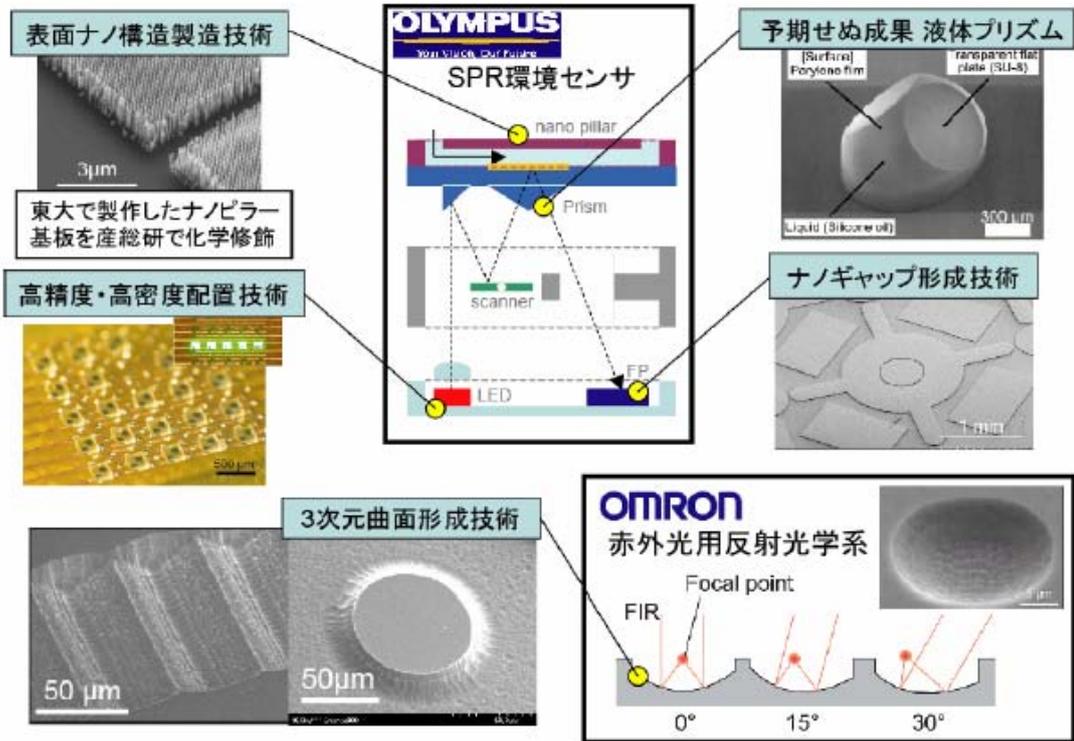
本事業で開発した要素技術は、**SPR** センサを高機能化するための基盤技術として利用することで、オリンパス（株）との共同による実用化を進めている。

表面ナノ構造技術によって製作したナノピラー構造を、オリンパスの **SPR** 計測システムに付け加えることによって、タンパク質センシングの感度の向上をはかる。ナノピラー構造は **SPR** センサ製造後に、事後的に組み込みことが可能である。産総研バイオニクス研究センターと共同研究を行い、同センターが開発したペプチド鎖を、本事業で開発した **MEMS** ナノピラー構造上に適用可能であることを確認した。この成果も、オリンパスの **SPR** 計測システムとの統合による実用化を進めている。

3次元曲面形成技術は、光学プリズム構造の **SPR** 基板上へのフォトリソグラフィによる一括作り込みを可能とする。この技術によって、望みの場所に希望のサイズ・傾斜を持ったプリズム構造が形成可能となる。また、マイクロプリズム製法に関しては、基本計画にない、予期しない成果として、液体の表面張力を利用した、マイクロ液滴プリズム構造の形成技術の開発に成功した。すでに、このマイクロ液滴プリズムを、オリンパス（株）の **SPR** 計測システムに実装し、継続的に **SPR** 計測への適用可能性の評価を行なっている。現時点で、液滴プリズムを用いた **SPR** 曲線の計測に成功しており、着実に実用化に向けて作業が進行している。

スタンピング配置技術は、今後、**MEMS** 素子が増大した場合や、マイクロマニピュレータによるピックアップが困難な壊れやすい **MEMS** 素子などをセンサシステムに統合する基盤技術として利用可能である。また、本事業では、スタンピング技術を利用したナノギャップ形成技術により赤外光用の **FPI** を構成した。現段階でオリンパス **SPR** 計測システムは、単一波長の光源を用いた **Angular-interrogation** 法での **SPR** 計測を行っているが、ミラースキヤニングの代替として、**FPI** による透過スペクトルスキヤニングを用いることによって、**Wavelength-interrogation** 法による **SPR** 計測も実行可能である。

さらに、3次元曲面形成技術に関しては、オムロンとの共同により、赤外光向けの光学素子製作のための実用化技術として産業への応用を進めている。



(2) バイオ材料(タンパク質など)の選択的修飾技術(独立行政法人産業技術総合研究所)

1. 研究の概要

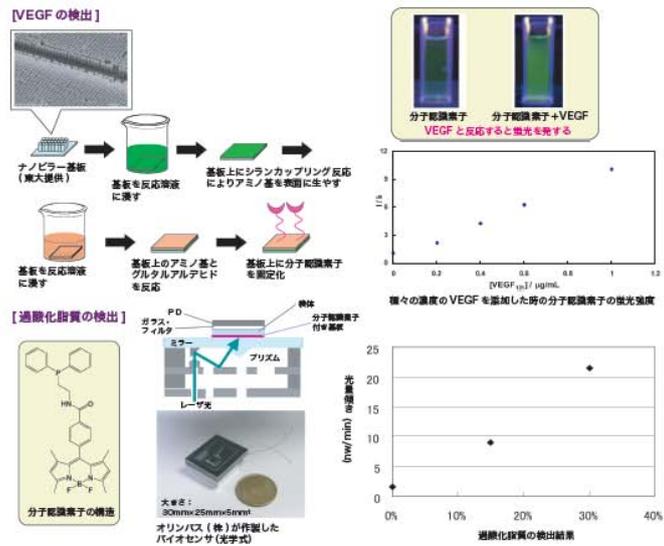
特徴

本研究では、①MEMS 基板上において、癌細胞の増殖・転移さらには種々の生活習慣病と密接に関係する血管内皮細胞増殖因子(VEGF)などの疾病関連マーカータンパク質、ヒドロキシシノール酸(HODE)などの酸化傷害バイオマーカーなどの生体分子を特異的に認識し、光学特性の変化といった物理的シグナルを用いて検出するための分子認識素子の構築、②MEMS 基板などの担体上への分子認識素子の固定化法の開発および③微細加工プロセスと融合し、MEMS の技術を利用したバイオセンサーへの適応の可能性を示した。



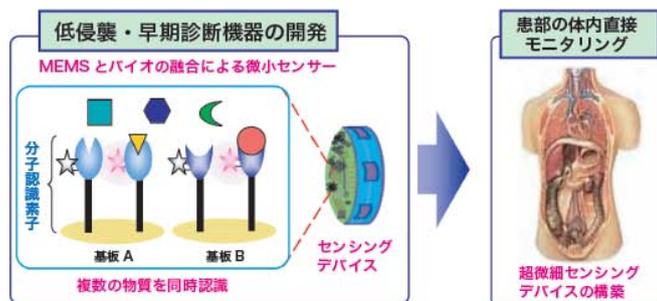
技術内容・特性

血管内皮細胞増殖因子(VEGF)を検出するための分子認識素子の開発については、VEGF を認識した時のみ蛍光を示す新規分子認識素子の開発に成功した。開発した素子を金基板および東京大学下山研究室が作製したナノピラー基板に固定化し、表面プラズモン共鳴法と蛍光法を用いて、VEGF との反応によるシグナルを確認した。過酸化脂質を検出するための分子認識素子の開発については、トリフェニルフォスフィンと BODIPY から構成される新規分子認識素子の開発に成功した。また、オリンパス(株)が作製した蛍光検出用センサモジュール内に分子認識素子を固定化し、エバネッセント励起法による過酸化脂質の検出を確認した。



用途・目的

癌をはじめとした疾患は複数の原因物質が共同的に作用している。そこでこれらの原因物質を特異的に認識する複数種の分子認識素子を固定化した基板をアレイ状に配置し、MEMS の技術を用いてデバイスのダウンサイジング化を図る。この技術を用いて作製した超微細センシングデバイスを、体内での患部の直接モニタリングに適用すれば、癌の早期診断、早期治療に大きく貢献することが期待される。



2. 成果の詳細

2-1 血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) 検出用センサーの開発

2-1-1 研究の目的

この研究項目では、1) 血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) を検出するための分子認識素子の開発、2) 分子認識素子の基板上への固定化技術の開発、3) MEMS への適応の可能性について報告する。血管新生は癌の増殖と転移に密接に関わっていることから、近年、その分子生物学的研究が盛んに行われている。血管新生に関与する因子として、エフリン、アンジオポエチン、血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) などが知られている。このうち VEGF はその中心に位置し、癌の増殖・転移、増殖性糖尿病性網膜症、慢性リウマチなどに深く関わっている。このため、その成果を医療や健康管理の現場で役立てるためには、VEGF を、簡便、迅速かつ長時間にわたりモニタリングする技術を確立しておくことが重要となる。

2-1-2 血管内皮細胞増殖因子 (VEGF) を検出するための分子認識素子の開発

2-1-2-1 分子認識素子の設計・合成

VEGF を検出するための分子認識素子の開発にあたり、以下の点に着目した。

- 1) VEGF を特異的に認識するために、VEGF 受容体の VEGF 結合部位に着目した。
VEGF 結合部位は 14 個のアミノ酸が特定の配列で並んだペプチドから構成されており、これを認識部位として採用した。
- 2) 分子認識素子が VEGF に結合した場合、分子認識素子は、生体分子間の相互作用に伴う分子認識素子の高次構造変化を物理的信号に変換するトランスデューサとして機能する必要がある。そこで、VEGF を光学的に検出することを目的として、簡便かつ高感度な分析手法の一つである蛍光光度法を採用する。このため、VEGF 結合部位にリンカー分子を介して蛍光発色団を導入した。
- 3) 分子認識素子を異種材料である MEMS 基板あるいはそれを模倣した担体上に固定化するため、分子認識素子の末端にアミノ基を側鎖に持つアミノ酸であるリジンを、リンカー分子を介して導入した。

以上、3つのコンセプトを基に設計・開発した分子認識素子の模式図を図1に示す。



図1 分子認識素子の概念図

上記設計概念を基に、3種類の分子認識素子の合成を行った。このうち、開発に成功した蛍光発色団としてフルオレセインを持つ分子認識素子の純度と構造の同定の結果であるHPLCのクロマトグラムと質量分析測定の結果を図2および図3に示す。HPLCのクロマトグラムにおいては、目的物以外のピークは観察されていない。また、質量分析測定の結果においても、目的化合物由来の分子イオンピークのみが明瞭に観察された。

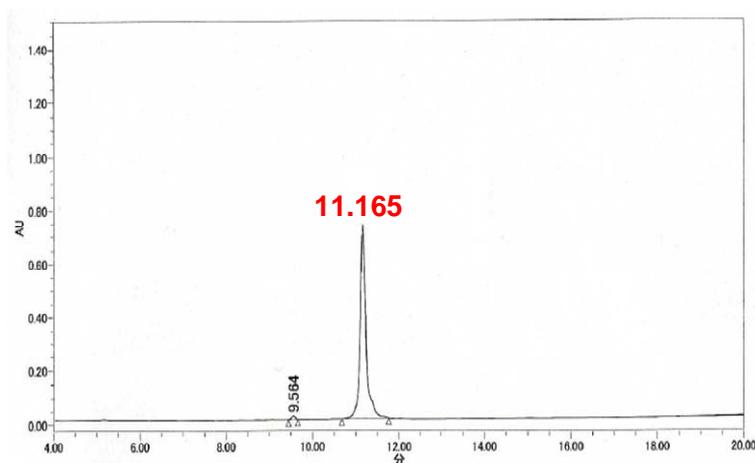


図2 HPLCの分析データ

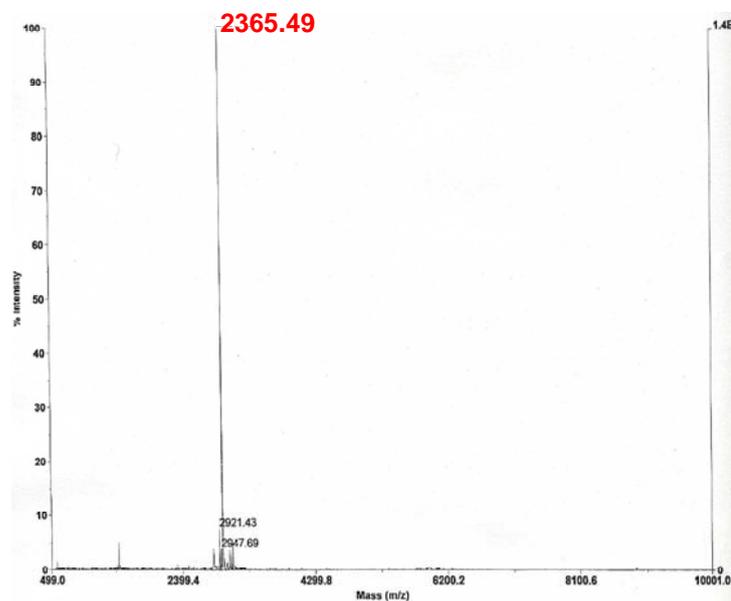


図3 精製後の分子認識素子のマスペクトル

2-1-2-2 分子認識素子の性能評価

蛍光スペクトル測定を用いた分子認識素子と VEGF の相互作用を以下の条件で測定した。

分子認識素子濃度：10.0 μ M

溶媒: PBS(10 mM, pH7.4)

励起波長: 470nm.

蛍光光度計: 分光蛍光光度計 FP-6500 (日本分光製)

スリット幅 (励起側): 3nm

スリット幅 (蛍光側): 1nm

VEGF: ヒトでは通常アミノ酸数が 121 個 (VEGF₁₂₁)、165 個 (VEGF₁₆₅)、189 個 (VEGF₁₈₉)、206 個 (VEGF₂₀₆) の 4 種類が存在する。今回の測定では、アミノ酸数が 121 個の VEGF₁₂₁ を使用した。VEGF₁₂₁ のアミノ酸配列をはじめとした化学情報は以下の通りである。

VEGF₁₂₁ のアミノ酸配列: APMAEGGGQN HHEVVKFMDV YQRSYCHPIE TLVDIFQEYP
DEIEYIFKPS CVPLMRCGGC CNDEGLECVP TEESNITMQI
MRIKPHQQQH IGEMSFLQHN KCECRPKKDR ARQENC DKPR
R

分子量: 28.4 kDa (ジスルフィド結合により二量体を形成)

等電点: 6.22

なお、今回使用した VEGF は組換え体を使用したため、糖鎖はない

上記実験条件に基づき、開発した 3 種類の分子認識素子について、蛍光スペクトル測定を用いた VEGF との相互作用解析を行った。

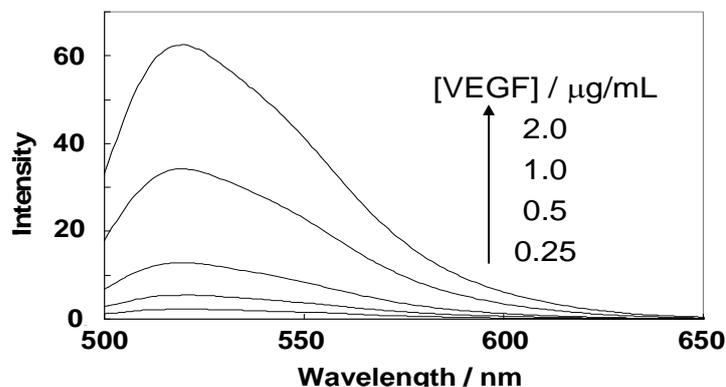


図 4 蛍光発色団としてフルオレセインを導入した分子認識素子に種々の濃度の VEGF を添加した時の蛍光スペクトル変化

相互作用の解析にあたり、①VEGF と特異的に反応すると蛍光強度に変化が生じる、②可視領域の光で蛍光発色団を励起することが出来る、③VEGF との反応の際、妨害物質の影響を受けない、以上の 3 項目の観点から分子認識素子と VEGF との相互作用を、溶液中で評価を行ったところ、蛍光発色団としてフルオレセインを導入した分子認識素子が上記

これまでの研究で、VEGFと分子認識素子が複合体を形成することによって、蛍光の発光が観察されることが明らかとなった。しかし、生体内においてVEGFを検出刷る場合、様々な無機塩などの測定に影響を及ぼすと考えられる物質が含まれている。そこで、①妨害物質が共存していても、VEGFと分子認識素子が複合体を形成すること、②これらの物質がどれくらいの濃度で反応系中に存在した場合、分子認識素子とVEGFとの反応を阻害するか、ということを確認するため、分子認識素子とVEGFが複合体を形成している状態で、反応系中の妨害物質の濃度を変えながら、蛍光物質から発せられる蛍光の強度をモニターした。反応系中の蛍光検出用ペプチドとVEGFが複合体を形成している状態で、反応系中の塩化ナトリウムおよびBSAの濃度を変えていき、蛍光強度が10%変化したときの阻害物質の濃度を測定した。ここで、蛍光強度の変化を10%に設定した理由として、蛍光ペプチドを用いてVEGFを定量的に検出する場合、蛍光ペプチドから発せられる蛍光強度をVEGFの濃度に換算する方法をとる。このため、阻害剤の添加による蛍光強度の変化率が、VEGFの濃度算出に影響を及ぼさないラインが10%であるために、本数値を設定した。

表1 分子認識素子とVEGFとの反応に影響を及ぼす妨害物質と濃度

物質	濃度
Glycine	10mM
NaCl	0.5M
Ammonium Sulfate	0.2M
Asparagine	5mM
NaHCO ₃	50mM
Zinc Chloride	0.5mM
Sodium Acetate	90mM
Sodium Phosphate	0.5M
Guanidine · HCl	0.35M
Imidazole	4mM
Calcium Chloride	10mM
Triethanol Amine	20mM
Sodium Citrate	50mM
Urea	0.5M
Sucrose	5%

表 1 に使用した妨害物質の種類と、[分子認識素子] = 10 μ M, [VEGF] = 0.2 μ g/mL の条件化において、妨害物質を添加したとき、520nm の蛍光強度が 10%以上低下したときの妨害物質の濃度を示す。この結果から、過剰量の妨害物質が共存していても、分子認識素子と VEGF との反応は影響がないことが明らかとなった。

2-1-3 リンカー分子の開発

MEMS基板上への固定化部位とVEGF結合部位、さらに分子認識素子内の蛍光発色団とVEGF結合部位を繋ぐリンカーペプチドの鎖長およびアミノ酸配列について検討を行った。その結果、特定のアミノ酸配列を導入した分子認識素子のみがVEGFと反応し、シグナルを検出することが出来た。

2-1-4 固定化方法の開発

分子認識素子を異種材料であるMEMS基板を模倣した担体上に固定化する際の化学反応時間、濃度等についての最適化について検討を行った。実験に使用した基板は、ガラス基板上に金薄膜を蒸着したものを使用した。固定化の方法としては、図7に示すように、金薄膜基板をチオール基を有する2種類の試薬を含んだエタノール溶液に浸すことによって、薄膜上に自己組織化膜を形成した。次に、分子認識素子を共有結合を介して固定化するため

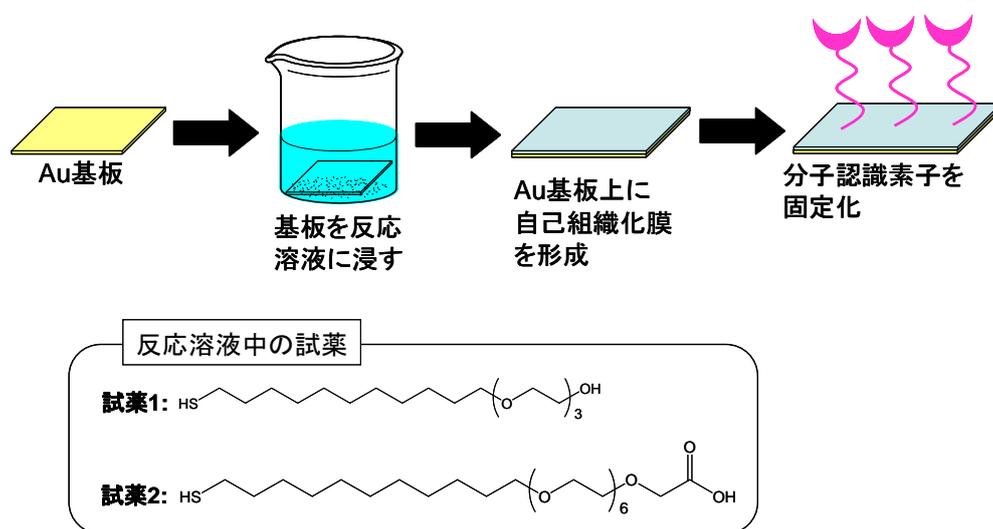


図7 分子認識素子を基板上に固定化するための操作手順

に基板上に存在する自己組織化膜中のカルボキシル基を、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(EDC)とN-ヒドロキシコハク酸イミド(NHS)を用いて反応活性化状態とした。次に、時間を変化させながら分子認識素子を添加すると、分子認識素子中

の固定化部位と活性化したカルボキシル基が反応して、分子認識素子は基板上に固定化された。最後に、未反応のカルボキシル基をブロッキングするために、エタノールアミンを添加した。

以下に実験操作について詳述する。

2-1-4-1 Au基板上への自己組織化単分子膜の形成

使用した試薬

20-(11-Mercaptoundecanyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosanoic acid (DOJINDO)

11-Mercaptoundecanol hexaethyleneglycol ether (DOJINDO)

エタノール (和光純薬)

試薬濃度

[20-(11-Mercaptoundecanyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosanoic acid] = 0.1 mM

[11-Mercaptoundecanol hexaethyleneglycol ether] = 1.9 mM

溶媒

エタノール

使用した金基板

GE Healthcare社製 SIA Kit Au付属の金基板

操作

- 1) 付着している有機物等を取り除き、金表面を清浄化するため、金基板をPiranha溶液(硫酸：30%過酸化水素水=3：1 v/v)に15分間浸した後、純水で洗浄した。
- 2) 洗浄した金基板を20-(11-Mercaptoundecanyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosanoic acidと11-Mercaptoundecanol hexaethyleneglycol etherが溶解したエタノール溶液に1時間浸す。
- 3) エタノール、純水の順に基板を洗浄した後、乾燥した。

2-1-4-2 自己組織化単分子膜表面上への分子認識素子の固定化

使用した試薬

1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩(EDC) (GE Healthcare)

N-ヒドロキシコハク酸イミド(NHS) (GE Healthcare)

酢酸緩衝液 (GE Healthcare)

PBS緩衝液 (GE Healthcare)

エタノールアミン (GE Healthcare)

試薬濃度

[EDC] = 0.35 M

[NHS] = 0.35 M

[酢酸緩衝液] = 10mM (pH 4.5)

[エタノールアミン] = 1.0 M (pH8.5)

[分子認識素子] = 100 μ g/mL in 酢酸緩衝液

固定化に使用した装置

Biacore T100 (GE Healthcare)

流速

5.0 μ L/min

固定化操作

- 1) EDC、NHS、分子認識素子、エタノールアミンのそれぞれの溶液が入ったサンプル管をBiacore T100に装着する。
- 2) 測定開始ボタンを押すと、まずEDCとNHSが装置内で混合され、SAM膜で覆われた基板上に導入され、SAM膜表面のカルボキシル基が活性化される。
- 3) 分子認識素子が基板表面に導入され、SAM膜表面のカルボキシル基と分子認識素子中のリジン残基がカップリング反応する。
- 4) 未反応の活性化されたカルボキシル基をブロッキングするため、エタノールアミンを導入する

2-1-4-3 測定結果

上記、一連の操作を表面プラズモン共鳴(SPR)法を用いてモニタリングし、担体上に固定化された分子認識素子の固定化量を算出し、分子認識素子の固定化の最適化を行った。

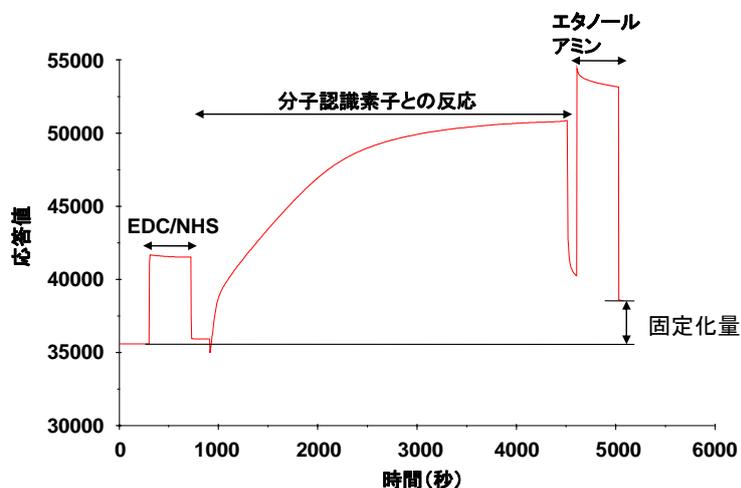


図8 分子認識素子を基板上に固定化した時の SPR 応答曲線

算出された固定化量は、3.1ng/mmであった。

2-1-5 検出方法の開発

分子認識素子が測定対象物質に結合した場合、生体分子間の相互作用とそれに伴う分子認識素子のわずかな構造変化を物理的信号に変換するトランスデューサとして機能する必要がある。そこで、光学的な検出法のうち、汎用性が高く、かつ高感度分析を可能とする表面プラズモン共鳴 (SPR) 法と蛍光検出法に焦点を絞り、基板上に固定化された分子認識素子と VEGF との相互作用を観察した。

2-1-5-1 実験条件および操作(SPR法)

使用した試薬

VEGF₁₂₁ (PEPROTECH)

PBS (GE Healthcare)

NaOH

試薬濃度

[VEGF₁₂₁] = 0 ~ 1.5 μg/mL in PBS

[NaOH] = 50mM

使用したSPR装置

Biacore T100 (GE Healthcare)

流速

5.0 μ L/min

操作方法

種々の濃度に調製したVEGF溶液および再生溶液である水酸化ナトリウム水溶液をBiacore T100に装着し、操作を開始する。

2-1-5-2 実験条件および操作(蛍光法)

使用した試薬

VEGF₁₂₁ (PEPROTECH)

PBS (GE Healthcare)

NaOH

試薬濃度

[VEGF₁₂₁] = 0 ~ 1.5 μ g/mL in PBS

[NaOH] = 50mM

使用した蛍光光度計

FP6500 (日本分光)

操作方法

分子認識素子が固定化された基板表面にVEGF溶液200 μ Lを滴下する。5分間静置した後、蛍光光度計を用いて蛍光スペクトルを測定する。測定終了後、再生溶液である水酸化ナトリウム水溶液を滴下した後、純水で洗浄し、次の測定に使用した。

2-1-5-3 測定結果

図9に種々の濃度のVEGFを添加した時のSPR応答曲線を示す。VEGFの濃度の増加に伴い、シグナルの強度が増加したことから、基板上に固定化された分子認識素子はVEGFに対して応答したことが確認された。

図10に種々の濃度のVEGFを添加した時の分子認識素子の蛍光スペクトルを示す。分子認識素子は、溶液状態と同様、基板上に固定化された状態でもVEGFと反応し、蛍光を

示すことが確認された。

以上の結果から、分子認識素子が VEGF を認識したシグナルを検出することができ、分子認識素子が標的物質を認識した際の構造変化を検出できることが示唆された。

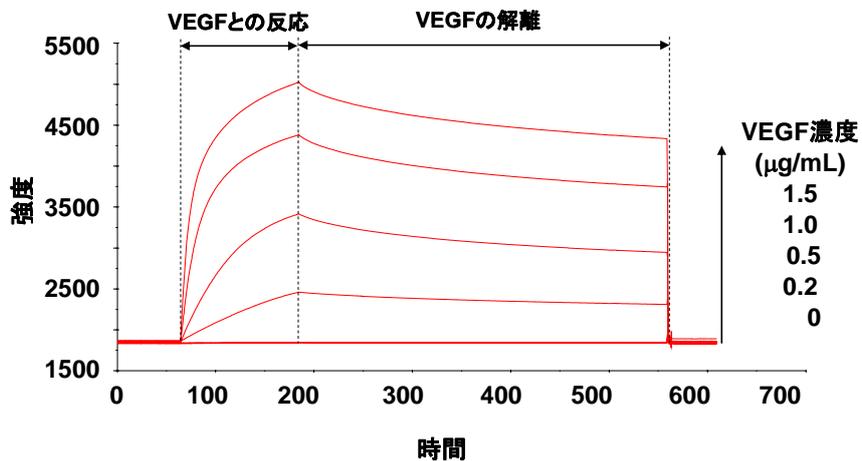


図 9 基板上に固定化された分子認識素子と VEGF との反応による SPR 応答曲線

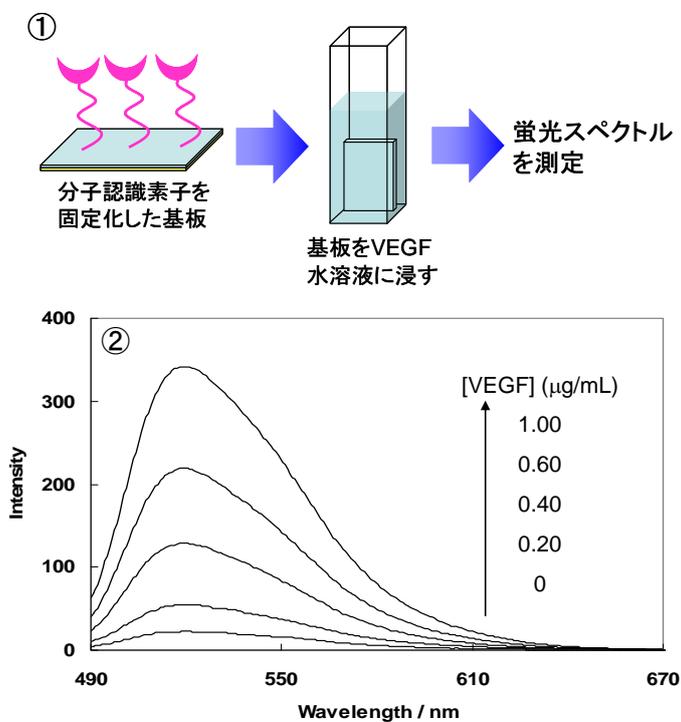


図 10 基板上に固定化された分子認識素子と VEGF との反応による蛍光強度変化

2-1-6 MEMS 基板の作製および評価

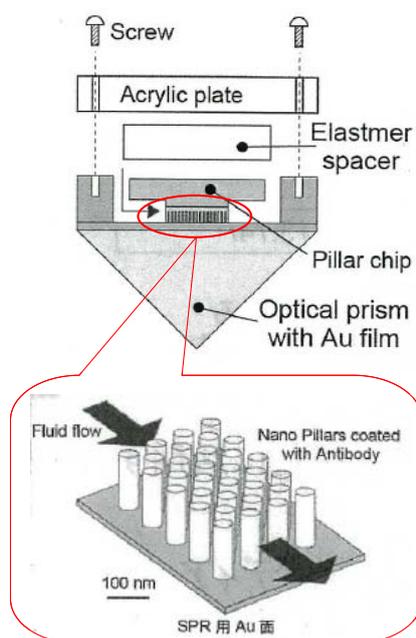


図 11 ナノピラー-SPR の概念図

SPR の電場は、金膜から 100nm 程離れたところまで到達することが知られている。この部分まで分子が満たされる機構を構成すれば、検出感度が増すのではないかとこのコンセプトを基に、東京大学下山研究室は、図 11 に示した MEMS 構造体から形成されたナノピラー-SPR を提案している。そこで、ナノピラー-SPR に VEGF 検出用分子認識素子が適応出来ることの可能性を示すための実験を行った。

ナノピラー-SPR は、SPR を誘起し、かつ分子認識素子を固定化するための金薄膜部分と、分子認識素子の固定化量を増加させるための SiO_2 から成るピラー部分から構成されている。そこで、それぞれのパーツごとに分子認識素子の固定化条件、VEGF に対する応答特性について評価した。

2-1-6-1 金基板の基本特性

金薄膜部分については、下山研究室より提供された図 8 に示す基板を使用した。基板はガラス基板上に Cr を介して金薄膜を蒸着している。基板表面に分子認識素子を固定化し VEGF との相互作用を観察する場合、当方が所有する SPR 装置 (Biacore T100) を使用する。そこで、提供された基板が Biacore T100 における測定に適応可能であることを示すため、屈折率が異なる水と PBS を交互に流し、SPR 応答が得られるかどうか検討した。

2-1-6-1-1 実験条件

使用した試薬

PBS (GE Healthcare)

使用した金基板

図 12 に示した東京大学下山研究室より提供された基盤

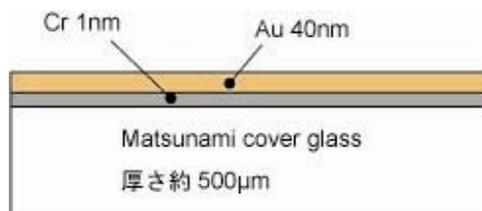


図 12 測定に使用した金基板の模式図

測定装置

BiacoreT100

流速

10.0 μ L/min

操作方法

- ① 下山研究室より提供された金基板を BiacoreT100 に装着する。
- ② 水と PBS を 2 分間隔で交互に流し、SPR 測定を行う。

2-1-6-1-2 測定結果

図 13 に示したように、水と PBS の屈折率の違いに対応した SPR 応答が確認された。以上の結果から、下山研究室から提供された金基板は SPR 測定に対応可能であることが実証された。

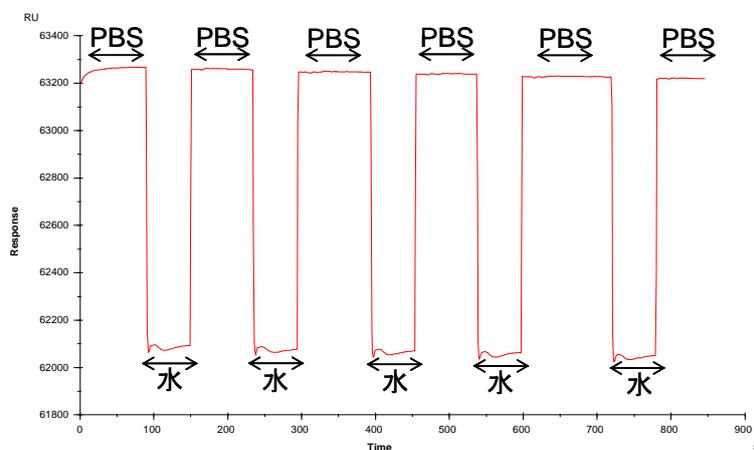


図 13 水と PBS を交互に流した時の SPR 応答曲線

2-1-6-2 Au基板上への自己組織化単分子膜の形成

下山研究室より提供された基板上に、これまでと同様に分子認識素子を固定化するために、まず基板表面に自己集積化単分子膜の構築を行った。

2-1-6-2-1 実験条件

使用した試薬

20-(11-Mercaptoundecanyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosanoic acid (DOJINDO)

11-Mercaptoundecanol hexaethyleneglycol ether (DOJINDO)

エタノール (和光純薬)

試薬濃度

[20-(11-Mercaptoundecanyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosanoic acid] = 0.1 mM

[11-Mercaptoundecanol hexaethyleneglycol ether] = 1.9 mM

溶媒

エタノール

使用した金基板

東京大学下山研究室より提供された金基板

操作

- 1) 付着している有機物等を取り除き、金表面を清浄化するため、金基板をPiranha溶液(硫酸 : 30%過酸化水素水 = 3 : 1 v/v)に15分間浸した後、純水で洗浄した。
- 2) 洗浄した金基板を20-(11-Mercaptoundecanyloxy)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosanoic acidと11-Mercaptoundecanol hexaethyleneglycol etherが溶解したエタノール溶液に1時間浸す。
- 3) エタノール、純水の順に基板を洗浄した後、乾燥した。

2-1-6-3 自己組織化単分子膜表面上への分子認識素子の固定化

SAM膜で覆われた基板上に分子認識素子の固定化実験を行った。

2-1-6-3-1 実験条件

使用した試薬

1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド塩酸塩(EDC) (GE Healthcare)

N-ヒドロキシコハク酸イミド(NHS) (GE Healthcare)

酢酸緩衝液 (GE Healthcare)

PBS緩衝液 (GE Healthcare)

エタノールアミン (GE Healthcare)

試薬濃度

[EDC] = 0.35 M

[NHS] = 0.35 M

[酢酸緩衝液] = 10mM (pH 4.5)

[エタノールアミン] = 1.0 M (pH8.5)

[分子認識素子] = 100 μ g/mL in 酢酸緩衝液

固定化に使用した装置

Biacore T100 (GE Healthcare)

流速

5.0 μ L/min

固定化操作

- 1) EDC、NHS、分子認識素子、エタノールアミンのそれぞれの溶液が入ったサンプル管をBiacore T100に装着する。
- 2) 測定開始ボタンを押すと、まずEDCとNHSが装置内で混合され、SAM膜で覆われた基板上に導入され、SAM膜表面のカルボキシル基が活性化される。
- 3) 分子認識素子が基板表面に導入され、SAM膜表面のカルボキシル基と分子認識素子中のリジン残基がカップリング反応する。
- 4) 未反応の活性化されたカルボキシル基をブロッキングするため、エタノールアミンを導入する

2-1-6-3-2 測定結果

基板表面に分子認識素子の固定化を行った。1)塩酸 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドと N-ヒドロキシコハク酸イミドの添加による基板表面の反応活性化、2)分子認識素子と基板表面との反応、3)エタノールアミンの添加による未反応の反応活性部位をブロッキング、といった一連の反応過程を SPR によってモニタリングした。図 14 に示した応答曲線から、固定化量 (4.8ng/mm²) を算出した。

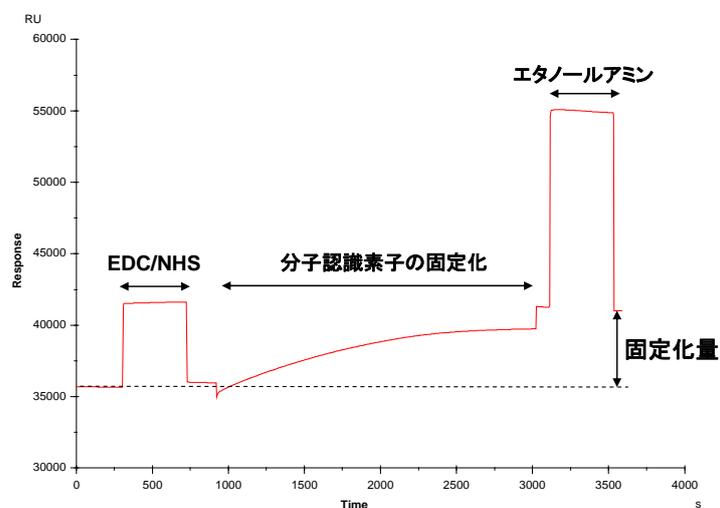


図 14 分子認識素子を基板上に固定化した時の SPR 応答曲線

2-1-6-4 金基板上に固定化された分子認識素子と VEGF との反応

基板上に固定化された分子認識素子と VEGF との反応を SPR 法でモニタリングした。

2-1-6-4-1 実験条件

使用した試薬

VEGF₁₂₁ (PEPROTECH)

PBS (GE Healthcare)

NaOH

試薬濃度

[VEGF₁₂₁] = 0 ~ 1.5 μg/mL in PBS

[NaOH] = 50mM

使用した SPR 装置

Biacore T100 (GE Healthcare)

流速

5.0 μL/min

操作方法

種々の濃度に調製した VEGF 溶液および再生溶液である水酸化ナトリウム水溶液を Biacore T100 に装着し、操作を開始する。

2-1-6-4-2 測定結果

分子認識素子が基板上に固定化された状態で、VEGF との反応を観察したところ、図 15 に示したように、VEGF の濃度の増加に伴い、SPR 強度の増加が観察された。以上の結果から、下山研究室から提供された基板を用いても、これまでの測定結果と同様、

- 1) 分子認識素子は基板上に固定化されたこと、
- 2) 基板上に固定化された状態で、VEGF と反応することが示唆された。

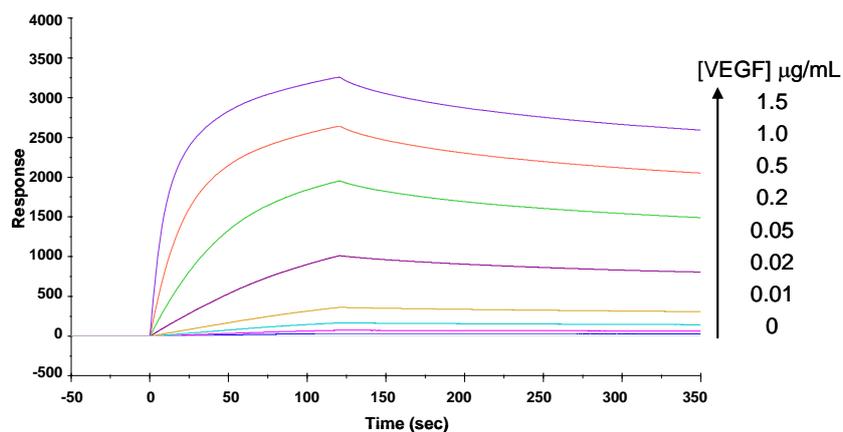


図 15 種々の濃度の VEGF を添加した時の表面プラズモン共鳴(SPR)測定の結果

2-1-6-5 ナノピラー基板上への分子認識素子の固定化

ナノピラー部分については、下山研究室より提供された図 16 に示す基板を使用した。使用した基板は、シリコンナノ加工をベースに作製されており、直描→DRIE→熱酸化の過程を経て、表面が熱酸化ガラスで覆われている。

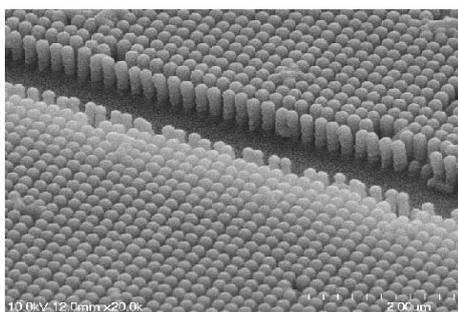


図 16 ナノピラー基板の表面状態

ナノピラー基板表面上への分子認識素子の固定化は、図 17 に示した手順に従って行った。まず、基板をシランカップリング剤溶液に浸し、シランカップリング反応によって基板表

面にアミノ基を生やす。次に、基板をグルタルアルデヒド溶液に浸し、さらに分子認識素子溶液に基板を浸すことによって、固定化を行った。

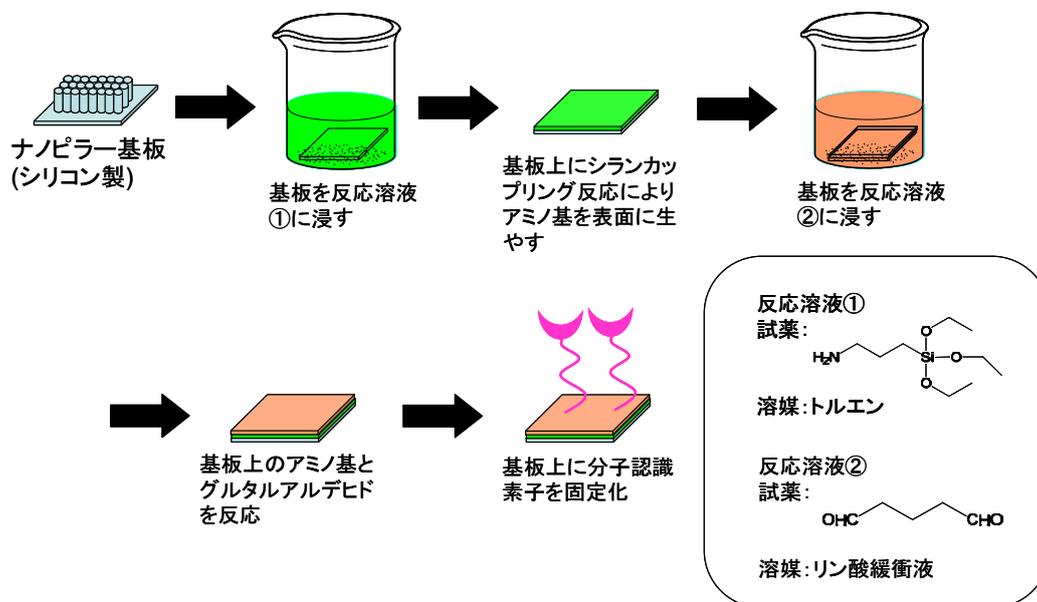


図 17 ナノピラー基板表面上への分子認識素子の固定化操作

以下に固定化方法について詳述する。

使用した試薬

3-アミノプロピルトリメトキシシラン(東京化成)

トルエン(和光純薬)

グルタルアルデヒド(東京化成)

リン酸緩衝液(関東化学)

試薬濃度

[3-アミノプロピルトリメトキシシラン] = 5% in トルエン

[グルタルアルデヒド] = 5%

操作方法

- 1) 洗浄したナノピラー基板を 3-アミノプロピルトリメトキシシランのトルエン溶液に 5 分間浸漬する。アミノシラン膜が形成された基板をエタノールで 5 回、純水で 3 回洗浄する
- 2) アミノシラン膜が形成された基板をグルタルアルデヒド溶液に 1 時間浸す。

3) グルタルアルデヒドが結合した基板を、分子認識素子が溶解した溶液に2時間浸す

2-1-6-6 ナノピラー基板上に固定化された分子認識素子と VEGF との反応

基板上に固定化された分子認識素子が VEGF に対して応答するかどうかの確認を行った。ナノピラー基板単独では、SPR 法を用いて観察することが出来ない。そこで、分子認識素子と VEGF との相互作用が蛍光法を用いて観察出来ることに着目し、基板上に種々の濃度の VEGF 溶液を滴下したときの蛍光強度を測定した。

2-1-6-6-1 実験条件

使用した試薬

VEGF₁₂₁ (PEPROTECH)

PBS (GE Healthcare)

NaOH

試薬濃度

[VEGF₁₂₁] = 0 ~ 1.5 µg/mL in PBS

[NaOH] = 50mM

使用した蛍光光度計

FP6500 (日本分光)

操作方法

分子認識素子が固定化された基板表面に VEGF 溶液 200µL を滴下する。5分間静置した後、蛍光光度計を用いて蛍光スペクトルを測定する。測定終了後、再生溶液である水酸化ナトリウム水溶液を滴下した後、純水で洗浄し、次の測定に使用した。

2-1-6-6-2 測定結果

種々の濃度の VEGF を添加した時の分子認識素子の蛍光強度変化を図 18 に示す。VEGF 濃度の増加に伴い、蛍光強度の増加が観察された。以上の結果から、分子認識素子はナノピラー基板表面上に固定化されていること、および固定化された状態で VEGF と相互作用することが明らかとなった。

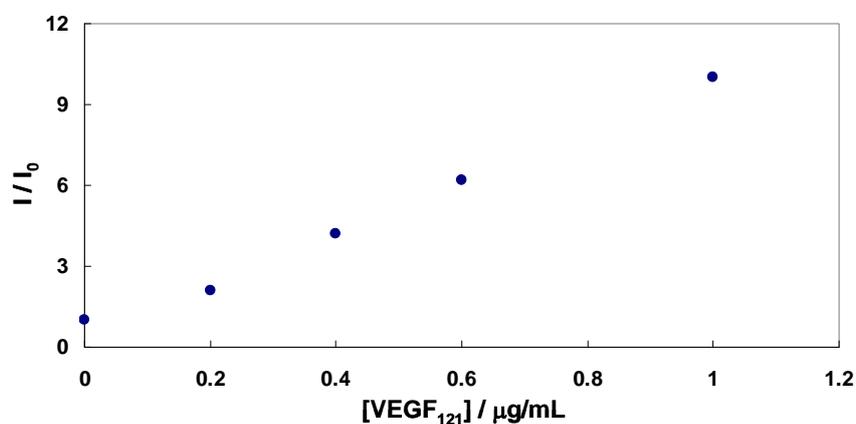


図 18 種々の濃度の VEGF を添加した時の分子認識素子の蛍光強度
 溶媒 : PBS、励起波長 : 488nm、検出波長 : 535nm

さらに、ナノピラー構造が VEGF 検出に有効であることを確認するために、ナノピラー基板と同じ材質で構成された平坦基板の上に、分子認識素子を固定化した後、VEGF を添加した際の蛍光強度の測定を行った。その結果、平坦基板 1mm²あたりの蛍光強度は 1.5 であった。一方、ナノピラー基板の 1mm²あたりの蛍光強度は 3.2 であった。以上の結果から、ナノピラー構造をとることによって、分子認識素子の固定化量が増加し、VEGF の検出に有効であることが分かった。

2-2 過酸化脂質検出用センサーの開発

2-2-1 研究の目的

近年、過酸化脂質と疾病との関係が注目されている。過酸化脂質との関係がある、若しくは関係があると考えられている疾病には、癌、動脈硬化、虚血性疾患や肝機能障害等が挙げられる。

過酸化脂質と疾患の関連性を調べるために、生体内での過酸化脂質量・分布等を明らかにする必要があるが、これまでも過酸化脂質の分析方法の開発や分析試薬の開発等が報告されてきた。中でも、Diphenyl-1-pyrenylphosphine (DPPP)は、バッチでは数nmolレベル、HPLCポストカラムシステムではpmolレベルでの過酸化脂質の測定が可能である測定試薬で、細胞内の過酸化脂質のイメージングにも応用されている。

この測定試薬と過酸化脂質との反応は、図19の様にDPPPが過酸化脂質と当モルで反応し、DPPPの酸化体が生成する。また、この酸化体は蛍光を生じるため、その蛍光強度を測定することにより、過酸化脂質量の測定が可能である。

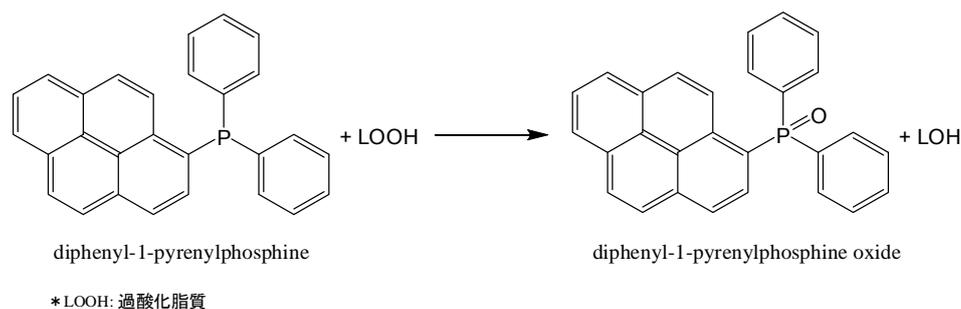


図19 DPPPと過酸化脂質の反応

以上の特性から、DPPPはデバイスの開発に有効であると考えられるが、検出波長が紫外領域($\lambda_{ex}/\lambda_{em}=352\text{ nm}/380\text{ nm}$)にあるため、生体試料由来の自己蛍光、生体試料へのダメージや装置の小型化が困難であった。そのため、DPPPの検出波長を長波長側にシフトさせた過酸化脂質測定試薬を開発し、基盤に固定化する事により疾病検出のためのデバイスの開発を行った。

2-2-2 過酸化脂質を検出するための分子認識素子の開発

2-2-2-1 分子認識素子の合成

上述にあるDPPPは、過酸化脂質との反応部位としてジフェニルフォスフィンを持つため、本研究において開発する分子認識素子にもジフェニルフォスフィンを採用した。また、蛍光発色団に求める条件として、

- ① 可視光による励起が可能であること

② 蛍光発色団の耐久性がよく、フォトブリーチングを引き起こさないこと

が挙げられる。種々の蛍光発色団について検討を行った結果、近年、生化学における蛍光分析に汎用されているboron dipyrrometheneを採用した。Boron dipyrrometheneは、励起波長が500nm近傍にあるため、可視光による励起が可能である。また、試薬の耐久性がよいことが知られているため、本研究に最適な化合物である。これら2種類の反応部位と蛍光発色団を併せ持つ新規化合物として、

N[2-(diphenylphosphino)ethyl]-4-(1,3,5,7-tetramethyl-

4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene-8-yl)benzamide(DPPEA-BODIPY)を設計した。

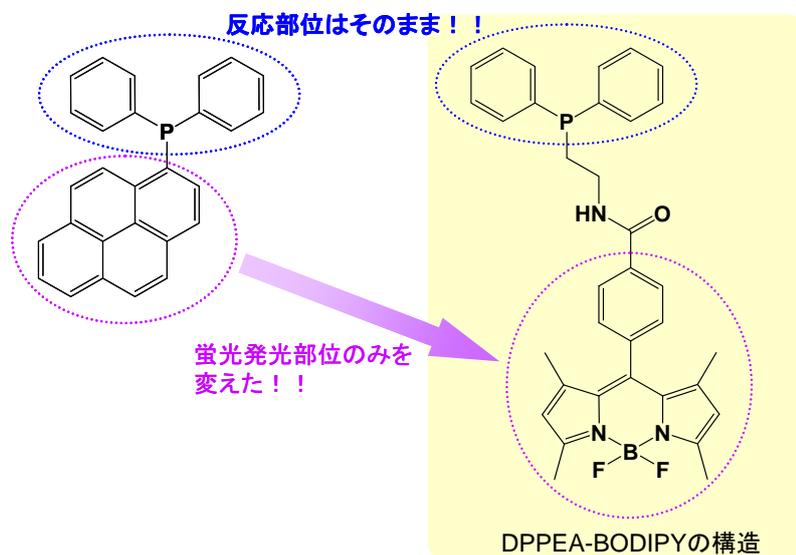


図20 DPPEA-BODIPYの分子設計の概念

DPPEA-BODIPYは2,4-dimethylpyrroleを出発原料とし、図21に示したように、5工程、収率4.0%で合成した。以下に、DPPEA-BODIPYの合成方法について、詳述する。

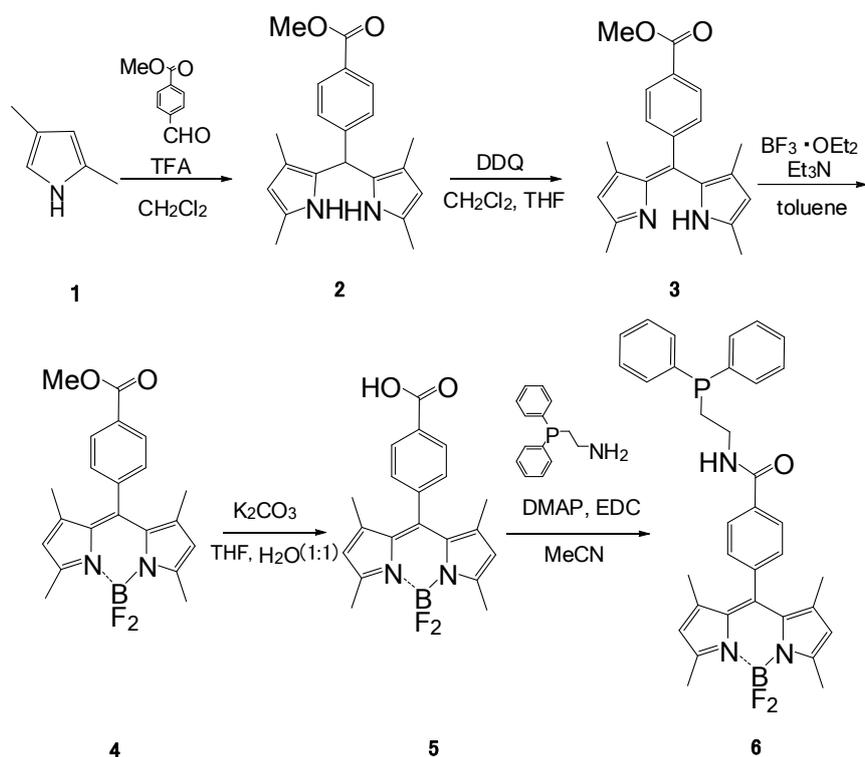


図 21 DPPEA-BODIPY の合成スキーム

化合物 3 の合成

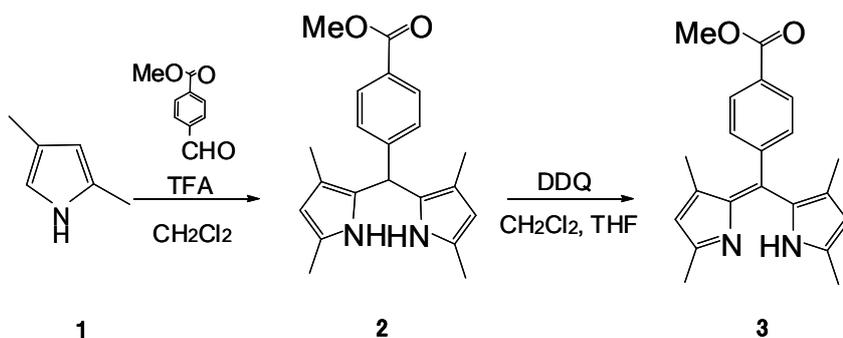


図 22 化合物 3 の合成スキーム

テレフタルアルデヒド酸メチル 4.31 g (26.28 mmol) と 2,4-ジメチルピロール 5g (52.55 mmol) をジクロロメタン(脱水)100 ml に溶解し、窒素雰囲気下 30 分間、室温で攪拌後、トリフルオロ酢酸を数滴添加し、さらに窒素雰囲気下 15 時間、室温で攪拌した。

テトラヒドロフラン 25 ml(脱水)とジクロロメタン 25 ml(脱水)の混合溶液に 2,3-ジクロロ

-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノンを 5.97 g(26.26 mmol)溶解し、15 分間で滴下する。薄層クロマトグラフィーにより、反応が終了したことを確認後(反応時間 4 時間)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出を行い、更に飽和塩化ナトリウム水溶液で、ジクロロメタン相を抽出し、減圧濃縮した。

アミノプロピル化処理したシリカゲルカラム (溶媒 ; ヘキサン/酢酸エチル=15/1) にて精製を行った。

MS と NMR により生成物の確認を行った。

収量 1.71 g (収率 19.5 %)

$^1\text{H-NMR}$ 測定

測定条件 : 400 MHz, TMS, CDCl_3

測定結果 : 1.27(s, 6H, CH_3), 2.34(s, 6H, CH_3), 3.96(s, 3H, CH_3), 5.88(s, 2H, CH), 7.40-7.42(d, 2H, benzene), 8.11-8.13(d, 2H, benzene)

質量分析測定の結果

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 335.20$

化合物 4 の合成

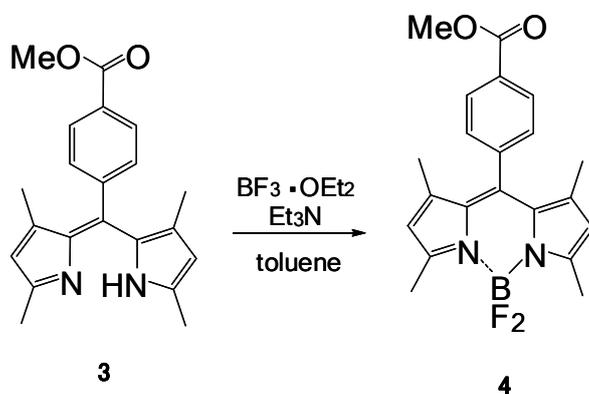


図 23 化合物 4 の合成スキーム

化合物 3 を 1.6 g(4.81 mmol)とボロントリフルオリド - エチルエーテル コンプレックス 9.2 ml、 トリエチルアミン 9.2 ml をトルエン (脱水) 65 ml に溶解し、室温で 3 時間攪拌し、薄層クロマトグラフィーにより化合物 3 が無くなり反応が終了したことを確認後 (反応時間 3 時間)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出を行い、更に飽和塩化ナトリウム水溶液でジクロロメタン相を抽出し、減圧濃縮した。

アミノプロピル化処理したシリカゲルカラム（溶媒；ヘキサン/酢酸エチル=7/1）にて精製を行った。

MS と NMR により生成物の確認を行った。

収量 1.76 g （収率 95.8 %）

$^1\text{H-NMR}$ 測定

測定条件：400 MHz, TMS, CDCl_3

測定結果：1.36(s,6H, CH_3), 2.56(s, 6H, CH_3), 3.97(s, 3H, CH_3), 5.99(s, 2H, CH), 7.40-7.42 (d, 2H,benzene), 8.17-8.19(d, 2H, benzene)

質量分析測定の結果

$[\text{M}+\text{Na}]^+ = 405.21$

化合物 5 の合成

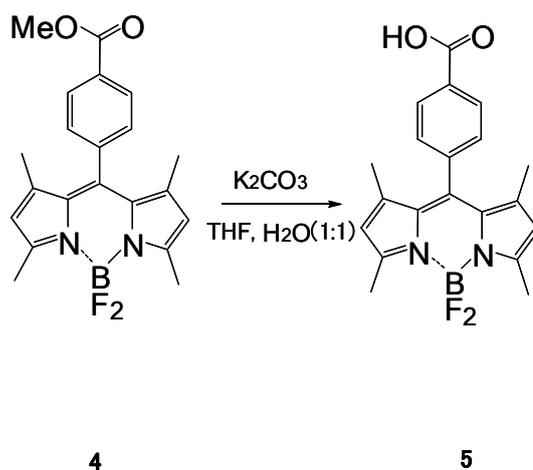


図 24 化合物 5 の合成スキーム

化合物 4 を 0.5 g (1.31 mmol) と炭酸カリウム 300 mg (2.17 mmol) をテトラヒドロフラン 60 ml と純水 60 ml の混合溶液に溶解し、 50°C で 10 時間、室温 14 時間攪拌し、ジエチルエーテルを加え水相を抽出し、その後ジクロロメタンで抽出し、減圧濃縮した。

MS により生成物の確認を行った。

粗収量 0.48 g

質量分析測定の結果

[M-H]⁻ = 367.23

化合物 6 の合成

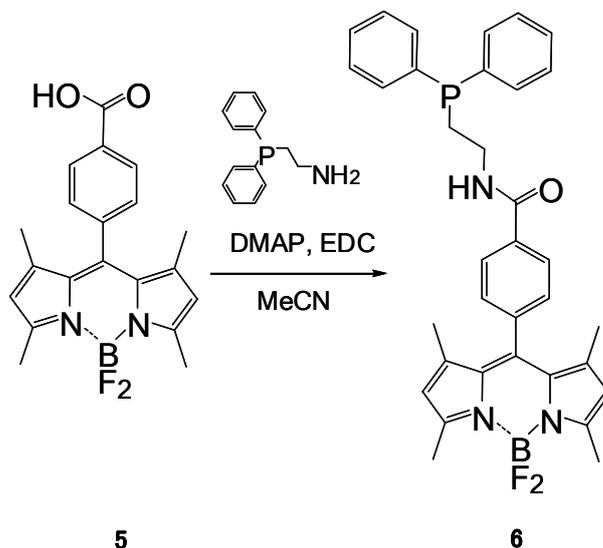


図 25 化合物 6(DPPEA-BODIPY)の合成スキーム

化合物 5 を 0.48 g と 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド,ヒドロクロライド 0.89 g (4.64 mmol) と 4-ジメチルアミノピリジン 0.31g (2.54 mmol) と 2-(ジフェニルホスフィノ)エチルアミン 1g (4.36 mmol) をアセトニトリル(脱水)75 ml 中、窒素雰囲気下、0℃で 30 分間攪拌後、室温で 4 日間攪拌した。その後、純水を加えジクロロメタンで抽出し、減圧濃縮した。シリカゲルカラム (溶媒 ; クロロホルム) にて精製し、ジエチルエーテルから再結晶した。

収量 160.26 g (収率 21.1 %) (化合物 4 からの収率)

¹H-NMR 測定

測定条件 : 400 MHz, TMS, CDCl₃

測定結果 : 1.34(s, 6H, CH₃), 2.46-2.50(t, 2H, CH₂), 2.56(s, 6H, CH₃), 3.67-3.75(m, 2H, CH₂), 5.98(s, 2H, CH), 6.30(s, 1H, NH), 7.32-7.38(m, 8H, benzene), 7.47-7.52(m, 4H, benzene), 7.70-7.72(d, 2H, benzene)

質量分析測定の結果

$[M+Na]^+ = 602.04$

2-2-2-2 分子認識素子の性能評価

DPPEA-BODIPY の光学特性の評価にあたり、DPPEA-BODIPY をクロロホルムに溶解した後、励起及び蛍光スペクトルを測定した。その結果、図 26 に示したように、DPPEA-BODIPY の極大励起波長及び極大蛍光波長が可視光領域にあることが分かった ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}=502\text{ nm}/515\text{ nm}$)。

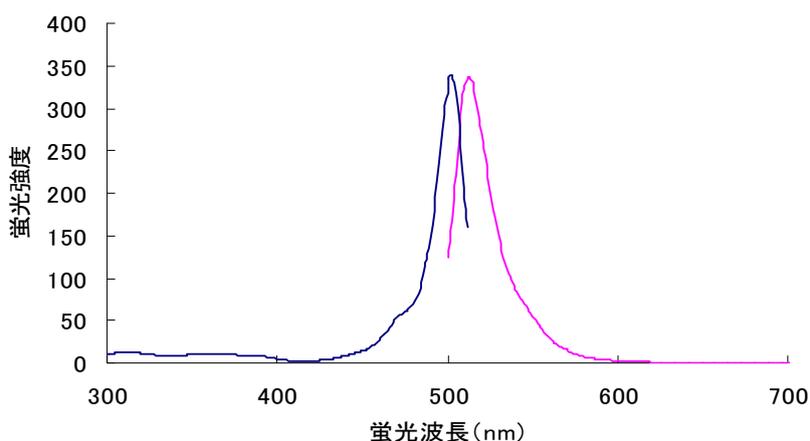


図 26 DPPEA-BODIPY の励起スペクトルと蛍光スペクトル
(— : 励起スペクトル、— ; 蛍光スペクトル)

次に、DPPEA-BODIPY とリノール酸メチルの過酸化脂質の測定を行った。測定の操作法として、抗酸化剤 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを含むクロロホルム(3 mg BHT/10 ml $CHCl_3$)に DPPEA-BODIPY を溶解した。酸化したリノール酸メチルを DPPEA-BODIPY と同様に、抗酸化剤を溶解したクロロホルム溶液に溶解し過酸化脂質の試料として用い測定した。反応溶液中の DPPEA-BODIPY の濃度は $55.23\ \mu\text{M}$ とした。DPPEA-BODIPY 溶液 $50\ \mu\text{l}$ に過酸化脂質溶液を濃度が 0 から $61.76\ \mu\text{M}$ となるように、順次 $100\ \mu\text{l}$ 加えた。密栓容器中で、 37°C で 1 時間、反応させた。反応終了後は、氷浴につけ反応を停止した。

反応停止溶液を蛍光光度計測定用セルにとり、蛍光測定を行った。蛍光測定条件として、
励起波長 : 502 nm

検出波長 : 515 nm

スリット幅 (励起側) : 3 nm

スリット幅 (蛍光側) : 1 nm

とした。

その結果、過酸化脂質と DPPEA-BODIPY の反応により蛍光強度が増加し、蛍光強度と過酸化脂質量 (0- 2.76×10^{-9} mol の範囲) の間には直線関係が成りたった (図 27)。

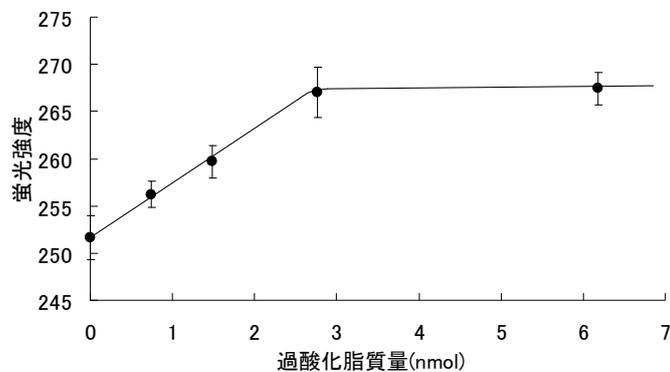


図 27 DPPEA-BODIPY による過酸化脂質の測定

次に、DPPEA-BODIPY 溶液を過酸化脂質溶液と同様に反応させて、反応溶液中の DPPEA-BODIPY 及びその酸化体 (DPPEA-BODIPY=O) の質量分析を行った。

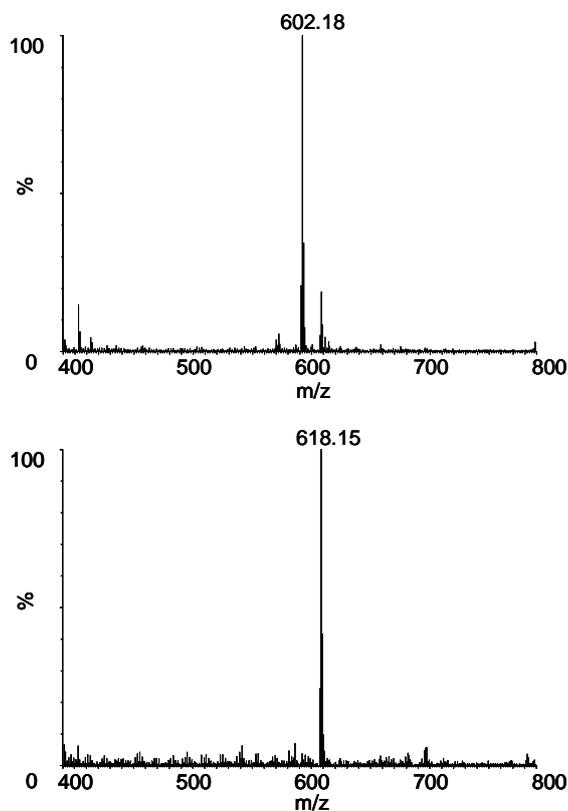


図 28 過酸化脂質と DPPEA-BODIPY の反応溶液の質量分析

質量分析測定は以下の通りに行った。まず、DPPEA-BODIPY (2.65nmol)と過酸化脂質 (2.76nmol)を 37 °C、1 時間反応させた後、質量分析測定を行った。質量分析計には、Waters 社製 micromass ZQ システムを使用した。

図 28 の上図には DPPEA-BODIPY 単独のマスペクトル、下図には DPPEA-BODIPY と過酸化脂質が反応した後のマスペクトルを示す。反応前は、DPPEA-BODIPY 由来の分子イオンピークのみが観察された。一方、過酸化脂質と反応すると、DPPEA-BODIPY 単独の分子イオンピークは消失し、新たに過酸化脂質と反応後の生成物に由来する分子イオンピークのみが観察された。以上の結果から、DPPEA-BODIPY は過酸化脂質と定量的に反応し、酸化体に由来する構造を与え、かつ、DPPEA-BODIPY の蛍光強度の増加は、過酸化脂質との反応に由来することが裏付けられた。

以上の結果から、DPPEA-BODIPY を用いることにより、可視光領域での過酸化脂質の測定が可能となった。

2-2-3 固定化方法の開発

分子認識素子を異種材料である MEMS 基板を模倣した担体上に固定化する際の時間、濃度等についての最適化について検討を行った。

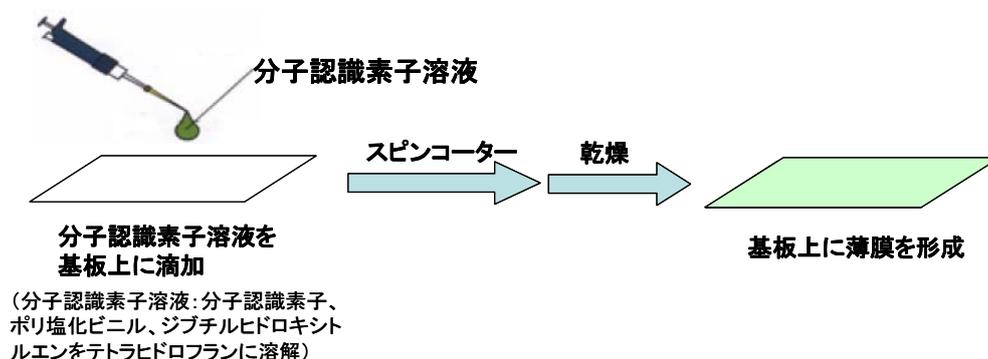


図 29 過酸化脂質検出用分子認識素子の固定化操作

固定化の方法としては、図 29 に示したように、分子認識素子とポリ塩化ビニルまたは PMMA などの高分子が溶解したテトラヒドロフラン(THF)溶液を、基板上に滴下し、スピナーにより薄膜を作製し、遮光したデシケーター内で減圧乾燥を行った。以下に、PMMA を高分子薄膜とし、分子認識素子として DPPP を使用した時の操作方法について具体的に述べる。

2-2-3-1 実験方法

器具・試薬

Poly(methyl methacrylate)(PMMA) (SIGMA-ALDRICH Japan K.K.) Diphenyl-1-pyrenylphosphine

(同仁化学)

2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol(BHT) (東京化成)、

過酸化水素(和光純薬)

クロロホルム(和光純薬)

ミカサスピコーター MS-A100 (MIKASA Co., Ltd., Japan)

分光蛍光光度計 FP-6500 (固体試料セルホルダー付き) (日本分光)

試薬溶液

DPPP 溶解用 BHT 溶液:15 mg BHT/50 ml クロロホルム

センサー用 BHT 溶液:4.58 g BHT/50 ml クロロホルム

センサー用 PMMA 液 ; 20.854 g (7.2 ml)クロロホルムに 1.2 g PMMA を溶解。

DPPP 溶液 : 10.5 mg DPPP/10ml(BHT-CHCl₃)

固定化方法

DPPP 溶液とセンサー用 PMMA 液、センサー用 BHT 液を混合し (1/3/1, v/v/v)、PET フィルムに滴下し、スピコーターにより薄膜を作製し、遮光したデシケーター内で減圧乾燥を行った。

同様の方法を用いて、DPPEA-BODIPY についても高分子薄膜に包括することによって基板上に固定化した。

2-2-4 検出方法の開発

分子認識素子が測定対象物質に結合した場合、生体分子間の相互作用とそれに伴う分子認識素子のわずかな構造変化を物理的信号に変換するトランスデューサとして機能する必要がある。そこで、光学的な検出法のうち、汎用性が高く、かつ高感度分析を可能とする蛍光検出法に焦点を絞り、基板上に固定化された分子認識素子と過酸化脂質との相互作用を観察した。

まず、DPPPをPMMAによって固定化した高分子薄膜を用いて、過酸化水素を検出出来るかどうかの検討を行った。

2-2-4-1 実験方法

実験操作としては、0-9.88 M の過酸化水素溶液を調整し、固定化膜に滴下した。5 分後、膜上の過酸化水素を除去し、分光蛍光光度計で測定を行った。

2-2-4-2 測定結果

図 30 は、過酸化水素溶液と反応後の固定化膜を、分光蛍光光度計により測定し（励起波長 352 nm）、得られた蛍光スペクトルからバックグラウンド（反応前の固定化膜のスペクトル）を差し引いたスペクトルである。また、過酸化水素溶液の各濃度における再現性測定を行った結果を図 31 にしめす（蛍光波長 380 nm）。

図 30 及び図 31 が示す様に、過酸化水素濃度増加に伴い固定化膜の蛍光強度が増加した。以上の結果から、分子認識素子を高分子薄膜に包括した状態でも、過酸化物に対する応答を示すことが確認された。

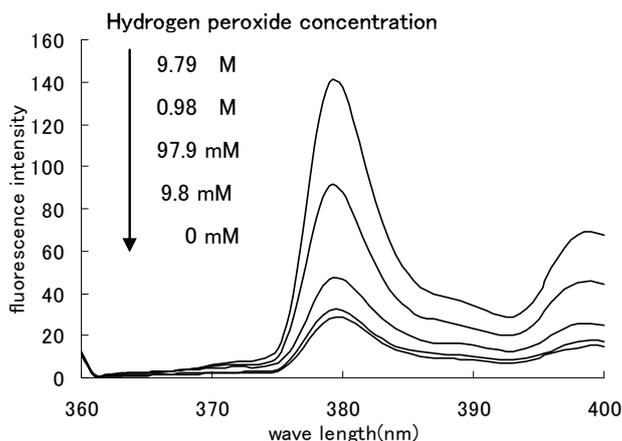


図30 DPPPを包括したPMMA膜に種々の濃度の過酸化水素を添加したときの蛍光スペクトル変化

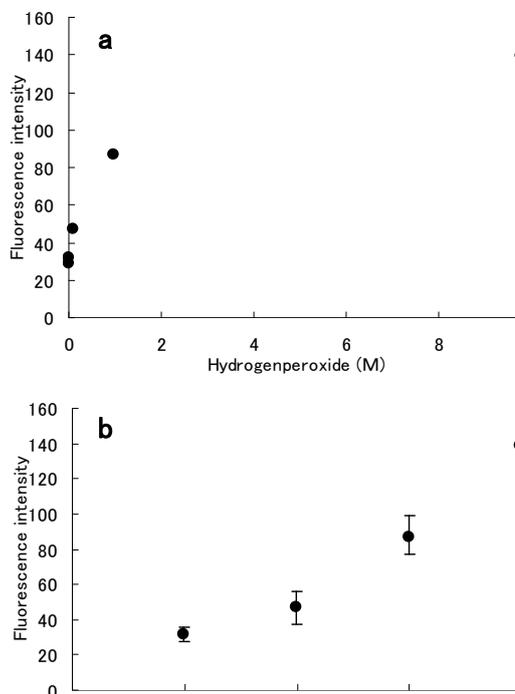


図 31 DPPP を包括した PMMA 膜による過酸化水素溶液の測定の検量線
bはaを対数グラフで示した。

次に、同様の方法を用いて、DPPEA-BODIPYをPVC膜中に包括した固定化膜を作製し、過酸化水素に対する応答特性について評価した。

実験操作として、固定化膜表面に試料溶液である純水または 9.8 M 過酸化水素溶液を、遮光して滴下し、5 分後に分光蛍光光度計で測定を行った。

図 32 に、過酸化水素溶液及び純水と反応後の、DPPEA-BODIPY/PVC 膜を分光蛍光光度計により測定し、得られた蛍光スペクトル（励起波長 502 nm）を示す。純水により蛍光強度は殆ど増加しなかったが、過酸化水素溶液により蛍光強度は増加した。

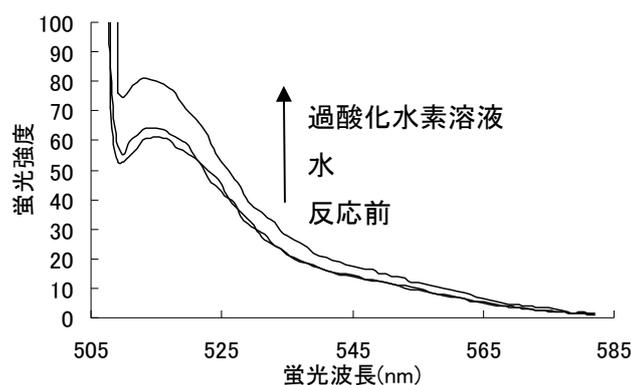


図 32 DPPEA-BODIPY-PVC 膜の過酸化水素によるスペクトルの蛍光強度変化

(励起波長：502 nm、過酸化水素溶液：9.8 M 過酸化水素溶液滴下 5 分後の蛍光強度、水：純水滴下 5 分後の蛍光強度)

以上の結果から、DPPEA-BODIPY を PVC 薄膜によって固定化したセンサーは、過酸化脂質センサーとしての可能性が示された。

2-2-5 MEMS 基板の作製および評価

MEMS の技術を利用したバイオセンサへの適応の可能性を示すため、オリンパス(株)と連携し、過酸化脂質検出用分子認識素子および固定化技術を用いて、バイオセンシングデバイスの構築を行った。

分子認識素子と過酸化脂質との相互作用によるシグナル検出には、カバーガラスなどの全反射面の裏側にトンネル効果によりしみだすエバネッセント光を励起光源とし、蛍光を観察する方法を採用した。この方法を採用した理由として、

- 1) 生じたエバネッセント場光は、試料側の厚さ数百ナノメートルの領域のみを光励起し蛍光を発生させる。このため、背景に光ノイズの少ない非常に暗い状態で、物質を励起することができる、
- 2) オリンパス (株) が作製した SPR センサモジュールとほぼ同じ光学系で測定が可能である、
ことが挙げられる。

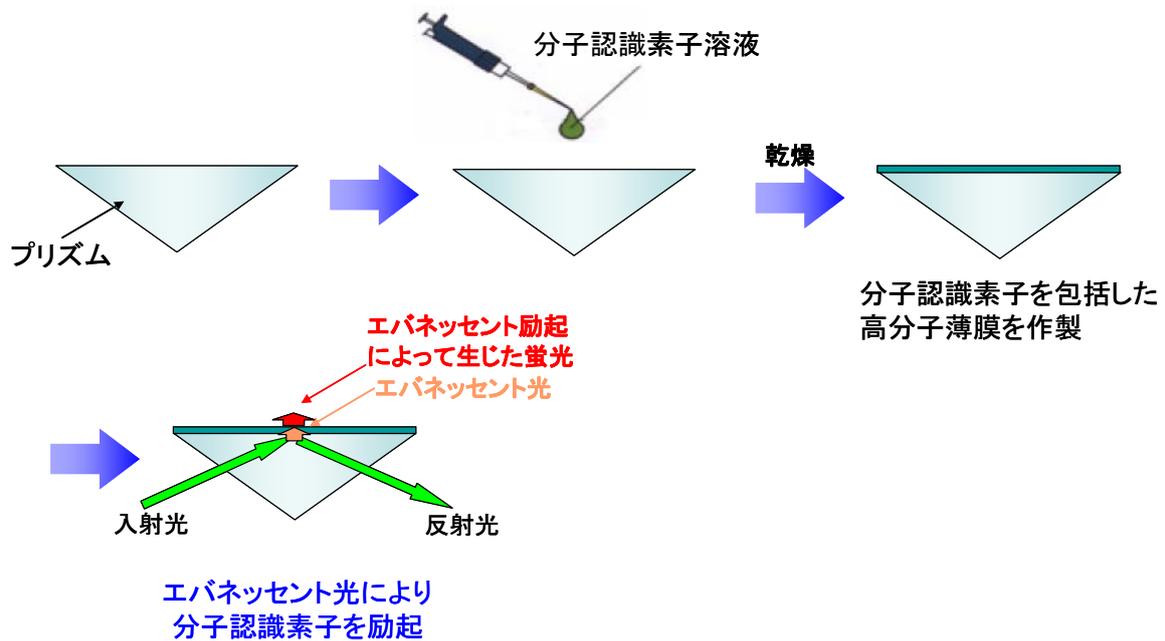


図 33 エバネッセント励起法による過酸化脂質検出の概念図

エバネッセント励起法による過酸化脂質の蛍光検出測定では、図 33 に示したように、まずプリズム上に分子認識素子を包括した高分子溶液を滴下することによって、基板上に高分子薄膜を作製する。この状態で、全反射するように光を照射し、生じたエバネッセント光によって分子認識素子を励起し、生じた蛍光をモニターする。

本実験では、オリンパス（株）と共同で実施した。オリンパス（株）が提供した基板の上に、図 33 に示した操作と同様の方法を用いて、我々が開発した分子認識素子を固定化した。

以下に、固定化条件について記載する。

2-2-5-1 実験方法

分子認識素子：DPPEA-BODIPY

高分子材料：PMMA, PVC

抗酸化剤：2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol (BHT)

基板：ガラス基板 (BK7)

スピコーター：ミカサスピコーター MS-A100 (MIKASA Co., Ltd., Japan)

固定化法：DPPEA-BODIPY 溶液、高分子材料溶液、抗酸化剤溶液を最適な条件下で混合した溶液を、ガラス基板上に滴下し、スピコーターにより薄膜を作製した。その後、遮光したデシケーター内で減圧乾燥を行った。

固定化が終了した基板は、オリンパス(株)に送付し、同社の測定装置を用いてシグナル検出測定を実施した。

2-2-5-2 測定結果

オリンパス(株)にて実施した測定装置の光学系を図 30 に示す。分子認識素子を固定化したガラス基板は、マッチングオイルを介してプリズムに装着されている。過酸化水素を基板表面に導入し、固定化された分子認識素子と反応させる。この状態で、488nm のレーザーを全反射させるように照射させることによって、エバネッセント光を誘起し、分子認識素子を励起状態にする。生じた蛍光を、光センサによって検出することによって、定性分析、定量分析を行うことが出来る。

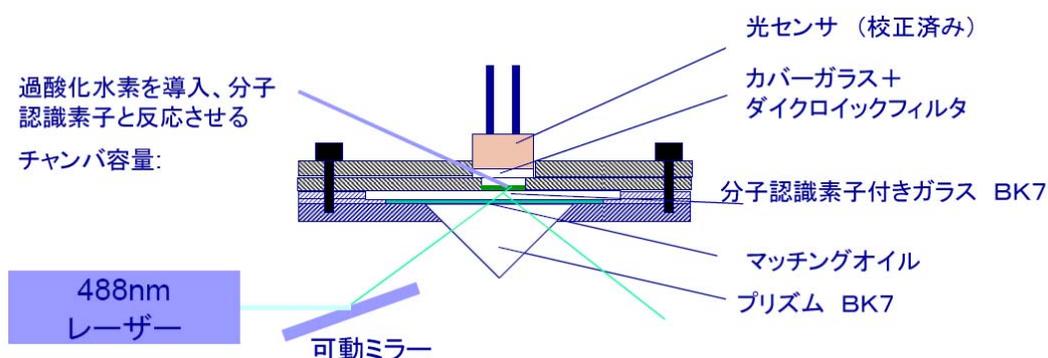


図 34 エバネッセント光による過酸化脂質検出用分子認識素子の蛍光検出の模式図

まず、PMMA 薄膜中に固定化された分子認識素子と過酸化水素との反応を試みたが、シグナルは検出されなかった。これは、PMMA 膜の脂溶性が高いため、エバネッセント光が生じる領域まで過酸化水素が薄膜中に十分に染み込まず、分子認識素子と過酸化水素との反応が起きなかったためであると考えられる。

一方、PVC 薄膜中に分子認識素子を固定化した薄膜を用いて、種々の濃度の過酸化脂質を基板上に滴下後、蛍光強度を測定した。その結果、図 35 に示したように、過酸化脂質濃度に対して、蛍光強度は直線的に増加した。以上の結果から、エバネッセント光によって分子認識素子を励起状態にできたこと、蛍光強度をモニターすることによって過酸化脂質を定量的に検出できることが分かった。

さらに、オリンパス（株）は、上記技術を蛍光センサモジュールに採用することによって、過酸化脂質の検出を実証出来た。

以上の結果より、過酸化脂質検出用分子認識素子を用いたバイオ材料の MEMS への適応の可能性を示すことが出来た。

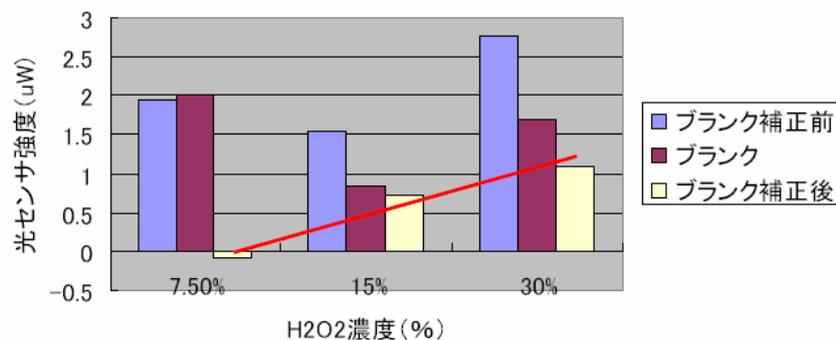
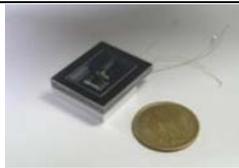


図 35 種々の濃度の H₂O₂ を添加した時の分子認識素子の蛍光強度

2-4. 開発成果のまとめ

(1) 目標の達成度

	研究項目	目標	成果	達成度
基本計画の目標	分子認識素子の構築	血管内皮細胞増殖因子(VEGF)および過酸化脂質を検出するための分子認識素子の開発	標的物質と特異的に反応し、蛍光を発する分子認識素子の開発に成功  分子認識素子	○
	固定化方法の開発	・分子認識素子を基板上に精密に固定化 ・シグナルの検出を確認	Au基板、ナノピラー基板、ガラス基板上に有機薄膜を介して分子認識素子の固定化に成功。シグナルの検出を確認	○
	MEMS基板の作製および評価	・MEMS構造体中の基板上に分子認識素子を固定化 ・シグナルの検出を確認	東京大学及びオリンパスが作製したMEMS基板上に分子認識素子を固定化→シグナルの検出を確認  オリンパス製バイオセンサ	○
自主目標	検出方法	2種類以上の光学的検出法に対応した素子の構築	SPR法、蛍光検出法、エバネッセント励起法に対応した素子を開発し、その特性を評価した。	○

達成度 ×：目標未達成、△：条件付で目標達成、○：目標達成、◎：目標を大幅に上回る成果

疾患関連物質を特異的に検出するための分子認識素子の開発に始まり、分子認識素子を基板上に精密に固定化する方法の開発を経て、最終的に東京大学、オリンパス（株）との連携によって、当初の目標通りに、バイオMEMSセンサーへの適応の可能性を実証出来た。

(2) 成果の意義

疾病関連マーカータンパク質などを特異的に認識するためのバイオ材料とMEMSの微細加工技術を融合することによって、微小のバイオセンサーを構築する上での有用な知見となった。

(3) 知的財産等の取得

特許の名称	特徴・強み・新規性
タンパク質分析用試薬 (特願 2008-027552)	VEGF を検出するための新規分子認識素子の物質特許と固定化法についての用途に関する特許
ポロジピロロメタン誘導体及びその過酸化脂質を検出するための新規分子認識素子の物質特許 を用いた過酸化脂質測定試薬 (特願 2008-153991)	特許

(4) 成果の普及

学会発表

名称	発表題目 (発表者)	発表日
日本化学会第88春季年会	血管内皮細胞増殖因子(VEGF)を検出するための機能性ペプチドの創製 (鈴木 祥夫)	2008年3月28日
日本分析化学会第57年会	血管内皮細胞増殖因子(VEGF)を検出するための機能性ペプチドの創製 (鈴木 祥夫)	2008年9月12日
日本分析化学会第57年会	BODIPYを蛍光団として用いた新規過酸化脂質測定試薬の設計・合成 (井上 直子)	2008年9月10日
第3回バイオ関連化学合同シンポジウム	血管内皮細胞増殖因子(VEGF)を検出するための蛍光ペプチドの創製 (鈴木 祥夫)	2008年9月18日
第3回バイオ関連化学合同シンポジウム	ボロンジピロメタンを蛍光団として用いた新規過酸化脂質測定試薬の開発 (井上 直子)	2008年9月18日
Pittcon 2009	Novel Fluorescent Peptides for Detection of Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF) (鈴木 祥夫)	2009年3月9日

論文発表

論文誌	題目	著者
BIOSCIENCE BIOTECHNOLOGYAND BIOCHEMISTRY	Novel fluorescent probe for analysis of hydroperoxides based on boron dipyrromethane fluorophore	井上直子、鈴木祥夫、横山憲二、軽部征夫
ChemBioChem	Development of a Fluorescent Peptide for the Detection of Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF)	鈴木祥夫、横山憲二

展示会などへの出展

開催時期	展示会名称
2007年7月	第18回マイクロマシン MEMS 展示会
2008年2月	nano tech 2008
2008年7月	第19回マイクロマシン MEMS 展示会
2009年7月	第20回マイクロマシン MEMS 展示会

プレス発表

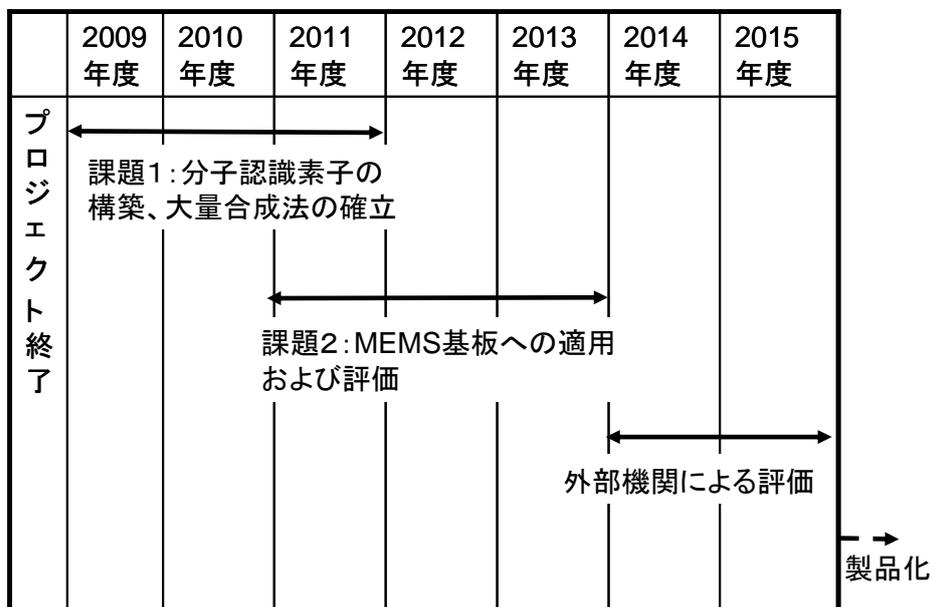
発表時期	要旨
------	----

2008年8月8日	血管内皮細胞増殖因子（VEGF）を検出するための材料の開発 （日本経済新聞に掲載）
2008年9月2日	血管内皮細胞増殖因子を検出するための機能性材料の開発 （化学工業日報に掲載）

研究成果を普及させるために、特許：2件、口頭発表：6件、論文：2件、プレス発表：2件、展示会：4回を実施した。

3. 実用化・事業化の見通し

(1) 成果の実用化可能性



本事業の成果は医療機器に応用されると考えられる。医療機器は非常に高い安全性・信頼性が求められるため、本研究開発事業期間の後、

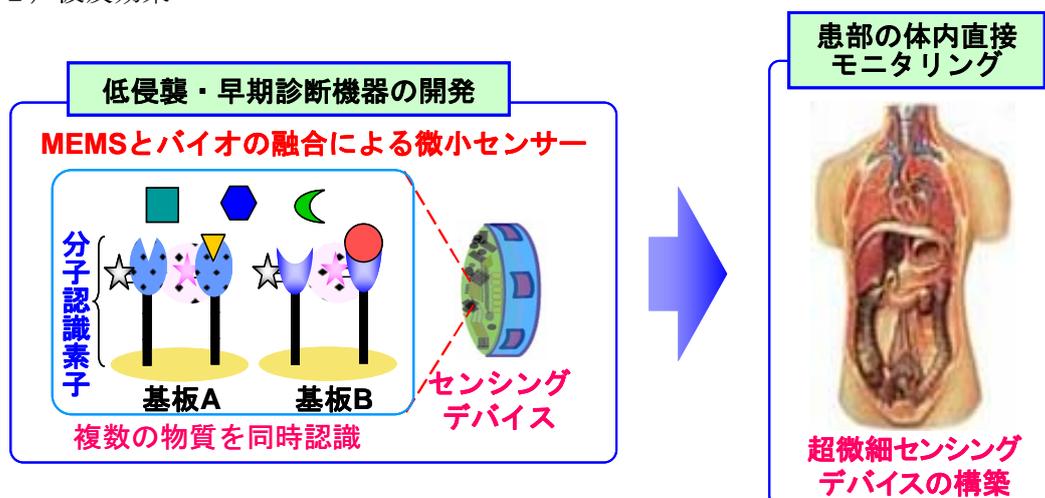
①分子認識素子の構築、大量合成法の確立

②MEMS 基板への適用および評価

が必要となる。

その後、外部機関による安全性確認実験を経て製品化を行う予定である。

(2) 波及効果



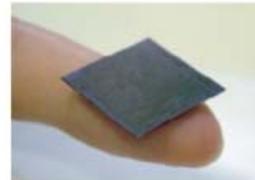
癌をはじめとした疾患は複数の原因物質が共同的に作用している。そこでこれらの原因物質を特異的に認識する複数種の分子認識素子を固定化した基板をアレイ状に配置し、MEMSの技術を用いてデバイスのダウンサイジング化を図る。この技術を用いて作製した超微細センシングデバイスを、体内での患部の直接モニタリングに適用すれば、癌の早期診断、早期治療に大きく貢献することが期待される。

(3) ナノ材料(CNTなど)の選択的形成技術 (産総研)

1. 研究の概要

特徴

本プロジェクトでは、カーボンナノチューブ(CNT)の持つ優れた電気、機械的特性に注目し、MEMS デバイスへの応用展開が可能な CNT ウエハーの作製と微細加工技術の開発を行いました。基板上に CNT が多数配向集合したバルク材料(CNT ウエハー)を作製し、この素材から微細加工技術により、CNT のカンチレバー、立体配線、リレーを作製することに成功しました。既存の CNT デバイスの開発では、構造制御における信頼性、歩留まりの問題により、実用化への展望は開けておりませんでした。しかしながら、新たに開発した一連のアプローチを用い、小型化、高集積化、高性能化に優れた、実用的な CNT デバイスの作製を可能としました。



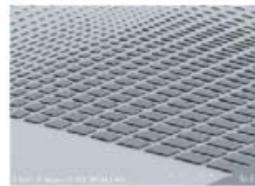
CNT ウエハー

CNT ウエハーの特徴

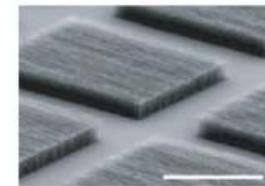
加工性：Si 基板上以外でもデバイス構築可能

柔軟性：弾性屈曲可能

強靱性：Si ウエハー並み

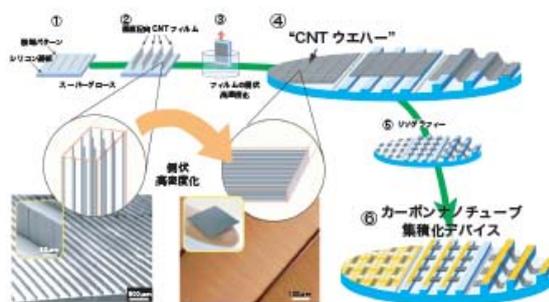


平面パターン状に加工された CNT ウエハー (Si 基板上)



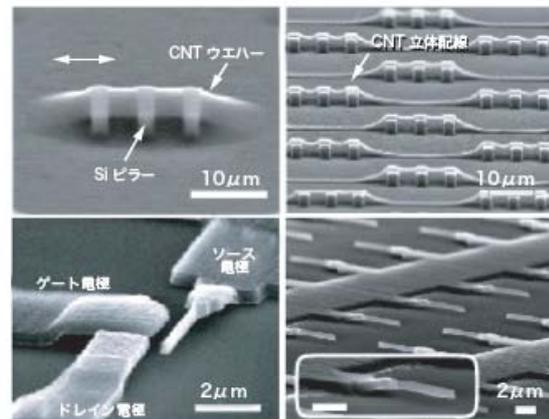
技術内容・特性

当グループでは、CNT ウエハーの作製から3次元構造体への加工までの、新たなプロセスを開発しました。まず、線状にパターンニングした触媒から、CNT が配向集合したフィルムを成長させ、次に、このフィルムを基板ごと液体に浸し、引き上げることで、基板上に倒伏させました。このとき、フィルム内の配向した CNT 間に浸透した液体が乾燥し、それに伴い CNT 同士が引き寄せられ高密度化して、CNT ウエハーが形成されます。このウエハーは、従来の半導体微細加工プロセスを適用でき、様々な CNT 構造体を形成できます。さらに、CNT の柔軟性を生かし、より複雑な3次元構造を作製することも可能であります。



用途・目的

CNT は次世代のナノデバイス材料として大きな注目を集めております。しかし、この CNT を用いた従来のデバイス製造プロセスでは、合成した CNT の不純物や、位置、配向制御等の問題があるため、CNT デバイスを製造することが困難でありました。本プロジェクトでは、CNT の機械的柔軟性を有し、従来の半導体微細加工プロセスを適用可能な、新たな CNT の配向したバルク材料である CNT ウエハーを作製しました。このウエハーに、微細加工を施し、立体配線や3次元カンチレバー、On/Off 比が 7 桁あるリレーなどの MEMS 構造を構築し、デバイスの中への CNT の組込を可能としました。



2. 成果の詳細

a. 序論

(1) カーボンナノチューブの合成とデバイス応用

カーボンナノチューブは、その特徴的な構造及び化学的安定性、機械的強度、電気伝導性、及び熱伝導性等の物性から、盛んに研究がなされている。これらの特性から、カーボンナノチューブの応用は、化学、機械、電気と広範にわたって探索されており、次世代のナノデバイス材料として大きな注目を集め、21世紀においてナノテクノロジーの基盤材料となることが期待されている。カーボンナノチューブは、グラファイトを形成しているシート状炭素層（以下グラフェンという）を、円筒状に丸めた構造を取っており、円筒状グラフェンの一次元結晶体となっている。この円筒状グラフェンの一次元結晶体が、中心軸上に入れ子構造となり、同心円状に多層に渡ってあるものを多層カーボンナノチューブ、一枚のグラフェンのみから構築される円筒状グラフェンの一次元結晶体を単層カーボンナノチューブと呼び、二つに大別される。多層カーボンナノチューブは、円筒状グラフェンの入れ子構造であることから、化学的安定性、機械的強度、良導電性等の特徴を有している。また単層カーボンナノチューブは、一層の円筒状グラフェンであることから、化学的安定性、機械的強度のほかに、機械的柔軟性をもち、さらに電氣的にも円筒状グラフェン層の巻き方（カイラリティ）により、半導体や金属の性質を有している。

このような種々の特徴を有しているカーボンナノチューブであるが、とりわけその構造的、物性的特徴を有する単層カーボンナノチューブは、大きな注目を集めている。

単層カーボンナノチューブの合成には、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法がある。アーク放電法は、炭素ロッド中に金属触媒を入れた、炭素のコンポジットロッドをアーク放電用の陽極として用い、陽極と陰極の間にアーク放電を生じさせ、チェンバー内に生成した煤中から単層カーボンナノチューブを取り出す。レーザー蒸発法は、不活性ガスフロー中におかれた、触媒金属と炭素のコンポジットを、1200℃に加熱し、可視パルスレーザー光により昇華させ、その後単層カーボンナノチューブを生成する。化学気相成長法は、炭化水素ガスを熱分解し、触媒金属微粒子からその熱分解した炭化水素ガスを利用してカーボンナノチューブを合成させる。この中でも特に化学気相成長法は、スケールアップが可能であり、単層カーボンナノチューブの量産に最適であると考えられている。化学気相成長法には、気相中に高温で鉄カルボニルを分解・凝集して生成した微粒子を触媒とし、この触媒

を介し、一酸化炭素を原料として単層カーボンナノチューブを合成する、HiPco (High Pressure CO disproportionation) 法や、触媒を、酸化マグネシウム、アルミナ、ゼオライトやメソポーラス材料等の細孔を有する材料に担持させ、担体上の触媒からカーボンナノチューブを成長させるCCVD (Catalyst-supported CVD) 法、真空中に蒸発させたアルコールを、カーボンナノチューブ合成用の原料ガスとして用い、600～900℃の反応温度で化学気相成長を行うアルコールCVD法等がある。しかしながら、これらアーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法を用いても、単層カーボンナノチューブ合成時の、触媒寿命は短く、触媒活性は数パーセント程度であり、成長効率は非常に低かった。そのため、単層カーボンナノチューブの合成時には、同時に大量の触媒金属微粒子が単層カーボンナノチューブに不純物として混在するという大きな問題が生じていた。このことから、単層カーボンナノチューブ本来の特性を利用するためには、高温での酸化処理や、酸による触媒金属処理等、何段にも及ぶ不純物除去のための複雑な化学プロセスが必要であった。またそれにより、どの合成方法においても、非常に高コストになるばかりでなく、不純物除去処理により、単層カーボンナノチューブ自体へダメージを与えるという欠点も現れていた。

このような不純物処理の化学プロセスに伴う、単層カーボンナノチューブが被るダメージから、単層カーボンナノチューブ一本一本は、優れた物理・化学特性を有することが知られているものの、それを多数集めたバルク材料は、多くの場合、本来持つ優れた特性を示さなかった。そのため、単層カーボンナノチューブの優れた可能性を最大限に活用し微小電気機械素子 (Micro Electro Mechanical System : MEMS) プロセスに応用するためには、優れた導電性、柔軟性、熱伝導性といった性質を損なうことなく、単層カーボンナノチューブを手にとって触れられる大きさのマクロな高密度材料に成型加工する技術が不可欠であった。また、単層カーボンナノチューブによるナノデバイス作製へ向けた実用的な観点からも、マクロなバルク材料の高精度加工、配置技術の開発が望まれていた。これまでに報告されてきているカーボンナノチューブによるナノデバイスは、その多くが、単一のカーボンナノチューブで作製されたデモンストレーション用デバイスである。例えば、電気機械振動子、センサー、不揮発性メモリ、アクチュエーターなどのデバイスの基本部分や、カーボンナノチューブカンチレバー、ナノピンセット、スイッチ、リレー素子などがある。これらのデバイスは、すばらしい性能が示されているものの、デバイス構造上にカーボンナノチューブを塗布し、たまたまカーボンナノチューブの載ったデバイスを利用

するか、基板上のカーボンナノチューブの合成が成功した箇所に、後からデバイス構造を構築し、作製されていた。そのため、製造と言う観点から、デバイス作製は困難であり、実用的に耐えうる、カーボンナノチューブを用いたデバイス製造のためには、多数のカーボンナノチューブから成る、信頼性の高い、集積化されたカーボンナノチューブデバイスを、大量に製作しなければならず、こうしたデバイスを高精度でデザインできる、より実用的なアプローチが必要とされていた。

(2) スーパーグロース法

前述したように、カーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブの合成及びその応用においては、不純物やそのデバイス製造法に多くの問題を含んでいた。しかしながら、2004年に「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」の下、当グループから、世界最高の成長効率を誇る、革新的な単層カーボンナノチューブ合成法である、スーパーグロース法（水分添加CVD法）を発表した。スーパーグロース法は、カーボンナノチューブを生成させる化学気相反応法中に、微量の水分を添加することにより、触媒活性と触媒寿命を飛躍的に向上させる方法である。この方法を用いると、触媒活性と寿命の飛躍的な向上から、基板上に垂直配向した単層カーボンナノチューブを、僅か10分という短時間で、数mmまで作製することが可能となった。この方法が報告される以前の、基板から垂直配向する単層カーボンナノチューブの合成は、前述したアルコールCVD法で達成された数 μm であったことから、実に500倍もの成長効率の向上を達成した。さらに、このスーパーグロース法で作製したカーボンナノチューブは、基板から容易に剥離することが可能であり、剥離した際に、触媒が基板に残るといった特徴を有している。そのため、剥離した単層カーボンナノチューブの中には、触媒が重量比で0.02%程度しか混入せず、他の単層カーボンナノチューブの製造法で大きな問題となっていた、複雑な触媒処理過程、精製過程を経ることなしに、非常に高純度の単層カーボンナノチューブを有することが可能となった。そのためスーパーグロース法では、成長直後で何ら処理することなしに、単層カーボンナノチューブの特性を使うことが可能となっている。従来の方法では、成長直後の単層カーボンナノチューブは不純物を多く含んでいるため、成長直後の状態では種々の特性を確認することは極めて難しかった。さらに、精製を行った場合には、単層カーボンナノチューブ自体が精製によるダメージを受けていることが考えられ、やはり単層カーボンナノチューブ本来の特性を測ることは難しかった。その点、スーパーグロース法で作製したカーボンナノチューブは、

成長直後に不純物がほぼ無いため、種々の特性の評価を、全て成長直後に行うことが出来る。言い換えると、単層カーボンナノチューブ本来の性質を直接観測出来る可能性を秘めている。さらにこの方法を用いると、その超成長から、任意の形にパターンニングした触媒上から、垂直配向構造体を作製することも可能であり、従来の単層カーボンナノチューブになかった、マクロ構造体の作製を可能とした。これらのことが、単層カーボンナノチューブの超成長が特徴であるスーパーグロース法において、さらなる優位性となっている。

b. カーボンナノチューブ構造体合成技術の開発

(1) カーボンナノチューブ固体の開発

我々は、スーパーグロース法をもとに、様々な応用展開を念頭にして、カーボンナノチューブの成型加工技術の開発に精力的に取り組んできた。スーパーグロース法を用い、単層カーボンナノチューブの垂直配向構造体（フォレスト）を成長させ、このフォレストを、液体を用いた自己集積化過程によって、高密度化する手法を開発した。スーパーグロース法を用いて合成した、カーボンナノチューブ垂直配向構造体中の単層カーボンナノチューブは、ミリメートル以上の長さ、 $1000\text{m}^2/\text{g}$ の高い比表面積、99.9%以上のカーボン純度を持ち、かつ配向している。しかしながら、成長直後にはカーボンナノチューブの体積占有率は4%程度と、非常に密度の低い材料であり、そのままでは、MEMSを含めた各種用途開発に使うことが難しい。また、このフォレストのカーボンナノチューブを従来法のように、分散させ、ばらばらにして、成型加工してしまうと構造特性が失われてしまうため、配向したカーボンナノチューブの特性を生かしたまま、加工可能形態にすることが望まれていた。そこで、当グループではフォレストの構造特性を損なわずに、高密度化する技術について検討を重ねた結果、カーボンナノチューブ固体を創製することに成功した（図b-1）。カーボンナノチューブ固体は、カーボンナノチューブの配向構造体を、直接溶液に浸し乾燥させ、溶媒の表面張力とカーボンナノチューブ間のファンデルワールス力により発現する、カーボンナノチューブ同士を凝集させるジッパー効果により、配向したカーボンナノチューブを稲穂の束のように高密度化（ $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上）させ、作製される。（図b-2）。

また、非常に弱い外力を本プロセス中に与えると、図b-3のように、形状を棒状や、シート状等様々な形に成型することが可能であることも見出した。本プロセスは、分散・精製等は一切使用しないため、カーボンナノチューブにダメージをまったく与えず、高密度化成型

加工ができる。そのため、創製された高密度カーボンナノチューブ構造体は、単層カーボンナノチューブの本来の特性をそのまま保持し、高い比表面積 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、導電性 ($1\Omega/\square$)、柔軟性 (シート形状の場合折り曲げ可能) を持つ。また、高密度化のため、フォレストと比較して70倍も強度が増し、グラファイト並みの強度 (Vickers強度7-10) を持つ。さらに、カーボンナノチューブ固体中のカーボンナノチューブは、ミリメートル超えの長尺、99.9%以上のカーボン純度、かつ配向性といったフォレストの優れた特性も同時に保持している。この固体は、コンパクトなエネルギー・物質貯蔵、柔軟性を有し、ヒーターをはじめとする様々な応用に適していると考えられる。特に、形状加工可能な状態にカーボンナノチューブを高密度化することで、カーボンナノチューブの特性を有したMEMSデバイス創製に利用することができる。

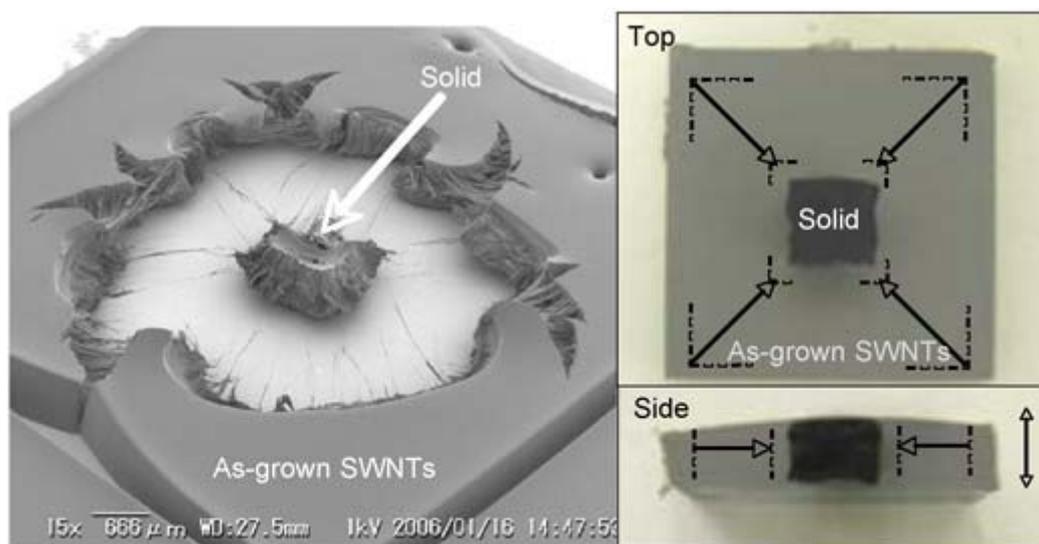


図 b-1 カーボンナノチューブフォレストから作られたカーボンナノチューブ固体

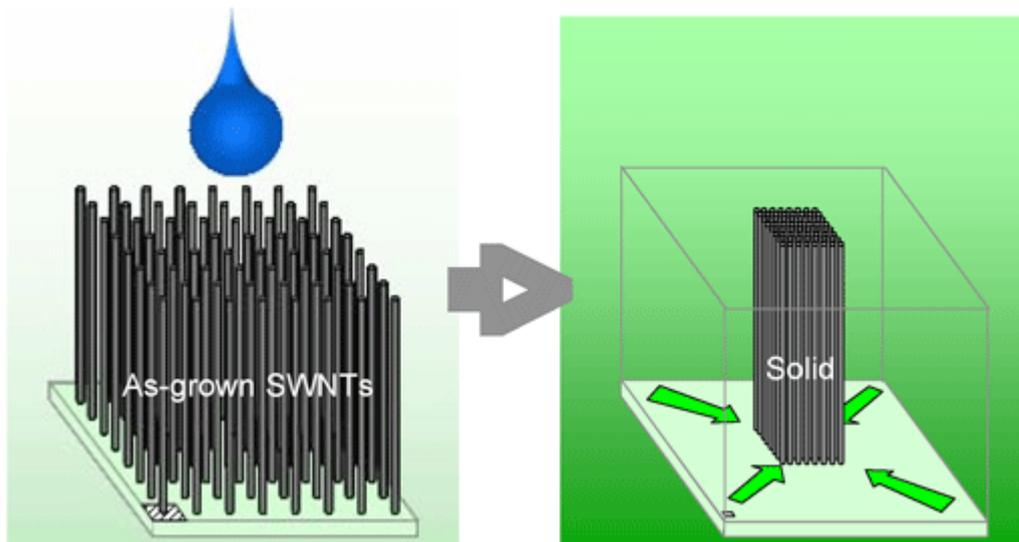
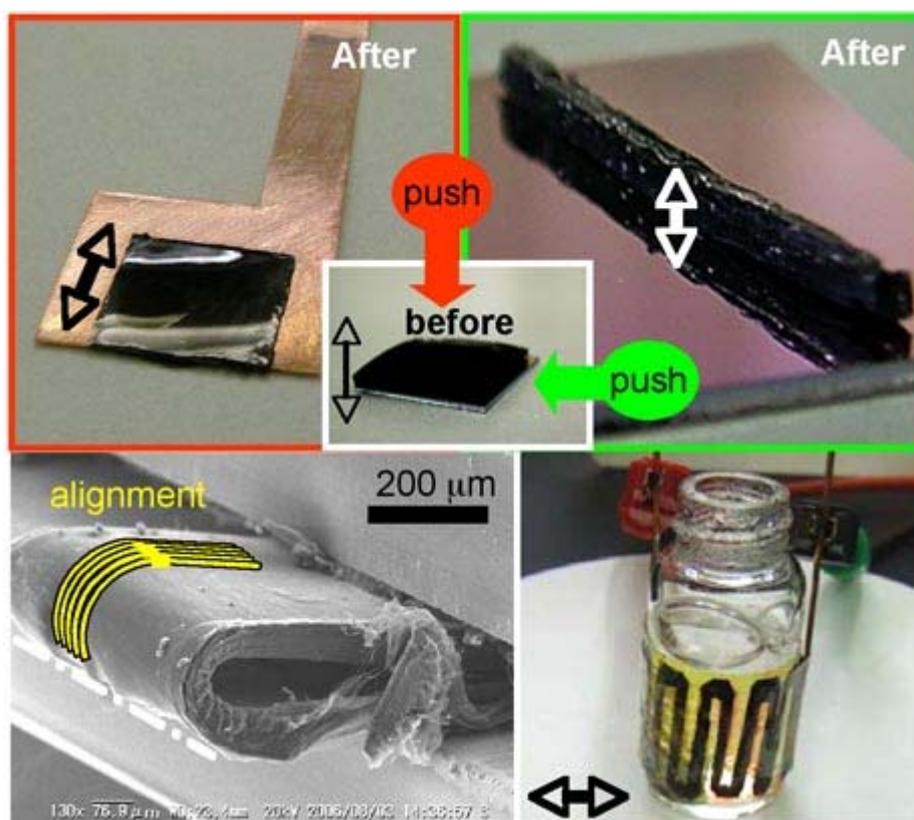


図 b-2 溶液ジッパー効果によるフォレストの高密度化（左）と
カーボンナノチューブ固体（右）の模式図



図b-3 シート状（左上）とバー状（右上）のカーボンナノチューブ固体
カーボンナノチューブ固体の柔軟性（左下）と
それを活用した導電性ヒーター（右下）

(2) カーボンナノチューブウエハーの創製

MEMSデバイスに適した形状のカーボンナノチューブ固体を作製するために、当グループでは、次のプロセスを開発した。まず、線状に触媒をパターンニングし（図b-4-①）、スーパーグローブ法により高純度で超長尺のカーボンナノチューブが配向集合したフィルム状マクロ構造体“垂直配向カーボンナノチューブフィルム”を（図b-4-②）成長させた。次に、基板を液体に浸し引き上げることにより、カーボンナノチューブフィルムを基板上に倒伏させる（図b-4-③）。倒伏したカーボンナノチューブフィルムが、液体の乾燥と共に高密度化され基板に密着し（図b-4-④）、基板上に高密度のカーボンナノチューブが板状に配向密集したカーボンナノチューブ固体、“カーボンナノチューブ（CNT）ウエハー”（図b-5）を作製した。この高密度化したウエハーは、基板に強く密着しており、いったん高密度化されると、このカーボンナノチューブウエハーは分解することはなく安定である。こうした自己集積化プロセスは、基本的にどのような大きさであっても実現することが可能である。垂直配向カーボンナノチューブフィルムの基板からの高さは、合成技術によって限定されるものの、成長条件を制御することにより、その高さを制御することが可能であり、カーボンナノチューブウエハーのサイズはカーボンナノチューブフィルムを適切に配列することで大きくすることができる（図b-6）。

このようにして作製したカーボンナノチューブウエハーは、表面が平坦であり、かつカーボンナノチューブが高密度に配列しているため、カーボンナノチューブウエハー上に、既存の半導体のリソグラフィーにおいて用いられるレジストを、均一に塗布することができる。また、カーボンナノチューブウエハーと基板との密着性も非常に強く、熱処理、液体への付け込みやその乾燥などを含むプロセスに十分な耐性を持っている。そのため、既存の半導体リソグラフィープロセスの様に、レジストでマスクを形成し、酸素を主とした反応性イオンエッチングによって、カーボンナノチューブウエハーをエッチングすることも可能である。このような既存の半導体リソグラフィープロセスを用いることで、所望の場所に、所望の形状を有する、配向したカーボンナノチューブ構造体を作成することが可能である。特に構造の制御は、リソグラフィープロセスに大きく依存し、厚さ100 μm のカーボンナノチューブウエハーから 1.0×10^9 本のカーボンナノチューブの大きな構造体から、200本のカーボンナノチューブからなる幅40nm、高さ70nmの微小な構造体まで、幅広い状態でこの構造をコントロールすることができる。

このように、垂直配向カーボンナノチューブフィルム（フィルム状のカーボンナノチューブフォレスト）の配列から作られるカーボンナノチューブウエハーは、非常に広い範囲で、均質性が高く、多数のカーボンナノチューブを有する、カーボンナノチューブの集積化デバイスを製造するテンプレートとして、用いることができる。

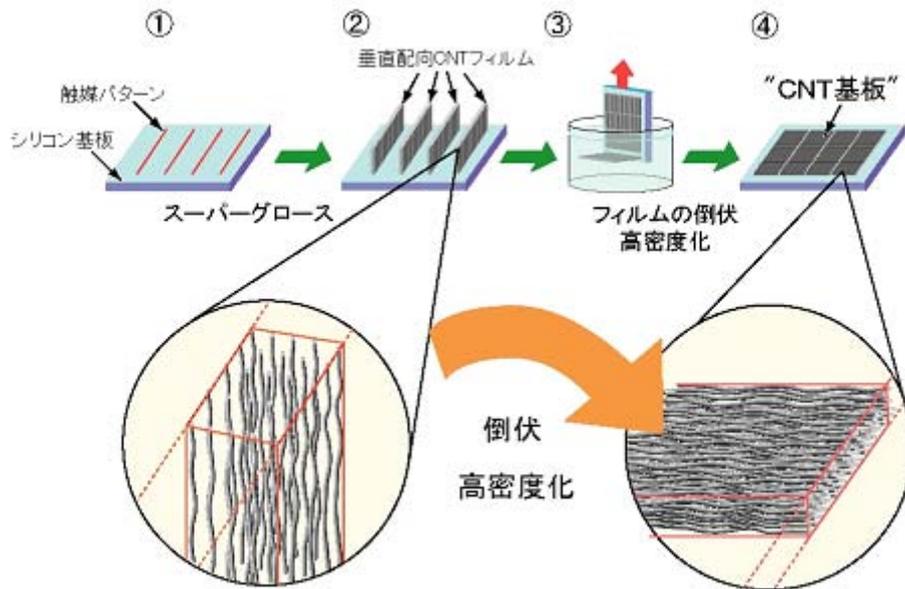
今のところ、隣接したフィルム間の不連続性が、システムのサイズを制限してしまうが、MEMS応用に用いるデバイスの大きさは、マイクロメータスケールであるので、現状でこのカーボンナノチューブウエハーの不連続箇所を使用しないようにデバイスを設計することは可能である。さらには、スーパーグロス法の進歩によって、近い将来、フィルム間での不連続がない、さらに高品質なフィルムが利用できることも期待できる。

カーボンナノチューブウエハーは単層カーボンナノチューブから形成されているため、単層カーボンナノチューブが有する柔軟性も有している。そのため、カーボンナノチューブウエハーの形成過程である、倒伏過程に於いて、凹凸のある基板に倒伏させた場合は、凹凸に沿った状態や、凹凸を覆った状態のカーボンナノチューブウエハーの構築も可能である。

これまでカーボンナノチューブウエハーの作製法や、加工特性を示してきたが、カーボンナノチューブウエハーの有する物性は以下の通りである。カーボンナノチューブウエハーを作製する前、倒伏前の垂直配向カーボンナノチューブフィルムは、平均直径2.8nmのカーボンナノチューブが垂直配向し、基板からの高さがミリメートル以上、純度99.9%以上、比表面積1000(m²/g)、密度0.03(g/cc)の特性を有している。これに対し、倒伏後のカーボンナノチューブウエハーは、元の垂直配向カーボンナノチューブフィルムの優れた特徴である純度、配向性、高い比表面積を保ったまま、密度0.5(g/cc)まで高密度化される。カーボンナノチューブウエハーの構造は、250nmの非常に薄いカーボンナノチューブウエハーの透過型電子顕微鏡（TEM）観察（図b-7）によると、カーボンナノチューブは完全に整列しているわけではないものの、非常に密な状態になっていることが分かる。この不完全さは、カーボンナノチューブ同士の相互の粘着性となって現われている。このカーボンナノチューブの整列の程度を表すヘルマンの配向度を計算するため、カーボンナノチューブウエハーの原子間力顕微鏡像のフーリエ変換からカーボンナノチューブ同士の間隔の強度プロファイルを求めた（図b-8）。さらに、このプロファイルからヘルマンの配向度を計算したところ、0.57となった。カーボンナノチューブウエハーの厚さ、密度と垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さの関係を調べてみると、垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さが4 μ m以下のとき、カーボ

ンナノチューブウエハーの厚さは、元の垂直配向カーボンナノチューブフィルムに依
存せず、240nm程度の一定の値を示すことがわかり、カーボンナノチューブウエハーの密度は、
単調に増加した（図b-9）。一方、垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さが4 μ m以上
のときは、カーボンナノチューブウエハーの厚さは、単調に増加するが、フォレストの密度
は0.46[g/cm³]の一定の値をとる事がわかった（図b-10）。このとき、カーボンナノチュー
ブの体積占有率は42%、カーボンナノチューブ同士の間隔は1.3nmであった。こうした実験デ
ータと分析から、カーボンナノチューブウエハーは一つの固体として存在していることが改
めてわかる。さらに、カーボンナノチューブウエハーの抵抗率を、異なる厚み（306nmと835nm）
のカーボンナノチューブウエハーに対して4端子法で測定したところ、カーボンナノチューブ
に平行な方向では0.008 Ω cm、垂直方向では0.2 Ω cmという顕著な異方性を示していた（図b-
11）。

カーボンナノチューブウエハーは、前述したようにその高密度配向した多数のカーボンナ
ノチューブが互いに強く結束しているため、レジストを用いたリソグラフィ技術に十分耐
えうる一体性を有し、その結果、従来の半導体リソグラフィプロセスの技術が適応可能で
ある。カーボンナノチューブウエハーのプロセスは、シリコンウエハーでのプロセスに類似
しており、カーボンナノチューブの高密度化は、シリコンのエピキシャル成長によるシリ
コンインゴットの作製、リソグラフィプロセスによるシリコンウエハーの加工は、カーボ
ンナノチューブウエハーの任意形状加工、というように類似している（図b-12）。この様
なカーボンナノチューブウエハーの加工性から、本プロセスで作製する高密度のカーボンナ
ノチューブが板状に配向密集したカーボンナノチューブ固体を、カーボンナノチューブウエ
ハーと命名した。



図b-4 カーボンナノチューブウエハーの作製工程模式図

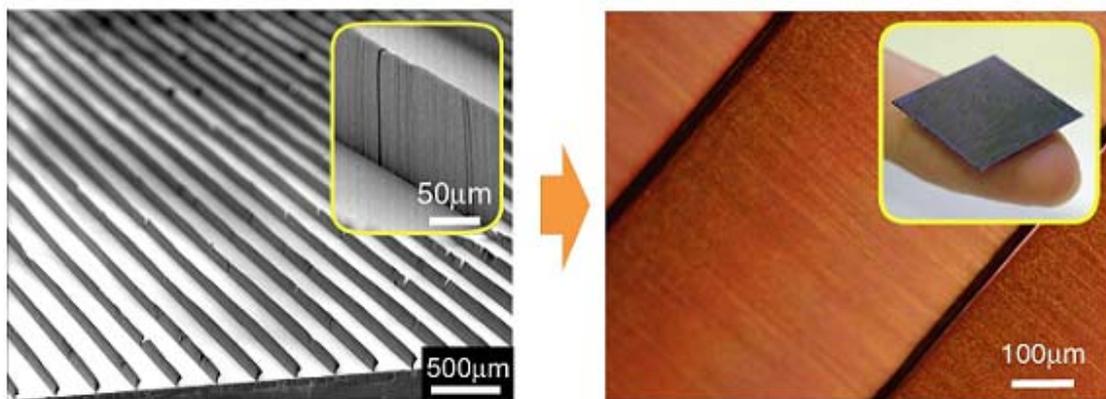


図 b-5 垂直配向カーボンナノチューブフィルムの電子顕微鏡写真（左）及び、
カーボンナノチューブウエハーの光学顕微鏡写真（右）
（右挿入図は2×2cm 基板上的CNTウエハー）

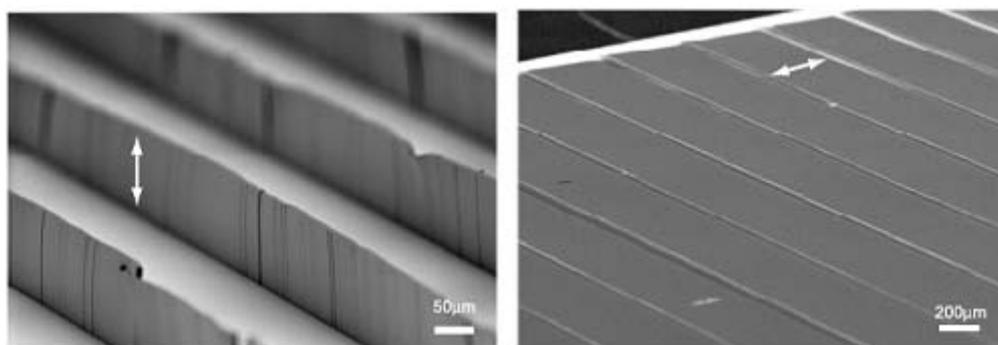


図 b-6 垂直配向カーボンナノチューブフィルムの電子顕微鏡写真（左）、
倒伏高密度フィルムの光学顕微鏡写真（右）

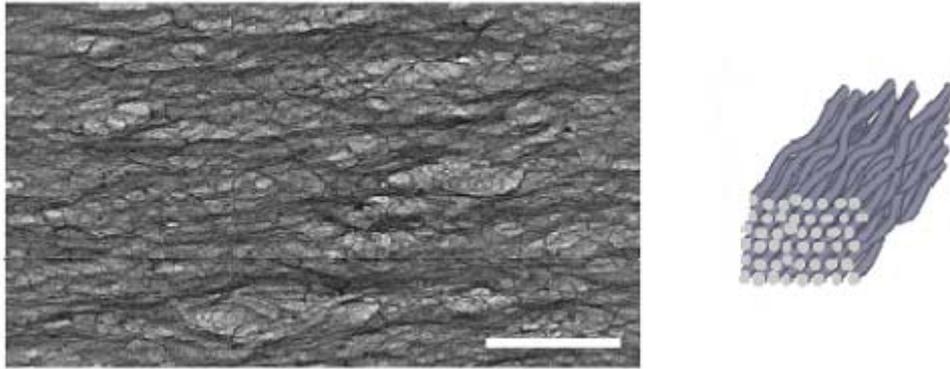
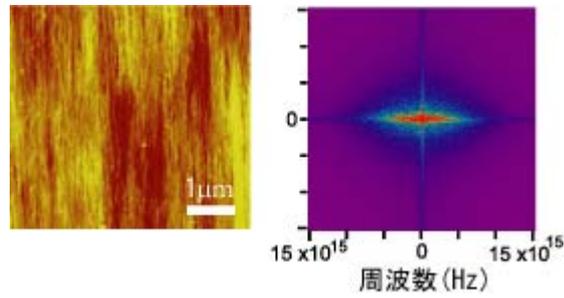
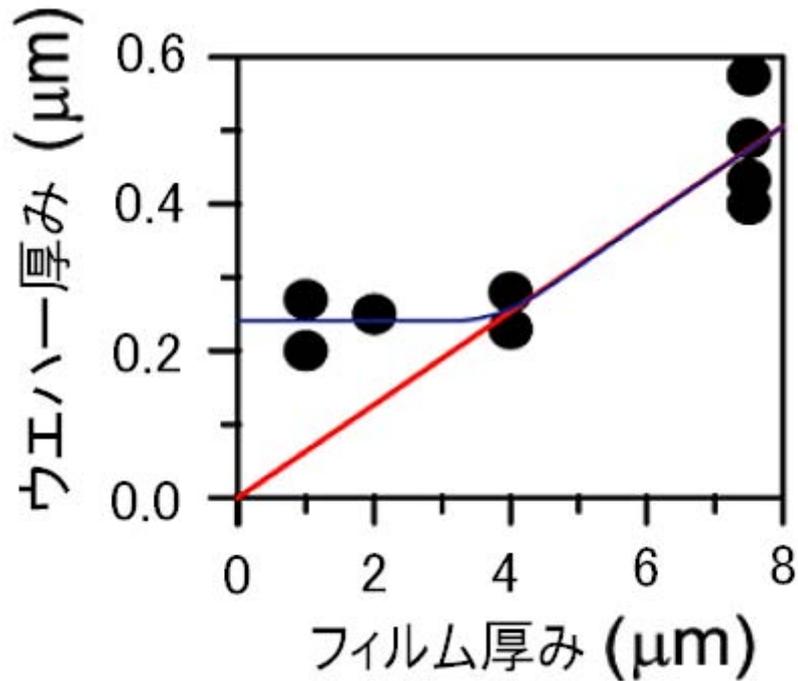


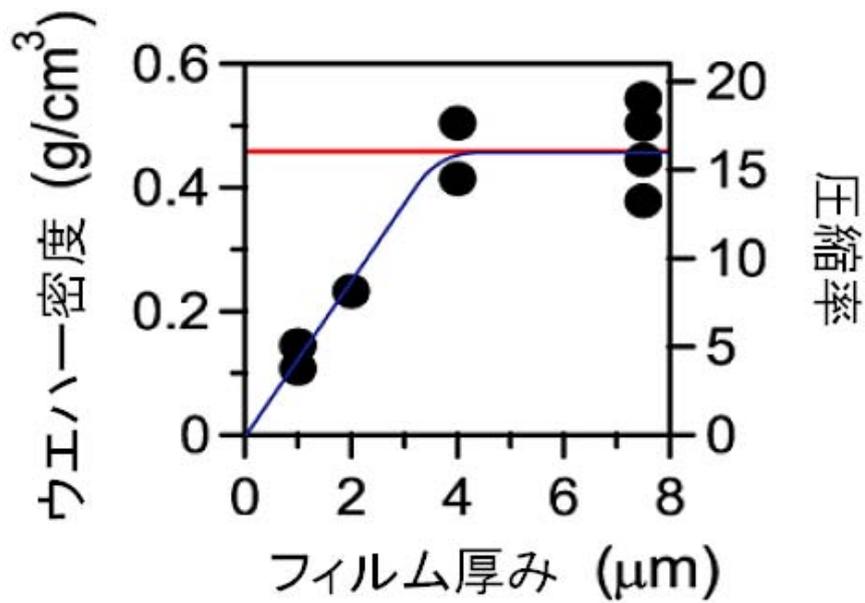
図 b-7 厚さ 250nm のカーボンナノチューブウエハーの表面の SEM 観察 (左)、
カーボンナノチューブの不完全な整列のイメージ (右)



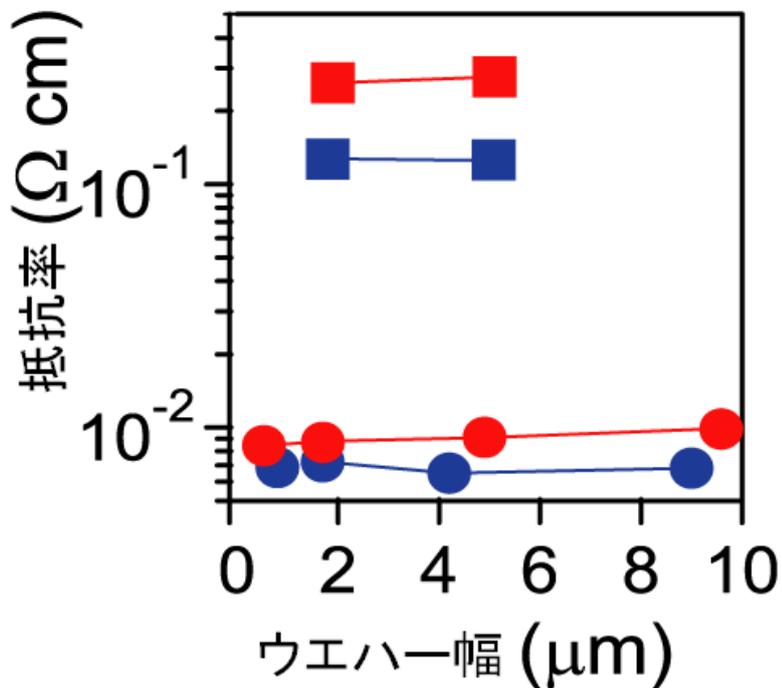
図b-8 カーボンナノチューブ表面の原子間力顕微鏡像 (左) とそのフーリエ変換 (右)



図b-9 カーボンナノチューブウエハーの厚さと
垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さの関係



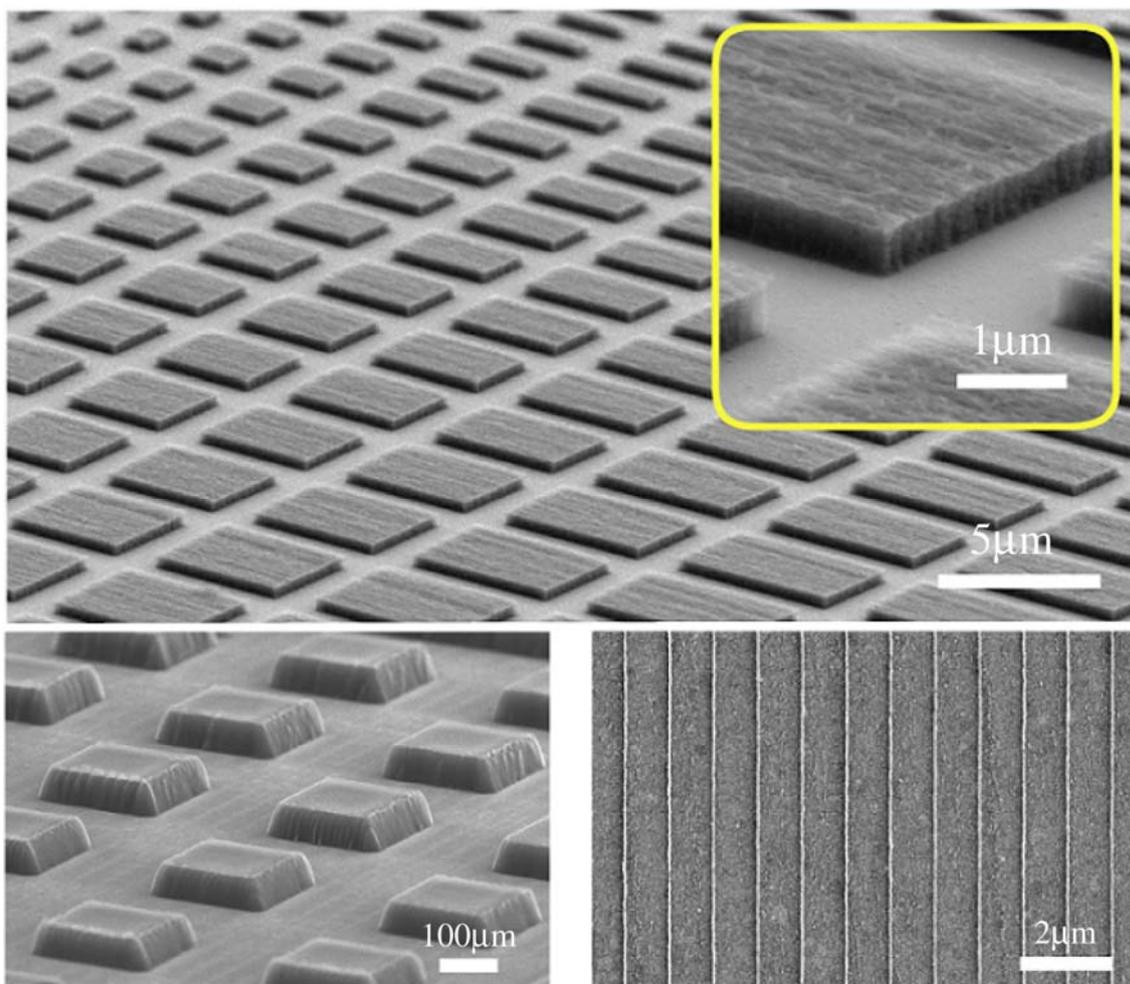
図b-10 カーボンナノチューブウエハーの密度と垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さの関係



図b-11 カーボンナノチューブウエハーの幅と低効率の関係

赤：306nm、青：835nm

■：垂直方向、●：平行方向



図b-12 リソグラフィーで作られたカーボンナノチューブウエハーの平面パターン

(3) カーボンナノチューブ構造体合成技術のまとめ

我々は、カーボンナノチューブ構造体合成技術の開発に於いて、革新的なカーボンナノチューブの合成技術であるスーパーグロース法と、スーパーグロース法の固体化技術を駆使し、既存の半導体リソグラフィープロセスを応用可能な、カーボンナノチューブウエハーを開発した。ここで開発したカーボンナノチューブウエハーは、非常に広い範囲で、均質性が高く、多数のカーボンナノチューブを有する、カーボンナノチューブの集積化デバイスを製造するテンプレートとして、用いることができる。

c. カーボンナノチューブMEMS形成技術の開発

(1) カーボンナノチューブウエハーの加工技術

垂直配向カーボンナノチューブフィルムが高密度化されたカーボンナノチューブウエハーは、既存の半導体リソグラフィプロセスで用いている、マスク用のレジストを塗布しても壊れることはなく、リソグラフィプロセスによって任意の形状に加工できる。具体的には、カーボンナノチューブウエハーにレジストを塗布し、電子線描画装置を用いて露光・現像し、レジストマスクを作製する。これに、酸素プラズマを用いてカーボンナノチューブウエハーのレジストマスク保護下でない不要部分をエッチングし、その後、レジストマスクを除去する。こうした流れにより、カーボンナノチューブの形状を任意に加工することが可能となり、カーボンナノチューブの形成を高精度で行うことが可能となった。

(2) 中空及び立体形状でのカーボンナノチューブウエハーの加工

カーボンナノチューブウエハーを用いた形状加工は、平面構造にとどまらず、シリコン基板上にあらかじめ用意したピラーや溝の上に、ビーム状やカンチレバー状のカーボンナノチューブ構造体を作製することも可能である。こうした構造の形成では、まずあらかじめ作られたシリコンの柱の上に、カーボンナノチューブウエハーを形成し、エッチング加工を行った。柱上のカーボンナノチューブウエハーは太鼓の皮のように全くしわや弛みがない(図 c-1)。また、カーボンナノチューブウエハーのシリコンの柱での接触面は非常に小さく、中空構造であるにもかかわらず、カーボンナノチューブウエハーの平坦性は保たれている。このような中空構造上であっても、カーボンナノチューブウエハーはその一体性及びカーボンナノチューブ同士の密着性から、リソグラフィプロセスによって任意の形に加工することが可能であり、図 c-2 のようにシリコンの柱の上に載っているカーボンナノチューブシートや柱の橋渡しをする梁のような構造を作ることができる。ここで作製した梁構造は、カーボンナノチューブの配向性をコントロールし、平行と垂直の2配向のものが作製可能であり、クロスに梁を渡すことが可能で、さらに複雑な構造への応用も可能である。これまで報告されている研究においては、柱の間に1本のカーボンナノチューブを成長させ、梁構造を形成した例があるが、今回我々が作成した梁は20000本ものカーボンナノチューブから成っており、さらに梁の幅を自由にコントロールすることができる。こうした加工技術はさらに複雑な構造にも適用で

き、リソグラフィーとエッチングにより図 c-3 のようなカーボンナノチューブカンチレバーの作製にも応用できる。

さらに、基板に予めある細かい段差等にも、垂直配向カーボンナノチューブフィルムから、カーボンナノチューブウエハーを形成することが可能であり、凹凸に沿った形状を有する、カーボンナノチューブウエハーも構築した。また、凹凸を有すカーボンナノチューブウエハーに対しても、エッチング加工が行えることを明らかにし、従来技術では難しかった、多段に渡る配線構造を、カーボンナノチューブウエハーを用いることにより、作製することを可能とした (図 c-4)。

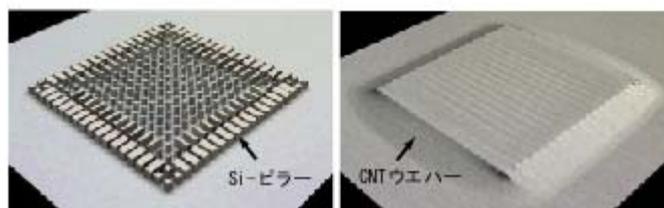


図 c-1 シリコンで作られたピラー (左) と
ピラー上のカーボンナノチューブウエハー

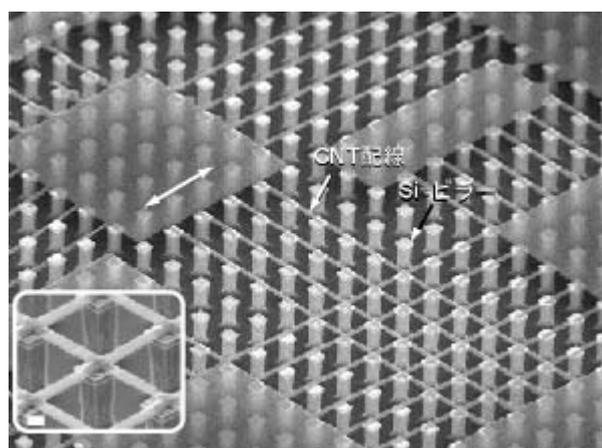


図 c-2 シリコンピラー上に作られたカーボンナノチューブのシートと梁構造

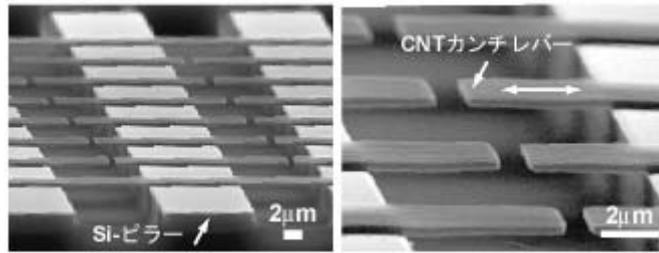


図 c-3 カーボンナノチューブカンチレバー

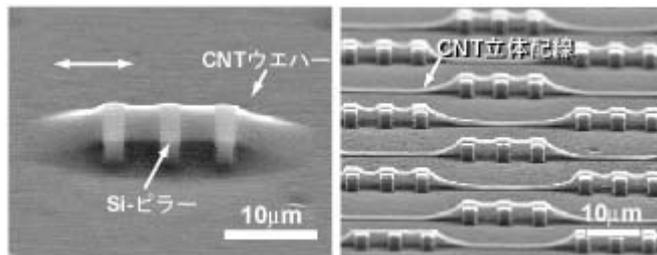


図 c-4 シリコンピラー上に張られたカーボンナノチューブウエハー（左）と
カーボンナノチューブ立体配線（右）

(3) 中空構造を有するカーボンナノチューブ構造体

カーボンナノチューブウエハーが基板の凹凸に張ったり、沿ったりして形成可能という特徴は、基板に予め形成しておく凹凸を、リソグラフィプロセス後、除去可能な SiO_2 犠牲層を用いることで、さらに形成できる構造体の種類を広げることが可能となった。まず、3次元カーボンナノチューブウエハーを SiO_2 犠牲層を用意した基板の上に作製し、リソグラフィプロセスによってカーボンナノチューブ構造体を形成する。そして、フッ酸を使い犠牲層を取り除くことによって、犠牲層の上に載っていたカーボンナノチューブ構造体は、3次元の中空構造をとる。図 c-5 の200nm幅のカンチレバーは、このような手法で作製しており、カーボンナノチューブウエハー自体が3次的に形状保持可能であり、いったん成形された構造は犠牲層を取り除いた後もそのままの構造を保ち、形状保存特性を有している。立体形状を有するカーボンナノチューブの構造体は、機械加工によって形成するのは困難であるが、このようなカーボンナノチューブの柔軟性を利用すれば可能である。そのため、これらの加工技術を駆使することにより、実現が難しいと思われていた、実用的なカーボンナノチューブの3次元デバイス構造のデザイン

を、設計し、構築できるものと考えている。

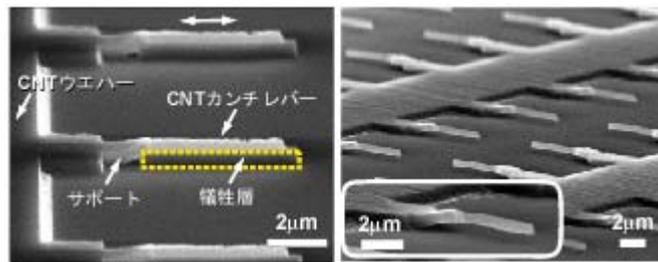


図 c-5 カーボンナノチューブ 3次元カンチレバー

(4) 全カーボンナノチューブ製リレー素子

これまで述べてきたような3次元の特殊な構造を形成することでデバイスに様々な機能を持たせることができ、カーボンナノチューブ構造体の導電性を利用して、電気駆動するような装置作りへの応用などが可能である。カーボンナノチューブ構造体のMEMSデバイス応用の一例として、すべての電極がカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブリレーを作製し駆動させた(図c-6参照)。カーボンナノチューブのリレー素子は高速スイッチングが可能な素子として、開発が望まれているが、これまで信頼性のあるカーボンナノチューブリレー素子を作製するのは、技術的に大変難しかった。この理由は、スイッチングをコントロールする力のバランスが非常に難しいことにある。カーボンナノチューブカンチレバーのスイッチをONにするためには、カーボンナノチューブカンチレバーが元に戻ろうとする力(復元力)以上の力が、ゲート電極とカーボンナノチューブカンチレバーの静電引力として必要であり、また逆にOFF時には、カーボンナノチューブカンチレバーの復元力が、ドレイン電極とカーボンナノチューブカンチレバーとの粘着力によりも大きなものでなくてはならない。そのため、カーボンナノチューブリレー素子を駆動させるためには、構造の細かな制御が必要となってくる。我々は、170nm幅のカーボンナノチューブカンチレバーを有し、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極もカーボンナノチューブから成る、全カーボンナノチューブ製リレー素子を作製し、テストを行った。デバイスの全てのパーツが同じカーボンナノチューブウエハーから作られており、その構成や配置は非常に高い精度で制御している。カーボンナノチューブカンチレバーの幅において、10nmの大きさのエラーは、復元力で16%もの変化になる。

そのため、当グループの高精度加工技術は、カーボンナノチューブを用いた MEMS デバイス作製には必要不可欠である。犠牲層を使うこの手法及び一連のリソグラフィプロセスによって、カーボンナノチューブカンチレバーと電極を同一平面に配置し、カーボンナノチューブカンチレバー、ドレイン電極、ソース電極を、階段状の中空構造で形成することが可能となった。さらに、カンチレバーの構造や電極の位置などのデバイスデザインを最適化し、カーボンナノチューブカンチレバーの復元力と、カーボンナノチューブカンチレバーとゲート電極との間に働く静電引力のバランスが最も良くなるようにデザインした。最終的に、ON、OFF のスイッチング駆動を可能とする、全カーボンナノチューブリレー素子の開発に成功した(図 c-6)。開発した素子は、ゲート電極に印可するバイアス電圧が 0V のとき、カーボンナノチューブカンチレバーは OFF 状態で、ソース電極とドレイン電極の間に電流は流れなかった。ゲート電圧を上げると、ゲート電極に印加するバイアス電圧が 60V 付近で、カーボンナノチューブカンチレバーが瞬間的にゲート電極に引き寄せられ、ドレイン電極と接触して ON 状態になった。このとき、ソース電極とドレイン電極に流れる電流は、カーボンナノチューブカンチレバーがドレイン電極に接していない OFF 状態の時に比して、 10^7 倍以上に増加し、100mA 以上の (270mW) 電流を流すことがわかった。また、ゲート電圧が減少すると、カンチレバーの力学的な復元力によって OFF 状態に戻すことが出来た。このカンチレバーは、5,000 本の単層カーボンナノチューブによって構成されているが、高密度配向したカーボンナノチューブが、一体の弾性体となつてたわみ、デバイスの機械要素として機能していることが、走査型電子顕微鏡画像からも良くわかった。こうして、ゲート電極に電圧を印加することによりカーボンナノチューブカンチレバーの機械的スイッチングに成功し、ON/OFF 比が 10^7 に達するスイッチを創製した。

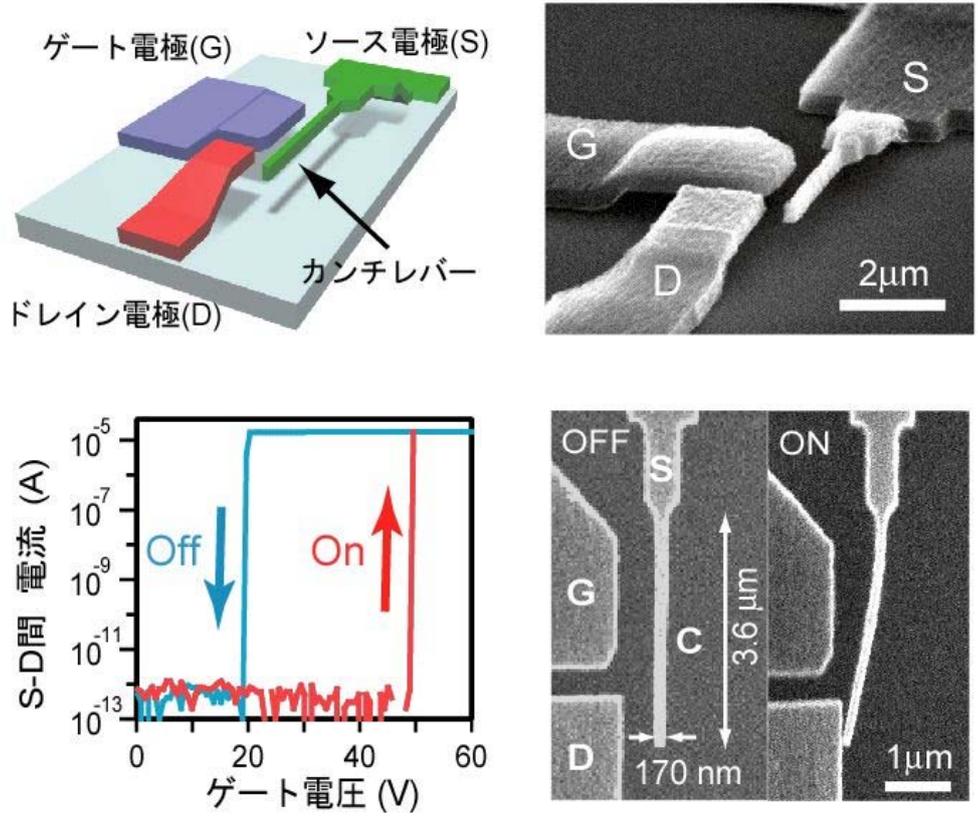


図 c-6 カーボンナノチューブリレーの模式図 (左上)、
 カーボンナノチューブリレーの電子顕微鏡写真 (右上、右下)、
 カーボンナノチューブリレーの電気特性(左下)

(5) カーボンナノチューブMEMS形成技術のまとめ

我々は、カーボンナノチューブ MEMS 形成技術の開発において、スーパージョイント法及びその高密度化技術を駆使して作製された、カーボンナノチューブウエハーの加工法の構築を行った。カーボンナノチューブウエハーの加工法においては、既存の半導体リソグラフィプロセスを用いることが可能であるため、任意の場所に任意の形状で、カーボンナノチューブウエハーを加工可能とした。また、このリソグラフィプロセスに、カーボンナノチューブの柔軟性に起因する、カーボンナノチューブウエハーの基板形状を覆ったり、沿ったりする性質を併せることにより、立体形状を有するカーボンナノチューブ構造体を作製可能とした。さらには、MEMS デバイスのアプリケーションとして、全カーボンナノチューブ製リレー素子を開発し、カーボンナノチューブの優れた電気伝導性から、 10^7 にも達する On/Off 比を実現した。

d. カーボンナノチューブ MEMS 評価技術の開発

(1) 電気特性評価技術の開発

カーボンナノチューブウエハーからカーボンナノチューブ細線を加工し、4端子法により電気特性評価を行える系の開発及び測定手法の開発を行った。この測定系により、異なる幅 (0.7~9.6 μm) と厚み (306nm と 835nm) のカーボンナノチューブウエハーから加工した素子に対して抵抗率を測定したところ、カーボンナノチューブの配向方向では 0.008 Ωcm 、垂直方向では 0.2 Ωcm というと顕著な異方性を示した。

(2) 共振周波数特性評価技術の開発

カーボンナノチューブカンチレバーの共振周波数を測定するため、共振周波数測定装置を導入した。初期に設計し、導入した共振周波数測定装置では、 piezo素子により振動を発生させ、piezo素子上に載せた、カーボンナノチューブカンチレバーに振動を与えた。振動を与えると同時に、カーボンナノチューブカンチレバーにレーザー光を照査し、その反射の変位を計測することで、piezo素子が与える振動波長にカーボンナノチューブカンチレバーが共鳴しているかを測定した。すなわち、共鳴波長においては、カーボンナノチューブカンチレバーはpiezo素子の振動エネルギーを吸収し、カーボンナノチューブカンチレバーが振動する。そのため、照射したレーザー光により、振動を観測すれば、その時にpiezo素子で与えている振動波長が、共鳴波長ということになる。この系を用いて、カーボンナノチューブカンチレバーの共振特性を評価したところ、piezo素子の副次的な振動と思われる振動を多数観測し、正確な共振周波数の評価は出来なかった。そこで、振動供給源をpiezo素子から、レーザー励起型に改造をおこなった。この装置は、カーボンナノチューブカンチレバーに励起用レーザーを照射し、その熱エネルギーにより、カーボンナノチューブカンチレバーを振動させ、さらにディテクションレーザーにより、カーボンナノチューブの振動変位を読み取る装置である。この装置により、作製したカーボンナノチューブカンチレバーの振動特性評価を行い、レーザー励起により、カーボンナノチューブカンチレバーの共振状態を測定することに成功した。その結果、piezo素子による振動駆動に比して、レーザー励起による振動駆動の方が、よりきれいな振動特性を得ることが出来た (図 d-1)。

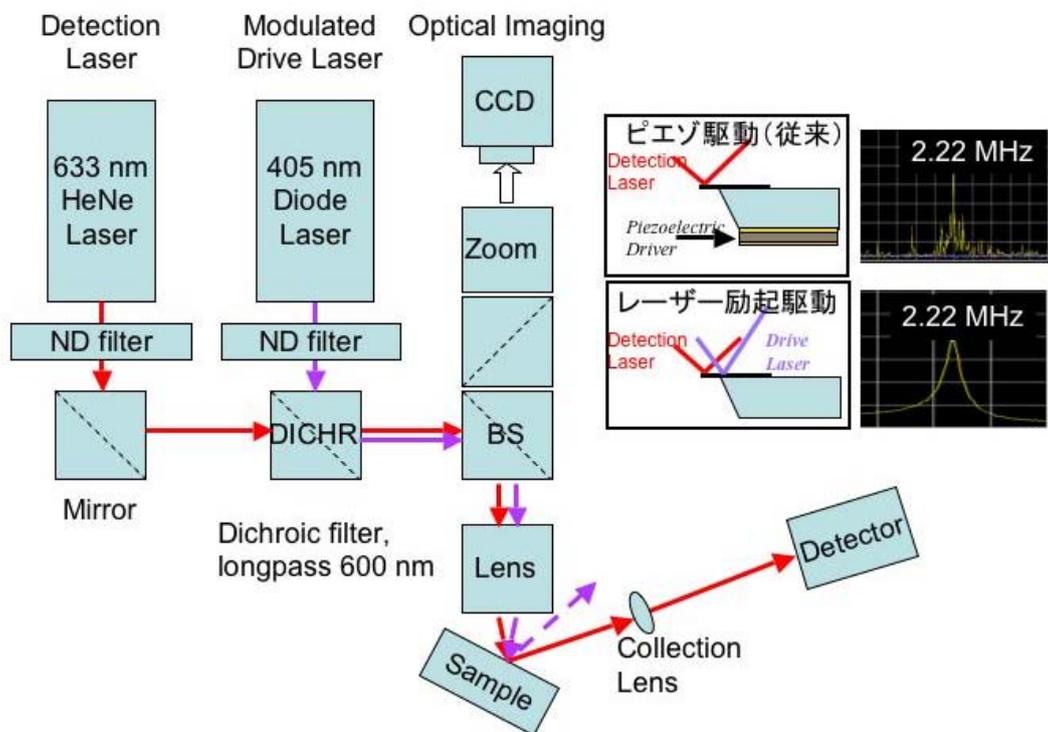


図 d-1 新規開発したレーザー励起型カーボンナノチューブ振動特性評価装置

(3) カーボンナノチューブ MEMS 評価技術のまとめ

カーボンナノチューブ MEMS 評価技術は、そのデバイス作製技術である、カーボンナノチューブ MEMS 形成技術が萌芽段階であるため、まだまだ確立していない。本プロジェクトを通じ、基本的な電気特性と、機械物性を測定可能としたものの、求めるデバイスの形状及び特性評価の為、その評価技術はその都度開発していく必要がある。特に、本プロジェクトで用いているような MEMS 領域でのカーボンナノチューブ構造体の物性測定は困難であり、必要に応じた物性測定手法を、その都度開発する必要があると思われる。

e. 結論

カーボンナノチューブ(CNT)は、強靱性、高導電性、柔軟性、異方性、低次元性、摺動性、低摩擦性等の従来素材が持たない新しい機能を持つ炭素材料であり、微小なデバイスにとって理想的な特性を有している。そのため、次世代のナノデバイス材料として大きな注目を集めており、世界中の研究機関が競って研究開発を行っている。これまで、単一のカーボンナノチューブを用いた不揮発性メモリ、スイッチ、センサー、ナノ・ピンセット、チューナブル共振器など多くの報告がなされ、大きな注目を集めてきた。

しかしながら、既存の技術では、カーボンナノチューブの位置・形状を任意に制御し、多様な機能を有するカーボンナノチューブデバイスを集積化することが不可能であったため、これらの研究報告は、単一のデバイスの実現に限られ、工業化の全く見えないものであった。

我々は、平成16年度に開発した、高効率の高純度単層カーボンナノチューブ合成法である水分添加CVD法(スーパーグロース法)により、超長尺で高純度の単層カーボンナノチューブが垂直配向し集合したカーボンナノチューブマクロ構造体の作製を可能とした。本プロジェクトではこれを用い、カーボンナノチューブ高密度化法を開発し、上記単層カーボンナノチューブを、稲穂を束ねたように高密度化したカーボンナノチューブ固体を作製することに成功した。さらに、半導体リソグラフィ技術を融合することを目指し、基板面内でのカーボンナノチューブ高密度配向集合体である“カーボンナノチューブ・ウエハー(CNTウエハー)”を開発した。これを用い、カーボンナノチューブデバイスの創製及び集積化に向けた研究開発を行い、リソグラフィ技術により単層カーボンナノチューブの集積3次元デバイスの実現に成功した。本プロジェクトの世界に類を見ない、新しい手法により、従来まで性能にばらつきのある単一のデバイス作製に限られていたカーボンナノチューブデバイスが、設計したカーボンナノチューブデバイスを大量に作製することが可能となり、位置・形状を自由自在に制御し、1000個以上の複雑な3次元構造を有するカーボンナノチューブ構造をシリコン基板上に集積することが可能とし、カーボンナノチューブ・デバイスの実用化へ大きく近づいた(図e-1)。

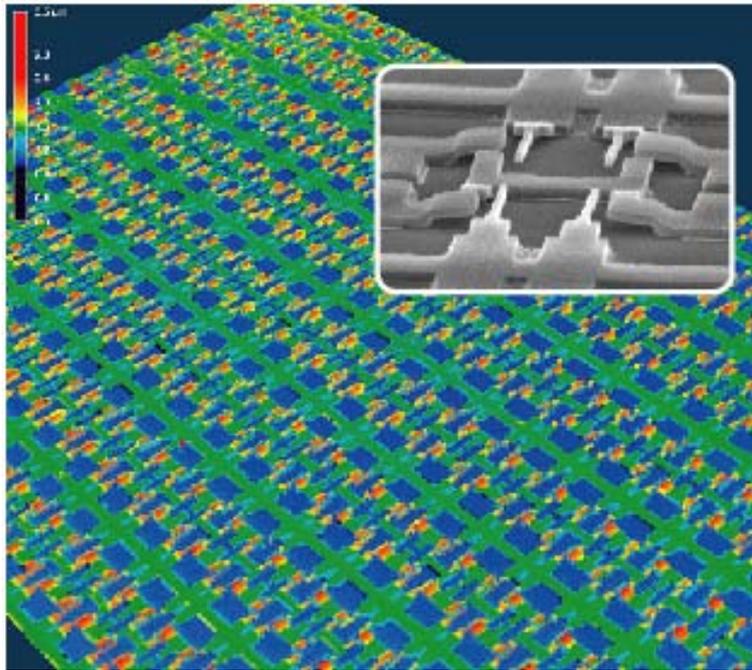


図 e-1 集積化したカーボンナノチューブリレー素子構造体

2-4. 開発成果のまとめ

(1) 目標の達成度

カーボンナノチューブに代表されるナノ材料の持つ柔軟性、導電性、耐摩耗性、耐食性、低摩擦係数、強靱性などの優れた機能をMEMSデバイスに応用することを目的に、構造制御されたナノ材料（CNTなど）の形成技術、それを所定の領域に選択的に形成する技術および欠陥制御技術を研究開発するとともに、MEMSデバイスへの適用の可能性を示す事を試みた。

表1. 目標達成状況

	項目	目標	成果	達成度
基本計画の目標	CNT 選択形成	① サイズ直径： $1\mu\text{m}$ 以下或いは厚み制度： $0.1\mu\text{m}$ 以内 ② 所定の領域（位置精度： $\pm 1\mu\text{m}$ 以下）に選択的に形成 ③ ナノ機能を発現する	①厚み： 70nm 以上で 100nm 精度 ②位置精度： $\pm 50\text{nm}$ ③ナノリレーとして動作確認（サイズ： 40nm 精度）	○
	CNT 構造体作製	①高アスペクト比（ $1:10$ 以上） ②高密度充填（充填率： 50% 以上）の数 μm から数百 μm スケールの配向CNT構造体	①アスペクト比 10 ②充填率： 50% サイズ： 40nm - $100\mu\text{m}$ （ビームでは $1\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。（サイズ： 40nm 精度）	○
	CNT の架橋率	・架橋率： 70% 以上	・架橋率： 100%	◎
自主目標	CNT 評価技術	・機械的、化学的特性を評価	・力学的特性、熱特性、電気特性の評価技術を開発し、特性を評価した	○

(×：目標未達成、△：条件付で目標達成、○：目標達成、◎：目標を大幅に上回る成果)

表1の達成状況表から、目標を全て達成することが出来、カーボンナノチューブに代表されるナノ材料の優れた機能をMEMSデバイスに応用することを目的

に、構造制御されたナノ材料（CNTなど）の形成技術を確立し、カーボンナノチューブを利用した新しい産業への礎を開く、合成、加工技術の開発に成功した。

(2) 成果の意義

独自開発のカーボンナノチューブ合成法であるスーパーグロース気相合成技術を礎として、垂直配向単層カーボンナノチューブフィルムを合成し、独自開発の溶液引き上げ法で、カーボンナノチューブウエハーを創出した。このカーボンナノチューブウエハーから微細加工技術を用いて、任意の場所に任意の配向で任意の形状の配向カーボンナノチューブ構造を配置することに成功し、ビーム状やカンチレバー状のカーボンナノチューブ構造体を作製することも可能とした。さらに、集積されたカーボンナノチューブの3次元カンチレバーや3次元配線カーボンナノチューブリレーを作製し駆動させた。また、光励起型振動測定評価装置を構築し、カーボンナノチューブカンチレバーの共振周波数を測定した。これらの研究を通じ、本プロジェクト及び研究の課題であった、カーボンナノチューブ構造体の密度制御、構造体の形成位置制御、架橋構造体の形成制御、特性評価等、全ての目標を達成した。また、我々のグループで開発した技術を用いて、産学独連携も鋭意推進し、カーボンナノチューブ・デバイスの実用化を大きく前進させた。

(3) 知的財産等の取得（10件 うち、海外特許4件）

(4) 成果の普及

- ・ 論文（2件）
- ・ 研究発表・講演（7件）
- ・ プレス発表（1件）
- ・ 展示会（5回）
- ・ 受賞（2件）
 応用物理学会 講演奨励賞（2008）
 フラーレン・ナノチューブ学会 飯島賞（2009）

3. 実用化・事業化の見通し

(1) 成果の実用化可能性

実用化に向けた今後の取り組み

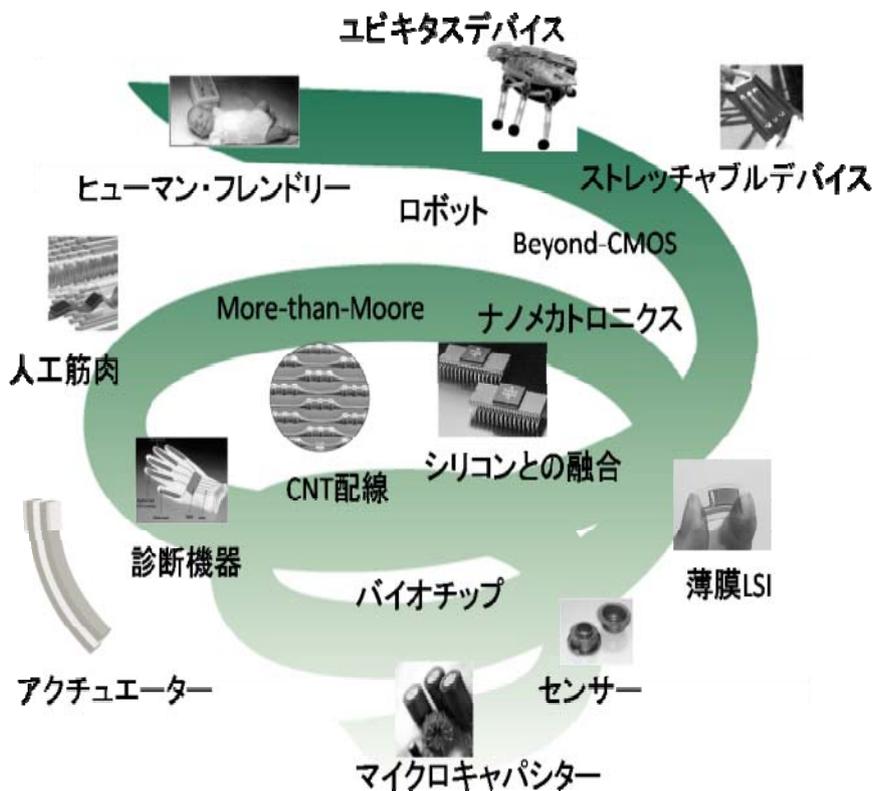
(課題)

- ① Si では出来ない CNT-MEMS の強みを生かせる用途の提案
- ② 製品化に向けた企業との連携

(対応)

CREST のプロジェクトに参加し、CNT による柔らかい MEMS デバイスの開発を行い、課題を解決する

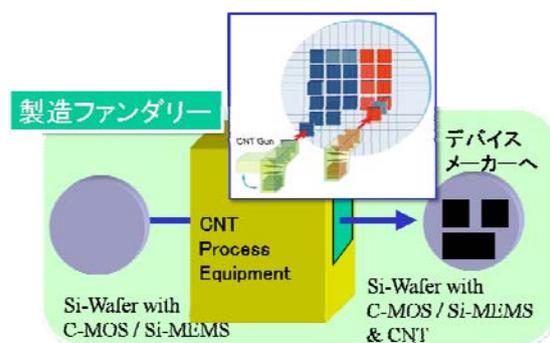
(2) 波及効果



新規デバイス創出のロードマップ

実用化スキーム —More Than Moore

本技術が真に大きな産業となるためには、装置メーカー、デバイスメーカー、素材メーカーなどを巻き込んだ、広範囲に渡る社会の取り組みを通じた基盤技術が必要となります。本技術を実用化するためには、CNTシートを提供する素材メーカー、CNTシート基板貼付装置を提供する装置メーカー、そして、CNT ナノデバイス製造メーカーが垂直連携する必要があります。この中でコアとなる貼り付け装置の開発に、デバイス製造ファウンドリーを持つ国内の有力半導体装置メーカーが強く興味を示しており、本研究プロジェクトの成果によってデバイスの実用化を希望するメーカーが現れば、実用化への展望が開けます。また本研究テーマで開発する製造技術は、多様な展開が可能です。例えば、既存のシリコンデバイスと融合し、CMOS回路とCNT素子を組み合わせ、既存のシリコン素子の一部にCNTを組み込んだ“More Than Moore”のデバイスを実現することも可能です。



製造ファウンドリー内に設置されたCNTシートをCMOS基板上に貼りつける装置概念図

③ やわらかいナノデバイスによるユビキタス社会

これまでシリコンデバイスは、シリコン単結晶を中心に固い材料をインテグレーションして、微細化加工によりデバイスを製造し、多くの素子を1チップ上に集積化する方向で発展してきました。これとは異なる方向のデバイスが、衣食住など人の生活に密着した分野で、人の生活空間に溶け込み、人と親和性の高いインターフェースを持つ、いわゆるユビキタスデバイスです。ユビキタスデバイスでは、フレキシブル性、頑強性、ウェアラブル性、軽量性などの特性が重要になります。そのため、ナノテクノロジーを駆使して、これらの特性を持つ革新的なデバイスを実現させることが期待されています。本研究テーマで開発したデバイス、及び製造手法は、コア技術として発展しつづけ、さらに、他の様々なナノテクノロジーのデバイス製造技術・シリコンテクノロジーと融合して、未来のユビキタス時代を実現するものと考えます。